

분리막을 이용한 유기물 분리

이 규 호 · 김 상 균 · 제 갈 중 건

1. 서 론

분리막을 이용한 유기 혼합물 분리는 증류나 흡착, 재결정 및 여과 등에 비해 조작이 간편하고, 장치규모가 작아 에너지를 절감할 수 있는 분리기술이다. 또한, 물질 분리에 있어 열을 가하지 않아도 되므로 상변화나 열적 변화 없이 물질을 분리할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 이러한 이유로, 최근의 화학 공정 산업에서 한외여과, 정밀여과, 나노여과 및 역삼투, 그리고 기체분리와 투과증발법 등의 막분리 기술들이 이용되고 있다. 현재는, 석유화학 등과 같은 화학공업에서 그 가치가 크게 대두되고 있으며, 특히, 투과증발 공정을 이용한 유기 혼합물 분리가 그 응용 분야로서 잠재력과 가능성이 매우 큰 화학 공정산업으로 평가되고 있다.

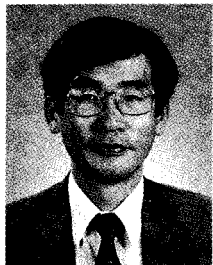
이와 같이, 석유화학 산업에서 투과증발 공정에 관심을 갖는 것은 1) 적은 에너지 소모량, 2) 높은 분리효율, 그리고 3) 공비혼합물이나 비등점이 비슷한 혼합물, 이성질체 혼합물 등의 효과적인 분리,

4) 유기 혼합물에 소량 녹아 있는 성분 제거에 적합한 특성을 갖고 있기 때문이다. 실제로, 생물공학 산업에서 분리에 따른 비용은 가공비의 약 90% 정도이고, 석유화학같은 거대 산업에서는 생산비용의 70% 이상을 분리공정이 차지하고 있다. 또한, 물리-화학적 성질의 차가 적거나, 열에 민감한 유기 혼합물의 경우, 통상의 분별 증류같은 재래 방법으로는 혼합물을 분리하기 어렵고, 에너지 소비가 커서 비경제적이며, 특정물질 분리시 적절치 못한 단점을 지니고 있다. 따라서, 새로운 분리공정 기술로서 저비용 고효율



김상균

1993 전남대학교 고분자공학(석사)
 1998 전남대학교 고분자공학(박사)
 1995~ 서강정보대학 강사
 1997
 1996~ 한국화학연구소 분리소재연구센터 학생연구원
 1998
 1998~ 한국화학연구소 분리소재연구센터 Post-doc
 현재



이규호

1975 서울대학교 응용화학(학사)
 1977 한국과학기술원 응용화학(석사)
 1984 University of Iowa 화학 및 재료공학(박사)
 1984~ University of Cincinnati
 1987 분리막연구센터 연구원
 1993~ 일본물질공학기술연구원
 1994 초빙연구원
 1987~ 한국화학연구소 책임연구원
 현재 분리소재연구센터장

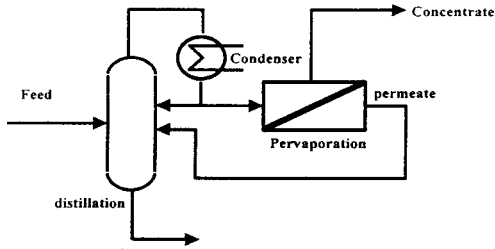


제갈중건

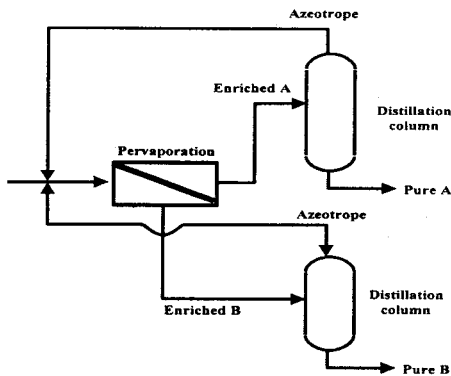
1983 경북대학교 화학(학사)
 1985 한국과학기술원 화학(석사)
 1992 University of Massachusetts, Lowell 고분자화학(박사)
 1985~ 한국화학연구소 연구원
 1988
 1992~ 한국화학연구소 선임, 책임연구원
 현재

Separation of Organic Mixtures by Membrane Technology

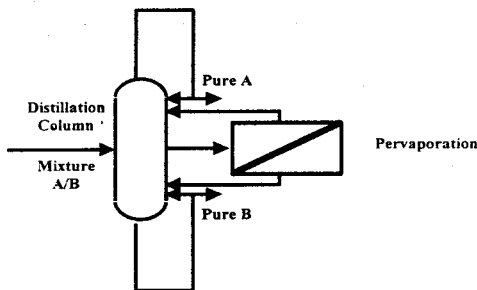
한국화학연구소(Kew-Ho Lee, Sanggyun Kim, and Jonggeon Jegal, Membrane and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusung, Taejon 305-606, Korea)



(a) hybrid system for the dehydration of organic mixtures



(b) hybrid system for the separation of a 50/50 azeotropic mixtures



(c) hybrid system for the separation of close boiling mixtures

그림 1. Schematic drawing of hybrid distillation/pervaporation processes.

이 특징인 투과증발이 고려되었으며, 기존의 증류공정 규모가 감소된 증류/투과증발 복합공정이 유기 혼합물의 탈수와 50/50 wt% 공비혼합물 및 근비혼합물 분리 시스템에 적용되고 있다(그림 1 참조).

투과증발 공정은 그림 2에서와 같이, 분리하고자 하는 액체 혼합물을 투과선택성이 있는 분리막의 상부측과 접하게 하고, 하부측은 포화증기압보다 훨씬 낮은 증기압 상태를 유지하여 혼합물을 분리하는 막 분리 공정이다. 혼합물의 분리는 액체혼합물내 각 성분들이 분리막에 대해 상대적으로 갖는 열역학적/

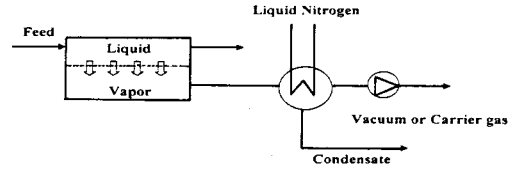


그림 2. Basic schematic diagram of a pervaporation process.

속도론적 특성 차에 의해 용해-확산-탈착 과정으로 이뤄진다.¹⁻³ 투과증발법을 이용한 유기 혼합물 분리 연구는 1958-1961년 동안 American Oil에 근무한 Binning 등에 의해 본격적으로 시작되었으며, 화학 및 석유화학 공정의 적용 가능성에 관한 연구들이 많이 진행되었다.⁴⁻⁸ 그후 Aptel과^{1,2} Neel,^{9,10} Michael,¹¹ Fels과^{12,13} Huang,¹²⁻¹⁶ Matumoto,¹⁷ Smolder¹⁸ 등에 의해 유기 혼합물 분리에 관한 연구들이 간헐적으로 이루어져 왔으나, 우수한 투과도와 선택도를 갖은 분리막 개발이 이뤄지지 못하여 다른 막분리 공정들에 비해 관심을 크게 끌지 못하였다. 그러나, 1970년대에 발생한 두 번의 에너지 파동으로 인하여 대체 에너지 개발의 한 분야로서 biomass 발효에 의한 에탄올 제조가 중요시되면서, 에탄올을 보다 적은 에너지로 분리할 수 있는 분리 공정에 대한 관심이 고조되었고, 이에 따라 증류와 같은 전통적인 분리 방법에 비해 에너지 소모가 적은 분리 공정의 개발 필요성으로 투과증발에 관한 연구가 1970년대 말부터 다시 활발히 진행되었다.^{3,19} 1982년에 이르러서 독일의 GFT(Gesellschaft für Trenntechnik)사에 의해 에탄올/물 혼합물의 탈수 정제용 복합막의 상용화가 이루어졌고,²⁰⁻²² 이후에, 다른 유기혼합물로부터 탈수정제가 가능한 재질의 막들이 개발되었다.²³

일반적으로, 투과증발법을 이용한 유기 혼합물 분리 분야는 1) 물/유기용매로부터 물을 선택 투과시키는 탈수 공정, 2) 물/유기용매로부터 유기용매를 선택 투과시키는 탈유기용매 공정, 3) 유기용매/유기용매로부터 특정 유기용매를 선택 투과시키는 공정 등이 있다(표 1 참조). 또한, 사용되어지는 분리막은 유기 혼합물과의 물리-화학적 상호작용을 고려하여 탈수 공정에서는 친수성 고분자막을(표 2 참조), 탈유기용매 공정에서는 소수성 고분자막(표 3 참조)을 주로 사용하고 있다. 그러나, 유기/유기 혼합물 분리 공정의 경우, 적용 대상물인 유기/유기 혼합물의 종류(표 4 참조)에 따라 다르며, 물-유기용매 계에 비해 혼합 성분간의 물리, 화학적 성질의

표 1. Current Commercial Producers of Pervaporation Systems⁹⁰

Organization	Primary application (Membrane)
GFT	Dehydration of liquid organics (Poly(vinyl alcohol) composites)
MTR	Organic recovery from wastewaters (Silicon)
Lurgi	Dehydration of liquid organics (Poly(vinyl alcohol) composites)
Tokuyama Soda	Dehydration of vapor (Poly(vinyl alcohol) composites)
Kalsep	Dehydration of IPA (Chitosan)
Hoechst Celanese	Dehydration of liquid organics (Ion exchange composites)
Mitsui	MeOH/MTBE (Cellulose acetates)
Separex	Dehydration of liquid organics (Poly(vinyl alcohol) composites)
	MeOH/MTBE

표 2. Dehydration of Organic Liquids by Pervaporation Through Hydrophilic Membranes⁹²

Membrane materials
Organic mixtures : Researchers
Cellulose, regenerated cellulose, cellophane, cuprophane ethanol : Schwob, Huang, Le Blanc, Nagy, Suetsumu ether, ketone, esters, amides : Le Blanc, Neel
Poly(vinyl alcohol)-based membranes ethanol : Neel, Huang, Elyassini, Tusel, Hirotsu, kraetz
Polyacrylates and acrylic copolymers ethanol and alcohols : Ishihara, Suzuk, Ogata
Polyamides alcohols : Suzuki ketones : Imperial chemical industry
Ion-exchange polysaccharides(carboxymethyl cellulose, alginic acid, chitosan-sulfate) alcohols : Mochizuki, Reineke, Uragami
Synthetic ion-exchange membranes ethanol : Neel, Francois, Ellinghorst, Ogata alcohols : Cabasso, Huang
Grafted polymers or copolymers involving N-vinylpyrrolidone or vinylpyridine alcohols : Aptel, le Blanc, Yamada ether, ketones, esters, amides : Aptel, Le Blanc
Miscellaneous alcohols ; Mulder, Smolders, nagy

표 3. Extraction of Volatile Organic Solutes from Aqueous Solutions by Pervaporation Through Organophilic Membranes⁹²

Membrane materials
Organic mixtures : Researchers
Natural and synthetic rubber scuprophane hydrocarbons : Brun ethanol : Brun, Wijmans, smolders, Nguyen chlorinated solvents : Brun, Wijmans, Naguyen ether, ketones, esters : Brun, Wijmans, Naguyen
Silicons and silicone rubber alcohols : Baker, Zhu chang Luo, Sumeatsu, Smolders ether, ketones, esters, chlorinated solvents : Baker
Polyvinylidene fluoride(PVF₂) ethanol : Ishihara ketones : Imperial chemical industry
Synthetic ion-exchange membranes alcohols : Mochizuki, Reineke, Uragami
Styrene-acrylate copolymers ethanol : Yoshikawa
Miscellaneous ethanol : Smolders

차이가 작기 때문에 막 재료의 선정에 관한 기준이 뚜렷하지 않은 상태이다.²⁴

따라서, 투과증발 공정의 응용은 물/유기용매 혼합물에 대한 탈수 및 유기용매 농축 분야에서 가장 많은 상업적 발전이 이루어져 있고, 유기용매/유기용매 분리 분야는 Air Products사에 의해 MTBE(methyl *t*-butylether) 생산공정에서 메탄올을 분리하는 TRIM (Total Recovery Improvement for MTBE) 공정이 최초로 유일하게 상업화되어 있다.^{25,26}

그러나, 유기용매/유기용매 분리는 석유화학과 같은 화학산업에서 경제적 및 환경적인 측면에서도 매우 중요한 공정이기 때문에, 최근 들어, 많은 연구들이 진행되고 있으며, 특히, 방향계/지방계 탄화수소 혼합물과 올레핀계/파라핀계 혼합물 분리에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

일반적으로, 유기용매/유기용매 분리의 적용 분야는 구성 성분의 물리-화학적 성질에 따라 1) 극성과 비극성 혼합물, 2) 방향계와 지방계 탄화수소 혼합물, 3) 지방계 탄화수소 혼합물, 4) 방향계 이성질체 혼합물 등으로 분류하고 있다. 이들 혼합물들은, 앞서 언급한 바와 같이, 증류와 같은 재래 방법과 한외 및 정밀여과, 그리고 나노여과와 역삼투 등의 막 공정으로도 분리하기 힘든 유기 혼합물들이다.

표 4. Separation of Organic Liquid Mixtures by Pervaporation⁹²

<p>Membrane materials Organic mixtures : Researchers</p> <p>Polyethylene and polypropylene membranes olefins, aromatics, saturated hydrocarbons : Binning, Choo, Huang, Fels, Stelmaszek, Nagy alcohols/saturated hydrocarbons : Choo, Nagy alcohols/aromatics : Carter isomeric aromatics(xylenes) : Choo, Baddour isomeric alkanes : Binning, Choo</p> <p>Butadiene-acrylonitrile copolymers and synthetic rubbers olefins, dienes, aromatics, saturated hydrocarbons : Brun, Vasse</p> <p>Aromatic polyimides olefins, dienes and aromatics from alkanes : Perry</p> <p>Synthetic ion-exchange membranes olefins, dienes, aromatics/alkanes : Nomura alcohols/alkanes ; Huang</p> <p>Cellulose derivatives olefins, dienes, aromatics/alkanes : Lee isomeric xylenes : Smolder, Mulder, Lee</p> <p>Grafted polymers or copolymers containing N-vinylpyrrolidone or vinylpyridine units alcohols/alkanes : Aptel, Shimidzu chlorinated solvents/alkanes, ethers, ketones : Aptel alcohols/ketones, esters : Aptel, Shimidzu</p>
--

본고에서는 최근 활발히 연구되고 있는 유기용매/유기용매 혼합물 분리에 대하여 살펴보고 이들 중 현재 공업화된 MTBE/메탄올 분리 공정 및 연구동향에 대해서 기술하고자 한다.

2. 유기용매/유기용매 분리

2.1 극성/비극성 유기 혼합물 분리

표 5에 극성/비극성 혼합물 및 이들의 분리를 위해서 사용된 분리막 사례를 나타냈다. 극성과 비극성으로 이루어진 유기 혼합물의 경우, 다소 성분 사이에 극성의 차가 존재하므로 혼합물의 구성 성분에 따라 극성 고분자 또는 비극성 고분자 분리막을 사용하는 것을 알 수 있다. 현재까지의 연구결과, 탄화수소와 알코올 혼합물의 경우에는 메탄올, 에탄올 등과 같은 극성물질을 분리하기 위해서 폴리비닐알콜, Nafion, 셀룰로오스 아세테이트계 고분자와 같

표 5. Pervaporation Membranes for the Separation of Polar/Non-polar Solvent Mixtures

<p>Organic mixtures Membrane materials</p> <p>Methanol/aliphatic hydrocarbon²⁸⁻³¹ poly(vinyl alcohol); Nafion; alloy of phosphonate polymer with cellulose acetate</p> <p>Methanol/aromatic hydrocarbon³²⁻³⁶ cellulose triacetate; polyethylene; polypropylene; nitrile rubber</p> <p>Methanol/methyl tert-butyl ether^{28,37-39} cellulose acetate; Nafion; poly(vinyl alcohol)</p> <p>Ethanol/aliphatic hydrocarbon^{29,41-44} poly(vinyl alcohol); cellulose acetate; polyethylene; polyester, natural rubber; ethylene-vinyl acetate copolymer; and natural rubber-methyl methacrylate graft copolymer</p> <p>Ethanol/aromatic hydrocarbon^{36,44-46} polyphenylquinoxaline; polyfluorosulfonic acid; natural rubber;</p> <p>Iso-propanol/hydrocarbon^{29,33,36,47,48} poly(vinyl alcohol); polyethylene; polypropylene</p> <p>Butanol/toluene⁴⁹ polypropylene</p> <p>Acetic acid/aromatic hydrocarbon⁴⁸ polypropylene</p> <p>Acetone/hexane⁴² polyethylene; vinylidene chloride-vinyl chloride copolymer</p>
--

* Nafion: copolymer of polysulfonyl fluoride vinyl ether and poly(tetrafluoro ethylene).

이 극성인 고분자막이 주로 사용되었으며, 지방계 또는 방향계 탄화수소와 같은 비극성 성분을 분리하기 위해서는 천연고무나 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스터와 같은 비극성 고분자막을 사용하였다. 대체적으로 유기 혼합물내 존재하는 성분의 함량에 따라 분리 경제성을 고려하여 막 소재를 선정하며, 극성과 비극성으로 이루어진 유기 혼합물 중 가장 쉽게 분리할 수 있는 시스템으로는 지방계 탄화수소/알코올 혼합물로 알려져 있다. 그러나, 알코올/에테르, 알코올/케톤, 카복실산/피리딘 혼합물의 경우에는 아직, 공비점에서 낮은 분리 효과를 나타내고 있다. 일반적으로 극성/비극성 혼합물이 투과증발법에 의해서 분리되는 것은 각 성분간의 수소결합 차이 때문으로 알려져 있으며, 지방계 알코올/방향계 탄화수소 혼합물의 경우에는 벤젠고리의 전자와 알코올의 수산기 사이의 전자적인 상호작용의 차가 매우

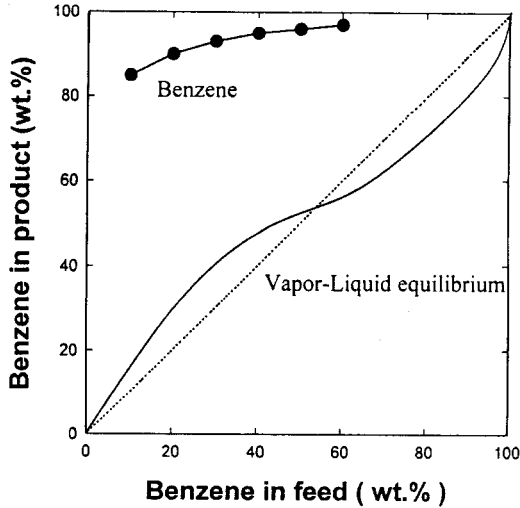


그림 3. Fraction of benzene in product vs. feed mixture composition for pervaporation at the reflux temperature of a binary benzene/cyclohexane mixtures.

작기 때문에 이들의 분리가 쉽지 않은 것으로 보고 되었다.

2.2 방향계/지방계 유기 혼합물 분리

방향계/지방계 탄화수소 혼합물들은 기-액 평형 조성이 매우 근접해 있는 물리적 성질을 갖는 혼합물들로서 벤젠/사이클로헥산이 그 대표적 혼합물이다. 벤젠과 사이클로헥산의 경우를 예로 들면, 이 두 물질은 비점차가 약 0.6 °C 정도이며 52.2 wt% 벤젠 조성에서 사이클로헥산과 공비 혼합물로 존재한다. 따라서, 증류와 같은 방법으로 쉽게 분리할 수 없기 때문에 근비나 공비혼합물을 효과적으로 분리할 수 있는 투과증발 공정이 이용되고 있다. 그림 3에 20 μm 두께의 가교막을 이용한 벤젠/사이클로헥산 분리에 대한 투과증발 결과를 기-액 평형선과 함께 나타내었다. 공비혼합물 조성인 50부근에서 90% 이상의 혼합물 분리효과를 보여주고 있다.

대체적으로, 벤젠/사이클로헥산 혼합물에서 지방족 탄화수소보다 벤젠처럼 π전자를 공유하고 있는 electrophilic한 방향계 탄화수소 물질인 벤젠이 선택적으로 투과되었다. 따라서, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌막과 같이 비극성 고분자막의 경우 투과도는 높았으나 선택도는 2이하로 매우 작았고, 셀룰로오스 아세테이트와 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트와 같은 아세테이트계 극성 막들은 매우 높은 선택도와 낮은 투과도를 나타냈다.

즉, 폴리에틸렌막처럼 비극성막들은 벤젠과 사이

표 6. Pervaporation Membranes for the Separation of Aromatic/Aliphatic Liquid Mixtures

Organic mixtures	
Membrane materials	
Benzene/cyclohexane ^{31,34,37,51-66}	polyethylene; polypropylene; neoprene rubber; cellulose acetate; cellulose acetate butyrate; modified cellulose acetate butyrate; alloys of phosphonate/phosphate polymers with cellulose acetate
Benzene/other paraffins ^{29,48,52,67-70}	NBR and SBR; polyethylene; polyethylene grafted with polystyrene; cellulose acetate butyrate; ethylene-carboxylic acid copolymer
Benzene/olefins ⁵¹	alloy of phosphonate polymer with cellulose acetate
Toluene/paraffins ^{29,35,56,60,71-74}	neoprene rubber; polyethylene; polyethylene grafted with polystyrene; polyurethane; cellulose acetate butyrate; modified ethyl cellulose
Ethylbenzene/ethylcyclohexane ⁶⁰	modified poly(vinylidene fluoride)

클로헥산의 유사한 물리적 성질 때문에 낮은 선택성을 나타내게 되고, 극성 고분자인 셀룰로오스 아세테이트계 막들은 방향계 탄화수소가 갖는 π전자와 상대적으로 큰 상호작용을 하기 때문에 높은 선택도를 보이는 것으로 보고되었다. 이러한 투과현상을 고려하여 2-hydroxyalkyl methacrylate계 공중합 고분자 또는 phosphonate계 고분자를 알로이한 분리막을 이용하여 보다 향상된 투과도 및 선택도 나타냈다.

다른 방향계/지방계 탄화수소의 분리에 대해서도 연구되었으며(표 6 참조), 대부분의 경우 방향계 탄화수소가 지방계 탄화수소보다도 빨리 투과되었으나, 대체적으로 낮은 선택도를 나타냈다.

2.3 지방계 탄화수소 혼합물 분리

지방계 탄화수소 혼합물의 대표적인 예로는 헥산/헵탄 혼합물이 있으며, 표 7에 고분자 분리막과 사용된 지방계 탄화수소 혼합물들이 나열되어 있다. 지방계 탄화수소 혼합물들은 대부분 구조적으로나 물리-화학적 성질이 매우 유사하다. 따라서, 분리막과의 상호작용 면에서도 거의 차이가 없으며 단지 입체장에 효과에 의한 확산속도 차에 의한 선택적 투과현상이 일어날 뿐이다. 이렇게 볼 때, 지방계 탄화수소 혼합물의 분리는 투과증발 공정으로도 상당히 분리하기 어려운 유기 혼합물로 취급되고 있다.

표 7. Pervaporation Membranes for the Separation of Mixtures of Aliphatic Hydrocarbons

Membrane materials
Organic mixtures
Polyethylene ^{48,52,71,75-77} hexane / heptane ; hexane / octane ; cyclohexane / heptane ; cyclohexane/neoheptane ; heptane/iso-octane
Cellulose acetate butyrate ⁷⁰ heptane / iso-octane ; 1-hexene / hexane ; cyclohexane/cyclohexane
Ethyl cellulose and modified ethyl cellulose ^{56,78} heptane/iso-octane ; ethyl cyclohexane/iso-octane
Alloy of phosphonate polymer with cellulose acetates ³¹ cyclohexane/cyclohexane
NBR ^{79,80} 1,3-butadiene/iso-butene
Aromatic polyimide ⁸¹ 1,3-butadiene/trans-2-butene

* P(AA-St) : copolymer of 2-hydroxy-3-(diethylamine)propyl methacrylate with styrene.

그러나 최근 들어, 파라핀과 올레핀 성분계(프로판/프로필렌, 에틸렌/에탄 등)에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며, 이 경우에는, 이중결합을 지닌 불포화 탄화수소의 투과도가 이중결합이 없는 포화 탄화수소보다 빠르기 때문에 파라핀보다 올레핀이 우선적으로 투과되는 현상을 나타내고 있다. 이러한 특성을 활용해서 불포화 탄화수소의 이중결합과 상호작용이 가능한 고분자 분리막의 제조에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다(표 8 참조). 아울러 사이클로헥산/사이클로헥센 혼합물의 경우에도 거의 사이클로헥센이 주로 제거된다. 그리고, 지금까지, 지방족 탄화수소 혼합물 분리에 사용된 막 소재로는 폴리 에틸렌이나 폴리프로필렌, 천연고무, 셀룰로오스 아세테이트계와 같은 고분자 재료들이 주로 사용되었으나 기대할 만한 분리효능을 나타내지는 못했다.

2.4 방향계 이성질체 혼합물 분리

방향계 이성질체 혼합물 역시 분리하기가 매우 어려운 유기 혼합물이며 현재, C₈-방향계(o-, p-, m-자이렌과 에틸벤젠) 이성질체의 분리는 super-fractionation, 분별 결정화, 흡착 또는 기타 다른 분리 방법들에 의해서 복합공정으로 이루어지고 있다. 그러나, 이들 공정들은 매우 복잡하고, 에너지 소비가 많은 분리 공정들이다. 따라서, 저에너지 공정인 투과증발 공정을 이용한 방향계 이성질체 혼합물 분리

표 8. Membrane Separation of Olefins/Paraffins : Permeabilities and Selectivities

Polymeric membrane	Condition	Permeability	Selectivity
PDMS + 4.9 vol% silica	35°C 69-690 kPa	ethene : 3200 ethane : 4000	0.8
Polyisoprene	25°C	ethene : 205 ethane : 168	1.2
Polyphenyleneoxide	20°C 50°C	ethene : 140 ethane : 32 ethene : 116 ethane : 6.5	4.4 17.8

* Permeability : 10⁻¹⁶ cm³(STP)·cm/cm²·s·cm Hg.

표 9. Pervaporation Membranes of Aromatic C₈ Isomers Through Commercial Polymer Films⁸²

Organic mixtures	p-xylene/o-xylene, p-xylene/m-xylene, p-xylene/ethyl benzene
Membranes	Polyethylene, I25A101, DuPont Teflon* FEP, 200A, DuPont Polyimide, Kapton*, 100H, DuPont Poly(vinyl fluoride), Tedlar*, 100AG30UT, DuPont Cellulose acetate, 100CA-43, DuPont Nylon, Allied Chemical, Capron* 77C

연구가 많이 진행되었고, 표 9에서 보여주는 것과 같이 몇 가지 막들은 상업화되었다. 현재까지 사용된 소재는 표 10에서 보여주는 것과 같이 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 그리고 셀룰로오스계 고분자 물질들이 있으나 이들을 이용한 분리막들은 매우 낮은 분리계수를 나타냈다. 이러한 결과는 혼합물들의 화학적 성질과 모양 및 크기가 비슷하기 때문에 나타나는 결과였으며, 동일한 분자 부피의 자이렌 이성질체에 대해서는 확산 단면적이 작은 p-자이렌 > m-자이렌 > o-자이렌 순으로 분리되고 있다. 방향계 이성질체 혼합물의 경우도 초기에는 기존의 고분자를 이용한 재료 개발이 수행되었고, 고분자 알로이나 새로 합성된 고분자들이 이용되기도 하였다.

3. 산업화된 유기용매/유기용매 분리 시스템 및 관련 연구동향

서론 부분에서 언급하였듯이, 유기용매/유기용매 분리에 대하여 상업적으로 적용된 시스템은 1989년 Air Products사의 Chen과 Markiewicz, Venugopal

표 10. Pervaporation Membranes for the Separation of Aromatic Isomers

Organic mixtures Membranes
C₈-isomers *83-88 polyethylene; cellulose acetate butyrate; modified poly(vinylidene fluoride); P(HEA-HEMA)** and modified P(HEA-HEMA)
Benzene/toluene ⁸⁹ poly(ethylene terephthalate)
Toluene/o-xylene ³⁵ nitrile rubber
Styrene/ethyl benzene ^{31,52} ethylene-carboxylic acid copolymer; alloy of phosphonate polymer with cellulose acetate; poly(phenylene oxide), and Nafion

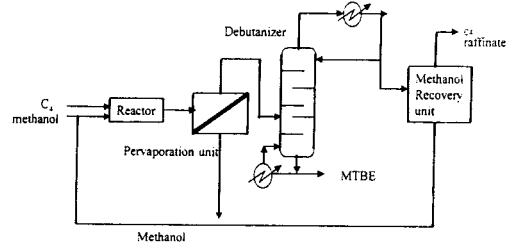
* Binary or ternary mixtures of o-, m-, and p-xylene and ethyl benzene.

** Copolymer of 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate.

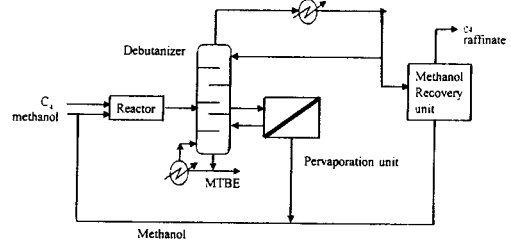
등이 제시한 TRIM 공정이 있다.^{25,26} 이 시스템은 옥탄가 향상제로 사용되는 MTBE 제조 공정에서 증류 단계와 투과증발 단계로 이루어진 복합 공정으로 메탄올을 분리하는 투과증발 공정이다. 현재는 **그림 4**와 같이 투과증발 공정의 처리순서에 따라 전처리와 후처리의 두가지 형태로 Hoechst Celanese사의 Separax 시스템이 사용되고 있다.

기존의 MTBE/메탄올 분리 공정은 **그림 4**의 반응기로부터 나온 배출물을 탈부탄기 컬럼(debutanizer column)을 이용하여 MTBE/메탄올 혼합물을 순수 MTBE와 공비혼합 상태인 MTBE/메탄올 혼합물로 먼저 분리하고, 공비혼합 상태인 MTBE/메탄올 혼합물을 물로 세척하여 얻은 물/메탄올 혼합물로부터 메탄올을 증류법으로 회수하고 있다.^{93,94} 아직도, 이러한 MTBE 생산 공정이 주종을 이루며, 우리나라의 현대, 대림, SK, 삼성과 LG Caltex에서 사용하고 있는 분리 공정 시스템이기도 하다. 반면에, TRIM 공정은 공비조성 부근의 혼합물을 분리하는 데만 투과증발 공정을 투입, 운전하는 증류-투과증발 복합 공정으로서, MTBE/메탄올 혼합물을 물로 세척하던 장치를 대신하여 나린형 셀룰로오스 아세테이트막이 장착된 투과증발 공정으로 처리하고 있다.

결과적으로, 분리막 공정을 기존의 공정에 접목함으로써 장치규모와 에너지 소모 및 비용절감 효과를 얻을 수 있었고, 기존의 공정보다 높은 분리효율을



Pervaporation Process before Debutanizer



Pervaporation on Debutanizer Sidedraw

그림 4. Methods of integrating pervaporation membranes in the recovery of methanol from the MTBE production process.^{37,38,90,91}

표 11. Energy Requirement of Distillation versus a Distillation/Pervaporation Hybrid Process¹¹¹

System	Distillation (kJ/mole)	Distillation/Pervaporation (kJ/mole)
Ethanol/Water	290	192
Isopropanol/Water	395	154
Styrene/Ethylbenzene	315	267
Propylene/Propane	308	188

나타냄으로서 C₄ hydrocarbon 및 기타 에테르/알코올 시스템, 기타 혼합물 분리에 대한 산업적인 효율성이 크게 증가되었다.^{37,38,91} 그 외에 다른 혼합물에 대한 증류/투과증발 복합공정에 따른 에너지 절감 효과 등을 **표 11**을 통해 살펴볼 수 있다.

이렇게 상업화된 MTBE/메탄올 분리에 관한 연구는 셀룰로오스 아세테이트막을 사용한 Chen로부터^{37,38} 시작되었으며, Farnand와²⁸ Pasternak^{30,96-99} 등은 기존에 사용된 고분자 소재를 중심으로 우수한 막들을 개발하였다. 사용한 여러 가지 소재 중에 Nafion막과 셀룰로오스 아세테이트막이 대체적으로 우수한 성능을 나타내었고, MTBE와 다른 산화촉진제 혼합물 분리에 대해서도 연구하였다.

그리고 Cen과⁹⁵ Nakagawa⁹¹ 및 Park¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ 등은

표 12. Pervaporation Membranes for the Separation of MTBE/Methanol Mixtures^{28,30,38,39,95-109}

Membrane	Feed (MeOH %)	Separation factor	Flux (g/m ² hr)	Temperature (°C)
PVA	5~30	3~4	240~320	45
PVA/PAA (20 wt% PVA 88% hydrolyzed)	20	57~65	1,440~2,054	30~50
Nafion417	3.2~5.3	25	380	RT
PSS/A103 Mg(27.5 mol%)	5~14.3	35,000~25,000	3~55	25
Polycrystalline silicate on porous stainless steel support	51.6	9~3	11,000~13,500	30~50
Ceramic silica(silica deposited on γ -alumina membrane)	9~15.5	18.7~5.9	40.8~37.5	35
Cellulose acetate/CAHP(30 wt% CA)	5~20	190,000~175	51~1,440	30
Krikt-1 (PIC based on chitosan)	25	155~ ∞	3,100~1,900	50
Krikt-2 (PIC based on sodium alginate)	25	323~ ∞	1,827~306	50

분리막으로 널리 사용되는 폴리비닐알콜막과 기계적, 열적, 내화학적 성질이 우수한 폴리이미드막을 이용하여 C₄ 탄화수소 및 메탄올 분리에 대해 연구하였다. 이들은 분리막 소재 선택에 있어 메탄올이나 MTBE 등과 같은 유기물에 대한 화학적 안정성을 고려하였고, 극성기(히드록실기, 이미드기)가 MTBE/메탄올 분리시 메탄올에 대해 보다 선택적인 투과효과를 나타낼 것으로 기대하였다.

Chen¹⁰⁰ Sano,¹⁰¹ van Germert³⁷ 등은 미세다공인 알루미늄 지지체나 다공성 소결 강철 지지체 위에 폴리스티렌 술폰산염이나 실리케이트막을 코팅한 복합막 및 치밀한 표면층을 갖는 세라믹 실리카막을 이용하여 여러 MTBE/메탄올 혼합물 조성에서 투과특성을 살펴보았다. 이들은 투과도 및 선택성을 높이기 위해 이온성 고분자를 복합막 제조에 이용하였으며, 대체적으로 99.5% 이상의 높은 메탄올 투과특성을 갖는 막을 제조하였고, Na⁺ 짝이온보다 Mg²⁺ 이온이 도입될 때 보다 우수한 분리능을 가짐을 밝혔다. 또한, 온도의 영향 및 흡착 현상 등에 관한 고찰을 통하여 메탄올의 선택적 수차 현상 및 확산단계에서의 분자크기가 선택적 투과에 크게 영향을 미치는 것 등을 보고하였다. 이러한 연구결과로부터 MTBE/메탄올 혼합물 분리시 막내 자유부피가 매우 중요한 인자임을 나타내 주었다.

그리고, Zhou¹⁰³⁻¹⁰⁵ 핵사플로로인산염과 α -톨루엔 술폰산염을 도핑한 폴리피롤막을 이용하여 여러 유기 용매(톨루엔, 2-프로판올, MTBE, 아세트나이

트릴)로부터 메탄올을 제거하는 연구를 수행했으며, Doghieri³⁰ 등은 열처리에 의해 개질된 폴리페닐렌 옥사이드막을 제조하여 공급액 조성에 따른 투과현상과 공정에서의 압력에 따른 영향을 연구하였다. 이 막의 투과 결과를 보면, 1.7% 메탄올 공급액에 대해 투과도는 4700 g/m²hr, 선택도는 20을 조금 넘는 정도였다.

Luo¹⁰⁹ 등은 셀룰로오스 아세테이트계 유도체들을 적절한 비로 블렌드하여 MTBE/메탄올 및 ETBE/에탄올 혼합물 분리를 연구하였다. 실험결과 투과도와 선택도는 블렌드 조성에 의존하였고, 온도에 대한 의존성은 Arrhenius 식을 따랐다. 총 투과도와 알코올의 투과도는 블렌드막 중의 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 함량, 공급액에서의 알코올의 함량, 그리고 실험 온도 등이 증가할수록 증가됨을 보였지만, 선택도는 감소하는 현상을 보여주었다. 또한 가장 낮은 선택도는 공비조성에 근접할 때 나타났으며, 팽윤 및 수차 실험에서의 수차선택도 역시 동일한 결과들을 보여주었다.

그러나 이상과 같은 많은 연구들이 진행되었음에도 불구하고 MTBE/메탄올 분리에 대한 투과선택성을 만족할 만한 수준에 이르지 못했다. 최근에 화학연구소에서는 알긴산 나트륨과 키토산을 이용한 polyion complex막을 이용하여 높은 투과도와 선택도를 동시에 갖는 복합막을 제조하였다.¹¹⁰ MTBE/메탄올 혼합물 분리에 사용된 대표적인 분리막들을 표 12에 나타내었다.

4. 결 론

유기용매/유기용매 분리 분야는 이미 앞서 언급한 바와 같이 석유화학 산업에서 매우 중요한 공정으로 대두되고 있음에도 불구하고 이에 적합한 분리막 개발이 미흡한 실정이다. 그러나 분리막을 이용하였을 때 발생하는 여러 잇점 때문에 현재 분리막을 이용한 여러 가지 유기물/유기물 분리에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 MTBE/메탄올이나 ETBE/에탄올과 같은 탄화수소/알코올을 혼합물에 대해 보다 분리 효율이 좋은 분리막 개발에 박차를 가하고 있다. 그리고, 최근 들어 방향족/지방족 탄화수소 및 올레핀/파라핀 혼합물에 대한 분리막 개발 및 공정에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

참 고 문 헌

1. J. Néel, P. Aptel, and R. Clemeent, *Desalination*, **53**, 297 (1985).
2. P. Aptel and J. Néel, "Synthetic Membrane Science, Engineering and Applications", eds. by P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, and M. N. dePinhp, p. 403, Reidel Publishing Co., 1986.
3. D. R. Lloyd and T. B. Meluch, ACS Symp. Ser. 269, Chap. 2, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1985.
4. R. C. Binning and F. E. James, *Petr. Reliner*, **37**, 214 (1958).
5. R. C. Binning, U. S. Pat. 2913507(1959), 2923749 (1960), 2923751(1960), 2956070(1960), 2958657 (1960), 2970106(1961), 2981680(1961), 2985588 (1961), 3035060(1962).
6. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martine, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1961).
7. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc. Div. Petr. Chem. Prep.*, **3**, 13 (1985).
8. R. C. Binning and F. E. James, *Oil Gas J.*, **56**, 104 (1988).
9. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel, and J. Néel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061 (1972).
10. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel, and J. Néel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 357 (1974).
11. A. S. Michaels, R. F. Baddour, H. F. Bixler, and C. Y. Choo, *Ind. Eng. Proc. Des. Develop.*, **1**, 14 (1962).
12. R. Y. M. Haung and M. Fels, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **65**, 52 (1968).
13. M. Fels and R. Y. M. Haung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 537 (1970).
14. R. Y. M. Haung and V. J. C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2615 (1968).
15. R. Y. M. Haung and N. R. Jarvis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2341 (1968).
16. R. Y. M. Haung and N. R. C. Jarvis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2739 (1970).
17. K. Matsumoto, H. Ohya, and M. Daigo, *Maku*, **10**, 305 (1985).
18. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, J. G. Wijmans, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 131(1985).
19. Y. M. Lee, D. Bourgeois, and G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, **44**, 161 (1989).
20. P. O. Cogat, Proc. of 3rd Int'l. Conf. on Pervapor. Processes in the Chem. Ind., p. 305-316, Nancy, France, Sept., 1988.
21. T. Asada, "Pervaporation Membrane Plant, Industrial Experience and Plant Design in Japan", *ibid.* p. 491-507.
22. G. F. Tusel and A. Ballweg, U. S. Pat. 4405409 (1983).
23. Y. M. Lee and B. K. Oh, *Polymer Sci. & Tech.*, **5**(2), 93 (1994).
24. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, *Sep. Sci. Technol.*, **26**(1), 85 (1991).
25. M. S. K. Chen, G. S. Markiewicz, and K. G. Venugopal, *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 82 (1989).
26. M. S. K. Chen, R. M. Eng, J. L. Glazer, and C. G. Wensley, U. S. Pat. 4774365 (1988).
27. J. W. F. Spitzen, "Pervaporation: Membranes and Models for the Dehydration of Ethanol", Ph. D. Dissertation, Twente University, The Netherlands, 1988.
28. B. A. Farnand and S. H. Noh, *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 89 (1989).
29. W. H. Schneider, Proc. of 2nd Int'l. Conf. on Pervapor. Processes in the Chem. Ind., p. 169-175, San Antonio, Texas, March, 1987.
30. I. Cabasso, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 313 (1983).
31. R. Y. M. Huang, M. Balalrishnan, and J-W. Rhim, Proc. of 3rd Int'l. Conf. on Pervapor. Processes in the Chem. Ind., p. 212-221, Nancy, France, Sept., 1988.
32. R. C. Binning and R. J. Lee, U. S. Pat. 2953502 (1960); British Pat. 856371 (1960).
33. J. W. Carter and B. Jagannadhaswamy, *Brit. Chem. Eng.*, **9**(8), 523 (1964).
34. E. Nagy, J. Stelmazsek, and A. Ujhide, "Separation of Benzene-Methanol and Benzene-Cyclohexane Mixtures by Pervaporation Process", in "Membranes and Membrane Process", eds. by E. Drioli and M. Nakagaki, p. 563-571, Plenum Press, New York, 1986.
35. N. Vahdat, H. Taylor, and A. Alsayegh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1233 (1992).
36. B. K. Dutta and S. K. Sikdar, *AIChE J.*, **37**(4), 581 (1991).
37. M. S. K. Chen, G. S. Markiewicz, and K. G.

- Venugopal, *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 82 (1989).
38. M. S. K. Chen, R. M. Eng, J. L. Glazer, and C. G. Wensley, U. S. Pat. 4774365 (1988).
 39. M. Pasternak, C. R. Bartels, and J. Reale, U.S. Pat. 4798674 (1989).
 40. V. M. Shah, C. R. Bartels, M. Pasternak, and J. Reale, *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 93 (1989).
 41. M. Lautilainen and M. Lindstrom, "Separation of methanol-ethanol and Ethanol-n-Heptane Mixtures by Reverse Osmosis and Pervaporation", Acta Polytechnica Scandinavica, Chem. Technol. and Metallurgy Ser. No. 175, Helsinki, 1986.
 42. R. F. Sweeney and A. Rose, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4**(4), 248 (1965).
 43. C. Castellari, *Atti Della Academia Ligure di Scienze e Lettere*, **33**, 166 (1977).
 44. H. Seradarian and S. Palu, *Revue Generale de Caoutchoucs et Plastiques*, **53** (562), 55 (1976).
 45. G. Chen, F. Lu, B. Wu, Y. Shi, S. Zhang, and C. Zhang, Proc. of 3rd Int'l Conf. on Pervapor. Processes in the Chem. Ind., p. 188-93, Nancy, France, Sept., 1988.
 46. Y. S. Kang and H. C. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 2 (1990).
 47. J. W. Carter and B. Jagannadhaswamy, Proc. of Symp. on the Less Common Means of Separation, p. 35-42, Birmingham, April, 1963.
 48. J. I. Dytnerski, "Membraneprozesse zur Trennung Flussiger Gemische", VEB. Deutsche Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany, 1977.
 49. J. I. Dytnerski and W. N. Golowin, *Chem. Techn.*, **7**, 203 (1980).
 50. S. Yamada and T. Hamaya, *J. Membr. Sci.*, **17**, 125 (1966).
 51. C. Cabasso, J. G. Grodzinski, and D. Vofsi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2137 (1974).
 52. R. Y. M. Huang and N. R. Jarvis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2341 (1970).
 53. R. Rautenbach and R. Albert, *J. Membr. Sci.*, **7**, 203 (1980).
 54. M. Hirata, T. Ishikawa, S. Kobayashi, N. Ito, and T. Yoshida, Japan Pat. 77111888 (1977).
 55. M. Kucharski and J. Stelmaszek, *Intern. Chem. Eng.*, **7**(4), 618 (1967).
 56. E. C. Martin, R. C. Binning, L. M. Adams, and R. J. Lee, U. S. Pat. 3140256 (1964).
 57. E. C. Martin and J. T. Kelly, U. S. Pat. 2981730 (1961).
 58. F. Suzuki and K. Onozato, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4229 (1982).
 59. F. Suzuki and K. Onozato, H. Yaegashi, and T. Masuko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2197 (1987).
 60. F. P. McCandless, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **12**(3), 354 (1973).
 61. F. P. McCandless, D. P. Alzheimer, and R. B. Hartman, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **13**(3), 310 (1974).
 62. J. Terada, T. Hohjoh, S. Yoshimasu, M. Ikemi, and I. Shinohara, *Polym. J.*, **14**(5), 347 (1982).
 63. S. Yoshimasu, H. Nomura, K. Komiya, T. Okano, and I. Shinohara, *Nippon Kagaku Kaishi*, **11**, 1784 (1980).
 64. I. Cabasso, J. Hagur-Grodzinski, and D. Vofsi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2117 (1974).
 65. I. Cabasso, E. Korngold, and Z. Z. Liu, *J. Polym. Sci.: Polymer Letters Ed.*, **23**, 577 (1974).
 66. H. R. Acharya, S. A. Stern, Z. Z. Liu, and I. Cabasso, *J. Membr. Sci.*, **37**, 205 (1988).
 67. C. Larchet, J. P. Brun, and M. Guillou, *J. Membr. Sci.*, **15**, 81 (1983).
 68. M. Fels and R. Y. M. Huang, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B5**(1), 89 (1971).
 69. R. Y. M. Huang and M. Fels, *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, **65**(91), 52 (1969).
 70. J. M. Stuckey, U. S. Pat. 2930754 (1960).
 71. M. Fels, *AIChE Symp. Ser.*, **68**(120), 49 (1972).
 72. S. K. Ghosh and B. S. Rawat, *Indian J. Technol. Short. Commun.*, **4**, 62 (1966).
 73. H. Ohst, K. Hildenbrand, and R. Dhein, Proc. of 5th Int'l Conf. on Pervapor. Processes in the Chem. Ind., p. 7-21, Heidelberg, Germany, March, 1991.
 74. J. M. Stuckey, U. S. Pat. 3043891 (1962).
 75. D. R. Paul and J. D. Paciotti, *J. Membr. Sci.*, **A-2**, **13**, 1201 (1975).
 76. K. F. Knight, A. Duggal, R. A. Shelden, and E. V. Thompson, *J. Membr. Sci.*, **26**, 31 (1986).
 77. J. G. A. Bitter, *Desalination*, **51**, 19 (1984).
 78. J. M. Stucjey, U. S. Pat. 2958656 (1960).
 79. J. P. Brun, C. Larchet, M. Melet, and G. Bulvertre, *J. Membr. Sci.*, **23**, 257 (1985).
 80. J. P. Brun, G. Bulvestre, A. Kergreis, and M. Guillou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1663 (1983).
 81. E. Perry and W. F. Strazik, U. S. Pat. 3789079 (1974).
 82. F. P. McCandless and W. B. Downs, *J. Membr. Sci.*, **30**, 111 (1987).
 83. M. H. V. Mulder, F. Kruit, and C. A. Smolder, *J. Membr. Sci.*, **11**, 349 (1982).
 84. A. S. Michaels, R. F. Baddour, H. J. Bixler, and C. Y. Choo, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **1**, 14 (1962).
 85. M. Wessling, U. Werner, and S. T. Hwang, *J. Membr. Sci.*, **57**, 257 (1991).
 86. J. G. Sikonia and F. P. McCandless, *J. Membr. Sci.*, **4**, 229 (1978).
 87. K. Ishihara, K. Matsui, H. Nishide, and I. Shinohara, *Chem. Letters*, **1663** (1985).
 88. C. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 489 (1981).
 89. F. Suzuki, K. Onozato, and N. Takahashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2179 (1982).
 90. W. S. Ho and F. E. James, "Membrane Handbook", chapter 7,10, 1991.
 91. K. Nakagawa and M. Matsuo, U. S. Pat. 5292963 (1974).

- (1994).
92. J. Néel, "Introduction to Pervaporation" in "Pervaporation Membrane Separation Processes", ed. by R. Y. M. Huang, p. 1-109, Elsevier, Amsterdam, 1991.
 93. J. D. Chase, "Synthesis of High Octane Ethers from Methanol and Iso-Olefine", in "Catalytic Conversion of synthesis Gas and Alcohols to Chemicals", ed. R. G. Herman, p. 307, Plenum, New York, 1984.
 94. L. S. Bitar, E. A. Hazbun, and W. J. Piel, *Hydrocarbone Process.*, **63**(10), 63 (1984).
 95. Y. Cen M. Wesslein and R. N. Lichtenthaler, Proceedings of the 4th Int'l Conf. on Pervapor. Processes in the Chem. Ind., ed. by R. Bakish, p. 522, 1989.
 96. M. Pasternak, US Pat. 5238573 (1993).
 97. M. Pasternak, *Macromol. Rep.*, **A30** (Suppls. 1 and 2), 47 (1993).
 98. V. M. Shah, C. R. Bartels, M. Pasternak, and J. Reale, *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 93 (1989).
 99. M. Pasternak, C. R. Bartels, J. Reale, and V. M. Shah, U.S. Pat. 4960519 (1990).
 100. W. J. Chen and C. R. Martin, *J. Membr. Sci.*, **104**, 101 (1995).
 101. T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, and H. Yanagishita, *J. Membr. Sci.*, **107**, 193 (1995).
 102. R. W. van Gemert and F. P. Cuperus, *J. Membr. Sci.*, **105**, 287 (1995).
 103. M. Zhou, M. Persin, and J. Sarrazin, *J. Membr. Sci.*, **117**, 303 (1996).
 104. M. Zhou, M. Persin, W. Kujawski, and J. Sarrazin, Proc. 7th Int. Conf. Pervaporation Processes Chem. Ind., p. 193-205, 26 February-1 March, Reno, NV, 1995, .
 105. M. Zhou, M. Persin, W. Kujawski, and J. Sarrazin, *J. Membr. Sci.*, **108**, 89 (1995).
 106. H. C. Park, R. M. Meertens, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **90**, 265 (1994).
 107. H. C. Park, R. M. Meertens, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *Membran technologie*, **5**, 27 (1990).
 108. H. C. Park, N. E. Ramaker, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *Sep. Sci. Tech.*, **30**(3), 419 (1995).
 109. G. S. Luo, M. Niang, and P. Schaetzl, *J. Membr. Sci.*, **125**, 237 (1997).
 110. 이규호, 김상균외, 분리막을 이용한 유기혼합물 분리, 한국화학연구소 연구보고서(KK-9804-10), 1998.
 111. J. L. Humphrey, A. F. Seibert, and R. A. Koort, Separation Technologies, Advances and Priorities, DOE Report, 1991.