멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 30 No. 4 August, 2020, 269-275

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2020.30.4.269

고투과성 세라믹 중공사 개발과 접촉막 공정의 CH_4/CO_2 분리 특성 평가

이 승 환 · 김 민 광 · 정 병 준 · 장 학 룡 · 박 정 훈†

동국대학교 화공생물공학과
(2020년 7월 24일 접수, 2020년 8월 11일 수정, 2020년 8월 18일 채택)

Development of High-Permeability Ceramic Hollow Fiber and Evaluation of CH_4/CO_2 Separation Characteristics of Membrane Contactor Process

Seung Hwan Lee, Min Kwang Kim, Byeong Jun Jeong, Xuelong Zhuang, and Jung Hoon Park†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Republic of Korea
(Received July 24, 2020, Revised August 11, 2020, Accepted August 18, 2020)

요 약: 본 연구에서는 세라믹 중공사 접촉막 모듈을 이용하여 CH_4/CO_2 혼합가스에서 CO_2 분리 실험을 수행하였다. 높은 성능의 접촉막 모듈을 제작하기 위해 고투과성 중공사막의 제조 실험을 진행하였으며, 제조한 중공사막은 N_2 기체투과실험을 통해 투과 성능을 평가하였다. 최종적으로 고투과도 중공사막을 이용하여 CH_4/CO_2 혼합 기체 분리를 위한 Hollow fiber membrane contactor (HFMC)를 제작하였다. 실험에는 CH_4/CO_2 혼합 기체(34.5% CO_2, CH_4 balance)와 monoethanolamine (MEA)를 사용하였으며, CO_2 제거 효율이 흡수제의 유량에 따라 어떠한 영향을 받는지 평가하였다. CO_2 제거 효율은 액체유량이 증가함에 따라 같이 상승하였으며, CO_2 흡수 flux 또한 액체유량과 함께 증가하는 결과를 보였다.

Abstract: In this study, CO_2 separation experiment was performed on a CH_4/CO_2 mixed gas using a ceramic hollow fiber membrane contactor (HFMC). In order to fabricate high-performance HFMC, experiments were conducted to manufacture high-permeability hollow fiber membranes, and the prepared hollow fiber membranes were evaluated through N_2 gas permeation experiments. HFMC for CH_4/CO_2 mixed gas separation was manufactured using the manufactured high-permeability hollow fiber membrane. In the experiment, mixed gas of CH_4/CO_2 (34.5% CO_2, CH_4 balance) and monoetanolamine (MEA) was used, and the effect of CO_2 removal efficiency on the flow rate of the absorbent was evaluated. The CO_2 removal efficiency increased as the liquid flow rate increased, and the CO_2 absorption flux also increased with the liquid flow rate.

Keywords: *hollow fiber, membrane contactor, CO_2 separation, CO_2 removal efficiency*

1. 서 론

안정적인 에너지원 공급과 원유 가격 상승에 대비하여 대체에너지 개발이 전 세계적으로 활발히 수행되고 있다. 특히, 지구온난화에 따른 국제 환경 규제 및 온실가스 감축 의무에 따라서 가연성폐기물의 고형연료화, 유기성폐기물의 바이오 가스화 등 폐기물 에너지화가 온실가스 감축의 유력한 수단으로 등장하고 있다[1]. 폐기물 에너지의 주성분인 CH_4는 6대 온실가스로 분류되어 있으며, 지구온난화지수(global warming potential: GWP)가 CO_2에 비해 21배 높다[2]. 폐기물 자원화를 통해 온실가스 저감과 동시에 신재생 에너지 확보가 가능할 것으로 전망된다. CH_4을 연료화 할 경우 기존 천연가스 인프라를 활용할 수 있기 때문에 신재생 연료 중 단기간 내에 적용 가능성이 높다.

폐수, 하수 및 폐수슬러지, 가축분뇨 등 유기성 폐자

†Corresponding author(e-mail: pjhoon@dongguk.edu, http://orcid.org/0000-0002-8410-8005)

원은 혐기성 소화공정을 거쳐서 바이오 가스로 전환된다. 바이오 가스는 발생원의 원료 종류, 혐기성 소화 방식에 따라 성분과 조성이 달라진다. 일반적으로 CH_4 (53~70%), CO_2 (30~47%), N_2O, H_2S, NH_3, H_2, N_2, CO를 포함하며, 자동차 연료 또는 천연가스 혼합연료로 활용하기 위해서는 필수적으로 정제 과정이 요구된다[3]. 바이오 가스에 다량 포함된 CO_2는 발열량을 감소시키고, 관의 부식을 유발할 수 있다[4]. 또한, CO_2는 가장 잘 알려진 온실가스이다. 에너지원 확보와 동시에 온실가스 효율적인 저감을 위해 바이오 가스로부터 CO_2를 포집하는 기술 개발이 필수적이다[5].

접촉막(membrane contactor)은 소수성의 다공성 분리막을 경계로 기체와 액체가 접촉하게 하는 기술이다. 혼합기체와 흡수제인 액체가 접촉하여 혼합기체로부터 용해도가 높은 가스성분이 선택적으로 흡수제에 흡수되어 혼합기체를 분리할 수 있다[6]. 접촉막은 다양한 불순물과 CO_2의 동시 제거가 가능하기 때문에 흡착법, 분리막에 비해 공정형태가 단순하다. 또한, 장치 소형화, 스케일 업 용이성, 낮은 설치비 및 운전비용 등의 장점을 갖는 고효율 집적형 정제 기술이다. 대부분의 바이오 가스 발생원은 중소 규모이며, 다발적으로 산재되어 있다. 이러한 발생원의 특성상 전처리 공정의 플랜트의 규모, 운전비용 및 환경친화성 등의 고려가 중요하다. 접촉막 공정은 소형 부지에도 적용가능하고 높은 효율을 가지고 있기 때문에 향후 바이오 가스 정제 기술로 보급이 많이 이루어질 것으로 전망된다[7].

접촉막 연구는 다공성 고분자 중공사막을 이용하여 수행되어 왔다. 그러나 이러한 고분자 분리막은 강염기 흡수액으로 인한 팽윤(swelling) 현상 때문에 형태가 변형되고 CO_2 흡수효율이 급격하게 감소하는 문제점이 있다. 따라서 화학적, 열적 안정성이 고분자보다 더 우수한 세라믹 소재 접촉막 연구가 최근 진행되고 있다[8]. 본 연구진의 이전 연구에서 15% 전후의 CO_2 농도의 혼합기체(N_2 balance)로부터 CO_2를 포집할 수 있는 세라믹 중공사 접촉막 공정을 개발하였다[9].

본 연구에서는 세라믹 중공사 접촉막 공정을 이용한 바이오 가스 내 CH_4/CO_2 분리 공정을 연구하였다. 접촉막에 이용되는 중공사의 연구를 위해 여러 조업조건의 변화에 따른 세라믹 중공사의 기공변화를 분석하였으며, CO_2 흡수 특성은 액체 유량에 따라 평가하였다. 본 연구의 실험 결과는 CH_4/CO_2 분리용 세라믹 접촉막 공정 설계를 위한 기초 데이터로 활용 가능할 것으로 전망된다.

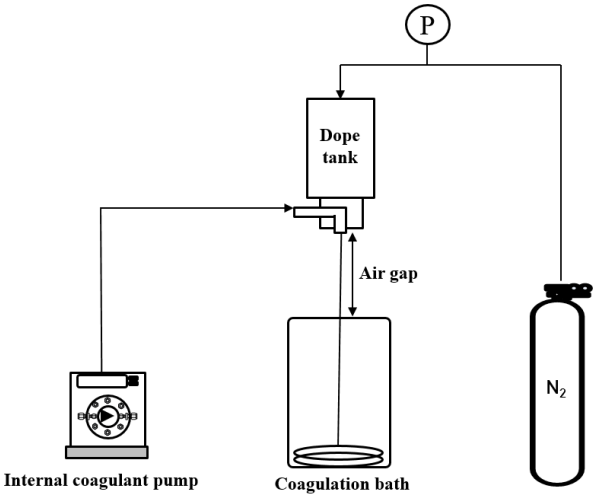

Fig. 1. Schematic diagram of hollow fiber spinning equipment.

2. 실 험

2.1. 세라믹 중공사막 제조

중공사 접촉막의 막 소재로는 화학적 안정성이 높은 알루미나(Al_2O_3)를 선택하였다. 알루미나는 0.5 μm 입자 크기를 갖는 순도 99.0, 99.9%의 두 종류의 분말을 (주)Kceracell에서 구매하여 사용하였다. 방사용액은 알루미나 60 wt%, Methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 33.5 wt%, polyethersulfone (PESf, Ultrason® E6020P, BASF, Germany) 6 wt%, Polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich, U.S.A) 0.5 wt%를 약 48시간 동안 교반하여 제조하였다. 제조한 도프 용액을 Fig. 1의 dope tank에 옮겨 담은 후, 1시간의 탈포과정을 거쳐 도프 용액 내부의 기포를 제거하여 주었다.

탈포 과정 이후 질소가스(99.99%)와 기어펌프를 이용하여 이중관형 노즐(spinneret)로 도프 용액과 내부 응고제를 주입하여 방사하였다. 방사된 중공사는 에어갭(air gap)과 외부 응고제를 거치면서 상전이가 일어나도록 하였다. 실험에 사용된 내부응고제와 외부 응고제는 상온의 H_2O를 이용하였으며, 방사과정 또한 상온에서 이루어졌다. 방사된 알루미나 중공사막을 24시간 동안 H_2O 응고제 하에서 상전이를 시켜주고, 일정한 길이로 절단하여 세척하였다. 절단된 중공사는 직진성을 유지시켜 주기 위해 강선에 꽂아 100°C 오븐에서 24시

Table 1. Hollow Fiber Spinning Conditions

Sample name	(2,10,10)	(3,10,10)	(4,10,10)	(2,20,10)	(3,20,10)	(4,20,10)	(3,30,10)	(4,30,10)
Extrusion pressure (bar)	2	3	4	2	3	4	3	4
Inner coagulant rate (cc/min)	10	10	10	20	20	20	30	30
Air gap (cm)	10	10	10	10	10	10	10	10

※The sample names are represented by (a,b,c), a = Extrusion pressure (bar), b = Inner coagulant rate (cc/min), c = air gap (cm).

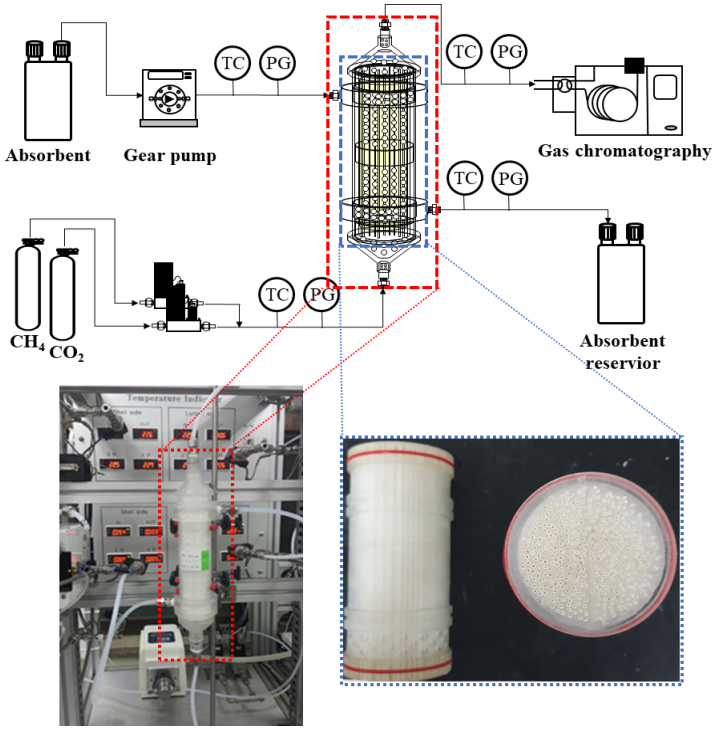

Fig. 2. Schematic diagram of ceramic hollow fiber membrane contactor module for CH_4/CO_2 separation.

간 건조하였고, 건조 이후 1300°C의 소결로에서 소결하였다.

중공사막의 특성을 분석하여 보다 높은 효율의 세라믹 중공사 접촉막을 제작하기 위하여 다양한 조업조건 하에서 방사를 진행하였으며, 그 조건은 Table 1과 같이 방사조건, 내부 응고제 유량, 에어갭을 변화시켜 선정하였다. 제조한 중공사막 단면의 SEM 이미지 분석을 통해 기공구조를 분석하였다. 또한 N_2 기체투과 실험을 통해 지지체의 투과성능을 확인하였다.

소결된 중공사막은 Hepta-decafluoro-1,1,2,2-tetrahydro-decyltrimethoxysilane (FAS, ≥ 98%, Sooyang Chemtec Co., Ltd, Korea) 0.86 wt%, Hexane (99.5%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 99.14 wt% 용액에 넣어 2시간 소수성 코팅하였다.

2.2. 세라믹 중공사막 모듈 제조

소수성 중공사막은 20 cm 길이로 절단하여 내경 80 mm의 모듈 하우징에 200가닥씩 넣었다. 모듈은 액상의 유로를 고려하여 설계되었으며, 또한 중공사 루멘측(lumen side)의 기체흐름 개선을 위하여 baffle을 설치하였다. 중공사막의 양쪽 끝은 에폭시 접착제(고강도 에폭시 접착제, KEIN, Korea)를 이용하여 막아주었다. 그 다음 하우징에 일정량의 에폭시 접착제를 주입하여 경화시켰다. 에폭시가 완전히 경화되면 중공사막이 막히지 않도록 절단하였다. 다른 한쪽 끝 역시 같은 방법으로 중공사막을 하우징에 고정시켜 모듈을 제조하였다.

Table 2. Operating Conditions for CH_4/CO_2 Separation Experiment Using Ceramic Hollow Fiber Membrane Contactor Module

Parameters	①	②	③	④
Gas flow rate (Nm^3/h)	0.65	0.65	0.65	0.65
Liguid flow rate (ml/min)	150	200	225	250
L/G (L/Nm^3)	13.85	18.46	20.77	23.08

2.3. 세라믹 중공사 접촉막 모듈을 이용한 CH_4/CO_2 분리 실험

제조한 세라믹 중공사 접촉막 모듈의 CO_2 흡수 특성을 확인하기 위하여 Fig. 2와 같은 실험 장치를 제작하였다. CO_2가 34.5% 포함되어 있는 CH_4 혼합 가스를 mass flow controller (MFC, 5850E, Brooks, Japan)를 이용하여 모듈의 셸 측(shell side)으로 보내고, 동시에 루멘 측으로는 gear pump (REGLO-Z digital, Ismatec, U.S.A.)를 이용하여 30 wt%의 monoethanolamine (MEA, 99.0%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea) 수용액을 공급해주었다. 접촉막 흡수 장치에서 배출된 혼합 가스는 gas chromatography (GC-TCD, iGC 7200, DS science, Korea)로 분석하여 CO_2 흡수량 및 제거효율을 측정하였다. 접촉막 운전 조건은 Table 2에 정리하여 나타내었다. L/G ratio는 액체와 기체의 유량비를 나타낸다.

3. 실험결과

3.1. 중공사막 제조

조성은 동일한 도프 용액에서 조업변수인 방사조건만을 변화시켜 실험을 진행하였다. 변화시킨 방사조건은 Table 1과 같으며, 방사압력과 내부 응고제 유량이 지지체에 미치는 영향을 확인하였다. 먼저 Table 1의 샘플 (2,10,10), (3,10,10), (4,10,10)은 내부 응고제 유량을 10 cc/min으로 고정시켰을 때, 방사압력을 각각 2, 3, 4 bar로 변화시켜 방사하였으며 그 결과는 Fig. 3과 같다. 마찬가지로 Table 1의 샘플 (2,20,10), (3,20,10), (4,20,10) 또한 방사압력을 2, 3, 4 bar로 변화시켰을 때의 결과인데 내부응고제 유량이 20 cc/min일 경우에도 동일한 경향성을 보이는지 확인하기 위하여 실험을 진행하였다.

Fig. 3의 샘플 (2,10,10), (3,10,10), (4,10,10)으로 점점 방사압력이 증가함에 따라 중공사 내부의 스펀지 구조가 증가함을 확인 할 수 있었다. 중공사를 방사하는 과정에서 방사압력이 증가하게 되면, 방사속도 또한 증가하기 때문에 내부응고제와 중공사 간의 상전이 시간이 줄어들게 된다. 이에 따라 내부기공이 상대적으로 적게 발달되어 스펀지 구조가 증가하였다고 볼 수 있다. 또한 방사압력의 증가에 따라 도프 용액의 토출양도 함

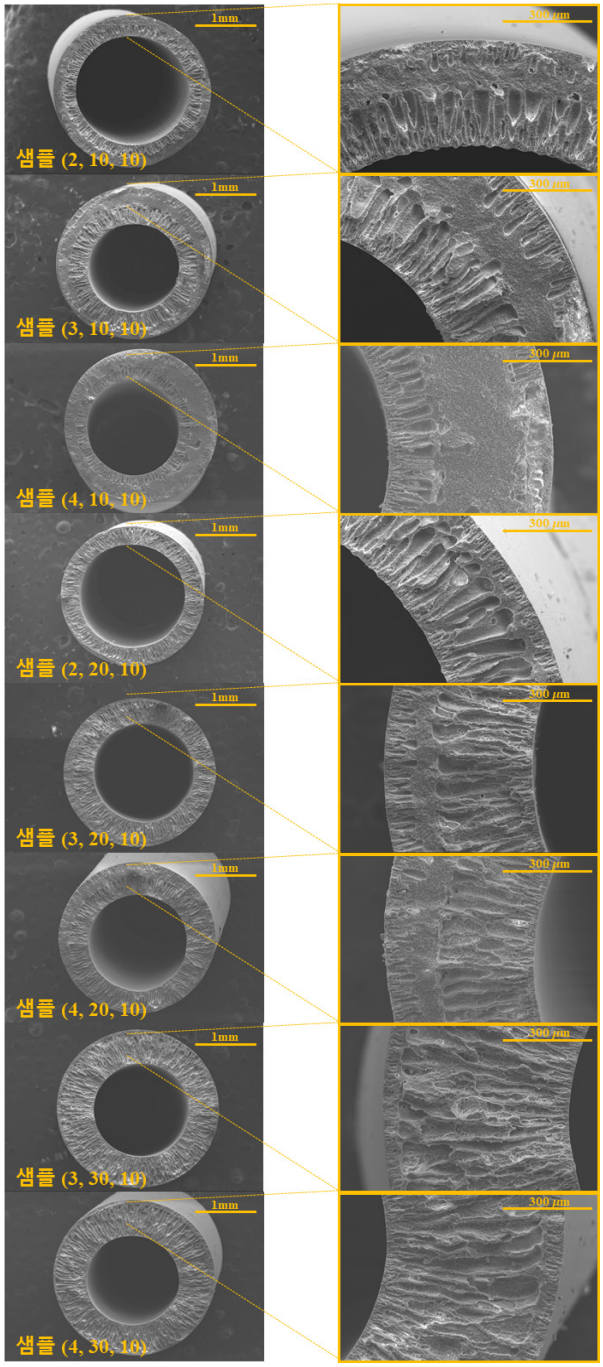

Fig. 3. Cross-section scanning electron microscopy (SEM) images of the hollow fiber membrane according to spinning conditions

께 증가하기 때문에 중공사의 두께가 두꺼워졌다. 이로 인해 미쳐 상전이가 다 이루어지지 않아 두껍게 스펀지층이 형성되는 현상 또한 확인할 수 있었다. 방사압력이 증가함에 따라 스펀지 층이 두꺼워지는 경향은 Fig. 3의 샘플 (2,20,10), (3,20,10), (4,20,10)에서도 동일하게 나타났다. 다만 내부 응고제 유량이 20 cc/min으로 샘플 (2,10,10), (3,10,10), (4,10,10)보다 높기 때문에 중공사의 루멘 측으로 상전이가 더 용이하였다. 샘플 (2,20,10), (3,20,10), (4,20,10)의 내부 응고제 20 cc/min로 방사한 지지체의 스펀지 구조는 샘플 (2,10,10), (3,10,10), (4,10,10)보다 얇게 형성되었다.

또한 샘플 (2,10,10), (3,10,10), (4,10,10) 으로 방사압력이 증가함에 따라 중공사의 두께가 일정하지 않는 현상이 관측되었다. 이 현상은 4 bar의 압력 하에서 토출되는 도프 용액에 요구되어지는 최소 내부응고제 유량이 주어지지 않아 발생하는 현상이다. 방사압력과 내부응고제 유량간의 비율이 맞지 않을 경우 샘플 (4,10,10)과 같이 두께 균일도가 맞지 않는 지지체가 형성되거나, 지지체의 루멘(Lumen) 측과 쉘(Shell) 측에 연결된 열린 기공이 생성될 수 있다. 내부응고제 유량이 20 cc/min으로 증가될 경우 방사압력에 크게 의존하지 않고 균일한 형태의 중공사막을 제조할 수 있었다.

다음으로 내부응고제가 중공사에 미치는 영향을 확인하기 위하여 방사압력, 에어갭을 고정시키고 내부응고제만을 조절하여 중공사막을 제조하였다. Fig. 3의 샘플 (3,10,10), (3,20,10), (4,20,10)은 방사압력이 3 bar일 때, 내부 응고제 유량을 10, 20, 30 cc/min으로 변화시켜 방사한 지지체이다. 내부 응고제 유량이 10 cc/min인 샘플 (3,10,10)에서 점차 내부 응고제 유량이 커지는 샘플 (3,20,10), (3,30,10)으로 변화함에 따라 내부기공이 발달함을 확인할 수 있다. 이는 내부 응고제 유량이 증가하여 토출되는 도프 용액과의 상전이가 빨라지기 때문에 루멘 측 기공이 점차 성장하여 나타나는 현상이다.

이 현상은 샘플 (4,10,10), (4,20,10), (4,30,10)에서 동일하게 관찰할 수 있었으며, 이에 따라 내부응고제 유량을 증가시킴에 따라 루멘 측 기공을 성장시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

위 실험을 통해 방사압력과 내부 응고제 유량이 중공사막에 미치는 영향을 분석하였다. 방사압력의 증가는 중공사의 두께와 내부 스펀지 구조의 두께에 영향을 미쳤으며, 내부 응고제 유량은 루멘 측 기공에 영향을 준다는 사실을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

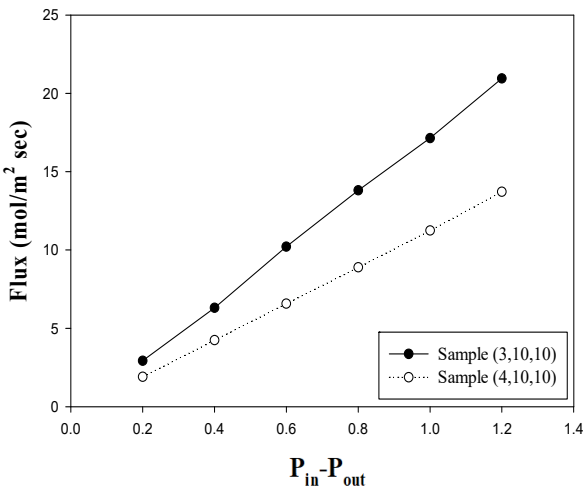

Fig. 4. N_2 gas permeation fluxes of sample (3,10,10) and (4,10,10).

고성능의 세라믹 중공사 접촉막 모듈을 제조하기 위해선 사용되는 지지체의 기체투과 성능이 중요하다. CO_2와 흡수제간의 물질 전달 속도를 높이기 위해선 지지체 상에 보다 많은 기공이 존재하여야 한다. 이를 확인하기 위해 지지체의 기체투과도를 측정하게 되었으며, N_2 가스를 이용하여 실험을 진행하였다. N_2 가스는 중공사의 셀 측에서 루멘 측으로 투과되어졌으며, P_{in}과 P_{out}에 따라 투과되어 나오는 N_2 가스의 유량을 측정하여 비교하였다. 실험에 이용된 중공사막은 샘플 (3,10,10), (4,10,10)이었으며, 중공사막의 강도를 고려하여 선정되었다.

Fig. 4는 샘플 (3,10,10), (4,10,10)의 기체투과성능을 비교하여 나타낸 표이다. Fig. 4의 결과를 바탕으로 샘플 (3,10,10)의 N_2 기체투과 실험 결과는 548000 GPU [10^{-6} · cm^3 (STP)/cm^2 · s · cmHg]이었으며, 샘플 (4,10,10)은 388000 GPU [10^{-6} · cm^3 (STP)/cm^2 · s · cmHg]이었다. 이에 따라 기체투과 성능은 샘플 (3,10,10)이 높다고 판단하여 샘플 (3,10,10)을 이용하여 모듈을 제작하게 되었다. 이후 모듈을 제조하면 분리막 사이의 공간이 줄어들기 때문에 분리막 개수에 따라 달라지지만 보통 30~60% 정도 질소 투과량이 감소하는 경향을 보인다. 샘플 (3,10,10)의 N_2 기체투과 실험을 바탕으로 기공구조를 분석해보면, 평균 기공크기는 0.548 μm 수준이었으며, 유효 표면 공극률은 4058 m^{-1}이었다.

Fig. 4에서 샘플 (3,10,10)의 기체투과성능이 샘플 (4,10,10)보다 높게 나온 이유로는 스펀지 구조의 두께

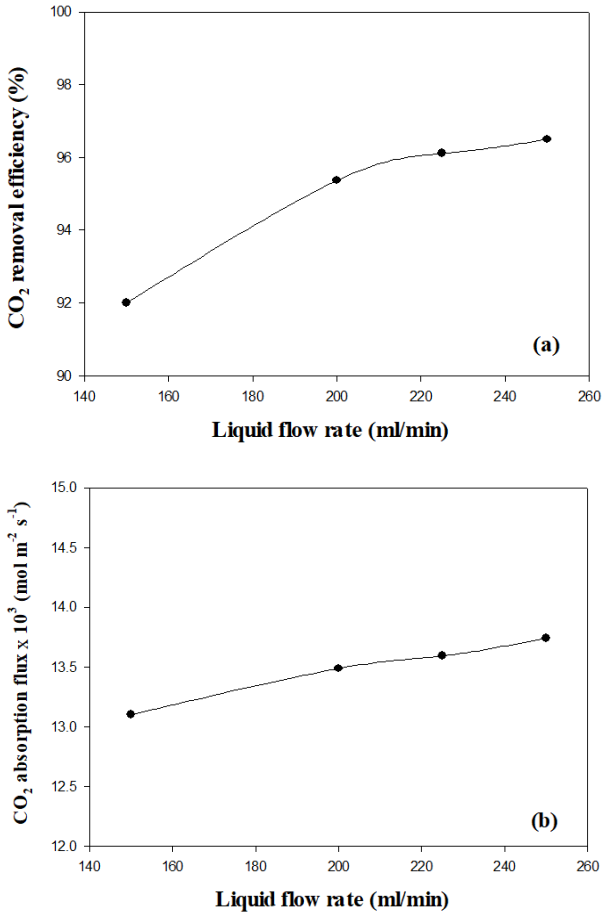

Fig. 5. (a) CO_2 removal efficiency, (b) CO_2 absorption flux according to liquid flow rate.

가 가장 큰 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 샘플 (3,10,10)의 중간 스펀지 구조의 두께는 샘플 (4,10,10)에 비해 얇았다. 이 원인으로 인해 샘플 (3,10,10)의 기체투과성능이 높게 측정되었으며, 세라믹 중공사 접촉막 모듈 제작 시 더 높은 효율을 낼 수 있다고 판단되어 CH_4/CO_2 분리 실험에 사용하게 되었다. 세라믹 중공사 접촉막 실험을 위한 모듈 제작에는 샘플 (3,10,10) 중공사를 이용하였으며, 중공사의 평균두께는 0.2 cm이었다.

3.2. 운전조건에 따른 세라믹 중공사 접촉막 모듈의 CO_2 분리 성능

Fig. 5(a)는 200개의 중공사로 이루어진 모듈을 사용하여 진행한 실험이다. 기체 유량을 0.65 Nm^3/h로 고정했을 때, 액체 유량에 따른 CO_2 removal efficiency 결과이다. 액체 유량이 증가함에 따라 CO_2 removal efficiency는 증가하는 경향을 보였다. 액체 유량이 증가함에 따라 액체의 체류시간이 줄어들기 때문에, 실험 중 CO_2를 흡수하기 위한 농도구배를 충분하게 유지할 수 있다. 이는 체류시간이 줄어드는 높은 유량대에서 더 큰 농도구배를 유지할 수 있기 때문에 Fig. 5(a)와 같은 실험결과가 나왔음을 알 수 있다[10]. 이에 따라 CO_2 흡수 성능은 증가하게 되었으며, CO_2 absorption flux가 높아지게 되었다[Fig. 5(b)].

Fig. 5(a)에서 액체 유량이 150 ml/min에서 250 ml/min으로 증가함에 따라 CO_2 removal efficiency는 증가하는 경향을 보임을 볼 수 있었지만, 초기 150 ml/min에서 200 ml/min으로 증가할 때와 225 ml/min에서 250 ml/min으로 증가할 때의 성능증가 폭은 차이가 있음을 볼 수 있다. 이는 실험 초기에는 앞서 설명하였듯이 액체 유량이 증가함에 따라 더 큰 농도구배를 유지할 수 있기 때문에 큰 차이를 보이지만, 높은 유량으로 올라갈수록 이에 한계가 있다는 것을 알 수 있다. 빠른 유속에서는 MEA에 흡수되는 CO_2 농도가 제한되기 때문에 더 이상 성능이 증가하지 않았으며, 일정 수준 이상의 유량에서는 CO_2 포집량이 증가하지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 혼합가스에서 CO_2를 분리하기 위하여 세라믹 중공사 접촉막 모듈을 이용하였다. 높은 성능의 모듈을 제작하기 위해 투과도 중공사막을 제조하기 위한 실험을 진행하였으며, 방사압력과 내부 응고제 유량이 중공사막에 미치는 영향을 SEM 분석을 통해 평가하였다. 방사압력의 변화를 통해 중공사의 두께와 내부 스펀지 구조의 두께를 조절하는 기술과 내부 응고제 유량을 변화시켜 루멘 측 기공의 길이를 조절하는 기술을 개발하였다.

제조한 고투과도 중공사막을 이용하여 CH_4/CO_2 혼합 기체 분리를 위한 세라믹 중공사 접촉막 모듈을 제작하였으며, 액체 유량이 이산화탄소 분리성능에 미치는 영향을 확인하였다. CO_2 제거 효율은 액체 유량이 증가함에 따라 같이 상승하였고, 또한 흡수제의 유량이 높아질수록 CO_2 제거 효율의 상승폭은 점차 작아짐을 확인하였다. 이러한 실험 결과는 세라믹 중공사 접촉막 공정 설계의 기초 데이터로써 활용가치가 높을 것으로 보인다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO_2 온실가스 저감기술개발 사업단에서 지원받았습니다(과제번호: 2017002410012).

Reference

1. A. Bandyopadhyay, "Amine versus ammonia absorption of CO_2 as a measure of reducing GHG emission: A critical analysis", *Clean. Technol. Environ. Policy.*, **13**(2), 269 (2011).
2. S. H. Yeon, B. G. Seo, Y. I. Park, and G. H. Lee, "Carbon dioxide recovery using membrane contactor-stripper hybrid process", *Korean J. Chem. Eng.*, **39**(6), 709 (2001).
3. Y. C. Park, J. S. Lee, J. H. Moon, D. M. Shim, and H. J. Sung, "Performance comparison of aqueous MEA and AMP solutions for biogas upgrading", *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 921 (2017).
4. S. Atchariyawut, R. Jiraratananon, and R. Wang, "Separation of CO_2 from CH_4 by using gas-liquid membrane contacting process", *J. Membr. Sci.*, **304** (1-2), 163 (2007).
5. S. Atchariyawut, R. Jiraratananon, and R. Wang, "Mass transfer study and modeling of gas-liquid membrane contacting process by multistage cascade model for CO_2 absorption", *Sep. Purif. Technol.*, **63**(1), 15 (2008).
6. N. Nabian., A. A. Ghoreyshi., A. Rahimpour., and M. Shakeri., "Performance evaluation and mass transfer study of CO_2 absorption in flat sheet membrane contactor using novel porous polysulfone membrane", *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(11), 2204 (2015).
7. A. Mansourizadeh, A. F. Ismail, M. S. Abdullah, and B. C. Ng, "Preparation of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for CO_2 absorption using phase-inversion promoter additives", *J Membr. Sci.*, **355**(1-2), 200 (2010).
8. H. J. Lee, E. Magnone, and J. H. Park, "Preparation, characterization and laboratory-scale application of modified hydrophobic aluminum oxide hollow fiber membrane for CO_2 capture using H_2O as low-cost absorbent", *J. Membr. Sci.*, **494**, 143 (2015).
9. H. J. Lee and J. H. Park, "Effect of hydrophobic modification on carbon dioxide absorption using porous alumina (Al_2O_3) hollow fiber membrane contactor", *J. Membr. Sci.*, **518**, 79 (2016).
10. Y. Lv, X. Yu, S. T. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist, "Experimental studies on simultaneous removal of CO_2 and SO_2 in a polypropylene hollow fiber membrane contactor", *Applied Energy.*, **97**, 283 (2012).