폴리이미드와 폴리에서설펜 분리막을 이용한 CH_4/N_2 의 투과선택도 특성

박보령 · 김대훈 · 이강우* · 황택성**† · 이형근†

한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*(주)유성 중앙연구소
689-892 울산광역시 울주군 온산읍 당월리 248번지
**충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2011년 4월 1일 접수, 2011년 5월 22일 채택)

A Study on the Permeance Through Polymer Membranes and Selectivity of CH_4/N_2

Bo-Ryoung Park, Dae-Hoon Kim, Gang-Woo Lee*, Taek-Sung Hwang**† and Hyung-Keun Lee†

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Yoo Sung Co. R&D Center, 248, Dangwol-ri, Onsan-eup, Ulju-gun Ulsan 689-892, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 1 April 2011; accepted 22 May 2011)

요 약

본 연구는 폴리이미드와 폴리에서설펜 중공사막을 이용하여 매립가스의 메탄 회수를 위한 메탄과 질소에 대한 투과도와 선택도를 실험하였다. 폴리이미드와 폴리에서설펜 소재를 건습식 상전이 법을 이용하여 중공사 형태로 제조하고 표면 실리콘 코팅 후 모듈을 제조하였다. 전자주사 현미경 관찰을 이용하여 제조된 중공사 막의 구조가 치밀한 표면과 망상구조의 비대칭으로 형성된 것을 확인하였다. 압력과 온도가 증가함에 따라 메탄과 질소의 투과도는 증가하였으나 선택도(CH_4/N_2)는 감소하는 것으로 나타났다. Air gap이 증가할수록 메탄과 질소의 투과도는 감소하였으며 용매치환을 한 중공사막의 투과도는 3.2~7.0배 증가하였다.

Abstract – In this research, hollow fiber membranes were used in order to investigate to permeation and selectivity of the CH_4 and N_2 . Polyimide and polyethersulfone hollow fiber membrane were prepared by the dry-wet phase inversion method and the module was manufactured by fabricating fibers after surface coating with silicone elastomer. The scanning electron microscopy (SEM) studies showed that the produced fibers typically had an asymmetric structure. The permeance of CH_4 and N_2 were increased with pressure and temperature. However, the selectivity was decreased with increasing temperature. The permeances of CH_4 and N_2 were decreased with increasing the air gap and the effect of post-treatment on membrane showed the increase in permeance up to 3.2~7.0 times.

Key words: Polyimide Membrane, Polyethersulfone Membrane, Hollow Fiber Membrane, Biogas, Gas Separation, Methane, Nitrogen

1. 서 론

지구온난화에 영향을 미치는 대기 중 온실가스의 농도가 점차 증가함에 따라 지구의 평균기온과 해수면 온도가 상승하는 등 전 세계적으로 다양한 문제에 직면하고 있다. 이러한 지구 온난화 현상을 유발하는 온실가스의 대기 중 농도를 안정화시키기 위해 국제적으로 기후변화협약 및 교토의정서를 채택하는 등 다각적인 대응을 하고 있다. 메탄은 지구 온난화를 일으키는데 가장 중요한 인자로 이산화탄소에 비해 온난화지수가 약 21배 정도 크고, 1996년 IPCC

에 따르면 연간 2~3% 정도 대기 중의 메탄량이 증가하고 있다. 또한 매립장에서 발생하는 매립가스는 50% 이상의 고농도 메탄이 함유되어 있어 매립가스 중 메탄가스 분리 회수 설비 개발을 통해 에너지원으로 이용할 경우 환경적인 문제를 해결함과 동시에 신재생에너지 확보 및 온실가스 감축은 그 중요성이 크다고 할 수 있다[1-3].

분리막 공정은 분리막을 이용해 혼합물질을 분리하는데 특별히 다른 물질을 첨가하지 않고, 낮은 온도에서 분리가 가능하고 상(phase) 변화를 위한 추가적인 에너지가 필요하지 않기 때문에 분리 기술 중 에너지 소비가 매우 낮은 공정으로 환경 친화적 공정으로 평가 받고 있다. 또한 분리막 공정의 규모를 확장하거나 축소하는 것이 쉬우며 기존의 분리공정에 특별한 장치의 변형 없이 도입하기

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hklee@kier.re.kr or tshwang@cnu.ac.kr

쉬운 장점을 가진다[3]. 분리막 제조에 사용되는 고분자로는 폴리이미드(polyimide), 폴리설폰(polysulfone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone) 등의 유리상 고분자와 실리콘 등의 고무상 고분자가 사용되는데 일반적으로 고무상 고분자는 투과도는 크지만 선택도가 낮고 기계적 특성 및 내열성 등이 유리상 고분자보다 낮게 나타난다. 특히 폴리이미드와 폴리설폰계 고분자는 높은 기계적 강도 및 고온에 대한 내열성, 내화학성이 우수하여 현재 많은 연구가 수행되고 있다[4,5]. 그중에서도 폴리이미드(Matrimid® 5218, Ciba Speciality Chemicals, USA)는 타 고분자 소재에 비하여 높은 내열성(Tg=330 °C)을 가지고 있다. 이에 반해 폴리에테르설폰은 폴리설폰보다 다소 높은 내열성(Tg=220 °C)을 나타내는 소재로 폴리이미드보다 높은 투과도를 나타내면서 폴리설폰과 비슷한 투과선택도를 나타낸다[5,6].

각종 유기물질의 분해에 의해 발생하는 매립지 가스의 조성은 일반적으로 55~65%의 메탄과 30~45%의 이산화탄소 그리고 황화수소, 할로젠 화합물 및 방향족 화합물 등 다양한 미량 화합물들을 포함하고 있다[7,8]. 그러나 본 연구팀이 중소규모 매립장에서 발생하는 매립가스의 조성을 측정한 결과에 의하면 Table 1과 같이 38~39%의 메탄과 28~29%의 이산화탄소 그리고 약 25% 질소가 포함되어 있다. 이것은 매립지 내에 고형물의 형상 및 매립당시에 포함된 공기가 초기침하과정 중에 발생하는 것으로 시간이 지남에 따라 질소의 양은 감소하게 된다[9].

본 연구에서는 다양한 고분자 분리막을 이용하여 중소형 매립지의 질소가 포함된 매립가스 중의 메탄 회수를 위한 분리막의 특성에 관한 연구를 위해 폴리이미드와 폴리에테르설폰을 이용하여 중공사막을 제조하고 운전조건과 제막조건에 따른 메탄과 질소에 대한 투과도와 선택도에 관한 연구를 진행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 기체분리막 제조 및 모듈

본 연구에서는 건/습식 상전이법(dry-wet phase inversion method)을 이용하여 중공사 형태의 폴리이미드와 폴리에테르설폰 막을 제조하였다[10-12]. 도프용액 조성 및 중공사막 제조 조건은 Table 2에 나타내었으며 중공사막 제조 방법은 이전에 투고된 논문[13,14]에 자세히 서술하였다. 제조된 중공사막은 세척과정을 거친 후 중공사막의 표면 선택층에 투과 성능 향상을 위하여 용매치환을 거쳤다.

Table 1. Landfill gas components

		S-Landfill	D-Landfill
Major Components (vol %)	CH ₄	40.4	38.6
	CO ₂	28.8	29.9
	O ₂	1.42	2.63
	N ₂	25.8	25.7
	CO	1.37	0.84
Pollutants (ppm)	H ₂ S	114	162
	NH ₃	0.1	1.42
Hydrocarbons (ppm)	TVOC _s	38.2	14.7
	Benzene	8.00	2.16
	Toluene	1.31	0.95
	Ethylbenzene	0.101	0.088
	Xylene	0.048	0.061
	Chlorobenzene	0.041	0.000
	1,1,1-trichloromethane	0.032	0.034

Table 2. Dope composition and spinning condition for polyimide hollow fiber membrane

Dope composition			
PI	26 wt%	PES	27 wt%
NMP	60 wt%	NMP	68.5 wt%
Et-OH	14 wt%	D.Water	4.5 wt%
Spinning condition			
Air gap	0.5, 2.0, 5.0, 10.0 cm		
Internal coagulant	NMP/water: 95/5 wt%		
Post-treatment	MeOH		
Outer coagulant	Tap water		
Winding-up speed	10~20 m/min		

Table 3. Specification of hollow fiber membrane module

PI hollow fiber membrane module	
Dimension	50 mm × 355 mm
Strains of fiber	1000
Effective area	0.33 m ²
PES hollow fiber membrane module	
Dimension	50 mm × 355 mm
Strains of fiber	500
Effective area	0.27 m ²
Operating range	~50 °C/~10 kg _f /cm ²

일반적으로 휘발성 유기용매를 이용하여 진행되는 용매 치환(post-treatment)은 빈용매(poor solvent) 같은 역할을 하여 물을 이용한 세척 시 막의 내부를 차지하는 물을 용매로 교환하게 되어 빠르게 건조되어 막의 구조가 치밀해지는 것을 방지하는 역할을 하여 투과도의 향상을 갖게 된다[4].

제조된 중공사막은 완전히 건조한 후 표면에 defect 및 핀 홀 등에 의한 분리능 저하 영향을 배제하기 위해 막의 외부 표면에 실리콘 코팅 후 Table 3와 같은 모듈로 제작하여 실험하였다.

2-2. 단일기체투과 실험

온도 및 압력 변화에 따른 메탄 및 질소의 단일기체 투과도를 측정하였으며 투과장치도는 Fig. 1에 나타내었다[13,14]. 단일기체 투과는 99.999%의 메탄과 질소(SAFETY GAS, Korea)를 사용하였으며, 온도조절은 공기 순환식 오븐을 이용하여 모듈과 공급 가스의 온도 평형이 이루어진 후 실험을 실시하였다. 기체는 중공사 안쪽

Fig. 1. Schematic diagram of membrane permeation system.

Table 4. Experimental condition for mixture gas separation

Experimental conditions	
Pressure difference	4, 10 kg/cm ²
Operating temperature	30 °C
Gas composition	
CH ₄	99.999%
N ₂	99.999%

(lumen side)로 공급하였고, 막을 통하여 투과된 기체의 유량은 bubble flow meter를 이용하여 측정하였다. 기체의 투과도는 식 (1)을 이용하여 나타내었다.

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

여기서, P: permeance [GPU] (1×10^{-6} cm³(STP)/cm²·sec·cmHg)

Δp : pressure difference (cmHg)

V: calibrated permeate volume (cm³)

A: effective area (cm²)

t: permeate time (sec)

투과된 기체의 선택도(α)는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정 한 가 기체의 투과도 비로 정의된다. 즉, 기체 B에 대한 기체 A의 선택도($\alpha_{A/B}$)는 식 (2)와 같이 정의된다. 본 연구에 온도, 압력에 대한 운전조건은 Table 4에 나타내었다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

막을 통한 기체의 투과 속도에 영향을 미치는 중요 인자는 온도와 농도이다. 투과도, 용해도 및 확산계수는 semi-log 그래프 상에서 절대온도의 역수에 선형적으로 비례한다. 즉 계수들은 다음의 Arrhenius형으로 표시될 수 있다[25].

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (3)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (4)$$

여기서, E_d : 확산 활성화 에너지(kJ/mol)

ΔH_s : 용해 엔탈피(kJ/mol)

R: 기체상수, 8.314(J/mol·K)

식 (3), (4)에서

$$P = S \cdot D = S_0 D_0 \exp[-(\Delta H_s + E_d)/RT] \quad (5)$$

여기서, E_p : 투과에 대한 활성화 에너지(kJ/mol)

3. 실험결과

3-1. 중공사막 제조

Fig. 2는 제조한 중공사막의 전자주사현미경(HITACHI, S-4700, Japan) 사진으로 중공사막의 단면 및 내/외부 구조를 확인하였다 [14]. PI-A(0.5), PI-A(2)와 PI-A(10)는 각각 폴리이미드로 제조된 막으로서 괄호안의 숫자는 air gap을 의미하는 것으로, 단면 이미지를 통해 외경은 각각 478, 413과 401 μ m로 나타났다. 폴리이썬으로 제조된 중공사막인 PES-A(0.5), PES-A(2), PES-A(10)의 외경은 각각 566, 558, 548 μ m로 관찰되었다.

Fig. 2. SEM photos of the prepared hollow fiber membrane.

Air gap이 증가할수록 외부 표면의 치밀한 구조를 갖는 선택층과 중간층에 망상구조로 이루어진 비대칭구조로 이루어져 있으며 외부 표면이 치밀한 구조로 제조된 것을 확인할 수 있었다. 즉, 중공사막을 방사하기 위하여 일정한 속도로 도프용액을 공급하고 공급된 도프용액은 내부 응고제와 외부 응고제가 만나는 일정구간의 air gap을 지나게 된다. 이러한 과정에서 막 표면에 용매의 증발로 인하여 막의 단면을 기준으로 내부에서 외부로 갈수록 표면 선택층의 두께가 증가하는 경향을 나타낸다[15,16].

3-2. 단일기체 투과거동

Fig. 3은 폴리이미드와 폴리이썬으로 제조된 다양한 막을 이용하여 30 °C, 4 kg/cm²에서 메탄 투과도 및 선택도(CH₄/N₂)를 나

 Fig. 3. The values of perm-selectivity as CH₄ permeance.

Table 6. Transport properties and molecular parameters of penetrant gases[17]

Gas molecular data	CH ₄	N ₂
Kinetic diameter, d_{KT} (Å)	38	3.64
Collision diameter, d_{L-J} (Å)	3.82	3.68
Collision diameter, $d_{vanKrevelen}$ (Å)	3.76	3.8
Critical temp., T_c (K)	190.5	126
Lennard-Jones temp., ϵ/k (K)	149	71

타낸 것이다. PI-A(0.5), PI-A(5)와 PI-A(10)의 메탄 투과도는 0.23~0.78 GPU로 나타났으며 PES-A (0.5), PES-A(2), PES-A(10)의 메탄 투과도는 각각 5.02, 2.24와 2.15 GPU이었다. 선택도(CH₄/N₂)는 PES-A(10)이 1.48로 가장 높게 나타났다. 선택도(CH₄/N₂)는 1.5 이하였는데 이러한 현상은 용해-확산 모델과 투과물의 물성과의 관계로 설명이 가능하다[16]. Table 6에서 메탄과 질소의 분자 운동직경(Kinetic diameter)과 분자 충돌직경(Collision diameter)이 거의 비슷한 크기를 가지기 때문에 확산도에서 거의 차이가 없으므로 낮은 선택도를 나타낸다. 메탄과 질소는 임계온도(Critical temperature)가 낮아 쉽게 용해되지 않기 때문에 낮은 투과도를 나타내며 용해도에 큰 영향을 미치지 못한다[17]. 또한 Table 7에서 폴리이미드와 폴리이썬폴론 막을 이용하여 메탄과 질소의 투과도 및 선택도(CH₄/N₂)를 연구한 결과에 따르면 메탄의 투과도는 2 GPU 이하로 나타났으며 선택도(CH₄/N₂)는 1.31 이하로 두 기체의 선택도는 낮은 것으로 연구되었다[18-22].

Fig. 4~5는 공급압력 및 온도를 따른 메탄과 질소의 투과도 및 선택도(CH₄/N₂)를 나타낸 것이다. Fig. 4는 30 °C에서 실험한 결과로서 압력이 증가함에 따라 메탄과 질소의 투과도는 모두 증가하는 경

Table 7. Permeability and selectivity of gases into membrane

Membrane	Permeability (GPU)		Selectivity $p(\text{CH}_4/\text{N}_2)$	References
	CH ₄	N ₂		
6FDA-MDA	2.00	1.56	1.282	[18]
BTDA-BAPHF	1.14	0.92	1.239	[19]
PES	0.336	0.328	1.024	[20]
PES/PI	0.38	0.29	1.310	[21]
PES-Zeolite	1.32	1.27	1.039	[22]

 Fig. 4. The result of single gas permeation as functions of pressure difference; (a) CH₄(close symbol), N₂(open symbol) permeance, (b) CH₄/N₂ selectivity.

향을 나타내었다. 메탄의 경우 압력증가에 따라 PI-A(0.5)일 때 0.62~0.89 GPU로 44% 증가하였으며 PES-A(0.5)일 때 5.02~5.92 GPU로 18% 증가하였다. 이는 용해-확산 모델에서 기체의 용해도 계수는 확산계수보다 크게 변화함으로 메탄과 질소의 경우 분자 운동직경이 크고 임계온도가 낮아 쉽게 용해되지 않기 때문에 낮은 투과도를 나타낸다[24]. 소재에 따른 선택도(CH₄/N₂)는 압력이 증가함에 따라 PI-A(0.5)일 때는 1.09~1.19로 9.2% 증가하는 경향을 보인 반면 PES-A(0.5)일 때는 2% 증가하였다. 압력이 증가함에 따라 막에서의 투과 플럭스의 증가율은 감소하는 현상을 나타내었다[16]. 즉, 질소에 비해 메탄이 막에서의 투과 플럭스 증가율의 감소가 작기 때문에 선택도(CH₄/N₂)는 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 일정압력인 10 kg/cm²에서 온도변화에 따른 메탄과 질소의 투과도 및 선택도(CH₄/N₂)를 나타낸 것이다. 온도변화에 따른 메탄과 질소의 투과도는 Arrhenius plot로 나타내었으며, 온도는 절대온도의 역수로 하여 log 그래프 상에 투과도를 나타내었다. 이때 사용한 식은 (3~5)를 이용하였다. 온도가 증가함에 따라 용해-확산 모델에서 확산도 계수가 커지므로 투과도는 증가하며 온도가 증가함에 따라 확산계수에 영향을 받는 메탄과 질소의 경우 투과도는 PI-A(0.5)와 PES-A(0.5)일 때 증가하였다. 반면 선택도(CH₄/N₂)는 PI-A(0.5)일 경우 1.21~1.11로 8.2% 감소하였으며 PES-A(0.5)일 경우 1.15~1.07로 7% 감소하였다. Dominguez 등[22]은 온도가 증가

Fig. 5. The result of single gas permeation as functions of temperature; (a) CH₄(close symbol), N₂(open symbol) permeance, (b) CH₄/N₂ selectivity.

함에 따라 기체분자들의 운동성이 증가하여 고분자막의 영향이 적으므로 선택도가 감소하는 것으로 나타났다. 즉, 온도가 감소함에 따라 기체의 선택도는 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 Air gap 및 용매치환에 따른 메탄과 질소의 투과도와 선택도(CH₄/N₂)를 나타낸 것으로 30 °C, 4 kg_f/cm²에서 실험을 수행하였다. Air gap이 0.5~10 cm로 증가할수록 메탄과 질소의 투과도는 감소하는 경향을 나타냈었다. 비대칭 막 구조를 갖는 중공사 막의 경우 표면 선택층의 두께는 제조된 막의 투과도에 영향을 미치게 된다. 이는 용해-확산 모델 중의 막 내부로 확산되는 기체의 속도가 막의 두께와의 연관성을 가지기 때문이다. 이러한 선택층의 두께는 막의 제조과정인 Air gap에 따라 결정되는데, Air gap이 증가할수록 표면에서 용매의 증발에 의하여 고분자 사슬간의 응집현상이 촉진되어 치밀층의 두께가 두꺼워지기 때문이다[15]. 폴리이미드의 경우 Air gap이 증가할수록 투과도는 감소하지만 선택도(CH₄/N₂)는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 폴리이썬폴론을 용매치환하였을 경우 용매치환하지 않았을 경우에 비해 메탄의 투과도는 3.2~7 배로 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 막의 제조 과정에서 막을 세척할 때 막의 내부에 존재하는 물과 용매치환에 이용되는 비용매가 치환되어 막의 구조를 결정하게 되며, 이때 막의 구조

Fig. 6. The result of single gas permeation as functions of air-gap; (a) CH₄(close symbol), N₂(open symbol) permeance, (b) CH₄/N₂ selectivity.

는 비용매의 건조속도가 빠르므로 용매치환한 막이 용매치환하지 않은 막에 비해 높은 투과도를 나타내게 된다[4,16]. 선택도(CH₄/N₂)는 1.0~1.3으로 나타났으며 Table 7에서 보시는 바와 같이 보편적인 폴리이미드와 폴리이썬폴론의 선택도를 나타내었다. 또한 용매치환 여부에 따라서는 투과도는 증가하였지만 선택도(CH₄/N₂)는 큰 영향을 미치지 못하였다.

Fig. 7은 4 kg_f/cm²에서 메탄과 질소에 대한 Arrhenius plot을 나타낸 것이다. 투과도 변화를 활성화 에너지(activation energy)로 나타내면 용해-확산 모델에서 확산계수는 온도가 증가함에 따라 증가하여 활성화 에너지 값의 값을 나타낸다. 반면에 용해도 계수는 온도가 증가함에 따라 감소하여 활성화 에너지 값도 음의 값을 나타낸다[23].

비 응축성(non-condensable) 가스인 메탄과 질소의 경우 온도가 증가함에 따라 투과도가 증가하며 활성화 에너지 값도 양의 값을 나타낸다. 즉, 온도변화에 따른 메탄과 질소의 투과는 확산에 지배됨을 알 수 있다. 소재별로 PI-A(0.5)와 PES-A(0.5)를 비교한 결과 PI-A(0.5)가 PES-A(0.5)보다 높은 활성화 에너지를 가지므로 메탄과 질소에 대해서 확산도가 커진다. 이로 인해 PI-A(0.5)가 PES-A(0.5)보다 온도증가에 따라 투과도가 증가하는 경향을 나타낸다. 즉, 온도 증가에 따라 용해도 계수는 감소하고, 고분자 사슬의 유동성 증

Fig. 7. Arrhenius plot of CH₄ and N₂ at 4 kgf/cm².

가로 인하여 확산계수의 값은 증가한다. 이때 두 계수 값의 곱인 투과도 값이 증가하는 것은 두 계수값 중 확산계수의 온도 의존성이 더 크게 기인하기 때문이다[25].

4. 결 론

기체분리막으로 성능이 우수한 폴리이미드와 폴리이썬실론을 중공사막으로 제조하여 구조를 분석하고 운전조건과 제작조건에 따른 메탄과 질소에 대한 투과도와 선택도에 미치는 영향을 관찰하였다.

(1) SEM을 이용하여 폴리이미드와 폴리이썬실론 중공사막의 구조를 분석한 결과 Air gap이 증가함에 따라 막의 내부에서 외부로 갈수록 치밀한 구조를 갖는 비대칭 막이 제조되었음을 확인하였다.

(2) 압력과 온도가 증가함에 따라 메탄과 질소의 투과도는 PI-A(0.5)와 PES-A(0.5)일 때 증가하는 경향을 나타내었다. 선택도(CH₄/N₂)는 압력이 증가함에 따라 증가하는 반면 온도에 따라서는 감소하는 경향을 나타내었다.

(3) Air gap이 증가할수록 메탄과 질소의 투과도는 감소하는 경향을 보였으며, 용매치환하게 되면 투과도가 3.2~7.0 배 증가하는 것으로 나타났다.

(4) 투과도 변화를 활성화 에너지(activation energy)로 나타내면 메탄과 질소의 투과는 온도가 증가함에 따라 확산현상에 의해 지배됨을 보였다.

(5) 이와 같은 실험을 통하여 막의 제조 과정에서 Air gap이 낮고, 용매치환을 하였을 때와 온도와 압력이 높은 조건에서 메탄과 질소의 투과도가 향상되었으며, 메탄과 질소의 선택도는 온도가 감소함에 따라 증가하였다.

참고문헌

- Kumar, S., Gaikwad, S. A., Shekdar, A. V., Kshirsagar, P. S. and Singh, R. N., "Estimation Method for National Methane Emission from Solid Waste Landfill," *Atmos. Env.*, **38** 3481-3487(2004a).
- Harasimowicz, M., Orluk, P., Zakrzewska-Trznadel, G. and Chmielewski, A. G., "Application of Polyimide Membranes for

Biogas Purification and Enrichment," *J. Hazard. Mater.*, **144**, 698-702(2007).

- Kim, N. J., Choi, J. M. and Ji, E. J., "Solvent Selection for the Detection of Siloxanes in Landfill Gas," *J. Korean. Env. Eng.*, **29**(8), 915-921(2007).
- Ahn, J. S. and Lee, S. M., "A Study on the Separation Characteristics of CH₄-CO₂ Mixed Gas by Polyimide Hollow Fiber Membrane," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(6), 675-682(1996).
- Ahn, T. B., Park, T. H. and Goings, I. C., "Prediction of Landfill Settlement Using Gas Generation Characteristics," *Korean Geotech. Soc.*, **20**, 29-39(2004).
- Kim, D. H., An, Y. M., Jo, H. D., Park, J. S. and Lee, H. K., "Studies on the N₂/SF₆ Permeation Behavior Using the Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes," *Korean Membr. J.*, **19**(3), 244-251(2009).
- Kim, N. J., Choi, J. M. and Ji, E. J., "Solvent Selection for the Detection of Siloxanes in Landfill Gas," *J. Korean. Env. Eng.*, **29**(8), 915-921(2007).
- Ahn, J. S. and Lee, S. M., "A Study on the Separation Characteristics of CH₄-CO₂ Mixed Gas by Polyimide Hollow Fiber Membrane," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(6), 675-682(1996).
- Ahn, T. B., Park, T. H. and Goings, I. C., "Prediction of Landfill Settlement Using Gas Generation Characteristics," *Korean Geotech. Soc.*, **20**(20), 29-39(2004).
- Park, H. H., Deshwal, B. R., Jo, H. D., Choi, W. K., Kim, I. W. and Lee, H. K., "Absorption of Nitrogen Dioxide by PVDF Hollow Fiber Membranes in a G-L Contactor," *Desalination*, **243**, 52-64(2009).
- Park, H. H., Deshwal, B. R., Kim, I. W. and Lee, H. K., "Absorption of SO₂ from Flue Gas Using PVDF Hollow Fiber Membranes in a Gas-Liquid Contactor," *J. Membr. Sci.*, **319**, 29-37(2008).
- Kim, J. H., Sohn, W. I., Choi, S. H. and Lee, S. B., "Preparation of Asymmetric Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes for Flue Gas Separation," *Korean Membr. J.* **15**(2), 147-156(2005).
- An, Y. M., Kim, D. H., Jo, H. D., Seo, Y. S., Park, Y. S., Lee, H. K., "The Permeation Behaviors of H₂S/CH₄ Using Polyimide Hollow Fiber Membrane," *J. Membr. Soc. Korea*, **19**(4), 261-267(2009).
- Kim, D. H., Kim, G. L., Jo, H. D., Park, J. S. and Lee, H. K., "Study on the Separation of N₂/SF₆ Mixture Gas Using Polyimide Hollow Fiber Membrane," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5), 660-667(2010).
- Cecopieri-Gomez, M. L., Palacios-Alquisira, J. and Dominguez, J. M., "On the Limits Gas Separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄, and CO₂/N₂ Binary Mixture Using Polyimide Membranes," *J. Membr. Sci.*, **293**, 53-65(2007).
- David William Wallace, Ch, B. S. and Cm, B. S., "Crosslinked Hollow Fiber Membranes for Natural Gas Purification and Their Manufacture from Novel Polymers," *The University of Texas at Austin*(2004).
- Babari, T. A., Koros, W. J. and Paul, D. R., "Gas Transport in Polymers Base on Bisphenol A," *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* **26**, 709-713(1988).
- Park, J. Y. and Paul, D. R., "Correlation and Prediction of Gas Permeability in Glassy Polymer Membrane Materials via a Modified Free Volume Based Group Contribution Method," *J. Membr. Sci.* **125**, 23-39(1997).

19. Kim, T. H., Koros, W. J., Husk, G. R. and O'Brien, K. C., "Relationship Between Gas Separation Properties and Chemical Structure in a Series of Aromatic Polyimides," *J. Membr. Sci.* **37**, 45-62(1988).
20. Li, Y., Chung, T.-S., Huang, Z. and Kulprathipanja, S., "Dual-layer Polyethersulfone (PES)/BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84) Hollow Fiber Membranes with a Submicron PES-zeolite Beta Mixed Matrix Dense-selective Layer for Gas Separation," *J. Membr. Sci.*, **277**, 28-37(2006).
21. Visser, T., Koops, G. H. and Wessling, M., "On the Subtle Balance Between Competitive Sorption and Plasticization Effects in Asymmetric Hollow Fiber Gas Separation Membranes," *J. Membr. Sci.*, **252**, 265-277(2005).
22. Ismail, A. F., Kusworo, T. D. and Mustafa, A., "Enhanced Gas Permeation Performance of Polyethersulfone Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes Using Novel Dynasylan Amino Silane Agent," *J. Membr. Sci.*, **319**, 306-312(2008).
23. Martha L. Cecopieri-Gómez, Joaquín Palacios-Alquisira, J. M. Domínguez, "On the Limits of Gas Separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ Binary Mixtures Using Polyimide Membranes," *J. Membr. Sci.* **293**, 53-65(2007).
24. Mohammadi, T., Moghadam, M, T., Saeidi, M. and Mahdysfar, M., "Acid gas Permeation Through Poly(Ester Urethane Urea) Membrane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7361-7367(2008).
25. Van Amerongen, G. J., "Influence of Structure of Elastomers on Their Permeability to Gases," *J. Polym. Sci.*, **3**, 307-332(1950).