

# 수소 분리회수용 기체분리막

(동국대학교 화공과)

김 병 식

# 수소분리회수용 기체 분리막

## Membrane for the Separation of Hydrogen

김 병 식

동국대학교 화학공학과  
100-715 서울시 중구 필동 3-26  
Tel. 260-3364, Fax. 265-6013

### I. 서론

수소는 여러 기체중에서 분자의 크기가 가장 작고, 막에 의한 분리가 쉬워 기체 막분리 공정 중에서 제일 먼저 개발 상업화 되었다. 기체분리막의 발전 역사를 살펴보면 1965년 Du Pont 사가 polyethyleneterephthalate(PET) 중공사 기체분리 장치를 만든 것이 최초이다. 그러나 이 장치는 시판되지 않았다[1,2]. 1979년 Monsanto사가 다공성 polysulfone 중공사에 polydimethylsiloxane계 고분자를 박막형태로 도포한 복합막을 개발하여 이것을 이용한 공업적 규모의 수소분리장치(Prism separator)를 개발하였는데 이 장치가 널리 퍼지게 되었다[3]. 이 분리막은 현재 석유화학 및 석유정제공업 플랜트 폐가스로부터 수소회수, Oxo합성 기체중의 CO/H<sub>2</sub> 몰비 조절등의 분야에서 사용되고 있다. 이외에도 Du Pont, 帝人, 宇部興産등이 여러 막재료를 사용하여 수소 분리시스템을 상품화하고 있다. 고분자 분리막공정의 세계시장 규모가 내년에는 20억~30억불로 추산되며 그 중 기체분리막 공정만 5억불에 달할 것으로 추정하고 있다[4].

본 논문에서는 수소 분리 회수용 고분자기체막을 중심으로 분자설계, 공정현황 및 최근 연구동향 등을 살펴보고자 한다.

### II. 수소분리막의 분자설계

기체분리용 고분자막은 기체투과계수가 크고, 분리계수(선택도)가 큰 소재가 유리하다. 그러나 고분자막은 일반적으로 기체투과성이 크면 선택성이 저하되는 경향을 나타내고, 금속 및 무기재료막은 선택성이 우수한

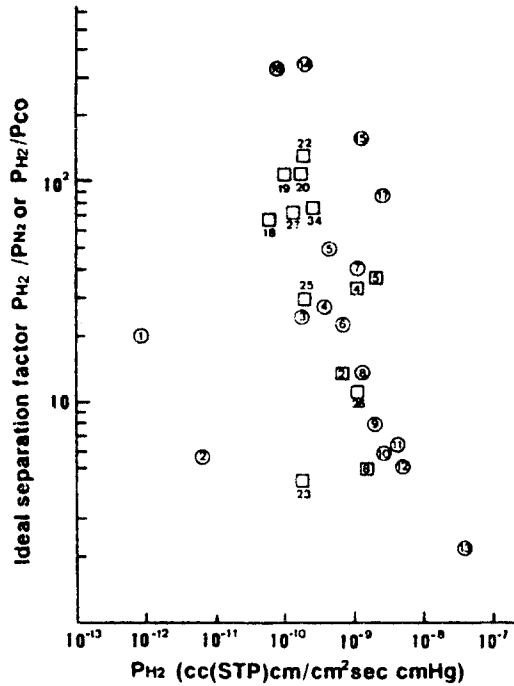


Fig. 1 Relationship between permeability coefficients of hydrogen and ideal separation factors to carbon monoxide or nitrogen 1, Poly(vinyl alcohol); 2, poly(vinyl chloride); 3, ethylene-vinyl alcohol copolymer; 4, cellulose acetate; 5, polysulfone; 6, butyl rubber; 7, polycarbonate; 8, poly(ethylene); 9, ethylene-vinyl acetate copolymer; 10, polybutadiene; 11, polybutadiene; 12, natural rubber; 13, poly(dimethylsiloxane); 14-17, polyimides; 18, poly(vinyl fluoride); 19, Dacron; 20, poly(xylylene chloride); 21, Mylar-S; 22, polycaprolactum.

반면에 투과성이 낮다. 그림 1에 고분자 재료에 대한  $P_{H_2}$ 의 투과계수와 분리계수( $H_2/N_2$  와  $H_2/O_2$ )를 나타내었다[5]

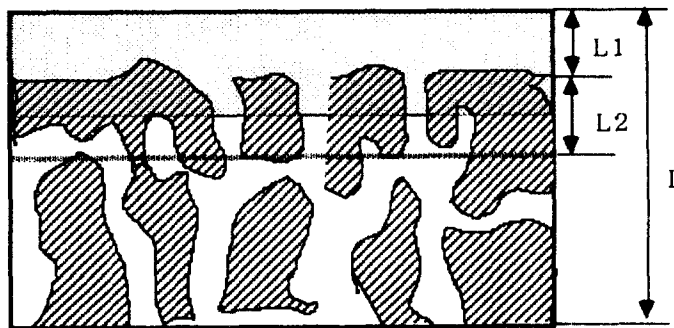
고분자막에 의한 기체분리는 고분자쇄 사이를 기체분자가 확산하는 속도차이를 이용하는 것이다. 고분자쇄 사이의 공간은 segment의 열운동에 의하여 생기는 자유부피 및 glass 전이온도( $T_g$ ) 이하에서 자유부피가 동결속박되어 생기는 과잉부피부분에 해당된다. 결정성고분자에서 결정부분은  $H_2$ 와 같이 작은 기체분자라도 전혀 통과할 수 없다.  $H_2$ 분자의 이동에 필요한 고분자matrix중의 과잉부피는  $30-80 \text{ \AA}^3$  정도이고,  $CO$ ,  $N_2$  등은  $300 \text{ \AA}^3$  이상이므로 분자쇄간의 간격을 이 중간범위로 유지시키면  $H_2$ 분자만을 투과시킬 수 있을 것이다. 고무상고분자에서 자유부피를 이렇게 국한시키는 것은 매우 어려우므로,  $T_g$ 가 높은 무정형고분자, 소위 내열성고분자

가 수소분리막 소재로서 추천된다. 또한 장기간 조업에 있어서 완화 (relaxation)에 의한 분자응집상태의 변화 또는 기체분자에 의한 가소화에 대한 저항도 중요하므로  $T_g$ 가 높은 고분자막의 분자설계가 중요하다. 이러한 기체분리막의 소재로서는 polysulfone, polyimide, polyamide, polyetherimide 등 내열성고분자가 이용되고 있다[6].

Monsanto사의 수소분리막은 다공성 polysulfone막을 실리콘으로 도포한 비대칭막으로서 그 단면형태를 그림 2에 나타내었다[7]. 이 복합막의 특징은  $H_2/CO$  분리계수가 도포물질 (약2) 및 다공질층의 분리계수(약3)보다는 훨씬 큰 약 15~20을 나타낸다. 이러한 결과는 Polysulfone을 비다공성막으로 제작하였을 때 분리계수는 약 40을 나타내는데, 그림 2에 나타낸 막의 접착계면 부분( $L_2$ )에서 지지체인 polysulfone의 기체투과성이 복합막 전체의 투과성에 영향을 미친다는 저항모델로 설명된다. 이는 분리막 설계에 다공성 지지막의 선택도 중요하다는 것을 시사하는 것으로 주목할만 하다.

그림 3에 내열성 고분자의 구조를 나타내었다. 이들 고분자는 주쇄가 강직하므로  $T_g$ 가 높음을 구조적으로 쉽게 알 수 있다. Amide 변성의 sulfone(A)은 고성능 비대칭성 증공사막으로 제조되었으며[8], 특수한 구

Fig.2 Cross section of a composite membrane



$$\frac{L}{P} = \frac{L1}{P1} + \frac{L2}{P2 + P1A3}$$

A3 : fraction of pore area ( $\ll 1$ )

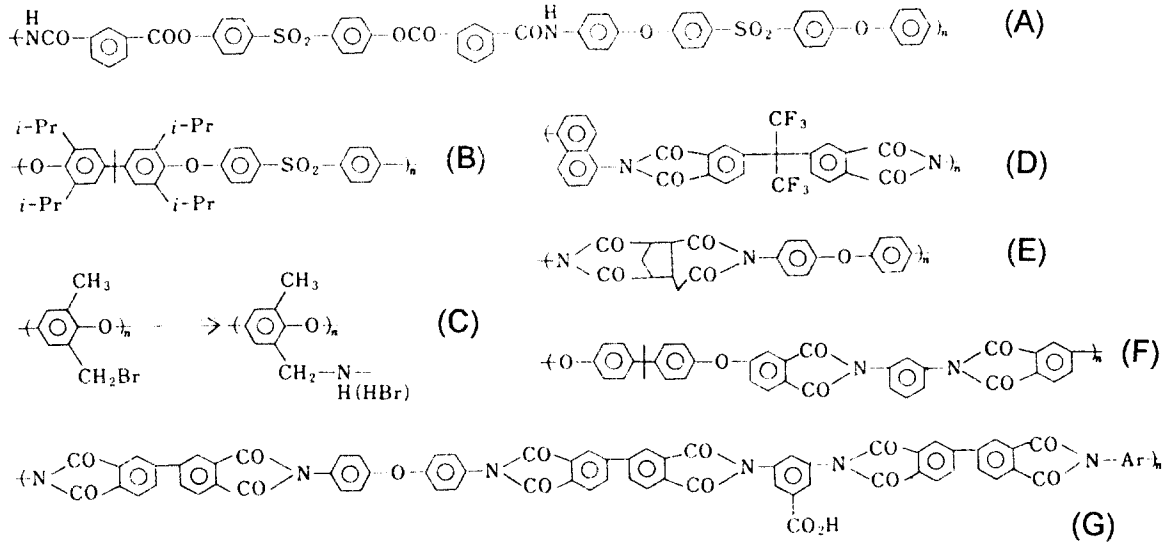


Fig.3 Chemical structure of heat-resisting polymers.

조의 polysulfone(B)은 CO<sub>2</sub> 유용한 분리막으로서 가능성이 있지만 비대칭성막의 시도는 아직 이루어지지 않고 있다[9]. Polyphenyleneoxide는 축쇄의 변화에 따라 투과속도를 제어할 수 있다. 이것을 브롬화 시켜 습식 제막한 후 NH<sub>3</sub> 가교시킨 것이 Monsanto 사의 BPPOM막(C)이다[10]. Polyimide의 특수한 구조를 가진 (D), (E)는 고성능의 분리막으로의 가능성은 있지만 비대칭막의 시도는 아직 이루어지지 않고 있다. Polyetherimide(F)는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>/xylene/actic acid용액으로 부터Acetone용 고조를 이용하여 비대칭막으로 제조되었으며, 실리콘 도포에 의하여 He/N<sub>2</sub> = 144 (20℃) 인 분리비를 나타내고 있다[11]. 宇部興産이 개발한 새로운 방향족polyimide의 구조는 (G)이고, 이 재료의 중공사막의 투과성능은 그림 4에 나타내었다[12]. 수소의 투과속도는 고온일수록 증가하고, 100℃에서 10<sup>4</sup> cc<sup>3</sup>/cm sec cmHg 이상이 얻어지고 50℃에서 H<sub>2</sub>/CO 분리비가 약 100이고, 100℃에서 약 60을 나타낸다. 한편 상업화된 막재료에 대한 특성을 표 1에 나타내었다.

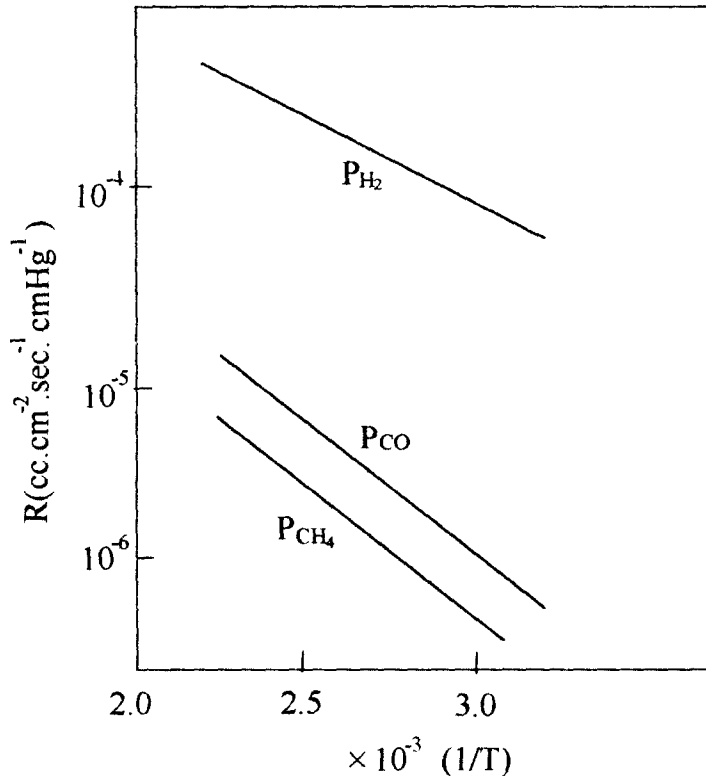


Fig. 4 Arrhenius plot of hollowfiber membrane.

### III. 수소분리막 공정

기체분리막을 이용한 수소회수 및 정제공정을 대별하면 다음과 같다[13].

- (1) 공정 부생가스로부터 수소회수 : 메탄올 합성, 암모니아 합성가스의 purge가스로부터 수소를 질소와 분리하여 다시 합성계에 환류시킨다.
- (2)  $C_1$  화학의 합성원료가스의 조정 : 메탄올합성, Oxo합성,  $C_1$  화학 공정의 원료가스인  $H_2/CO$ 비를 조정한다. 특히  $C_1$  화학에 있어서 수소투과계수가  $10^{-9} \text{cm}^3 \text{cm}/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}$ 이고,  $H_2/CO$ 분리비 20이상(사용압력  $50 \text{Kg}/\text{cm}^2$  이상)이 요구되고 있다.
- (3) 석유정제 및 가스공업에서의 수소의 회수 : 석유정제플랜트의

표1 상업화된 대표적인 수소분리 고분자막 재료

<p><b>ㄱ) Silicone-rubber(PDMS)/Polysulfone</b></p> <p>Monsanto Co., Commercialized Hollow fiber, Composite membrane <math>\alpha</math> of H<sub>2</sub>/CO = 20-30 Measurement Temperature: room temp. Permeate H<sub>2</sub> = <math>1 \times 10^{-4}</math> (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> sec cmHg)</p>
<p><b>ㄴ) CA</b></p> <p>Separex, in development Spiral type, Non-symmetric <math>\alpha</math> of H<sub>2</sub>/CO = 35-50 Measurement Temperature: room temp. Permeate H<sub>2</sub> = <math>2 \times 10^{-4}</math> (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> sec cmHg)</p>
<p><b>ㄷ) CA series</b></p> <p>Toyobo Co. Ltd, in development Hollow fiber, (Non-symmetric) <math>\alpha</math> of H<sub>2</sub>/CO = 35-50 Measurement Temperature: room temp. Permeate H<sub>2</sub> = <math>1 \times 10^{-4}</math> (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> sec cmHg)</p>
<p><b>ㄹ) Polyimide</b></p> <p>Ube Industries Ltd Hollow fiber, Non-symmetric <math>\alpha</math> of H<sub>2</sub>/CO = 50-90 Measurement Temperature: <b>100 °C</b> Permeate H<sub>2</sub> = <math>4-6 \times 10^{-6}</math> (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> sec cmHg)</p>

표2 기체분리막 회사의 비교

상 품 명	PRISM	SEPREX	UBE	MEDAL
회 사	MONSANT	AIR PRODUCT	UBE흥산	DU PONT
고분자재료	Polysulfone 다공질 및 Cellulose Acetate	Cellulose Acetate	Polyimide	Polyaramide
막의 형상	중공사	Spiral	중공사	중공사
분리계수 H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	30-60	45-65	200-250	200
<b>제한치</b>				
방향족 화합물	포화농도의 10%	포화	벤젠 700ppm 톨루엔 150ppm	포화
황화수소	분압 3.5kg/cm <sup>2</sup>	분압 3.5kg/cm <sup>2</sup>	5%	10%
암모니아	분압 3.5kg/cm <sup>2</sup>	분압 3.5kg/cm <sup>2</sup>	100ppm	포화
이산화탄소	-	-	-	25%
수증기	포화	포화	포화	포화

표 3 각종 기체의 막투과속도  
(O<sub>2</sub>가 PS막을 투과하는 속도를 1.0으로 한 값과의 상대치)

Membrane	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Polysulfone	13	0.2	1	0.22	6	-
Cellulose acetate	12	0.17	1	0.20	6	120
Polyamide	9	0.05	0.5	0.05	-	-
Dow product	136	8	32	-	93	-
Permea Product	22	0.4	2.3	0.4	9	-
PDMS	649	281	604	3,230	1,070	-

off 가스로부터 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>의 분리공정이다. 또한 천연가스에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>로부터 수소를 회수한다.

- (4) 수성가스로부터 수소의 회수 : 석탄의 가스화로 얻어지는 수성가스(H<sub>2</sub>, CO)에서 수소를 회수하기 위한 대체에너지공정이다.

#### 가) 상업화된 수소분리막 공정 (Prism Separator)

표 2에 상업화 되어 되어 있는 각사의 상품을 막소재, module 사양등을 비교하여 나타내었다. 최초의 module은 중공사막 이었지만, 금후에는 spirial막이 증가할 것으로 예측된다. 또 공정의 원료가스중에 공존하는 여러가지 불순물에 대한 실용상 조업가능한 조건을 각각 나타내었다. 참고로 표 3에는 전형적인 polysulfone 막의 O<sub>2</sub> 투과속도를 1로 하였을때 기체 및 막에 대한 상대적인 투과속도를 나타내었다. 저분자량 기체 및 극성이 강한 기체 일수록 높은 투과성을 나타내고 있다.

역시 실용화된 대표적인 분리막 모듈은 prism separator(그림 5)이다. 이 장치는 Monsanto사가 1977년에 개발하였다. 주로 ammonia purge gas, methanol purge gas, naphtha hydrotreater purge gas 등으로 부터 수소를 회수하는데 이용된다. 현재 30여개의 plant('87기준)가 건설되어 있다. 국내에도 유공에 설치되어 현재 가동중이다.

Polysulfone 다공질막을 실리콘 고무로 코팅한 복합막이 이용되며 실



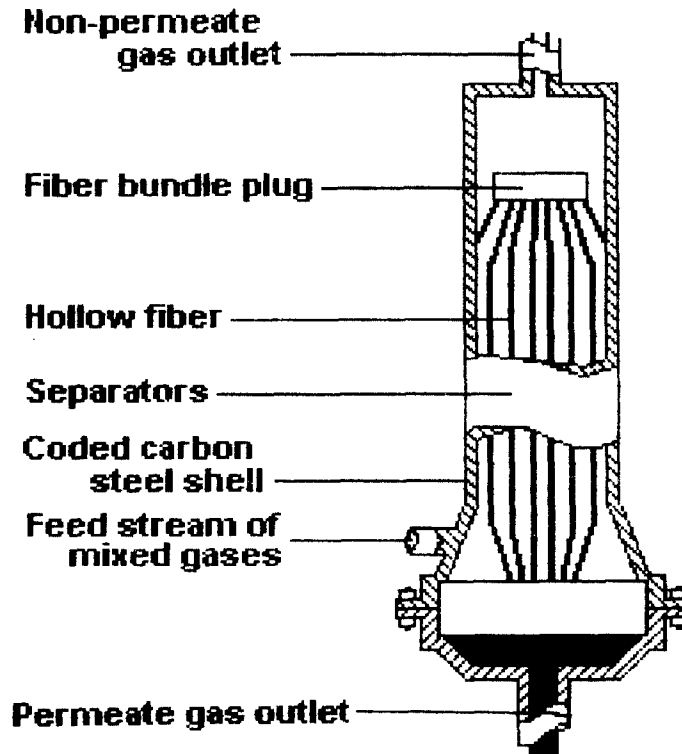


Fig.5 Prism separator module.

리콘 고무는 폴리술폰의 기공을 막아 기체가 기공으로 흐르는 것을 방지한다. Separator의 모듈은 0.01-1 mm  $\phi$ 의 중공사 10,000-100,000개로 이루어져있다. Feed gas 는 fiber의 외부로 들어와 fiber의 표면을 따라 흐르면서 투과 계수가 큰 기체는 막을 통과하여 fiber 내부로 들어가 농축되어진다. 작업조건은 fiber의 내부와 외부의 압력차가 보통 300-500psi 정도이며 사용온도는 0-70  $^{\circ}\text{C}$  정도이다. 현재  $\text{CO}_2$ 와  $\text{N}_2$  가스의 회수공정도 개발중에 있다.

#### 나) 정유공업에서의 수소회수

전형적인 석유정제 플랜트의 off gas 조성은  $\text{CH}_4$  15vol%,  $\text{H}_2$  85%이다. 이를 분리막을 이용하여 수소를 회수 분리할 경우의 막의 분리계수와 수소회수율의 상관관계를 그림 6에 나타내었다. 이 그림에서 분리계수가 100인 막에서 94%, 분리계수 150인 막에서 98%의 수소를 회수할 수 있음을 알 수 있다. 표 4에 Air Liquid Group 의 실적에 근거한 기체분리막법, PSA법 및 심냉법에 의한 수소회수의 일반적 비교를 나타내었다. 기

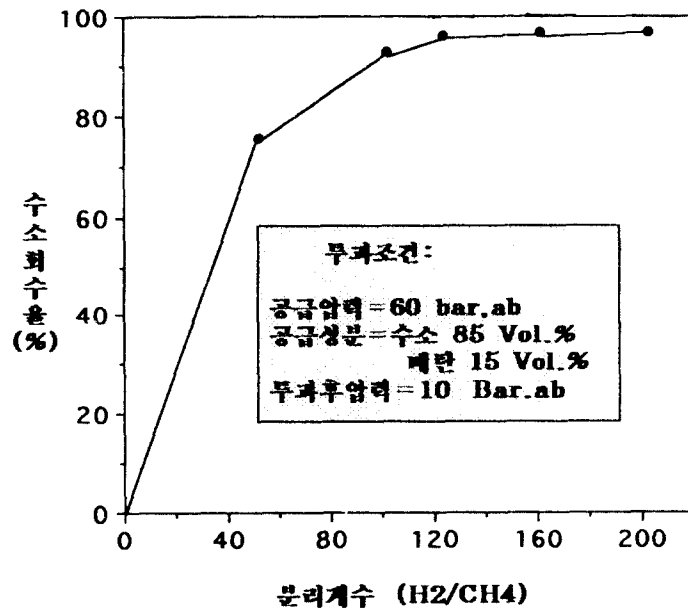


그림6 분리계수와 수소회수율  
(수소분리막 설계지침)

표4 수소회수방법의 비교

항목 \ 방법	분리막법	PSA법	심냉법
설비투자액비	1	1.3	2-3
최고 사용압력(kg/cm <sup>3</sup> G)	150	40	70
최고수소농도 (일반)(%)	99	99.9999	98.5
최고 수소회수율(일반)(%)	95	85	95
가스압력비(투과/공급)	작다	≈1	≈1
설비용량변경	쉽다	거의불가	거의불가
운 전	간단	보통	보통

체막분리에 의한 회수방법이 다른 두 공정에 비하여 회수수소의 최고 순도를 제외한 다른 항목은 보다 우수함을 보여주고 있다.

다) 암모니아플랜트 purge 가스로부터의 수소회수

암모니아플랜트에서는 미반응의 Ar 및 CH<sub>4</sub>를 허용기준이하로 낮추기 위하여 환류기체를 purge 하고 있다. 그 전형적인 조성을 표 5에 나타내었는데, 수소가 약 65%를 차지하고 있다. 이 purge gas 의 압력은 140 atm 인데, 이 압력을 이용하여 그림 7에 나타낸 2단계의 막투과장치에 투과시키면 94%까지 수소를 회수할 수 있다. 제1단계의 투과기체는 70 atm, 2단계에서는 25 atm의 압력을 갖고 있고, 각각 환류 콘덴서로 되돌려 진다 [14].

표5 1000t/day 의 암모니아플랜트에서  
기체의 조성과 유량

Composition, mol%	Cryogenic	Membrane
수 소	64.5	64.5
질 소	21.5	21.5
아르곤	4.1	4.1
메 탄	7.9	7.9
암모니아	2.0	2.0
온 도, (°C)	-20	-20
압 력, bar	140	140
유 속, Nm <sup>3</sup> /hr	7,888	8300
수소회수율, %	94	94
Recycle at low pressure, Nm <sup>3</sup> /hr	0	2,461
Recycle at high pressure, Nm <sup>3</sup> /hr	5435	2,914

\*1,000 tons/day

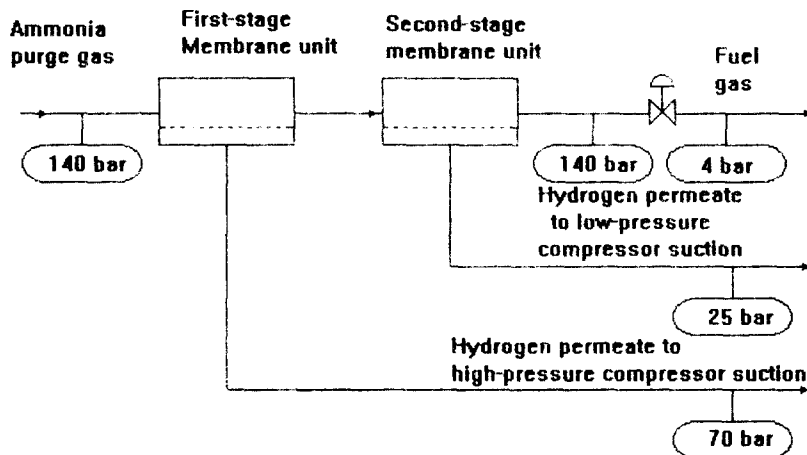


그림7 암모니아 plant 에 있어서 수소회수

#### IV. 최근 연구 동향

##### 가) 내열성 고분자 기체분리막

Mohr들[15]은 polysulfone 비대칭막 및 film의 표면을 불소처리하여 여러 혼합기체의 투과도를 측정하였다. H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 선택성은 5분 동안 처리로 2-3배 증가되었다 이들[16]은 silicone 고무층으로 지지한 폴리술폰막을 지지체로 하는 Poly(4-methyl-1-pentene)막을 이용하여 표면불소화법과 기체의 분리특성 개량을 시도하였다.

Liu등[17]은 PEK-C, PES-C를 함유한 polyarylether, polyarylethersulfone을 새롭게 합성하여 25-160 °C 에 있어서 8종의 기체 투과계수 및 분리계수를 얻었다.

Ekiner와 Vassilators [18]는 Nomex 또는 Kevlar 유사골격을 가진 polyamide를 이용하여 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 분리를 연구해서 그림 8에 나타낸 결과를 얻었다.

Tanaka들[19]은 시판하는 7종의 polyimide막의 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>의 투과계수를 35 °C, 100 °C 에서 측정했다. BTDA-M/T 및 TCDA-ODA polyimide는 H<sub>2</sub>/CO, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 계에 있어서 100 °C 에서도 높은 선택성을 나타냈다.

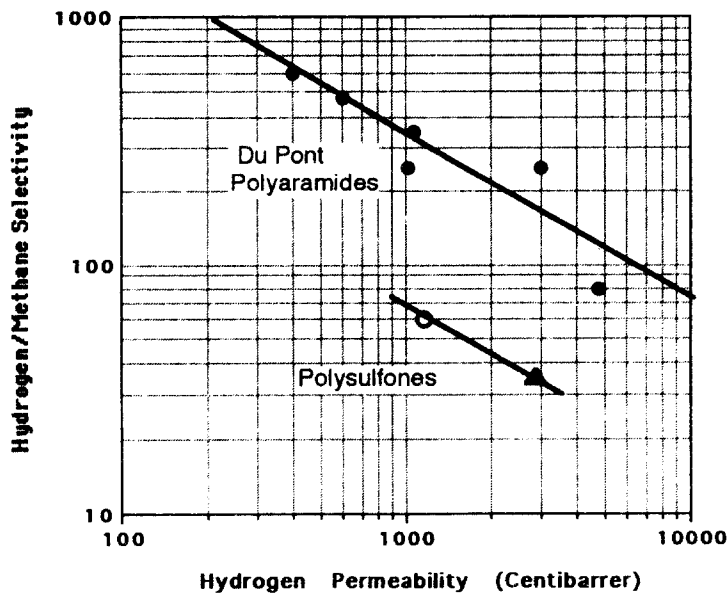


Fig.8 Intrinsic("dense film") gas permeation properties of polyaramides and polysulfones for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixed gas at 90 C Vicrex 600P(ICI); UDEL3500(Union Carbide).

Stern들[20]은 3종의 규소를 포함하는 polyimide random공중합체, 2종의 주쇄에 cyclohexane을 함유한 polyimide막의 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 투과성을 35 °C, 8.2기압에서 조사하였다.

Chen들[21]은 크기가 다른 공경을 가진 polyethersulfone막의 표면에 실리콘 고무막을 도포하여 도포회수와 투과속도 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 투과계수비를 측정하였다. Tanaka들[22]은 biphenyl tetracarboxylic dianhydride(BDPA)와 diamine성분을 4종 변화한 polyimide를 이용하여 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>의 투과성을 연구하였다. BDPA와 4,4'-oxydianiline으로 된 polyimide와 비교하여 BPDA-dimethyl-3,7-diaminodibenzothiopene-5,5-dioxide로 된 polyimide는 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 투과성이 각각 6배 9.4배 증가하였다. 이것은 확산계수의 증가에 의한 것으로 밝히고 있다.

Nagase들[23]은 polysulfone(PS)과 polydimethylsiloxane(PDMS)의 graft공중합체막을 통해서 기체 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>와 액체(ethanol수용액)의 투과성을 조사하였다. 기체투과성은 공중합체중 PDMS 조성에 의존하고 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 투과는 PS단독막에 비하여 현저하게 향상하였다. PDMS 조성이 50wt% 이상막에서는 물-에탄올 용액중의 에탄올이 우선적으로 투과함을 알았다.

Sakaguchi들[24]은 poly(sulfone-amide)필름을 여러가지 온도에서 열처리하여 H<sub>2</sub> 및 CO의 투과성을 조사하였다. Durgaryan[25]은 vinyltrimethylsilane(VTMS)와 hexamethylcyclotrisilane 및 butadiene으로부터 A-B, B-A-B, A-B-A 형 블럭공중합체를 합성하여 이들 막의 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 탄화수소 투과성을 측정하고, 압축성에 대한 공중합 조성에 영향을 나타냈다.

Feldman들[26]은 cellulose acetate(I)막 및 RuCl<sub>3</sub>(II)를 첨가한 I막에 의한 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합기체로부터 H<sub>2</sub> 투과성을 조사하였다. 24 °C, 15 psi에 있어서 I의 투과계수비는 73이상, II의 첨가에 의해서도 투과계수비는 전혀 변하지 않았다.

#### 나) 금속 및 무기재료 수소분리막

고순도의 수소가 요구되는 공정에서는 금속막을 이용되고 있다. 이는 수소분리기능을 가진막이기 보다는 수소정제막 이라는 표현이 타당하다. 그러나 박막화에 따른 가공의 난이성과 가격이 비싼 단점은 있지만, 고

온, 고압의 폐가스처리에는 유용하다.

Pd-Ag합금막은 100atm, 300~400 °C 조건에서 일반적으로 99.9999%이상의 고순도 수소를 회수할 수 있기 때문에 반도체공업등 고순도의 수소가 필요한 분야에 있어서는 대규모로 이용되고 있다. 그러나 Pd는 고가이므로 Ni금속막[27], 또는 Ni증공사[28]를 수소분리에 이용하는것도 검토되고 있다. 또한 원자로 폐가스로 부터 수소 및 동위원소를 분리하기 위하여 Ti합금(Ni, Ag, V, Nb, Ta등을 포함함)의 기체접촉면에 Pd를 도금하고, 반대계면에 Na-K, Li등의 용융금속을 접촉시킨 막의 특허도 출원되고 있다[29]. 이 용융금속은 수소투과속도를 빠르게 하고 수소의 폭발성을 방지하기 위한 역할을 하고 있다. 그 외에 LaNi<sub>5</sub>등의 수소흡장(吸藏)합금을 박막화하여 수소분리막으로 응용성을 검토한 예도 있다[30].

Pd합금은 수소화 탈수소반응의 촉매이므로 합금막을 이용하면 반응수소의 공급, 또는 생성물의 수소를 제거할수 있어, 반응속도 및 선택성을 제어할 수 있다[31].

한편 고온영역의 또다른 수소분리막으로는 다공질 유리, 세라믹등이 검토되고 있다. 다공질 석영유리막(평균공경 40A)에 관한 특허, 총상점토광물막(평균공경 5~500A)에 관한 특허가 출원되어 있다 [32, 33]. 분말소성 알루미늄을 이용하여 높은 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리비 얻은 보고도 있다[34]. 이들 세라믹막들의 주요과제는 일정한 미세세공을 갖춘 막을 제조하는 일이다.

## V. 결론

수소분리 회수용 막분리 기술에 대하여 재료, 모듈, 공정등을 중심으로 살펴보았다.

'79년에 개발된 prism 수소분리기 이후 수소 분리막 기술은 계속 발전되어왔다. 선택성이 우수한 내열성 고분자 막재료의 개발로 99%이상의 정제수준까지 이르게 되었다. 또한 기체막분리 기술은 막재료의 발전과 더불어 그 응용범위가 여러분야에서 확대 다양화되고 있는 추세이다.

국내에서도 우리 실정에 알맞는 에너지 절약과 기후 조건등의 고려하에서 분리막에 의한 수소분리 회수공정의 수요가 증가될 것으로 전망되며 세계시장도 확대될 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. J.E.Jolley, U.S.Pat., 3172741 (1965).
2. W.D.Lewis, S.A.Rogers, U.S.Pat., 3198335 (1965).
3. U.S.Pat., 4180553(1979), 4181675(1980), 4264338 (1981),  
特開昭 54-72778, 54-88317, 54-130484 (1979).
4. W.R.Vieth, "*Diffusion In and Through Polymers*", Hanser Publisher, N.Y. (1991).
5. Y.Osada & T.Nakagawa, "Membrane Science & Technology"  
Marcel Dekker, Inc., (1992)
6. 中村 明日丸, 高分子加工, 34, 37 (1985)
7. J.M.S.Henis & M.K.Tripodi, *Separation Sci. Techn.*, 15 1059  
(1980), *J. Memb. Sci.*, 8,233 (1981).
8. 自由利勝, 分離技術, 15, 145 (1985).
9. R.T.Chern, W.J.Koros & H.B.Hopfenberg, V.T.Stannett, "*Material Science of Synthetic Membranes*" D.R. Lloyd Ed., *ACS Symp. Ser.*,  
269 (1985).
10. Monsanto Co., 特開公 60-51525 (1985).
11. K.V.Peinnemann, *J.Membrane Sci.*, 27, 215 (1986).
12. 中村 明日丸, 高分子, 35, 1079 (1986).
13. Stookey, D.J.Patton and G.L. Malcolm, *Chem. Eng. Prog.*, Nov.,  
36 (1986).
14. T.R.Tomlinson & A.J.Finn : *Oil & Gas J.*, 37, 35 (1990).
15. J.M.Mohr, D.R.Paul & I.Pinnau, W.J.Koros : *J. Memb. Sci.*, 56,  
77 (1991).
16. J.M.Mohr, D.R.Paul, T.E.Misna & R.J.Lagow : *J. Memb. Sci.*, 55,  
131 (1991).
17. W.Liu, T.Chen & J. Xu : *J. Memb. Sci.*, 53, 203(1990).

18. O.M.Ekiner & G.Vassilatos : *J. Memb. Sci.*, 53, 259 (1990).
19. 田中, 喜多, 岡本 : 高分子論文集, 47, 945 (1990).
20. S.A.Stern, R. Vaidyanathan & J.R. Pratt : *J. Memb. Sci.*, 49, 1 (1990).
21. Y.Chen, T.Miyano, A. Fouda, T.Matsuura : *J. Memb. Sci.*, 48, 203 (1990).
22. 田中, 喜多, 岡本 : *J. Memb. Sci.*, 47, 203 (1989).
23. Y.Nagase, A.Naruse, K.Matsui : *Polymer*, 31, 121 (1990).
24. Y.Sakaguchi, M.Tokai, H.Kawada, Y.Kato : *Polym. J.*, 20, 785 (1988).
25. S.G.Durgaryan, N.K.Fladkova, V.G.Filippova : *Synth. Polym. Memb.*, 305 (1987).
26. J. Feldman, I.W.Shim, M.Orchin : *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 969 (1987).
27. A.I.Livshits *et. al.*, U.S.S.R. Pat., 698914 (1979).
28. R.Linkohr, Ger.Offen. Pat., 2823521 (1979).
29. B.Friedrich *et. al.*, Ger.Offen., Pat., 3211193 (1983).
30. G.Adachi, H.Nagdi & J.Shiokawa, *J.Less-Common Met.*, 97, L9 (1984)
31. 長本英俊, 井上博愛, 日本化学會誌, 12, 1629 (1979).
32. パブコック日立, 特開昭 53-130284 (1978).
33. Mithubishi Cement 特開昭 58-146422 (1983).
34. 井川博行, *et. al.*, 窯業協會年會集 p19 (1984).