

Poly(ethylene glycol)diacrylate/poly(propylene glycol)diacrylate 막의 이산화탄소 기체 투과특성에 관한 연구

남 상 용* · 이 선 용** · 윤 태 일 · 임 지 원[†]

한남대학교 공과대학 화학공학과, *경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원, **한양대학교 화학공학과
(2004년 8월 26일 접수, 2004년 9월 14일 채택)

Gas Permeation Properties of CO₂ Through Poly(ethylene Glycol) Diacrylate/Poly(Propylene Glycol) Diacrylate Membrane

Sang Yong Nam*, Sun Yong Lee**, Tae Il Yun, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133 Ojung-dong, Daeduk-gu, Daejeon 306-791, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

**School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 26, 2004, Accepted September 14, 2004)

요 약: 이산화탄소 분리에 이용하기 위하여 PEG (Poly(ethylene glycol)diacrylate)와 PPG (Poly(propylene glycol) diacrylate)를 광학 중합반응(Photopoly merization)을 이용하여 제조하였다. PEG와 PPG는 분자량이 각각 258과 540이었다. PEG와 PPG의 질량 혼합비(wt%)를 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5로 변화시키면서 막을 제조하였다. 25°C에서 PEG/PPG (9:1)의 이산화탄소 투과도는 28.9 barrer 으로 나타났으며, 선택도(PCO₂/PN₂)는 57.9로 나타났다. 같은 온도에서 PEG/PPG (5:5)로 조성을 변화시켰을 때 이산화탄소 투과도는 40.4 Barrer, 기체선택도(PCO₂/PN₂)는 51.8를 나타냈다. 이산화탄소의 투과도는 5:5 > 6:4 > 7:3 > 8:2 > 9:1의 경향을 나타내었다. 35°C로 승온을 하는 경우에 PEG/PPG (9:1)는 45.4 Barrer, 선택도(PCO₂/PN₂)는 48.2을 나타냈으며, PEG/PPG (5:5)의 이산화탄소 투과도는 78.9 Barrer을 나타내고 선택도(PCO₂/PN₂)는 33.2로 나타났다. 각각의 온도에서 이산화탄소의 기체선택도(PCO₂/PN₂)는 PPG의 함량이 증가하면서 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: PEG(poly(ethylene glycol)) acrylate/PPG(poly(propylene glycol)) acrylate (PEG/PPG) was prepared using UV induced photopolymerization method to investigate gas permeation properties of the membrane. The effect of PPG content on the solubility, diffusivity, and permeability of CO₂, O₂, and N₂ in PEG/PPG membrane is reported at 25°C and 35°C. PEG/PPG (9:1) membrane exhibits CO₂ permeability coefficient of 28.9 barrer and CO₂/N₂ pure gas selectivity of 57.9 at 25°C. Permeability coefficient of increased with increasing with PPG content in the membrane. PEG/PPG (5:5) membrane shows CO₂ permeability coefficient of 78.9 barrer and CO₂/N₂ pure gas selectivity of 33.2 at 25°C.

Keywords: poly(ethyleneglycol)diacrylate, poly(propylene glycol)diacrylate, gas permeation, Photo polymerization

1. 서 론

배출원으로부터 이산화탄소만을 분리 회수하기 위한 이산화탄소 분리 및 회수 기술은 흡착법, 흡수법, 막 분리법, 심냉법 등의 4가지 공정에 대한 많은 연구

가 이루어지고 있다. 이산화탄소에 대한 고정화 기술 및 처분기술은 이산화탄소를 다른 에너지원으로 재활용하는 분야와 잉여 이산화탄소를 폐기처리하는 두 개의 분야로 나눌 수 있다. 고정화 기술은 또한 화학적 및 생물학적 고정화로 나눌 수 있는데, 이 중 화학적 고정화는 이산화탄소를 메탄 또는 메탄올, 궁극적으로 가솔린 등의 유용한 연료 물질로서의 전환하거나 이산

[†]주저자(e-mail : jwrhim@mail.hannam.ac.kr)

화탄소를 전기분해하여 일산화탄소, 개미산, 메탄 등으로 전환하고자 하는 기술이다[1].

막분리공정의 경우 흡수법에 비해 장치규모가 작고 장치비가 저렴하며, 운전이 용이하고 에너지 소비가 적으므로 소규모(5-30 MMscfd)의 이산화탄소의 회수에 비교우위가 있다. 특히 유해성분을 배출하지 않고 설치장소에 제한이 없는 환경친화적인 장점이 있으므로 1980년대 후반부터 이산화탄소/메탄(또는 천연가스)의 분리막을 이용한 천연가스의 회수나 유전의 오일 회수, 쓰레기매립지(landfill)의 메탄회수를 위한 공정이 상용화되어 왔다. 또한 Permea(Air Products), Air Liquide 등에 의해 흡수법을 대체하는 분리막 단독 공정이나 막-흡수법 하이브리드 공정 방식으로 수십만 Nm³/일 규모로 전세계적으로 100 여기의 분리막 장치가 가동중에 있다. 이러한 기술적인 우수성을 배경으로 최근 일본과 그리스를 중심으로 배가스를 대상으로 한 처리규모 50-100 Nm³/일 규모로 이산화탄소/질소의 분리연구가 진행되고 있다. 국내의 경우에도 일부대학과 화학연구원을 중심으로 막소재의 개발 및 소규모의 분리막공정의 실증화연구가 진행중에 있다.

막분리 기술의 특징은 막소재 개발, 막모듈 개발, 분리막 시스템 개발의 3가지로 나눌 수 있는데 이 중 막소재 개발이 가장 중요하다고 할 수 있다. 막모듈 개발은 국내 정수기 산업 등을 통하여 그 기술력은 이미 확보되어 있다고 할 수 있으며, 시스템은 국내 2000년 당시 삼성엔지니어링의 이집트 플랜트 설치 경험을 통하여 각 엔지니어링사가 기술을 보유하고 있다. 최근 사용되는 대부분의 소재는 투과도가 높으면 선택도가 낮으며, 투과도가 낮으면 선택도가 높은 경향을 보여주고 있어 이들을 이용한 상용화는 불가능한 실정이다. 따라서 투과도 및 선택도가 높은 소재의 개발이 필수적이라 할 수 있다. 또한 고분자막 층에서의 이산화탄소에 대한 투과도가 만족스럽지 못할 경우 막 위에서의 저항이 생겨 이산화탄소에 대한 농도구배가 형성되지 않아 결국 이산화탄소의 분리/회수가 어렵게 된다는 점이다. 따라서 이산화탄소용 막소재의 개발에 있어서 가장 주안점을 두어야 할 부분이 바로 기존의 막소재보다 선택도가 뛰어난 막소재를 선정하고 선택도 증가를 위하여 화학개질의 필요성이 있으며, 투과도가 우수할 수 있도록 선택층의 막 두께를 조절하는 것이다.

Natural gas, landfill gas, enhanced oil gas들로부터 이산화탄소 분리막으로 Cellulose acetates (CA)와 Poly-

imide 같은 고분자막들이 사용되었다[2-4]. 많은 연구에서 보고된 바에 의하면 이산화탄소 분리막의 선택도와 투과도는 70의 선택도와 100 Barrer의 투과도를 가져야 상업적으로 의미가 있다고 할 수 있다[5]. 상업적 막소재로 Polyimide와 Cellulose acetates (CA)는 이러한 조건에 미흡하다. CA membrane은 30°C에서 5-6의 이산화탄소 투과도와 20-30의 이산화탄소 투과 선택도를 갖는다. Polyimide 역시 35°C에서 20-70 Barrer의 투과도와 상업적 선택도 30보다도 작게 나타난다[6]. 상용화된 이산화탄소 분리막 시스템 SEPAREX (Celluloseacetate), Cynara (DOW, cellulose triacetate), PRISM (Monsanto), TORAY (Polyimide) 등이 있으나 아직은 타 공정에 비해 경제적인 면에서 뒤처진다. 상용화 가능영역인 투과도 100 Barrer, 투과선택도 70 이상의 조건을 최소한 만족하기 위해 연구가 계속 되어져야 한다[7].

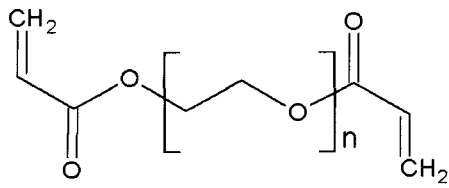
우수한 이산화탄소 투과도와 선택도를 위한 재료에 대한 연구는 다양한 분야에서 이루어져 왔으며, 특히 이산화탄소에 대한 친화력이 우수한 폴리에틸렌글리콜을 함유한 고분자에 대한 연구가 이루어져 왔다. Haraya 등은 폴리에틸렌글리콜을 함유한 고분자 막을 이용하여 25°C에서 투과도 62, 선택도 69의 값을 보고한 바 있으며[7], Freeman 등은 폴리에틸렌글리콜의 산소원자가 이산화탄소에 대한 친화도를 증가시킨다는 결과를 보고한 바 있다[13].

본 연구에서는 이산화탄소에 대해서 우수한 투과도와 선택도를 나타내는 막 소재를 개발하기 위하여 강한 이산화탄소 친화력을 가지는 poly(ethylene glycol) diacrylate와 poly(propylene glycol)diacrylate를 이용하여 분리막을 제조하여 이산화탄소에 대한 투과특성을 관찰하였다.

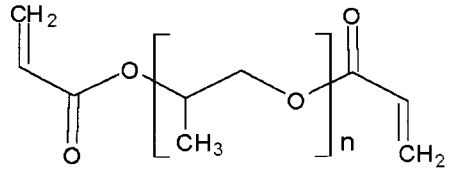
2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

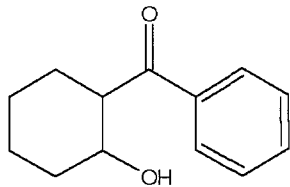
PEG (Poly(ethylene glycol)diacrylate 99.9%)와 PPG (Poly(propylene glycol)diacrylate 99.9%) Aldrich Chemical Co. Inc에서 구입하여 정제 없이 사용하였으며 분자량은 각각 258과 540이다. 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone은 Tokyo Chemical Industry Co. Ltd로부터 얻었으며 막 제조에 있어서 sensitizer로 사용되었다. Fig. 1에 실험에 사용한 단량체와 sensitizer의 구조를 나타내었다.



(a) Poly(ethylene glycol) diacrylate



(b) Poly(propylene glycol) diacrylate



(c) 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone

Fig. 1. Chemical structures of monomers used and sensitizer.

2.2. 막 제조

실험에 사용하기 위한 막의 제조는 PEG (Poly(ethylene glycol)diacrylate 99.9%)와 PPG (Poly(propylene glycol) diacrylate 99.9%)를 혼합하여 각기 다른 조성으로 변화시키면서 제조하였으며, PEG-PPG의 전체 질량 혼

합비(wt%)에 대하여 1 wt%의 Sensitizer (1-hydroxy-cyclohexyl phenyl ketone)를 녹인다. 막 제조에 있어 PEG와 PPG의 조성비는 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5의 wt%로 변화시켰다. 24 h 정도 상온에서 충분히 혼합한 후 유리판에 Casting한다. 자외선 경화를 위하여 유리판 두 장을 겹쳐서 Casting하게 되며, 이후에 UV 장치 (115 volt, 60 Hz, 2.5 AMPS)를 사용하여 최종적으로 경화된 막을 제조하게 된다. 여기서 유리판 두장을 겹칠 때 막의 두께가 결정되며, 제조된 막의 두께는 30-35 μm 였다. 제조된 모든 막의 자외선 조사 시간은 3 min으로 일정하게 조절하였다.

2.3. 기체투과 특성 실험

기체 투과실험은 BS Chem. Co (Daejeon, Korea) 에서 구입한 GPA-2001 기체 투과장치를 이용하여 측정하였다. Feed의 압력은 5기압이며 진공상태에서 기체 투과 실험을 수행하였다. 사용된 PEG/PPG막은 두께는 30-35 μm 이며 막 면적은 14.7 cm^2 이었다. 온도는 25°C와 35°C의 두 가지 조건에서 각각 기체 투과 실험을 진행하였다. 장치에 막을 삽입하기 전에 진공 오븐에서 48 h 이상 건조하여 잔존 수분을 제거한 이후에 투과 실험을 수행하였다. GPA-2001은 연속흐름법에 의해 측정하며 막하부에 발생한 투과물을 연속적으로 흐르게 하여 시간에 따른 흐름변화를 감지하는 정확성 및 신속성을 갖춘 장치이다. 본 실험에 사용한 GPA-2001에 대한 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

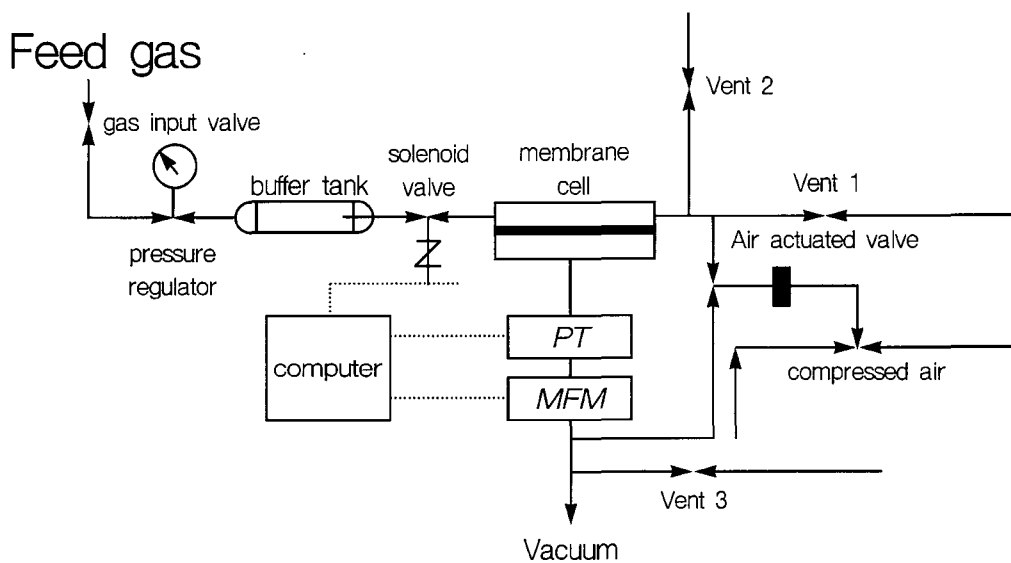


Fig. 2. Schematic diagram for gas permeation apparatus (GPA-2001).

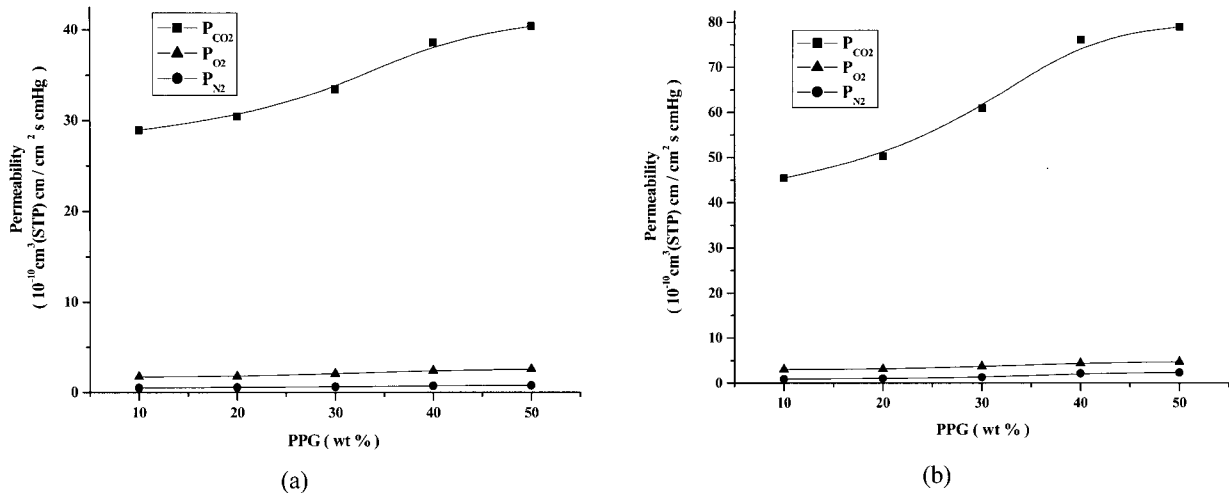


Fig. 3. Effect of PPG contents on gas permeability (a) 25°C, (b) 35°C.

용해도계수 S는 다음의 식으로부터 P, D 값을 이용하여 계산하였다.

$$S = P / D \quad (1)$$

투과선택도(PCO₂/PN₂)는 확산선택도(DCO₂/DN₂)와 용해선택도(SCO₂/SN₂)로 구분할 수 있으며 다음 식과 같이 나타낼 수 있다[9].

$$PCO_2/PN_2 = (DCO_2/DN_2)(SCO_2/SN_2) \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 기체 투과 및 선택도

폴리에틸렌의 구조에 산소분자의 존재로 인하여 강한 극성을 지니게 되어서 이산화탄소에 대하여 우수한 선택도와 투과도를 나타내는 결과는 Freeman이 비교하여 발표한 바 있다[13]. 이산화탄소에 대하여 우수한 친화력을 가지는 PEG의 특성을 이용하고, PEG와 비슷한 구조를 가지는 PPG를 이용한 막 제조를 통해서 이산화탄소 기체 분리에 대해 연구하였다. Fig. 3에 PEG/PPG 막에서 PPG함량 증가에 따른 투과도의 변화를 나타내었다. 폴리올레핀계 주쇄에 산소원자가 함유된 막들이 이산화탄소에 대한 친화력이 질소와 산소 기체들보다 강한 것은 Haraya, Freeman 등에 의해서 보고된 바 있다[7,13].

PPG의 함량이 10-50 wt%로 증가하면서 이산화탄소의 투과도는 28.9-40.4 Barrer로 증가하였으나, PPG의 증

가와 함께 질소와 산소 기체들의 투과도는 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과로부터 질소에 대한 이산화탄소의 기체 선택도는 57-51로 감소하는 경향을 Fig. 4에 나타내었다. PPG의 함량이 증가할수록 PEG에 비해서 PPG가 -CH₃기가 분지되어 있어서 PEG/PPG막의 가교구조가 덜 치밀하게 되어서 기체분자의 투과가 용이하게 됨으로써 확산계수가 증가하는 것으로 보여진다.

35°C에서도 25°C와 동일한 방법으로 PEG/PPG 막의 wt% 변화를 통해 투과도 실험을 하였다. 같은 중량 %의 PEG/PPG 막에서 투과도가 25°C에 비해 상대적으로 늘어났음을 알 수 있다. 이산화탄소 투과도는 PPG의 wt%가 10-50으로 증가하면서 45.4-78.9 Barrer로 증가하는 결과를 나타냈다. 이산화탄소의 투과도가 증가함과 함께 질소와 산소 기체의 투과도 역시 많아지는 결과로 나타났다. 결과적으로 이산화탄소의 기체 선택도(CO₂/N₂)는 48.2-33.2로 감소하는 결과로 나타났다.

3.2. 투과선택도

식 2에서 나타낸 바와 같이 기체투과에 있어서 선택도는 확산에 의한 선택도와 용해에 의한 선택도로 나누어 질 수 있다. Fig. 5에 PEG/PPG막에 대한 질소, 산소, 이산화탄소에 대한 확산계수와 용해도상수를 나타내었다. PPG의 함량이 증가할수록 PEG/PPG막에 대한 각각의 기체들의 확산속도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 특히 질소의 확산계수가 PPG 함량이 증가할

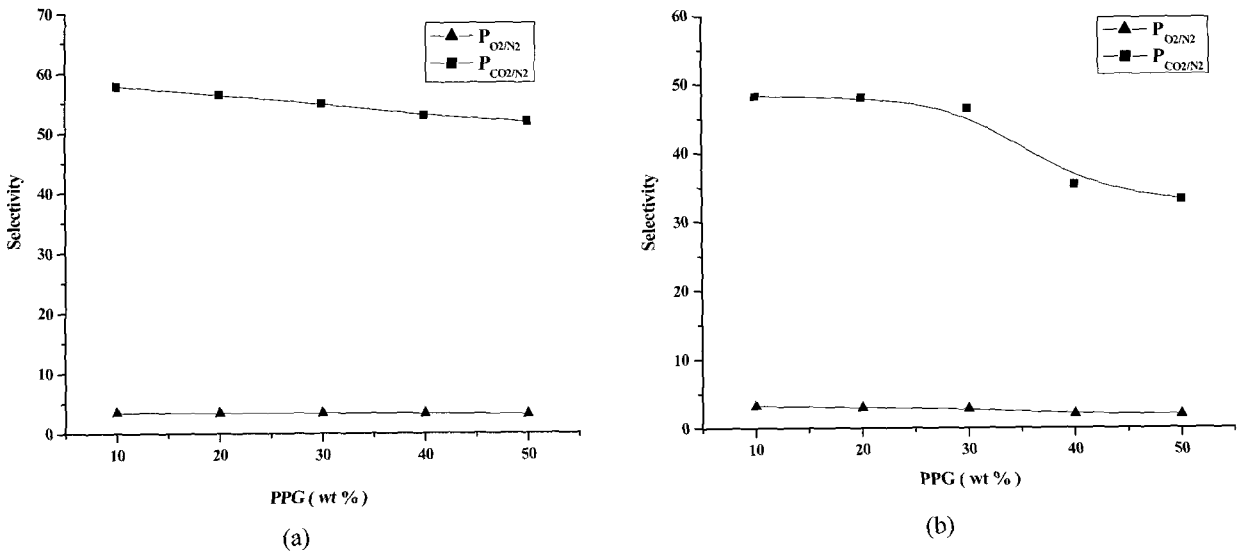


Fig. 4. Effect of PPG contents on selectivity (a) 25°C, (b) 35°C.

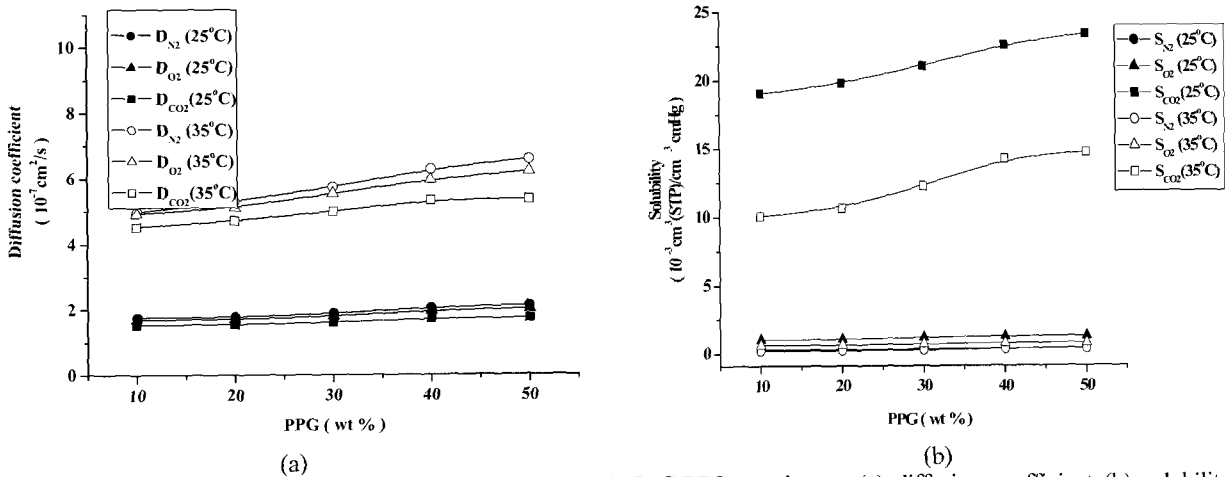


Fig. 5. Gas permeation properties of CO_2 , O_2 , N_2 gases through PPG/PEG membranes (a) diffusion coefficient (b) solubility.

시에 이산화탄소의 확산계수를 상회하여 확산선택도가 역전되는 경향을 나타내고 있다. 이는 PPG가 PEG에 비해서 영성한 구조를 가지고 있기 때문에 질소의 투과가 용이하게 되었기 때문인 것으로 보여진다.

PPG의 함량이 증가할수록 모든 기체에 대한 용해도는 같이 증가하는 것으로 나타났다. PPG의 함량이 증가할수록 PPG도 PEG와 같이 산소원자를 함유하고 있어서 이산화탄소에 대하여 우수한 친화력을 보임과 동시에, 실험에서 사용한 PEG(분자량 258)에 비해서 PPG(분자량 540)의 분자량이 높아서 더욱 큰 친화력을 나타내는 것으로 보여진다[7]. PEG/PPG막의 경우에도 PEG 단독으로 사용할 시에 마찬가지로 이산화탄

소의 용해도 상수가 질소기체에 비하여 월등하게 높게 나타나는 것으로 PEG/PPG막은 이산화탄소에 대하여 매우 선택적임을 알 수 있다. PEG/PPG막의 용해선택도는 PPG 함량이 증가할수록 비슷하게 유지되거나, 조작용도를 증가시킬수록 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 PEG/PPG막은 이산화탄소에 대하여 우수한 용해선택도를 나타냄과 동시에 PPG의 함량이 증가할수록 확산계수가 증가하여 전체적으로 투과도가 증가하는 경향을 나타내는 것으로 보여지나, 확산선택도의 감소로 인하여 전체적인 투과선택도는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

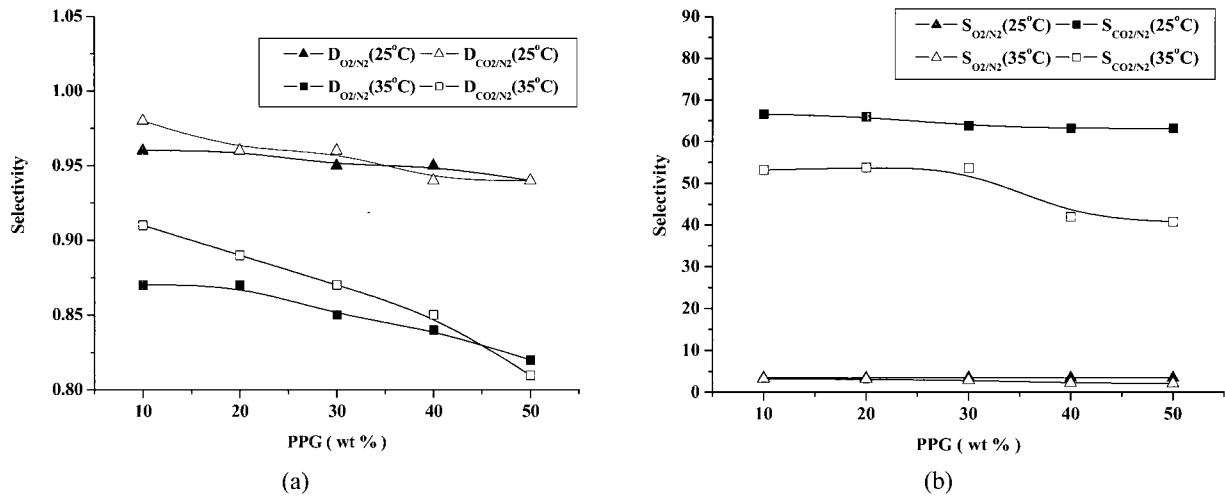


Fig. 6. Ideal gas selectivity of CO₂, O₂, N₂ gases through PPG/PEG membranes (a) diffusion selectivity, (b) solution selectivity.

Table 1. Gas Permeation Properties of PEG/PPG Membranes at 25°C

PEG/PPG	PN ₂	PO ₂	PCO ₂	PO ₂ /PN ₂	PCO ₂ /PN ₂
9 : 1	0.50	1.73	28.93	3.46	57.86
8 : 1	0.54	1.78	30.45	3.42	56.39
7 : 3	0.61	2.09	33.47	3.42	54.87
6 : 4	0.73	2.43	38.59	3.33	52.86
5 : 5	0.78	2.58	40.41	3.18	51.81

Unit = 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP)cm/cm² s cmHg

Table 2. Gas Permeation Properties of PEG/PPG Membranes at 35°C

PEG/PPG	PN ₂	PO ₂	PCO ₂	PO ₂ /PN ₂	PCO ₂ /PN ₂
9 : 1	0.94	3.06	45.46	3.25	48.21
8 : 1	1.05	3.12	50.28	2.98	48.01
7 : 3	1.31	3.72	60.91	2.83	46.39
6 : 4	2.15	4.46	76.06	2.07	35.38
5 : 5	2.38	4.71	78.91	1.98	33.21

Unit = 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP)cm/cm² s cmHg

Table 3. Diffusion Coefficient and Diffusion Selectivity of CO₂, O₂, N₂ Gases through PEG/PPG Membranes at 25°C

PEG/PPG	DN ₂	DO ₂	DCO ₂	DO ₂ /D ₂	DCO ₂ /DN ₂
9 : 1	1.75	1.69	1.52	0.96	0.87
8 : 1	1.77	1.70	1.54	0.96	0.87
7 : 3	1.87	1.79	1.59	0.95	0.85
6 : 4	2.04	1.95	1.71	0.95	0.84
5 : 5	2.12	2.01	1.73	0.94	0.82

Unit = 10⁻⁷cm²/s

3.3. 투과성질과 온도의 영향

Fig. 3에서 보여지듯이 이산화탄소의 투과도는 조작 온도가 25°C에서 35°C로 올라가면서 증가하는 경향을

나타내는 것을 볼 수 있다. 이러한 조작온도의 증가는 일반적인 기체분리막에 있어서 용해도의 감소와 기체 확산도의 증가를 가져오는 결과를 나타내는 것처럼

Table 4. Solubility and Solubility Selectivity of CO₂, O₂, N₂ Gases Through PEG/PPG Membranes at 25°C

PEG/PPG	SN ₂	SO ₂	SCO ₂	SO ₂ /SN ₂	SCO ₂ /SN ₂
9 : 1	0.29	1.02	19.03	3.52	66.54
8 : 1	0.30	1.04	19.77	3.46	65.91
7 : 3	0.33	1.17	21.05	3.57	63.79
6 : 4	0.36	1.25	22.57	3.47	63.12
5 : 5	0.37	1.28	23.36	3.45	63.13

Unit = 10⁻³ cm³ (STP)/cm³ cmHg**Table 5.** Diffusion Coefficient and Diffusion Selectivity of CO₂, O₂, N₂ Gases through PEG/PPG Membranes at 35°C

PEG/PPG	DN ₂	DO ₂	DCO ₂	DO ₂ /DN ₂	DCO ₂ /DN ₂
9 : 1	4.97	4.92	4.52	0.98	0.91
8 : 1	5.31	5.12	4.72	0.96	0.89
7 : 3	5.72	5.53	4.98	0.96	0.87
6 : 4	6.27	5.95	5.33	0.94	0.85
5 : 5	6.58	6.21	5.36	0.94	0.81

Unit = 10⁻⁷ cm²/s**Table 6.** Solubility and Solubility Selectivity of CO₂, O₂, N₂ Gases through PEG/PPG Membranes at 35°C

PEG/PPG	SN ₂	SO ₂	SCO ₂	SO ₂ /SN ₂	SCO ₂ /SN ₂
9 : 1	0.19	0.62	10.05	3.26	53.17
8 : 1	0.20	0.61	10.64	3.15	53.79
7 : 3	0.23	0.67	12.24	2.91	53.66
6 : 4	0.34	0.75	14.27	2.21	41.97
5 : 5	0.36	0.76	14.72	2.11	40.78

Unit = 10⁻³ cm³ (STP)/cm³ cmHg

PEG와 PPG를 함유하는 경우에도 조작온도의 증가가 용해도의 기체 확산도를 증가시키는 결과로 나타났다 [13]. 25°C에서 35°C로 조작온도를 증가시키는 경우에 질소에 대한 이산화탄소의 확산선택도는 거의 변화를 나타내지 않으나, 용해선택도는 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 35°C의 조작온도에서 PPG의 함량이 증가할수록 용해선택도가 크게 감소하는 것으로서 조작온도의 증가는 PEG/PPG막에 있어서 용해도의 감소를 가져오며, 특히 PPG의 함량이 많은 경우에 더욱 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

4. 결론

PEG와 PPG의 이산화탄소 친화력을 이용하고 광학 중합반응을 이용하여 제조된 막이다. 제조되어 실험에 사용된 막은 30~35 μm의 두께를 가진 PEG/PPG막을 사용하였으며 질소, 산소, 이산화탄소의 투과도를 측정하였다.

(1) 질소, 산소, 이산화탄소의 기체 투과실험에 사용한 PEG/PPG막은 이산화탄소의 투과도가 질소와 산소의 투과도에 비해 상대적으로 많음을 알 수 있다. 이산화탄소에 친화력이 있는 막임을 확인하였다.

(2) PPG가 PEG보다 상대적으로 CO₂ 친화력이 큼을 알 수 있었으나, 확산투과도에 있어서는 질소에 대한 투과도가 우수한 것으로 나타났다.

(3) PPG 함량이 증가할수록 확산선택도는 감소하고, 용해선택도는 유지되는 경향을 나타내어서 전체적으로 투과선택도는 감소하였으나, 투과도는 크게 증가하는 경향을 나타냈다.

(4) 조작온도에 의한 영향은 PEG보다 PPG가 크게 영향을 받았으며, 특히 35°C에서는 PPG의 함량이 증가할수록 용해선택도가 감소하는 경향을 나타내었다.

PEG/PPG막은 전반적인 조성에 이산화탄소에 대하여 우수한 투과도와 선택도를 나타내기는 하지만, 상업적으로 사용되기에는 다소 미흡한 결과를 나타내었다. 상업적인 막으로 사용하기 위해서는 새로운 글리

콜계 단량체 함량, 막의 두께, 고온에서의 성능 등에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 에너지관리공단(<http://racer.kemco.or.kr>)의 청정기술사업에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 엄희문 외 2인, 'CO₂ 분리기술 개발 연구', 전력연구원보고서, 7, (1998).
2. W. J. Schell, "Commercial applications for gas permeation membrane systems", *J. Membr. Sci.*, **22**, 217 (1985).
3. R. Rautenbach and K. Welsch, "Treatment of landfill gas by gaspermeation-pilot plant results and comparision to alternatives", *Desalination*, **90**, 193 (1993).
4. D. Parro, "Membrane CO₂ separation proves out at Sacroctertiary recovery project", *Oil Gas T.*, **24**, 85 (1984).
5. K. Haraya, M. Nakaiwa, N. Itoh, and Y. Kamisawa, "Feasibility study of the application of membrane separation in CO₂ removal from flue gases", *Kagaku Ronbunshyu*, **19**, 714 (1993).
6. S. A. Stern, "Polymers for gas separation: the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
7. Yusei Hirayama, Yoji Kase, Nozomu Tanihara, Yoshiyuki Sumiyama, Yoshihiro Kusuki, and Kenji Haraya, "Permeation properties to CO₂ and N₂ of Poly(ethylene oxide)-containing and crosslinked polymer films", *J. Membr. Sci.*, **160**, 87 (1999).
8. Today Research Center, Inc., 'New Developments in Gas Separation Technology' (1992).
9. A. Bondi, "Van der waals volume and radii", *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
10. K. Okamoto, M. Fujii, S. Okamoto, H. Suzuki, K. Tanaka, and H. Kita, "Gas permeation properties of Poly(ether imide)segmented copolymers", *Macromolecules* **28**, 6950 (1995).
11. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook, 3rd ed., Wiley, NewYork", pp. VI437 (1989).
12. K. Okamoto, N. Umeo, S. Okamyoo, K. Tanaka, and H. Kita, "Selective permeation of carbon dioxide over nitrogen through polyethylene-containing polyimide membranes", *Chem. Lett.*, 225 (1993).
13. H. Lin and B. D. Freeman, "Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide)", *J. Membr. sci.*, **239**, 105 (2004).