

## 투과증발막의 발전과 응용

유 제 강 · 임 지 원\* · 이 영 무\*\* · 남 상 용\*\*\*†

웅진코웨이주식회사 환경기술연구소 · \*한남대학교 화학공학과  
\*\*한양대학교 응용화학공학부 국가지정분리막연구실 · \*\*\*경상대학교 고분자공학과 공학연구원  
(2002년 11월 6일 접수, 2002년 11월 13일 채택)

## Development and Application of Pervaporation Membranes

Je Kang Yoo, Ji Won Rhim\*, Young Moo Lee\*\*, and Sang Yong Nam\*\*\*†

Environment Technology Institute, Woongjin Coway CO., Ltd, Seoul 131-200, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

\*\*National Research Laboratory for Membranes, School of Chemical Engineering, Hanyang University,  
Seoul 133-791, Korea

\*\*\*Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National  
University, Chinju 660-701, Korea

(Received November 6, 2002, Accepted November 13, 2002)

요 약 : 투과증발법은 공비혼합물 등의 분리하기 어려운 액체혼합물을 효과적으로 분리하기 위한 분리법으로 각광을 받아오고 있는 막분리공정 중의 하나이다. 수용액의 탈수에 초점을 맞추어서 발전을 거듭해온 투과증발막의 개발은 에탄올 탈수막과 이소프로판올 탈수막의 상용화에 성공하였으며, 현재 여러 분야에서 응용이 되고 있는 공정이다. 특히 최근에 와서 석유화학공정과 휘발성유기화합물의 분리에 유용한 효과적인 막재료와 공정의 개발이 이루어지고 있다. 투과증발분리막과 공정의 발전과 그 응용분야에 관하여 서술하여 보고자 한다.

Abstract : Pervaporation separation is one of promising membrane technology for the energy saving processes and it has been developed to separate complex mixture systems including azeotropic mixture, close-boiling mixture, aqueous organic mixtures etc. Many researchers focused on dehydration pervaporation separation and they commercialized ethanol dehydration and isopropanol recycling processes. Nowadays, petroleum separation and volatile organic compound removal using pervaporation membranes is one of the emerging application of pervaporation separation. We reviewed the development and application of pervaporation membranes.

Keywords : pervaporation, membrane

### 1. 서 론

화학, 제약, 정밀화학산업 등에 사용되는 유기용매

는 고순도이어야 하며, 이를 위해 탈수, 농축 공정이 필요하다. 그러나, 유기용매와 물의 혼합물은 일정 조성에서 공비점을 형성하거나, 각 성분의 비점이 유사하여 일반 증류법으로는 공비혼합물의 경우 분리가 안되거나, 유사 비점 혼합물의 경우는 증류탑

†주저자(e-mail : walden@snu.ac.kr)

단의 수가 많아 장치 투자비가 매우 크다. 따라서 공비혼합물은 제 3의 물질(entrainer)을 첨가하여 상대 휘발도를 변화시켜 분리하는 공비 증류법(azeotropic distillation) 또는 다른 압력하에 운전되는 2개 이상의 증류탑에 의한 분리 방법 등이 이용된다. 그러나 이러한 방법들은 에너지 소비량이 매우 많을 뿐더러 유독한 물질(entrainer: benzene, cyclohexane 등)을 사용하기 때문에 환경 오염의 문제점을 갖고 있다.

1980년대 중반 독일의 GFT사(현재 Schulzer사)[1]가 개발한 물에 대한 친화성 및 선택성이 높은 poly(vinyl alcohol)(PVA) 투과증발막(permeation membrane)에 의한 유기물 탈수법은 이러한 문제점을 해결하였다. 즉, 투과증발법은 열역학적 기-액 평형이 아닌 molecular kinetics에 지배 받으므로 공비혼합물 형성과는 무관하며, 에너지 소비는 단지 증발열만 공급하면 되므로 매우 적으며, 유독한 entrainer를 사용하지 않아 제약 산업 등에 적용되어 생성물의 오염 염려가 없다. 현재 이 투과증발법에 의해 탈수되는 유기물은 ethanol, isopropyl alcohol(IPA), ethylene glycol(EG), ethyl acetate(EA), ketone류 등으로 상업화가 이루어져 공비증류를 대체하고 있으며, 유기용매 생산 업체에서는 증류와의 hybrid 공정, 소비 업체에서는 유기 용매 회수 및 재사용 등의 형태로 plant가 운전되고 있다. 또한 투과증발막에 관한 연구, 개발은 유럽, 미국, 일본 등에서 많이 이루어지고 있으나 상업화된 공정의 대부분은 GFT사의 PVA막이며, 이는 개발된 막의 module화, 공정 설계의 최적화가 병행하여 잘 이루어진 때문이다. 향후 투과증발 분야의 영역을 넓혀가기 위해서는 분리 효율이 개선된 새로운 막의 개발이 이루어져 적용할 수 있는 유기물의 종류를 증가시켜야 한다.

에너지 절감 및 환경 친화의 필요성이 절실한 국내 산업에서도 에너지 효율이 높은 투과증발 공정의 적용 가능성은 매우 높다고 할 수 있으며, GFT사 등 외국의 기술과 비교하여 경쟁력을 가질 수 있는 국내 기술 개발이 요망된다. 본 연구에서는 투과증발 공정의 기술분석과 적용분야에 대하여 조사하여 기술하였다.

## 2. 투과증발 공정

### 2.1. 투과증발의 역사

투과증발이라는 용어는 1917년 Kober가 콜로이드

막을 통한 물의 증발을 발표하면서 사용되어진 용어이다[2]. 그러나 최초의 실제적인 액체혼합물의 분리는 Kahlenberg가 1906년에 고무상 막을 이용한 분리를 보고한 예가 있다[3]. 투과증발에 대한 구체적이고 실제적인 연구는 1958년부터 1962년 사이에 Binning 등의 활발한 실험적 노력에서 발전하기 시작하였다고 할 수 있으며[4-6], 이러한 연구가 많은 연구자들이 투과증발에 대한 연구에 관심을 가지게 하는 계기가 되었다고 할 수 있다.

최초의 투과증발공정의 상용화는 GFT사에 의하여 용매의 탈수, 구체적으로는 에탄올의 탈수농축공정에 대하여 이루어졌고, 이소프로판올의 탈수에 대한 공정도 상용화되어 반도체공정의 재사용 공정 등으로 사용이 되고 있다[7]. 투과증발공정은 전통적인 증류공정에 비해서 경제적으로 유리한 점을 가지고 있어서, 93중량%의 에탄올을 99.8중량%의 에탄올로 탈수/농축하여 하루 150,000 리터의 고순도 에탄올을 생산하는 투과증발공정의 플랜트가 가동이 되고 있다[1].

투과증발공정이 앞으로도 중점을 두고 발전해 나갈 부분 역시 탈수공정이라고 할 수 있다. 그렇지만 수질정화, 폐수처리, 대기오염 물질의 회수 등의 분야도 투과증발의 새로운 응용분야로 제시되고 있다. 또한 유기물/유기물 분리분야는 특히 석유화학분야 등에서 에너지 소모를 저감시키는 공정으로서 관심을 끌고 있는 분야이다. 투과증발공정을 석유화학공정에서 현재의 증류공정을 대체하는 공정으로 적용하는 경우 약 40%의 에너지소모를 저감할 수 있을 것으로 예상이 되고 있다. Baker는 Table 1에 나타난 바와 같이 투과증발공정의 향후 응용가능성을 평가한 바 있다[8].

결국 투과증발공정은 액체혼합물의 분리에 있어서 탈수공정을 중심으로 하여 유기물/유기물 분리와 수용액으로부터 유기물 추출 등의 분야로 그 응용범위를 넓히고, 유기고분자재료, 무기재료, 유-무기 복합재료 등으로 다양한 재료의 발전이 이루어지게 되면 현재의 증류공정을 대체하는 공정으로서는 물론이고, 새로운 분리공정으로서 다양하게 적용이 가능할 것으로 기대되는 공정이다.

### 2.2. 기본 원리

투과증발 공정은 분리대상 물질의 각 성분 에 대해 투과 속도가 서로 다른 특성을 갖는 non-porous

Table 1. Main Research Field of Pervaporation

| 연구 과제               | 실현가능성 | 중요도 | 특 징   |
|---------------------|-------|-----|---|
| 유기물/유기물 분리          | 높음    | 10  | 선택도가 충분히 우수한 막이 개발될 경우 투과증발공정이 증류공정을 대체할 수 있다.                      |
| 내용제성이 우수한 모듈개발      | 매우 높음 | 10  | 현재의 모듈은 유기용제에 사용하기가 어렵고 매우 비싼 단점이 있다.                               |
| 수계에서 유기화합물의 제거      | 높음    | 7   | 친수성이 높은 용제를 물로부터 제거하는데 선택도가 보다 우수한 막재료의 개발이 필요하다                    |
| 플랜트디자인              | 가능    | 7   | 투과증발공정은 현재의 공정들과 hybrid형태로 사용이 될 가능성이 높기 때문에 시스템의 디자인에 대한 연구가 필요하다. |
| 산, 염기, 고농도 유기용제의 탈수 | 가능    | 7   | 많은 공비혼합물을 분리하는데 투과증발공정이 유용하게 이용될 수 있다.                              |

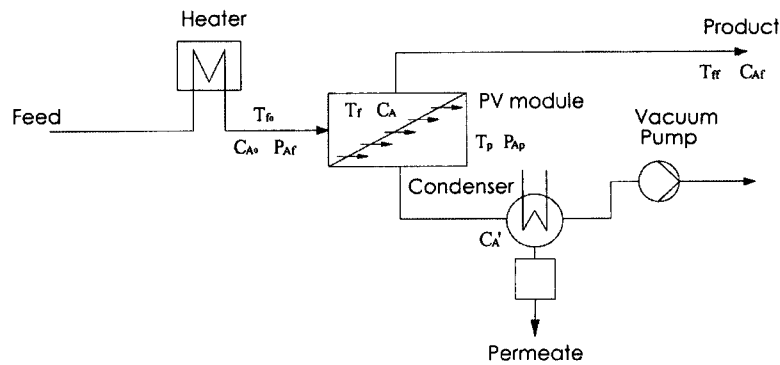


Fig. 1. Basic principle of pervaporation system.

membrane을 이용하여 혼합물 중의 한 성분을 분리시키는 공정으로, 액상으로 존재하는 분리 대상 물질이 막을 투과하여 기상으로 증발되는 상변화 현상이 일어난다. 이 공정의 분리 특성은 분리 대상 성분에 대한 막의 투과 속도와 선택도 등에 의하여 결정되며, 막 투과 현상이 일어나는 driving force는 막을 사이에 두고 액상과 기상으로 존재하는 각 성분의 chemical potential gradient가 되며, 이 driving force를 최대유지하기 위한 방법은 feed혼합물의 온도를 가능한 한 높게 유지하고 permeate side의 압력을 낮게 유지하여 분리성분의 partial pressure차를 최대로 해주는 것이다.

투과증발막에서 일어나는 투과현상은 다음의 solution-diffusion model로 표현될 수 있다[9].

- (1) 막의 feed side 표면위로 액체 혼합물의 sorption
  - (2) 막 내부로의 확산
  - (3) 기상으로 존재하는 permeate side로의 desorption
- 이들 3단계의 투과 현상중 sorption과 diffusion과정

이 막의 분리 성능을 결정하는 중요한 단계가 된다.

투과증발 공정의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 액상의 feed 혼합물은 온도  $T_0$ 까지 가열된 후 막의 feed side로 유입되어 product와 permeate로 분리된다. Feed 혼합물 중 A성분이 막내의 투과 속도가 더 크다고 하면 permeate side로의 A성분의 투과로 product stream의 A성분 농도  $C_{Ar}$ 는 feed 농도  $C_{A0}$ 에 비해 작게 되며, product의 온도는 막 투과 물질에 대한 증발열량 공급으로  $T_0$ 에서  $T_r$ 로 감소하게 된다. 막에 적용되는 driving force인 partial pressure 차이를 충분히 높게 유지해주기 위해서는 feed와 permeate 사이의 온도차를 크게 해주어야 하며 이를 위하여 feed의 온도가 가능한 높은 상태로 운전되어야 한다. 또한 진공펌프에 의해 permeate side의 모든 비응축 가스를 제거해 주고, permeate vapor를 충분히 낮은 응축 온도( $T_p$ )에서 응축시켜 permeate side의 압력을 낮게 유지해 주어야 한다.

일반적으로 투과증발막의 성능은 각 성분의 투과

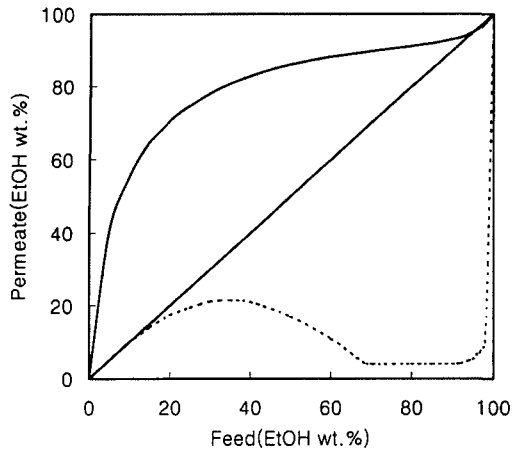


Fig. 2. McCabe-Thiele diagram of ethanol-water mixture: —; distillation liquid-vapor equilibrium curve, ---; pervaporation separation characterization curve.

flux  $J$ (kg/m<sup>2</sup>hr)와 선택도(selectivity)로 나타낼 수 있으며 선택도는 feed와 permeate의 농도에 의해 다음과 같이 계산된다.

$$\alpha = \frac{C_A'/C_B'}{C_A/C_B}$$

또한 막의 투과 특성을 나타내는 인자로 다음과 같이 정의되는 enrichment factor가 사용된다.

$$\beta = \frac{C_A'}{C_A}$$

그러나  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 투과 증발 공정의 운전 조건에 따라 변하기 때문에 투과증발막의 선택도는 Fig. 2와 같이 McCabe-Thiele diagram 형태로 표현하는 것이 일반적이다. Fig. 2는 현재 상업화 되어 있는 GFT 사의 PVA membrane의 에탄올-물 혼합물의 feed 조성 변화에 대한 permeate의 조성 변화 관계와 기액 평형 관계를 함께 나타내었다. 이 그림에서 에탄올-물 혼합물은 에탄올 농도가 95.57 wt%인 지점에서 공비점을 형성함을 알 수 있으며 투과증발막 분리특성은 feed 중의 에탄올 농도가 70-95 wt% 범위일 때 permeate의 조성이 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이와 같은 분리 특성은 막 제조 시 가교 조건의 변화에 따라 서로 다른 결과를 얻을 수 있으므로 분리 대상물질의 성분 및 농도 그리고 product stream의 요

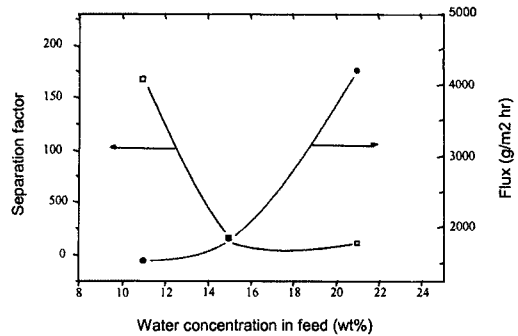


Fig. 3. Effect of feed ethanol concentration on pervaporation performance of water-ethanol mixture through  $\beta$ -chitosan composite membrane.

구 순도 등을 고려하여 적절한 투과증발막을 선정하는 것이 중요하다.

### 2.3. 투과증발의 성능에 영향을 미치는 인자

투과증발공정은 여러 가지의 운전조건의 변화에 의해서 그 투과 특성이 변화하는 특성을 가지고 있다. 투과증발공정의 경우 특히 막재료의 선택이 선택도와 투과도를 결정하는 가장 중요한 점이지만, 운전조건의 검증에 의해서 모듈화 또는 상용화를 결정할 수 있기 때문에 이에 대한 데이터의 이해가 매우 중요하다. 투과증발공정의 투과성능을 결정하는 운전조건은 공급액의 농도 및 온도, permeate 압력, 지지체의 종류 및 다공도 등이 있으며 막의 안정성을 평가하기 위하여 운전시간에 따른 성능평가도 함께 이루어져야 한다.

#### 2.3.1. 공급액 농도에 따른 투과증발성능

투과증발막의 공급액 농도는 공급액의 공비점을 기준으로 정하는 경우가 많다. 증류법 등의 일반적인 분리공정에 비하여 투과증발막이 가지는 장점 중의 하나가 공비혼합물을 쉽게 분리할 수 있다는 점으로, 이러한 이유로 투과증발공정은 액체혼합물의 분리에 대하여 증류법과 혼합형태로 많이 제시되거나 물과 쉽게 공비혼합물을 형성하는 알콜류의 탈수에 응용이 되고 있는 것이다.

Fig. 3에 나타나듯이 탈수용 투과증발막의 경우 공급액 중의 물의 농도가 증가할수록 투과도는 크게 증가하나 선택도는 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 물의 농도가 증가할수록 물의 투과가 증가하므로 물 분자에 의한 고분자막의 가소화(plasticization)

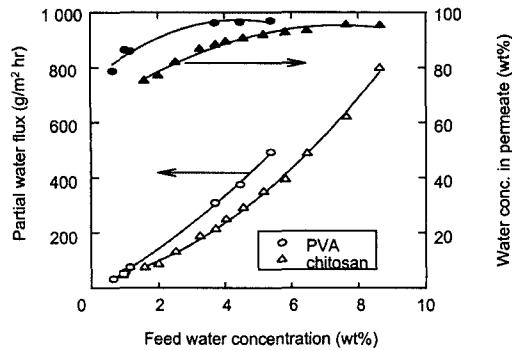


Fig. 4. Pervaporation performance of water-ethanol mixture with various feed ethanol concentration through chitosan and PVA composite membrane.

현상이 나타나고 에탄올 분자 등의 투과가 같이 증가하면서 투과도는 증가하고 선택도는 현저하게 감소하는 현상이 나타나게 된다[10]. 또한 Fig. 4에 투과증발막을 이용한 에탄올의 농축특성을 나타내었다. 에탄올의 농도가 증가하면서 즉 공급액 측의 에탄올이 농축될수록 투과도는 선형으로 점차 감소하는 것을 볼 수 있으며, 선택도는 일정농도까지 일정하게 나타나다가 고농도에서 급격하게 감소하고 있다. 이는 탈수공정을 통한 알코올 등의 농축에 있어서 전체적인 농도에서의 투과액 중의 알코올의 투과는 거의 일정하게 나타나기 때문에 알코올의 농도가 증가할수록 투과되는 물 분자의 양이 용해도의 감소에 의해서 상대적으로 감소하기 때문에 나타나는 현상이라고 할 수 있다[11].

### 2.3.2. 조작온도

투과증발막을 통한 투과는 Arrhenius type의 식으로 표현이 될 수 있는 활성화 공정이다. 이것은 조작온도가 막의 투과성능에 큰 영향을 미친다는 것을 뜻하며, 막의 투과계수  $P$ 는 다음과 같은 식으로 간단히 나타낼 수 있다.

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT)$$

이는 다시 용해도와 확산으로 구분할 수 있는데 고분자막에 대한 온도에 따른 용해도의 변화는 매우 복잡한 현상으로 나타나고 일반적으로 조작온도의 증가에 따라서 나타나는 투과도의 증가와 달리 조작온도의 상승에 따른 용해도는 감소한다고 알려져 있기 때문에 조작온도에 의한 영향은 고분자막을 통한

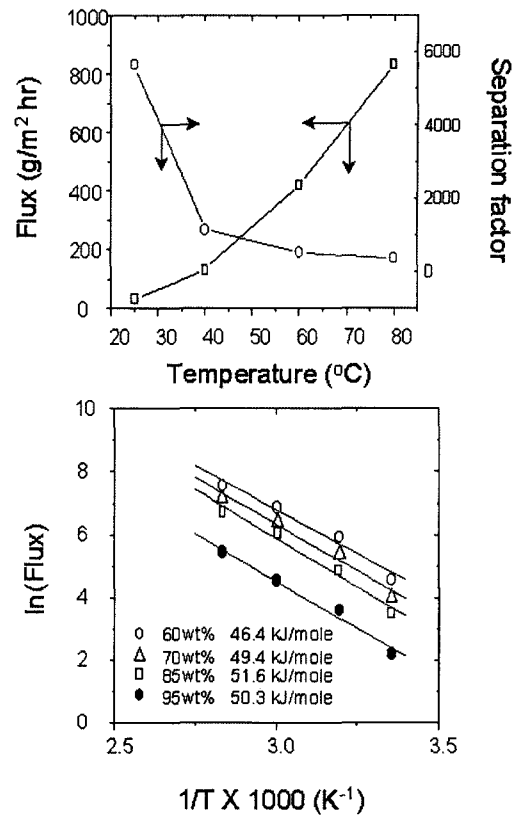


Fig. 5. Effect of operation temperature on pervaporation performance and Arrhenius plots of pervaporation of water/isopropanol mixture on carboxymethylated PVA composite membrane.

확산에 대해서 더 큰 것으로 보고 이에 대해서 주로 설명이 되고 있다. 이러한 고분자막을 통한 투과는 열적으로 활성화되는 공정으로 생각하고, 다음과 같이 확산계수는 Arrhenius적인 거동을 따른다고 할 수 있다.

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT)$$

여기서  $E_d$ 는 확산의 활성화에너지이며,  $D_0$ 는 온도 의존성이 없는 상수이다. 증기투과와 경우 공급액 성분의 농도에 따라서 확산계수가 변하기 때문에 매우 복잡한 식으로 표현이 되나, 투과증발의 경우에는 투과유량에 대해서 간단하게 표현을 한다. Fig. 5에 carboxymethylated PVA 복합막을 이용한 이소프로판올 탈수 투과증발의 조작온도에 따른 투과증발특성과 활성화에너지를 나타내었다[12]. 조작 온도가

증가할수록 고분자 사슬의 유동성이 증가함과 동시에 투과성분의 활동도가 증가하기 때문에 투과유량이 Arrhenius적으로 증가하는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 공급액 중의 물의 농도가 증가하게 되면서 가소화 현상에 의해서 선택도가 감소하는 현상과 달리, 조작온도의 증가에 따라 투과유량은 증가하지만 선택도의 감소는 크게 나타나지 않기 때문에 실 공정 조건에서는 조작 온도를 높게 해주는 것이 유리하다고 알려져 있다. 투과증발공정을 비롯한 분리막 공정의 장점 중의 하나가 에너지를 적게 소모하는 저에너지 공정임에도 조작온도를 올려줌으로써 에너지소모가 증가하는 점이 발생할 수도 있으나, 여기에 사용되는 에너지는 공정에 이미 사용된 폐열 등을 사용할 수 있고 또한 그 양도 기존 공정에 비하여 적기 때문에 에너지 소모면에서 유리하다고 할 수 있다.

### 2.3.3. Permeate 압력

Permeate 압력의 변화는 구동력의 변화와 동일하다고 할 수 있으므로, permeate 압력과 공급액 측의 압력 변화 차이가 커질수록 투과유량이 증가하게 된다. 이를 위하여 feed의 온도를 가능한 한 높은 상태로 유지해 주어야 하며, 또한 진공 펌프에 의해 permeate side의 비응축 가스를 제거해 주고 permeate vapor를 충분히 낮은 응축 온도로 응축시켜 permeate side의 압력을 낮게 유지해 주어야 한다. 그리고 막 모듈 설계 시 permeate vapor에 의한 압력 손실이 최소화 되는 구조를 갖도록 하는 것이 필요하다.

### 2.3.4. 지지체의 영향

탈수용 투과증발막의 경우 친수성 소재의 활성층을 한외여과막 위에 코팅하는 방식으로 제조되는 복합막이 많이 이용이 되고 있다. 특히 지지체로 사용이 되는 한외여과막의 경우 폴리아크릴로니트릴과 폴리술폰계의 막이 주로 이용이 되고 있다. GFT의 경우 폴리아크릴로니트릴계의 지지체를 사용하는데 이는 폴리아크릴로니트릴 지지체가 가지고 있는 탈수선택성에 의해서 선택도가 증가하고 지지체와 활성층의 접착력이 증가하는 장점을 가지고 있기 때문인 것으로 알려져 있다. 한편 일본의 Tokuyama soda의 경우 폴리술폰계 중공사막에 황산처리를 함으로써 활성층인 키토산과의 접착력을 착체 결합으로 향상시키면서 선택도도 증가 시키는 방법으로 복합형

중공사막을 제조하고 있다.

또한 지지체로 사용이 되는 한외여과막의 특성에 따라서도 투과증발막의 투과성능이 변화하는 것을 볼 수 있는데, 한외여과막의 표면다공도가 증가할수록 그리고 공극의 크기가 감소할수록 투과도는 증가하고, 대칭성막 보다는 비대칭성 구조의 한외여과막을 사용하는 것이 유리한 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다. 이는 Gudernatsch 등이 발전시킨 복합막의 저항모델에서[13] 설명되듯이 한외여과막의 비공극 부분이 투과의 저항으로 작용하기 때문에 표면의 다공도가 증가하고 공극의 크기가 감소할수록 한외여과막이 가지는 투과의 저항이 감소하기 때문으로 생각되어진다.

## 2.4. 투과증발용 막재료

### 2.4.1. 막재료 및 막재료의 선택방법

용해-확산 모델에 따르면 분리막의 투과도는 확산도와 용해도에 의하여 결정이 되며, 결국 분리막의 선택도는 다음 식과 같이 용해선택도( $S_A$ )와 확산선택도( $D_A$ )로 표현할 수 있다[14].

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \left( \frac{S_A}{S_B} \right) \left( \frac{D_A}{D_B} \right)$$

크기가 작은 분자일수록 일반적으로 큰 확산도를 가지게 되며, 용해도는 투과물의 분리막에 대한 화학적 친화도에 의해서 영향을 받게 된다. 탈수막의 경우 일반적으로 물 분자가 다른 분자에 비해서 분자의 크기가 작기 때문에 확산선택도는 일반적으로 1보다 크게 나타나게 된다. 그러므로 용해선택도를 증가시키기 위해서는 친수성의 물과 화학적 선택도가 우수한 막재료를 선택하는 것이 탈수용 투과증발막에 있어서 중요한 막선택의 기준이 된다. 결국 유기혼합물로부터 물을 제거하는 탈수용 막의 경우 물의 큰 확산도와 물과의 친화도를 이용한 친수성막을 사용하는 것이 가장 바람직하다고 할 수 있고 현재 주로 PVA, 키토산, 알진산, 폴리아크릴산 등이 주재료로 사용이 되고 있다. 또한 유기물을 제거하는 막의 경우에는 실리콘막과 같이 친유성의 막이 주로 사용되고 있다. 그러나 이러한 막재료의 선택을 위해서는 주로 경험적이거나 실험적인 방법을 사용하여 왔으나 몇몇의 연구자에 의해서 이론적인 접근이 이루어졌다. 특히 용해도상수를 이용한 방법은 선택

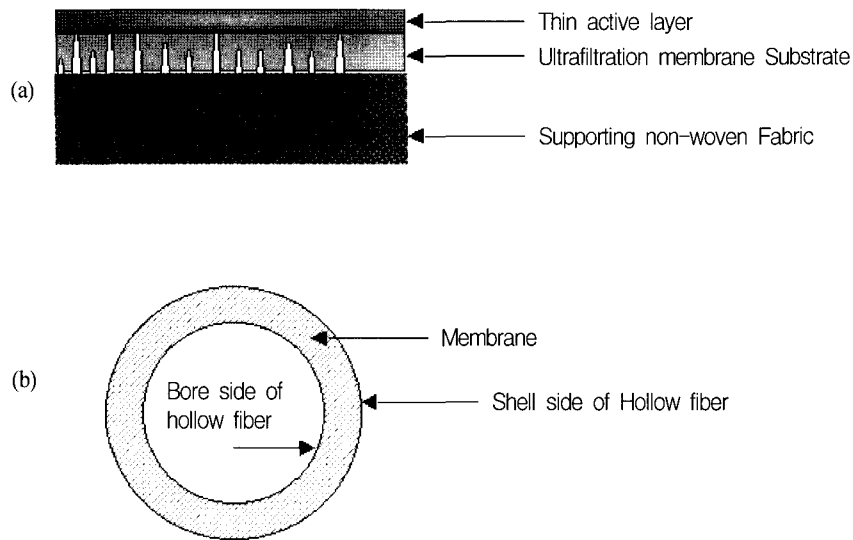


Fig. 6. Configuration of pervaporation membrane: (a) composite membrane (b) hollow fiber.

적 수축이 선택적 투과를 이끌어낸다는 개념에서 Mulder 등에 의해서 연구가 되었으며[15-18], 분리막을 통과하는 분자의 용해도는 분리막의 화학적 특성에 의해서 기본적으로 결정이 되므로, 분리막과 투과물의 용해도를 용해도상수를 이용하여 예측하고 투과대상에 가장 적절한 분리막을 선택하는 기준으로 사용하였다. 한편 Yamaguchi 등도 유기혼합물을 분리함에 있어서 각기 다른 용해도 상수를 가지고 있는 두 가지의 단량체를 이용하여 pore-filling막을 제조하면서 단량체의 조성을 변화 시킴으로써 용해도상수를 조절하여 목표로 하는 투과물에 적절한 막재료를 선택할 수 있음을 보여주었다[19]. 또한 Lee 등은 표면자유에너지를 이용하여 막재료를 선택하는 방법을 제시하였다[20]. 이 방법은 계면자유에너지상수인  $\Delta F_{123}$ 과  $\Delta F_{132}$ 를 이용하여 유기혼합물이 존재할 시의 물과 분리막 재료의 표면자유에너지 차이와 물과 유기물의 표면자유에너지 차이를 구하는 방법으로서  $\Delta F_{123}$ 의 값이 음수일 경우 유기물의 분리막에 대한 선택적 수축이 일어나고,  $\Delta F_{132}$ 의 값이 커질수록 물에서 유기물을 제거하는 분리효율이 점점 커진다고 연구되었다. 이외에 액체크로마토그래피[21-22], 접촉각 측정법[23], 극성상수를 이용한 방법 등으로 분리막 재료를 선택하는 연구들이 보고된 바 있다[24].

#### 2.4.2. 투과증발막의 제조형태

일반적으로 실험실적으로는 투과증발실험을 위하

여 평막을 제조하여 사용을 하고 있지만, 실제로 상용화된 막은 대부분 투과유량을 최대화하기 위하여 복합막이나 중공사형의 비대칭막의 형태를 가지고 있다. Fig. 6에 복합막과 중공사막의 구조를 나타내었다.

투과물이 분리막을 통과하는 동안 나타나게 되는 확산에 대한 저항은 분리막의 두께가 증가할수록 즉 투과길이가 증가할수록 증가하게 되며 이는 곧 투과유량의 감소로 나타나게 된다. 투과유량을 증가시키기 위해서는 활성층의 두께를 얇게 하여야 하며, 활성층의 두께가 얇아질수록 외부의 충격에 대하여 쉽게 분리막이 손상을 입거나, 분리막의 제조 시에 결합이 발생하기가 쉽게 된다. 그러므로 투과유량을 증가시키기 위하여 활성층의 두께를 최소화하면서 분리막의 기계적강도를 유지할 수 있는 구조가 필요하게 되어서 나타난 것이 비대칭막과 복합막이다. 비대칭막은 활성층과 기계적강도를 유지하는 지지층이 같은 재료로 되어 있는 것이 특징이며, 복합막은 주로 폴리술폰과 폴리아크릴로니트릴계의 한외여과막을 지지체로 사용하고 그 위에 활성층을 도포하여 사용한다.

비대칭막은 일반적으로 고분자용액을 이용하여 상전이법으로 제조하게 된다. 상전이법에 있어서 균일한 고분자용액을 반응매에 침지하는 경우 고분자가 주상(rich phase)이 되는 고상영역은 분리막 구조를 이루게 되고, 고분자가 빈상(poor phase)이 되는 영역

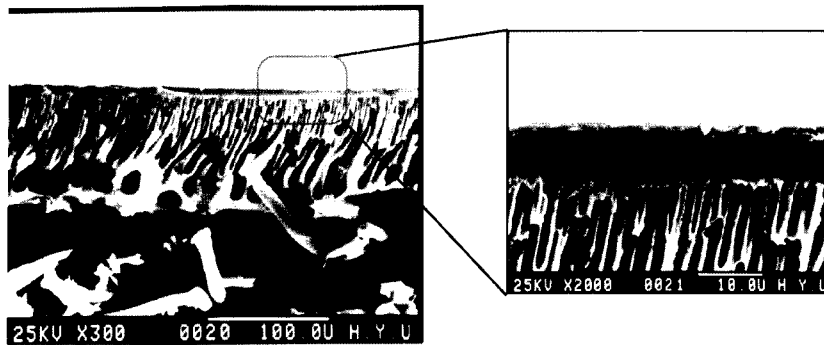


Fig. 7. SEM microscopy of chitosan composite membrane.

Table 2. The Commercialized Pervaporation Membrane

| 회 사         | 적용분야       | 막형태  | 막재료                |
|-------------|------------|------|--------------------|
| GFT         | 유기물질 탈수    | 평판형  | PVA복합막             |
| MTR         | 폐수중 유기물 회수 | 나권형  | 실리콘                |
| Lurgi       | 유기물질 탈수    | 평판형  | PVA복합막*            |
| Tokuamasoda | IPA탈수      | 중공사형 | Chitosan           |
| Kalsep      | 유기물질 탈수    | 튜브형  | 이온교환 복합막           |
| Hoechst     | MeOH/MTBE  | 나권형  | Cellulose Acetates |
| Mitsui      | 유기물질 탈수    | 평판형  | PVA복합막*            |

\* GFT Membrane

은 기공과 공극을 형성하게 된다. 이러한 비대칭막을 제조하기 위해서는 고분자는 반드시 적절한 용매에 용해가 되어야 한다.

복합막은 주로 기계적강도를 유지하는 부직포층, 다소간의 선택도에 영향을 미치면서 활성층을 지지하는 한외여과막층 마지막으로 분리를 실질적으로 수행하는 활성층으로 이루어져 있다. 대표적인 복합막의 구조를 알 수 있는 전자주사 현미경의 사진을 Fig. 7에 나타내었다.

복합막의 제조는 먼저 다공성의 지지층을 제작하고 그 위에 선택능을 가지는 활성층을 도포하는 방식으로 제조하게 되며, 이러한 방법으로 복합막을 제조할 시에는 단일 조성에서 얻을 수 없는 우수한 특성을 얻을 수 있기 때문에 투과증발막에서는 주로 복합막의 형태가 이용이 된다. 복합막의 활성층을 만드는 방법으로는 활성층의 고분자 용액을 직접 도포하는 방법을 주로 사용하여 왔으나, 최근 GFT나 MTR사에서는 반응성 단량체와 가교제를 도포하고 이를 가교 중합하는 방법으로 복합막을 제조하기도 하고, 플라즈마등을 이용하여 한외여과나 정밀여과

막의 표면이나 공극에 단량체를 그래프트시켜서 선택층을 형성시키는 방법도 이용이 되고 있다.

### 2.4.3. 산업용으로 제조되는 막

Table 2에 전세계적으로 투과증발 시스템을 설계 제작하여 공급하고 있는 회사들의 주요 적용 분야 및 사용하고 있는 막의 재질들을 나타내었다. 이들 회사들의 적용 분야는 주로 유기용매의 탈수 분야이며, 현재까지 가장 상업화를 많이 시킨 회사는 독일의 GFT사이다. 이것은 GFT사에서 개발한 PVA (polyvinylalcohol)막이 유기용매 탈수용으로 범용적으로 사용될 수 있고, 막의 투과 성능과 선택도가 우수하기 때문이다.

## 3. 투과증발의 응용

### 3.1. 유기용제의 탈수

#### 3.1.1. 에탄올 탈수

탈수용 투과증발막의 경우 가장 많은 연구가 이루어진 것은 에탄올 수 용액의 탈수공정이다. 에탄올은 화학공업에서 대량으로 사용이 되는 화학물질 중



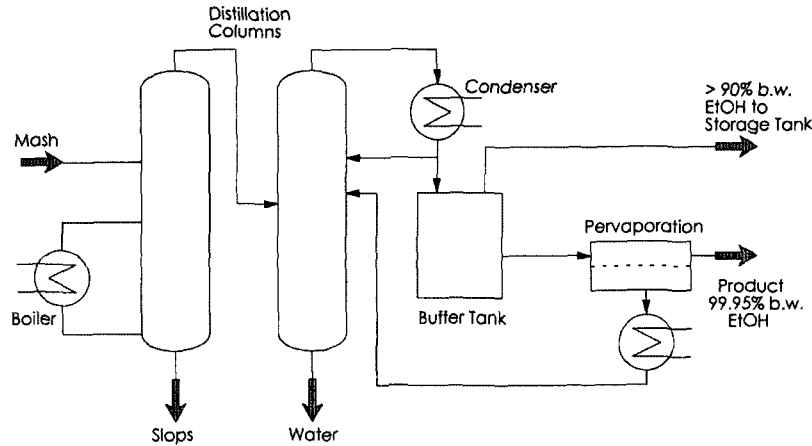


Fig. 8. Hybrid distillation/pervaporation process for ethanol dehydration.

의 하나이며, 특히 중남미 지역에서는 가솔린을 대체하는 연료로서 대량 사용되고 있다. 이러한 에탄올은 발효 또는 아세틸렌과 물과의 축매 반응 등으로 생산되며 이들 공정으로부터 얻어지는 에탄올의 농도는 8~12 vol%가 된다. 따라서 에탄올의 순도를 높이기 위한 방법으로 기존에는 주로 증류공정을 이용하였다. 그러나 에탄올-물 혼합물은 에탄올 농도가 95.57 wt%인 지점에서 공비 혼합물을 형성하기 때문에 고순도의 무수 에탄올을 생산하기 위해서는 정상 증류공정에 의해 공비점 이전까지 농축한 다음, entrainer (benzene, ethylether, trichloroethylene, cyclohexan)를 사용한 공비 증류 과정을 통해 99.5% 이상의 농도를 갖는 에탄올로 농축시키게 되는데, 이 경우 많은 에너지가 소모되며 또한 entrainer로 사용되는 물질들이 독성을 갖기 때문에 2차 오염에 대한 문제가 있다. 따라서 공비 증류 과정을 투과증발 공정으로 대체한 증류/투과증발 hybrid system이 에탄올 탈수를 위하여 매우 효율적이며 에너지가 절약되는 경제성 있는 공정으로 사용되고 있다.

앞에서 제시된 PVA 막의 에탄올/물 혼합물 분리 특성과 기-액 평형 관계를 함께 나타낸 Fig. 2를 보면 투과증발 공정은 증류 공정이 가장 비 효율적인 에탄올 농도 범위에서 가장 효율이 높고 에탄올 농도가 낮은 영역에서는 증류가 열역학적으로 좀더 효율적임을 알 수 있다. 따라서 고순도의 에탄올을 생산하기 위한 방법은 증류와 투과증발이 결합된 hybrid process가 투자비와 운전비 면에서 가장 효율적임을 알 수 있다.

증류/투과 증발이 결합된 hybrid process의 예를

Fig. 8에 나타내었다. 그림에 보인 바와 같이 에탄올은 1차 증류과정에서 공비점 이하까지 농축된 다음 투과증발 공정을 통하여 99.95%까지 재 농축되며 여기서 생성된 permeate(2~30 wt% EtOH)는 다시 증류탑으로 회수되어 재처리 된다. 투과증발 공정에서 사용되는 에너지는 생성되는 에탄올의 kg당 0.5 kg의 저압스팀( $< 6 \text{ Kg/cm}^2$ ,  $105 \sim 110^\circ\text{C}$ )이면 충분하며, 이것은 공비 증류시 필요한 에너지 소비량에 비하면 매우 적은 양이다. 즉, 공비 증류의 경우 필요한 에너지는 생산되는 에탄올의 리터당 750 kcal가 필요한 반면 투과증발의 경우는 130 kcal가 필요하며, 에너지원도 저압의 steam이면 충분하므로 폐열의 이용도 가능하다. 또한 투과 증발공정의 경우는 공비 증류시 첨가되는 entrainer가 필요 없기 때문에 추가적인 운전비의 감소가 가능하다. 일반적으로 140,000 L/day 규모의 에탄올 플랜트의 경우 필요한 entrainer의 양은 1년에 120,000~150,000 L가 되어 여기에 소요되는 약 \$120,000의 운전비를 절감할 수 있다. 결과적으로 에탄올 탈수 공정으로 증류/투과 증발의 hybrid system을 사용하면 다음과 같은 장점이 있다.

- (1) 에너지 소모가 감소된다.
- (2) Entrainer 등의 첨가제를 사용하지 않아 운전비 절감 및 2차 오염 문제의 발생이 없다.
- (3) 투과증발 공정에서 생성된 permeate를 증류탑에서 재처리 하므로 에탄올의 손실(공비 증류시 약 4% 손실)이 거의 없다.

Fig. 9에 에탄올 탈수 공정을 위한 투과증발 시스템의 공정도를 나타내었다. 막 모듈은 그림에서와 같이 진공 용기 내부에 직렬로 배열되어 설치되며,

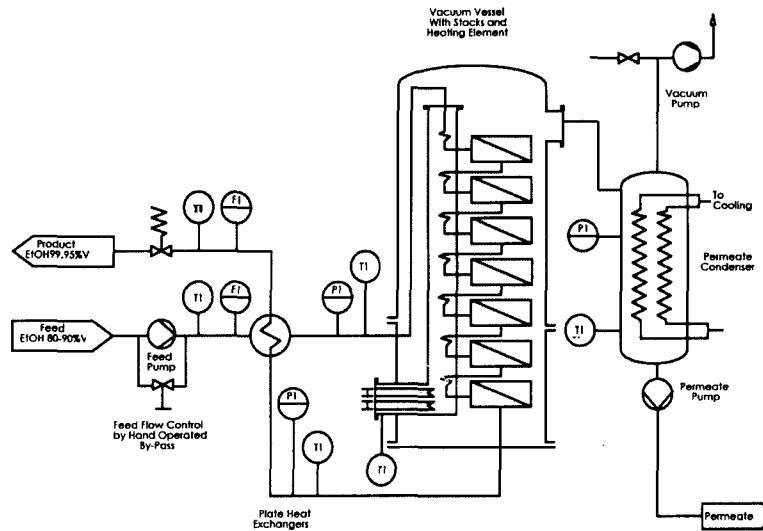


Fig. 9. Pervaporation process flow diagram for ethanol dehydration.

각 stage에 유입되는 feed는 inter-stage heater를 사용하여 재가열 된다. 진공 용기의 수량은 막 모듈 면적 및 permeate의 응축 온도 등을 고려하여 결정된다. 진공 용기 내부의 비 응축 기체는 진공펌프에 의해서 제거되고 permeate는 응축기에서 연속적으로 응축되므로서, permeate side의 압력이 정상상태로 유지된다. product 에탄올의 농도는 운전 조건을 변화시킴으로써 다양하게 변화시킬 수 있으며 일반적으로 99.95%의 제약회사 용매로 사용되는 grade를 갖는 에탄올까지 생산된다.

### 3.1.2. 유기물 탈수 공정

석유화학 공업 중에서 생산되는 유기용매 중에는 소량의 물이 불순물로 포함되어 있는 경우가 많으며, 대부분의 경우 다음 공정의 효율을 높이기 위하여 유기용매 중의 물을 수 ppm 이하로 제거하는 것이 필요하다. 이들 혼합물의 분리를 위하여 기존에는 증류 또는 흡착 공정이 주로 사용 되었으나, 최근에 성능이 우수한 탈수용 투과증발막의 개발로 투과증발 공정의 적용범위가 점차 확대 되고 있다. Kesting 등은 투과증발 시스템으로 탈수가 가능한 유기 용제를 조사 발표 하였으며[16], 특히 다음의 공비점을 형성하는 유기물의 탈수에 효과적이다.

- Alcohols (ethanol, isopropanol, buthanol, ...)
- Ketones (methyl ethyl ketone, TMEK ...)
- Esters (ethyl and buthyl acetate, ...)

- Amines (pyridine, ...)

- 기 타 (THF, acetonitrile, dioxane)

이와 같은 공비 혼합물의 분리는 공비점을 형성하는 각 성분의 농도와 공정의 경제성 등을 고려하여 기존의 증류공정과 투과증발 공정이 결합된 hybrid system이 주로 사용된다. 예를 들어 에탄올, IPA, ester 등은 증류 공정으로 공비점 이전까지 탈수한 다음 투과증발 공정을 이용 용매의 최종 요구 농도까지 탈수하는 방법이 효율적이며, pyridine과 같이 공비점 형성 농도가 비교적 낮은 경우에는 1차 증류에 의해 공비 혼합물 농도(H<sub>2</sub>O 45%, pyridine 55%)까지 탈수한 다음 투과증발 공정을 이용 pyridine을 70%까지 농축하여 공비점을 파괴한 다음 다시 증류 공정을 이용 pyridine의 순도를 높여 주는 방법이 경제적이다.

또한 투과증발 시스템은 증류 등의 방법으로 분리가 어려운 acetic acid나 acetone 등의 분리에 적용될 수 있다. acetone을 증류할 경우 물의 농도가 1.5 wt% 이하가 되면 증류탑으로의 환류비가 커지며 많은 tray가 필요하게 되므로, 물의 농도가 저 농도인 영역에서 투과증발 시스템을 사용함으로써 전체적인 에너지 비용을 감소시킬 수가 있다.

이외에도 공정 등에 사용된 폐용제의 재활용을 위하여 투과증발공정이 사용되고 있다. 반도체공정에서 반도체 칩이나 리드프레임 등을 세척하는 공정에서 물 세척의 경우 자국이 남기 때문에 이러한 자국

을 없애기 위하여 세척제로 고순도의 이소프로판올을 사용하고 있다. 세척제로 사용한 이소프로판올은 세척 중 용해된 물에 의하여 그 농도가 떨어지게 되고 이의 효율적인 이용을 위하여는 이소프로판올 수용액의 탈수를 이용한 재활용이 필요하게 된다. 이러한 고순도 이소프로판올의 재활용을 위한 공정에 투과증발공정이 사용이 되고 있다[26]. 또한 부동액으로 사용이 되는 에틸렌글리콜의 경우 재활용이 제대로 안되고 대부분 주변으로 방류가 되고 있는데 이의 재활용을 위해서는 증류와 투과증발공정의 조합형태가 유리하다는 연구보고가 제시된바 있다 [27,28].

### 3.2. 수용액으로부터 유기물의 분리, 회수

현재 세계적으로 화석연료의 고갈에 대비하여 차세대에너지원의 개발에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 가운데, 에너지원으로서는 특히 연료전지 등에 대한 연구가 집중이 되고 있다. 또한 석유화학공정에서 생산되는 물질을 대체 생산하는 방법으로 개발이 되고 있는 공정이 biomass를 이용하는 방법이다. 특히 곡물류나 쓰레기 등의 발효를 통한 에탄올, 부탄올, 아세톤, 아세트산 등의 생산이 활발하다. 이러한 발효조로부터 생산되는 대부분의 유기물은 물의 농도가 높은 희석상태이기 때문에 수용액으로부터 유기물을 효과적으로 제거하여 분리하는 공정으로서 실리콘막이나 충전제가 함유된 실리콘 막을 이용한 투과증발공정이 적용이 될 수 있다. 또한 차나 주스류 등에서 특징의 향 성분이나 방향족 성분을 분리, 농축하여 활용하는 공정에 투과증발을 응용하는 연구가 더불어 진행이 되고 있다. 저 농도의 유기물 수용액으로부터 유기물을 분리하기 위하여 실리콘 등의 소수성고분자 막을 이용한 투과증발공정을 이용할 수도 있으나, 저 농도에서 고농도로 농축하는 방법도 제시가 될 수 있다. 그러나 현재까지 제시된 투과증발막의 경우 물의 농도가 높은 범위에서 가소화 효과 등에 의해서 투과액의 선택도가 낮아서 효과가 낮은 단점이 있어서 적용 가능성이 적었다. 그렇지만 제올라이트계의 막을 사용하는 경우 10중량%의 에탄올 수용액으로부터 높은 투과유량으로 물만을 제거하는 것이 가능한 것으로 밝혀져 응용가능성을 높이고 있으며[29], 고분자전해질 착체를 이용하는 경우 또한 40-80 중량%에서 높은 투과유량을 가지며, 물만을 투과 시키는 성능을 나타내

고 있다[30].

### 3.3. VOC의 제거

최근에는 전세계적으로 환경오염에 대한 관심이 높아지면서 수질과 대기오염에 대한 규제가 심해지고 있으며, 이에 대한 연구 또한 매우 활발하게 이루어지고 있다. 특히 휘발성유기화합물의 배출에 대한 규제에 대응하기 위해서 다양한 공정들의 개발이 이루어지고 있으나 분리막을 이용한 공정이 설치비, 운전비, 콤팩트성 면에서 유리한 것으로 판단된다. 특히 Yamaguchi 등에 의해서 보고된 바에 의하면 수용액 중에 함유되어 있는 휘발성 유기화합물은 투과증발막을 이용하여 쉽게 제거할 수 있는 것으로 보고되어 있다[31,32]. 이러한 투과증발막을 이용하여 휘발성 유기화합물로 오염이 되어 있는 지역의 지하수정에 투과증발막을 함침하여 오염물을 효과적으로 제거할 수 있으리라고 보여지며, 탈기와 휘발성 유기화합물의 제거가 동시에 필요한 경우에는 소수성의 실리콘계 중공사막 등을 이용하면 유용하리라고 보여진다. 또한 최근 미국에서는 옥탄가 향상을 위하여 가솔린에 첨가하는 옥탄가향상제인 MTBE에 의한 수질오염 사례들이 보고되면서 이의 제거에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다[33].

또한 휘발성 유기화합물을 용제 등으로 사용하는 공정이나 폐가스로 배출되는 휘발성 유기화합물 등이나 가솔린저장탱크에서 발생하는 휘발성유기화합물에 대한 배출규제가 강화됨에 따라 이의 발생 저감을 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있어 투과증발막을 이용한 연구가 더욱 발전될 전망이다[34].

### 3.4. 유기혼합물의 분리

투과증발막을 이용한 연구는 1980년대까지 주로 탈수공정에 대한 연구가 이루어져왔으나, GFT사에 의해서 탈수용 투과증발막이 상용화된 이후로 탈수용 투과증발막의 연구는 주로 이론적인 면이나 새로운 재료의 개발을 중심으로 이루어져왔다. 1990년대에 들어서 주로 석유화학공정을 대상으로 하는 저에너지의 분리공정으로서 투과증발 공정이 연구가 되고 있다. 특히 대표적인 유기혼합물의 분리분야는 옥탄가 향상제인 MTBE와 메탄올의 분리와 올레핀/파라핀의 분리 시스템이다[35,36]. 이외에도 극성/비극성 용제의 분리시스템으로서 에탄올/톨루엔, 메탄올/톨루엔 등의 분리가 가능하다. 그밖에 방향족/비

방향족(사이클로헥산/벤젠, 엑산/톨루엔), 올레핀/파라핀(부탄/부텐, 프로필렌/프로판), 이성질체의 분리(C-8의 이성질체들; o-xylene, m-xylene, p-xylene, styrene, ethylbenzene) 등의 분리를 위한 투과증발연구가 활발히 진행이 되고 있다.

### 3.5. 반응을 수반한 투과증발공정

투과증발공정을 산업적인 면에서 응용을 하고자 하는 노력으로서 에스테르화 반응에의 투과증발공정 적용이 이루어졌다[37]. 실험은 이소프로판올과 프로피온산을 이용하여 이루어졌다. 에스테르화반응은 알콜을 과량으로 첨가함으로써 에스테르화반응에 의하여 생성되는 물을 추출할 수 있도록 하였다. 물을 함유한 증기는 물의 함량이 너무 높기 때문에 (11중량%) 증류탑으로 보내져서 물과 이소프로판올의 공비혼합물을 제거하게 된다. 이 공정의 중간에 투과증발공정을 적용하여 공비혼합물을 처리함으로써 탈수된 이소프로판올을 반응공정에 다시 사용할 수 있다. 이러한 투과증발 공정의 적용으로 반응액 중의 물의 농도는 매우 낮게 유지가 될 수 있었으며, 에스테르화 반응 또한 가속화되는 결과를 가져오게 된다. 결과적으로 생산량이 30-40% 정도 증가하게 되었다.

## 4. 결 론

투과증발공정은 1917년 Kober에 의해서 그 용어가 사용되어진 이후로 Binning과 James 등의 연구를 통해서 발전이 되어 왔지만, 실제적인 상업화가 이루어진 것은 1980년 초이며, 상업적인 플랜트가 세워진 것은 1988년도의 일이다. 투과증발공정은 그 역사는 깊다고 할 수 있으나, 아직도 연구되고 발전되어야 할 응용분야가 넓은 발전적인 막분리 공정 중의 하나이다. 특히 지금까지 탈수공정을 위주로 한 막재료와 모듈의 개발이 이루어져 왔으나, 향후에는 좀 더 다양한 분야에서 응용에 맞는 맞춤형 투과증발막의 개발이 요구되어질 것이다. 분리하고자 하는 물질이 특정한 몇가지로 구분되는 가스분리막이나 수처리분야와는 달리 투과증발막은 현재의 공정으로 분리가 어렵거나, 저에너지공정이 요구되거나, 처리하고자 하는 혼합물의 양이 소량이거나 할 경우에 다양한 막재료를 이용한 적용이 가능한 분야이다. 이는 현재까지 주로 개발이 되어 온 탈수용 투과증

발막의 확대적용과 더불어 수용액이나 공정배출수 등으로부터 유기물을 회수하는 공정, 유기혼합물의 분리 등에 투과증발이 유용하게 이용이 될 수 있다는 것을 뜻하는 것이다. 그러므로 투과증발공정이 적용될 수 있는 분야는 점차 넓어질 것으로 기대되며, 보다 넓은 분야에 투과증발공정이 적용되기 위해서는 다양한 조성을 혼합물에 대해서 각기 우수한 투과성능을 나타낼 수 있는 적절한 막재료의 개발이 선행되어야 할 것으로 사료된다.

## References

1. <http://www.sulzerchemtech.com/>
2. P. A. Kober, "Pervaporation, perstillation and percrystallization," *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 944 (1917).
3. L. Kahlenberg, "On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observation concerning dialysis," *J. Phys. Chem.*, **10**, 141 (1906).
4. R. C. Binning and F. E. James, "Permeation. A new commercial separation tool," *Pet. Eng.*, **30**, C14 (1958).
5. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, "Separation of liquid mixtures by permeation," *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1961).
6. R. C. Binning, J. F. Jennings, and E. C. Martin, "Removal of water from organic chemicals," U.S. Patent 3,035,060 (1962).
7. J. Neel, *Pervaporation; Lavoisier Technique & Documentation: Paris*, (1997).
8. R. Baker, "Membrane Separation Systems - A research & development needs assessment, department of energy membrane separation systems," Research Needs Assessment Group, Final Report, Volume II, March, 2-35 (1990).
9. X. Feng and R. Y. M. Huang, "Liquid separation by membrane pervaporation: A review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1048-1066 (1997).
10. S. Y. Nam, D. J. Woo, and Y. M. Lee, "Pervaporation of water-alcohol mixtures through -chitosan composite membranes," *J. Polym. Eng.*,

- 18(1-2), 131-146 (1998).
11. Y. M. Lee, S. Y. Nam, and D. J. Woo, "Pervaporation of ionically surface crosslinked chitosan composite membranes for water-alcohol separation," *J. Mem. Sci.*, **133**, 103-110 (1997).
  12. S. Y. Nam, H. J. Chun, and Y. M. Lee, "Pervaporation separation of water/isopropanol mixtures through carboxymethylated poly(vinyl alcohol) composite membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**(2), 241-249 (1999).
  13. W. Gudernatsch, Th. Menzel, and H. Strathmann, "Influence of composite membrane structure on pervaporation," *J. Mem. Sci.*, **61**, 19-30 (1991).
  14. W. J. Koros and R. T. Chen, "Separation of gaseous mixtures using polymer membranes," Handbook of Separation Process Technology, edit. R.W. Rousseau, J. Wiley, New York, USA, (1987).
  15. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, "Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation," *J. Mem. Sci.*, **22**, 155 (1985).
  16. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, "On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation II. Experimental concentration profiles," *J. Mem. Sci.*, **23**, 41 (1985).
  17. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, "Pervaporation solubility aspects of the solution-diffusion model," *Sep. Puri. Method*, **15**, 1 (1986).
  18. M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, "Mass transport phenomena in pervaporation processes," *Sep. Sci. & Tech.*, **26**, 85 (1991).
  19. T. Yamaguchi, S. Nakao, and S. Kimura, "Solubility and pervaporation properties of the filling-polymerized membrane prepared by plasma-graft polymerization for pervaporation of organic-liquid mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1914-1919 (1992).
  20. Y. M. Lee, D. Bourgeois, and G. Belfort, "Sorption, diffusion and pervaporation of organics in polymer membranes," *J. Mem. Sci.*, **44**, 161 (1989).
  21. S. Sourirajan, T. Matsuura, "Reverse Osmosis/ Ultrafiltration Processes Principles," National Research Council Canada, Ottawa, (1985).
  22. T. Balint, E. Nagy, and M. Kraxner, "Study of interaction between butyl alcohols and cellulose-acetate polymers with reverse osmosis, high pressure liquid chromatography and pervaporation method," *J. Mem. Sci.*, **78**, 101 (1993).
  23. B. A. Farnand and S. H. Noh, "Pervaporation as an attractive process for the separation of methanol from C4 hydrocarbons in the production of MTBE and TAME," *AIChE Symp. Ser.*, **85**(No. 272), 89 (1989).
  24. T. Shimidzu and M. Yoshokawa, "Synthesis of novel copolymer membranes for pervaporation," in Pervaporation Membrane Separation Processes, R.Y.M. Huang, Ed., Elsevier, Amsterdam, pp321-361 (1991).
  25. R. E. Kesting, "Synthetic polymeric membranes- a structural perspective," 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
  26. Y. M. Lee, S. Y. Nam, and S. Y. Ha, "Pervaporation of water-isopropanol mixtures through polyaniline membranes doped with poly(acrylic acid)," *J. Mem. Sci.*, **159**, 41-46 (1999).
  27. S. Y. Nam and Y. M. Lee, "Pervaporation of ethylene glycol-water mixtures I. Pervaporation performance of surface crosslinked chitosan membranes," *J. Mem. Sci.*, **153**, 155-162 (1999).
  28. W. Jehle, Th. Staneff, B. Wagner, and J. Steinwandel, "Separation of glycol and water from coolant liquid by evaporation, reverse osmosis and pervaporation," *J. Mem. Sci.*, **102**, 9-19 (1995).
  29. I. Kumakiri, "Preparation and permeation mechanism of zeolite membrane," PhD Dissertation, University of Tokyo, 2000.3.
  30. S. Y. Nam and Y. M. Lee, "Pervaporation and properties of chitosan-poly (acrylic acid) complex membranes," *J. Mem. Sci.*, **135**, 161-171 (1997).
  31. T. Yamaguchi, S. Yamahara, S. Nakao, and S.

- Kimura, "Preparation of pervaporation membranes for removal of dissolved organics from water by plasma-graft filling polymerization," *J. Mem. Sci.*, **95**, 39-49 (1994).
32. B. G. Wang, Y. Miyazaki, T. Yamaguchi, and S. Nakao, "Design of a vapor permeation membrane for VOC removal by the filling membrane concept," *J. Mem. Sci.*, **164**, 25-35 (2000).
33. R. Johnson, "MTBE; To what extent will past releases contaminate community water supply wells?," *Environmental Science & Technology News*, May 1, 2000
34. M. H. V. Mulder, "Introduction to membrane processes in environmental technology," Seminar at Hanyang University, Sep. (1996).
35. S. Y. Nam and Y. M. Lee, "Pervaporation separation of methanol/methyl t-butyl ether through chitosan composite membranes modified with surfactants," *J. Mem. Sci.*, **157**, 63-71 (1999).
36. H. C. Park, "Separation of alcohols from organic liquid mixtures by pervaporation," PhD Thesis, University of Twente, (1993).
37. A. Dams and J. Krug, "Pervaporation aided esterification: Alternative in plant extension for an existing chemical process," *Proceedings of the 5th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*. Heidelberg, Germany, Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ, USA, pp338-348 (1991).