

관형 PDMS/세라믹 복합막을 이용한 수용액상에서의 잔류페놀에 대한 투과증발 특성

홍연기 · 김용운 · 홍원희[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 12월 28일 접수, 1999년 5월 6일 채택)

Pervaporation Characteristics of Removal of Trace Phenol in Aqueous Phenol Solution Using Tubular Type PDMS/Ceramic Composite Membrane

Yeon Ki Hong, Yong Woon Kim and Won Hi Hong[†]

Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 28 December 1998; accepted 6 May 1999)

요 약

적절한 선택도를 유지하면서 투과도를 향상시키기 위해 기존의 실리콘(PDMS)막을 세라믹 지지체에 코팅한 복합막을 사용하여 페놀 수용액에 대한 투과증발 실험을 수행하였다. 수용액에서의 잔류 페놀에 대한 투과증발 실험에서 페놀의 선택도는 공급액에서의 페놀의 농도에 따라 감소했으며 투과량은 증가하였다. 또한 선택도는 조업온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상들은 공급액이 가지는 투과도의 차이와 수축에 따르는 막의 가소화 그리고 지지체 세공에서의 물의 모세관 응축으로서 설명이 가능하다.

Abstract - PDMS(Polydimethylsiloxane)/ceramic composite membrane was used in pervaporation process in order to enhance the flux with maintaining proper selectivity. In pervaporation of trace phenol from aqueous phenol solution, selectivities of phenol decreased and fluxes increased with concentration of phenol in feed mixtures. And selectivities of phenol increased with operating temperature. This phenomenon could be explained by coupling of each components, plasticization of PDMS membrane, and capillary condensation of water in ceramic pores.

Key words: Composite Membrane, Pervaporation, Selectivity, Coupling, Plasticization, Capillary Condensation

1. 서 론

PDMS막은 유기물에 대한 선택도가 높은 전형적인 고분자막이다. 그러나 PDMS는 제막특성이 비교적 좋지 않다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 가교된 PDMS막을 사용하거나 우수한 제막특성을 가지는 기(group)를 도입하거나 다공성 고분자 지지체를 이용한 복합막을 만들어 사용하고 있다[1-4].

일반적으로 복합막은 다공성 지지체 상에 얇은 고밀도 고분자층이 코팅되어 있는 형태를 지닌다. 따라서 고분자막이 가지는 선택도를 유지하면서 고밀도 고분자층의 두께를 얇게 할 수 있기 때문에 투과도를 향상시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 기존에 지지체로 사용되는 정밀여과, 한외여과용 고분자막과는 달리 본 연구에서는 무기질 재료인 세라믹을 지지체로 사용하였다. 무기질재료는 고분자재료에 비해서 열적 화학적 안정성이 뛰어나며 세공의 크기 및 분포를 일정하게 할 수 있다는 장점이 있다[5]. 아울러 막의 사용된 지지체를 다시 재사용할 수 있다는 장점도 가지고 있다[6].

1-1. 투과증발 특성에 대한 조업변수의 영향

PDMS/세라믹 복합막을 이용한 투과증발 특성에 영향을 미칠 수 있는 조업변수로서는 공급액의 조성, 조업온도, 막하부에 걸리는 압력, 공급액의 유속 등이 있다. 본 연구에서는 투과증발특성에 대한 공급액의 조성과 조업온도의 영향을 고찰하였다.

공급액의 조성은 투과물의 선택도와 투과도에 영향을 미치는 중요한 조업변수 중의 하나이다. 일반적으로 분리하고자 하는 물질의 선택도는 공급액에서 그 물질의 조성이 감소함에 따라 증가하고 투과도는 감소하게 된다. 이성분계 공급액의 경우에 한 성분이 다른 성분보다 고분자막과 강하게 결합될 경우 이러한 성분의 분극은 막의 가소화를 촉진시킨다. 또한 가소화에 따른 고분자 사슬 사이의 자유부피의 증가는 투과물의 투과를 용이하게 한다. 그러므로 두 성분의 투과도는 막으로의 수축에 따른 막의 가소화 정도에 비례하게 된다.

그러나 묽은 수용액의 투과증발에 대해서는 위와는 다른 투과증발 특성을 보인다. Ji 등은 유기물의 투과량은 공급액의 농도에 대해서 거의 선형적으로 증가하는 반면 물의 투과량은 거의 일정한 값을 가지는 것으로 보고하였다. 이는 묽은 수용액에서 유기물의 막으로의 수축과정이 헨리의 법칙을 따르는 것을 의미한다. 탄화수소나 염소화합물과 같은 비극성 유기물질을 가지는 묽은 수용액에서 탄성체(elastomer) 막의 팽윤정도는 작다. 그러므로 이에 따른 투과량과 수축은 농도에 선형적으로 변하게 되는 것이다[7].

[†]E-mail : hongwh@cais.kaist.ac.kr

일반적으로 투과증발의 투과량은 조업온도에 따라 증가하지만 선택도는 감소하는 것으로 알려져 있다. 높은 조업온도에서는 막으로의 수확량의 증가와 투과도의 증가가 이루어지게 되어 높은 투과량을 보이게 된다. 그러나 선택도에 대한 조업온도의 영향은 이와 같은 간단한 관계를 따르지 않게 된다. 소수성의 단일한 막을 사용하였을 경우 우선 두 가지의 원인을 들 수 있다.

첫 번째로 물의 확산도가 유기물의 확산도보다 높다는 것이다. 왜냐하면 크기가 작은 분자의 확산도가 크기가 큰 분자의 확산도보다 높기 때문이다. 따라서 낮은 온도의 영역에서는 고분자막이 유기물보다 물을 더 잘 투과시키게 된다.

두 번째로 조업 온도가 증가할수록 막의 팽윤과 고분자 사슬의 유연성이 증가한다는 것이다. 그 결과 유기물 분자의 투과가 더 촉진되며 유기물에 대한 선택도는 온도에 따라 증가하게 된다. 조업온도가 일정정도 이상 상승하게 되면 고분자막의 매트릭스가 더 느슨한 그물구조를 갖게 되므로 선택도는 다시 떨어지게 된다[8]. 이러한 경향은 Hoshi 등도 같은 연구결과를 보고하였다[9].

그러나 복합막의 경우 코팅된 고분자막에 대한 영향 뿐 아니라 지지체가 투과증발 특성에 미치는 영향에 대해서도 고려를 해야 한다 [10-12].

1-2. 투과증발 특성에 대한 지지체의 영향 및 모세관 응축

단일한 고분자막을 이용한 투과증발의 경우 선택도는 용액-확산모델에 의해서 공급액에서 막으로의 수확단계가 선택도를 결정하는 유효속단계로 알려져 있다. 그러나 최근 복합막에 대해서 지지체에서의 확산단계 또한 선택도를 결정하는데 중요한 단계로서 고려되고 있다. 선택도에 영향을 미칠 수 있는 지지체의 물성은 지지체의 친수성/소수성의 여부, 지지체 세공의 크기, 세공 크기의 분포 등이 있다. 이러한 지지체의 물성과 투과증발되는 투과물과의 상호작용은 모세관 응축으로서 설명할 수 있다[13].

모세관 응축은 지지체 내부에 존재하는 세공의 벽과 투과물 사이의 인력이 강할 때, 열역학적인 포화상태가 되기 전에도 응축이 일어나게 되는 현상이며 일반적으로 모세관 응축은 투과물의 크기보다는 투과물의 화학적 특성에 대해서 많은 영향을 받게 된다. 모세관 응축에 영향을 줄 수 있는 인자는 켈빈의 식에 의해 표현된다[14].

$$\frac{\rho RT}{M} \ln \frac{P_i}{P_o} = - \frac{2\sigma \cos \delta}{r} \quad (1)$$

여기에서 P_o 는 평판면에서의 액체의 증기압, P_i 는 세공에서의 액체의 증기압, σ 는 액체의 표면장력, ρ 는 세공에서 응축물의 밀도, r 은 세공의 지름, 그리고 T 는 조업온도이다. 액체혼합물과 다공성 지지체의 친화력은 접촉각(δ)을 측정함으로써 얻어진다. 이때 다공성 지지체와 투과물사이의 친화력이 커질수록 $\cos \delta$ 가 1에 가까워지게 된다.

식 (1)의 우변을 모세관 압력이라고 하며 그 크기는 액체혼합물의 표면장력 및 접촉각에 비례하지만 세공의 크기에 반비례하게 된다. 또한 표면장력은 조업온도를 상승시킬수록 감소하며 액체혼합물에서 물의 조성이 낮아질수록 감소하게 된다. 물의 조성에 따른 영향은 재료가 친수성일 때 해당한다. 그러므로 모세관 압력은 조업온도가 증가할수록 작아지게 되고 공급액에서의 물의 조성이 낮을수록 커지게 된다.

일반적으로 투과부의 압력이 모세관압력보다 커지게 되면 지지체 세공에서 모세관 응축이 일어나게 되며 모세관응축이 일어난 부분은 투과증발에 기여하지 못하고 단지 액체혼합물의 증발만을 일으키게 된다. 그러나 조업온도가 증가함에 따라서 모세관 압력이 감소하게 되므로 본 연구에서 사용된 PDMS/세라믹 복합막의 경우 페놀의 선택도는 조업온도에 따라 증가하게 된다.

이미 PDMS/세라믹 복합막을 이용한 이소프로판올 수용액의 투과증발 특성에 대해서 위의 식을 이용한 해석이 보고되었다[15].

만일 세공의 크기가 너무 작다면 막의 친수성과 압력손실에 따른 세공내에서의 모세관 응축이 일어날 수 있을 것이다. 반면 지지체의 세공이 너무 크다면 지지체에 고밀도 고분자막을 코팅시키기 어렵게 된다. 또한 지지체 표면의 공극률이 클수록 지지체에서의 모세관 응축은 줄어들게 된다. 그리고 지지체의 두께가 지지체에 코팅된 고분자막에 비해서 두껍기 때문에 투과물이 지지체를 지날 때 받게 되는 물질전달 저항에 영향을 줄 수 있게 된다. Jonsson 등은 막의 세공보다 더 작은 용질의 한외여과에 대해서 세공내에서 용질의 응축에 따른 세공막힘과 모세관 응축으로 인한 투과량의 급격한 감소에 대해서 보고하였다[16]. 최근에는 Bode와 Hoempler가 PVA와 PAN지지체의 복합막에 대하여 지지체 사이에 걸리는 압력강하를 측정함으로써 지지체의 영향을 고찰하였다[10].

2. 실험

본 실험에서의 공급액은 페놀 수용액이며, 페놀은 Aldrich사에서 순도가 표시된 제품으로 더 이상의 처리없이 사용하였다. PDMS는 엘지-Dow에서 제조된 RTV-3140이다. RTV-3140의 경우 별도의 가교제를 사용하지 않고 상온 상압에서 가교시킬 수 있었다. 제조된 막의 두께는 25 μm 였다. 지지체는 γ -알루미나 재질의 세라믹 막을 사용하였다. 세공의 평균지름은 수은기공측정장치(mercury porosimeter)를 사용하여 측정하였다. Fig. 1에서 보듯이 측정된 세공의 평균지름은 0.1 μm 이다.

막의 제조방법 및 투과증발 장치는 Y. K. Hong과 W. H. Hong의 방법을 따랐다[15]. 막하부의 압력은 7.1 mbar로 유지하였으며 투과물 및 공급액의 조성은 자외선 분광법을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 사용된 선택도(α)는 다음의 식으로 정의되어 있다.

$$\text{selectivity}(\alpha) = \frac{[w_{phenol}/(1-w_{phenol})]_P}{[w_{phenol}/(1-w_{phenol})]_F} \quad (2)$$

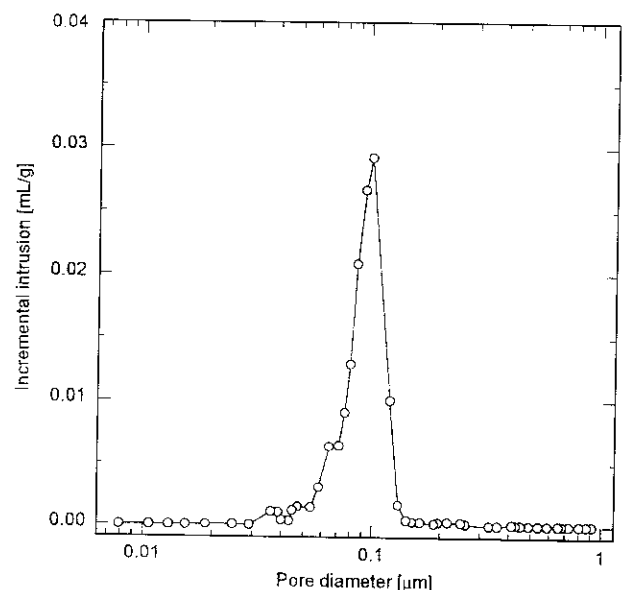


Fig. 1. Pore distribution of ceramic support measured by mercury porosimeter.

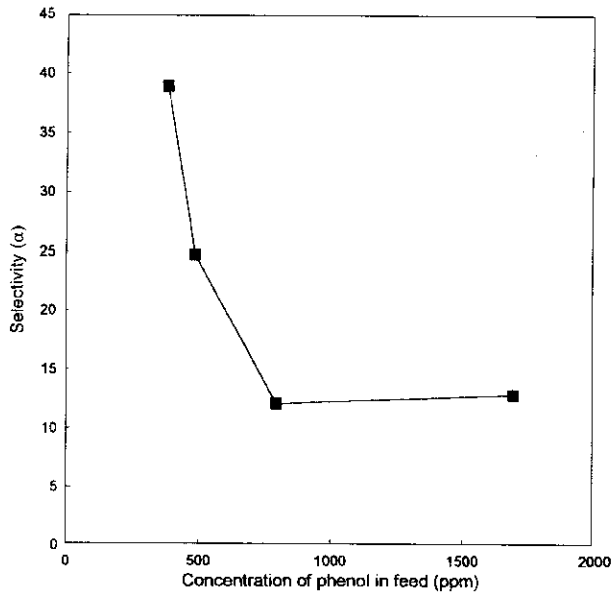


Fig. 2. Effect of feed composition on selectivities of phenol.

여기서 w_{phenol} 는 F(공급액)와 P(투과액)에서 페놀의 무게 분율이다.

3-1. 공급액의 조성에 따른 투과증발 특성

조성에 따른 페놀의 선택도를 Fig. 2에 나타내었다. 공급액에서의 페놀의 농도가 증가할수록 페놀에 대한 선택도는 감소하는 것으로 나타났다. 투과증발용 막의 분자구조는 투과량과 이성분분리에 큰 영향을 주게 되는데 이때 막과 친화력이 좋은 성분이 고분자막에 마치 가소화 물질(plasticizing agent)의 역할을 하게 된다[17]. 즉 친수성 막의 경우 물이 가소화 물질의 역할을 하게 되며 소수성 막의 경우에는 유기물이 가소화 물질의 역할을 하게 된다. 본 연구의 경우에는 페놀이 PDMS막에 대한 가소화 물질의 역할을 하게 되는데 페놀의 농도가 증가할수록 PDMS의 가소화 정도는 높아지게 된다. 이때 가소화로 인하여 증가된 자유부피는 페놀의 투과 뿐 아니라 페놀과 쌍을 이룬 물의 투과도 가능하게 한다. 페놀은 알칼과 마찬가지로 물과 수소결합의 형태로 쌍을 이루는 경우가 많다[18]. 페놀 수용액의 경우 페놀-물, 물-물, 페놀-페놀과 같은 형태의 분자쌍이 존재할 수 있게 되는데 묽은 페놀 수용액의 경우 대부분의 페놀은 물과 수소결합을 이룰 가능성이 높게 된다. 따라서 페놀의 농도증가에 따라 가소화된 막을 통해서 순수한 페놀 뿐만 아니라 페놀과 수소결합을 이루고 있는 물이 페놀과 같이 빠져나가기 때문에 선택도는 공급액의 농도에 따라 감소하게 된다.

물이 적은 공급액의 영역에서는 투과증발 특성들이 공급액의 막에 대한 용해도와 가소화 그리고 막에서의 투과물의 커플링으로서 설명된다. 일반적으로 분자의 크기가 커질수록 막에 대한 용해도는 증가하게 된다. 또한 본 연구에 사용된 PDMS막은 전형적인 소수성막이므로 유기물에 대한 용해도가 물에 대한 용해도보다 더 크다. 따라서 막 표면에 수착되는 유기물에 의해 막의 가소화정도가 커지게 된다. 막의 표면에 수착되는 물의 양이 적기 때문에 지지체로 전달되는 물의 양은 줄어들게 되며 지지체에서의 물의 응축도 줄어들게 된다. 그러므로 이 영역에서 지지체 세공에서 응축되는 물의 영향은 무시할 수 있게 되며 투과증발 특성은 오로지 고분자 층의 가소화 및 느슨해진 고분자 매트릭스의 구조로서 설명이 가능하게 된다.

본 연구에서 사용된 PDMS/세라믹 복합막의 경우 물의 조성이 큰 공급액에서는 투과증발 특성이 지지체 세공에서의 물의 모세관 응축 정도에 크게 영향을 받게 되고 반대로 물의 조성이 적은 공급액에서

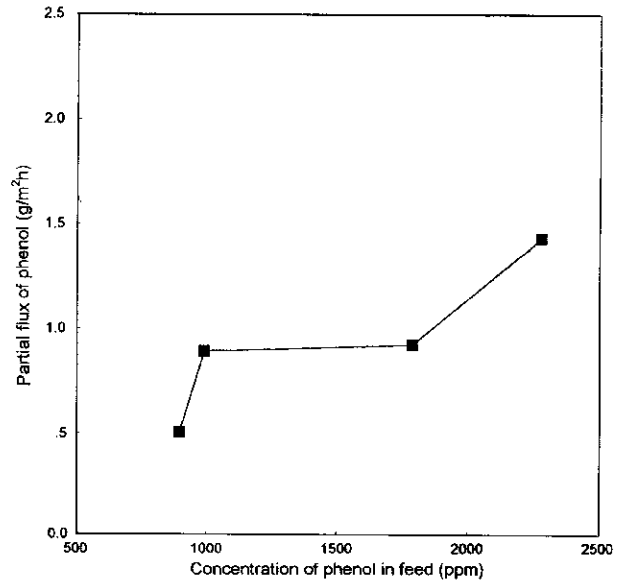


Fig. 3. Effect of feed composition on partial flux of phenol.

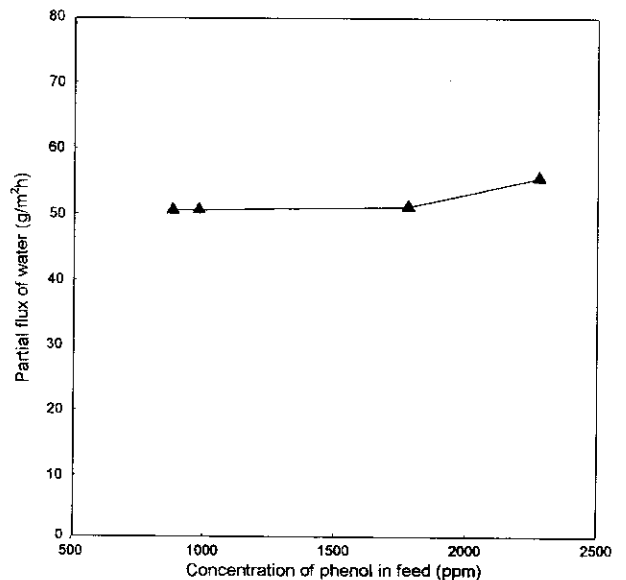


Fig. 4. Effect of feed composition on partial flux of water.

는 코팅된 막의 가소화가 투과증발의 특성에 미치는 영향이 크다[15].

Fig. 3과 4에서는 공급액의 조성에 따른 각 성분들의 투과량을 나타내었다. 공급액에서 페놀의 양이 증가할수록 페놀의 투과량은 증가하지만 물의 투과량은 상대적으로 일정하게 된다. 공급액에서의 페놀의 양이 증가함에 따라 막 표면에 수착되는 페놀의 양은 증가하게 되며 그에 따라 투과되는 페놀의 양은 증가하게 된다. 하지만 공급액의 대부분이 물로 구성되어 있기 때문에 막 표면에서의 물의 농도가 거의 일정하다고 볼 때 물의 투과량은 묽은 수용액의 경우 거의 일정하게 된다.

또한 Fig. 3과 4를 비교해 볼 때 막을 통과하는 투과량은 물의 경우가 페놀의 경우보다 크게 된다. 일반적인 경우 분자의 크기가 작을수록 확산도는 증가하게 된다. 따라서 물이 많은 공급액의 영역에서 그리고 조업온도가 낮은 경우에는 소수성막을 사용하더라도 물의 투과량이 유기물의 투과량보다 많게 된다.

3-2. 조업온도에 따른 투과증발 특성

일반적으로 매우 낮은 온도구간에 대해서 투과량과 투과도의 관계

는 아래의 식으로 표현할 수 있다.

$$J_i = Q_i A \frac{(\Delta C_i)}{l} \quad (3)$$

위식에서 A 는 막의 면적, l 은 막의 두께, ΔC_i 는 i 성분의 공급액부분과 투과액 부분의 농도차이다. 조업온도에 따른 투과도 Q 의 변화는 다음과 같은 아레니우스 형태의 식으로 나타낼 수 있다.

$$Q(T) = Q_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_Q}{RT}\right) \quad (4)$$

또한 투과도는 아래와 같이 확산도 D 와 용해도 S 의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$Q(T) = D(T) \cdot S(T) \quad (5)$$

위의 식을 통해서 조업온도에 따른 페놀과 물의 투과도의 변화를

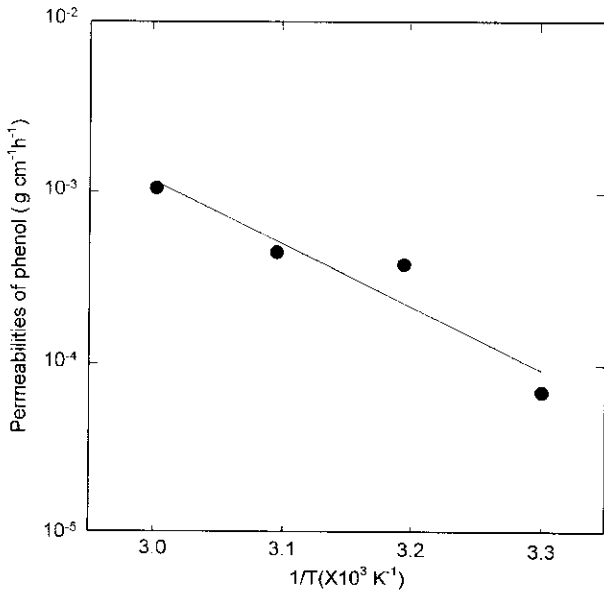


Fig. 5. Effect of operating temperature on permeabilities of phenol.

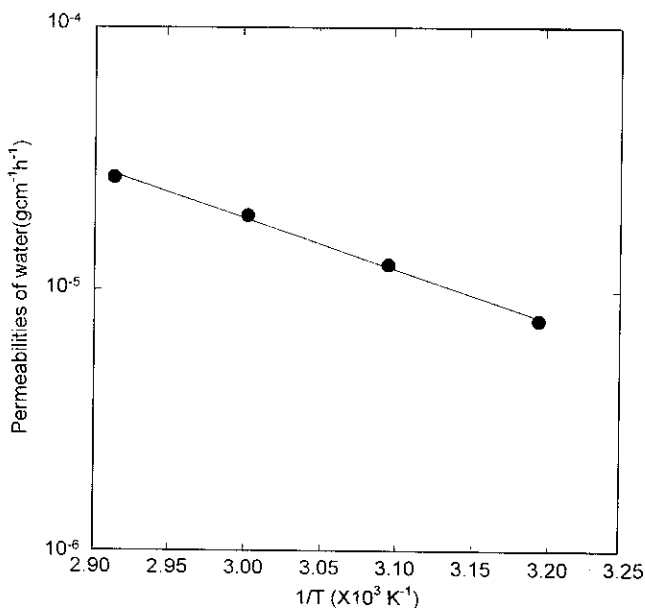


Fig. 6. Effect of operating temperature on permeabilities of water.

Fig. 5와 6에 나타내었다. 물의 확산도가 페놀에 비해서 상대적으로 높은 값을 가짐에도 불구하고 페놀의 투과도가 더 큰 값을 가지는 것을 알 수 있다. 일반적으로 투과도는 막의 두께와 막의 면적 그리고 구동력(driving force)에 상관없는 정규화 파라미터(normalized parameter)이다. 그러나 분리하고자 하는 물질사이의 인력이 강하거나 복합막에서 지지체와 투과물 사이의 인력이 생길 경우 투과도는 구동력에 반비례하게 된다[19]. 따라서 페놀의 투과도가 물의 투과도 보다 더 높은 것은 페놀의 구동력이 물의 구동력 보다 작기 때문이며 또한 페놀의 PDMS에 대한 용해도가 물에 비해서 높기 때문이다. 조업온도의 증가에 따른 각 성분의 투과도의 변화는 물에 비해서 페놀이 더 커지게 된다. 이는 막의 가소화와 고분자 사슬의 유연성이 온도에 따라서 증가하는 것 그리고 조업온도가 증가함에 따라 지지체 세공에서 응축되는 물의 양이 줄어들게 되어 페놀의 확산이 용이하게 되기 때문이다.

조업온도에 따른 선택도는 물이 많은 공급액의 영역과 물이 적은 공급액의 영역으로 나누어 설명할 수 있다.

물이 많은 공급액의 경우 선택도 및 투과량은 지지체에 의한 물의 모세관 응축과 물의 높은 투과도로 인한 페놀에 비해서 상대적으로 높은 물의 투과량으로서 설명이 가능하다. 즉 공급액에서 차지하는 물의 농도가 높은 경우 조업온도가 낮을 경우에는 지지체의 세공에서 투과되는 물의 응축이 잘 일어나게 된다. 이렇게 응축이 일어난 부분은 공급액을 선택적으로 투과증발시키지 못하고 단지 물의 증발(evaporation)만 일으키게 되어 선택도가 떨어진다. 그러나 조업온도가 상승되면 지지체 세공에서의 물의 응축이 줄어들게 되어 투과되는 유기물의 양이 증가하게 된다[10, 13, 15, 20]. 적은 양의 페놀 투과량의 증가가 이루어지더라도 분리하고자 하는 대상물질인 페놀이 미량으로 녹아 있는 수용액의 경우 미량의 페놀 투과량의 증가가 투과증발 공정 선택도에 미치는 영향은 크다. 따라서 페놀에 대한 막의 선택도는 온도에 따라서 증가하게 된다. 하지만 조업온도를 어느정도 이상 올리게 되면 지지체에 코팅된 고분자막의 매트릭스가 더욱 더 느슨해지게 되며 지지체에서의 물의 응축도 거의 없어지기 때문에 선택도는 거의 일정하거나 떨어지게 된다. Fig. 7에서는 조업온도에 따라 선택도가 증가함을 보여준다. Fig. 8에서는 같은 PDMS/세라믹 복합막을 사용하여 이소프로판올 수용액에 대한 투과증발 실험을 한 경우에 조업온도와 선택도에 대한 결과가 나타나 있다. 이소프로판올 수

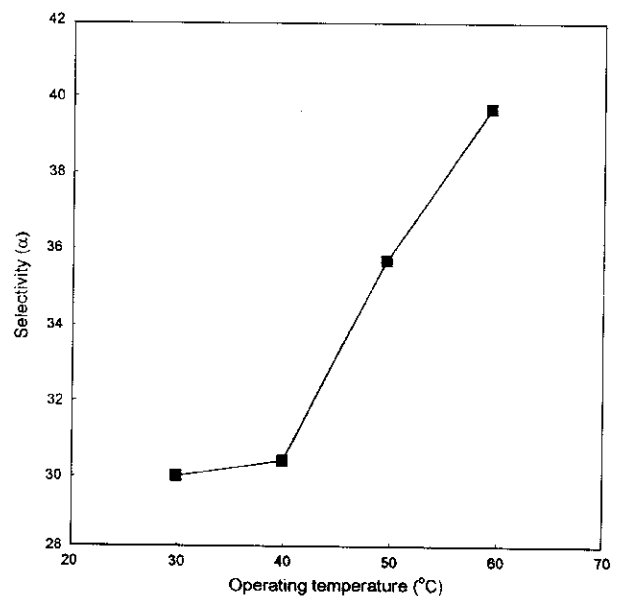


Fig. 7. Effect of operating temperature on selectivities of phenol.

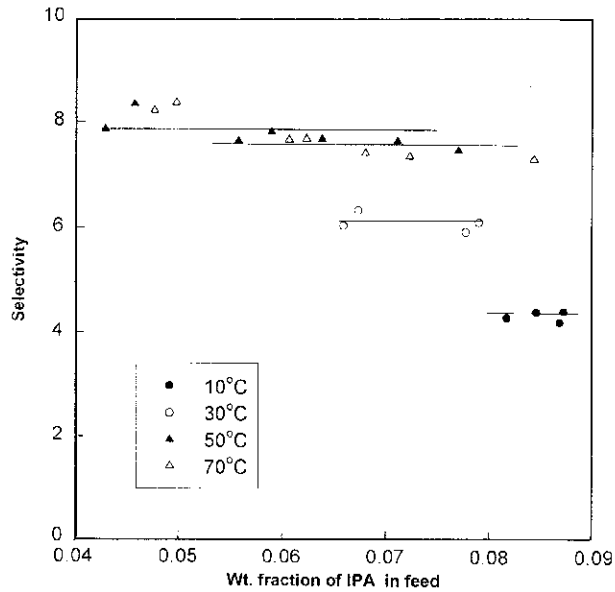


Fig. 8. Effect of operating temperature on selectivities of isopropanol.

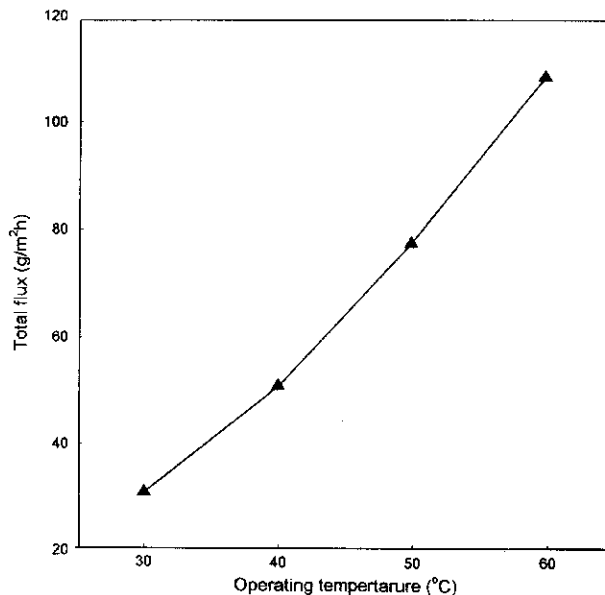


Fig. 9. Effect of operating temperature on total flux.

용액의 경우에도 물이 많은 공급액의 농도 영역에서는 조업온도에 따라 선택도가 증가하며 일정 온도 이상에서는 선택도가 일정해지는 경향을 나타내었다.

Fig. 9와 10에서는 조업온도에 따른 전체 투과량의 변화와 각 성분들의 투과량의 변화를 나타내었다. 투과량의 대부분은 물이고 조업온도에 따른 투과량의 증가는 물이 더 크다. 조업온도가 증가할수록 막에 수착된 페놀에 의한 가소화정도가 커지기 때문에 물의 투과가 용이하게 된다. 그러나 페놀 투과량의 증가가 적더라도 그 변화가 선택도에 미치는 영향은 물의 투과량의 변화가 선택도에 미치는 영향보다 크며 따라서 조업온도에 따라 선택도가 증가하게 되는 것이다.

4. 결 론

관형 PDMS/세라믹 복합막을 이용해서 페놀 수용액에 대한 투과증
화학공학 제37권 제5호 1999년 10월

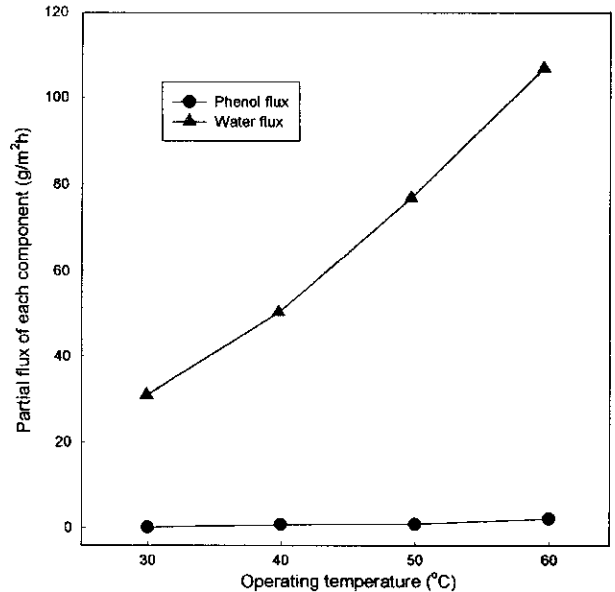


Fig. 10. Effect of operating temperature on partial fluxes of each component.

발 특성을 조사하였다.

페놀의 선택도는 500 ppm이하의 낮은 공급액의 조성에 대해서 약 30-40 정도의 값을 가졌다. 그리고 페놀의 선택도는 공급액에서의 페놀의 농도가 증가할수록 감소하였으며 투과량은 공급액에서의 페놀의 농도에 따라 증가하였다. 이러한 현상은 물과 페놀의 투과도 차이, 페놀에 의한 PDMS막의 가소화 및 투과물의 커플링, 그리고 지지체 세공에서 일어나는 물의 모세관 응축으로 설명할 수 있었다. 특히 본 연구에서와 같이 묽은 수용액의 경우 조업온도에 따른 투과증발의 특성은 지지체에서의 물의 모세관 응축으로 설명이 가능하다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원으로 연구를 수행하였습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Takegami, S., Yamada, H. and Tsujii, S.: *J. of Membr. Sci.*, **75**, 93 (1992).
2. Bai, J., Fouda, A. E., Matsuura, T. and Hazlett, J. D.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **48**, 999(1993).
3. Jia, M. D., Peinemann, K. V. and Behling, R. D.: *J. of Membr. Sci.*, **73**, 119(1992).
4. Gudernatsch, W., Menzel, Th. and Strathmann, H.: *J. of Membr. Sci.*, **61**, 19(1991).
5. Mulder, M.: "Principles of Membrane Technology," 2nd. eds, Kluwer Academic Publishers, Netherlands(1996).
6. Song, K. M. and Hong, W. H.: *J. of Membr. Sci.*, **123**, 27(1997).
7. Dutta, B. K., Ji, W. and Sikdar, S. K.: *Sep. and Purif. Methods*, **25**(2), 131(1996-1997).
8. Lai, J. Y., Li, S. H. and Lee, K. R.: *J. of Membr. Sci.*, **93**, 273(1994).
9. Hoshi, M., Kogure, M., Saitoh, T. and Nakagawa, T.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **65**, 469(1997).
10. Bode, E. and Hoempler, C.: *J. of Membr. Sci.*, **113**, 43(1996).

11. Gudernatsch, W., Menzel, Th. and Strathmann, H.: 6th International Symp. on "Synthetic Membranes in Science and Industry," Tübingen, September 4-8(1989).
12. Peterson, R. A. and Anderson, M. A.: *Sep. Sci. Techn.*, **25**(13-15), 1281(1990).
13. Hong, Y. K. and Hong, W. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 524(1998).
14. Hwang, S.-T.: *Membr. J. in Korea*, **7**(1), 1(1997).
15. Hong, Y. K. and Hong, W. H.: *J. of Membr. Sci.*, **159**, 29(1999).
16. Jönsson, A.-S., Lindau, J., Wimmerstedt, R., Brinck, J. and Jossen, B.: *J. of Membr. Sci.*, **135**, 117(1997).
17. Huang, R. Y. M. and Yeom, C. K.: *J. of Membr. Sci.*, **51**, 273(1990).
18. Morrison, R. T. and Boyd, R. N.: "Organic Chemistry," 6th eds., Prentice Hall International Inc., NJ(1992).
19. Hennepe, H. J. C., Bargeman, D., Mulder, M. H. V. and Smolders, C. A.: *J. of Membr. Sci.*, **35**, 39(1987).
20. Rautenbach, R. and Albrecht, R.: *J. of Membr. Sci.*, **19**, 1(1984).