

## 온실기체 분리회수를 위한 막분리기술 연구 동향

김 정 훈<sup>†</sup> · 임 지 원\* · 이 수 복

한국화학연구원, 계면공학연구팀 · \*한남대학교 공대 화학공학과  
(2002년 8월 31일 접수, 2002년 9월 9일 10채택)

### Research Trend of Membrane Technology for Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas

Jeong-Hoon Kim<sup>†</sup>, Ji Won Rhim\*, and Soo-Bok Lee

Interface Materials & Eng. Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*School of Chemical and Polymer Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

(Received August 31, 2002, Accepted September 10, 2002)

요 약 : 본 총설에서는 지구온실기체인 배가스내의 이산화탄소의 분리기술중 가장 잠재성이 큰 막분리기술에 대해 기술하였다. 고분자막에 대한 기체투과(용해확산)이론과 이산화탄소/질소의 물리적인 특성을 배경으로, 많은 문헌에서 발표된 고분자소재의 투과데이터를 분석하고 이를 통해 고분자막의 물리화학적 구조와 이산화탄소/질소의 투과선택성의 상관관계를 설명하였다. 상업적으로 기체분리에 가장 널리 사용되는 증공사막 모듈의 및 분리막공정의 동향에 대해 소개하였다. 마지막으로 국내외에서 발표된 이산화탄소/질소 분리막에 대한 현재까지의 연구동향과 앞으로의 전망에 대해 기술하였다.

**Abstract :** The CO<sub>2</sub> emission is the largest contributor for the green house effect. Among the existing chemical separation processes, the membrane separation technology is(will be) the most potential process for CO<sub>2</sub> separation from flue gas. Based on the solution-diffusion theory and physical properties of carbon dioxide/nitrogen and the permeation data in the literature, the relationships between physico-chemical structures of polymeric membrane materials and the perm-selectivities for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gases were described in detail. The progress of membrane module and process development was introduced briefly. Finally, the worldwide research activity including South Korea's for carbon dioxide separation by membrane technology were introduced through the survey of papers and technical reports published.

**Keywords :** CO<sub>2</sub> separation, flue gas, polymer membranes

#### 1. 서 론

이산화탄소는 메탄, 오존, 산화질소, CFC 등의 온실기체 중 약 50%를 차지하는 물질로서, 이들로부터

야기되는 지구온난화 문제는 엘리노 및 라니냐 현상 등 현재 지구의 이상기후에 많은 영향을 미치고 있다. 이에 대한 대책으로 1992년 6월 브라질 리오에서 채택된 기후 변화 협약, 1997년의 교토의정서, 2000년의 G8환경장관회의 등 일련의 국제협약은 이산화탄소의 저감기술에 대해 국제적인 협약(Green Round)

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jhoonkim@pado.kRICT.re.kr)

을 강제하였으며 이산화탄소의 배출량에 대한 규제가 가시화되고 있다. 특히 영국, 일본 등 일부 선진국들은 이산화탄소의 배출량이나 배출권을 기업간(영국), 국가간(예 : 일본-카자흐스탄 : 2002년 6만톤 배출권)에 실제적으로 금전거래하는 등 각국의 산업구조 및 경제활동에 막대한 영향을 주는 사례들이 점차 표면화되고 있다. 이에 따라 캐나다, 일본, 미국, 유럽 등 선진국들은 이러한 이산화탄소의 규제에 대비한 대책과 기술개발을 범국가적으로 준비하고 있으며 국내에서도 정부주도하에 이에 대한 대책을 준비하고 있다.

이산화탄소의 저장기술은 크게 1)현재의 산업구조를 이산화탄소를 가능한 한 적게 발생시키는 구조로 전환하거나 기존공정을 에너지를 적게 사용하거나 에너지의 이용효율이 높은 공정개발 등 사전저감기술과 2)산업현장의 배출원으로부터 이산화탄소를 분리회수하여 이를 다른 화학물질의 제조원료로 이용하거나 저장하는 사후저감기술로 나눌 수 있다. 사전저감기술의 경우 에너지 절약의 측면에서 주요하게 고려되어 왔지만 현재까지의 연구내용과 실제 진

행되는 광대한 산업활동의 규모를 고려할 때 배출량의 조절에 한계를 가지고 있다. 전세계적으로 화석 원료를 이용한 전력생산 등을 계산하면 발전소, 제철소 등 각종 산업분야에서 발생하는 다양한 성분을 가진 배가스로부터 이산화탄소만을 분리정제 농축하여 다른 화학물질의 제조의 원료, 신에너지원, 고부가가치의 신제품 등으로 전환하는 연구가 가장 중요한 핵심기술이 될 것이다. 이에 따라 배출원으로부터 CO<sub>2</sub> 만을 분리 회수하는 기술에는 흡착법, 흡수법, 막분리법, 심냉법이 주로 연구되고 있다[1]. 흡수농축된 CO<sub>2</sub>에 대한 고정화 기술은 화학적 및 생물학적 고정화로 나눌 수 있는데 이 중 화학적 고정화는 이산화탄소를 메탄, 메탄올, 궁극적으로 개솔린 등의 유용한 연료 물질로의 전환과 이산화탄소를 전기분해하여 일산화탄소, 개미산, 메탄 등으로 전환하는 기술 등이 연구되고 있다.

배출원으로부터 CO<sub>2</sub> 만을 분리 회수하는데 적용될 수 있는 대표적인 4가지 분리공정의 장단점을 Table 1에 나타내었다. 기술된 4가지 공정은 이미 1980년대에 천연가스, 유전, 석유화학 산업에서 이산

Table 1. Characteristics of Separation Technologies[1-9]

분리기술	장점	단점
흡수법	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 긴 역사로 신뢰성이 높음</li> <li>- 가장 널리 상업화되어 있음</li> <li>- 중·대용량 이산화탄소처리에 용이 (5-30MMscfd 이상 처리규모)</li> <li>- 고순도 이산화탄소 제조용이 (99.9% 이상)</li> <li>- 저농도 배가스의 처리에 유리</li> <li>- 높은 회수율(85-95%)에 적합</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 장치의 규모가 아주 크고 무거움</li> <li>- 장치비용 높음</li> <li>- 에너지 소비 비교적 높음</li> <li>- 운전조건 복잡(inhibitor, 전처리)</li> <li>- 공급기체의 조성변화에 민감</li> <li>- 흡수제의 한계(환원조건 사용곤란)</li> <li>- 유독한 흡수제, 부식, 작업조건불량</li> <li>- 비환경친화적 - 설치장소에 제약</li> </ul>
흡착법	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 중규모에 적합</li> <li>- 장치가 간단, 운전이 용이</li> <li>- 저-중농도 배가스처리에 용이</li> <li>- 중-고순도 농축유리(99%이하)</li> <li>- 중/저압에서 운전</li> <li>- 저 회수율(85%이하)에서 유리</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 흡수법에 비해 에너지 소비 높음</li> <li>- 장치규모가 큼</li> <li>- 대용량의 기체 처리에 미흡</li> <li>- 우수한 흡착제의 한계</li> <li>- 회수율이 높아지면 에너지비용증가</li> </ul>
막분리법	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 소규모에 가장 유리(5MMscfd이하)</li> <li>- 장치 간단, 조작 간편, 장치비 저렴</li> <li>- 공급기체의 조성변화에 대처 용이</li> <li>- 환경친화적, 안전성, 내구성 우수</li> <li>- 설치장소 제약없음(예 ; 사막,바다)</li> <li>- 중-고농도 배가스 처리 유리</li> <li>- 저-중순도 농축(99%이하)에 유리</li> <li>- 저회수율(85%이하)에 유리</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 고온사용이 어려움</li> <li>- 대용량 기체처리에 미흡</li> <li>- 우수한 투과막소재의 한계</li> <li>- 중/고압에서 운전</li> <li>- 분리막 가격이 고가, 공급 불안정</li> <li>- 고순도 농축시 에너지비용 증가</li> <li>- 회수율이 높을수록 에너지비용 증가</li> </ul>
심냉법	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 대용량, 고농도 처리에 적합</li> <li>- 다양한 가스성분의 처리에 적합</li> <li>- 초고순도의 처리(99.99%)</li> <li>- 장치 및 공정에 대한 신뢰성 우수</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 저농도 기체처리에 부적합</li> <li>- 에너지소비 최고</li> <li>- 팽창/냉각과정에서 막힘현상</li> </ul>

\* MMscfd - Million standard cubic feet per day

화탄소/메탄(또는 천연가스)의 분리회수공정으로 검토된 공정들로 배가스내의 이산화탄소/질소를 적용될 경우 얼마나 경제적으로 회수할 수 있는 지에 관심이 집중된다. 상용화의 잠정적 기준으로 천연가스, 석유화학, 발효산업 등에서 부산물로 생산되는 이산화탄소 생산비가 쓰여지는데 이러한 부산물인 이산화탄소 생산비를 기준으로 하면 4가지 공정을 통해 배가스로부터 이산화탄소를 회수하는 경우 모두 경제성이 없다. Table 1의 자료는 주로 이산화탄소/메탄 분리나 이산화탄소/천연가스의 분리, 석유화학의 남사분해과정 중의 이산화탄소회수와 같은 이미 선진국에서 경제성이 확보된 공정에 관련된 자료를 토대로 주관적으로 정리한 것임을 전제한다. 4가지 공정중 심냉법은 전통적인 공정으로 초고순도의 생산에 적합하나 배가스속의 대부분을 차지하는 질소까지 냉각시키므로 큰 장치비와 많은 운전에너지가 요구되어 고려 대상에서 제외된다. 흡수공정은 막분리법에 비해 장치규모가 크고 공정이 복잡하고 비환경친화적인 요소가 많음에도 불구하고 대량의 이산화탄소를 쉽게 초고순도로 농축이 가능하므로 미국, 일본, 캐나다, 한국 등 전세계에서 이미 석유화학, 천연가스, 유전 등에서 이산화탄소의 분리회수공정으로 상용화되어 가장 광범위하게 운전되고 있다. 이러한 장점으로 미국, 일본, 캐나다 등에서 배가스내의 이산화탄소를 회수하는 실증공정으로 그 경제성을 시험운전 중에 있다. 국내에서도 이를 상용화하기 위한 회수규모가 2톤/일의 실증플랜트가 가동되는 대형 프로젝트가 한전과 에너지연구소를 중심으로 진행 중에 있다. 흡착법의 경우도 장치규모나, 에너지소비가 높음에도 운전이 쉽고, 고농도의 이산화탄소의 회수에 유리하므로 미국, 일본 등에서 1980년대에 탄산가스 회수공정으로 수천톤/시간 처리규모로 상용화되었다. 일본에서는 수천톤/시간 규모로 고로의 배가스내의 이산화탄소의 플랜트가 건설되어 시험운전되고 있다. 국내에서도 에너지연구소와 포항제철연구소를 중심으로 회수규모가 2톤/일의 실증플랜트가 가동 중에 있다.

막분리공정은 흡수법에 비해 장치규모가 작고 장치비가 저렴하며, 운전이 용이하고 에너지소비가 적으므로 소규모(5-30 MMscfd)에 이산화탄소의 회수에 비교우위가 있다고 발표되었다. 또한 무인조정이 가능하고, 유해성분을 배출하지 않아 설치장소에 제한이 없는 환경친화적인 장점 등으로 1980년대 후반에

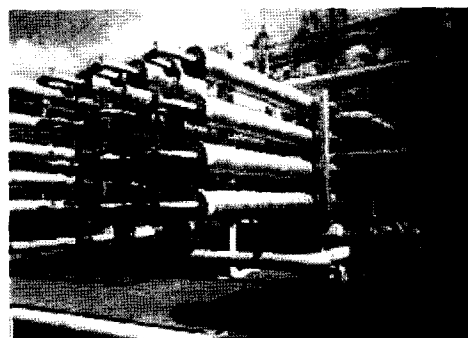


Fig. 1. MEDAL(Air Liquide) hollow fiber membrane module/plant (Texas-USA) Enhanced oil recovery -14,200 Nm<sup>3</sup>/h Feed Gas -48% CO<sub>2</sub> Feed gas, 56 bar.

이산화탄소/메탄(또는 천연가스)의 분리막을 이용한 천연가스의 회수나 유전의 오일회수, 쓰레기매립지(landfill)의 메탄회수를 위한 공정이 상용화되었으며 Permea사(Air Products사), Air Liquide사, Separex(UOP사) 등에 의해 흡수법을 일부 대체(Fig. 1)하거나 막-흡수법 혼성공정 방식으로 수십만 Nm<sup>3</sup>/일 규모로 수백여기가 가동중에 있다[9,10]. 이러한 기술적인 우수성을 배경으로 최근 일본, 미국, 그리스를 중심으로 배가스를 대상으로 한 처리규모 50-100 Nm<sup>3</sup>/일 규모로 이산화탄소/질소의 분리연구가 진행되고 있다. 국내의 경우에도 일부대학과 화학연구원을 중심으로 막소재의 개발 및 소규모의 분리막공정의 실증화연구가 진행 중에 있다.

막분리기술은 막소재, 비대칭막 제조, 모듈제조, 공정연구 등의 요소기술로 구성되어 있다. 막분리기술이 1980년대 이후에 상업화되었으므로 막모듈제조나 공정기술은 이미 선진국에서 잘 갖추어져 있다고 할 수 있다. 그러나 이산화탄소/질소 막소재에 대해서는 온실기체의 문제가 1990년 이후에 부각되었으므로 선진국에서 아직 본격적인 연구가 진행되지 않는 초보적인 단계라 할 수 있다. 이러한 이유로 기존의 고분자 막소재는 지구 온실기체의 분리회수에 필요한 투과도 및 선택도면에서 한계를 가지고 있어 경제성 측면에서의 배가스에서 이산화탄소회수를 위한 막분리공정의 상용화에 어려움(병목현상)을 주고 있다. 현재 막분리의 가장 시급한 요소기술은 우수한 분리막소재 및 복합막의 제조기술이라 할 수 있으며 이에 따라 미국, 일본 등에서는 새로운 고분자, 세라믹, 탄소재 등 이산화탄소/질소 분리막소재

의 연구에 주력하고 있는 것으로 알려진다.

본 총설에서는 막분리법에 기초한 이산화탄소에 대한 배출원으로부터 분리·회수기술에 대해 기술하고자 한다. 먼저 기체투과와 이론적 배경으로부터 고분자소재들의 물리화학적 구조와 이산화탄소/질소의 투과선택성의 상관관계를 설명하고, 다음으로 상업적으로 가장 널리 사용되는 기체분리용 막모듈 및 막분리공정의 기술동향에 대해 알아보하고자 한다. 마지막으로 국내외에서 이산화탄소/질소 분리막에 대한 현재까지의 연구동향과 앞으로의 전망에 대해 기술하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1. 치밀막

#### 2.1.1. 투과도와 선택도 측면

현재까지 배가스내의 이산화탄소/질소 분리를 위한 집중적인 연구결과는 많지 않다. 그 이유는 이산화탄소에 의한 지구온난화문제가 1990년 이후에 비로소 심각하게 제기되었으며 그 이전에는 상업적으로 이산화탄소/질소의 분리를 연구할 동기가 없었기 때문이다. 다행히도 많은 고분자막의 연구가 산소/질소/메탄/이산화탄소의 4기체를 대표적인 투과대상으로 하고 있어 이 연구자료로부터 고분자막의 이산화탄소/질소의 투과계수 및 분리도를 간접적으로 조사할 수 있다. 특히 유전이나 천연가스의 회수에 관련이 있는 이산화탄소/메탄의 투과분리특성은 수많은 고분자를 대상으로 막소재의 분리특성이 많이 밝혀졌으므로 이 연구결과들로부터 이산화탄소/질소의 분리계수 및 투과계수와 고분자막소재의 화학구조와의 상관관계를 밝힐 수 있으며 막소재의 설계 및 개발에 중요한 기준으로 삼을 수 있다.

문헌에 나와 있는 고분자막소재의 이산화탄소/질소에 대한 투과도 및 선택도를 Table 2 및 Fig. 2에 나타내었다. 이 데이터는 1-5기압 정도의 범위에서 개별연구자들에 의해 다른 압력에서 단일기체를 적용하여 측정된 값들이 대부분이다. 이산화탄소 투과도의 경우 적용압력이 증가하면 가소화현상으로 인한 투과도가 아주 높아지며 선택도가 급격히 증가하는 양상을 보이므로 단일기체측정으로 얻은 값들로 정확한 투과특성의 해석에 한계를 갖고 있음을 전제한다. 일반적인 고분자를 대상으로 이산화탄소와 질소의 투과현상을 설명한다.

고분자막을 통한 기체투과에서 수소, 헬륨, H<sub>2</sub>S 등이 가장 투과속도가 빠르고(smaller, faster molecule)로, 이산화탄소와 산소가 다음이며 질소, 일산화탄소, 메탄, 이산화질소 등은 투과속도가 가장 느리므로 크고 느린 분자(larger, slower molecule)로 분류된다. 보는 바와 같이 polydimethylsiloxane, natural rubber, polybutadiene 등의 상온보다. T<sub>g</sub>가 낮은 고무상 고분자의 경우 투과도는 10-3000 barrer까지 넓은 범위에서 높은 값을 보이나 선택도가 10-20 정도로 낮은 값을 보인다. 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리이미드 등 상온보다 T<sub>g</sub>가 높은 유리상 고분자의 경우 선택도는 20-30 정도로 비교적 높으나 투과도가 10 barrer이하로 낮음을 보여주고 있다. Polytrimethyl-silyl-propyne (PTMSP)과 같은 고분자의 경우 유리상고분자이지만 이중결합으로 인한 사슬의 경직성과 큰 측쇄로 인해 아주 큰 자유부피(ultra-free volume)를 가지므로 선택도는 6 정도로 낮지만 PDMS보다 더 높은 30,000 barrer 이상의 투과도의 특징을 보여준다. 전체적으로 일반적인 산소/질소 분리, 이산화탄소/메탄의 분리에서와 마찬가지로 투과도와 선택도 사이의 역상관관계를 보여준다. 많은 고분자물질들은 그림에서 보는 바와 같이 투과선택도가 대각선 아래에 위치하고 있으며 이 대각선은 고분자막에 대한 경제성을 판가름해 주는 중요한 척도가 되어진다.

앞으로 개발될 고분자막의 투과선택도는 적어도

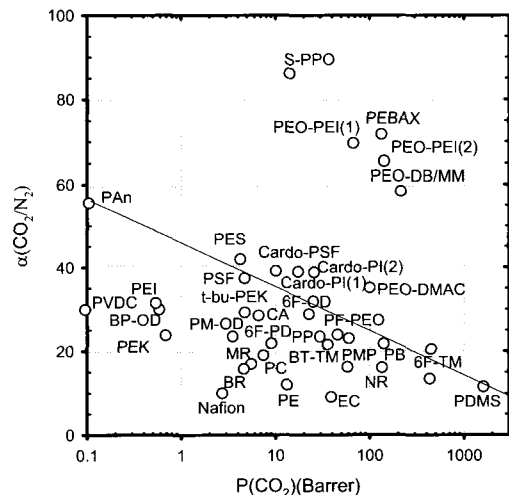


Fig. 2. Permeabilities of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gases of polymeric membranes.

**Table 2.** Permeabilities(Unit : barrer) and Selectivities of Polymeric Membranes

막 소재	유리전이 온도(℃)	측정 온도(℃)	*투과도, P×10 <sup>10</sup>		이상선택도 P <sub>CO2</sub> /P <sub>N2</sub>	참고문헌
			CO <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>		
PDMS : polydimethylsiloxane	-123	35	1600	142	11.3	[11]
NR : Natrual rubber	-72	25	120	7.4	16.3	[12]
PB : polybutadiene	-90	25	127	6.01	21	[12]]
PE : L.D. polyethylene	-30	25	12.6	0.97	13.0	[12]]
MR : Methyl rubber	-	25	6.9	0.44	15.8	[12]]
BR : butyl rubber	-65	25	4.7	0.30	16.0	[12]
PEO-(DB/MM) or DMAC	-62	25	200	3.4	58.9	[12]
PEO-PEI(1) : poly(ether imide)	-52, 245	25	72	1.03	70	[13]
PEO-PEI(2) : PM-APPS/PEO3	-66,370	25	126	1.93	65	[13]
PF/PEO : acrylate	-34. 62	25	66	2.9	22.8	[11]
PEBAX : PEO-poylamide		25	122	1.71	71	[14]
PMP : poly(4-methylpentene-1	30	25	56.3	3.83	14.8	[15]
PTMSP :polytrmethylsilylpropyne	200	-	18000	2000	9.0	[16]
EC : Ethyl cellulose	43	25	41	8.4	4.9	[15]
CA : cellulose acetate		20	6.6	0.23	28.5	[17]
Nafion 117	-	35	2.43	0.26	9.3	[18]
BT-TM : BTDA-TMPD	-	35	30.9	1.55	20	[17,19,20]
BP-OD : BPDA-p-ODA	-	-	0.642	0.02	29	[17,19,20]
PM-D : PMDA-p-ODA	480	35	3.35	0.14	24.5	[17,19,20]
6F-PD : 6FDA-m-PD	297	35	9.2	0.447	20.6	[17,19,20]
6F-mM : 6FDA-mMPD	335	35	40.1	2.24	17.9	[17,19,20]
6F-Tr : 6FDA-TrMPD	383	35	467	32	14.5	[17,19,20]
6F-OD : 6FDA-p-ODA	304	35	23	0.8	29	[11,17,19,20]
6FDA-based poly(amide-imide)	-	30	34	1.1	30.9	[21]
Cardo-PI(1) : BT	-	-	≅ 18	-	≅ 37	[22]
Cardo-PI(2)-(BAFL-BPDA)	492	25	23	0.61	38	[23]
Cardo-PSF	274	25	10	0.25	39	[23]
PC : polycarbonate	150	35	6.0	0.30	20.1	[23]
poly(phenylene sulfone imide)	337	30	12.33	0.49	24.9	[24]
PEK : polyaryletherketone	184	30	0.73	0.03	24.3	[25]
t-bu-PEK : t-butyl	198	30	4.12	0.15	27.4	[25]
PPO	210	25	63	2.3	24	[23]
S- PPO : sulfonated	-	30	13.8	0.16	86	[26]
PSF : polysulfone	190	35	5.9	0.16	37	[23]
PES : polyethersulfone	230	25	4.1	0.1	42	[23]
PEI : polyetherimide	210	25	0.63	0.02	31.5	[15]
PMMA	105	35	0.34	0.01	34	[17]
PVDC : polyvinylidene chloride	41	25	0.03	0.001	30.0	[17]
PAn : polyaniline	220	-	0.55	0.01	55	[27]

이 대각선 위에 위치해 있어야 하며 특히 오른쪽 윗 부분에 위치하는 것이 연구의 최종 목표가 될 것이다. 특히 배가스내의 이산화탄소/질소의 분리를 위한 막소재의 상용화기준은 투과도 100 barrer, 선택도 50 정도로 설정되었으며 많은 연구자들은 이러한 경계

선을 뛰어넘은 고분자소재의 개발에 노력해 왔으며 새로운 많은 소재들이 설계되고 합성되었다. 미국, 일본에서 많이 연구되었던 6FDA계 다양한 폴리이미드류, 폴리이서설펜 등이 그 경계선근처에 위치한다. 최근에는 일본의 NEDO에서 연구된 bis(phenyl)

**Table 3.** Diffusion-Related Physical Properties of Carbon Dioxide and Nitrogen

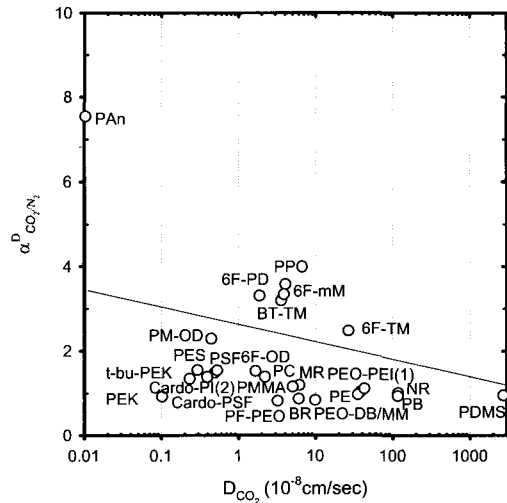
	Critical volume(cc/mol)	Collision diameter(Å)	Lennard-Johnes potentials(Å)	Kinetic diameter(Å)
CO <sub>2</sub>	94.0	3.75	4	3.3
N <sub>2</sub>	90.1	3.66	3.68	3.64

fluorene을 가진 Cardo형태의 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리카보네이트, 폴리아미이드, PEO를 함유한 메타아크릴레이트, 폴리아세티미드, 한국에서 연구된 폴리아미이드 공중합체(PEBAX), 러시아에서 연구된 sulfonated PPO 등이 그림에서 오른쪽 윗부분에 위치하는 30-85 정도의 선택도와 10-100 barrer 이상의 높은 투과특성을 보여준다. 이러한 값들로부터 이산화탄소/질소 분리막의 소재가 상용화에 많이 근접하고 있음을 알 수 있다. 이러한 투과실험결과들은 자세히 분석하기 위해 아래에 확산도선택도와 용해도선택도의 측면에서 데이터를 분석하여 정리하였다.

**2.1.2. 확산도와 확산도선택도 측면**

확산도선택도의 관점에서 설명을 하기로 한다. 막내 확산에 관계되는 투과기체인 질소와 이산화탄소에 대한 분자크기에 관련데이터를 Table 3에 정리하였다. 일반적으로 기체의 막내의 확산은 기체의 크기와 분자의 단면형태가 관련된다. 이산화탄소와 질소의 임계부피는 각각 94.0 cc/mol과 90.1 cc/mol이며 충돌직경(collision diameter)은 각각 3.75 Å, 3.66 Å로, Lennard-Johnes diameter의 경우 4와 3.68 Å이다. 즉 이산화탄소가 질소보다 충돌직경과 부피가 조금 크다. 따라서 분자크기가 큰 이산화탄소보다 질소가 막내에 확산을 빠르게 하게 되는데 이러한 현상은 주로 고무상고분자에서 많이 보여진다. 그러나 이산화탄소, 질소는 선형분자이므로 유리상고분자를 통한 확산에는 기체분자의 단축직경도 중요하게 작용한다. 이러한 확산도의 척도로 많이 사용되는 동력학적 분자크기(kinetic diameter)는 제올라이트 분자체의 투과실험에서 얻어졌는데 질소의 경우 0.36 nm, 이산화탄소의 경우 0.33 nm로 작은 차이를 가지고 있다. 이에 따라 실제로 유리상 고분자 막투과에서 이산화탄소가 질소에 비해 큰 확산계수를 갖는다.

Table 4에 고분자소재의 확산도와 용해도에 대한 값을 정리하였고 Fig. 3에 도식화하였다. 앞의 투과도해석과 마찬가지로 이산화탄소의 경우 가소화현상에 따른 용해도, 확산도가 크게 변하는 특성을 가지고 있으므로, 동일한 조건 및 연구자에게서 얻어



**Fig. 3.** Diffusivities and diffusion selectivities of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gases in polymeric membranes.

진 값이 아닌 1-5기압의 범위에서 단일기체투과실험에서 구해진 값들의 해석에 주의를 요한다. PDMS, NR, polybutadiene, PEO함유 PEI 등은 고무상 고분자이거나 고무상을 많이 함유한 공중합체고분자로 고무상 고분자의 특성인 큰 확산계수와 낮은 확산도선택도를 가진다. 특히 자유부피가 크고 사슬의 유동성이 큰 PDMS와 최근 많이 연구된 PEO함유고분자 등 많은 고무상고분자는 이산화탄소보다 오히려 질소의 확산도가 약간 큰 이산화탄소/질소의 확산도선택도 값이 1 이하인 0.75 정도의 값을 보인다.

분자체인이 경직된 PMMA, PEK 등과 같은 유리상 고분자의 경우 이산화탄소/질소의 확산도선택도가 1로 비슷해진다(perforation point). 분자쇄가 경직된 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리페닐렌옥사이드 등은 이산화탄소의 확산도가 질소보다 크게 커지는 확산도선택도가 1 이상 3.3 정도의 큰 값을 보인다. 이때 이들의 확산도는 고무상고분자에 비해 크게 줄어드는 역상관관계를 보이게 된다. 최근에 일본에서 많이 연구되는 cardo-type 폴리이미드의 경우 지나치게 벌키하고 경직화된 fluorenyl구조의 측쇄로 인해 확산도선택도의 경우도 1.5-1.3 정도로 낮다. 확산도 선택도

**Table 4.** Diffusivities, Diffusion Selectivities, Solubilities and Solubility Selectivities of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gases in Polymeric Membranes(same references in Table 2)

막 소 재	측정 온도 (°C)	용해도 10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> (STP)/ (cm <sup>3</sup> · cmHg)		용해도선택도 $\alpha^{S_{CO_2/N_2}}$	확산도 10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> /s		확산도 선택도 $\alpha^{D_{CO_2/N_2}}$
		CO <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>		CO <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	
polydimethylsiloxane	35	1.7	0.2	8.1	2200	2417	0.91
Natural rubber	25	1.09	0.07	16.4	111	111	1.00
polybutadiene	25	1.2	0.05	22	105	111	0.95
L.D. polyethylene	25	3.4	0.31	11.1	37	96	1.16
Methyl rubber	25	1.1	0.06	19.8	6.3	78.8	0.8
butyl rubber	25	0.82	0.07	12.4	5.8	4.53	1.28
PEO-PC(DB/MM)	25	22	0.29	75.9	9.1	12.0	0.75
PF/PEO acrylate	25	22	0.88	25	3.0	3.3	0.91
PEO-PEO(1)	25	2.2	0.03	79	33	37	0.89
PEO-PEI(2)	25	1.9	0.02	97	67	98	0.68
BTDA-TMPD	35	74	11	6.2	4.2	1.3	3.2
6FDA-m-PD	-	55	8.6	6.4	1.7	0.52	3.3
6FDA-mMPD	35	65	12	5.4	6.2	1.9	3.3
PMDA-p-ODA	35	37	2.8	13.2	0.56	0.27	2.1
6FDA-TrMPD	35	18	2.9	6.2	26	11	2.4
6FDA-p-ODA	35	13.0	0.87	15	1.5	1.0	1.5
Cardo-PI:BAFL-BPDA	25	36	1.3	29	0.64	0.48	1.3
Cardo-PSF	25	18	0.59	31	0.54	0.43	1.3
polysulfone	25	8.6	0.33	26	0.68	0.48	1.4
polycarbonate	35	21	1	21	2.1	1.8	1.2
PEK	30	7.3	0.3	24.3	0.1	0.1	1
t-butyl PEK	30	13.7	0.65	21	0.3	0.23	1.3
PMMA	35	4.1	0.14	21	8.3	8.2	1.0
PPO	25	13	0.64	15	5.1	3.5	1.6
polyethersulfone	25	14	0.47	31	0.29	0.21	1.4
polyaniline	-	7.4	1	7.4	0.074	0.01	7.4

에서 흥미있는 고분자소재는 폴리아닐린으로 산 (HCl) 등에 의해 doping되면 분자쇄의 간격을 아주 작지만 일정하게 배열을 할 수 있으며 이에 따라 확산도선택도는 7 정도로 아주 크다. 그러나 그 대신 이산화탄소의 확산도가 0.1 barrer이하로 아주 낮아지는 결과를 보였다. 즉 이산화탄소의 투과도를 증가시키기 위해 확산도에 관계되는 막소재의 자유부피를 증가시키면 확산도선택도가 낮아지고 이산화탄소/질소 분리계수가 높아질려면 폴리아닐린처럼 확산도가 작아지는 한계를 보인다(Trade-off). 특히 두 기체의 동력학적 분자직경이 크게 차이가 없이 비슷하므로 균일한 자유용적의 분포를 가지고 있는 유리 상고분자가 유리하다고 하나 일반적인 폴리설폰, 폴리아미드, 폴리카보네이트, PEEK 등의 고분자만으로

는 투과도와 선택도를 동시에 올리려는 시도는 Table 2의 연구결과들처럼 많은 한계를 보여주고 있다.

연구자들에게 확산도의 조절에 의한 투과도와 선택도를 동시에 올리는 방법으로 막소재의 자유부피를 늘리거나 최소한 줄이지 않으면서 폴리머 체인내의 국부적인 분절운동(local segmental motion)을 작게 하여 자유부피의 크기를 작게 하는 방법이 제시되었으며 대표적인 예는 C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>기를 가진 6FDA계 폴리아미드와 강직한 메틸기를 벤젠링의 측쇄로 가진 PPO나 mMPD, TrMPD계열의 폴리머 등이 그 대상이다. 그 결과 만족스럽지는 않지만 기존의 고분자를 상회하는 투과도와 선택도가 얻어졌다[22]. 이 경우도 기체들의 크기차이가 작으므로 뒤에서 제시될 용해도선택도의 측면에서 많은 고분자소재의 높은 값

Table 5. Solubility-Related Physical Properties of Carbon Dioxide and Nitrogen

	Solubility parameter (MPa) <sup>1/2</sup>	Lennard-Johnes potentials ( $\epsilon/\kappa$ )( <sup>o</sup> K)	Critical temp. (K)	Average polarizability (cm <sup>3</sup> × 10 <sup>25</sup> )	Dipole moment 10 <sup>30</sup> C · m	Quadra-pole moment (erg <sup>1/2</sup> cm <sup>5/2</sup> × 10 <sup>26</sup> )
CO <sub>2</sub>	12.3	190	304.2	17.6	0	-1.5
N <sub>2</sub>	5.3	91.5	126.1	26.5	0	-4.3

에 비하면 낮은 확산도선택도를 보여주고 있다는 점을 부연한다. 확산도선택도에 의한 투과특성을 개선하는 극단적인 예는 탄소, 실리카/제올라이트 등을 이용한 분자체구조의 무기막 연구로서 고분자소재의 한계를 극복하는 선택도 53-74 이상의 높은 투과특성이 발표되고 있지만 이들을 결합없는 균일한 박막을 가지면서 막면적이 넓은 모듈로 대량생산이 어려워며 항상 상업화에 해결해야할 과제로 지적된다.

### 2.1.3. 용해도와 용해도선택도 측면

용해도선택도의 측면에서 기술하고자 한다. 기체의 용해도는 기체와 고분자 사이의 상호작용에 민감하다. 두 기체의 용해도에 관련된 물리적 성질을 Table 5에 정리하였다. 두 기체는 모두 선형고분자로 쌍극자모멘트(dipole moment)가 모두 0이므로 비극성 분자로 분류하기 쉽다. 그러나 질소의 경우 등축이 분자기체로 평균편극도(average polarizability)가 17.6 (cm<sup>3</sup> × 10<sup>25</sup>), -1.5(erg<sup>1/2</sup>cm<sup>5/2</sup> × 10<sup>26</sup>)의 사극자모멘트(quadra-pole moment)를 고분자와의 상호작용이 작은 비극성에 가까운 기체이지만, 이산화탄소의 경우 평균편극도(average polarizability)가 26.5(cm<sup>3</sup> × 10<sup>25</sup>)이며 -4.3 (erg<sup>1/2</sup>cm<sup>5/2</sup> × 10<sup>26</sup>)의 사극자모멘트(quadra-pole moment)를 가지므로 극성기체의 대표적인 예가 된다. 이에 따라 Lennard-Johnes 6-12 potential은 이산화탄소와 질소가 각각 190, 91.5 K이며 이산화탄소의 임계온도는 304.2 K도인 반면, 질소의 경우 126.1 K의 큰 차이를 가지고 있다. 기체의 용해도의 경우 기체의 응축도(condensability), Lennard-Johnes potential, 분자의 극성의 영향을 받아 쉽게 응축이 되며 그 척도인 이산화탄소의 경우 질소보다 고분자에 대해 용해도가 훨씬 높으며 이산화탄소의 용해도상수는 12.3 (MPa)<sup>1/2</sup>이고 질소의 경우 5.3 (MPa)<sup>1/2</sup>의 작은 값을 가진다.

Table 6과 Fig. 4에 고분자막에서 얻어지는 용해도 및 용해도선택도를 정리하였다. 왼쪽에 고무상고분자인 PDMS, NR, BR 등의 용해도 및 용해도 선택도가 위치한다. 이러한 고무상 고분자는 비극성인 고분자가 대부분이므로 자유부피는 크지만 용해도가

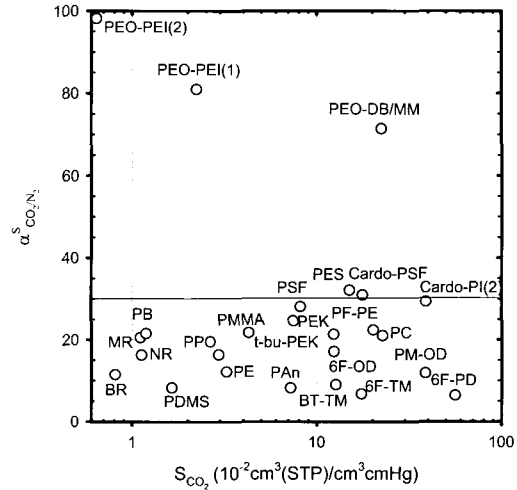


Fig. 4. Solubilities and Solubility selectivities of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gases in polymeric membranes.

유리상고분자에 비해 작은 값을 보이는데 대략 2 × 10<sup>2</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>3</sup> · cmHg)이하 값을 보인다. 용해도선택도의 경우 8-22 정도의 용해도선택도를 보인다. 보는 바와 같이 기존의 폴리실론, 폴리이미드, 폴리 카보네이트, 폴리이서설폰 등 많은 유리상고분자들이 4-55 × 10<sup>2</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>3</sup> · cmHg)의 높은 용해도 값과 6-31 정도의 용해도선택도를 보인다. 이것은 용해도와 용해도선택도의 측면에서 극성기체인 이산화탄소에 대한 높은 용해특성을 가진 극성기를 가진 고분자소재가 보다 유리하다는 것을 말해준다. 유리상 고분자들은 쌍극자모멘트(dipole moment)를 가진 카르보닐기(C=O), 불소치환기(-CF<sub>3</sub>), sulfone(SO<sub>2</sub>)기, imide기 등의 극성기를 많이 가지므로 이산화탄소에 대한 용해도가 아주 높다. 특히 폴리이서설폰의 경우 상업화된 소재이면서도 용해도와 용해도선택도가 기존의 고분자보다 아주 높은 값을 보이므로 이산화탄소/질소 분리 소재로서 최근에 일본, 미국, 중국 등에서 많은 연구가 되고 있다. 주목할 만한 것은 최근에 많이 연구된 고무상인 PEO그룹을 함유한 많은 공중합체고분자 그룹들로 기존의 많은 유리상 고



**Table 6.** Permeation Fluxes(permeance : GPU) and Selectivities of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gases in Polymeric Membranes

막 소 재	측정온도 (°C)	투과플럭스, (GPU)	이상선택도 P <sub>CO2</sub> /P <sub>N2</sub>	막의 특징 형태/지지체	참고문헌
6F-6F : 6FDA-6FPA	35	1500	22	asym. plate	28
6F-Du : 6FDA-Durene	25	1210	6.5	asym. HF	29
PEO-PI(1) : BPDA-PEO3/ODA	25	16	73	HF, comp.	30
PEO-PI(2)	25	29	53	HF, comp.	30
PEO-PI(3)	50	69	33	HF, comp.	30
PEC : Polycarbonate	35	400	23	asym. plate	31
S-PPO : Sulfonated PPO	30	92.3	123	PPO , plate	32
PES(1)	50	61.8	28.4	HF, asym..	33
PES(2)	25	62	60	asym. plate	34
PES(3)	25	21.2	61.4	asym, plate	35
PES(4)	25	26-42	41	asym. HF	36
polysiloxane-imide copolymer	25	62	15	comp. HF	37
Cardo-P(1) : PMBP64(4Me)-Br	25	1020	42	HF, comp.	38
Cardo-PI(2) : (PMBP64)	40	300	34	HF, comp.	38
PPO	25	70	34.4	plate, asym.	39
PA : aromatic polyamide	25	0.31	62	plate, asym.	40
PM-OD : PMDA-ODA	25	1.5	30	PI-2080, Plate	41
6FDA-2,6 DAT	25	120	5.2	HF, asym.	42
PI/PES(1) : 20/80(Matrimid)	25	40	40	HF, blend	43
PI/PES(2) : 80/20(Matrimid)	25	60	39	HF, blend	43
PSF(Prism) : Monsanto	25	≒40	≒25	HF, asym.	43
Ube(1) : BPDA polyimide	25	≒150	≒25	HF. comp.	43
Ube(2) : BPDA polyimide	25	6.3	35	HF.comp.	44
Water-swollen chitosan	25	250	70	plate, comp.	45
carbonized PI(1) : BPDA-ODA	25	10	74	comp, alumina	46
carbonized PI(2) : BPDA-ODA	35	84	47	comp, alumina,	47
Y-type zeolite	≥200	≒300	100	com.	48

분자에 비해 용해도는 낮지만 용해도 선택도가 70-100 정도로 아주 높은 값을 보여주고 있다. Cardo-type 고분자그룹들은 유리상 고분자이면서도 아주 높은 용해도와 30 정도의 용해도 선택도를 보여주고 있다. 이러한 높은 용해도와 용해도선택도의 결과를 앞의 확산도선택도의 결과를 비교하면 이산화탄소의 분리를 위한 막소재의 설계가 용해도선택도의 측면에서 이루어지는 것이 보다 유리할 것이라는 것을 알 수 있다. 다만 용해도선택도의 측면에서 연구되는 막소재의 경우 높은 이산화탄소에 대한 용해도로 인해 고농도의 고압의 이산화탄소가 적용되는 경우가 소화현상이 증가하여 막의 기계적 강도가 떨어지며 농도에 따른 투과도는 증가하나 선택도가 급격히 저하되는 단점을 보인다. 이러한 현상은 고온의 운전조건하에 폴리이미드나 폴리설폰, Cardo -type 폴

리마와 같은 경직된 유리상 고분자소재보다 PEO를 함유한 고분자그룹에서 심한 특징을 보인다.

이밖에 용해도나 확산도의 데이터가 발표되지 않아 아래그림에는 첨가되지 않았지만 에틸렌이민(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-)기, 카복실기(-COOH)나 설폰산기(-SO<sub>3</sub>H) 및 이들의 금속이온복합체 등의 극성기를 가진 높은 투과도 및 100 이상의 투과도선택도를 가진 고분자들도 많이 발표되었는데(Table 2 참조) 용해도선택도의 원리로 기존의 투과도·선택도의 곱의 한계를 크게 뛰어넘는 우수한 결과를 보인 것으로 해석되었다. 이러한 용해도선택도 측면연구의 극단적 예로 최근에 활발히 연구되고 있는 이산화탄소와 선택적으로 결합할 수 있는 디에탄올아민, 탄산칼륨 등의 캐리어를 다공성 막에 물, 글리세린 등과 함께 담지한 촉진수송막, 이산화탄소의 용해도가 높은 물이나 아민, 설폰란 등을 담지한 수팽윤성고

분자, 이온교환막을 이용한 연구도 우수한 투과특성을 보여주는 것으로 알려진다. 그러나 이러한 막들의 경우 투과실험결과들이 발표자들과 실험조건에 따라 다양한 범위의 값을 보여주며, 막모듈의 대량생산이나 운전조건의 최적화가 상업화의 관건으로 알려진다.

2.2. 비대칭막

2.2.1. 투과플럭스와 선택도 측면

투과특성이 우수한 막소재도 비대칭막으로의 성형이 어렵거나, 비대칭막으로 성형이 되었어도 기계적 강도가 약하면 상업적 사용이 불가능하며 막소재의 가격이 지나치게 비싼 경우에도 적용이 불가능하다. 이에 따라 많은 투과특성이 검증된 소재들이 성형과정에 어려움을 가지거나 가격이 비싸기 때문에 현실적으로 사용되지 못하고 폐기되는 사례가 부지기수였다. 따라서 현실성 있고 실용적인 막기술의 개발수준의 비교척도로는 투과플럭스(Permeance라고 불림)와 선택도가 막소재의 고유한 투과특성(Permeability) 척도보다 유용하게 사용된다. 이런 의미에서 NEDO가 2000년에 발표한 비대칭막의 투과성능의 목표치는 아주 중요하다[38]. 발표에 따르면 이산화탄소의 분리액화에너지는 석탄화력발전의 배가스(이산화탄소 농도 13.2%)를 대상으로 하며 막분리액화에 의해 순도 99.9% 이상의 액상 이산화탄소를 얻는 경우를 상정하였을 때 흡수법에 의한 에너지보다 낮게 하는 목표값으로 0.46 kWh/kg-CO<sub>2</sub>로 설정하였으며 이에 따라 비대칭막의 성능의 목표를 투과플럭스 500 GPU, 선택도 35로 설정하였으며 선택도가 35 이상으로 높아진다면 투과플럭스의 요구값이 낮아질 것으로 본다. 이러한 측면에서 개발된 비대칭막들의 투과특성을 비교하는 것은 중요하다고 본다.

Table 6과 Fig. 6에 문헌에서 발표된 값들을 정리하였다. 먼저 평막형태의 값들을 보면 투과도가 큰 경우는 6FDA계통의 불소계 폴리이미드로 300 GPU 이상의 높은 투과도와 22정도로 분리도를 보였다. 폴리에스터카보네이트의 경우도 400 GPU에 선택도 23 정도로 높은 값을 보였으며 PPO의 경우 70 GPU의 투과플럭스와 34.4의 선택도를 보였다. 폴리이서설폰의 경우도 각각 21과 62 GPU의 높은 값과 60의 아주 높은 선택도가 얻어졌으며 sulfonated PPO의 경우도 92 GPU와 123 정도의 아주 높은 선택도가 얻어졌다. 이러한 결과들은 주로 이산화탄소에 대한 높은 용해

도와 용해도선택도가 결과이며 막분리소재가 상용화에 어느정도 근접하고 있음을 보여준다. 방향족 폴리이미드의 경우 선택도는 60 정도로 아주 높지만 투과도가 0.31 GPU로 아주 낮은 값을 보였으며 PMDA-ODA로 만들어진 방향족 폴리이미드의 경우도 낮은 투과도와 30 정도의 선택도를 보였는데 이것은 소재자체의 낮은 투과특성에서 기인한 것으로 보인다. 그 밖에 BPDA-ODA폴리이미드를 고온에서 탄화시킨 탄소체막의 경우 최고 84 GPU의 투과플럭스와 47 정도의 선택도를 보였으며 Y-type제올라이트막의 경우는 300 GPU 정도의 투과도와 100 정도의 선택도를 보인 것으로 발표되었다[45-48]. 이러한 막들은 모두 비대칭구조의 평막이나 복합막의 형태로 얻어졌으므로 모듈화하는 연구가 되어 그 유용성에 대한 실질적 검증이 있어야 한다.

중공사의 형태로 전환된 연구결과에 대해 설명한다. 상업화된 대표적인 예인 미국 Air Product(또는 Permea)사의 Prism과 일본 Ube사의 Ube series를 포함하여 현재 이산화탄소/질소의 분리를 위해 개발된 중공사자료를 포함하였다. 먼저 Prism(재질 : 폴리설폰)의 경우 투과도가 40 GPU에 선택도는 25 정도를 보이고 있으며 Ube사의 경우 제품별로 다른데 각각 150 GPU와 선택도 25와 6.3 GPU에 선택도가 35를 보이고 있었다. 이러한 상업적으로 대량생산되는 중공사막들은 배가스내의 이산화탄소의 분리를 위해서는 투과플럭스 및 선택도의 측면의 개선이 아직 필

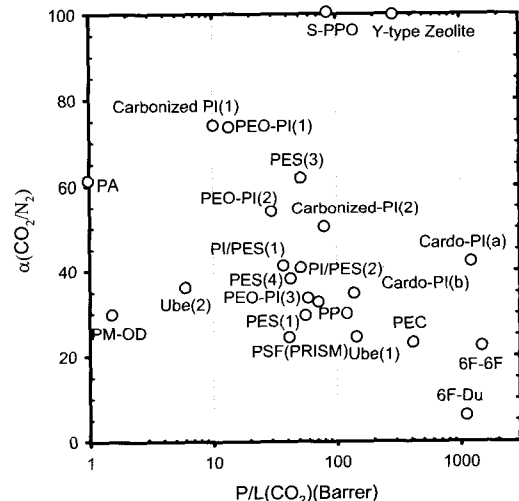


Fig. 5. Permeation fluxes and selectivities of asymmetric/composite membranes.

**Table 7.** Gas Separation Membrane Makers and Membrane Systems

Company	Membrane Materials	Modular Type
Permea(Air Products)	polysulfone	hollow fiber
Medal(Air Liquide)	polyaramide/polyimide	hollow fiber
Ube	polyimide	hollow fiber
Generon(MGI)	tetra-bromo polycarbonate	hollow fiber
IMS(Praxair)	polyimide	hollow fiber
Cynara(DOW)	cellulose acetate	hollow fiber
Separex(UOP)	cellulose acetat	spiral wound

요하다. 현재 문헌상에서 가장 높은 투과특성을 보이는 것은 cardo형태의 폴리이미드 중공사막인데 1000 GPU, 42 정도의 선택도를 보여주고 있어서 거의 상용화에 근접함을 보여준다. 최근 개발된 PEO 함유 폴리이미드 중공사 복합막의 경우 16-69 GPU 정도이며 선택도는 73-33 정도로 투과도와 선택도의 역비례관계를 보인다. 이러한 새로운 막소재는 막의 가격이 비싸고 중공사제조과정이 복잡하여 아직 대량생산되지 않는다. 폴리이서설폰은 상업화된 소재 이면서 비대칭막으로 전환된 경우 60 정도의 높은 선택도를 보였는데 이러한 장점으로 중공사막의 연구가 많이 되었는데 선택도 28-40 정도, 플럭스 26-62 GPU 정도의 값이 얻어졌다. 이러한 PEO함유 고분자나 폴리이서설폰은 소재자체의 높은 투과도 및 선택도를 고려하면 얻어진 중공사막의 투과특성은 부족하다고 보는데 중공사형 복합막의 제조과정에서 최적화가 되지 않았으며 추가적인 연구가 필요함을 보여준다.

**2.3. 기체분리막모듈 개발동향**

기체분리막이 실제공정에 사용될 때 단위부피당 막면적을 최대한으로 늘려 압력을 효율적으로 가하기 위해 나권형이나 중공사모듈로 제조되어져야 한다. 기체분리막의 경우 단위면적당 기체투과량이 수처리 막 등에 비해 아주 작기 때문에 중공사막의 형태가 가장 바람직하다. 즉 기체분리용 중공사모듈의 경우 모듈의 길이가 3-4 m, 8 inch 정도의 대형모듈이 쓰여지는데 직경이 100 $\mu$ 인 중공사막을 50% 정도 충전율로 채우는 경우 200만 가닥이 들어가며 막면적이 2,500 m<sup>2</sup>로 추산된다. 동일한 부피의 나권형 모듈은 80-160 m<sup>2</sup> 정도의 막면적을 가지므로 단위부피당 막면적이 나권형모듈에 비해 10-50 정도로 아주 높다. 기체분리용 중공사막/모듈연구는 1968년 Dow Chemical이 해수담수화용 셀룰로오스 아세테이트 중

공사막을 시범적용시키고, 듀폰이 1970년에 자체개발한 수소분리용 폴리에스터 중공사막이 시초이었다. 1982년 Dow Chemical이 cellulose triacetate 중공사막을 이용하여 field test를 실시하고 Monsanto사는 1980년에 최초의 상업적 기체분리막 "Prism Separator"를 개발하였으며 1987년에 자회사인 Permea사를 설립하여 Prism Alpha를 상업화하였다. 1980년대에 Union Carbide, Dow Chemical(Cynara), W. R. Grace & Co (Grace membrane System), Envirogenics, Ube Industries, Separex, DuPont 등이 경쟁적으로 수소, 이산화탄소, 공기분리시장에 뛰어들었으며 막분리공정을 상업화하였다. UOP사는 Separex라는 셀룰로오스 아세테이트소재 막이 개발되어 천연가스내의 이산화탄소를 회수하는 나권형 막모듈을 판매하고 있었다. Union Carbide Ind.는 NitroGen이라는 질소분리용 중공사막모듈을 개발하였다. 1991년 Permea가 Air Product사에 매각되고 각 회사들이 합병되면서 많은 분리막회사들의 초기경쟁은 정리가 되었다. 일본의 Ube사는 개발된 BPDA계열의 폴리이미드 중공사막은 타제품에 비해 고온, 고농도의 이산화탄소에서 사용이 가능하다고 발표하였다. 캐나다의 경우 1980년부터 ARC를 중심으로 Enhanced Oil Recovery에 사용되는 이산화탄소/메탄분리 막에 관한 연구를 수행하여 Sundance Pilot에 Dow의 나권형 Separex막모듈을 설치하여 가동하고 그 후 Delta Project를 통해 셀룰로오스아세테이트 소재의 Delsep 이 개발되었다고 하나 검색되지 않는다. Table 7에 현재 상업화된 기체분리막의 제조회사와 막소재 모듈타입에 대해 정리하였다.

**2.4. 막분리공정 연구동향**

막분리공정은 분리공정의 교과서에 등장한 것처럼 관련기술은 거의 연구되어 있으며 배가스내의 이산화탄소 처리공정의 경우 배가스내의 SOx, NOx, H<sub>2</sub>O,

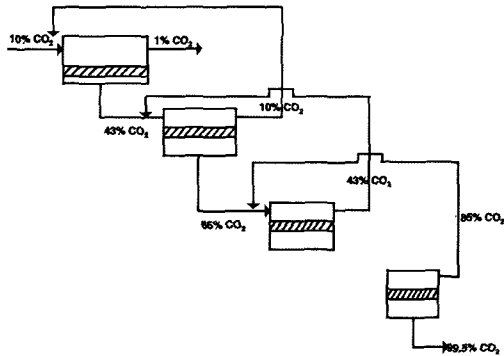


Fig. 6. Membrane process diagram suggested by KRICT.

O<sub>2</sub> 등 불순물에 대한 전처리나 후처리, 압축 및 저장 방법, 복합공정 등을 포함한 다양한 설계 및 운전기술이 개발되어야 한다. 간단히 막분리공정에 대해 설명하면 다음과 같다. 막모듈의 직병렬 연결만으로 간단하게 대용량화가 가능한 막분리의 장점을 충분히 살리려면 막분리공정기술은 중요하다. 막분리 공정 기술은 크게 시스템설계, 운전기술, 경제성평가, 혼성공정의 시스템설계 및 운전 등으로 나눌 수 있다. 다성분계 기체투과는 농도분극과 파울링현상을 줄이기 위해 cross-flow형태로 운전되는데 크게 병류(co-current flow), 항류(counter-current flow), 직교류(cross flow), 완전혼합(perfect mixing)의 형태로 분류되며 이 중에서 counter-current flow시스템이 높은 투과농도를 주며, cross-flow와 co-current flow가 다음으로 좋은 결과를 주며 perfect-mixing형태가 가장 나쁜 결과를 준다. 1단 시스템의 경우 낮은 운전비를 주므로 질소부화나 산소부화에 많이 사용되나 이산화탄소를 고농도로 농축하는 경우 이산화탄소/질소의 분리계수가 낮으므로 운전비가 높아지는 다단계 cascade시스템이 적용된다.

Fig. 6에 본 연구팀에서 추진 중인 배가스로부터 이산화탄소분리에 관한 흐름도를 나타냈다. 실증플랜트의 성격을 고려하여 최대한 보수적으로 설계하였다. 여기에서 적용되는 기체분리용 중공사막은 본 연구팀에서 개발된 이산화탄소 25-50 GPU, 이산화탄소/질소의 선택도는 30-40의 폴리이서설론 중공사막으로 적용하였다. 막모듈에 적용되는 상부압력과 하부압력은 10-20기압과 1기압으로, 배가스의 초기농도는 10%의 이산화탄소로, 이산화탄소 회수율은 60-90%로 설정하였다. 전산모사결과 아래와 같이 3-4단으로 막모듈을 설치하는 경우 99%의 이산화탄

소를 90%의 회수율로 얻을 수 있음을 알 수 있다. 만일 고압용 중공사막의 개발을 통해 상부압력을 20기압이상으로 설정하거나 회수율을 90%에서 50-60%로 낮추거나, 적용배가스의 농도를 20% 이상인 제철소의 고로에 적용한다면 2-3단 정도의 공정으로 99%의 순도의 이산화탄소의 회수가 가능하다는 것을 부연한다.

이산화탄소 막분리공정의 경제성을 평가하기 위한 기준은 1) 에너지 소비량, 2) 처리능력 3) 이산화탄소 회수율 4) 이산화탄소 순도 5) 설비비 6) 운전비로 나눌 수 있다. 설비비는 막모듈, 배관, 펌프, 전기시설, 저장소의 비용과 전처리 및 후처리비용으로 나누어진다. 운전비의 경우 10년의 감가상각과 이자를 고려하여 이산화탄소의 liter당, kg당의 금액으로 계산된다. 운전비의 경우 소비되는 전력, 막교체비용, 인건비, 유지비 등으로 나눈다. 이산화탄소의 막분리공정의 경제성에 관해서는 1980년대에 최근까지 Monsanto사, Envirogenics System Co. Grace Membrane System, UPO 등의 연구자들에 의해 연구되었는데 막분리공정에 의한 천연가스, 유전, 매립지 메탄가스 등에서 이산화탄소를 분리하는 공정의 효율성의 관련자료가 발표되었다[1-9]. 그 결과 막분리법은 천연가스나 유전내의 이산화탄소/메탄(또는 천연가스)분리, 매립지 등에 기존의 아민흡수법에 비해 광범위한 조성과 feed flow rate에서 우위에 있으며 특히 막분리공정은 이산화탄소의 농도가 높을수록, 처리량이 5-30 MMscfd 정도의 작은 규모의 경우에 높은 경쟁력이 있다고 한다. 막분리법은 흡수법에 비해 인체에 무해하고 무인조정이 가능하므로 심해, 극지대 등의 설치장소의 제한을 받지 않은 점이 아주 유리하므로 이에 따라 많은 천연가스나 유전지대에서 대규모공정이 사용되고 있다. 그러나 2.4 MPa 이하의 낮은 feed 압력에서 운전될 경우는 흡수법에 비해 경쟁력이 떨어지는 결과도 있는데 이것은 고압용 중공사막 및 모듈이 중요하다는 것을 말해준다. 2002년의 Air Liquide사의 자료[9]에 의하면 12%의 flue gas를 대상으로 99% 이상의 CO<sub>2</sub>의 생산비용이 톤당 최소 100\$ 이상이 들기 때문에 기존의 석유화학에서 부산물로 생산되는 이산화탄소의 생산비에 비해 아주 비싸며 압축비용이 원가에서 가장 크게 차지하는 것으로 알려졌다. 분리공정 모델링의 연구[48]방법과 이들과 실제 연구와의 비교분석에 대한 연구결과가 많이 발표되고 있다[49]. 한 연구결과에 의하면 막분리

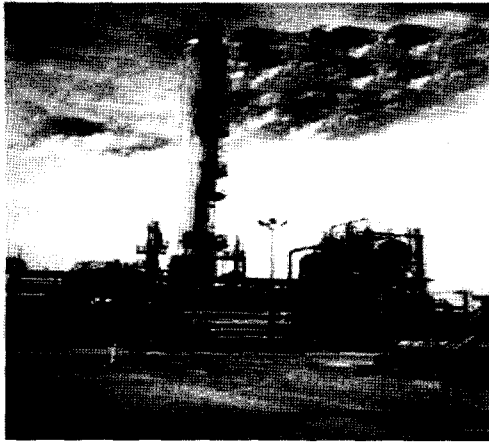


Fig. 7. Air Liquide Co.'s commercialized membrane-amine absorption hybrid process for natural gas refining[9] -330,000 Nm<sup>3</sup>/h Feed Gas, -30% CO<sub>2</sub> Feed gas, 76 bar.

공정 단독보다는 아민흡수법과 막분리공정을 혼합하여 서로의 장단점을 보완하면 많은 처리량과 고이산화탄소농도에서도 에너지적으로 우위에 있는 것으로 알려진다. 이에 따라 Air Liquide사의 경우 실제적으로 장치부피가 작고 운전이 용이한 막분리법(Fig. 7의 하얀 선들)의 장점과 대량생산에 적합한 흡수법(높은 탑)의 장점을 상호보완한 혼성시스템을 상업적으로 많이 적용시키고 있다(Fig. 7). 최근에 이산화탄소의 회수에 유리한 막분리법과 기존의 저온증류법, 흡수법을 조합한 Hybrid System 연구도 많이 진행되었다. 흥미있는 연구로 캐나다의 Waterloo대학의 X. Feng교수의 경우 분리막과 PSA를 하나의 통합계(integrated system)을 설정하여 분리막투과에 따라 전체 계의 압력이 변하는 양상으로 통합계를 구축하는 연구를 진행중이며 에너지효율이 분리막 단독의 결과보다 향상된 연구결과를 보였다고 한다[50]. 앞으로의 막분리공정은 기존의 흡수법, 흡착법, 심냉법과 같은 공정들과 병합되어 실질적인 현장을 대상으로 상호장단점을 보완하는 방향으로 상업화가 이루어질 것을 예측된다.

## 2.5. 국외의 분리막 연구동향

### 2.5.1. 미국

현재 세계에서 분리막기술이 가장 먼저 시작하였으며 가장 기술적으로 앞선 미국의 경우에도 flue gas를 대상으로 상업화에 근접할 수 있는 이산화탄소/

질소의 분리막은 아직 개발이 되지 않았다. 그러나 Air Liquide, Air Product, UOP사 등의 세계적 가스/석유화학 회사들이 이산화탄소/메탄의 분리용 막분리공정을 1980년대 후반에 이미 개발하여 현재 아민흡수법을 부분적으로 대체하거나 막-흡수법 복합공정으로 수십만 Nm<sup>3</sup>/h의 이산화탄소/메탄(또는 천연가스)를 처리하는 상업적인 플랜트가 현재 수백여기가 이미 가동 중이다. 여기에 최근에 Praxair사가 자회사인 Innovative Membrane System사를 통해 관련시장에 진출을 시도하고 있다. 이에 따라 탄소세가 적절한 수준에서 책정되어 기업의 막개발의 동기가 주어진다면 막소재를 개발하고 경쟁력있는 이산화탄소 막분리공정을 상업화할 수 있는 준비를 가장 잘 갖추고 있다고 할 수 있다.

현재까지 배가스내의 이산화탄소의 막분리연구는 대학쪽에서 가스/석유화학회사들의 지원을 받아 연구되고 있는데 Texas at Austin대학의 W. Koros, D. R. Paul에 의해 고분자소재 및 이를 이용한 중공사막제조, 막분리공정 등이 주로 발표되고 Colorado 대학의 R. D. Noble, K. New Jersey Institute of Technology(현 Illinois State Univ.)의 K. Sirkar group 등에 의해 촉진수송막, 막흡수기 등이 발표하고 있다. 이산화탄소/질소에 직접적인 연구보다는 상업적으로 중요한 석유, 천연가스등에 관련된 이산화탄소/메탄 분리연구, 산소/질소 분리, 수소분리 등과 병행하는 전략을 보인다.

고분자소재를 이용한 건습막연구를 살펴보면 다음과 같다. 1980년대 D. L. Ellig 등은 상업적으로 생산이 되는 폴리이미드, 폴리설폰 등 12가지의 고분자소재를 대상으로 40-60%의 이산화탄소와 60-40%의 메탄이 포함된 바이오가스실험에서 폴리이서설폰이 100℃이내에서 가장 우수한 선택도와 투과도를 가지고 있다고 발표하였다.[51] Koros 등은 기본물질인 PPO에 대하여 carboxylation, esterification과 bromination 등의 화학적변성을 통하여 이산화탄소/메탄 기체에 대한 투과선택도를 측정하였다[52]. Carboxylated PPO 막은 15.1에서 carboxylation degree에 따라 19.5-23.2로 증가되었다. brominated PPO의 경우 선택도 값은 큰 증가를 보이지 않았으나 투과도는 PPO의 42 barrer에서 104 barrer로 크게 증가하였다. Ingo Pinnau와 W. Koros 등은 polystyercarbonate를 선택도 20에 투과도 400 GPU의 높은 투과도를 갖는 비대칭평막을 제조하였으며 헬륨투과도로 환산된 막의 스킨

층의 두께는 330 Å으로 계산되었다[31]. 폴리이서설 폰막을 대상으로 한 다른 실험에서 선택도 60에 투과도 62 GPU의 아주 높은 투과특성을 가진 막을 제조하였으며 막두께는 500Å으로 계산되었다[34]. 6FDA계 폴리이미드의 경우 기존의 폴리설폰, 폴리이미드에 비해 아주 높은 25-30 barrer의 이산화탄소 투과도가 25-30 barrer이 넘는 선택도를 가짐이 확인되었다. 이러한 이유는 치환된 불소기가 이산화탄소에 대한 특별한 상호작용을 가지고 있어 이산화탄소에 대한 용해도가 우수하고 낮은 표면에너지는 폴리머의 응집력을 낮추므로 큰 자유부피를 가지기 때문으로 알려진다[53].

T. A. Barbari 등은 polysulfone막에 브롬기체를 처리한 결과 투과도의 큰 감소없이 이산화탄소/메탄의 선택도를 처리전에 비해 2배 정도 큰 50 정도의 높은 값을 보이는 우수한 결과를 보였다[54]. 고분자막이 50% 이상의 높은 이산화탄소농도에 접할 경우 가스화현상 및 선택도저하를 해결하기 위해서 Koros 그룹에서는 이중결합이나 에시드그룹이 있는 폴리이미드를 사용하여 가교를 시켜 고압, 고농도의 이산화탄소에서의 투과거동을 연구하였다[55,56]. 최근에 미국의 MTR그룹에서는 이산화탄소에 대한 선택도 및 가스화저항성이 높은 폴리이서설폰과 투과도가 높은 Matriimid 5218(PI)를 혼합하여 중공사막을 제조한 결과 기존의 Ube사의 폴리이미드막이나 Monsanto의 Prism막에 비해 우수한 39-40의 선택도와 40-60 GPU의 높은 투과도를 가진 막을 발표하였으며 배가스내의 이산화탄소의 회수에 사용할 수 있을 것이라는 전망을 발표하였다[43].

습식막의 경우 축진수송의 개념이 적용되는데 다양한 막지지체나 이온교환막에 다양한 금속이온, 아민기 등을 치환시키거나 sulfonation, carboxylation에 의해 이온교환기를 부여한 후 금속이온을 치환하는 방법이 연구되었다. Chen 등은 sulfonated polystyrene (PSS)의 hydrogen form을 여러 가지의 metal ions로 치환하여 O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 등의 기체분리에 적용한 결과 PSS-Mg 및 PSS-Na 막이 이산화탄소/메탄 선택도가 64.8 및 49.2로서 PSS막의 18.1값보다 향상된 결과를 보였다[57]. 이는 막내의 proton에 대한 금속이온 치환과 PSS-Mg의 경우 electrostatic crosslinking이 분리효능의 향상이 주된 요인으로 지목되었다. Paul 그룹, Noble그룹 등은 Nafion (perfluorosulfonic acid polymer) 막을 이용하여 투과거동을 관찰하였으며, 금속이온

의 치환, 아민캐리어 등은 이산화탄소/메탄에 대한 투과선택도를 향상시켰다는 결론을 얻었다[58]. K. K. SirKir그룹은 최근에 carbonate-glycerine 등이 담지된 다공성 PVDF막막을 제조하여 실험을 한 결과 선택도 3440, 투과플럭스 20-30 GPU의 투과도를 얻었다[59]. 이러한 습식막의 경우 이산화탄소의 투과도가 비대칭구조의 막과 비슷하면서도 선택도가 50 이상 많게는 수천까지 아주 높은 값을 보이고 있지만 막내에 수분이 감소하면 그 특성을 급속도로 잃어버리게 되므로 운전조건이 까다로운 특징을 가진다고 보고된다.

막분리공정연구는 대부분 천연가스나 오일의 회수와 관계있는 이산화탄소/메탄의 분리공정에 관련된 연구는 많으나[60] 배가스내의 이산화탄소/질소를 대상으로 한 연구결과는 거의 없다. K. K. Sirkar그룹은 비대칭구조의 셀룰로오스아세이트 중공사막을 이용하여 소형 중공사모듈을 제조한 후 이산화탄소로부터 메탄 등 탄화수소류, H<sub>2</sub>S, 질소의 분리에 관한 투과실험을 하였으며 모델링한 결과와 비교하는 연구를 수행하였다.

## 2.5.2. 일본

이산화탄소/질소 분리용 막소재의 연구가 활발한 일본에서 산업과학기술부와 통상산업성의 전폭적인 지원을 받으며 이산화탄소 분리용 고분자막과 무기막을 연구하고 있으며 우수한 분리막 소재에 대한 연구성과를 발표하고 있다[1,38,61].

일본의 신에너지·산업기술총합개발기구(NEDO)는 지구환경산업기술연구기구(RITE)에 이산화탄소에 대한 분리투과 효능이 뛰어난 소재개발을 위탁하였다. 그 결과 일본의 RITE에서는 Cardo type 폴리이미드, PEO함유막, 축진수송막의 각각 특징이 있는 막을 개발하였다. 그 중 최근에 발표한 Cardo-type의 Bromination된 폴리이미드(PI-PMBP64)는 300 GPU의 높은 투과성과 분리특성이 35로 기존의 Cardo-polyimide보다 우수한 것으로 발표된다[38]. 일본에서 이산화탄소/질소의 고분자막에 대한 연구를 많이 한 그룹은 Yamguchi대학의 K. Okamoto그룹으로 PEO를 함유한 고무상고분자와 polyimide가 미세상분리된 폴리이서이미드를 합성하였으며 단일기체에 대해 투과도 75-97 barrer, 선택도가 65-49 이상, 최고 140 barrer에 선택도 70이라고 발표하였으며 이러한 투과특성은 이산화탄소와 PEO와의 상호작용에 기인

한 높은 용해도선택도의 결과라고 설명하였다. 또한 polyalkyleneglycol di(methy)acrylate 평막 및 중공사막은 선택도가 50 이상이라고 발표했다[30,62]. Tanihara 등도 폴리에틸렌옥사이드를 함유하는 디메타크릴레이트를 이용하는 가교막재료를 합성하여 투과도 약 100 barrer에 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택도 약 35 정도의 성능을 나타내었다[61]. 이러한 PEO와 같은 용해도선택도의 측면의 막재료는 대체로 상온에서는 투과특성이 아주 우수하지만, 고온에서 선택성이 저하하는 문제를 가지고 있다. J. Matsuyama 등은 polyethyleneimine/poly(vinyl alcohol) 블렌드막을 이용한 실험을 한 결과 0.065 atm의 압력에서 850 barrer의 투과도와 선택도가 160 정도의 높은 값을 보였다[63]. Kawakami 등이 1998년 두께 230 Å의 초박막스킨층을 가진 비대칭막을 만들었으며 투과속도가 1500 GPU, 선택도가 22로 우수한 성능을 보이는 것으로 발표하였다. 가소화현상에 관련하여 benzophenone을 함유한 폴리이미드를 가교를 시켜 고압, 고농도의 이산화탄소에서 투과저동을 연구하였다[64]. 또한 K. Haraya 등은 Ube사의 폴리이미드중공사막을 소형모델화하여 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>분리실험을 수행하여 dual-mode transport 모델에 의해 값과 비교분석하는 연구를 수행하였다[44].

촉진수송막의 연구도 활발히 진행된다. 이산화탄소의 용해도계수가 큰 다이아민을 폴리설폰산에 치환시킨 막의 경우 투과플럭스가 1-10 10<sup>7</sup> cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> · s · cmHg 정도이며 선택도가 600 정도로 발표되었다[65]. RITE의 M. Nakabayashi 등은 친수성 PVDF막에 vinyl alcohol/acrylic acid salt copolymer를 코팅한 후 이에 EDTA 및 유사한 성분들과 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 함침시킨 수팽윤성 고분자막을 제조한 다음 투과실험을 한 결과 1800이 넘는 선택도와 25 GPU 정도의 플럭스를 보였다[61]. Matsufuji 등은 최근에 탄산칼륨, 다이아미노프로피온산 용액이 담지된 테프론다공막을 이용하여 내구성이 4500시간 정도의 내구성이 높은 촉진수송막을 제조하였으며 선택도가 350-1850, 투과플럭스는 2.5 x 10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> · s · cmHg 정도로 발표했다[66]. 이러한 고분자소재 연구와 함께 탄소막을 이용한 연구가 일본의 Hayashi 등에 의해 진행되고 있으며 Carbonized 6FDA-BPDA 중공사막의 경우 선택도 55, 90 GPU의 우수한 투과특성을 보이는 것으로 발표되었다[46]. 다양한 제올라이트막을 이용한 연구도 활발히 전개되고 있는데 선택도 90에 투과도 300

GPU의 아주 높은 값을 보이는 결과도 발표하고 있다[67].

이러한 연구노력으로 NEDO의 경우 Cardo형 폴리이미드 중공사막과 삼중관형 노즐을 이용하여 폴리이미드위에 PEO 함유 고분자가 코팅된 중공사형 복합막의 형태로 제조에 성공하여 실증연구를 하고 있다[30,38]. 막면적 1-8 m<sup>2</sup>의 중공사형태의 모듈을 개발하여 실지 석탄화력발전 배가스에 대해 시간당 1.6 Nm<sup>3</sup>/h의 규모로 3500시간의 장시간 가동하였다[38]. 그 결과를 토대로 실지 배가스에 적용시키는 실증플랜트의 시험설계를 하였으며 석탄화력발전소의 경우 심냉법에 비해 60% 정도 에너지가 절감되며, 흡수법에는 효율이 떨어지나 흡착법과는 동일한 효율을 보이고 특히 시멘트플랜트(이산화 탄소농도 25%)나 철강플랜트 배기가스(이산화탄소농도 27%)에 적용시키는 경우 0.28-0.29 kWh/kg-CO<sub>2</sub>의 에너지 소비를 보여 흡수법이나 흡착법보다 우수한 것으로 발표하였다. 이러한 결과를 대형화할 경우 에너지 소비는 더욱 줄어 들 것으로 예상되어 상용화를 추진하고 있는 것으로 알려진다.

### 2.5.3. 캐나다

캐나다의 경우 이산화탄소의 저감에 관한 연구는 Natural Resources Canada에 의해 전략적으로 수행[68] 하고 있으며 NRC, ARC 등의 정부출연연구소 등과 Waterloo대학 등 일부 대학에서 주로 분리막에 의한 온실기체분리를 위한 연구를 수행하고 있다. 천연가스, 유전 등 천연자원이 많으므로 Enhanced Oil Recovery 분야와 Natural Gas 채굴 등에 관련된 연구를 많이 수행하였다. 특히 Natural Resources Canada의 지원아래 연소시스템에 막분리에 의해 질소가 배제된 산소를 공급하여 에너지 효율을 높이고 이산화탄소의 회수를 유리하게 하는 산소부화용 중공사형 분리막시스템의 개발, 고온막개발 등을 수행하는 연구를 하고 있는 것으로 보여진다.

Waterloo대학의 X. Feng 교수는 ARC와 함께 석탄가스의 채굴(ECBM) 등의 분야에서 중공사막을 이용한 이산화탄소/석탄가스 분리에 연구를 2000년부터 수행하였다[69]. Ottawa대학의 T. Matsuura교수팀은 폴리이서설폰막에 sulfonated PPO소재를 코팅한 복합막을 제조하고 이를 다양한 금속이온으로 처리하여 이산화탄소/질소의 투과선택도를 조사하였는데 그 결과 30-34 정도의 높은 선택도를 나타내었다고 발표

하였다[70].

#### 2.5.4. 유럽

미국, 일본의 활발한 연구에 비해 유럽의 경우 막분리연구가 상대적으로 취약한 것으로 보이며 대학을 중심으로 연구가 되고 있다. 독일, 프랑스 등은 이온교환막, 액막, 무기막을 이용한 온실기체의 분리회수연구와 온실기체내의 SO<sub>2</sub>의 막분리회수 등에 관한 연구를 국가과제로 현재 수행 중이다. 프랑스의 D. Langevin 등은 이온교환막(상품명 Permion, fluorinated 매트릭스에 sulfonated styrene-divinylbenze이 함침됨)에 에틸렌디아민을 함침시켜 실험을 수행하였으며 그 결과 선택도가 524에 투과도가 약 0.01 GPU의 값을 얻었다[71]. 러시아의 G. A. Polotskaya 등의 경우 poly(phenylene oxide)막에 sulfonation을 시킨 후 실험을 수행한 결과 PPO막의 경우 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택도가 15였는데 sulfonation된 후에 선택도가 86까지 증가하는 우수한 결과를 발표하였다. 이 결과는 극성기체인 이산화탄소가 sulfonic acid에 의해 용해되는 과정을 통한 촉진수송의 성격을 가진다고 보고하였다[26]. 그리이스의 Aristotle 대학의 George Kapantaidakis의 경우 유럽에서 유일하게 선택도 20 정도, 막면적 8 m<sup>2</sup>의 폴리이미드막을 이용한 중공사막 모듈을 이용하여 15 Nm<sup>3</sup>/h의 flue gas를 처리할 수 있는 파일럿플랜트를 제작하여 실지공정과 시뮬레이션결과를 비교분석하는 연구를 수행하였다[72].

### 2.6. 국내 연구동향

배가스내의 이산화탄소의 분리회수연구는 일본, 미국과 마찬가지로 기업에서 집중적으로 수행된 적은 없었으며 정부주도하에 화학연구원과 일부 대학을 중심으로 연구가 진행되었다. 그 결과 막소재의 개발, 막모듈제조, 소규모공정 등이 일부 개발하였으며 논문발표와 특허출원 등의 성과 등도 거두고 있다. 그러나 국내 기술수준은 막소재, 비대칭막 및 모듈제조, 막분리공정 등에 관한 기술은 문제점을 안고 있다고 볼 수 있다. 예를 들면 국내에서 개발된 소재들은 실험실에서 평가하는 수준에 머물고 있으며 개발된 우수한 소재도 일본 등과 같이 중공사막 및 모듈의 형태로 가공되어 실배출원에 적용되는 실증연구의 진행이 별로 없는 실정이다. 개발된 기체분리용 중공사막도 내압성이 낮고 중공사의 직경이 크기 때문에 성능개선이 필요하다. 이러한 중공사막

을 이용하여 모듈을 제조하는 국내기술은 이산화탄소/질소의 분리공정에 중요한 수습기압에 견디는 고압용모듈이나, 5-8인치 규모의 대형모듈을 제조한 경험이 없으며 특히 농도분극현상, channeling 현상을 줄일 수 있는 모듈설계나 배속기술 및 접착 기술 등이 연구가 거의 이루어지지 않았다. 공정의 측면에서도 배가스내의 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 등 불순물이 있어 전처리나 후처리를 포함한 다양한 설계 및 운전기술이 개발되어야 하며 타분리공정과과의 복합화로서의 장단점을 보완하는 연구도 중요하다. 그러나 국내에서는 현재까지 처리규모 1 Nm<sup>3</sup>/h 이상의 규모로 실증운전된 경험이 전혀 없으므로 향후 막분리공정의 신뢰도에 큰 장애물로 작용하리라고 본다. 이하 국내의 연구동향을 설명한다.

#### 2.6.1. 정부출연연구소

정부출연연구소에서 진행된 이산화탄소관련 연구는 한국화학연구원에서 활발히 수행됐으며 대량생산이 용이하고 운전조건이 단순하지만 선택도가 낮은 고분자소재를 이용한 건식막의 연구와 선택성이 우수하나 대량생산 및 운전조건이 어려운 막흡수기, 수평윤성고분자등을 이용한 습식막의 형태로 나눌 수 있다.

건식막의 경우 한국화학연구원의 이수복/김정훈 박사팀에서 활발히 연구되었다. 1994년 말부터 추진된 청정에너지 개발사업은 산업자원부의 지원으로 에너지관리공단의 기술개발본부에서 주관하였는데 한국화학연구원의 이수복/김정훈 박사팀에서 연구가 진행되었다. 그 결과 투과특성이 우수한 6FDA계통의 불소계 폴리이미드막(투과도 300-60 barrer, 선택도 20-30), 폴리이서설폰(투과도 25 barrer, 선택도 60), 불소치환된 MMA 복합소재개발 등의 건식막의 형태로 연구가 진행되었다[35]. 불소계 폴리이미드과 폴리이서설폰을 막소재로 한 평막 및 중공사막의 형태로 개발(선택도 40-60, 투과도 20-30 GPU)하였으며, 개발된 중공사막(외경 400 μm, 내경 200 μm)을 모듈화를 통해 소규모의 막분리시스템을 개발하는 연구가 진행되었다[36]. 그 결과 막면적이 0.04 m<sup>2</sup>의 막모듈을 제조하여 이산화탄소 농도가 12%인 혼합기체를 0.2 Nm<sup>3</sup>/h의 속도로 회수율 60-90%로 처리할 수 있는 bench규모의 막분리시스템을 개발하였다. 이 결과를 대상으로 처리량 1,000 Nm<sup>3</sup>/h의 flue gas를 처리할 수 있는 공정을 설계하였으며 현재 실증연구를



추진하고 있다. 한국화학연구원의 이정민/김범식 박사팀에서 불소계 이온액을 고분자막속에 고정화한 액막을 개발하여 CO<sub>2</sub> 분리연구를 수행하였다. 혼합기체 실험 선택도가 40~50, CO<sub>2</sub> 투과도 150 barrer의 결과를 얻었다. 불소염이 고정화된 액막은 증발을 하지 않으므로 기존액막보다 우수한 특성을 보이고 있으며 특히 및 비대칭구조화를 위한 연구가 진행중이다. KIST의 강용수/원종욱 박사팀의 경우 1999-2000년에 결합없는 초박막의 제조를 위한 상전이연구를 수행하였으며 그 결과 500 Å 이하의 초박막층을 가진 실리콘의 코팅이 필요없는 평막을 제조하였으며 이산화탄소 투과도 50 barrer 이상의 우수한 값을 보인 것으로 발표되었다[74].

습식막의 경우 한국화학연구원의 이규호/박유인 박사팀에서 활발히 연구되었다. 1992년에 기후협약이 채택되면서부터 환경부 주관의 국가선도기술개발사업(G7사업)에서 시작된 사업은 1997년 말까지 2단계로 추진되었으며 한국화학연구원의 이규호/박유인 박사팀을 중심으로 연구가 진행되어 주로 수용성 고분자를 이용한 수평윤성막을 이용한 습식막의 형태로 연구가 수행되었다. 1998년 12월부터 과학기술부의 환경기반기술개발중점사업에서 이규호 박사팀은 주로 에탄올아민, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 등 흡수액을 이용한 막접촉기의 형태로 연구를 진행하였고 현재 PVDF, 테프론 다공성 중공사막을 이용한 선택도가 아주 우수한 막흡수기가 개발되어 실증연구를 모색하는 것으로 알려진다[73].

### 2.6.2. 대학의 연구

대학에서 연구를 살펴보면 활발한 연구를 발표하는 팀은 한양대학교의 이영무 교수팀인데 고분자소재 위주로 연구를 진행하여 왔으며 주로 poly (ethylene oxide)가 포함된 폴리아마이드(PEBAX), 실록산, 폴리아닐린 등의 고분자소재, 폴리이미드 등을 탄화시켜 제조된 탄소막소재를 통해 이산화탄소/질소에 관련된 연구를 하였다. 특히 PEBAX막이 경우 일본의 RITE의 Okamoto 등이 발표한 polyalkyleneglycol di(meth)acrylate 평막보다 우수한 물성을 보였다[14].

충남대학교의 이용택 교수팀은 화학연구원과 함께 선택도가 60 정도인 폴리이서설폰을 사용하여 휘발/상전이방법에 따라 비대칭구조화하는 연구를 수행하여 투과도 20 GPU, 선택도 61의 아주 우수한 분리 성능을 가진 비대칭막을 제조하였다[35]. 한남대학교

의 임지원 교수팀은 sulfonated polyimide와 polysulfone 등을 금속이온으로 치환한 후에 실험을 수행하였으며 금속이온의 치환은 선택도를 증가시킨다는 사실을 막학회에 발표하였다.

배가스내의 이산화탄소공정에 관한 연구는 서울대학교의 김화용 교수팀이 유일한데 막분리-흡착 하이브리드공정모사연구를 수행하였으며 각각의 단일공정과 비교분석한 결과 이산화탄소 분리회수에 효율적인 공정의 최적화를 제시하였다[75]. 유사연구로 연세대의 이승무 교수팀은 Ube의 폴리이미드 중공사막을 이용하여 이산화탄소/메탄의 분리에 관한 실험을 수행하였으며 모델링의 결과와 비교분석하였다[76]. 그의 포항공대, 한국과학기술원, 부산대에서 1997년 이후 고분자막을 이용한 연구를 수행하였으나 자세히 알려지지 않았다.

### 2.6.3. 기업

상업적인 수요가 확실했던 수처리막의 경우 1988년부터 국내 대기업이 참여하여 개발을 완료한 것에 비해 기체분리막에 관한 연구는 1996년 대립산업의 분리막팀(권혁윤/이현수 : 현 KMP)에 의해 폴리설폰 재료의 산소부화용 중공사막이 연구개발된 것이 시초이다. 그후 1999년 에어라인(하성용 박사)에 의해 비슷하게 폴리이미드소재의 산소분리용 중공사막이 개발되었다. 이 회사들은 주로 상업성이 입증되고 있는 3 inch 이하의 소형, 저압용인 산소부화막쪽으로 개발하였으며 상업적 수요가 불확실한 배가스내의 이산화탄소의 분리를 위한 연구는 미국, 일본과 마찬가지로 본격적으로 이루어지지 않고 있다.

## 3. 앞으로의 전망

본 총설을 통해 지구온실기체인 배가스내의 이산화탄소의 분리기술 중 가장 잠재성이 큰 막분리기술에 관한 투과이론에 따른 고분자소재의 물리화학구조와 투과특성의 상관관계, 중공사막 및 모듈의 제조기술과 기술동향, 배가스내의 이산화탄소/질소 분리에 관련된 국내외의 막분리기술의 국내외의 연구 동향에 관해 알아보았다.

소재연구를 요약하면 이산화탄소에 대한 용해도 및 이산화탄소/질소에 대한 용해도선택도가 우수한 극성치환기를 가진 막들이 폴리아닐린 등 확산도선택도가 우수한 소재들보다 우수한 투과특성을 보였

으며 상용화에 많이 근접하는 결과를 보였다. 향후 고분자막의 연구는 우수한 용해도선택도에 확산도선택도가 추가로 고려된 소재연구, 개발된 막소재의 복합막 제조 및 양산기술에 관한 연구가 있어야 할 것으로 본다. 그 밖에 용해도선택도의 측면에서 가장 우수한 amine, 탄산칼슘이 담지된 촉진수송막, 막 흡수기를 사용하는 방법이나, 확산도선택도 측면에서 가장 우수한 탄소채막, 제올라이트 분자체를 제연성있게 제조하는 기술과 이들의 상업적인 대량생산기술도 관심이 있어야 할 것으로 보인다. 막모들의 형태는 전세계에서 배출되는 막대한 양의 배가스 규모와 낮은 기체투과특성을 고려하면 막면적이 가장 넓은 중공사막의 형태가 주류를 이룰 것으로 본다. 막분리공정의 경우 배가스의 불순물 등을 고려하여 실증공정이 집중적으로 이루어져야 하며 각공정의 장단점을 조합한 흡수법, 흡착법과의 복합공정이 중요할 것으로 보인다.

이러한 막분리기술은 1980년대에 상용화된 공정으로 흡수법을 대체하거나 복합공정으로 이산화탄소/메탄(또는 천연가스)의 분리를 위해 수십만톤/시간 처리규모의 상용화플랜트를 현재 수백여기가 가동하고 있다. 이러한 완성된 막분리기술이 갖추어진 미국 일본 등에 비해 국내의 경우는 산학연의 연구자들이 배가스내의 이산화탄소의 분리회수에 많은 노력을 하고 있지만 막소재, 모듈, 막공정까지 선진국에 비해 낙후되어 있다고 보며 정부의 지원아래 시급히 선진국과의 기술격차를 해소하여야 할 것으로 본다.

선진국에서 개발된 현재의 막소재/공정기술로 배가스내의 이산화탄소를 상업적으로 생산하기에는 흡수법과 마찬가지로 아직 한계가 있지만 이것은 근본적으로 낮은 배가스 농도와 부산물로 생산된 이산화탄소 생산비가 너무 낮기 때문이다. 그러나 병목현상인 이산화탄소/질소 분리 막소재만 개발된다면 작고 가벼운 장치규모, 저렴한 장치비/운전비, 운전조건의 용이성, 인체/환경친화적인 설치환경 등으로 인해 배가스내의 이산화탄소의 상용화에 타분리공정보다 먼저 적용될 것으로 예상된다.

향후 국제사회의 합의로 적절한 탄소세의 도입이 이루어지는 시점에서 분리특성이 우수한 막소재 및 관련요기술이 개발되어 막분리기술이 타분리공정을 먼저 배가스내의 이산화탄소의 경제적 회수에 적용되어 지구온실기체의 저감 및 지구환경의 보호에 커

다란 기여를 할 날이 오기를 기대한다.

## 참 고 문 헌

1. Shoji Ueta, CO<sub>2</sub> 分離, 回收, 處理技術과 未來의 展開, 高壓가스, 33(2), 23 (1996)
2. W. A. Bollinger, D. L. MacLean, and R. S. Narayan, Separation systems for oil refining and production, *Chemical Engineering Progress*, Oct. 27 (1982).
3. W. H. Mazur and M. C. Chan, Membranes for natural gas sweetening and CO<sub>2</sub> enrichment, *Chemical Engineering Process*, Oct, 38 (1982).
4. R. L. Schedel, D. L. Mariz, and J. Y. Mak, Is permeation competitive?, *Hydrocarbon Processing*, Aug, 59 (1983).
5. R. W. Spillman, Economics of gas separation membranes, *Chemical Engineering Progress*, 41 (1989).
6. R. L. Mckee, M. K. Changela, and G. J. Reading, CO<sub>2</sub> removal : Membrane plus amine, *Hydrocarbon Processing*, Apr. 63 (1991).
7. P. J. Cook, Membranes provide cost-effective natural gas processing, *Hydrocarbon Processing*, Apr., 79 (1995).
8. T. Shaw and P. Hughes, Optimize CO<sub>2</sub> removal, *Hydrocarbon Processing*, May 53 (2001).
9. R. Baker, Future directions of membrane gas separation technology, *Membrane Technology*, 138, 5 (2002).
10. www. airliquide. com.
11. Y. Hirayama, N. Tanihara, Y. Kusuki, Y. Kase, K. Haraya, and K. Okamoto, Permeation properties to hydrocarbons, perfluorocarbons, and chlorofluorocarbons of crosslinked membranes of polymethacrylates with poly(ethylene oxide) and perfluorononyl moieties, *J Memb. Sci* 163, 373 (1999).
12. Y. Hirayama, Y. Kase, N. Tanihara, Y. Sumiyama, Y. Kusuki, and K. Haraya, Permeation properties of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> of poly(ethylene oxide)

- containing and crosslinked polymer films, *J. Memb. Sci.*, **160**, 87 (1999).
13. K. Okamoto, M. Masafumi Fujii, S. Okamoto, H. Suzuki, K. Tanaka, and H. Kita, Gas permeation properties of poly(ether imide) segmented copolymers, *Macromolecules* **28**, 6950 (1995).
  14. J. H. Kim, S. Y. Ha, and Y. M. Lee, Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer, *J. Memb. Sci.*, **190**, 179 (2001).
  15. J. Bransrup, Polymer Permeability, *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York, 11 (1989).
  16. K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, and T. Higashimura, Gas permeability of polyacetylene carrying substituents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1605 (1985).
  17. K. Tanaka, M. Okano, H. Toshiro, H. Kita, and K. Okamoto, Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.* **30**, 907 (1992).
  18. S. Chiou and D. R. Paul, Gas permeation in a dry Nafion membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2161 (1988).
  19. H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, and S. I. Semenova, Chap. 4, Separation properties of polymer, *Polyimide Membranes-Applications, Fabrications, and Properties*, ; R. E. Kesting, and A. K. Fritzsche, Chap. 3, Membrane polymer; *Polymeric Gas Separation Membranes*, (1993).
  20. R. T. Chern, W. J. Koros, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, Chapter 2. Material Selection for Membrane-Based Gas Separation; *Materials Science of Synthetic Membranes*, Douglas R. Lloyd, Ed. (1985).
  21. D. Fritsch, Permselectivities of poly(amide imides) and similar poly(ester imide)s as membrane film and thin-film composite membranes, *ACS Symposium (Membrane Section)*, 291 (1997).
  22. Y. Hiarayama and K. Haraya et al, Novel membranes for carbon dioxide separation, *Energy Conserv. Mgmt.* **36**(6-9), 435 (1995).
  23. S. Kazama, T. Teramoto, and K. Haraya, Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis(phenyl) fluorene-based cardo polymer membranes, *J. Memb. Sci.*, **207**, 91 (2002).
  24. Z. K. Xu, M. Bohning, J. Springer, f. P. Glatz, and R. Mulhaupt, Gas transport properties of soluble poly(phenylene sulfone imide)s, *J. Polym. Sci.:Part B: Polymer Physics*, **35**, 1855 (1997).
  25. C. Garcia, P. Tiemblo, A. E. Lozano, J. de Abajo, and j. G. de la Campa, Gas separation properties of new poly(aryl ether ketone)s with pendant groups, *J. memb. Sci.*, **205**, 73 (2002).
  26. G. A. Polotskaya, S. A. Agranova, T. A. Antonova, and G. K. Elyashevich, Gas transport and structural features of sulfonated poly(phenylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**(8), 1439 (1997).
  27. L. Rebattet, M. Escoubes, E. Genies, and M. Pineri, Effect of doping treatment on gas transport properties and on separation factors of polyaniline membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1595 (1995).
  28. J. Kawakami, M. Mikawa, and S. Nagaoka, Gas transport properties of asymmetric polyimide membranes with an ultrathin surface skin layer, *Macromolecules* **31**, 6636 (1998).
  29. T. Chung, W. Lin and R. H. Vora, The effect of shear rates on gas separation performances of 6FDA-durene polyimide hollow fibers, *J. Memb. Sci.*, **167**, 55 (2000).
  30. H. Suzuki, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, H. Hoshino, T. Yoshinaga, and Y. Kusuki, Preparation of composite hollow fiber membranes of poly(ethylene oxide)-containing polyimide and their CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation properties, *J. Memb. Sci.*, **146**, 31 (1998).
  31. I. Pinnau and W. J. Koros, Gas-Permeation properties of asymmetric polycarbonate, polyester carbonate, and fluorinated polyimide membranes prepared by generalized dry-wet phase inversion process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1195

- (1992).
32. A. E. Polotsky and G. A. Polotskaya, Study on top layer structure of composite membranes, *J. Memb. Sci.*, **140**, 97 (1998).
  33. D. Wang and K. Li, W. K. Teo, Highly permeable polysulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive, *J. Memb. Sci.*, **176**, 147 (2000).
  34. I. Pinnau, J. Wind, and K. V. Peinemann, Ultrathin multicomponent poly(ether sulfone) membranes for gas separation made by dry/wet phase inversion, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 2028 (1990).
  35. M. K. Hahm, W. I. Sohn, Y. T. Lee, I. H. Kim, J. H. Kim, and S. B. Lee, Preparation of asymmetric polysulfone membrane and its gas separation performance, *Membrane Journal (Korea)*, **10**(3), 130 (2000).
  36. J. H. Kim, S. B. Lee, 막분리흡착 혼성공정을 위한 막분리공정, 99-J-01-B-12-b1
  37. Karen L. Wang, Scott H. McCray, David D. Newbold, and E. L. Cussler, Hollow fiber air drying, *J. Memb. Sci.*, **72**, 231 (1992).
  38. Hiroshi Mano, CO<sub>2</sub>分離用 cardo形 polymer膜-開發, 工業材料, **48**(8) 21 (2000).
  39. J. M. A. Tan and T. Matsuura, Effect of non-solvent additive on the surface morphology and the gas separation performance of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) oxide membranes, *J. Memb. Sci.*, **160**, 7 (1999).
  40. A. T. Mohammadi, T. Matsuura, and S. Sourirajan, Gas separation by silicone-coated dry asymmetric aromatic polyamide membranes, *Gas Sep. Purif.* **9**(3), 181 (1995).
  41. H. Yanagishita, D. Kitamoto, K. Haraya, T. Nakane, T. Okada, H. Matusda, Y. Idemoto, and N. Koura, Separation performances of polyimide composite membrane prepared by dip coating process, *J. Memb. Sci.*, **188**, 165 (2001).
  42. J. Ren, T-Chung, D. Li, R. Wang, and Y. Liu, Development of asymmetric 6FDA-2,6 DAT hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation I. The influence of dope composition and rheology on membrane morphology and separation performance, *J. Memb. Sci.*, **207**, 227 (2002).
  43. G. C. Kapantaidakis and G. H. Koops, High flux polyethersulfone-polyimide blend hollow fiber membranes for gas separation, *J. Memb. Sci.*, **204**, 153 (2002).
  44. K. Haraya, K. Obata, N. Itoh, Y. Shnod, T. Hakuta, and H. Yoshitome, Gas permeation and separation by an asymmetric polyimide hollow fiber membrane, *J. Memb. Sci.*, **41**, 23 (1989).
  45. A. Ito, M. Sato and T. Anma, Permeability of CO<sub>2</sub> through chitosan membrane swollen by water vapor in feed gas, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **248**, 85 (1997).
  46. J. Hayashi, H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe, and S. Morooka, Pore size control of carbonized BPDA-pp'ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon, *J. Memb. sci.*, **124**, 243 (1997).
  47. 安藤 泰典, 高温CO<sub>2</sub>分離用 제올라이트膜의開發, 工業材料, **48**(8), 45 (2000).
  48. H. M. Etouney, G. Al-Enezi, and R. Hughes, Modelling of enrichment of natural gas wells by membranes, *Gas Sep. Purif.* **9**(10), 3 (1995).
  49. C. Y Pan, Gas separation by high-flux asymmetric hollow fiber membrane, *AIChE Journal*, **32**(12), 2020 (1986).
  50. X. Feng, C. Pan, J. Ivory, and D. Ghosh, Integrated Membrane/adsorption process for gas separation, *Chem. Eng. Sci.*, **53**(9), 1689 (1998).
  51. D. L. Eellig, J. B. Althouse, and F. P. McCandless, Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films, *J. Memb. Sci.*, **6**, 259 (1980).
  52. B. J. Story and W. J. Koros, Sorption and transport of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in chemically modified poly(phenylene oxide), *J. Memb. Sci.*, **67**, 191 (1992).

53. D. R. Walker and W. J. Koros, Transport characterization of a polypyrrolone for gas separations, *J. Memb. Sci.*, **55**, 99 (1991).
54. T. A. Barbari and S. S. Datwani, Gas separation properties of polysulfone membranes treated with molecular bromine, *J. Memb. Sci.*, **107**, 263 (1995).
55. J. C. Staudt-bickel and W. J. Koros, Improvement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation characteristics of polyimides by chemical cross-linking, *J. Memb. Sci.*, **155**, 145 (1999).
56. M. J. Thundyil, Y. H. Jois, and W. J. Koros, Effect of permeate pressure on the mixed gas permeation of carbon dioxide and methane in a glassy polyimide, *J. Memb. sci.*, **152**, 29 (1999).
57. W.-J. Chen and C.R. Martin, Gas-transport properties of sulfonated polystyrenes, *J. Memb. Sci.*, **95**, 51 (1994).
58. J. S. Chiou and D. R. Paul, Gas permeation in a dry Nafion membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2161 (1988); T. Yamaguchi, C. A. Koval, R. D. Noble and C. N. Bowman, Transport mechanism of carbon dioxide through perfluorosulfonate inomer membranes containing an amine carrier, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 4701 (1996).
59. R. W. Ruysseau, *Handbook of Separation Process Technology*, 863 (1987).
60. H. Chen, A. S. Kovvali, S. Majumdar, and K. K. Sirkar Selective CO<sub>2</sub> separation from CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures by immobilized carbonate-glycerol membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3489 (1999), M. Sidhoun, K.K. Sirkar, *AIChE Journal*, **34**(3), 417 (1988).
61. Hiroshi Mano, 地球まもる 高分子膜-排煙中 CO<sub>2</sub>回収ね, *高分子*, **49**(12), 830, (2000).
62. K. Okamoto, N. Urneo, S. Okamoto, K. Tanaka, and H. Kita, Selective permeation of carbon dioxide over nitrogen through polyethylene-containing polyimide membrane, *Chem. Lett.*, 225 (1993).
63. H. Matsuyama, A. Terada, T. Nakagawa, Y. Kitamura, and Masaaki Teramoto, Facilitated transport of CO<sub>2</sub> through polyethylenimine/oly(vinyl alcohol) blend membrane, *J. Memb. Sci.*, **163**,221 (1999).
64. H. Kita, T. Inada, K. Tanaka, and K. Okamoto, Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide, *J. Memb. Sci.*, **87**, 139 (1994).
65. T. Nakagawa, 氣體分離膜-最近の進歩, *膜*, **14**(4), 232 (1989).
66. M. Nakabayashi and K. Haraya. carbon dioxide separation through water-swollen gel membrane, *Energy Convers. Mgmt.*, **26**, 419 (1995).
67. 安藤 泰典, 高温 CO<sub>2</sub> 分離用 제올라이트膜의開發, *工業材料*, **48**(8), 45, (2000).
68. [http://www.nrcan-rncan.gc.ca/inter/index\\_e.html](http://www.nrcan-rncan.gc.ca/inter/index_e.html)
69. J. Ivory, W. D. Gunter, d. Law and S. Wong, and X Feng, "Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas, CO<sub>2</sub> sequestration, and methane production from coal-bed methane reservoirs, [www.arc.ab.ca/cc/climatechangebu.asp](http://www.arc.ab.ca/cc/climatechangebu.asp)
70. F. A. Hamad G. Chowdury, and T. Matsuura, Sulfonated polyphenylene oxide-polyether sulfone thin film composite membranes; Effect of counterions on the gas transport properties, *J. Memb. Sci.*, **191**, 71 (2001).
71. D. Langevin, M. Pinoche, E. Selegny, M. Metayer, and R. Roux, CO<sub>2</sub> facilitated transport through functionalized cation-exchange membrane, *J. Memb. Sci.*, **82**, 51 (1993).
72. G. Kapantaidakis, Simulation of gas separation in hollow fiber membranes by orthogonal collocation-application to the recovery of carbon dioxide from flue gases in a polyimide pilot plant unit, *NAMS'98*, Cleveland, Ohio (1998).
73. Y. T. Lee, R. D. Noble, B. Y. Yeom, Y. I. Park, and Kew-Ho Lee, Analysis of CO<sub>2</sub> removal by hollow fiber membrane contactor, *J. Memb. Sci.*, **194**, 57 (2001).
74. Y. S. Kang, B. K. Jung, and U. Y. Kim, *EP 0*

- 761 291 A1 Dec. 3 (1997).
75. Y. U. Kim, H. S. Park, and H. Y. Kim, Hybrid system for CO<sub>2</sub> separation, *제 1회 온실가스저감 기술 개발사업단 종합심포지움*, 23 (1999).
76. J. S. Ahn and S. M. Lee, A Study on the Separation Characteristics of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> Mixed Gas by Polyimide Hollow Fiber Membrane, *Hwahak Konghak*, **34**(6), 675 (1996).