

PDMS막을 이용한 바이오 부탄올 분리정제와 투과증발 특성에 관한 연구

유 비 호*** · 장 봉 준* · 김 정 훈*[†] · 김 우 년**

*한국화학연구원 환경자원 연구센터, **고려대학교 화공생명공학과
(2009년 6월 8일 접수, 2009년 6월 22일 수정, 2009년 6월 23일 채택)

Pervaporative Recovery of Bio-butanol through Dense- and Composite-type PDMS Membranes

Bi Ho Ryu***, Bong-Jun Chang*, Jeong-Hoon Kim*[†], and Woo Nyon Kim**

*Environment & Energy Research Center, KRICT, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Anam-dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-701, Korea

(Received June 8, 2009, Revised June 22, 2009, Accepted June 23, 2009)

요약: 소수성, 고무상 고분자인 polydimethylsiloxane (PDMS) 소재를 대상으로 치밀한 단일막과 복합막을 제조하였으며 이들을 이용한 투과증발법을 통해 바이오부탄올을 농축하는 실험을 수행하였다. 바이오부탄올 회수를 위해 1~5 wt%의 부탄올이 함유된 모델 수용액을 대상으로 조업온도(20~40°C)와 막두께(1~100 µm)를 변화시키면서 PDMS막의 투과증발 특성을 조사하였다. 100 µm 두께 PDMS 단일막의 경우 공급부탄올의 농도가 증가할수록 포집된 부탄올의 농도, 선택도, 투과도가 증가하였다. 이러한 결과는 물보다 부탄올에 대한 PDMS 소재의 친화성과 막 사슬 내의 큰 자유부피(free volume)로 부탄올에 대한 확산저항이 적기 때문에 부탄올에 대한 선택도와 투과도가 높은 것으로 파악되었다. 조업온도를 20~40°C로 증가시키며 투과증발특성을 조사한 결과, 온도의 상승에 따라 포집된 부탄올의 농도, 선택도, 투과도 모두 증가하였다. PDMS막의 두께가 100 µm에서 1 µm로 얇아질수록 포집된 부탄올의 농도와 선택도는 감소하였으며 투과도는 증가하는 경향을 보였다.

Abstract: Bio-butanol recovery by pervaporation was performed with dense and composite polydimethylsiloxane (PDMS) membranes. The pervaporative behavior of the membranes was investigated as a function of operation temperature (20~40°C) and membrane thickness (100~1 µm) using a series of aqueous BtOH model solutions (1~5 wt%). With the increment of the BtOH concentration in feed, the Butanol concentration in permeate, pervaporation selectivity of Butanol over water and Butanol permeation flux increased. As the operating temperature of feed solutions increased, the BtOH concentration in permeate, pervaporation selectivity and permeation flux increased markedly. As the thickness of the PDMS membrane decreased, permeation flux increased but pervaporation selectivity decreased. These results were explained in terms of high solubility and low diffusion resistance of BtOH over water toward hydrophobic and rubbery PDMS membranes.

Keywords: bio-Butanol, polydimethylsiloxane, pervaporation, composite, membrane, recovery

1. 서론

화석연료는 자원의 편중이 심하기 때문에 가격과 공급 면에서 항상 불안정한 요소를 지닌다. 또한 사용 후에 단시간에 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며 연소 후에 온실기체인 이산화탄소의 발생으로 대

기 환경오염의 원인물질이라는 단점도 동시에 갖고 있다. 바이오에너지는 화석 연료와는 달리 사용 시 발생하는 이산화탄소가 식물이 성장할 때 흡수되어 대기 중 CO₂ 농도 증가에 기여하지 않는 CO₂-neutral 에너지로 국제 사회에서 인정받고 있다[1]. 현재 우리나라 정부도 국제 환경변화에 대응하고 에너지 안보를 확보하기 위하여 현재 1.4%의 신·재생에너지 비중을 2011년까지 5%로 대폭 확대할 예정이므로 바이오연료와 같은 환경

[†]주저자(e-mail : jhoonkim@kriect.re.kr)

친화성이 높은 재생에너지 생산기술개발이 절실히 요구된다. 이에 따라 최근 대체 석유 에너지로서 생물학적 발효 공정에 의하여 환경 친화적인 고순도의 연료용 알코올(에탄올, 부탄올)을 제조하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다.

바이오에너지 중 하나인 부탄올은 에탄올과는 달리 엔진 및 주유라인의 부식성, 수분에 의한 상분리의 염려가 없고 기존 정유시설의 송유관이나 자동차 엔진의 추가설비나 교체 없이 기존 가솔린 연료를 대체할 수 있어서 차세대 연료로 각광받고 있다[2]. 이미 세계적 기업인 DuPont과 BP가 공동 제휴하여 2007년부터 영국에서 바이오부탄올 시제품을 판매할 예정이며 미국의 EPA와 USDA에서도 바이오부탄올 생산 기술 개발을 활발히 진행하고 있는 상황이다. 이러한 상황에서 우리나라도 2007년부터 산자부 에너지관리공단의 지원 아래 GS칼텍스(주)에서 목질계 바이오매스에서 바이오부탄올 생산기술의 개발을 시작하였다.

부탄올은 주로 당류, 곡류, 목질계 등으로부터 분쇄 및 당화공정을 거쳐 제조되는 글루코오스와 같은 당을, Clostridium균주를 이용한 혐기 발효하는 공정을 통해 제조된다. 발생되는 부탄올의 균주에 대한 독성현상으로 1~2%의 저농도의 부탄올, 아세톤, 그리고 소량의 에탄올, 유기산 등이 포함된 발효산물이 발생한다[3,4]. 발생된 1~2% 농도의 부탄올(비점 약 118도)을 99.5% 이상으로 농축하여 자동차의 연료로 직접 사용할 수 있으나, 증류공정은 부탄올을 회수하는데 28,695 kcal/kg의 에너지를 소비함으로써 생산된 부탄올이 가지고 있는 자체에너지 7786.9 kcal/kg의 3배 이상이 들게 되어 경제성이 없으므로 새로운 에너지 절약형 부탄올 분리정제 기술이 필요하다[5].

최근 바이오알코올의 분리기술별 소요되는 이론적인 에너지비용은 가스-스트리핑법(21 mJ/kg), 흡착법(31 mJ/kg), 액-액 추출 및 퍼스트랙션(14 mJ/kg), 투과증발(9 mJ/kg)로 그 중에서 투과증발법이 분리에너지를 가장 적게 들이는 것으로 발표되었다[6,7]. 따라서 많은 연구자들이 최근 부탄올 수용액과 분리막 간의 용해도 차와 확산속도의 차에 의해 분리하는 투과증발 공정에 관한 연구를 수행하고 있다. 투과증발법은 선택적 투과능력을 지닌 비다공성막을 사이에 두고 공급측에 액체 혼합물을 공급하여 분리하고자 하는 성분들이 비다공성막에 선택·흡착된 후 진공상태로 유지되는 투과측에서 투과물들이 기체상태로 얻어지는 막분리 기술이다. 다른

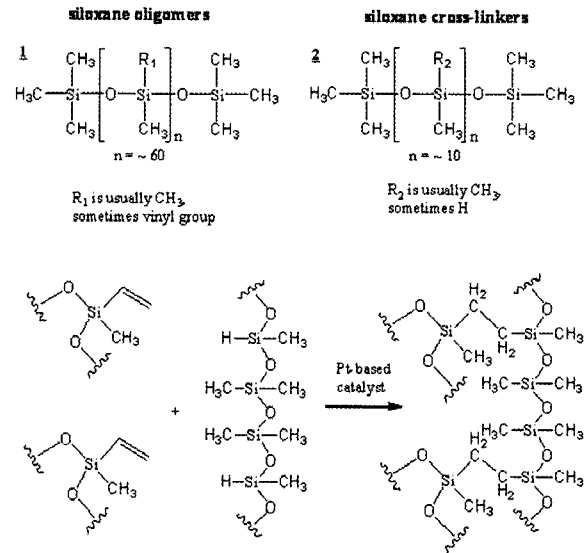


Fig. 1. Schematic illustration of chemical reaction of PDMS membranes.

분리기술들에 비하여 친환경적이며 진공을 유지하기 위한 동력만 필요하기 때문에 상대적으로 에너지 절약형 분리기술이다[8].

본 연구는 바이오 알코올의 농축에 뛰어난 효과가 있다고 알려진 고무상 고분자인 polydimethylsiloxane (PDMS) 단일 및 복합막을 제조하였고 공급액인 생물학적 발효 공정에 의하여 제조된 바이오 부탄올 수용액과 얻어진 바이오 부탄올 수용액의 농도를 참고하여 다양한 농도의 표준 부탄올 모델수용액을 만들어 투과증발 공정에 있어서 조업온도, 막두께 그리고 공급액인 부탄올의 농도에 따른 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 단일막 및 복합막 제조

본 연구에서 사용된 막은 가교된 PDMS막으로 Dow Corning사의 상품명 “Sylgard® 184”를 사용하였고 이 제품은 이액형으로 Fig. 1에서 보는 것과 같이 주재인 Part A는 비닐그룹을 말단기로 가지고 있는 PDMS oligomer이고, 경화제인 Part B는 활성 수소기를 가지고 있는 PDMS cross-linker로 구성되어져 있다. 가교반응은 경화제의 활성화 수소말단이 주재의 비닐그룹을 공격하는 부가 반응(Hydrosilylation)에 의해 이루어진다[9]. 최적의 가교조건을 확보하기 위해 주재와 경화제를 각각 5:1, 7:1, 8:1, 10:1, 15:1, 20:1, 25:1의 비율로 헥산(n-hexane)에 녹여 만든 제막용액을 테프론 틀에

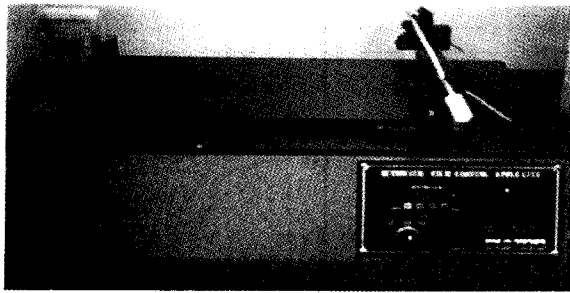


Fig. 2. Film coating apparatus.

부어 상온에서 12시간 동안 건조한 후, 완전한 가교반응(cross-linking)을 위해 110°C 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다[10]. PDMS막의 제조는 주재/경화제의 비율을 10:1로 하여 수행하였고 이렇게 용매증발법을 이용하여 제조된 PDMS단일막의 두께는 30, 80, 100 μm이었다. 복합막은 기계적강도가 우수하고 선택층인 PDMS막을 통과한 기체의 흐름에 저항이 적고 높은 투과도를 가지고 있는 다공성막인 Polysulfone을 지지체로 사용하여 제조하였다. 다공성 지지체 위에 균일한 두께의 PDMS막을 결합없이 도포하기 위하여 막 캐스팅 장비를 이용하였고 Fig. 2에 나타내었다.

2.2. 막의 두께 측정 및 팽윤 실험

막의 두께는 Kett Electric Laboratory사의 Model LZ-200W Dual-Type Wireless Coating Thickness Tester로 측정하였다

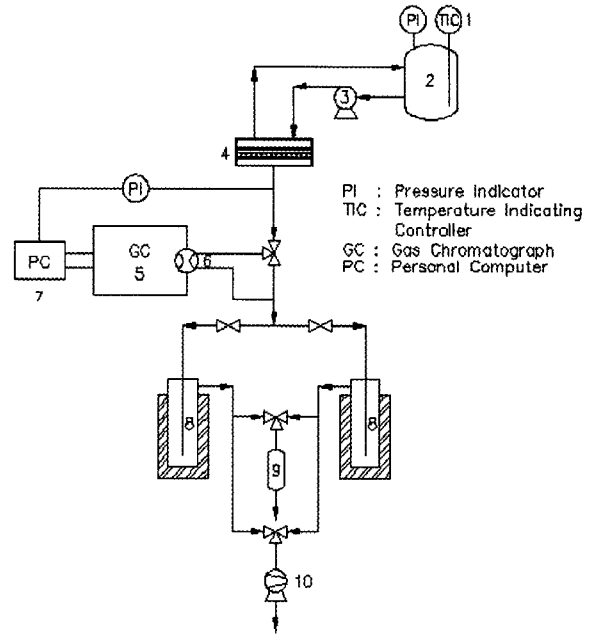
막의 팽윤실험은 주재-경화제의 비율이 각각 다른 PDMS막을 대상으로 일정 온도로 유지되는 항온조에 진공오븐에서 건조시킨 막을 헥산에 48시간 이상 침지시킨 후 평형 상태에 도달할 때까지 팽윤시킨 다음, 팽윤된 막을 재빨리 여과지로 닦아 내고 막의 건조전의 무게와 팽윤후의 무게를 측정하였다. 측정 오차를 작게 하기 위해 5회 측정한 평균치를 이용하였다. 식 (1)으로 팽윤도(Degree of Swelling)를 구하였다[11].

$$\text{팽윤도(Degree of Swelling)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_{dry} , W_{wet} 는 각각 건조된 막의 무게와 헥산 속에 팽윤된 막의 무게이다.

2.3. 투과증발 실험

바이오부탄올 농축에 사용된 투과증발장치의 개략도



1. temperature indicating controller 2. feed tank
 3. feed pump 4. membrane cell
 5. gas chromatograph 6. gas sampling valve
 7. personal computer 8. cold trap
 9. vent to atmosphere 10. vacuum pump

Fig. 3. Schematic representation of pervaporation apparatus.

를 Fig. 3에 나타냈다. PDMS막을 셀안에 장착한 다음 다양한 조업온도로 공급측에는 부탄올 0.5~7.0 wt% 수용액 2.5 L를 펌프로 순환시키며 막과 접촉하게 한 다음 투과측에는 진공을 걸어 투과증발 실험을 수행하였다. 용액의 순환속도는 2 mL/s로 고정하였고 원액과 접촉하는 막의 유효면적은 14.51 cm²이었고 막의 두께는 각각 1, 4, 30, 80, 100 μm이었다. 이 때 투과되는 쪽의 압력이 1~2 torr 이하로 유지되게 충분히 진공을 걸어주었다. 투과압력이 정상상태에 도달한 후 투과된 증기를 액체질소가 장착된 유리트랩에 의해 응축시켜 수집하였고 무게를 측정하였다. 투과성분의 농도 분석은 Porapak QS 컬럼이 장착된 gas chromatograph (GC, 영린 600D)를 이용하여 분석하였고, 사용된 detector는 TCD이었고 carrier gas는 헬륨을 사용하였다. 투과성분식 (3)과 (4)를 이용하여 투과도와 투과선택도를 계산하였다.

$$\text{투과도(permeation flux, kg/m}^2\text{h)} = Q/(AT) \quad (3)$$

여기서 Q는 정상상태에 도달한 후 투과된 양을 나타내고 A와 T는 각각 유효 막면적과 분리시간을 나타낸다.

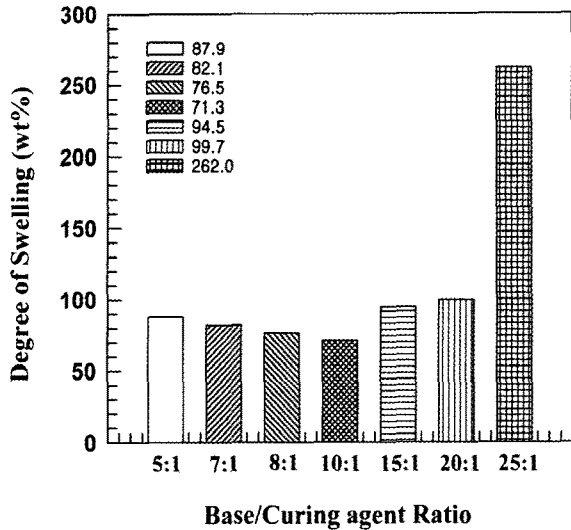


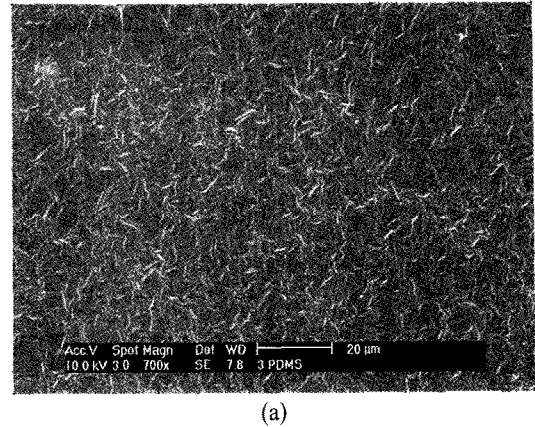
Fig. 4. Degree of swelling of cross-linked PDMS membranes with different base/curing agent ratio.

$$\text{투과선택도(permeation selectivity)} = \frac{Y_{BuOH} / Y_{Water}}{X_{BuOH} / X_{Water}} \quad (4)$$

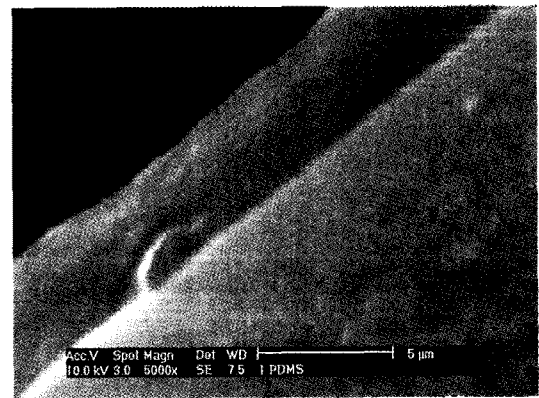
여기서, Y_{BuOH} 와 Y_{water} 는 각각 투과된 부탄올과 물의 무게분율을 나타내며, X_{BuOH} 와 X_{water} 는 각각 원액의 부탄올과 물의 무게분율을 나타낸다.

3. 결과 및 토론

주재와 경화제의 가장 적절한 화학적 당량비를 갖는 투과증발막을 제조하기 위하여 PDMS단일막의 팽윤도 측정 실험을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 주재와 경화제를 5:1, 7:1, 8:1, 10:1, 15:1, 20:1, 25:1의 비율로 달리하여 제조된 PDMS단일막들의 팽윤도를 측정 한 결과 주재와 경화제의 비율이 10:1일 때 팽윤도가 가장 낮은 결과를 보였다. 상대적으로 화학적 결합이 헐거운 25:1에 비해 10:1의 경우 PDMS 사슬간의 작용하는 힘이 견고하고 네트워크 구조가 잘 형성되어 가교 밀도가 높아 유기용매에 대한 기계적 강도 및 내구성이 가장 우수함을 예상할 수 있었다. 따라서 PDMS막의 제조는 주재/경화제의 비율을 10:1로 하여 제조된 PDMS 단일막의 두께는 30, 80, 100 μm 이었다. 복합막은 다공성막인 Polysulfone을 지지체로 사용하여 제조하였다. 다공성 지지체 위에 균일한 두께의 PDMS막을 결합없이 도포하기 위하여 막 캐스팅 장비를 이용하였다. 정



(a)



(b)

Fig. 5. SEM images of PDMS composite membranes : (a) surface ($\times 700$), (b) cross-section ($\times 500$).

확한 복합막의 두께와 막 표면의 가교된 정도를 알아보기 위하여 PDMS 복합막의 표면과 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. SEM image로 막 표면에서 충분한 가교가 일어났음을 확인할 수 있었고 PDMS 복합막의 원하는 코팅층의 두께를 확인할 수 있었고 이렇게 제조되어진 PDMS 복합막의 활성층의 두께는 1, 4 μm 이었다. 다공성 지지체인 polysulfone표면의 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Polysulfone의 경우 기공층의 지지체와 부직포의 두께는 각각 140, 25 μm 이었고, 기공층의 지름은 15 μm 이었다.

조업온도를 20, 30, 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 각각 달리하여 공급 부탄올 수용액(1, 3, 5 wt%)과 막두께 100 μm 의 PDMS 단일막을 대상으로 투과증발실험을 수행한 결과를 Figs. 7~9에 나타내었다. 그래프에서 보이는 바와 같이 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 포집된 부탄올 농도는 17.9~57.5%, 선택도는 21.6~25.7, 투과도는 0.04~0.08 $\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$ 이었고 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 포집된 부탄올 농도는 20.2~64.1%, 선택도는 25.1~

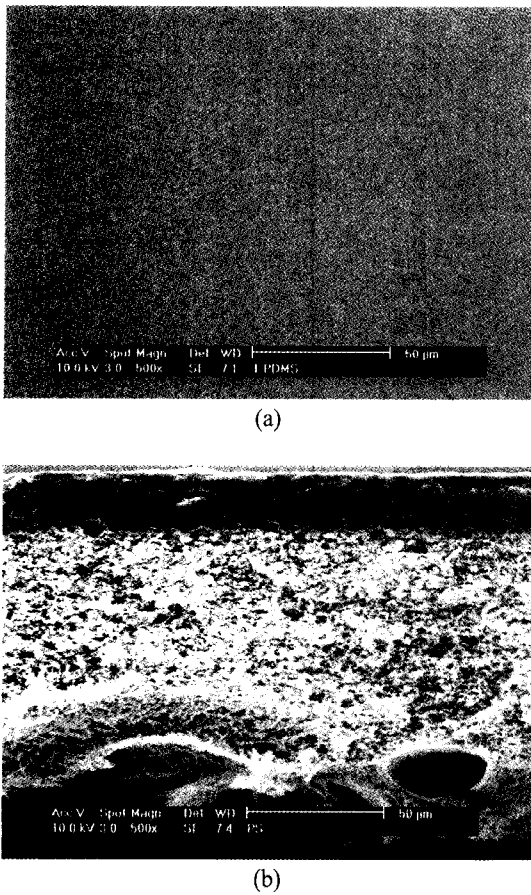


Fig 6. SEM images of polysulfone substrate : (a) surface ($\times 500$), (b) cross-section ($\times 500$).

34.0, 투과도는 $0.11 \sim 0.18 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 로, 40°C 에서 포집된 부탄올 농도는 29.3~70.4%, 선택도는 41.1~45.2, 투과도는 $0.15 \sim 0.19 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 로 모두 부탄올에 대한 선택성을 보였다. 이러한 부탄올 선택성을 해석하기 위해 PDMS막과 여러 알코올간의 용해도 상수를 Table 1에 나타내었다. 소수성 고분자인 PDMS막은 친수성인 물에 비하여 상대적으로 소수성인 부탄올에 용해도 상수의 차이가 적은 것을 알 수 있으며 이로 보아 부탄올을 물보다 잘 용해시킴을 예측할 수 있으며 이러한 결과와 자유부피가 아주 큰 PDMS소재의 낮은 확산저항으로 인해 부탄올에 아주 선택적이었음을 예측할 수 있었다. 조업온도가 20°C 에서 30°C 로 온도가 증가함에 따라 포집된 부탄올의 농도, 선택도 그리고 투과도가 모두 증가하는 경향을 보였다. 조업온도가 30°C 에서 40°C 증가할수록 역시 마찬가지로 투과된 부탄올의 농도, 선택도 투과량이 모두 증가하는 경향을 보였다. 이는 온도가 증가하면서 소수성이면서 고무상 고분자인 PDMS막의 자유부피(free volume)가 더욱 늘어났기 때문으로

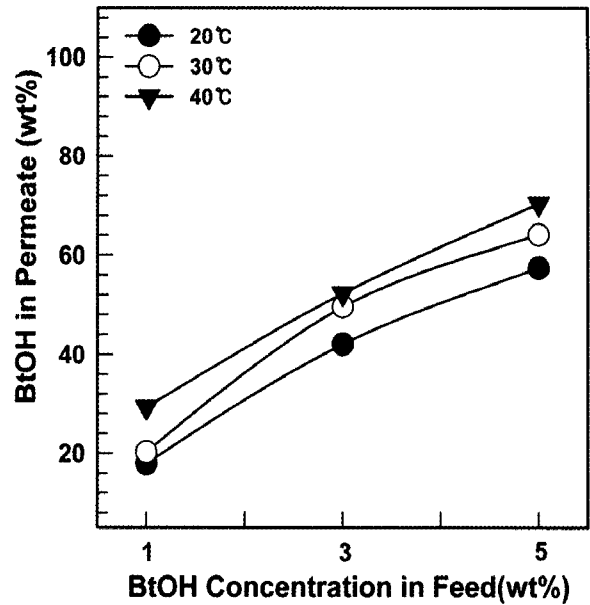


Fig. 7. Effect of different operating temperature on BtOH in permeate with PDMS membrane for aq. BtOH.

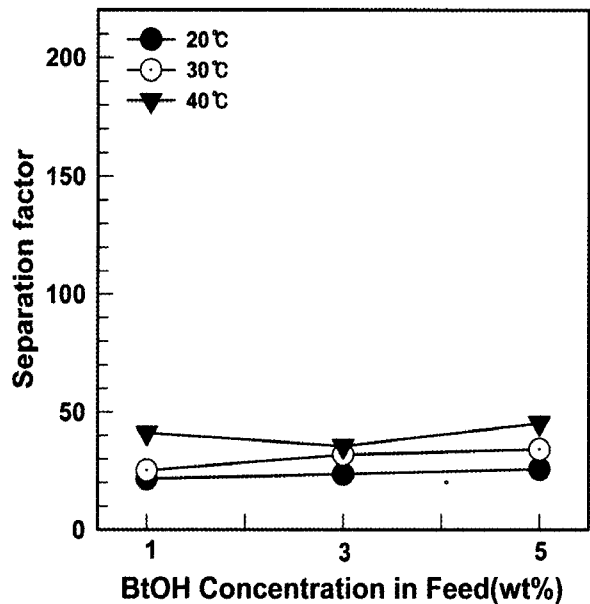


Fig. 8. Effect of different operating temperature on separation factor with PDMS membrane for aq. BtOH.

보인다.

막의 두께를 각각 1, 4, 30, 80, 100 μm 로 달리하여 부탄올 수용액[1, 3, 5 wt%]을 대상으로 투과증발실험을 수행한 결과를 Figs. 10~12에 나타내었다. 80 μm PDMS단일막의 경우 포집된 부탄올의 농도는 17.5~56.7%, 선택도는 21.1~24.9, 투과도는 $0.07 \sim 0.09 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 이었고 100 μm PDMS단일막의 경우 포집된 부탄올의 농도는 20.2~64.1%, 선택도는 25.1~34.0, 투과도

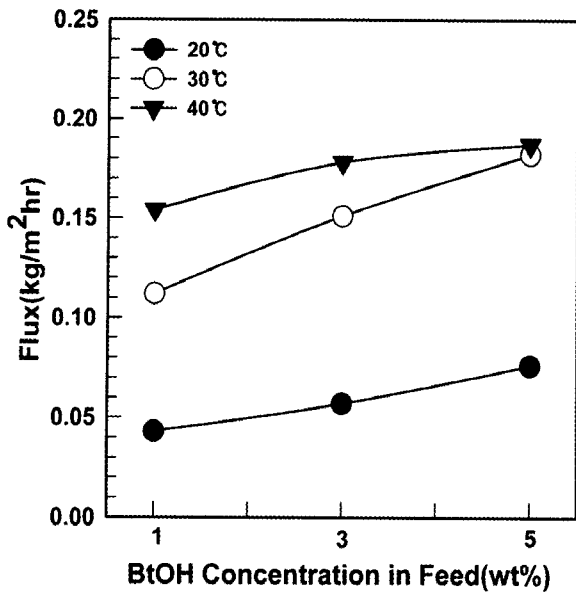


Fig. 9. Effect of different operating temperature on flux with PDMS membrane for aq. BtOH.

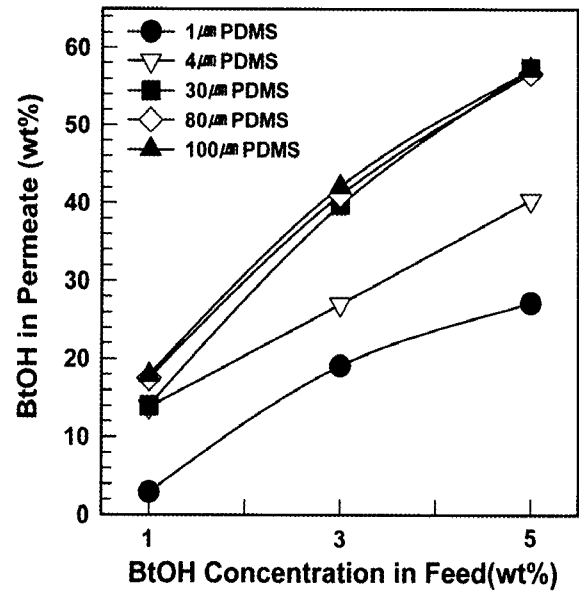


Fig. 10. Effect of different membrane thickness on BtOH in permeate with PDMS membrane for aq. BtOH.

Table 1. Solubility Parameters of Various Components

Component	δ_d	δ_p	δ_h	δ
PDMS	7.8	0.05	2.3	8.1
Butanol	7.8	2.8	7.7	11
water	12.2	22.8	40.4	48.4

δ : Solubility parameter

δ_d : Contribution of dispersion force to the solubility parameter

δ_p : Contribution of polar force to the solubility parameter

δ_h : Contribution of hydrogen bonding to the Solubility parameter

는 0.11~0.18 kg/m²hr으로 아주 우수한 결과를 보였다. 그러나 막두께 1 μm의 PDMS 복합막의 경우 포집된 부탄올 농도는 2.9~27.2%, 선택도 2.92~7.10, 투과도 0.45~0.63 kg/m²hr이었고 4 μm PDMS 복합막의 경우 포집 부탄올의 농도는 13.8~40.4%, 선택도는 12.0~15.9, 투과도는 0.47~0.57 kg/m²hr이었다. PDMS 복합막의 경우 활성층의 막두께가 100 μm에서 1 μm로 두꺼워짐에 따라 포집된 부탄올의 농도, 선택도는 각각 감소하였지만 투과도는 증가하는 경향을 보였다. 이는 소수성인 PDMS막의 두께가 감소함에 따라 투과저항이 작아지면서 부탄올 수용액의 투과도는 증가했고 특히 원액에서의 농도가 낮은 부탄올이 물에 비하여 막의 표면에서 농도가 감소하는 농도분극현상이 발생하여 용해되는데 시간이 걸리기 때문에 포집된 부탄올의 농도

와 그에 따른 선택도는 감소하는 것으로 해석되었다.

공급부탄올의 농도가 1에서 5 wt%로 높아질수록 소수성막 표면 및 내부에 소수성 부탄올의 분포가 많아지고 그에 따른 용해 및 가소화현상으로 확산이 잘 이루어지며 이에 따라 투과도 및 부탄올의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 선택도는 전체적으로 조금 감소하는 경향을 보였는데 이러한 현상은 원액의 농도가 낮은 경우 원액의 농도의 변화가 선택도에 수치상 크게 반영되는 결과를 보이기 때문으로 생각된다.

PDMS 복합막을 대상으로 투과증발법에 의하여 실제 균주가 생산한 1~2%의 저농도 부탄올을 고농축시키기 위한 최적의 막두께를 예상해볼 때, Fig. 11에 나와 있는 것처럼 표준부탄올 수용액 농도 1%에서 PDMS 복합막 활성층의 두께가 4 μm이었을 때 선택도가 15.9로 활성층의 두께가 1 μm인 PDMS 복합막의 선택도 2.9와 비교해볼 때 5배 이상 높았고 30 μm PDMS 단일막의 선택도 16.2와 비슷한 값을 가졌다. 또한 Fig. 12에 나와 있는 것처럼 표준부탄올 수용액 농도 1%에서 PDMS 복합막 활성층의 두께가 4 μm이었을 때 투과도가 0.47 kg/m²hr로 활성층의 두께가 1 μm인 PDMS 복합막의 투과도와 비교하여 볼 때 0.45 kg/m²hr로 비슷한 값을 가졌으며 30 μm PDMS 단일막의 투과도 0.12 kg/m²hr에 3배 이상 높은 점으로 볼 때 PDMS 복합막 활성층의 두께가 4 μm이었을 때 실제 발효액에 대한 최적의 막두께로 예상해 볼 수 있었다.

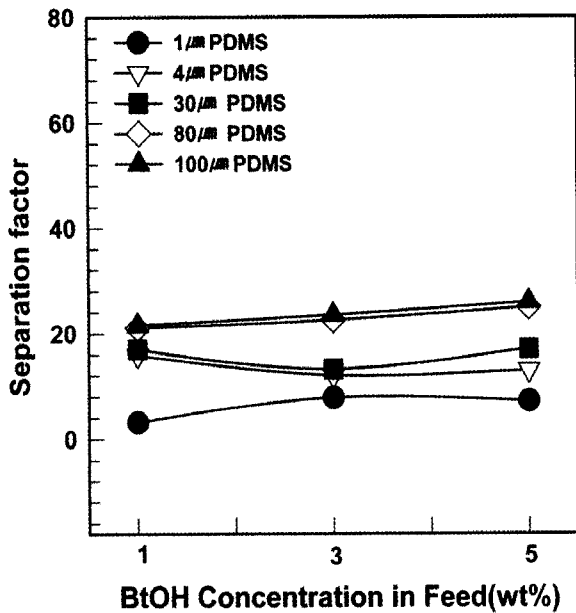


Fig. 11. Effect of different membrane thickness on separation factor with PDMS membrane for aq. BtOH.

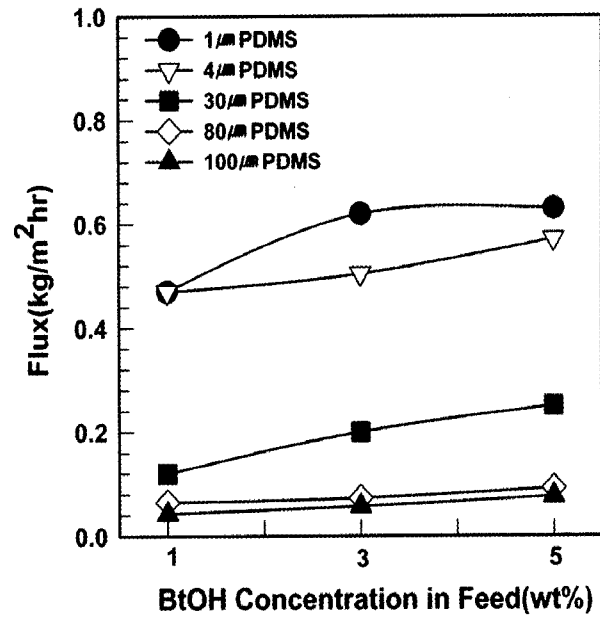


Fig. 12. Effect of different membrane thickness on flux with PDMS membrane for aq. BtOH.

4. 결 론

본 연구는 소수성 고분자인 polydimethylsiloxane (PDMS)막을 이용하여 바이오부탄올 수용액의 분리 특성을 투과증발법을 통해 알아보았다. 최적의 투과증발막을 선별하기 위하여 PDMS 단일막들의 팽윤도를 측정하였고 그 결과 고분자 사슬간의 가교밀도가 높고 내구성이 우수한 주재와 경화제의 무게비율이 10:1인 투과증발막을 제조하였다. 조업온도를 20, 30, 40°C로 각각 달리하여 공급 부탄올 수용액과 막두께 100 μm의 PDMS 단일막을 대상으로 투과증발실험을 수행하였다. 그 결과 소수성 PDMS막 표면에 대한 소수성 부탄올의 용해 및 확산 상수의 증가성이 물보다 상대적으로 커서 선택도는 증가했고 이에 따른 포집된 부탄올 농도 역시 상승한 것을 확인하였다. 온도가 증가하면서 가교 고분자인 PDMS막의 자유부피(free volume)가 늘어남에 따라 투과도는 증가하였다. 막의 두께를 각기 달리하여 부탄올 수용액을 대상으로 투과증발실험을 수행하였다. 그 결과 소수성 PDMS막의 두께가 감소하면서 부탄올 수용액의 투과도는 증가했고 포집된 부탄올의 농도와 그에 따른 선택도는 감소하였다. 이러한 결과는 농도가 낮은 부탄올이 물에 비하여 막표면에서 농도분극현상으로 용해도가 물에 비해 저하되면서 일어나는 현상으로 해석되었다. 공급부탄올의 농도가 1 wt%에서 5 wt%로

높아질수록 소수성막 표면에 소수성 부탄올의 분포가 많아지면서 투과도 및 부탄올의 농도가 증가하는 경향을 보였으며 막두께가 얇아질수록 투과도는 높아지며 선택도는 감소하는 경향을 보였다. 실제 균주에 의해 생산된 저농도 부탄올을 고농축 시키기 위한 최적의 막두께를 예상한 결과 PDMS복합막 활성층의 두께가 4 μm 이었을 때 다른 단일 및 복합막에 비하여 선택도와 투과도에서 매우 우수하고 효율적인 성능을 보였다.

감 사

본 연구는 에너지 관리 공단의 융복합 과제 <차세대 연료>와 GS칼텍스(주)의 지원 아래 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. G. W. Festel, "Biofuels - Economic Aspects", *Chemical Engineering & Technology.*, **31**, 715 (2008).
2. P. Durre, "BioButanol : An attractive biofuel", *Bio-technology Journal.*, **2**, 1525 (2007).
3. P. Rogers and N. Palossari, "Clostridium acetoButylicum mutants that produce Butyraldehyde and altered quantities of solvents", *Appl. and Environ.*

- Microbiol.*, **53**, 2761 (1987).
4. K. Ounine, H. Petidemange, G. Raval, and R. Gay, "Regulation and Butanol inhibition of D-xylose and D-glucose uptake in *Clostridium acetobutylicum*", *Appl. and Environ. Microbiol.*, **49**, 874 (1985).
 5. N. Qureshi, H. P. Blaschek *et al.*, "Butanol recovery from model solution/fermentation broth by pervaporation: evaluation of membrane performance", *Biomass & Bioenergy.*, **17**, 175 (1999).
 6. W. J. Groot, R. G. van der Lans *et al.*, "Technologies for butanol recovery integrated with fermentations", *Process Biochemistry.*, **27**, 61 (1992).
 7. D. Roizard, Clement, R. Lochon, and P. Synthesis, "Characterization and transport properties of a new siloxane-phosphazene copolymer. Extraction of n-Butanol from water by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **113**, 151 (1996).
 8. M. M. Meagher *et al.*, "Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **192**, 231 (2001).
 9. D. J. Campbell, K. J. Beckman, C. E. Calderon, and P. W. Doolan, R. M. Ottosen, and G. C. Lisensky, "Replication and compression of Bulk and surface structures with polydimethylsiloxane elastomer", *J. Chem. Educ.*, **76**, 537 (1996).
 10. 김정훈, 이수복, 신호진, 최승학, 박인준, 노재성, 강득주, "실록산계 고분자 막을 통한 올레핀/질소 기체 투과 거동", *멤브레인*, **13(4)**, 246 (2003).
 11. C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, and J. M. Lee, "Vapor permeations of a series of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane", *J. Membr. Sci.*, **198**, 129 (2002).