

투과증발법을 이용한 Magnolia Aroma 모델액의 농축 및 PVDF/PDMS 복합막의 제조

박 중 원 · 신 동 호 · 이 용 택[†]

경희대학교 환경·응용화학대학 화학공학 및 신소재공학전공
(2006년 12월 5일 접수, 2007년 1월 24일 채택)

The Concentration of Magnolia Aroma Model Solution Using Pervaporation and Preparation of PVDF/PDMS Composite Membranes

Joong-Won Park, Dong-Ho Shin, and Yong Taek Lee[†]

College of Environment and Applied Chemistry, Chemical Engineering & Advanced Materials Engineering,
Kyung Hee University, 449-701, Gyeonggi-do, Korea

(Received December 5, 2006, Accepted January 24, 2007)

요약: 본 연구는 투과증발법을 이용하여 수용액 중 미량의 복련 향 성분을 농축하는 방법으로, PVDF/PDMS 복합막을 제조하여 지지막의 구조와 활성층의 두께에 따른 분리능의 변화를 살펴보았다. PVDF 지지막은 제막조건인 응고액의 온도가 감소하고 고분자 농도가 증가함에 따라 지지층에서의 표면공극률과 기공의 직경이 감소함을 순수투과실험을 통해서 간접적으로 확인하였고, 복합막에 대한 지지막 구조의 영향을 투과 mechanism식에 적용하여 해석하였다. 또한 PDMS의 두께가 증가됨에 따라 선택도가 증가하는 결과를 통해서, 활성층에서의 물질전달을 Fick's law에 의하여 설명하는데 제한이 있음을 알 수 있었다.

Abstract: This is the research about the concentration of trace Magnolia flavor components in water by pervaporation. We have investigated the change of selectivity depending on support membrane structure and active layer thickness using prepared PVDF/PDMS composite membrane. Through the pure water flux test for PVDF support membrane, we could indirectly confirm that as the coagulation temperature decreases and the polymer concentration increases, the surface porosity and pore diameter decreases. Applying these results to transport mechanism, we could explain the effect of support membrane structure for the composite membrane. The selectivity increases as the thickness of PDMS active layer increases. We could know that there is a limitation to describe the transport on the active layer by Fick's law through these results.

Keywords: Magnolia flavor, pervaporation, concentration, PVDF/PDMS composite membrane, selectivity

1. 서 론

최근 건물을 새로 지을 때 사용되는 건축자재와 내장 가구 등에서 발생되는 포름알데히드(formaldehyde) 및 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds)이 새집 증후군(sick house syndrome)을 일으키는 것으로 알려졌다[1]. 새집증후군은 두통, 기침, 피로감, 집중력 저하 및 아토피 피부염 등의 증상이 있으며, 이러한 증상을 치료 또는 완화하기 위한 방법 중 하나로 천연향을 이

용할 수 있다. 천연향을 추출하는데 사용되는 수목 종 목련(magnolia)은 봉오리에 citral, eugenol, 1,8-cineole 등의 정유성분이 함유되어 있으며[2], 한방에서는 가슴이나 배의 통증을 완화하기 위해 사용하거나, 기침과 가래, 천식, 축농증 등에 약으로 쓰인다[3]. 천연향을 추출하는 일반적인 방법은 수증기 증류를 통해 얻는 방법과 화학용매를 이용한 방법이 있다. 하지만 수증기 증류법의 경우 열에 민감한 향성분에 열적 손상을 주고[4], 에너지 소모가 크다는 단점을 가지고 있다[5]. 또한 화학용매를 이용한 추출법의 경우 향성분 추출 후 용매와 향성분을 분리하기 위한 부수적인 공정이 필요하다

[†]주저자(e-mail : yongtlee@khu.ac.kr)

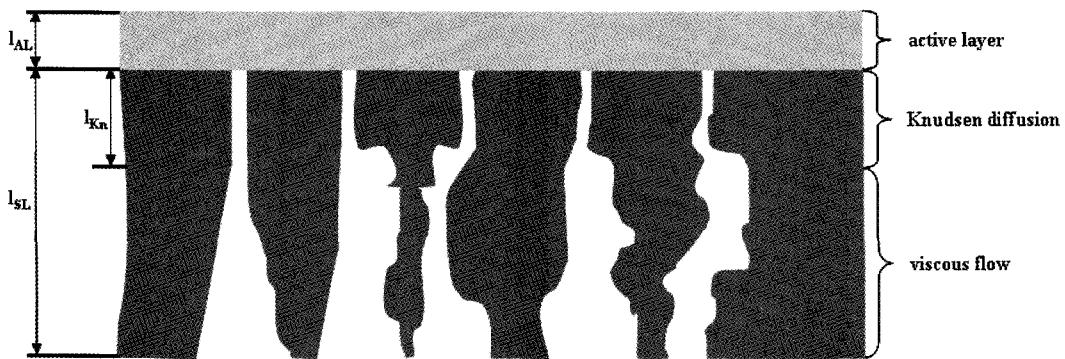


Fig. 1. Schematic representation of the mass transport model [12].

는 점에서 한계점을 가지고 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 막분리 기술 중 투과증발 공정을 이용하여 향성분을 회수하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 기존 공정에 일부 적용하거나 대체를 고려하고 있다[6, 7]. 투과증발 공정은 분리대상 물질의 각 성분에 대해 투과 속도가 서로 다른 특성을 갖는 비다공성 선택 투과막을 이용하고 투과부의 감압에 의한 증기상으로의 전환과 응축을 통하여, 액상의 혼합물 중 한 성분을 분리하는 공정이다[8]. 투과증발은 유기 수용액으로부터 탈수 및 유기물 제거공정, 유기-유기 혼합액의 분리공정 형태로 이용되고 있으며, 에너지 절약과 환경이라는 측면에 대해 많은 연구들이 산업적 공정으로 적용되고 있다[9]. 대부분의 투과증발 공정에서는 기계적 강도를 위해 한외여과(ultrafiltration)막이나 정밀여과(microfiltration)막 정도의 기공크기를 갖는 비대칭의 지지막 위에 치밀한 구조의 활성층이 얇게 코팅되어 있는 고분자 복합막을 사용한다[10]. 따라서 복합막에서의 투과 mechanism에 대한 이해는 투과증발을 위한 막의 제조뿐만 아니라 공정 설계의 관점에서 필수적이다[11]. 본 연구에서는 비대칭의 PVDF 지지막을 다양한 제막조건(응고액의 온도, 고분자 농도)에서 상전환법으로 만들고, 활성층인 PDMS의 두께를 다르게 코팅하여 구조가 각각 다른 PVDF/PDMS 복합막을 제조하였다. 또한 제조된 PVDF/PDMS 복합막을 이용하여 목련의 향성분 중 1,8-cineole^o 적은 농도로 포함된 목련 aroma 모델액을 투과증발실험 하였고, 지지막의 구조와 활성층의 두께에 따른 분리능의 변화를 투과 mechanism식에 적용하여 해석하였다.

2. 이 론

복합막을 사용하는 투과증발 공정에서 막 투과 현상의 구동력(driving force)은 화학적 포텐셜 차(chemical potential gradient)이고, 실험적으로 측정 가능한 인자들을 이용하여 투과 풀러스를 다음과 같은 간단한 식으로 나타낼 수 있다.

$$J_i = k_{OV,i}(p_{f,i}^b - p_{p,i}^b) = \frac{k_{OV,i}}{p_i^0}(a_{f,i}^b - a_{p,i}^b) \quad (1)$$

여기서 $k_{OV,i}$ 는 총괄 물질전달계수, p_i 는 부분증기압, p_i^0 는 평형상태에서의 부분증기압, a_i 는 활동도이다. 아래첨자 f 와 p 는 각각 공급액과 투과부를 나타낸다.

복합막을 통한 물질전달에서 총괄저항은 Resistance-in-series model에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_{OV,i}} = \frac{1}{k_{BL,i}} + \frac{1}{k_{AL,i}} + \frac{1}{k_{SL,i}} \quad (2)$$

여기서 $k_{BL,i}$ 는 공급액면 경계층에서의 물질전달계수, $k_{AL,i}$ 는 활성층에서의 물질전달계수, $k_{SL,i}$ 는 지지층에서의 물질전달계수이다.

용해-확산 모델은 활성층을 통과한 투과물이 활성층/지지층의 계면에서 즉각적인 탈착과 투과부로의 확산이 일어나, 지지층에서의 물질전달 저항은 총괄저항에 영향을 주지 않는다고 가정한다. 하지만 분리대상 물질이 압력에 민감할 경우 총괄저항에 대한 지지층의 영향을 무시할 수 없다[12]. 투과증발공정에서 복합막의 지지층은 주로 비대칭의 한외여과막이나 정밀여과막이 사용되는데, 유로의 기공크기변화에 따라서 다양한 유체흐름이 가능하다. Fig. 1에 유로의 기공크기에 따른

Table 1. Casting Condition

Items	Conditions
Polymer	PVDF
Solvent	DMAc
Polymer concentration	16/18/20 wt%
Nonsolvent	deionized water
Casting thickness	200 μm
Solvent evaporation time	20 sec
Coagulation bath temperature	5/25°C
Solvent evaporation temperature	21°C
Relative humidity	40%

유체흐름변화를 나타내었다. 이러한 유체흐름변화는 Knudsen수와 관련되는데, 식(3)과 같이 투과물의 평균자유경로(mean free path of the permeate)와 기공의 직경비로 Knudsen수를 정의할 수 있다.

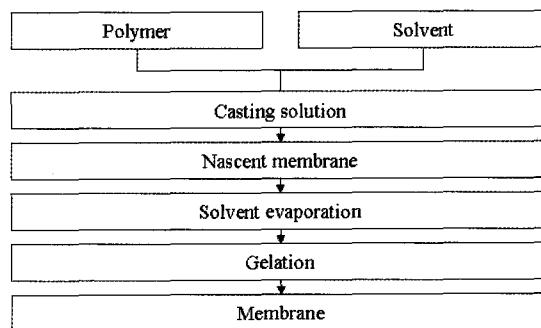
$$K_n = \frac{\lambda_p}{d_{pore}} \quad (3)$$

Knudsen수가 0.01보다 작은 영역, 즉 투과물의 평균자유경로가 기공의 직경보다 훨씬 작은 영역에서는 점성 흐름(viscous flow)이 일어나고 총괄저항에 대한 지지층의 영향은 무시될 수 있다. 하지만 Knudsen수가 10보다 큰 영역에서는 투과물의 평균자유경로가 기공의 직경보다 크기 때문에 유로의 벽과 투과물간에 충돌이 발생하고, 더 작은 분자의 선택적 투과가 일어나게 되어 총괄저항에 대한 지지층의 영향을 무시할 수 없다. Fig. 1에서 보면 이러한 영역은 활성층/지지층의 계면부근에 존재하고, 지지층의 총괄저항에 대한 영향을 결정하게 된다. 이러한 영역을 Knudsen 영역이라고 하고, 이 영역에서의 물질전달계수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{SL,i} = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_S d_{pore}}{RT \tau l_{Kn} 10^{-2}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (4)$$

여기서 ε_S 는 지지층의 표면 공극률, R 은 기체상수 [J/mol K], T 는 절대온도, τ 는 지지층의 tortuosity, l_{Kn} 은 Knudsen 영역의 길이, M_i 은 분자량이다.

i, j 성분으로 구성되어 있는 혼합물에서 선택도(selectivity) α_i 는 다음과 같이 정의된다.

**Fig. 2.** Procedure for membrane preparation.

$$\alpha_i = \left(\frac{x_i^p}{1 - x_i^p} \right) / \left(\frac{x_i^f}{1 - x_i^f} \right) \quad (5)$$

여기서 x_i 는 i 성분의 몰분율(molar fraction)이다.

3. 실험

3.1. 재료 및 시약

지지막 제조에 사용된 Polyvinylidenefluoride (PVDF, Solef® 1015/1001, Solvay)는 사용하기 전에 80°C에서 24시간 이상 진조하여 수분을 제거시킨 후 사용하였다. 용매는 N,N-Dimethylacetamide (DMAc, 99.9% Mallinckrodt)를 전처리 과정 없이 사용하였다. 활성층 코팅에 Polydimethylsiloxane (PDMS, Dow Corning® LDC 2577D, Dow chemical)을 사용하였고, 회석을 위한 용매로 hexane (99% Aldrich)을 사용하였다. 또한 그 외의 시약으로 Polyethyleneglycol (PEG, Mw 10,000, Aldrich), 1,8-cineole (99% Aldrich), ethanol (99.9% Carlo Erba)을 사용하였다.

3.2. 지지막 제조 및 투과성능 측정

지지막은 polyester 부직포(AWA PAPER MFG. CO., LTD)에 두께 조절이 가능하도록 자체 제작한 casting knife를 사용하여 일정한 농도의 고분자 용액을 casting 한 후, 용매증발과정을 거치고 물에서 응고시켜 제조하였다. Table 1에 제막 조건을 Fig. 2에 제막과정을 간략히 나타내었다.

본 연구에서 사용된 MF/UF장치를 Fig. 3에 나타내었으며, 각각의 지지막에 대해서 1 kgf/cm²의 압력과 25°C의 온도, 0.3 L/min의 순환유량으로 순수 투과성능(pure water flux)을 측정하였다. 또한 모든 실험은 결과의 신뢰성을 높일 수 있도록 3회씩 반복하였고 평균값

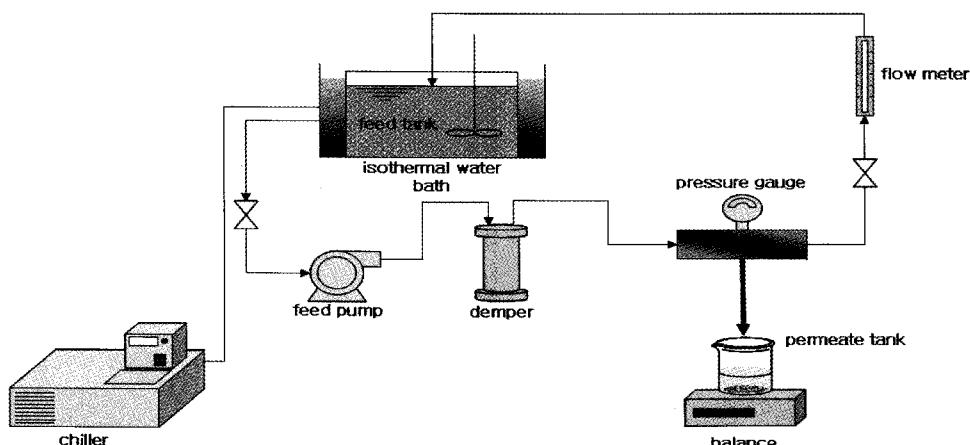


Fig. 3. Schematic diagram of UF/MF apparatus.

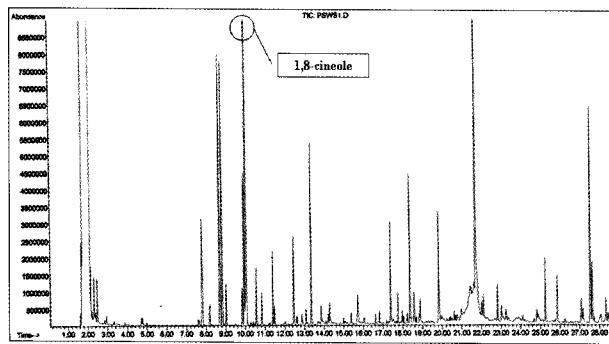


Fig. 4. GC/MS chromatogram of Magnolia aroma.

과 표준편차를 그래프에 나타내었다.

3.3. 지지막 전처리

지지막은 PDMS 코팅액이 기공사이로 스며드는 것을 방지하기 위해 전처리하였다. PEG를 순수에 녹여 15 wt% 용액으로 만들고 지지막을 이용액에 24시간 동안 함침한 후 대기중에서 건조하여 PDMS를 코팅하였다.

3.4. 활성층 코팅

PDMS용액은 활성층의 두께 변화에 대한 분리능의 차이를 확인하기 위해 PDMS를 hexane에 녹여 30, 40 wt%로 제조하였으며 전처리한 지지막을 유리판 위에 부착한 후 PDMS용액을 위에 흘려줌으로써 코팅하였다. PDMS가 코팅된 막은 상온에서 15분 건조 후 dry oven에서 80°C로 10분 건조하였다.

3.5. 투과증발

투과증발실험에서 유입액으로 사용된 목련 aroma 모

델액은 목련의 향 성분 중 1,8-cineole을 21°C에서 용해도 값인 3500 ppm의 농도로 순수에 회석하여 제조하였다. Fig. 4에 목련의 봉오리에 포함된 향성분의 GC/MS (HP 6890 Plus GC/HP 5973 MSD, HP, U.S.A.) 분석 결과를 나타내었다. 투과증발실험에 사용된 장치는 전보에 자세히 설명되어 있으며[13] 공정조건은 각각의 막에 대하여 동일하게 적용하였는데, 유입액의 온도는 21°C, 순환 유량은 0.8 L/min, 하부압력은 10 mmHg 이하로 하였다. 막의 안정화 시간은 운전시작 후 두 시간으로 하였으며 이후 한 시간 동안의 투과물의 플럭스 (flux)와 농축계수(enrichment factor)를 GC (ACME 6000, Young Lin Instrument Co. Ltd.)로 결정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 지지막 구조에 따른 복합막의 투과특성

상전환법을 이용하여 비대칭의 고분자막을 제조할 때 분리막의 구조를 결정하는 인자는 casting 용액내의 고분자 농도, casting 용액에서 증발하는 용매와 casting 용액으로 들어오는 비용매의 상대속도, 용매의 종류, 응고액의 온도 등을 들 수 있다[14]. 본 연구에서는 casting 용액내의 고분자 농도와 응고액의 온도를 변화시켜 PVDF지지막을 제조하였고, 주사전자현미경(SEM, Leica Cambridge Stereoscan 440)을 통한 분리막의 단면을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보면 고분자의 농도차이가 2 wt%로 크지 않아 figer like void인 macro void는 차이를 확인하기 어려우나 응고액의 온도차가 있을 때 (20°C) macro void는 뚜렷한 차이가 있음을 확인할 수

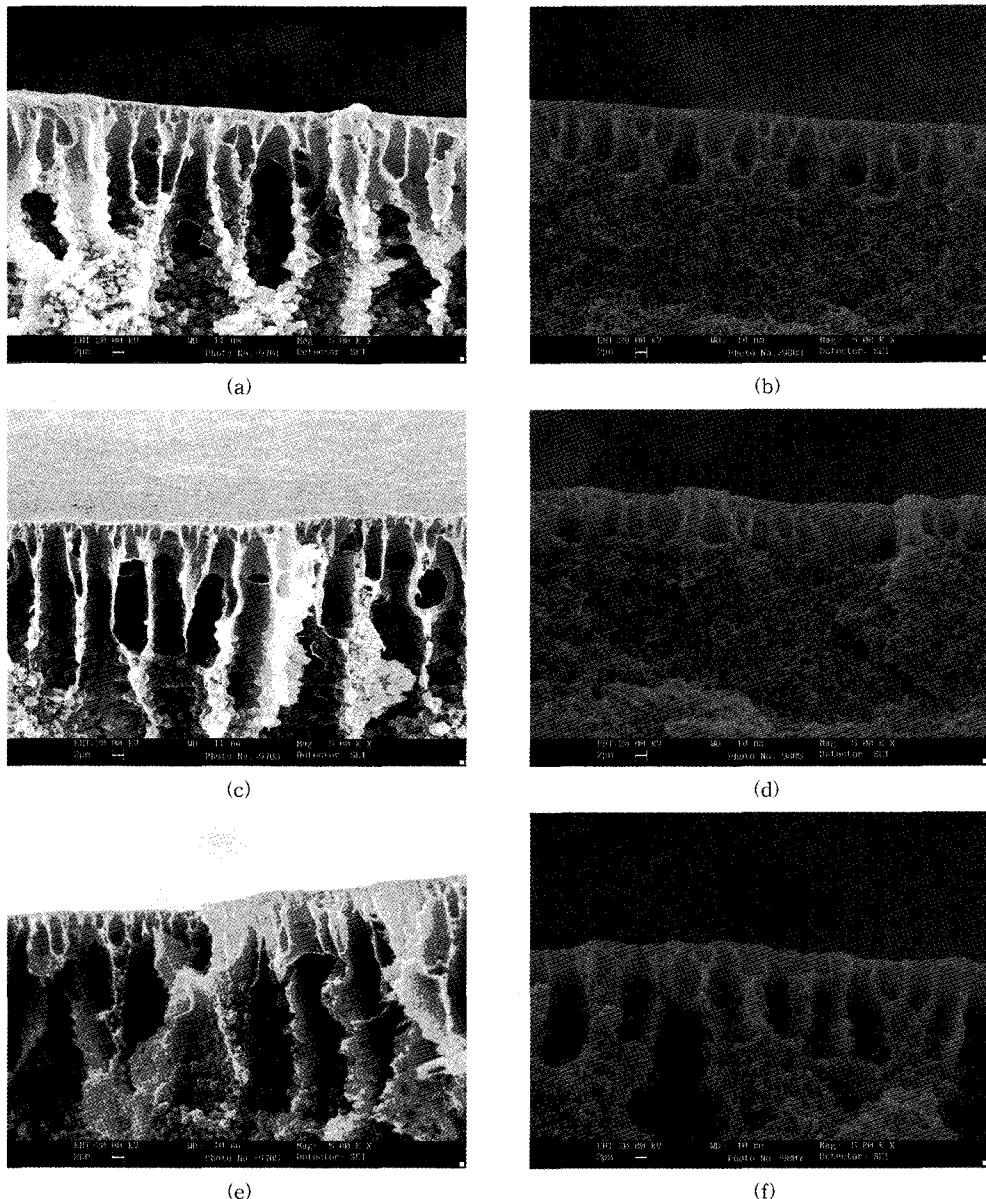


Fig. 5. SEM photographs of the cross-section of membrane prepared by different coagulation temperature and PVDF concentration: (a) 5°C, 16 wt%; (b) 25°C, 16 wt%; (c) 5°C, 18 wt%; (d) 25°C, 18 wt%; (e) 5°C, 20 wt%; (f) 25°C, 20 wt%.

있다. 즉 응고액의 온도가 감소하면 macro void가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 응고액 내에서 지지막의 상전환 시간이 줄어들기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 6에 PVDF의 농도와 응고액의 온도에 따른 지지막의 순수투과도를 나타내었다. 응고액의 온도가 5°C일 때 지지막의 macro void가 더 많기 때문에, 25°C일 때 지지막보다 순수투과도가 더 클 것으로 예상되었으나, Fig. 6에서는 반대의 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 응고액의 온도가 높을수록 비용매인 물

이 밖으로 확산되는 속도가 더 크고, 막 전체적으로 대공도가 더 커지기 때문으로 사료되며[15], Fig. 5를 통해 확인할 수 있다.

Fig. 7에 PVDF의 농도와 응고액의 온도에 따른 복합막의 물 풀렉스와 1,8-cineole의 풀렉스를 나타내었다. Fig. 7(a)와 (b)의 결과를 보면 casting 용액내의 PVDF 농도가 증가함에 따라 물 풀렉스와 1,8-cineole의 풀렉스가 감소하는 경향이 나타난다. 또한 응고액의 온도가 25°C에서 5°C로 감소하면, 물 풀렉스와 1,8-cineole의

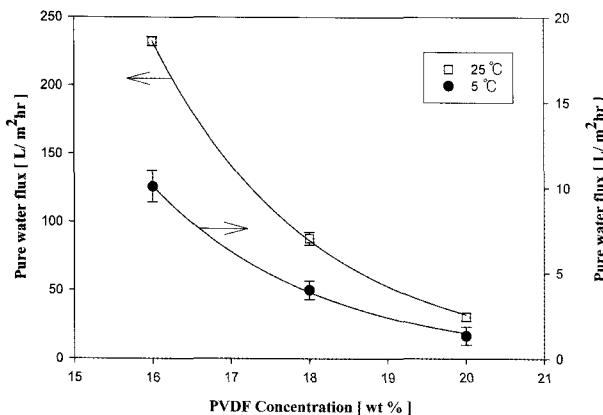


Fig. 6. Pure water flux of PVDF membrane as a function of PVDF concentration and coagulation temperature.

플럭스가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타낸 지지막의 순수투과도와 연관시켜 해석 할 수 있다. Fig. 6에서 보면 PVDF 농도가 증가하고 응고액의 온도가 감소하면 순수투과도는 감소하는 경 향을 나타내는데, 이는 지지층에서의 표면공극률(ε_S)과

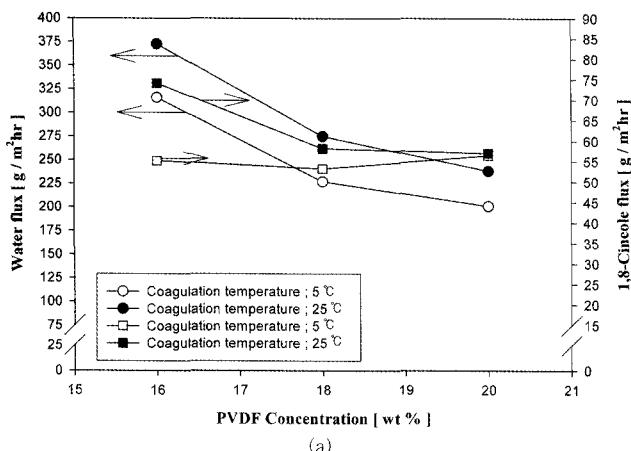


Fig. 7. Water flux and 1,8-cineole flux of PVDF/PDMS composite membrane as a function of PVDF concentration and coagulation temperature: (a) 30 wt% PDMS; (b) 40 wt% PDMS.

기공의 직경(d_{pore})이 감소하는 것을 간접적으로 확인시 켜 준다. 지지층에서의 표면공극률(ε_S)과 기공의 직경(d_{pore})이 감소하면 식 4)에 따라 $k_{SL,i}$ 의 값이 작아진다. 총괄저항과 지지층저항과의 관계를 나타낸 식 2)에서 우변의 첫째항과 관련된 공급액의 순환 유량이 모든 실험에서 0.8 L/min로 동일하고 둘째항과 관련된 활성층의 두께가 Fig. 7(a)에서 4 μm, (b)에서 6 μm으로 $k_{SL,i}$ 이 작아지면 $k_{OV,i}$ 도 작아진다. 따라서 식 1)에 따라 플 럭스가 감소하고, 이는 Fig. 7(a)와 (b)에서 물 플럭스와 1,8-cineole의 플럭스가 감소하는 결과를 잘 설명해준다.

4.2. 활성층의 두께에 따른 복합막의 투과특성

Fig. 8에 주사탐침현미경(SPM, AutoProbe CP Research sys.)을 통한 지지막과 복합막의 표면 이미지를 나타내었고, Table 2에 표면 거칠기 변화를 나타내었다. 결과를 보면 활성층을 코팅하기 전에 거칠었던 표면이 코팅 후에 거칠기가 감소한 것을 통해서 코팅여부를 확 인할 수 있다. Fig. 9는 PDMS를 hexane에 30, 40 wt%

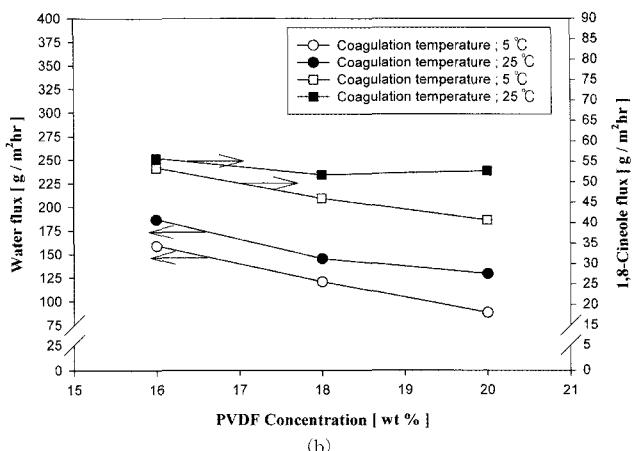


Fig. 8. Scanning probe micrographs of PVDF membrane and PVDF/PDMS composite membrane.

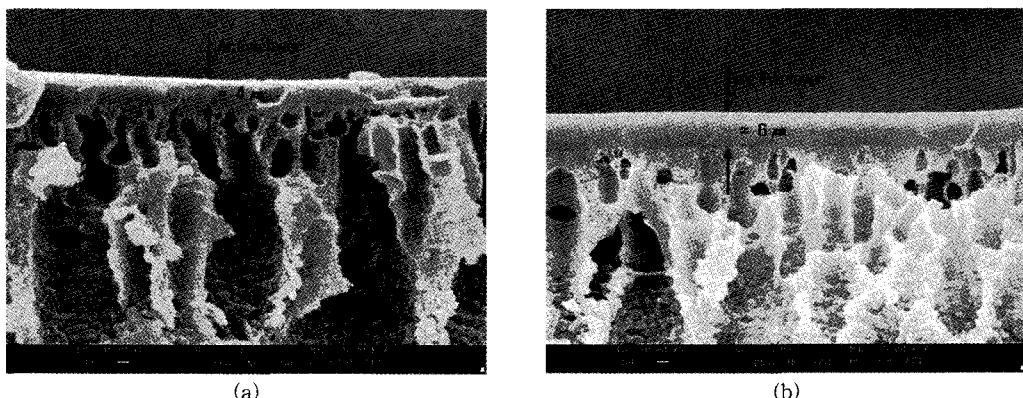


Fig. 9. SEM photographs of the cross section of PVDF/PDMS composite membrane with different thickness of active layer: (a) 30 wt% PDMS; (b) 40 wt% PDMS.

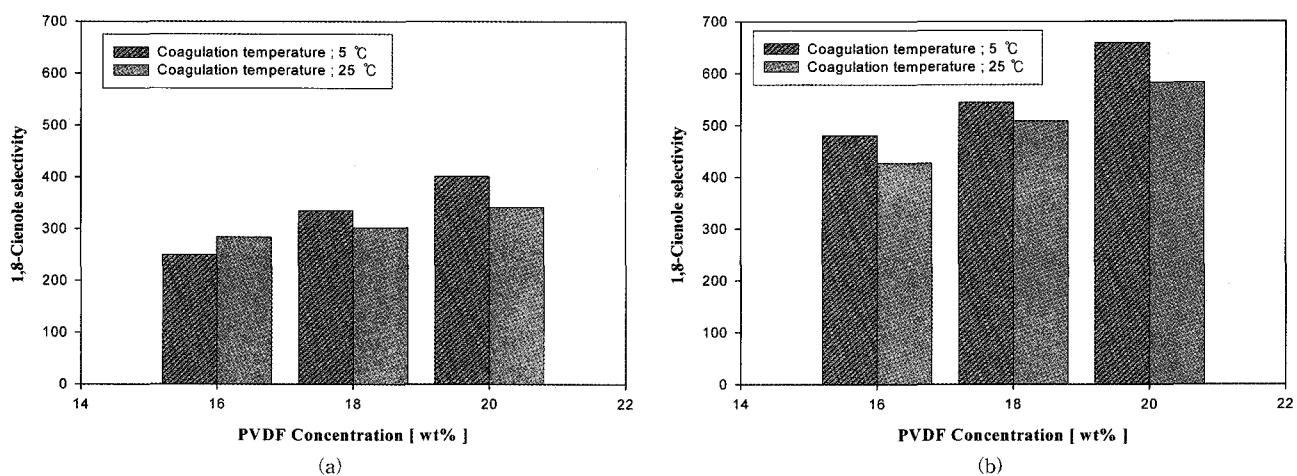


Fig. 10. Effect of a thickness of active layer on membrane selectivity: (a) 30 wt% PDMS; (b) 40 wt% PDMS.

Table 2. SPM Measurements

Membrane	R _{p-v} (nm)	R _{rms} (nm)	R _a (nm)
PVDF membrane	559	86.2	69.8
PVDF/PDMS composite membrane	61	7.5	6.4

로 각각 다르게 회석하여 PVDF 지지막에 코팅하였을 때 제조된 복합막의 단면을 SEM을 통해 분석한 사진이다. 복합막의 단면사진에서 코팅층의 존재를 확인할 수 있었으며, 4 μm와 6 μm로 서로 다른 두께의 활성층이 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 10에 활성층의 두께에 따른 1,8-cineole의 선택도 변화를 나타내었다. Fig. 10(a)와 (b)를 PVDF의 농도와 응고액의 온도가 같은 조건일 때 서로 비교하면, 40 wt%의 PDMS로 코팅한 Fig. 10(b)에서의 복합막의

선택도가 더 큰 수치를 나타냄을 알 수 있다. 즉 동일한 지지막에 대해서 활성층의 두께가 4 μm에서 6 μm로 증가하면, 1,8-cineole의 선택도 또한 증가됨을 나타낸다. Fick's law에 근거한 용해-확산 모델에서는 막의 선택도가 활성층의 두께변화에 영향을 받지 않지만[16] Fig. 10의 결과는 활성층에서의 물질전달을 Fick's law에 의하여 설명하는데 제한이 따름을 의미한다. 이러한 Fick's law의 제한이 몇몇 학자들에 의해 연구되었는데 [17,18] 이러한 연구들을 통해 얻을 수 있는 결론은, 분리대상 물질에 대해서 막 재질이 가지고 있는 고유의 선택도(intrinsic selectivity)를 얻기 위해 필요한 최소한의 막 두께가 존재하고[19], 그 이하의 막 두께에서는 막을 통한 물질전달이 Fick's law를 따르지 않는다는 것이다.

본 연구에서는 활성층인 PDMS의 두께가 6 μm에서

4 μm로 감소함에 따라 막의 선택도가 감소하는 것을 통해서, 제조된 PVDF/PDMS 복합막의 활성층 두께가 1,8-cineole에 대한 PDMS 고유의 선택도를 얻을 수 있는 최소한의 막 두께 이하임을 확인할 수 있었다. 이렇게 고유의 선택도를 얻을 수 있는 최소한의 막 두께 이하에서, 막 두께가 감소함에 따라 선택도가 감소하는 경향은 다음과 같이 설명될 수 있다. 투과증발공정 중 활성층의 상부와 하부에서 투파물의 농도구배에 의해 고분자사슬의 swelling현상이 일어나고, 활성층에 crack이 발생하는데, 이러한 crack을 통해 Kundsen호름이 발생한다[19]. 활성층의 두께가 감소함에 따라서 상/하부에서 농도구배가 커지고, 결과적으로 Kundsen호름이 발생하는 crack이 증가하며, 상대적으로 분자크기가 작은 물의 투파가 더 크게 일어나기 때문에 선택도는 감소하게 되는 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 목련향의 주성분 중 1,8-cineole을 선택하여 aroma 모델액을 제조하여 공급액으로 이용하였다. 또한 PVDF/PDMS복합막을 제조하여 지지막의 구조와 활성층의 두께에 따른 분리능의 변화를 확인한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PVDF지지막을 다양한 제막조건(응고액의 온도, 고분자 농도)에서 상전환법으로 만들고, 순수투과실험을 한 결과 응고액의 온도가 감소하고 고분자 농도가 증가함에 따라 지지층에서의 표면공극률과 기공의 직경이 감소함을 간접적으로 확인할 수 있었고, 이러한 결과를 투과 mechanism식에 적용하여 PVDF/PDMS복합막에 대한 지지층 구조의 영향을 잘 설명할 수 있었다.

2) 제막조건이 동일한 PVDF지지막 위에 활성층인 PDMS의 두께를 4 μm와 6 μm로 서로 다르게 코팅하여 제조한 PVDF/PDMS복합막에 대하여 투과 실험을 한 결과, 복합막의 활성층 두께가 1,8-cineole에 대한 PDMS 고유의 선택도를 얻을 수 있는 최소한의 막 두께 이하임을 확인할 수 있었고, 활성층에서의 물질전달을 Fick's law에 의하여 설명하는데 제한이 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- H. Nakayama, A. Hayashi, T. Eguchi, N. Nakamura, and M. Tsuhakoa, "Adsorption of formaldehyde by polyamine-intercalated α -zirconium phosphate", *Solid State Sciences*, **4**, 1067 (2002).
- <http://www.nature.go.kr> (2004).
- K. H. Bae, "The medical plants of Korea", Kyohak, Korea (2001).
- A. Shepherd, A. C. Habert, and C. P. Borges, "Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation", *Desalination*, **148**, 111 (2002).
- V. S. Cunha, M. L. L. Paredes, C. P. Borges, A. C. Habert, and R. Nobrega, "Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling", *J. Membr. Sci.*, **206**, 277 (2002).
- N. Rajagopalan and M Cheryan, "Pervaporation of grape juice aroma", *J. Membr. Sci.*, **104**, 243 (1995).
- C. C. Percira, J. R. M. Rufino, A. C. Habert, R. Nobrega, L. M. C. Cabral, and C. P. Borges, "Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation", *J. Food. Eng.*, **66**, 77 (2005).
- A. Baudot and M. Marin, "Dairy aroma compounds recovery by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **120**, 207 (1996).
- B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, "Separation of organic-organic mixtures by pervaporation-a review", *J. Membr. Sci.*, **241**, 1 (2004).
- I. F. J. Vankelecom, B. Moermans, G. Verschueren, and P. A. Jacobs, "Intrusion of PDMS top layers in porous supports", *J. Membr. Sci.*, **158**, 289 (1999).
- O. Trifunović and G. Trägårdh, "The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes", *J. Membr. Sci.*, **259**, 122

- (2005).
12. F. Lipnizki, J. Olsson, P. Wu, A. Weis, G. Trägårdh, and R. W. Field, "Hydrophobic pervaporation: Influence of the support layer of composite membrane of the mass transfer", *Sep. Sci. Technol.*, **37**, 1474 (2002).
 13. J. W. Park, D. H. Shin, and Y. T. Lee, "Concentration of Citrus essence aroma model solution by pervaporation", *Membrane Journal*, **16**, 68 (2006).
 14. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1996).
 15. B. K. Chaturvedi, A. K. Ghosh, V. Ramachandran, M. K. Trivedi, M. S. Hanra, and B. M. Misra, "Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes", *Desalination*, **133**, 31 (2001).
 16. H. J. Kim, Y. S. Song, and B. R. Min, "The study on the recovery of volatile organic components by pervaporation", *Membrane Journal*, **9**, 51 (1999).
 17. J. P. Brun, G. Bulvestre, A. Kergreis, and M. Guillou, "Hydrocarbons separation with polymer membranes: 1. Butadiene-isobutene separation with nitrile rubber membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1663 (1974).
 18. J. W. F. Spitzen, G. H. Koops, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, "The influence of membrane thickness on pervaporation performance", Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation Process in Chemical Industry, Bakish Material Corp., Engelwood, NJ, 225 (1988).
 19. G. H. Koops, J. A. M. Nolten, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, "Selectivity as a function of membrane thickness: gas separation and pervaporation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1639 (1994).