

SPEEK-Ag⁺ 촉진 수송막을 이용한 Propylene/Propane의 분리

이정인 · 장성철 · 최도영 · 방준하* · 김훈식** · 최대기†

한국과학기술연구원 환경공정연구부
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
*고려대학교 화공생명공학과
136-709 서울시 성북구 안암동 5가 1
**경희대학교 화학과
130-701 서울시 동대문구 회기동 1
(2007년 9월 14일 접수, 2007년 10월 18일 채택)

Separation of Propylene/Propane using SPEEK-Ag⁺ Facilitated Transport Membrane

Jung-In Lee, Seong-Cheol Jang, Do-Young Choi, Jun-Ha Bang*, Hoon-Sik Kim** and Dae-Ki Choi†

Energy & Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 1, 5-ga, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

**Department of Chemistry, Kyung Hee University, 1 Hooegi-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-701, Korea

(Received 14 September 2007; accepted 18 October 2007)

요 약

본 연구에서 매개체로 Ag⁺ 이온을 사용하고 polycarbonate 지지체 위에 sulfonated poly(ether ether ketone)(SPEEK) 코팅하여 촉진 수송 분리막을 제조하여 propylene/propane의 분리에서 막의 두께와 은의 농도의 영향을 알아보았다. PEEK와 황산을 이용하여 SPEEK를 합성하고 MeOH에 녹여 농도별(5, 10, 15, 20 wt%)로 polycarbonate 지지체 위에 코팅하였고, 은 수용액에 함침 시킨 후 어두운 곳에서 건조하여 사용하였다. 실험 결과, 막의 두께 증가하면 선택도는 증가하였고 투과 성능은 감소하였다. 또한 은의 농도가 증가할수록 선택도는 증가 하였으나, 투과 성능을 크게 변화 시키지는 않았다.

Abstract – In this study, the facilitated transport membranes, poly (ether ether)ketone (SPEEK)-Ag salts layers on top of polycarbonate supports membrane, were prepared and tested for the separation of propylene/propane. SPEEK was synthesised using PEEK and H₂SO₄. Experiments were performed at room temperature and feed pressures up to 30 psig. The SPEEK-Ag salt membranes showed good selectivity for propane over propylene. With increasing the concentration of SPEEK in MeOH, 5~20 wt%, the thickness of SPEEK membrane on the polycarbonate increased. The selectivity and permeance of SPEEK-Ag membrane for propylene/propane were changed by membrane thickness and concentration of Ag salts.

Key words: SPEEK, Facilitated Transport, Propylene/Propane Separation

1. 서 론

탄소수가 적은 경질 olefin(ethylene, propylene 등)의 경우 석유 화학 산업의 기초적인 물질로 나프타의 고온 열분해를 통해 생성되는데 이 열분해 과정에서 같은 탄소수를 가지는 paraffin도 같이 생성되기 때문에 olefin을 사용하기 위해서는 분리 공정이 선행 되어야한다. 그 동안 olefin/paraffin 분리는 주로 증류, 흡착, 추출, 흡수, 재결정 등의 다양한 분리 공정을 이용 하여 이루어 졌으나[1], 이와 같은 다양한 분리 공정은 물리적 특성이 매우 비슷한 olefin과 paraffin

을 분리하기 위해서 많은 에너지 소비 및 공간 이용의 비효율성 등의 문제가 야기되어 이를 대체하기 위한 여러 가지 기술들이 연구되고 있다[2]. 그 중 분리막을 이용한 분리공정은 에너지 절약형 분리 공정으로서 그 중요성이 대두되고 있다. 분리막 공정은 선택적 분리 기능 및 효율적인 투과 능력을 가지고 있어 화학, 환경, 의료, 바이오텍 산업, 식품공업 등에 이르기까지 그 산업적 수요가 날로 확대되고 있다.

분리막 공정 중 전이 금속을 이용한 촉진 수송 분리막(metal-based facilitated transport membrane) 공정은 기존의 분리막만 이용하는 경우 나타내는 선택도나 투과율 크지 않기 때문에 고순도의 olefin을 얻기 위하여 Cu⁺, Ag⁺ 이온과 같은 전이 금속을 첨가하여 분리

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dkchoi@kist.re.kr

막을 제조하고, olefin만 선택적으로 분리하는 방법이다[3]. 축진 수송 분리막에 존재하는 전이 금속인 Ag⁺ 이온과 olefin 사이에 Van der Waals 힘에 의해서 생성되는 결합 보다 강한 물리적 결합을 이루어 π-complexation을 형성하며, olefin에 대한 높은 선택도를 가지게 된다. 또한 열과 압력의 간단한 조작에 의해서 π-complexation은 쉽게 깨어질 수 있어 전이 금속으로부터 olefin 분리가 쉽게 이루어진다[4, 5].

그러나 축진 수송에서 운반체로 사용되어지는 전이 금속은 분리막에 지지되어 있지만 쉽게 환원되어 장시간 사용에 성능이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 따라서 은 이온을 안정화시키기 위해 고분자 막을 사용하며, 그 중 perfluorosulfonated ionmer인 nafion이 가장 알려져 있는 물질이다. Nafion의 -SO₃H group에서 H⁺가 Ag⁺ 이온으로 치환되어 쉽게 환원이 일어나지 않는다. 그러나 nafion은 어려운 제조 과정과 다른 물질에 비해 경제성의 불리함으로 인하여 분자 내의 -SO₃H group을 가지고 있는 sulfonated poly(ether ether) ketone(SPEEK)의 연구가 활발하게 수행되어지고 있다[6, 7].

본 연구에서는 propylene과 propane의 혼합물에서 propylene을 분리하기 위해서 고분자 전해질로서 사용되어지는 sulfonated poly(ether ether)ketone(SPEEK)을 합성하고 분리막 위에 코팅한 후 Ag⁺ 이온을 함침시켜 SPEEK-Ag⁺ 축진 수송 분리막을 제조하고, SPEEK의 두께와 함침 시킨 Ag⁺ 이온의 농도에 따른 효과에 대하여 관찰하였다.

2. 이 론

2-1. Facilitated transport

축진수송은 Fig. 1과 같이 공급되는 물질과 선택적으로 결합하여지는 Cu⁺ 또는 Ag⁺와 같은 금속이온 매개체를 이용하여 물질을 분리하는 방법이다[8]. 투과 성분이 축진 수송 분리막을 통과하는 축진수송 현상은 다음과 같은 원리로 설명할 수 있다. 1) Fick's의 법칙에 따라 흡수 및 확산 원리에 의해 물질이 분리막을 통과하여 분리된다. 이것은 공급물질과 분리막 사이에 특별한 상호작용이 발생되지 않고, 공급 물질이 고압 쪽의 고분자 막에 용해되어 고분자 상을 통해 확산 된 후 저압 쪽에서 탈착되거나 증발되는 물질 이동 현상이다. 2) 막 내부에 존재하는 매개체와 공급 물질 중 한 성분과의 상호 작용이 있어 착화합물을 형성하고 고분자 막에서 확산하는 방법이다. 매개체와 물질과의 상호작용을 통해 안정화가 되고 매개체와 물질들 사이의 가역적인 교환반응에 의해 물질은 막을 통과하지

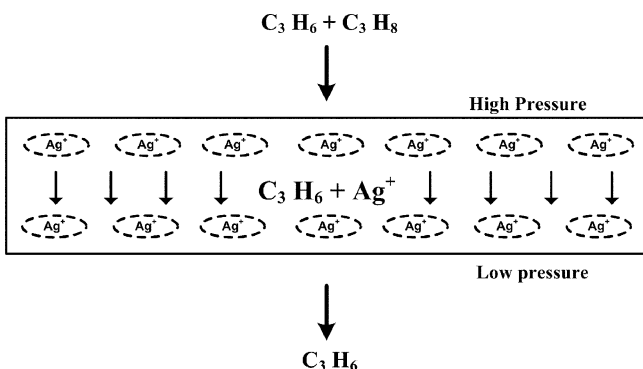


Fig. 1. Facilitated transport phenomenon.

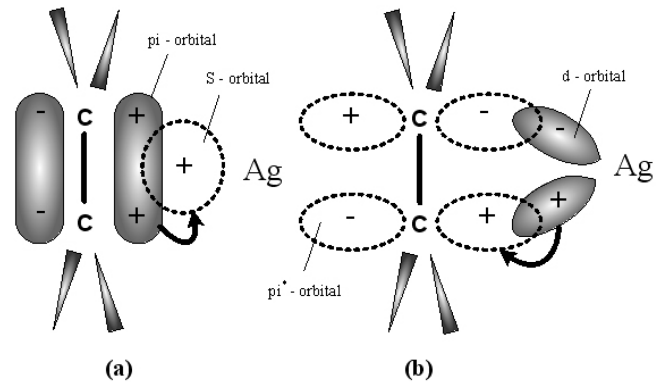


Fig. 2. Schematic representation of Ag⁺-propylene complexation. (a) σ-type complexation (b) π-type complexation.

전의 높은 농도에서 막 통과 후의 낮은 농도로 이동하게 된다. 따라서 이 반응의 전체적인 flux는 공급 물질이 축진 수송 분리막을 통과하면서 두 가지 메커니즘이 동시에 발생하기 때문에, 매개체와 결합체를 형성하지 않는 성분과 결합체를 형성하는 두 가지 성분의 합으로 나타낸다. 따라서 축진 수송 분리막을 이용한 분리에서는 기체의 선택도와 투과율을 향상시키고, 액체를 이용한 축진 수송 분리막에 비해 높은 안정성을 유지시키는 장점을 가지고 있다[9-11].

2-2. Pi(π)-complexation

Pi(π)-complexation은 축진 수송 현상에서 매개체인 전이금속과 olefin 사이에 상호작용을 통해 만들어지는 물리적인 화합체이고, 이것은 열과 압력의 간단한 조작만으로 원래의 상태로 되돌아간다. 오래 전부터 Winstein, Lucas 그리고 Dewar에 의해서 구조와 결합에 대해 논의 되어왔고, olefin/paraffin 혼합물에서 olefin만 선택적으로 분리하기 위한 기본적인 원리가 된다[12, 13].

대표적으로 사용되는 Ag⁺ 이온의 경우, Fig. 2와 같이 propylene과 pi(π)-complexation을 형성한다. pi(π)-complexation은 전이 금속인 Ag⁺ 이온의 불안정한 최외각 5s 오비탈(orbital)에 olefin의 2p 결합 오비탈이 pi(π) 전자를 제공함으로써 형성되는 σ-type 결합(Fig. 2(a))과 olefin에 비어있는 π-2p 비결합 오비탈에 전자가 제공됨으로써 이루어지는 π-type 결합(Fig. 2(b))이 형성되며 만들어진다. 이때 Ag⁺ 이온에서 olefin에 전자 밀도를 제공하는 것을 역기여(back donation)라 하며, Ag⁺ 이온의 역기여는 olefin과 금속 착화합물의 안정성을 결정하는 중요한 요인이 된다. 그 이유는 역기여의 능력에 따라 Ag⁺ 이온과 olefin 사이의 pi(π)-complexation 결합 세기에 영향이 있기 때문이다. 따라서 역기여 능력은 전이 금속이 가역적인 상호작용에 중요한 요소가 된다. 만약 역기여의 능력이 감소하면 pi(π)-complexation의 결합력이 감소하여 금속 이온과 olefin 사이의 가역 상호 작용을 촉진시키게 된다[14].

3. 실 험

3-1. SPEEK의 합성

축진 수송 분리막에 사용할 고분자 전해질은 sulfonated poly(ether ether)ketone(SPEEK)를 사용하였다. SPEEK는 다양한 반응 조건에 따라 다른 sulfonation of degree(DS)를 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 일정한 황산 비율과 반응 시간 등 모든 조건을 동일하게 하여

DS가 0.95 이상의 값을 가지도록 다음과 같이 제조 하였다.

PEEK(Vitrex® PEEK™ from vitrex) 30 g을 80 °C에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 후 황산(J.T. Backer, 96.2%) 500 ml와 75 °C에서 5~24 h 동안 교반한다. 반응 후 4~5 °C의 차가운 증류수에 침전 시킨 후 많은 양의 증류수를 이용하여 pH 6~7이 될 때까지 세척한다. 세척 후, 생성된 고체 물질이 SPEEK로 상온에서 1~2일, 진공 상태에서 1일정도 수분을 제거하기 위해서 건조시킨다[15]. 제조된 SPEEK는 ¹H NMR을 이용하여 DS를 측정하였다.

3-2. 촉진 수송 분리막 제조

Propylene/propane 혼합물에서 propylene을 분리하기 위한 촉진 수송 분리막 제조는 다음과 같다. 용매로 메탄올(J. T.Baker, 100% by GC)을 사용하여 SPEEK를 상온에서 완전히 녹인 후 이물질 제거를 위해 filtering시킨다. 이 용액을 0.1 μm polycarbonate membrane (cyclopore™ track etched membrane, 47 mm, hydrophilic) 위에 doctor blade를 이용하여 코팅하고, 상온에서 용매가 완전히 제거될 때까지 1~2시간 건조시킨다. 건조시킨 membrane을 AgNO₃(99.998%, Aldrich) 수용액에 12~24 h 함침하여 코팅 되어 있는 SPEEK에 Ag⁺ 이온을 충분히 치환시키고, Ag⁺ 이온이 환원 되는 것을 막기 위해 어두운 곳에서 상온의 온도로 2 h 건조시킨다[6, 15].

3-3. 실험장치

이 실험의 전체적인 실험 장치는 Fig. 3에 나타냈다. 유입되는 propylene과 propane은 유량을 각각의 mass flow meter로 조절하고 line mixer를 통과시켜 혼합하여 50:50의 propylene/propane 가스 혼합물을 제조하여 사용하였다. 또한 제조한 SPEEK-Ag⁺ 촉진 수송 분리막을 유효 면적이 4.15 cm²인 stainless steel membrane cell (Millipore)에 넣어 실험하였다. 막을 통해 투과되어지는 물질은 bubble meter를 이용하여 유량을 측정 하였고, GC(HP 5890N, FID, unibead-2S packed column)를 사용하여 성분을 분석하였다.

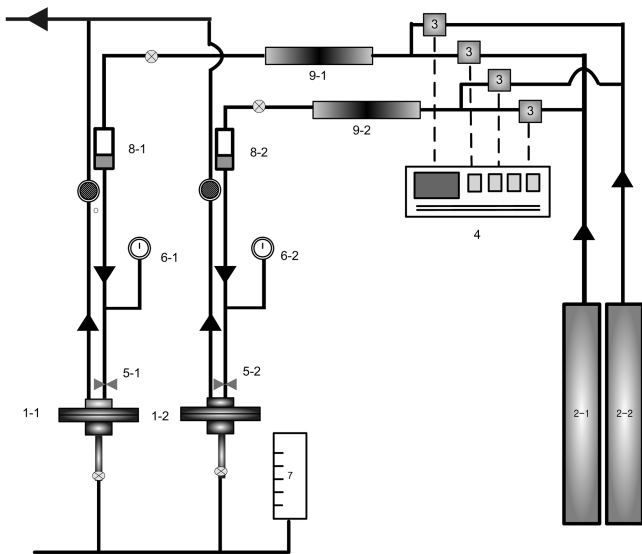


Fig. 3. Schematic diagram of system for propylene/propane separation.

- 1. Membrane cell
- 2. Propylene, propane
- 3. Mass flow meter
- 4. Mass flow controller
- 5. Ball valve
- 6. Back pressure regulator
- 7. Bubble meter
- 8. Water saturator
- 9. Mixer

4. 실험결과 및 고찰

4-1. SPEEK 합성

SPEEK 합성은 PEEK repeat unit의 phenyl group에 -SO₃H group을 치환시키는 것으로, sulfonation 전의 PEEK와 반응 후 SPEEK는 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 PEEK의 구조는 3개의 phenyl group과 phenyl group들을 연결해 주는 ketone(-CO-)과 2개의 ether(-O-)으로 이루어져 있다. 여기서 ketone은 electron withdrawing group이기 때문에 PEEK를 sulfonation하면 ether에만 연결 되어있는 phenyl group에서만 반응이 선택적으로 일어난다. PEEK에서 SPEEK로 치환 되는 정도를 황산화도(DS, degree of sulfonation)라 하며, 반응 시간, 반응 온도 등에 실험 조건에 따라 달라진다. SPEEK가 가질 수 있는 DS의 최대값은 1.0이고, 본 실험에서는 SPEEK를 메탄올에 녹여 사용하기 때문에 0.7 이상의 DS를 가져야 한다. 그러나 PEEK에 -SO₃H group가 치환되어진 repeat unit가 많아야 Ag⁺ 이온으로 proton exchange가 많이 일어나게 되고 Ag⁺ 이온과 olefin 사이에 pi-complexation이 많이 생성되므로 DS가 0.95 이상인 SPEEK를 사용하였다[16]. DS는 소량의 SPEEK를 DMSO-D6에 녹여 ¹H-NMR에 의해 측정되어진 spectrum의 면적을 식 (1)을 이용해 계산하였다.

$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{A_{H_E}}{\sum A_{H_{A,A',B,B',C,D}}} \quad (0 \leq n \leq 1) \quad (1)$$

A_{H_{A,A',B,B',C,D}}: SPEEK repeat units의 방향족 수소 peak 면적

Fig. 5에 SPEEK repeat unit의 aromatic proton(H_{A,A',B,B',C,D}) 위치를 나타냈다. Fig. 6은 SPEEK DS에 따라 ¹H-NMR signal을 나타낸 ¹H-NMR spectra이며, Aromatic protons의 signal은 6~8 ppm 사이에서 나타난다. DS가 높은 값을 가질 수록 이 부분의 spectrum이 좀 더 명확해 지는 것을 알 수 있다. Table 1은 SPEEK가 DS에 따라 녹는 용매를 나타냈다[17].

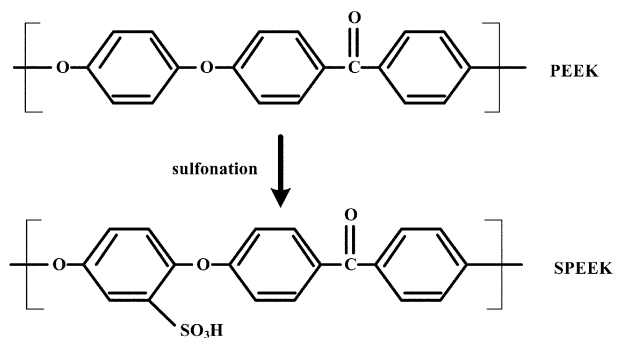


Fig. 4. Chemical structure of PEEK and sulfonated PEEK (SPEEK) repeat unit.

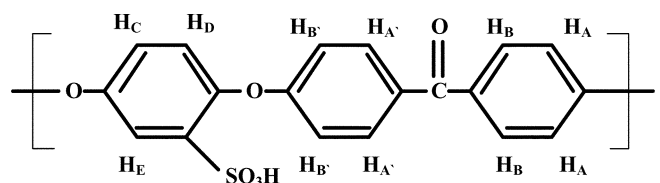


Fig. 5. Nomenclature of the aromatic protons for the SPEEK repeat unit.

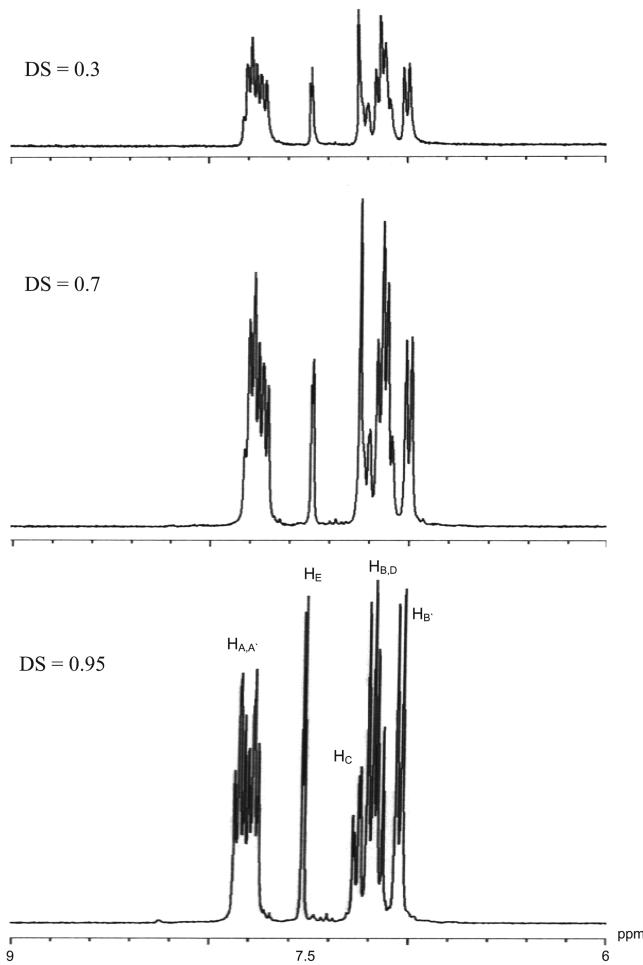


Fig. 6. ¹H NMR spectra of sulfonated SPEEK samples.

Table 1. Solvent as degree of sulfonation

| Degree of sulfonation (%) | Solvent |
|---------------------------|---|
| 0-30 | Strong H ₂ SO ₄ |
| 30-40 | Hot dimethylformamide (DMF) Hot dimethylacetamide (DMAc) Hot dimethylsulfoxide (DMSO) |
| 40-70 | Same solvents at room temperature |
| 70-100 | Methanol |

4-2. SPEEK 두께에 따른 효과

다양한 농도(5, 10, 15, 20 wt%)의 SPEEK MeOH 용액을 제조하여 지지체(polycarbonate) 위에 doctor blade를 이용해 코팅한 후, 표면의 모습과 두께를 알아보기 위하여 SEM을 측정하였다. Fig. 7은 5~20 wt% SPEEK 용액을 이용하여 코팅한 polycarbonate 막의 단면 SEM 사진이고, Table 2에 각각의 두께를 나타내었다. SPEEK의 용액은 polycarbonate 내부로 흡수되지 않고 균일한 두께로 코팅되어 있으며, 또한 농도에 따라 제조된 막의 두께는 0.85~3.40 μm로 농도가 진할수록 두꺼워졌다. 농도에 따라 단위부피당 함유되어 있는 SPEEK 양이 다르고 막 건조 후 SPEEK의 농도에 따라 두께가 다르게 나타났다.

농도에 따라 제조한 촉진 수송 분리막을 propylene/propane 가스 혼합물 분리 실험에 적용한 결과는 Fig. 8과 같다. 실험 시작 1 h

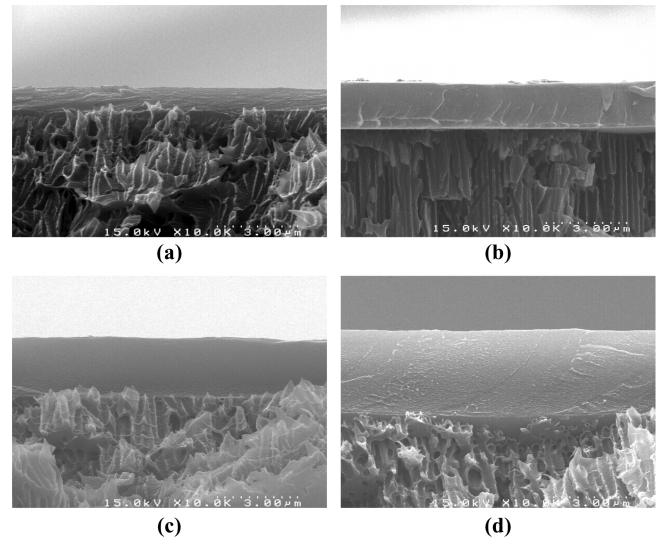


Fig. 7. SEM pictures of SPEEK top layer on the polycarbonate ($\times 10,000$) (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%, (d) 20 wt%.

Table 2. Thickness of SPEEK-Ag layer on the polycarbonate

| Concentration of SPEEK (wt%) | Thickness (μm) |
|------------------------------|-----------------------------|
| 5 | 0.85 |
| 10 | 1.82 |
| 15 | 2.26 |
| 20 | 3.40 |

후부터 막의 성능이 안정화되었고 8 h 이후까지 일정한 결과를 나타냈다. SPEEK 농도에 따른 선택도(Fig. 8(a))는 15 wt%의 SPEEK를 사용하여 만든 막이 약 173으로 가장 높았고, 10 wt%와 20 wt%는 100, 110을 나타내었으며, 5 wt%가 90으로 가장 낮은 선택성을 보였다. 이것은 농도가 높아질수록 단위부피당 함유되는 SPEEK가 많아지고, 따라서 은과 많은 pi(π)-complexation이 만들어져 propylene의 선택성이 증가한 것으로 판단된다. 그러나 20 wt%로 SPEEK의 농도가 증가하며 선택도가 감소하였는데 이것은 막이 두꺼워져 유연성이 감소하여 feed가 높은 압력(30psi)으로 공급되기 때문에 표면에 미세한 균열이 생겼거나, SPEEK와 결합하는 Ag⁺ 이온이 증가 하지만 환원되는 양도 그만큼 증가하기 때문에 표면에 Ag⁺ 이온이 응집되어 선택도가 감소한 것으로 추측할 수 있다.

SPEEK의 각각의 농도에 대한 투과 성능을 측정해 본 결과(Fig. 8(b)) 농도가 진한 SPEEK를 사용하여 만든 막일 수록 낮은 투과 성능을 나타내었다. 5 wt% SPEEK 용액을 이용하여 제조한 막의 경우 4.27 GPU로 가장 좋은 투과 성능을 나타냈고, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%의 경우 3.10, 2.21, 1.70 GPU로 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 코팅되어진 SPEEK의 두께가 두꺼울수록 투과 성능이 감소하는 경향을 나타냈으며, SPEEK의 두께가 투과 성능에 직접적인 영향을 미친다[18].

4-3. 은염의 농도에 따른 효과

SPEEK의 5 wt% 용액을 이용하여 동일한 조건에서 AgNO₃ 수용액의 농도만을 변화시켜 SPEEK-Ag⁺ 막을 제조하고 propylene/propane 분리 실험 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 1 mol, 2 mol, 3 mol AgNO₃ 수용액을 사용한 막의 선택도는 각각 90, 110, 121을 나타냈다. 이

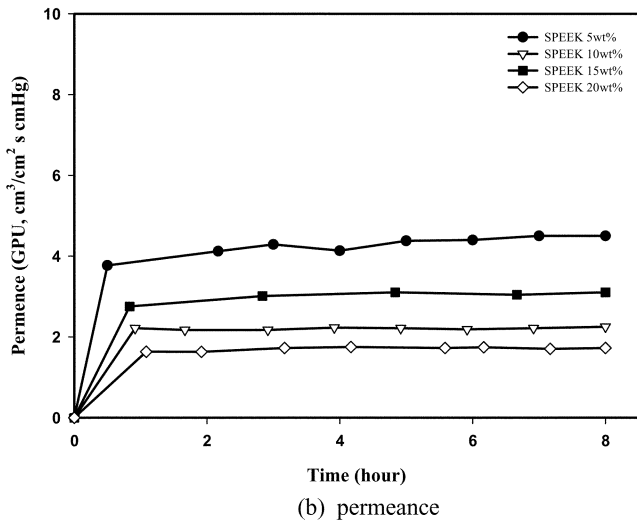
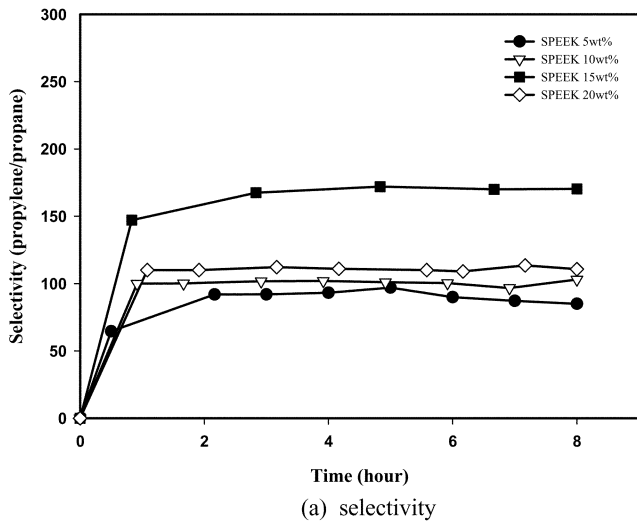


Fig. 8. Effect of SPEEK concentration on the separation of propylene/propane.

것은 $AgNO_3$ 의 농도가 증가 할수록 수용액 상의 해리되어지는 Ag^+ 이온의 수가 증가하여 SPEEK- Ag^+ 이온 결합이 많아져 olefin과 많은 $\pi(\pi)$ -complexation이 형성되어 막의 선택도가 증가 하였다. 또한 투과 성능은 $AgNO_3$ 수용액의 농도가 1 mol/L, 2 mol/L, 3 mol/L의 경우 각각 4.1, 5, 3.8 GPU로 은의 양이 2 mol/L까지 투과 성능이 증가하였고, 3 mol/L에는 감소하였다. 본 실험은 support membrane에 같은 농도의 SPEEK를 동일한 두께로 코팅하여 SPEEK 내의 -SOH group에 Ag^+ 이온이 치환되는 양이 정해져 있다. 따라서 코팅되어있는 SPEEK와 결합하는 Ag^+ 이온의 양보다 많은 양의 Ag^+ 이온을 사용한다면 SPEEK- Ag^+ 이온 결합 후 과잉된 Ag^+ 이온이 membrane 표면에 응집현상을 발생시켜 투과 성능이 저하되는 것으로 추측 하고 있다. Fig. 10은 SPEEK- Ag^+ 표면의 SEM 사진이다.

5. 결 론

촉진 수송의 원리를 이용하여 경질 olefin propylene/propane을 분리하기 위해 polycarbonate 막에 SPEEK를 코팅시키고 Ag^+ 이온을 치환시켜 촉진 수송 분리막을 제조하였다. SPEEK의 농도에 따라

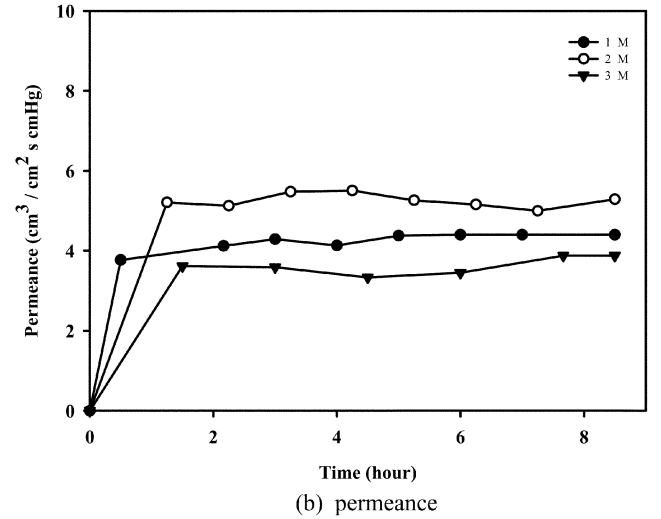
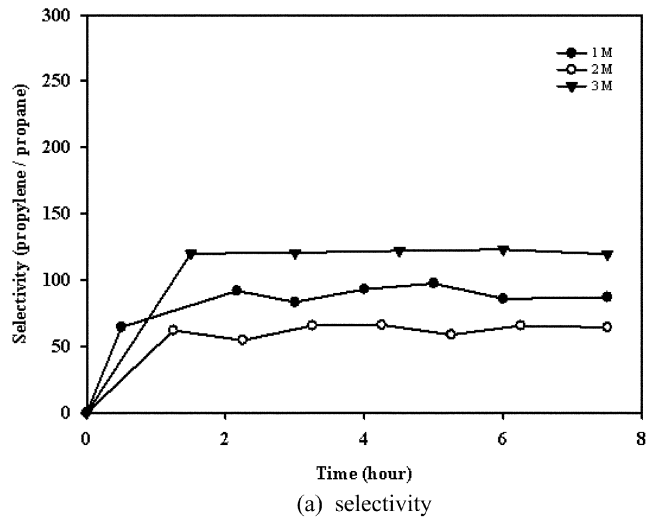


Fig. 9. Effect of amount of Ag^+ on the separation of propylene/propane.

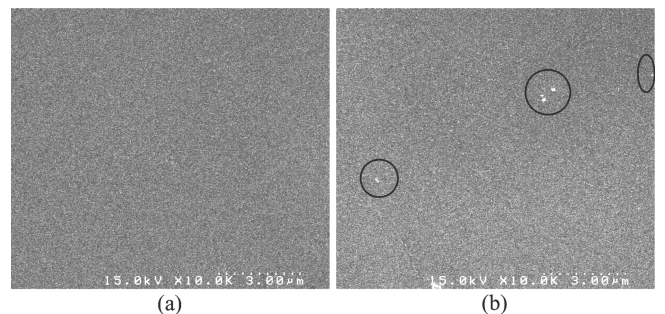


Fig. 10. SEM pictures of surface of SPEEK- Ag membranes ($\times 10,000$), (a) 5 wt% SPEEK-1 mol/L (b) 5 wt% SPEEK-3 mol/L.

막을 제조하여 두께를 측정하였고 실험을 실시한 결과 15 wt% 일 때, 선택도가 173으로 가장 높게 나왔고, 투과 성능은 5 wt%가 4.27 GPU로 가장 높게 나왔다. SPEEK의 농도를 변화시켜 코팅하는 것은 코팅되어지는 SPEEK의 두께를 변화시키는 것으로, 단위 부피당 SPEEK 양이 증가하여 농도가 증가하면 코팅 되어진 SPEEK 두께가 증가된다. 따라서 SPEEK의 농도가 증가 할수록 Ag^+ 이온과의 $\pi(\pi)$ -complexation이 많이 형성되어 선택도가 증가하지만, 막의 두께가 증가되어 투과 성능은 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 은

염의 양이 증가될수록 수용액 상의 Ag⁺ 이온이 증가하여 olefin과 pi(π)-complexation이 많이 형성되어 선택도가 증가 하였지만, 과잉된 Ag⁺ 이온이 membrane 표면에 응집현상을 발생시켜 투과 성능을 감소시키는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Park, T. K., Jeon, J. Y., Han, S. Y., Kim, J. R. and Lee, C. W., "Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(5), 549-557(2004).
2. Eldrige, R. B., "Olefin/paraffin Separation Technology: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(10), 2208-2212(1993).
3. Kim, J. Y., Lee, H. J., Kim, H. S., Jung, H. W. and Choi, D. K., "Facilitated Transport Membrane For Ethylene/Ethane and Propylene/propane Separation," *Clean Technology*, **13**(1), 79-84(2007).
4. Blas, F. W., Wega, J. F. and Gubbins, K. K., "Modeling New Adsorbent for Ethylene/ethane Separation by Adsorption Via π -Complexation," *Fluid Phase Equilib.*, **150-151**, 117-124(1998).
5. Nyholm, R. S., "Proceedings of the Chemical Society," *Proc. Chem. Soc.*, 273-296(1961).
6. Choi, H. W., Kim, D. B., Choi, D. K., Ahn, B. S., Kim, H., Kim, H. K., Lee, C. H. and Sung, J. Y., "Highly Selective Facilitated Transport Membranes for Isoprene/n-pentane Separation," *J. Membr. Sci.*, **279**(1-2), 403-409(2006).
7. Nymeyer, K., Visser, T., Assen, R. and Wessling, M., "Super Selective Membrane in Gas-liquid Membrane Contactors for Olefin/Paraffin Separation," *J. Membr. Sci.*, **232**(1-2), 107-114(2004).
8. Noble, R. D., Koval, C. A. and Pellefrino, J. J., "Facilitated Transport Membrane System," *Chem. Eng. Prog.*, **85**(3), 58-70(1989).
9. Freraz, H. C., Duarte, L. T., Di Luccio, M., Alves, T. L. M., Habert, A. C. and Borges, C. P., "Recent Achievements in Facilitated Transport Membranes for Saperation Processes," *Bra. J. Chem. Eng.*, **24**(1), 101-118(2007).
10. Kim, S. H., Kim, D. B., Choi, D. K., Lee, h. J., Kim, H. S. and Won, J., "Isoprene/n-Pentane Separation Using Facilitated Transport Membranes," *J. Membr. Sci.*, **233**(1-2), 113-117(2004).
11. Ingo Pinnau, Lora G. Toy, "Solid Polymer Electrolyte Composite Membranes for Olefin/paraffin Separation," *J. Membr. Sci.*, **184**(1), 39-48(2001).
12. Winstein, S. and Lucas, H. J., "The Coordination of Silver Ion with Unsaturated Compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 836-847(1938).
13. Safarik, D. J. and Eldrige, R. B., "Olefin/paraffin Separation by Reactive Absorption: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(7), 2571-2581(1998).
14. Bochmann, M., *Organometallic 2: Complexes with Transition Metal Carbon π - bonds*, Oxford Univ. Press Inc., New York(1994).
15. Robertson, G. P., S. D. Mikhailenko, K. P., Xing, M. D., Guiver and S. Kaliaguine., "Casting Solvent Interactions with Sulfonated Poly(ether ether Ketone) During Proton Exchange Membrane Fabrication," *J. Membr. Sci.*, **291**(1-2), 113-121(2004).
16. Kaliaguine, S., Milhailenko, S. D., Wang, K. P., Xing, P., Robertson, G. and Guiver, M., "Properties of SPEEK Based PEMs for Fuel Cell Application," *J. Membr. Sci.*, **82**(1-2), 213-222(2003).
17. Zaidi, S. M. J., Mikhailenko, S. D., Robertson, G. P., Guiver, M. D. and Kaliaguine, S., "Proton Conducting Composite Membranes from Polyether ether ketone and Heteropolyacids for Fuel Cell Applications," *J. Membr. Sci.*, **173**(1), 14-34(2000).
18. Kim, J. H., Park, S. M., Won, J. O. and Kang, Y. S., "Dependence of Facilitated Olefin Transport on the Thickness of Silver Polymer Electrolyte Membranes," *J. Membr. Sci.*, **236**(1-2), 209-212(2004).