

전산모사 프로그램을 이용한 은나노함유 촉진수송막의 프로필렌/프로판 분리특성 예측

박 채 영 · 한 상 훈 · 김 정 훈[†] · 이 용 택*

한국화학연구원 환경자원공정연구센터 자원분리회수연구그룹, *충남대학교 바이오응용화학과
(2014년 9월 18일 접수, 2014년 10월 23일 수정, 2014년 10월 24일 채택)

Simulation of Separation Properties of Propylene/propane in Silver Nanoparticle Containing Facilitated Transport Membrane

Chae Young Park, Sang Hoon Han, Jeong Hoon Kim[†], and Yongtaek Lee*

Resources Separation and Recovery Research Group, Environmental Resources and Process Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Bio-Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 18, 2014, Revised October 23, 2014, Accepted October 24, 2014)

요 약: 본 연구에서는 석유화학공정 중에서 많은 에너지를 소비하는 NCC(Naphtha Cracking Center) C₃ splitter를 대신하여 에너지 소비가 적고 친환경 공정인 막분리법을 이용하여 프로필렌/프로판의 분리특성을 예측하고자 한다. 막소재로는 프로필렌/프로판 분리에 대하여 우수한 성능을 나타내는 것으로 잘 알려진 촉진수송막을 사용하였다. 실험에 사용된 촉진수송막은 한양대학교에서 제조한 은나노입자가 함유된 VP/AgBF₄/TCNQ 용액을 에어레인에서 다공성 폴리이서이미드 중공사에 얇게 코팅하여 소형 중공사 막모듈로 제작하였다. 제작된 촉진수송막 모듈의 투과성능을 평가하기 위하여 프로필렌과 프로판에 대한 단일기체 테스트를 진행하였다. 분리막의 투과현상을 예측하기 위하여 전산모사 프로그램을 개발하였다. 개발된 전산모사 프로그램에 단일기체 테스트를 통해 얻어진 투과도와 선택도를 이용하여 95/5 vol% C₃H₆ / vol% C₃H₈ 혼합가스를 공급하였을 경우, 공급측 및 투과측 압력 변화에 따른 투과측 프로필렌의 농도가 99.5 vol%를 유지하는 단일 분리막 공정을 설계하였다.

Abstract: This study is aimed to separate propylene and propane using membrane process instead of NCC(Naphtha Cracking Center) C₃ splitter. Membrane process is a low energy consumption and eco-friendly process while C₃ splitter requires high energy consumption in petrochemical processes. In this study, high performance facilitated transport membrane (FTM) is used for propylene/propane separation. FTM module was prepared on top of porous polyetherimide hollow fiber using PVP/AgBF₄/TCNQ. We developed simulation program predicting the membrane separation properties under operation conditions. Separation properties of FTM module for propylene and propane were obtained from the simulation program based on the pure gas permeation data. Based on these results, it is predicted that an one-stage membrane process provides 99.5% of propylene at permeate side from a binary gas mixture of 95/5 vol% C₃H₆ / vol% C₃H₈ supplied as a feed gas.

Keywords: facilitated transport, membrane, gas separation, propylene/propane

1. 서 론

석유화학제품은 2012년 국내 제조업분야에서 매출액 1위로 가장 큰 영향을 차지하고 있다. 석유화학제품의

기초 원료인 에틸렌, 프로필렌은 매년 740만 톤, 560만 톤 생산되며 전체 석유화학산업에서 약 26.5%를 차지하고 있다. 에틸렌과 프로필렌의 생산량은 전 세계적으로 연 5% 이상 증가할 것으로 예측되며, 특히 중국에서의 수요가 크게 증가할 것으로 예측하고 있다. 국내에서의 생산량은 4~5위로 앞으로 꾸준히 증가할 것으

[†]Corresponding author(e-mail: jhoonkim@kriect.re.kr)



Fig. 1. Hollow fiber membrane module and housing prepared at Airrane Co. Ltd..

로 예측되나, 부가가치는 생산량의 증가를 따라가지 못하기 때문에 에너지 절약 공정을 도입하여 석유화학산업의 경쟁력을 향상시킬 필요가 있다[1-2].

에틸렌, 프로필렌은 Naphtha Cracker에서 나오는 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판 혼합물로부터 대부분 저온 증류하여 생산된다. 증류공정은 혼합물의 끓는점 차이에 의해 분리가 되며, 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판 혼합물은 끓는점 차이가 적기 때문에 분리를 위해서는 적어도 100번 이상의 기화·액화 과정을 되풀이하여야 한다. 또한, 영하의 온도에서 고압으로 운전해야 하기 때문에 많은 에너지가 소비된다. 따라서 에너지 소비를 줄일 수 있는 대체연구가 필요하며 대표적인 대체법으로는 흡수법, 흡착법, 막분리법이 있다. 그중에서도 막분리법은 흡수법과 흡착법에 비해 에너지 소모가 적고 소형화가 가능한 친환경 공정이라는 장점을 가지고 있어 많은 연구가 이루어지고 있다[3-9].

분리막의 분리특성은 투과도와 선택도로 나타내며 일반적인 고분자 분리막 소재의 경우 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판 분리에 비효과적이다[9]. 또한, 선택도와 투과도는 반비례 관계인 역상관계를 보여주기 때문에 동시에 투과성능을 향상시키는데 어려움이 있다. 따라서 새로운 개념의 분리막 소재의 개발이 필요하다. 최근에는, 기존의 고분자소재에 무기물을 첨가하거나 촉진수송 개념을 도입하여 분리특성을 향상시키는 연구가 이루어지고 있다. 이 중에서 촉진수송 개념을 도입한 방법이 분리 특성을 향상시키는 데 매우 효과적이다[10]. 촉진수송이란 낮은 투과도와 선택도를 가진 기존의 막소재에 올레핀의 이종결합과 가역적인 콤플렉스 화합물을 만들 수 있는 전이금속인 Ag^+ 이나 Cu^+ 이온

을 첨가하여[11] 투과도와 선택도를 모두 향상시킬 수 있는 방법이다[12].

1988년 고체 고분자 분리막을 통한 산소의 촉진수송 원리는 최초로 보고되었으며[13], Ag^+ 를 올레핀 운반체로 하는 지지액막이나 양이온 교환막 등을 이용한 올레핀 촉진 수송에 대한 연구가 최근까지도 진행되어 우수한 성능을 보여주고 있다.

하지만 많은 연구에도 불구하고 올레핀/파라핀 분리막은 아직까지 장시간에 대한 안정성 때문에 상용화되지 못하고 있어 장시간 안정성을 가지는 소재 개발이 중요하다. 국내에서는 한양대학교에서 나노금속입자를 이용하여 안정성과 내구성이 향상된 올레핀 복합분리막 개발에 성공하였고[13-15] 연세대학교에서 양친성 고분자 매트릭스와 금속 할로젠 나노입자를 포함하는 고분자 복합체를 제조하여 올레핀 분리막의 내구성을 향상시키는 기술을 개발하였다[16]. 또한 올레핀/파라핀의 공정에 적용하는 연구는 분리막 개발에 비해 상대적으로 미진하며 특히 실제공정조건에 적용시킬 수 있는 분리막 공정에 대한 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 한양대에서 개발한 촉진수송막의 투과성능을 측정하고, 이를 바탕으로 단위조작에 나오는 분리막에 대한 전산모사 프로그램을 통해 프로필렌 95%가 포함된 프로필렌/프로판 혼합가스를 공급하였을 때 투과측 프로필렌이 99.5%를 유지하는 stage-cut, 회수율 및 필요한 막면적에 대한 단일 분리막 공정을 설계하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 막은 기존의 고분자 막소재 보다 C_3H_6/C_3H_8 의 분리특성이 우수하다고 알려진 촉진수송막이다. 소재는 한양대학교 강용수 교수님 연구실에서 개발한 은나노입자가 함유된 PVP/ $AgBF_4$ /TCNQ이며[17] 이를 수용액 상태에서 ㈜에어레인에서 다공성 폴리이서미드 중공사 지지체에 얇게 코팅한 후 소형 중공사막 모듈로 제작하였다. Fig. 1에 제조된 중공사막을 나타내었으며, 양쪽 끝이 에폭시로 포팅된 구조로 막면적은 0.033 m^2 이다.

2.2. 단일기체 투과특성 평가

촉진수송막의 기체투과 특성을 알아보기 위해 Fig. 2

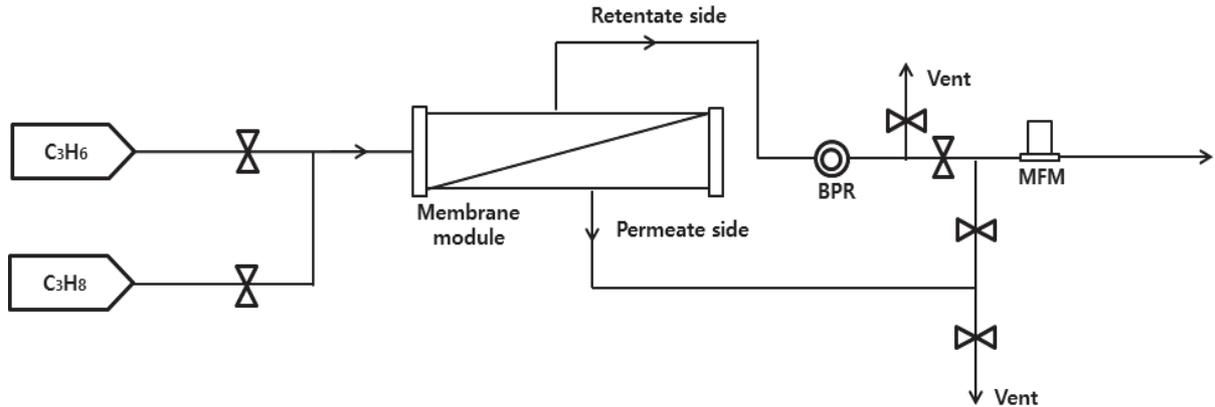


Fig. 2. Schematic diagram of olefin/paraffin separation apparatus.

에 나타난 올레핀/파라핀 분리장치를 이용하여 단일기체 실험을 진행하였고, 상용화된 중공사형 기체분리막과 투과성능을 비교하기 위하여 polyimide 중공사막(해외 Ube사, PI)과 polysulfone 중공사막(해외 Air Product사, PSf)에 대한 단일기체 실험도 진행하였다.

실험은 잔류측을 막고 투과측으로 투과된 기체의 유량만 측정하는 폐쇄단 방식(dead-end process)을 사용하였다. 25°C에서 프로판(99.5%)과 프로필렌(99.5%) 기체를 각각 공급한 후 투과측의 프로판 및 프로필렌의 투과 유량을 MFM으로 측정하였고, 식 (1)을 이용하여 투과도(permeance, P)를 계산하였다.

$$P = \frac{V(STP)}{A(\Delta p)t} \quad (1)$$

여기서 V는 기준 온도 및 압력에서 각각 기체에 대한 투과량을 나타내며, A는 유효 막면적, Δp는 압력차, t는 측정시간을 나타낸다. 단위는 GPU (1 GPU = 1 × 10⁻⁶ cm³ (STP)/(cm² · s · cmHg))를 사용한다.

이상선택도는(Ideal selectivity, α_{A/B})는 식 (2)와 같이 투과도의 비로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

2.3. 단일 막분리 공정의 전산모사

단일 막분리 공정의 투과특성을 예측하기 위하여 단 위조작에 기재된 분리막의 공정모사에 대한 수식을 바탕으로 막모듈의 투과특성을 예측하는 전산모사 프

그램을 개발하였고 이를 Microsoft Excel을 사용하여 해석하였다[18]. 이 프로그램은 현재 사용되고 있는 전산모사 프로그램보다 정확도는 낮지만 오차범위 내에서 신뢰성이 있으며 모듈의 형태 및 흐름에 상관없이 적용 가능하다는 장점을 가지고 있다. 막모듈을 통해 배출되는 투과측 국부 계면에서의 프로필렌의 농도는 공급측과 투과측의 압력비(pressure ratio, R), 막의 투과도 및 선택도, 공급측의 조성(composition) 등에 의해 결정되며, 식 (3)과 같은 상관관계를 가지고 있다.

$$(\alpha - 1)[C_3H_6]_i^2 + \left(1 - \alpha - \frac{1}{R} - \frac{[C_3H_6]_{feed}(\alpha - 1)}{R}\right) [C_3H_6]_i + \frac{\alpha [C_3H_6]_{feed}}{R} = 0 \quad (3)$$

이 식을 이용하여 [C₃H₆]_{feed}에 대한 [C₃H₆]_{perm}을 계산할 수 있으며, 분리장치 끝에서 투과물의 국부 조성을 평균하여 투과물 조성을 계산하였다. 막 모듈의 성능을 평가하기 위해 사용되는 stage-cut (θ)과 회수율(recovery, ϕ)은 식 (4), (5)와 같이 정의되며, 목표 성능을 나타내기 위해 필요한 막 면적과 모듈 수는 식 (6), (7)로부터 구하였다.

$$\theta = \frac{V_{perm}}{V_{feed}} \quad (4)$$

여기서 V_{perm}과 V_{feed}는 각각 투과측과 공급측의 유량(L/min)을 나타낸다.

Table 1. Operating Conditions for Process Simulation

Variables	Conditions	Unit
Feed gas composition	95/5	vol% C ₃ H ₆ / vol% C ₃ H ₈
Selectivity	44.17	-
Permeance	9.6	GPU
Operating temperature	25	°C
Feed pressure	5, 10, 15, 20	atm
Permeate pressure	1, 5, 10, 15	atm
Feed flow rate	14,000	Nm ³ /hr
Target gas composition	99.5/0.5	vol% C ₃ H ₆ / vol% C ₃ H ₈

Table 2. Selectivity Dependence on the Stage-cut, Membrane Area and Propylene Recovery of the Simulated Process

Selectivity	Stage-cut	Membrane area (m ²)	Propylene recovery (%)
10	0	0	0
30	0.75	240.3	79.0
50	0.84	287.4	88.4
70	0.88	315.1	92.0
90	0.90	335.8	93.8
150	0.92	378.7	96.3
200	0.93	402.8	97.2
400	0.94	456.9	98.5

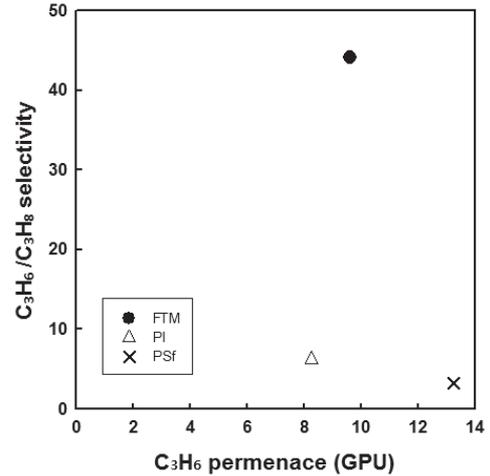
$$\psi = \frac{V_{perm} \times [C_3H_6]_{perm}}{V_{feed} \times [C_3H_6]_{feed}} \quad (5)$$

$$Area = \frac{V_{perm} [C_3H_6]_{perm}}{P_A (p_{feed} [C_3H_6]_{feed} - p_{perm} [C_3H_6]_{i,ave})} \quad (6)$$

$$Modules = \frac{Area}{A_{eff}} \quad (7)$$

여기서 A_{eff} 은 유효 단면적이다.

전산모사 조건을 Table 1에 나타내었다. 이것은 대체 공정의 NCC C₃ splitter의 실제 가스 조성인 프로필렌 95%, 프로판 5%를 바탕으로 공정에 필요한 조건들을 나타낸 것이다. 25°C 온도에서 공급 압력을 단계적으로 5 atm에서 20 atm까지 증가시키고 투과부 압력을 1, 5, 10, 15 atm로 가정하여 전체 유량 14,000 Nm³/hr을 처리하여 95%의 프로필렌을 99.5% 이상으로 농축하는

**Fig. 3.** Permeances and selectivities of FTM, PI, PSf membrane modules for C₃H₆ and C₃H₈.

것을 목표로 하였다. 전산모사 프로그램에 공급 조성부터 공급유량까지의 값을 각각 입력하면 투과측으로 배출된 C₃H₆의 농도 및 유량, 막면적이 자동적으로 계산되어지고, 이 값들을 이용해 stage-cut과 회수율을 구하였다. 이를 토대로 95%의 C₃H₆을 공급하였을 때, 99.5%의 투과측 C₃H₆의 농도를 유지하는 단일 분리막 공정을 설계하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분리막 모듈의 단일기체 투과특성

한양대와 에어레인에서 제공한 은나노함유 축진수송 중공사막과 일본 Ube사에서 개발한 폴리이미드(PI)중공사막, 미국 Air Products사에서 개발한 폴리설폰(PSf) 중공사막에 대한 단일기체 실험을 압력 3 atm, 온도 25°C 조건에서 진행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 축진수송막, PI, PSf 순으로 C₃H₆ 투과도의 경우 각각 9.61, 8.25, 13.24 GPU를 나타내었고, C₃H₆/C₃H₈ 선택도의 경우 각각 44.17, 6.24, 3.32의 값을 나타내었다. 축진수송막과 상용분리막을 비교해보았을 때, C₃H₆ 투과도 면에서는 큰 차이가 없었고, C₃H₆/C₃H₈ 선택도 면에서는 확연한 차이로 우수한 성능을 나타내었다.

3.2. 단일공정 전산모사 결과

3.2.1. 선택도의 영향

실험에 사용된 축진수송막의 실제 성능 외에 전산모

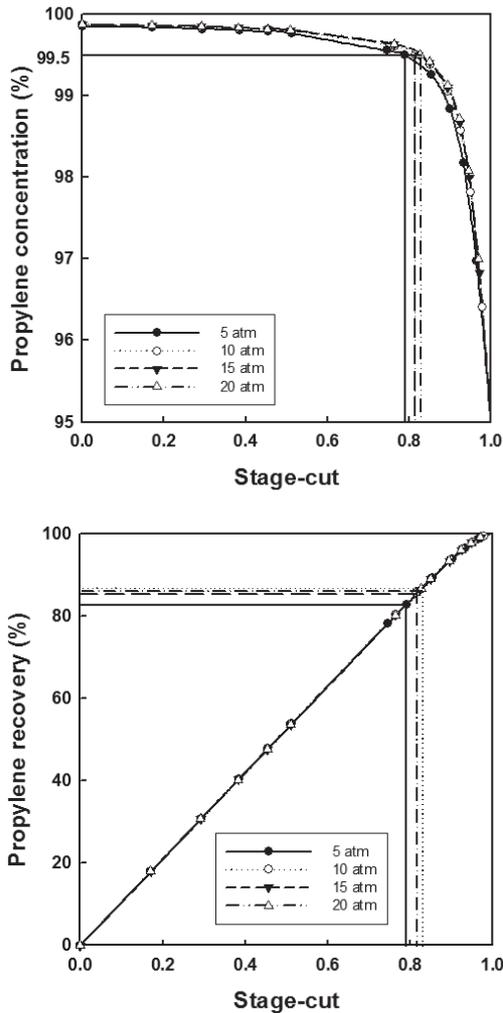


Fig. 4. Effect of feed pressure on propylene concentration and recovery at permeate side (1 atm) for propylene/propane separation process.

사 프로그램을 이용하여 선택도 변화에 따른 95%의 프로필렌이 포함된 프로필렌/프로판 혼합가스를 공급하였을 경우, 투과측 프로필렌의 농도가 99.5%가 유지되는 단일공정을 설계하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 선택도가 증가할수록 stage-cut, 회수율, 막면적 모두 증가하는 경향을 나타내었고 투과측 프로필렌 농도를 99.5% 유지하기 위해서는 적어도 선택도가 10 이상은 되어야 하는 것을 알 수 있다. Table 2에 대한 자료를 토대로 목표조건에 적합한 선택도를 알 수 있고 이를 이용하여 공정을 설계 할 수 있다. 예를 들어 회수율이 90% 이상 필요한 경우에는 적어도 선택도가 50 이상, 97% 이상 필요한 경우에는 적어도 선택도가 200 이상 되어야 하는 것을 알 수 있다. 선택도가 높아질수

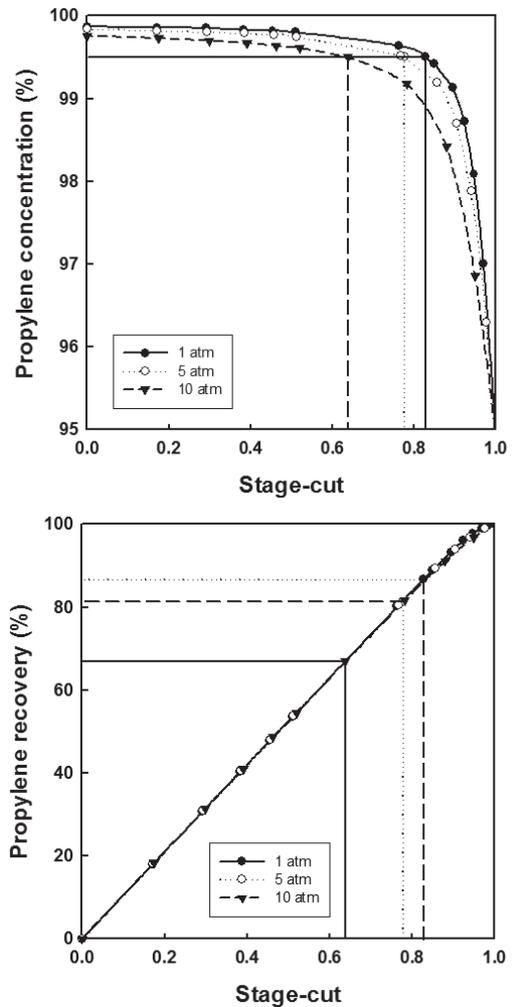


Fig. 5. Effect of permeate side pressure on propylene concentration and recovery at feed side (20 atm) for propylene/propane separation process.

록 회수율이 높아지는 장점이 있는 반면에 단위 면적당 프로필렌의 투과 유량이 증가하기 때문에 같은 유량을 처리하기 위한 분리막 면적은 증가하게 된다.

3.2.1. 공급측 및 투과측 압력의 영향

95%의 프로필렌이 포함된 프로필렌/프로판 혼합가스를 공급하였을 경우, 공급측 압력 및 투과측 압력을 변화시켰을 때 stage-cut에 따른 회수율과 투과측 프로필렌의 농도에 미치는 영향을 알아보았고 그 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다. 이때, 공급측 압력은 5~20 atm, 투과측 압력은 1~15 atm, 실험온도는 25°C, 공급측 유량은 14,000 Nm³/hr의 조건에서 진행하였다.

Figs. 4, 5 자료를 토대로 투과측 프로필렌의 농도가

Table 3. Stage-cut, Recovery and Membrane Area with Permeate Pressure of Simulated Process at the feed pressure of 20 atm

Pressure (atm)	Stage-cut	Propylene recovery (%)	Membrane area (m ²)
5	0.79	82.8	1257.8
10	0.82	85.5	576.2
15	0.82	86.2	373.5
20	0.83	86.7	277.1

Table 4. Stage-cut, Recovery and Membrane Area with Feed Side Pressure of Simulated Process at the permeate pressure of 1 atm

Pressure (atm)	Stage-cut	Propylene recovery (%)	Membrane area (m ²)
1	0.83	86.7	277.1
5	0.78	81.3	330.1
10	0.64	66.9	410.2

99.5%가 유지되는 단일공정을 설계하였고 그 결과를 Tables 3, 4에 나타내었다. 먼저, 프로필렌/프로판의 일반적인 투과 거동은 Figs. 4, 5에서 볼 수 있듯이 stage-cut이 증가할수록 투과측 프로필렌의 농도는 감소하는 반면 회수율은 증가하는 결과를 나타내었다. 압력에 따른 프로필렌/프로판의 투과 거동은 먼저 투과측의 압력을 1 atm으로 고정시킨 후 공급측 압력을 5, 10, 15 atm으로 변화시켰을 때, 또한 동일한 stage-cut에서 공급측 압력이 증가할수록 투과측 프로필렌의 농도와 회수율 모두 증가하는 결과를 나타내었다. 공급측 압력을 20 atm으로 고정시킨 후 투과측 압력을 1, 5, 10 atm으로 변화시켰을 때, 동일한 stage-cut에서 투과측 압력이 증가할수록 투과측 프로필렌의 농도와 회수율 모두 감소하는 결과를 나타내었다. 종합적으로 볼 때, 공급측과 투과측의 압력차이가 클수록 투과측의 프로필렌 농도와 회수율이 모두 증가하는 것을 확인하였다.

Tables 3, 4에서 볼 수 있듯이 투과측 프로필렌의 농도가 99.5%가 유지되는 단일공정을 설계한 결과 투과측 압력을 1 atm으로 고정시키고 공급측 압력을 변화시킨 경우 압력이 증가할수록 stage-cut은 0.79에서 0.83으로 증가하였고, 회수율 또한 82.2%에서 86.7%로 증가하였다. 반면에 막면적은 1257.8 m²에서 276.7 m²로 감소하였다. 공급측 압력을 20 atm으로 고정시키고 투과측 압력을 변화시킨 경우 압력이 증가할수록

stage-cut은 0.82에서 0.64로 감소하였고, 회수율 또한 86.7%에서 66.9%로 감소하였다. 반면에 막면적은 277.1 m²에서 410.2 m²로 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 전산모사 프로그램을 이용하여 축진수송막의 프로필렌/프로판의 분리능을 알아보고 이를 토대로 단일 분리막공정을 설계하였다. 프로필렌의 투과도를 알아보기 위하여 단일기체 테스트를 하였고, 그 결과 프로필렌 투과도는 9.61 GPU, 프로필렌/프로판 선택도는 44.17의 값을 나타내었다.

단일 기체투과도를 바탕으로 전산모사 프로그램을 이용하여 공급측 및 투과측의 압력 변화에 따른 95/5 vol% C₃H₆ / vol% C₃H₈ 혼합가스를 공급하였을 경우, 투과측 프로필렌의 농도가 99.5%가 유지되는 단일공정을 설계하였다. 그 결과 투과측 압력을 1 atm으로 고정시키고 공급측 압력을 1, 5, 10, 15 atm으로 변화시켰을 때, 압력이 증가할수록 stage-cut은 0.79에서 0.83로 증가하였고, 회수율 또한 82.2%에서 86.7%로 증가하였다. 반면에 막면적은 1257.8 m²에서 276.7 m²로 감소하였다. 공급측 압력을 20 atm으로 고정시키고 투과측 압력을 1, 5, 10 atm으로 변화시켰을 때, 압력이 증가할수록 stage-cut은 0.82에서 0.64로 감소하였고, 회수율 또한 86.7%에서 66.9%로 감소하였다. 반면에 막면적은 277.1 m²에서 410.2 m²로 증가하였다.

추가적으로 축진수송막의 실제 성능 이외에 전산모사를 이용하여 선택도 변화에 따른 위의 조건과 같은 단일 공정을 설계한 결과 선택도가 증가할수록 stage-cut, 회수율, 막면적 모두 증가하였고 투과측 프로필렌의 농도를 99.5% 유지하기 위해서는 적어도 10 이상의 선택도가 필요하다는 것을 알 수 있다.

Reference

1. R. Faiz and K. Li, "Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation", *Desalination*, **287**, 82 (2012).
2. Greenhouse gas reduction technology strategic roadmap 2011, KETEP (2011).
3. I. Pinnau and L. G. Toy, "Solid polyemr electro-

- lyte composite membranes for olefin/paraffin separation”, *J. Membr. Sci.*, **184**, 39 (2001).
4. Y. Pan, T. Li, G. Lestari, and Z. Lai, “Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes”, *J. Membr. Sci.*, **390**, 93 (2012).
 5. Z. D. Pozun, K. Tran, A. Shi, R. H. Smith, and G. Henkelman, “Why Silver Nanoparticles Are Effective for Olefin/Paraffin Separation”, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 1811 (2011).
 6. M. Naghsh, M. Sdeghi, A. Moheb, M. P. Chenar, and M. Mohagheghian, “Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate-silica nanocomposite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **423**, 97 (2012).
 7. M. T. Ravanchi, T. Kaghazchi, and A. Kargari, “Separation of Propylene-Propane Mixture Using Immobilized Liquid Membrane via Facilitated Transport Mechanism”, *Sep. Sci. Technol.*, **44**, 1198 (2009).
 8. M. T. Ravanchi, T. Kaghazchi, and A. Kargari, “Selective Transport of Propylene by Silver Ion Complex Through an Immobilized Liquid Membrane”, *Iran. J. Chem. Eng.*, **7**, 28 (2010).
 9. R. L. Burns and W. J. Koros, “Defining the challenges for C₃H₆/C₃H₈ separation using polymeric membrane”, *J. Membr. Sci.*, **211**, 299 (2003).
 10. D. K. Ko, J. H. Kim, S. T. Chung, and Y. S. Kang, “Analysis of Facilitated Olefin Transport Through Polymer Electrolyte Membranes Containing Silver Salts”, *Membrane Journal*, **13**, 239 (2003).
 11. J. I. Lee, S. C. Jang, D. Y. Choi, J. H. Bang, H. S. Kim, and D. K. Choi, “Separation of Propylene/Propane using SPEEK-Ag⁺ Facilitated Transport Membrane”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 164 (2008).
 12. J. Shen, J. Qiu, L. Wu, and C. Gao, “Facilitated transport of carbon dioxide through poly(2-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-acrylic acid sodium) membrane”, *Sep. and Pur. Tech.*, **51**, 345 (2006).
 13. Y. S. Kang, K. H. Cha, and S. W. Kang, “The facilitated olefin transporting composite membrane comprising nanosized silver metal and ionic liquid”, KR 10-2006-0037430, May 3 (2007).
 14. Y. S. Kang, S. W. Kang, J. H. Kim, S. H. Moon, and J. H. Lee, “The facilitated olefin transporting composite membrane comprising nanosized silver oxide or copper oxide, and ionic liquid”, *Korea Patent* 10-2008-0066670, June 29 (2010).
 15. Y. S. Kang, S. W. Kang, H. Kim, J. H. Kim, J. O. won, C. K. Kim, and K. H. Char, “Interaction with Olefins of the Partially Polarized Surface of Silver Nanoparticles Activated by *p*-Benzoquinone and Its Implications for Facilitated Olefin Transport”, *Adv. Mater.*, **19**, 475 (2007).
 16. J. H. Koh, S. W. Kang, J. T. Park, J. A. Seo, J. H. Kim, and Y. S. Kang, “Synthesis of silver halide nanocomposites templated by amphiphilic graft copolymer and their use as olefin carrier for facilitated transport membranes”, *J. Membr. Sci.*, **339**, 49 (2009).
 17. I. S. Chae, S. W. Kang, J. Y. Park, Y. G. Lee, J. H. Lee, J. O. Won, and Y. S. Kang, “Surface Energy-Level Tuning of Silver Nanoparticles for Facilitated Olefin Transport”, *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 2982 (2011).
 18. W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriott, “Unit operations of chemical engineering”, pp. 846-853, McGraw-Hill International Editions, Singapore (1993).