

Polyamide 복합막을 이용한 메탄/이산화탄소 혼합기체의 분리 특성

이재화 · 이근호 · 최경석 · Jeeban Poudel · 김수룡* · 오세천†

†공주대학교 환경공학과

*한국세라믹기술원 그린세라믹본부

(2012년 9월 3일 접수 ; 2012년 9월 18일 수정 ; 2012년 9월 21일 채택)

Separation Characteristics of CH₄/CO₂ Mixed Gas by Polyamide Composite Membrane

Jae-Hwa Lee · Geon-Ho Lee · Kyung-Seok Choi · Jeeban Poudel
Soo-Ryong Kim* · Sea-Cheon Oh†

†*Department of Environmental Engineering, Kongju National University,*

**Green Ceramics Division, KICET*

(Received September 3, 2012 ; Revised September 18, 2012 ; Accepted September 21, 2012)

요약 : 고분자는 우수한 투과선택도 및 가공성으로 인하여 여러 기체 혼합물의 분리를 위한 막의 소재로 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 polyamide 복합막을 이용하여 CH₄ 및 CO₂ 혼합기체의 분리특성에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구를 위한 모사 기체로는 순수 메탄과 이산화탄소를 혼합하여 사용하였으며, 서로 다른 운전조건에서의 투과실험을 수행하였다. 주입 기체의 유량은 800~1000 cm³/min으로 변화시켰으며, stage cuts의 변화는 50~60 %로 하였다. 또한 분리막의 운전 온도는 30~70 °C에서 변화시켰으며 기체의 초기 주입압력은 6 bar로 설정하였다. 각 실험조건에서 메탄과 이산화탄소의 투과도를 평가하였고 이때 permeate에서의 이산화탄소에 대한 선택도를 함께 평가하였다. 또한 본 연구에서는 Arrhenius plots를 이용하여 메탄과 이산화탄소의 분리막에 대한 투과 활성화 에너지를 얻었다

주제어 : 메탄, 이산화탄소, 혼합기체, 폴리아마이드 복합막, 분리특성.

Abstract : Polymers are widely used as membrane material for performing the separation of various gaseous mixtures due to their attractive permselective properties and high processability. The separation characteristics of CH₄ and CO₂ mixed gas using polyamide composite membrane has been studied in this work. The sample gas was prepared by mixing pure methane and carbon dioxide. Permeation tests were carried out at different operation conditions. Feed flow rates were varied between 800~1000 cm³/min, and the stage cuts were varied between 50~60%. The gas inlet pressure and the temperature were varied as 6 bar and 30~70 °C, respectively.

†주저자 (E-mail : ohsec@kongju.ac.kr)

The effects of the above mentioned parameters were investigated to estimate the permeability of CH_4 and CO_2 , and the selectivity of CO_2 was also calculated for all conditions. The Arrhenius plots were also performed to obtain the activation energies of CH_4 and CO_2 permeabilities.

keywords : CH_4 , CO_2 , mixed gas, polyamide composite membrane, separation characteristics.

1. 서론

현재 우리나라는 급속한 경제 발전과 함께 인구증가에 따른 소비증가에 의하여 폐기물의 발생량 또한 계속적으로 증가하고 있으며, 따라서 많은 양의 도시 폐기물이 매립되고 있다. 매립지에서 발생하는 LFG(Landfill Gas)의 조성은 메탄, 이산화탄소, 질소 및 산소 그리고 미량의 황화수소, 암모니아, CFCs(Chlorofluorocarbons) 및 VOC(Volatile Organic Compounds) 등의 기체성분으로 구성되어 있다. 이 중 메탄과 이산화탄소는 주요 온실가스로 지구 온난화 영향의 50 % 이상을 차지하고 있으며, 특히 메탄은 지구 온난화를 일으키는데 가장 중요한 인자로 이산화탄소에 비해 온난화지수가 약 21배 정도 크다. 또한 1996년 IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)에 따르면 연간 2~3 % 정도 대기 중의 메탄양이 증가하고 있는 것으로 보고되어 있다[1-3]. 매립장에서 발생하는 LFG는 50 % 이상의 메탄이 함유되어 있어 LFG에서 메탄가스를 분리 회수하여 에너지원으로 이용할 경우 온실가스 감축 등의 환경적인 문제를 해결함과 동시에 신재생에너지를 확보할 수 있다는 효과가 있어 그 중요성은 매우 크다고 할 수 있다[1,4,5]. LFG로부터 메탄을 분리하는 방법으로는 흡수액에 대한 용해도 차이를 이용하는 흡수법, 압축·냉각공정을 이용하는 심냉법, 흡착제 표면과 흡착되는 흡착질 상호간의 작용력에 의하여 특정 성분을 분리하는 흡착법 그리고 분리막을 사용하여 특정한 성분을 선택적으로 투과하여 기체를 분리하는 막 분리 공정 등이 있다. 이러한 여러 가지의 메탄 분리기술에 있어서 막을 이용한 분리 공정은 에너지 소비가 적고 상온에서 조작이 가능하며 분리 시 상변화가 수반되지 않아 열에 불안정한 물질의 분리가 가능하다. 또한 장치의 콤팩트화 및 소형

화가 용이하며 운전조작이 간편하고 공정의 규모를 확장하거나 축소하는 것이 쉬우며 기존의 분리공정에 특별한 장치의 변형 없이 도입할 수 있는 등 운전조건의 변화에도 유연히 대응할 수 있는 장점을 가지고 있다[6].

본 연구에서는 고분자 분리막을 이용하여 매립장의 LFG로부터 메탄을 회수하기 위한 분리특성 연구를 수행하였다. 고분자 분리막을 이용한 기체분리특성 연구는 과거부터 많은 관심의 대상이 되어 왔으며 현재 활발한 연구가 수행되고 있다[7-15]. 따라서 본 연구에서는 다공성 polyimide에 polyamide가 침적된 상용화 중공사 복합막을 이용하여 운전온도 및 기체유량과 stage cut의 변화에 따른 메탄 및 이산화탄소의 혼합기체에 대한 분리특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 고분자 분리막

본 연구에 사용된 고분자 분리막은 SepraTek Co.(Korea)에서 생산된 상용화 고분자 막으로 다공성의 polyimide 막에 polyamide가 침적된, 총 표면적이 0.55 m^2 인 복합 고분자 막으로 Fig. 1에 개념도를 나타내었다. Fig. 1로부터 중공사막 내부에는 활성 고분자층인 polyamide 막과 다공성 고분자층인 polyimide 막으로 구성되어 있으며, 중공사막 외부는 분리막의 안정성을 위하여 금속 wire와 고분자 섬유로 강화되어 있는 braid 층으로 구성되어 있음을 볼 수 있다.

또한, Fig. 2에 중공사막의 내부를 구성하고 있는 고분자 분리막층에 대한 주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)사진을 나타내었다. Fig. 2로부터 다공성 polyimide막에 polyamide막이 균일하게 침적되어 있음을 볼 수 있다.

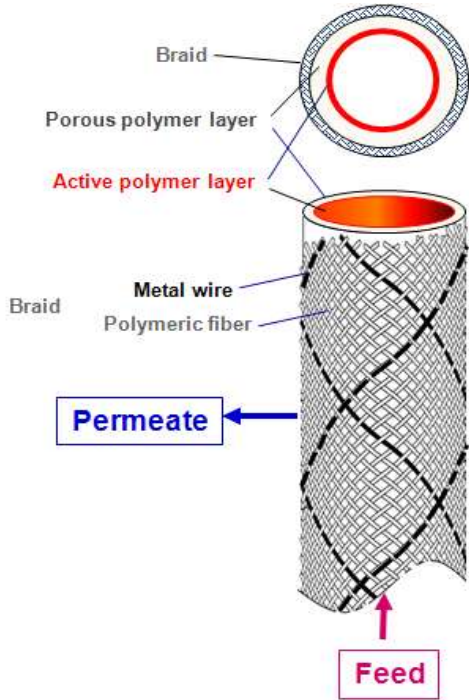


Fig. 1. Schematic representation of braid-reinforced hollow fiber membrane.

탄의 농도가 50 %가 되도록 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 주입 유량을 조절하면서 연구를 진행하였다. 순수 메탄과 이산화탄소는 MFC에 의해 유량이 조절된 후 기체 혼합기에서 완전 혼합된 후 분리막 모듈을 거치게 되며, 분리막 모듈은 운전 온도에 대한 기체 분리 특성을 고찰하기 위하여 dry oven내에 설치하였다.

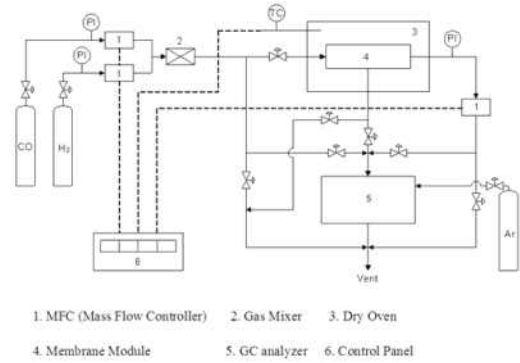


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

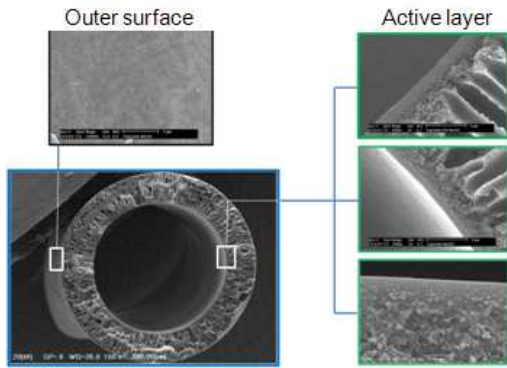


Fig. 2. Active layer deposited on porous support layer.

2.2. 실험방법

본 연구에 사용된 기체분리막 실험장치도를 Fig. 3에 나타내었다. 실험을 위한 LFG 모사 기체로는 순도 99.95 %의 메탄과 순도 99.999 %의 이산화탄소를 혼합하여 사용하였으며, 메

Fig. 3으로부터 주입된 메탄과 이산화탄소의 혼합기체는 분리막 모듈을 거치면서 이산화탄소의 함유량이 높은 기체는 permeate로 그리고 메탄의 함유량이 높은 기체는 retentate로 배출되며, retentate의 기체 배출라인에 연결된 MFC를 이용하여 기체 배출량을 조절함으로써 stage cut을 조절할 수 있도록 하였다. 또한 실험과정에서 각 기체의 성분을 실시간으로 분석하기 위하여 permeate와 retentate의 배출라인에 by-pass 라인을 설치하였으며, by-pass 라인과 연결된 GC analyzer(iGC7200 DS Science)를 이용하여 각 기체의 조성을 분석하였다. GC analyzer의 carrier gas로는 아르곤 기체를 사용하였으며, 본 연구에 사용된 GC analyzer의 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 또한 본 연구에서는 polyimide 복합막을 이용한 메탄과 이산화탄소의 분리특성을 고찰하기 위하여 30~70℃의 운전온도와 800~1000 cm³/min의 기체유량을 변화시키며 실험을 수행하였으며, 운전온도의 변화에 따른 압력변화를 보정하기 위하여 50~60 %로 stage cut을 변화시켜 일

Table 1. Operation Conditions of GC Analyzer used in This Work

Item	Condition
Column	6 ft x 1/8 in stainless steel packed column
Column material	80/100 mesh Carbosphere
Carrier gas	Ar, 25 ml/min
Column temperature	130 °C
Detector temperature	130 °C

정한 운전압력 조건에서의 분리특성 연구를 수행하였다.

또한 각 운전 조건별 실험 결과를 분석하기 위해 다음과 같이 정의된 측정변수를 이용하여 혼합기체로부터의 메탄분리 특성을 고찰하였으며, 이 때 메탄과 이산화탄소의 permeability는 다음과 같이 분리막 모듈의 압력과 표면적 그리고 permeate의 유량과 관계된다.

$$P_{CH_4} = \frac{Q_{CH_4}}{A \Delta P} \quad (1)$$

$$P_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}}{A \Delta P} \quad (2)$$

여기서 P_{CH_4} 와 P_{CO_2} 는 메탄과 이산화탄소의 투과도(permeability, $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)를 각각 나타내며 Q_{CH_4} 및 Q_{CO_2} 는 분리막을 통과하는 permeate의 메탄과 이산화탄소의 유량 (cm^3/s)을 각각 나타낸다. 또한 A 는 막모듈의 총 면적 (cm^2) 그리고 ΔP 는 retentate와 permeate의 압력차, 즉 운전압력을 각각 의미한다. 또한 이산화탄소에 대한 selectivity α_{CO_2} 는 식(3)과 같은 관계식을 이용하여 계산하였으며, 본 연구에 있어서의 stage cut은 식(4)와 같이 정의하였다.

$$\alpha_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}} \quad (3)$$

$$\text{stage cut}(\%) = \frac{Q_P}{Q_F} \times 100 \quad (4)$$

여기서, Q_P 와 Q_F 는 permeate와 주입기체의 유량(cm^3/s)을 각각 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 polyamide 복합막을 이용한 메탄 및 이산화탄소의 혼합기체에 대한 분리특성에 있어서 온도의 영향을 고찰하기 위하여 $800 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 기체 주입유량과 6bar의 초기 기체 주입압력 그리고 50 %의 stage cut 운전 조건에서 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 로 분리막의 운전온도를 변화시켜 실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 압력차의 경우 permeate와 retentate의 압력차로 본 연구의 permeate의 압력이 대기압임을 고려할 경우 압력차는 실제 분리막에 적용되는 운전압력으로 고려될 수 있다. 또한 Fig. 4에서 실제 운전압력이 6bar의 초기 기체 주입압력에 비해 낮은 이유는 기체 혼합기 및 분리막 모듈 시스템의 부피증가로 인하여 압력손실이 발생하기 때문으로 판단된다.

Fig. 4로부터 온도가 증가함에 retentate에서의 메탄의 농도는 증가하였으며 압력은 감소함을 볼 수 있다. 기체의 부피는 온도가 증가함에 따라 함께 증가하게 되며, 따라서 일반적으로 압력 또한 온도가 증가함에 따라 증가하게 된다. 그러나 본 연구에서 온도가 증가함에 따라 압력이 감소한 이유는 retentate의 기체라인에 설치된 MFC의 경우 표준상태의 조건에서 교정되어 있는 관계로 운전온도의 증가에 따라 retentate로 배출되는 기체의 온도 또한 상승하여 실제 MFC를 통하여 조절된 stage cut이 온도에 따라 변화되었기 때문으로 판단된다.

또한, Fig. 4로부터 온도가 증가할수록 permeate로 배출되는 메탄 및 이산화탄소의 투과도는 모두 증가함을 볼 수 있다. 막을 통한 기체의 투과도는 온도에 따른 확산속도 및 용해도에 의하여 영향을 받으며, 일반적으로 온도

가 증가함에 따라 확산속도는 증가하나 기체의 막에 대한 용해도는 감소하며, 두 상호작용에 따라 기체 분리막에서의 기체 투과도는 결정된다. 즉 온도의 증가에 따라 용해도 계수는 감소하고 고분자 사슬의 유동성 증가로 인하여 확산계수의 값은 증가한다[2]. 따라서 온도가 증가함에 따라 기체의 투과도가 증가한 실험결과로부터 본 연구에 사용된 polyamide 복합막의 경우 온도의 증가에 따른 용해도 감소에 의한 영향에 비하여 기체의 확산속도 증가에 의한 영향이 보다 크게 작용함을 볼 수 있었으며, 이는 용해도 및 확산계수에 있어서 확산계수의 온도 의존성이 보다 크게 작용하기 때문으로 판단된다. 또한 온도가 증가함에 따라 permeate에서의 이산화탄소의 선택도는 증가하였으며, 이는 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 투과도가 메탄의 투과도에 비하여 보다 크게 증가하였기 때문으로 판단된다.

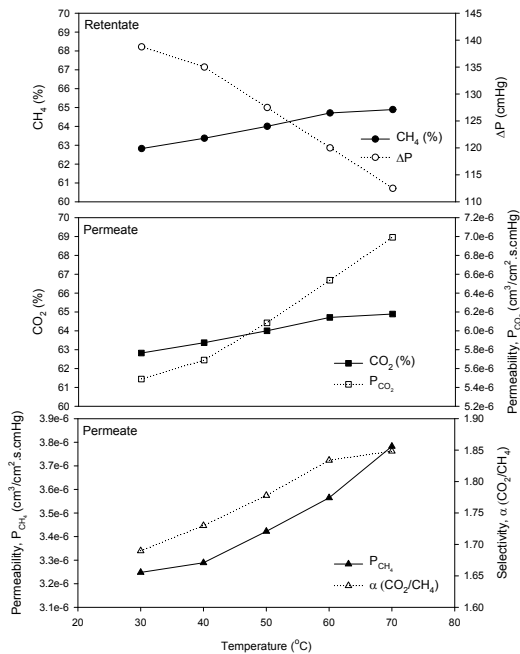


Fig. 4. Separation characteristics of CH₄/CO₂ mixed gas by various temperatures at gas flow rate of 800 cm³/min and stage cut of 50 %.

Fig. 4의 경우 온도의 변화에 의하여 분리막에 적용된 기체의 압력 또한 변화되었으며, 따라서 실제 온도에 대한 영향을 고찰하기 위해서는 압력을 일정하게 유지시킬 필요가 있다. 본 연구에서는 이러한 온도가 증가함에 따른 압력 감소현상을 보정하기 위하여 주입기체의 유량과 stage cut을 조절하여 일정한 운전압력이 유지될 수 있도록 하였으며, 주입 기체유량을 변화시킨 경우와 stage cut을 조절한 경우의 실험결과를 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. 이때 운전압력은 모두 138.75 cmHg로 유지될 수 있도록 주입 기체유량은 800~1000 cm³/min으로, 그리고 stage cut은 50~60 %의 범위에서 조절하였다. 일정한 운전압력을 유지시키기 위하여 기체의 주입유량을 변화시켜 실험한 Fig. 5의 경우, Fig. 4와 같이 온도가 증가함에 따라 permeate의 이산화탄소 및 메탄의 투과도는 모두 증가하였으며, 따라서 앞에서 언급한 바와 같이 온도가 증가함에 따른 분리막을 통한 기체의 확산속도의 증가 영향이 용해도의 감소 영향에 비하여 보다 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 permeate에서의 이산화탄소의 선택도에 있어서도 Fig. 4에서와 같이 온도가 증가함에 따라 증가함을 볼 수 있었다.

Fig. 5의 경우 운전압력을 일정하게 유지시키기 위하여 기체의 주입유량을 변화시켰다. 그러나 실제 분리막에서 기체 분리의 경우 기체의 유입유량에 의하여 또한 영향을 받을 수 있으며, 따라서 본 연구에서는 투과도에 영향을 미치는 다른 운전변수들의 변화를 최소화함과 동시에 운전압력을 일정하게 유지시키기 위하여 stage cut을 조절하여 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6으로부터 기체의 주입유량을 변화시켜 운전압력을 유지한 Fig. 5의 경우와 같이 온도가 증가함에 따른 permeate에서의 이산화탄소 및 메탄의 투과도는 모두 증가하였다. 그러나 permeate의 이산화탄소의 선택도는 온도가 증가함에도 크게 변화되지 않음을 볼 수 있다. 이는 permeate에서의 이산화탄소와 메탄의 온도에 따른 투과도의 변화율이 거의 유사하기 때문으로 판단된다.

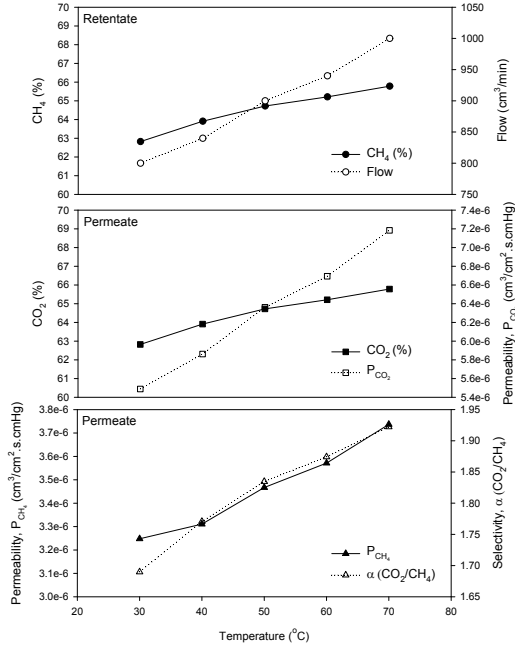


Fig. 5. Separation characteristics of CH₄/CO₂ mixed gas by various temperatures at operation pressure of 138.75 cmHg and stage cut of 50 %.

분리막을 통한 기체의 투과도는 앞에서 언급한 바와 같이 기체의 막에 대한 용해도와 확산 계수의 영향을 받으며 용해도 및 확산계수는 다음과 같은 Arrhenius형으로 나타낼 수 있다 [16].

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (5)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (6)$$

여기서 D 와 S 는 분리막에서의 기체의 확산계수와 용해도를 각각 나타내며 D_0 와 S_0 는 확산계수와 용해도의 pre-exponential factor를 각각 의미한다. 또한 E_d 는 확산 활성화 에너지 (J/mol)를 그리고 $-\Delta H_s$ 는 용해 엔탈피(J/mol)를 나타내며 R 과 T 는 기체상수(8.314 J/mol·K)와 온도(K)를 각각 나타낸다. 식(5)와 (6)으로부터 투과도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = S \times D = S_0 D_0 \exp(-(E_d + \Delta H_s)/RT) \quad (7) \\ = P_0 \exp(-E_p/RT)$$

식(7)에서 P 는 투과도($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)를 P_0 는 투과계수($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)를 각각 의미하며 E_p (J/mol)는 투과 활성화 에너지를 나타낸다. 따라서 식(7)로부터 $\ln P$ 와 $1/T$ 를 도시하면 직선의 기울기로부터 투과 활성화 에너지를 그리고 절편 값으로부터 투과계수를 각각 얻을 수 있다.

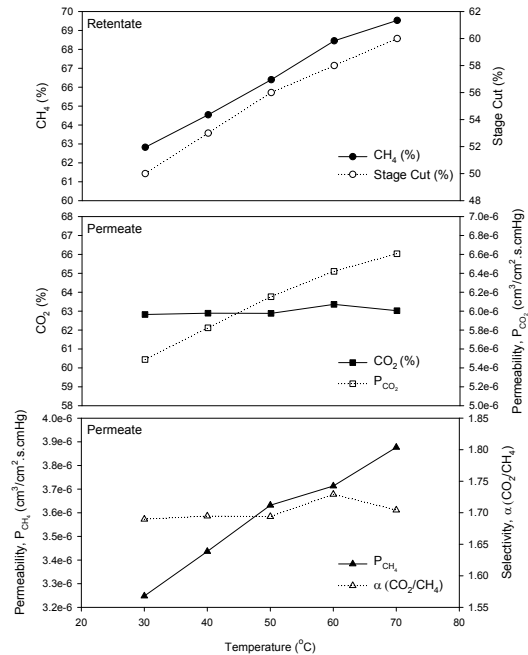


Fig. 6. Separation characteristics of CH₄/CO₂ mixed gas by various temperatures at operation pressure of 138.75 cmHg and gas flow rate of 800 cm³/min.

본 연구에서는 식(7)을 이용하여 polyamide 복합막에서의 이산화탄소와 메탄의 투과 활성화 에너지를 각각 구하였으며, 이를 위한 $\ln P$ 와 $1/T$ 의 도시를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 도시에 있어서는 운전압력을 일정하게 유지시키기 위하여 사용된 기체 주입유량 및 stage cut 변화실험에서, 운전변수 중 기체의 투과도 변화에 최소한의 영향을 미칠 수 있는 stage

cut을 조절변수로 수행한 Fig. 6의 실험결과를 활용하였다. Fig. 7로부터 이산화탄소의 경우 81.4J/mol의 분리막 투과 활성화 에너지를 그리고 메탄의 경우 74.7 J/mol의 투과 활성화 에너지의 값을 각각 얻을 수 있었다. 또한 이산화탄소와 메탄의 투과계수로 7.54×10^{-6} 및 $4.35 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 의 값을 각각 얻을 수 있었다.

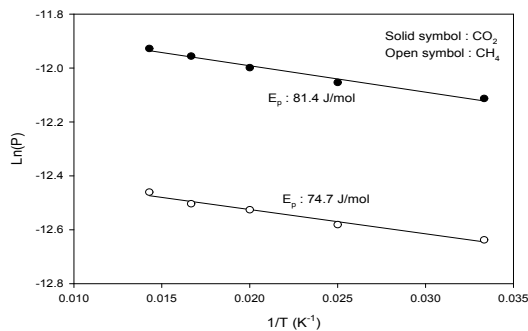


Fig. 7. Arrhenius plot for permeability of CO_2 and CH_4 .

4. 결론

본 연구에서는 polyamide 복합막을 이용한 CH_4 및 CO_2 혼합기체의 분리특성에 관한 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 분리막의 운전온도가 증가함에 따라 retentate에서 회수되는 메탄의 농도는 증가하였으며 permeate로 배출되는 메탄 및 이산화탄소의 투과도 또한 모두 증가함을 볼 수 있었다. 또한 온도가 증가함에 따라 본 연구에 사용된 polyamide 복합막의 경우, 용해도 감소에 의한 영향에 비하여 기체의 확산속도 증가에 의한 영향이 보다 크게 작용함을 볼 수 있었으며, 이는 용해도 및 확산계수에 있어서 확산계수의 온도 의존성이 보다 크게 작용하기 때문으로 판단되었다.
2. 온도가 증가함에 따른 압력변화를 보정하기 위하여 주입 기체유량과 stage cut을

조절변수로 하여 수행한 실험결과로부터 두 경우 모두 온도가 증가함에 따라 permeate의 이산화탄소 및 메탄의 투과도는 모두 증가하였으나, 분리막을 통한 이산화탄소의 선택도에 있어서는 주입 기체의 유량을 조절한 경우에 있어서 선택도가 증가한 반면에, stage cut을 조절한 경우에 있어서 거의 일정한 선택도를 얻을 수 있었다. 그러나 실제 분리막에서 기체 분리의 경우 기체의 유입유량 또한 분리특성에 영향을 미칠 수 있으며, 따라서 stage cut을 조절한 경우의 실험결과가 이산화탄소와 메탄의 분리특성에 있어서의 온도의존성에 대한 영향을 보다 정확히 나타낼 수 있다고 판단된다.

3. 이산화탄소 및 메탄의 분리막에서의 투과 활성화 에너지를 얻기 위한 Arrhenius plots로부터 이산화탄소의 경우 81.4 J/mol의 분리막 투과 활성화 에너지를 그리고 메탄의 경우 74.7 J/mol의 투과 활성화 에너지의 값을 각각 얻을 수 있었다. 또한 이산화탄소와 메탄에 대하여 7.54×10^{-6} 및 $4.35 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 의 투과계수 값을 각각 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소관 에너지기술평가원 신재생에너지개발 사업(2011T100200273)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, and A. Chmielewski, Application of Polyimide Membranes for Biogas Purification and Enrichments, *J. Hazard. Mater.*, **144**(3), 698 (2007).
2. B. R. Park, D. H. Kim, G. W. Lee, T. S. Hwang, and H. K. Lee, A Study on the Permeance Through Polymer Membranes

- and Selectivity of CH₄/N₂, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(4), 498 (2011).
3. T. B. Ahn, T. H. Park, and I. C. Going, Prediction of Landfill Settlement Using Gas Generation Characteristics, *Korean Geotech. Soc.*, **2**(20), 29 (2004).
 4. S. Kumar, S. A. Gaikward, A. V. Shekdar, P. S. Kshirsagar, and R. N. Singh, Estimation Method for National Methane Emission from Solid Waste Landfill, *Atmos. Env.*, **38**, 3481 (2004).
 5. N. J. Kim, J. M. Choi, and E. J. Ji, Solvent Selection for the Detection of Siloxanes in Landfill Gas, *J. Korean Env. Eng.*, **29**(8), 915 (2007).
 6. J.-S. Ahn and S. M. Lee, A Study on the Separation Characteristics of CH₄-CO₂ Mixed Gas by Polyimide Hollow Fiber Membrane, *Chemical Engineering*, **34**(6), 675 (1996).
 7. D. H. Kim, Y. M. An, H. D. Jo, J. S. and H. K. Lee, Studies on the N₂/SF₆ Permeation Behavior Using the Polyethersulfone Hollow Fiber Membrances, *Korean Membr. J.*, **19**(3), 244 (2009).
 8. H. H. Park, B. R. Deshwal, H. D. Jo, W. K. Choi, I. W. Kim, and H. K. Lee, Absorption of Nitrogen Dioxide by PVDF Hollow Fiber Membranes in a G-L Contactor, *Desalination*, **243**, 52 (2009).
 9. H. H. Park, B. R. Deshwal, I. W. Kim, and H. K. Lee, Absorption of SO₂ from Flue gas Using PVDF Hollow Fiber Membranes in a Gas-liquid Contactor, *J. Membr. Sci.*, **319**, 29 (2008).
 10. Y. M. An, D. H. Kim, H. D. Jo, Y. S. Seo, Y. S. Park, and H. K. Lee, The Permeation Behaviors of H₂S/CH₄ Using Polyimide Hollow Fiber Membrane, *J. Memb. Soc., Korea*, **19**(4), 261 (2009).
 11. M. L. Cecopieri-Gomez, J. Palacios-Alquisira and, J. M. Dominguez, On the Limits Gas Separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄, and CO₂/N₂ Binary Mixture Using Polyimide Membranes, *J. Membr. Sci.*, **293**, 53 (2007).
 12. J. Y. Park and D. R. Paul, Correlation and Prediction of Gas Permeability in Glassy Polymer Membrane Materials via a Modified Free Volume Based Group Contribution Method, *J. Membr. Sci.*, **125**, 23 (1997).
 13. T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, and K. C. O'Brien, Relationship Between Gas Separation Properties and Chemical Structure in a Series of Aromatic Polyimides, *J. Membr. Sci.*, **37**, 62 (1988).
 14. A. F. Ismail, T. D. Kusworo, and A. Mustafa, Enhanced Gas Permeation Performance of Polyethersulfone Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes Using Novel Dynasylan Amino Silane Agent, *J. Membr. Sci.*, **319**, 306 (2008).
 15. T. Mohammadi, M. T. Moghadam, M. Saeidi, and M. Mahdyarfar, Acid Gas Permeation Through Poly(Ester Urethane Urea) Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7361 (2008).
 16. G. J. Van Amerongen, "Influence of Structure of Elastomers on Their Permeability to Gases, *J. Polym. Sci.*, **3**, 307 (1950).