

아민화된 폴리이서이미드 막을 이용한 이산화탄소의 촉진수송분리

권 세 환 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화학공학과
(2015년 5월 27일 접수, 2015년 6월 11일 수정, 2015년 6월 12일 채택)

Facilitated Transport Separation of Carbon Dioxide Using Aminated Polyetherimide Membranes

Se Hwan Kwon and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea
(Received May 27, 2015, Revised June 11, 2015, Accepted June 12, 2015)

요약: 아민화된 폴리이서이미드(polyetherimide (PEI))막을 실험실에서 합성하여 아민화별로 제조된 막을 이용하여 이산화탄소, 질소, 메탄, 산소, 이산화황의 기체투과도와 확산도 및 용해도를 Time-lag법으로 상온에서 측정하였다. 일반적으로 아민기의 주사슬에 반응되는 아민화율이 증가할수록 분자사이의 공간이 좁아지기 때문에 투과도가 전체적으로 감소했지만, 이산화황은 산 성질의 이산화황과 염기 성질의 아민기의 결합으로 인하여 증가하였다. 건기체에 대한 확산도 및 용해도는 아민화율이 증가할수록 이산화황을 제외한 모든 기체에서 감소하였고 또한 용해도 역시 감소하였다. 그러나 이산화황의 경우 아민화율이 증가하면서 용해도가 증가하게 되어 확산도 또한 증가한 것으로 사료된다. 이산화탄소/질소의 경우 선택도는 아민화율이 3일 경우 60을 나타내었다. 습기체의 경우 상대습도가 100일 때 투과도가 70 barrer을 나타내었고 질소에 대한 선택도는 약 18 정도를 보여주었다.

Abstract: Aminated polyetherimide membrane synthesized in the laboratory according to amine ratio was used for measurement of gas permeability, diffusivity, and solubility about carbon dioxide, nitrogen, methane, oxygen, and sulfur dioxide with Time-lag method at room temperature. Generally, gas permeability is totally decreased because the more amination rate reacted to the main chain of amine groups, the more intermolecular space became narrow. However, gas permeability of sulfur dioxide was increased due to combination of sulfur dioxide and amine groups have acid and base properties respectively. Diffusivity and solubility of dry gas are totally decreased excluding sulfur dioxide as increasing amination rate. In case of sulfur dioxide, however, diffusivity as well as solubility was increased as increasing amination rate. Selectivity of carbon dioxide/nitrogen showed 60 when amination rate was 3. In case of humid gas, gas permeability of carbon dioxide was 70 barrer when relative humidity showed 100, and selectivity with nitrogen approximately showed 18.

Keywords: PEI (Polyetherimide), CO₂ (Carbon dioxide), Facilitated transport, Relative humidity, Gas permeability

1. 서론

산업 활동이 지속되면서 자연적으로 발생되고, 제거되는 물질의 순환과는 달리 추가적으로 이산화탄소나 이산화황, 메탄 등의 유해물질들이 발생하고 있어 환경적인 측면에서 이러한 물질들의 선택적 분리의 필요성이 대두되고 있다. 분리하는 공정에 있어서는 선택적

흡·탈착 공정, 막분리 공정, 촉매변환공정 등이 있는데 그중에서도 막 분리공정은 환경 친화적이고, 에너지의 소모와 운전비용 절감, 설비규모 조절의 용이함, 연속공정 등의 장점들을 기반으로 지속적으로 발전되고 있다. 분리막을 이용한 기체 분리는 막을 통과하는 각 기체의 상대적 속도 차에 의해 결정되는데, 기체의 투과속도는 Ficks의 법칙에 의해 매질 내에서 기체 분자의 농

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@hnu.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

도구배에 비례하고, 고압 측의 기체는 분리막 속으로 용해되고, 반대로 저압 측에서는 탈착되는 원리를 이용한다.

분리막의 소재는 투과도와 선택도가 동시에 높을수록 좋지만, 일반적으로 역의 상관관계를 보인다. 이러한 단점을 개선시키기 위해 투과도와 선택도를 동시에 증가시킬 수 있는 촉진 수송막을 이용한 이산화탄소의 분리 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

촉진 수송막은 W. T. Ward와 W. L. Robb에 의해 도입되었는데, 수송체의 화학적인 가역반응으로 투과시키고자 하는 물질에 대한 우수한 선택도와 투과도를 가진다는 장점이 있다[2]. 이와 같은 막을 supported liquid membranes (SLMs)이라 하는데, 수송체 용액의 증발 또는 상실로 인해 막의 성능이 저하된다는 단점이 있어 이를 보완하기 위해 지지체로서 이온교환막을 사용하는 supported ion liquid membranes (SILMs)이 도입되었다[1]. 그러나 SILMs 역시 이온교환막과 수송체 사이의 결합이 다른 이온들에 의해 쉽게 분리된다는 단점이 있다[3-5].

이러한 이유로 일반적으로 수송체가 고분자와 공유 결합으로 고분자 매트릭스에 직접 고정된 형태의 막인 FSC (Fixed-site-carrier)막이 SILMs (Supported ion liquid membranes)보다 안정성 측면에서 선호되고 있다. FSC막은 대부분의 경우 양이온 교환막이 지지체로 사용되고, 수송체로서 아민기를 막에 직접적으로 결합시키는 방법으로 제조한다[6-9]. 이와 같이 수송체와 지지체 사이에 정전기적 인력을 유지하는 FSC막 외에도 스스로 수송체를 갖는 FSC막 물질에 대한 연구가 행해지고 있는데, 대표적으로 Polyetherimine / Poly(vinyl alcohol) 소재를 활용한 막을 예로 들 수 있다. 이는 이산화탄소와 반응할 수 있는 1, 2차 아미노 그룹을 포함한 Polyethylenimine가 carbamate를 형성하기 위한 수송체로서 사용되었고, 아민화된 Poly(vinyl alcohol)는 지지체로서 사용되었다[5].

Quinn 등은 poly(vinylbenzyltrimethylammonium fluoride) (PVBTAf)에 기반을 둔 고분자 전해질 막을 개발하였으며, 이때 이산화탄소의 투과도는 $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \text{ s cmHg}$ 이고, 수소와 메탄기체에 대한 선택도는 각각 87과 100으로 우수한 선택투과성을 보였다[10]. Zhi Wang 등은 Poly(vinylamine) / Poly(ethylene glycol) 중 PEG의 함량을 달리하며 메탄기체에 대한 투과선택도를 측정하였다. 그 결과 PEG의 함량이 10 wt% 일 때, 투과도는 $5.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \text{ s cmHg}$,

메탄기체에 대한 선택도는 63.1로 높은 값을 나타내었다[11]. Li-guang Wu 등은 Acrylamide와 Maleic anhydride로 이루어진 복합막을 이용하여 실험하였으며, 이산화탄소의 투과도는 $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \text{ s pa}$ 으로 높은 투과도를 보였고, 메탄기체의 투과도는 $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \text{ s pa}$ 으로 낮은 값을 나타내었다[12]. 최근에는 Polyvinylamine (PVAm)과 Poly(vinyl alcohol) (PVA)의 복합막을 이용한 이산화탄소의 분리도 행해지고 있으며[6,13,20-28], 이처럼 이산화탄소를 선택적으로 분리하기 위한 막 소재 및 공정 등은 지속적으로 개발되어지고 있다[13-19].

본 연구에서는 아민화된 Poly(ether imide) (PEI)를 이용한 막을 제조하였고, 촉진수송법을 이용하여 이산화탄소, 그리고 부가적으로 이산화황을 선택적으로 분리하고자 하였다. 기체투과 특성을 확인하기 위해 질소, 산소, 메탄, 이산화탄소, 이산화황의 단일기체 및 산소/질소, 이산화탄소/메탄, 이산화탄소/질소, 이산화황/이산화탄소 등의 혼합기체에 대한 투과선택도를 측정하였다. 또한, 상대습도를 30, 50, 70, 100%로 증가시키면서 이산화탄소와 질소의 투과도 및 선택도를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

고분자로는 Polyetherimide (PEI, SABIC, Ultem® 1000)를 사용하였고, 용매로는 1,2-dichloroethane (DCE, 99.5%, Junsei)를 사용하였다. 클로로메틸화제로는 Chloromethyl ethyl ether (CME, 96%, TCI)를 사용하고, 촉매로는 Zinc chloride (ZnCl_2 , Junsei)를 사용하였다. 용액의 아민화를 위해 Triethylamine (TEA, 99%, Junsei)를 사용하였다. 그 외 시약으로는 N,N-dimethylformamide (DMF, 99%, Junsei), KOH (95%, DC chemical), Methanol (99.8%, Junsei)을 사용하였다.

2.2. 막 제조방법

PEI 고분자 16.5 g을 DCE에 15 wt%로 12시간 동안 용해한다. 클로로메틸화를 시키기 위해 CME 8 mL (1 : 1 기준)와 ZnCl_2 0.825 g (1 : 1 몰비)을 넣고 70°C에서 1시간 동안 교반한다. Methanol에 수차례 세척 후 50°C에서 12시간 동안 건조한다. 완전히 건조된 PEI를 DMF에 8 wt%로 혼합하여 4시간 동안 교반한다. TEA를 CME와 동일한 몰비로 하여 5.256 g (1 : 1 몰비)을 넣

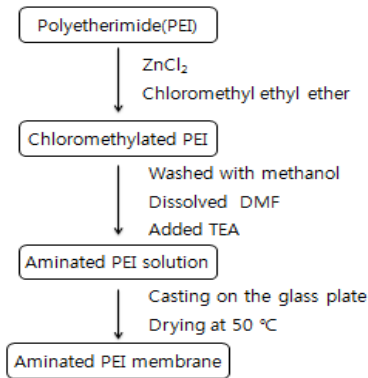


Fig. 1. Preparation of the aminated PEI membrane.

고 8시간 동안 교반한다. 아민화된 PEI 용액을 캐스팅 하여 50°C에서 건조시킨 뒤, 1M의 KOH 용액에 침적시키고, 증류수에 세척하여 다시 한 번 건조한다. 아민화 비율이 2 : 1인 막과 3 : 1인 막은 1 : 1 APEI막과 전 과정을 동일하게 하였고, CME와 TEA를 1 : 1 막 기준으로 각각 2, 3배 넣어서 제작하였다.

2.3. FT-IR

제조된 APEI의 amination degree를 확인하기 위하여 FT-IR (Spectrometer (bruker ALPHA-T))을 이용하였다. 제조한 APEI를 60°C에서 완전 건조 후 FT-IR spectrum을 측정하여 -NH₂ 도입 여부를 확인하였다. FT-IR 분석은 0~4500 cm⁻¹의 파수 범위에서 실시하였다.

2.4. 건기체투과 실험

아민화된 막의 기체 투과 특성은 단일 기체 투과를 통하여 확인하였으며, 투과도를 측정하기 위하여 시간 지연법(Time-lag)을 이용하여 확인하였다. 셀의 하부에 진공펌프를 연결하여 준비한 분리막을 투과 셀 사이에 고정시킨 후 투과 셀의 상부와 하부를 24시간 이상 진공펌프를 가동한다. 진공상태(10⁻⁵ Torr 이하)를 확인 후, 모든 밸브를 닫은 후에 진공펌프의 가동을 중지하고 투과시킬 기체(질소, 산소, 메탄, 이산화탄소, 이산화황)를 투과 셀의 상부까지 1기압이 되도록 충전시킨다. 그 후, 셀의 상부 밸브를 열어주면 상·하부의 압력차로 인하여 투과가 진행된다. 또한, 기체 투과장치에는 항온장치를 설치하여 기체와 분리막의 일정한 온도(25°C)를 유지하면서 실험을 진행하였다.

기체 투과도 계수는 정상상태(steady-state)에 도달하였을 때 시간에 따른 셀 하부의 압력변화 그래프의 기

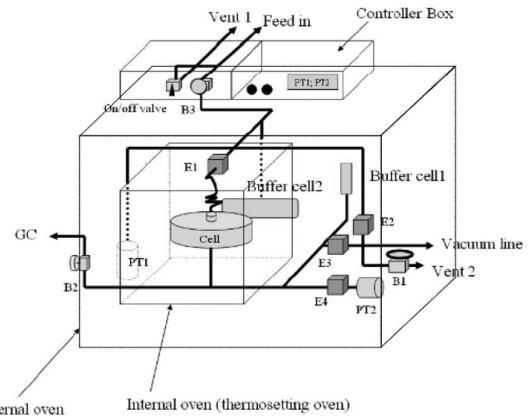


Fig. 2. Gas permeation apparatus for dry gases used in this study.

을기에 의하여 Constant volume/variable pressure 방법으로 기체 투과 특성을 측정하였다[35].

$$P = \frac{dp}{dt} \left(\frac{VT_0L}{p_0T\Delta pA} \right) \tag{1}$$

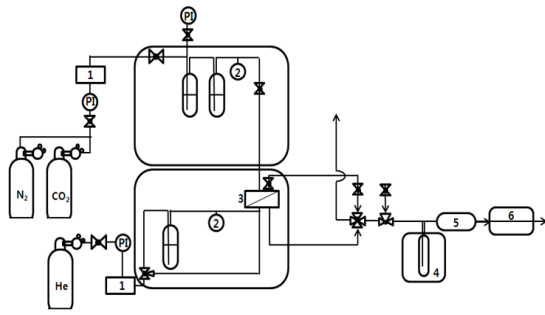
여기서, 투과도 P (Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/cm² · s · cmHg)는 다음과 같다. 정상상태에서 시간에 따른 압력의 증가 비율(dp/dt), 하부의 볼륨(V, cm³), 막 두께(L, cm), 공급된 기체의 압력과 투과 측의 압력차(Δp, cmHg), 측정온도(T, K), 막의 유효단면적(A, cm²), 표준압력(p₀)과 온도(T₀)로써 각각 나타내어진다. A와 B 성분에 대한 이상적인 분리 계수(α_{AB} = P_A/P_B)는 각 성분의 투과도 비로써 정의된다.

또한 기체 B에 대한 기체 A의 투과도의 비율을 나타내는 선택도(α_{AB})는 (2)식과 같이 용해 선택도(S_A/S_B)와 확산 선택도(D_A/D_B)로 구분되어 최적화된 투과 성능을 나타내는 지표로 사용되고 있다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \times \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \tag{2}$$

2.5. 상대습도에 따른 기체투과 실험

상대습도가 기체투과도에 미치는 영향을 알아보기 위해 25°C에서 30, 50, 70, 100% 비율로 증가시키면서 측정하였다. 유입되는 He와 이산화탄소/질소의 유량을 각각의 Mass flow controller (MFC)로 조절하고, 이산화탄소/질소는 Water saturator를 통과시킨다. 각 기체들은 셀의 하부에는 헬륨, 상부에는 이산화탄소/질소를



1: Mass flow controller, 2: Relative humidity and temperature transmitter
3: Flat type membrane cell, 4: Trap
5: Desiccator, 6: Gas chromatography

Fig. 3. Gas permeation apparatus for wet gases used in this study.

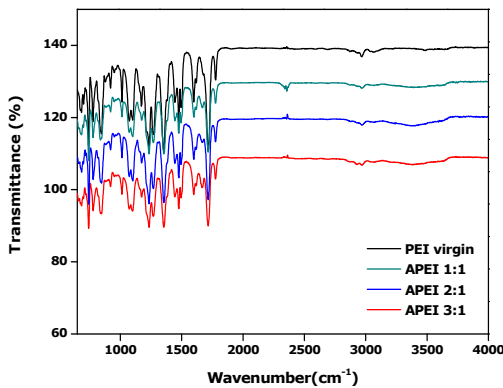


Fig. 4. FT-IR of the aminated PEI membrane

주입하고, 투과되어지는 기체를 Trap에 통과시켜 수분을 제거한 후, Bubble flow meter 투과측정 장치로 측정하였다.

3. 실험결과

3.1. FT-IR 측정결과

Fig. 4는 제조된 APEI 막에 대한 FT-IR spectrum의 결과이다. $-NH_2$ 에 대한 특성피크에 해당하는 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 에서 아민기를 확인할 수 있었으며, TMA의 함량이 높을수록 아민기의 특성 피크가 증가하는 것이 관찰되었다. 이것으로 PEI의 아민화가 잘 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 건기체의 투과실험

Fig. 5의 첫 번째 그래프는 제조된 아민화된 PEI 막의 아민함량에 따른 질소, 산소, 메탄의 기체투과실험을

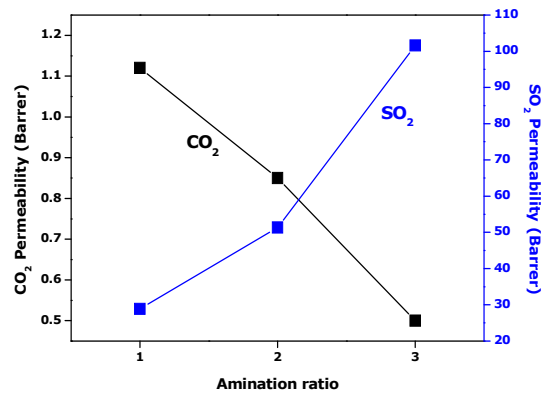
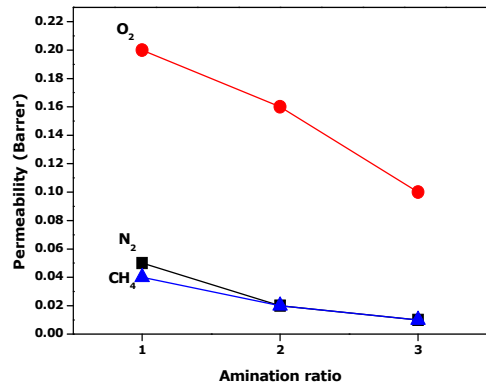


Fig. 5. Gas permeability of the aminated PEI membranes as a function of amination ratio at 25°C.

수행한 결과이다. 아민화 비율을 고분자대비 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1로 다르게 하여 제작한 후 측정하였고, 그래프 상에 1에서 3으로 표기하여 나타냈다. 아민함량이 증가함에 따라 투과도는 질소가 0.05 barrer에서 0.01 barrer, 산소는 0.2 barrer에서 0.1 barrer, 메탄은 0.04 barrer에서 0.01 barrer로 모두 감소한 값을 나타냈는데, 이는 아민함량이 증가함에 따라 막 내의 구조가 더욱 치밀해지고 분자사이의 공간이 적어짐에 따라 투과되어질 수 있는 기체의 양이 줄어들기 때문이다.

Fig. 5의 두 번째 그래프는 동일한 조건에서 이산화탄소와 이산화황의 기체투과도를 나타낸다. 이산화탄소 또한 다른 기체들처럼 아민함량이 증가할수록 동일한 이유로 투과도가 1.12 barrer에서 0.5 barrer로 감소하는 것을 볼 수 있다. 하지만 아민기와 이산화탄소 간의 용해-확산 촉진수송 메커니즘으로 인해 이산화탄소의 투과가 촉진되어 다른 기체들보다 비교적 높은 값을 나타냈다[29].

반면 산성 기체인 이산화황기체는 PEI 고분자막에 결합된 염기 성질의 아민기와 활발하게 반응하여 다른

Table 1. Diffusivity and Diffusivity Selectivity for Aminated PEI Membranes

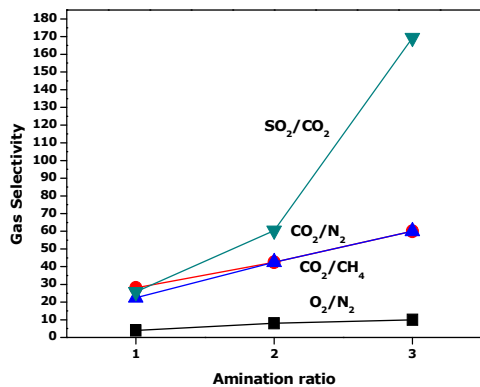
Amination ratio	Diffusivity					Diffusivity selectivity [-]			
	N ₂ [*]	O ₂ [*]	CH ₄ [*]	CO ₂ [*]	SO ₂ ^{**}	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	SO ₂ /CO ₂
1 : 1	10.5	10.1	10.0	10.1	3.8	1.0	1.0	1.0	3.8
2 : 1	7.16	9.62	8.06	9.72	4.8	1.3	1.2	1.4	4.9
3 : 1	6.67	6.86	6.49	8.80	6.77	1.0	1.6	1.6	6.4

* unit : 10^{-10} m²/s, ** unit : 10^{-9} m²/s

Table 2. Solubility and Solubility Selectivity for Aminated PEI Membranes

Amination ratio	Solubility					Solubility selectivity [-]			
	N ₂ [*]	O ₂ [*]	CH ₄ [*]	CO ₂ [*]	SO ₂ ^{**}	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	SO ₂ /CO ₂
1 : 1	0.48	1.98	0.40	1.11	7.61	4.2	27.8	23.3	6.9
2 : 1	0.28	1.66	0.25	0.87	10.7	6.0	35.3	31.3	12.2
3 : 1	0.15	1.46	0.15	0.57	15.0	9.7	36.8	37.7	26.5

* unit : 10^{-2} cm³(STP)/cm³ · cmHg, ** unit : 10^{-1} cm³(STP)/cm³ · cmHg

**Fig. 6.** Ideal gas selectivity of the aminated PEI membranes as a function of amination ratio at 25°C.

기체들보다 상당히 높은 투과도를 보이고 아민 함량이 증가할수록 결합할 수 있는 이산화황 기체의 양이 많아져 투과도 또한 28.9 barrer에서 101.6 barrer으로 크게 증가하는 것을 볼 수 있다.

선택도를 측정된 결과, 각 기체의 투과도 차이에 의한 경향과 일치하는 결과를 나타냈다(Fig. 6). 이산화탄소와 이산화황의 선택도가 아민함량이 증가함에 따라 25.8에서 169.3으로 가장 높게 나타났고, 이산화탄소/질소는 22.4에서 60, 이산화탄소/메탄은 28에서 60, 산소/질소는 4에서 10으로 증가했다.

Tables 1, 2는 기체의 확산도와 확산선택도, 용해도와 용해선택도를 측정된 결과 값을 나타냈다. 용해도를 통

해 분리막 표면에 대한 기체의 흡착되는 정도를 측정된 결과 이산화탄소와 이산화황기체는 다른 기체의 측정값에 비해 비교적 높은 값을 나타냈다. 하지만, 이산화탄소는 아민함량이 증가함에 따라 확산도는 10.1×10^{-10} m²/s에서 8.8×10^{-10} m²/s로 미세하게 감소했고, 용해도는 1.11×10^{-2} cm³(STP)/cm³ · cmHg에서 0.57×10^{-2} cm³(STP)/cm³ · cmHg로 절반의 값을 나타냈다.

이산화황기체는 확산도와 용해도가 각각 3.8×10^{-9} m²/s에서 6.77×10^{-9} m²/s, 7.61×10^{-1} cm³(STP)/cm³ · cmHg에서 15.0×10^{-1} cm³(STP)/cm³ · cmHg으로 두 배 정도 증가한 값을 보였다. 질소와 산소, 메탄기체에 대해서는 대체적으로 2~3배 감소한 양이 측정됐다.

3.3. 상대습도에 따른 기체투과 실험

일반적으로 막에 물 분자가 부착되면 swelling 현상이 발생하는데, 이때 막 내의 물 분자에 인한 자유부피의 증가로 인해 투과도가 증가하게 된다[30-34]. Table 3에 상대습도를 30, 50, 70, 100% 비율로 증가시키면서 이산화탄소와 질소의 투과도를 측정된 결과를 보면, 질소와 이산화탄소 모두 건기체로 투과실험을 진행했을 때보다 높은 투과도 값이 측정되었다. 질소는 각 상대습도에 비율에 따라 0.5~1.2 barrer의 변화폭을 보이고, 이산화탄소는 적게는 14 barrer, 크게는 36 barrer까지 차이가 발생했다.

Figs. 7, 8은 상대습도에 따른 이산화탄소와 질소의

Table 3. CO₂ and N₂ Permeabilities and Ideal Selectivity According to the Relative Humidity and Amination Ratio

Amination ratio		Relative Humidity (%)			
		30	50	70	100
1 : 1	*N ₂	1.7	2.0	2.3	2.7
	*CO ₂	15	21	28	34
	CO ₂ /N ₂	8.8	10.5	12.2	12.6
2 : 1	*N ₂	2.1	2.4	2.7	3.0
	*CO ₂	20	28	35	45
	CO ₂ /N ₂	9.5	11.7	13.0	15.0
3 : 1	*N ₂	2.2	3.0	3.3	3.9
	*CO ₂	29	46	52	70
	CO ₂ /N ₂	13.2	15.3	15.8	17.9

* unit : Barrer, 10⁻¹⁰ cm³(STP) · cm/cm² · s · cmHg

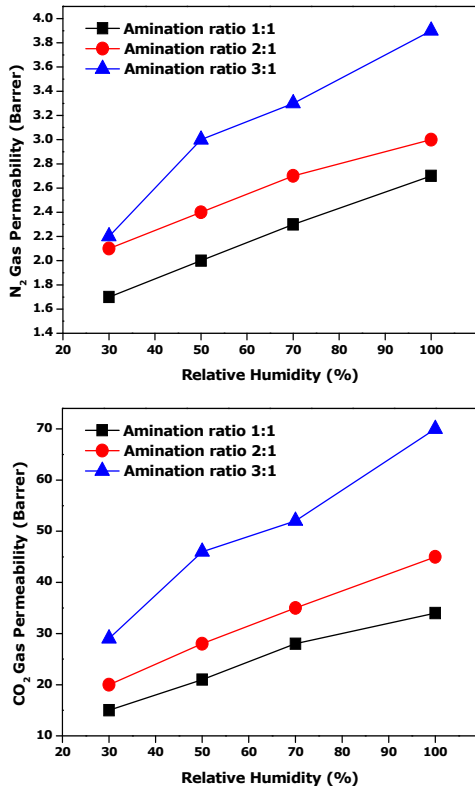


Fig. 7. Gas permeability of the aminated PEI membrane according to the relative humidity differences.

투과도 및 선택도를 도시한 그래프이다. 이산화탄소와 질소의 투과도 변화폭 차이로 인하여 지속적으로 선택도가 증가하는 것을 볼 수 있고, 3 : 1 비율로 아민화된 PEI 막의 경우 습도가 30%에서 50% 사이일 때의 투과도가 급격하게 증가하여, 결과적으로 선택도가 13.2에

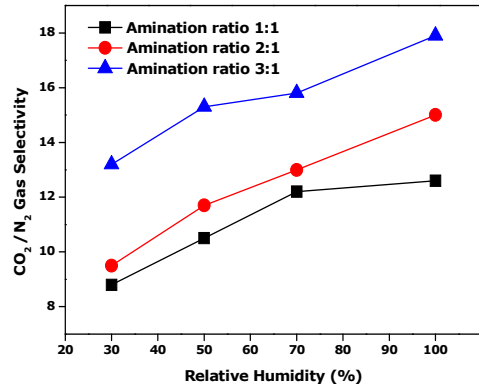


Fig. 8. Ideal gas selectivity of the aminated PEI membrane according to the relative humidity differences.

서 15.3으로 크게 증가했다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEI 고분자를 클로로메틸화 및 아민화하여 막을 제조하였고, 아민함량을 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1로 다르게 하여 질소, 산소, 메탄, 이산화탄소, 이산화황의 건기체의 투과도와 상대습도에 따른 투과도를 측정하였다.

건기체의 경우 이산화황을 제외한 기체들은 모두 아민함량이 증가함에 따라 투과도가 감소하는 경향을 보였지만, 이산화탄소는 촉진수송 메커니즘으로 인해 아민화비율 1 : 1 기준 1.12 barrer으로 다른 기체들보다는 비교적 높은 값을 나타냈다[30-34]. 산성 기체인 이산화황은 염기 성질의 아민기와 활발하게 반응하여 아

민화 비율 1 : 1 기준으로 28.9 barrer의 높은 투과도를 보였고, 아민함량이 증가에 따라 투과도가 증가했다. 선택도의 경우, 이산화탄소의 감소폭이 다른 기체들보다 미세해서 전체적으로 증가하는 경향이 보였다.

확산도와 용해도를 측정된 결과, 이산화황기체는 각각 두 배 정도 증가한 값을 나타냈고 질소, 산소, 메탄 기체에 대해서는 2~3배 가량 감소한 양이 측정됐다. 이산화탄소의 확산도는 아민함량이 증가함에 따라 미세하게 감소했지만, 용해도는 절반의 값을 나타냈다.

상대습도에 따른 이산화탄소와 질소의 기체투과도를 측정된 결과, 막의 swelling 현상으로 인하여 건기체의 투과도 측정값보다 상대적으로 큰 값을 나타냈다. 또한, 아민함량 및 상대습도가 증가함에 따라 두 경우 모두 기체의 투과도는 증가했고, 이산화탄소는 투과도가 70 barrer까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2013년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신 인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2013 H1B8A2032261).

Reference

1. K. Huang, X.-M. Zhang, Y.-X. Li, Y.-T. Wu, and X.-B. Hu, "Facilitated separation of CO₂ and SO₂ through supported liquid membranes using carboxylate-based ionic liquids", *J. Membr. Sci.*, **471**, 227 (2014).
2. C. Zhang, Z. Wang, Y. Cai, C. Yi, D. Yang, and S. Yuan, "Investigation of gas permeation behavior in facilitated transport membranes: Relationship between gas permeance and partial pressure", *Chem. Eng. J.*, **225**, 744 (2013).
3. H. Matsuyama, M. Teramoto, H. Sakakura, and K. Iwai, "Facilitated transport of CO₂ through various ion exchange membranes prepared by plasma graft polymerization", *J. Membr. Sci.*, **117**, 251 (1996).
4. H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Iwai, "Development of a new functional cation-exchange membrane and its application to facilitated transport of CO₂", *J. Membr. Sci.*, **93**, 237 (1994).
5. H. Matsuyama, A. Terada, T. Nakagawara, Y. Kitamura, and M. Teramoto, "Facilitated transport of CO₂ through polyethylenimine /poly(vinyl-alcohol) blend membrane", *J. Membr. Sci.*, **163**, 221 (1999).
6. L. Deng, T.-J. Kim, and M.-B. Hagg, "Facilitated transport of CO₂ in novel PVAm/PVA blend membrane", *J. Membr. Sci.*, **340**, 154 (2009).
7. R. D. Noble, "Analysis of facilitated transport with fixed site carrier membranes", *J. Membr. Sci.*, **50**, 207 (1990).
8. R. D. Noble, "Facilitated transport mechanism in fixed site carrier membranes", *J. Membr. Sci.*, **60**, 297 (1991).
9. R. D. Noble, "Analysis of ion transport with fixed site carrier membranes", *J. Membr. Sci.*, **56**, 229 (1991).
10. R. Quinn, D. V. Laciak, and G. P. Pez, "Polyelectrolyte-salt blend membranes for acid gas separations", *J. Membr. Sci.*, **131**, 61 (1997).
11. C. Yi, Z. Wang, M. Li, J. Wang, and S. Wang, "Facilitated transport of CO₂ through polyvinyl-amine/polyethylene glycol blend membranes", *Desalination*, **193**, 90 (2006).
12. L.-G. Wu, J.-N. Shen, H.-L. Chen, and C.-J. Gao, "CO₂ facilitated transport through an acrylamide and maleic anhydride copolymer membrane", *Desalination*, **193**, 313 (2006).
13. S. B. Hamouda, Q. T. Nguyen, D. Langevin, and S. Roudesli, "Poly(vinylalcohol)/poly(ethyleneglycol)/poly(ethyleneimine) blend membranes - structure and CO₂ facilitated transport", *Comptes Rendus Chimie*, **13**, 372 (2010).
14. Y. Zhang, Z. Wang, and S. C. Wang, "Selective permeation of CO₂ through new facilitated transport membranes", *Desalination*, **145**, 385 (2002).
15. G. J. Francisco, A. Chakma, and X. Feng, "Separation of carbon dioxide from nitrogen using diethanol-amine-impregnated poly(vinyl alcohol) membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 205 (2010).
16. J. Zou and W. S. Winston Ho, "CO₂-selective pol-

- ymeric membranes containing amines in cross-linked poly(vinyl alcohol)", *J. Membr. Sci.*, **286**, 310 (2006).
17. G. J. Francisco, A. Chakma, and X. Feng, "Membranes comprising of alkanolamines incorporated into poly(vinyl alcohol) matrix for CO₂/N₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **303**, 54 (2007).
 18. S. Shishatskiy, J. R. Pauls, and S. P. Nunes, Klaus-Viktor Peinemann, "Quaternary ammonium membrane materials for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **359**, 44 (2010).
 19. A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, and E. Drioli, "Membrane technologies for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **359**, 115 (2010).
 20. L. Deng and M.-B. Hägg, "Swelling behavior and gas permeation performance of PVAm/PVA blend FSC membrane", *J. Membr. Sci.*, **363**, 295 (2010).
 21. D. J. Kim and S. Y. Nam, "Research and development trends of Polyimide based material for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **23**, 393 (2013).
 22. X. He and M.-B. Hägg, "Hollow fiber carbon membranes: Investigations for CO₂ capture", *J. Membr. Sci.*, **378**, 1 (2011).
 23. A. Hussain and M.-B. Hägg, "A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane", *J. Membr. Sci.*, **359**, 140 (2010).
 24. X. He, J. A. Lie, E. Sheridan, and M.-B. Hägg, "CO₂ Capture by hollow fibre carbon membranes: Experiments and process simulations", *Energy Procedia*, **1**, 261 (2009).
 25. D. Grainger and M.-B. Hägg, "Techno-economic evaluation of a PVAm CO₂-selective membrane in an IGCC power plant with CO₂ capture", *Fuel*, **87**, 14 (2008).
 26. L. Deng, T.-J. Kim, and M.-B. Hägg, "PVA/PVAm blend FSC membrane for CO₂-capture", *Desalination*, **199**, 523 (2006).
 27. D. Y. Oh and S. Y. Nam, "Developmental trend of Polyimide membranes for gas separation", *Membr. J.*, **21**, 307 (2011).
 28. M. Sandru, T.-J. Kim, and M.-B. Hägg, "High molecular fixed-site-carrier PVAm membrane for CO₂ capture", *Desalination*, **240**, 298 (2009).
 29. P. Tremblay, M. M. Savard, J. Vermette, and R. Paquin, "Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus", *J. Membr. Sci.*, **282**, 245 (2006).
 30. H. F. M. Mohamed, K. Itoa, Y. Kobayashi, N. Takimoto, Y. Takeoka, and A. Ohira, "Free volume and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells", *Polymer*, **49**, 3091 (2008).
 31. M. G. Baschetti, M. Minelli, J. Catalano, and G. C. Sarti, "Gas permeation in perfluorosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity", *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 11973 (2013).
 32. L. Deng, T.-J. Kim, M. Sandru, and M.-B. Hägg, "PVA/PVAm blend FSC membrane for natural gas sweetening", *Proc. 1st Annual Gas Processing Symp.*, Eds. H. Alfadala, G. V. Rex Reklaitis and M. M. El-Halwagi, pp. 247, Doha, Qatar (2009).
 33. G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution", *Polymer*, **41**, 5829 (2000).
 34. J. Catalano, T. Myezwa, M. G. De Angelis, M. G. Baschetti, and G. C. Sarti, "The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes", *Hydrogen Energy*, **37**, 6308 (2012).
 35. J. M. Lee, M. G. Lee, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Characterization of gas permeation properties of Polyimide copolymer membranes for OBIGGS", *Membr. J.*, **24**, 325 (2014).
 36. S. R. Park, B. J. Chang, H. S. Ahn, D. K. Kim, and J. H. Kim, "Preparation of PES hollow fiber membranes and their O₂/N₂ permeation properties", *Membr. J.*, **21**, 62 (2011).