

## 폴리이미드 중공사막을 이용한 혼합기체로부터 $H_2S$ 제거 및 $CO_2/CH_4$ 분리에 관한 연구

박보령 · 김대훈 · 조항대 · 서용석 · 황택성<sup>†,\*</sup> · 이형근<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원  
305-343 대전광역시 유성구 장동 71-2  
\*충남대학교 화학공학과  
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220  
(2010년 8월 26일 접수, 2010년 12월 26일 채택)

## $H_2S$ Removal and $CO_2/CH_4$ Separation of Ternary Mixtures Using Polyimide Hollow Fiber Membrane

Bo-Ryoung Park, Dae-Hoon Kim, Hang-Dae Jo, Yong-Seog Seo, Taek-Sung Hwang<sup>†,\*</sup> and Hyung-Keun Lee<sup>†</sup>

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

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

(Received 26 August 2010; accepted 26 December 2010)

### 요 약

본 연구는 막 분리 공정을 이용한 것으로 수소의 에너지를 이용가능한 메탄을 정제하기 위해 바이오가스 중 이산화탄소와 메탄의 분리 및 황화수소의 제거하고자 한다. 막은 건/습식 상전이 법을 이용하여 중공사막 형태로 제조하고 표면 실리콘 코팅 후 모듈을 제조하였다. 제조된 중공사 막의 구조특성을 확인하기 위해 전자주사 현미경 관찰을 통하여 치밀한 표면과 망상구조의 비대칭 구조를 확인하였다. 압력과 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 투과도는 증가하였고, 이산화탄소와 메탄의 선택도 역시 증가하는 것으로 나타났다. 혼합가스의 경우 압력 및 온도가 증가함에 따라 메탄 농도는 100%에 가까웠으며 이산화탄소와 황화수소의 제거효율도 증가하였다. Retentate 유량증가와 압력 온도 감소에 따라 메탄 농도 감소 및 회수율이 증가하는 경향을 나타내었다.

**Abstract** – In this study, by using the polymeric membrane separation process, the  $CO_2/CH_4$  separation and  $H_2S$  removal from biogas were performed in order to  $CH_4$  purification and enrichment for the fuel cell energy source application. Fibers were spun by dry/wet phase inversion method. 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; a dense top layer supported by a porous, sponge substructure. The permeance of  $CO_2$  and  $CO_2/CH_4$  selectivity increased with pressure and temperature. Mixture gas with increasing pressure and temperature, removal efficiency of the  $CO_2$  and  $H_2S$  were decreased while concentration of  $CH_4$  was increased up to 100%. When retentate flow rate was increased with the decreasing of pressure and temperature the  $CH_4$  recovery ratio in retentate side was increased while the  $CH_4$  purity in retentate side was decreased.

**Key words:** Polyimide Membrane, Hollow Fiber Membrane, Biogas, Mixture Gas Separation, Carbon Dioxide, Methane, Hydrogen Sulfide

### 1. 서 론

이산화탄소, 메탄, 아산화질소, 수소불화탄소, 과불화탄소, 육불화황은 6대 온실가스이며 이 중 이산화탄소와 메탄은 지구온난화지수는 낮지만 전체 온실가스 중 50% 이상을 차지하는 주요 온실가스이다[1,2]. 온실가스의 주요 배출원으로는 에너지 생산분야, 산업공정분야, 농업분야, 폐기물분야가 있으며 그 중 폐기물 분야의 주요 배

출원인 바이오가스는 신재생에너지로 분류되고 있다. 바이오가스는 각종 유기물의 분해에 의해 발생되며 조성은 55~60%의 메탄, 35~40%의 이산화탄소와 질소, 산소 그리고 미량의 황화수소, 암모니아, CFCs, VOC로 구성되어 있다[2].

메탄은 직접연소, 전기생산, 난방가스 등에 활용되고 있으며 최근에는 메탄회수를 통하여 자동차연료 전지에 공급원으로 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 그러나 바이오가스는 메탄 이외에 미량의 황화수소가 함유되어 있어 황화수소에 의한 연료전지용 수소 개질기에 피독현상으로 전극활성이 감소할 수 있다[3,4].

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

황화수소를 제거하기 위한 일반적인 공정은 흡수법(Absorption), 흡착법(Adsorption), 심냉법(Cryogenics) 그리고 막분리법(Membrane) 등이 있다. 막분리 기술은 기존의 분리 공정과 비교하여 장치가 간단하고 초기 투자비 및 유지보수비가 적으며 다양한 분리 장치와의 조합이 가능하여 처리 용량 변화에도 유연히 대응할 수 있는 장점이 있다[5,6]. 이러한 막 분리 공정 중 고분자를 이용한 막분리 공정은 고압 측 막 계면에서 기체 분자가 용해되고, 용해된 기체 분자가 막 내부의 자유 부피를 통해 확산하여 저압 측의 반대계면에서 탈리되는 용해-확산 모델(Solution-Diffusion Model)에 의해 분리가 이루어진다. 이 때, 용해도는 막 재질과 투과 기체간의 친화력에 의해 지배되고, 확산도는 막을 구성하는 고분자 소재의 강직성, 가교성, 결정화도, 분자간력 등의 물성에 영향을 받는다[7-10].

본 연구에서는 막분리 공정을 이용하여 바이오가스 중 메탄 회수에 관한 연구를 실시하였다. 황화수소, 이산화탄소, 메탄으로 구성된 삼성분계 가스를 대상으로 황화수소와 이산화탄소를 분리하여 고농도 메탄을 회수하는 연구를 수행하였다. 이를 위해 폴리이미드를 건/습식 상전이법(dry-wet phase inversion method)을 이용하여 중공사 형태로 제조하고, 실리콘 코팅 후 모듈을 제작하였다. 제조된 모듈을 이용하여 이산화탄소, 메탄 단일기체 투과 및 황화수소를 포함한 삼성분계의 혼합기체 분리를 실시하였다. 이 때 온도, 압력 그리고 retentate 유량 변화에 따른 분리 거동을 관찰을 통하여 운전 조건에 따른 황화수소화 이산화탄소 제거효율 및 메탄 농도 회수율 변화를 확인하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 기체 분리막 제조 및 모듈

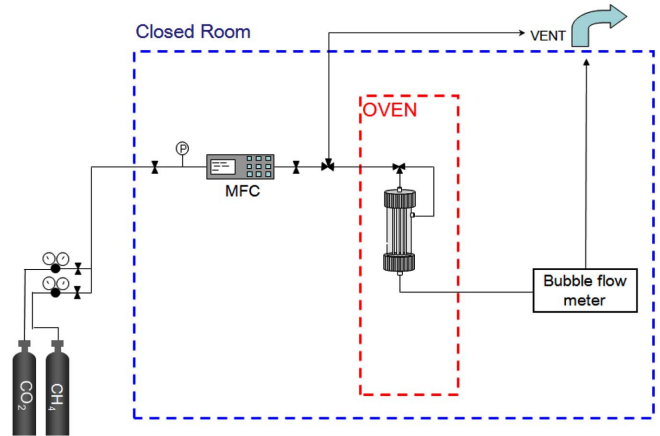
본 연구에서는 중공사 형태의 폴리이미드(Matrimid 5218, Ciba Speciality Chemicals, USA) 막 제조를 위하여, 건/습식 상전이법(dry-wet phase inversion method)[11-14]을 통한 방식을 실시하였다. 도프용액 조성 및 중공사막 제조 조건은 Table 1에 나타내었으며 중공사막 제조 방법은 이전에 투고된 논문[14-17]에 자세히 서술하였다. 제조된 중공사막에 핀 홀 등의 defect가 존재할 경우 막 고유의 투과 성능에 영향을 미칠 수 있으므로 defect를 제거하기 위해 Polydimethylsiloxane(PDMS, Sylgard 184, Dowcorning, USA)을 코팅용액으로 사용하여 막 표면에 실리콘 코팅하였으며 모듈의 사양은 Table 2에 나타내었다.

**Table 1. Dope composition and spinning condition for polyimide hollow fiber membrane**

Dope composition	
PI, Matrimid® 5218	26 wt%
NMP	60 wt%
Et-OH	14 wt%
Spinning condition	
Air gap	0.5 cm
Internal coagulant	NMP/water: 95/5 wt%
Outer coagulant	Tap water
Injection rate of dope solution	3.2 ml/min
Injection rate of internal coagulant	1.0 ml/min
Winding-up speed	10~20 m/min

**Table 2. Specification of hollow fiber membrane module**

Polyimide hollow fiber membrane module	
Dimension	50 mm × 355 mm
Potting material	Epoxy resin
Strains of fiber	2850
Effective area	1.1168 m <sup>2</sup>



**Fig. 1. Schematic diagram of single gas permeation system.**

### 2-3. 단일기체투과 실험

혼합기체 분리에 앞서 이산화탄소 및 메탄의 단일기체 투과를 통하여 온도 및 압력 변화에 따른 투과거동을 측정하였으며 장치구성은 Fig. 2에 나타내었다. 단일기체 투과를 이산화탄소(99.95%, safetygas, Korea)와 메탄(99.999%, safetygas, Korea)을 사용하였으며, 투과도 측정 시 온도를 일정하게 유지하기 위하여 오븐 내에서 실험을 하였다. 기체는 막 내부로 공급하였고, 제조된 막의 내구성을 확인하기 위하여 압력과 온도를 변화시키며 bubble flow meter를 이용하여 투과량을 측정하였다.

기체의 투과도(P)는 GPU(1 GPU=10<sup>-6</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg) 단위로 표현되며, 다음의 식 (1)에서와 같이 투과량을 초기 압력과 투과 후 압력의 차이와 투과면적, 투과시간으로 나눈 값으로 나타낼 수 있다[20].

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

여기서, P: permeance[GPU] (cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg)

Δp: pressure difference(cmHg)

V: calibrated permeate volume(cm<sup>3</sup>)

A: effective area(cm<sup>2</sup>)

t: permeate time(sec)

투과선택도(α)는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정한 각 기체의 투과도의 비를 의미하며 기체 B에 대한 기체 A의 투과도(α<sub>A/B</sub>)는 식 (2)와 같이 정의된다.

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

혼합기체 분리 시 일정 온도와 압력에서 retentate 유량에 따른 투과 유량 변화를 다음 식 (3)과 같이 stage cut으로 나타냈다.

$$\text{Stge cut}(\theta_p) = \frac{\text{Permeate side flow rate [cc/min]}}{\text{Total feeding flow rate [cc/min]}} \quad (3)$$

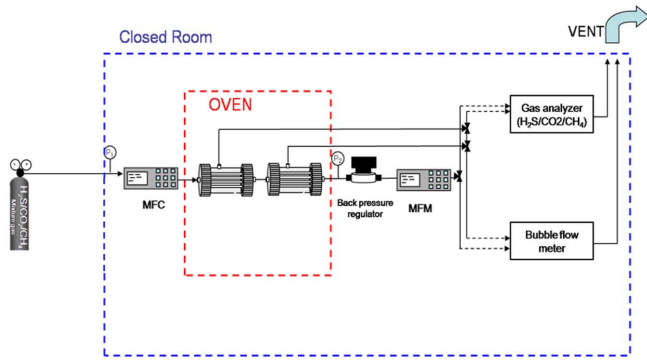


Fig. 2. Composition of gas membrane separation.

Table 3. Experimental condition for mixture gas separation

Experimental conditions	
Retentate flow rate	100~400 mL/min
Pressure difference	4, 5, 7 kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup>
Operating temperature	30, 40, 45, 50 °C
Mixture gas composition	
CH <sub>4</sub>	65~67%
CO <sub>2</sub>	33~35%
H <sub>2</sub> S	1000~1200 ppm

메탄은 이산화탄소보다 투과도가 낮은 기체로 retentate에서 회수되지 않고 투과부로 투과되는 메탄은 손실된다. 실험을 통하여 운전 조건에 따른 메탄의 회수율은 다음의 식 (4)로 정의하였다.

$$\text{Recovery ratio}(\%) = \frac{\text{Retentate side (flow rate} \times \text{CH}_4 \text{ conc.)}}{\text{Feed side (flow rate} \times \text{CH}_4 \text{ conc.)}} \times 100 \quad (4)$$

## 2-2. 혼합기체 분리

황화수소와 이산화탄소 제거 효율 및 retentate에서의 메탄의 농도와 회수율을 확인하기 위해 온도, 압력 및 retentate 유량변화에 따른 영향을 알아보았다. Fig. 2와 Table 3은 혼합기체 분리실험을 위한

막 모듈의 구성과 운전 조건을 각각 나타낸 것이다. 혼합가스 분리 실험 장치는 막에 일정압력 공급 및 유지를 위하여 압력 조절기(back pressure regulator)를 이용하여 retentate control을 실시하였으며, 공급, 투과, retentate의 농도를 측정하기 위해 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 분석기(Madur, Model: maMoS-400)을 이용하여 실시간으로 변화를 관찰하였다[14,17,20].

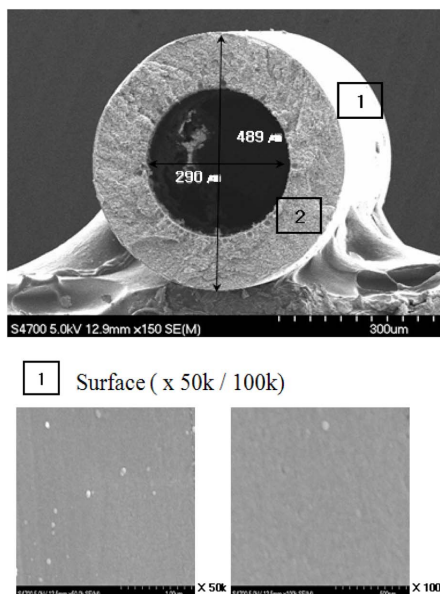
## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 폴리이미드 중공사막 제조

Fig. 3은 폴리이미드로 제조한 중공사막의 전자주사현미경(HITACHI, S-4700, Japan) 사진으로 중공사막의 전체단면과 막 내부, 막 외부 부분을 나타낸 것이다. 중공사 막 단면 관찰을 위하여 완전히 건조된 중공사 수 가닥을 증류수에 2시간 동안 완전히 침적시킨 후 액체 질소를 이용하여 냉각시킨 상태에서 막을 깨뜨린 후 상온에서 건조하여 관찰하였다. 중공사 막의 단면 이미지를 통해 외경과 내경은 각각 489 μm와 290 μm로 외부 표면의 치밀한 구조를 갖는 선택층과 중간층에 망상구조로 이루어진 비대칭구조가 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 현상은 도프용액이 일정구간의 air gap을 지나면서 막 표면에서 용매의 증발로 인한 것으로 막의 단면을 기준으로 내부에서 외부로 갈수록 용매의 농도가 증가되기 때문에 표면이 치밀한 구조를 나타내게 된다[15].

### 3-2. 단일기체 투과거동

Fig. 4에는 압력 및 온도변화에 따른 메탄과 이산화탄소의 단일기체 측정결과를 보여준다. 그림에서 보는 것과 같이 압력과 온도 증가에 따라 이산화탄소 및 메탄의 투과도는 모두 증가하는 경향을 나타내었으며 실험 오차는 7% 내외였다. 메탄의 투과도는 온도가 증가함에 따라 0.8~1.5 GPU로 약 2배 증가된 투과도를 나타내었으며, 이산화탄소의 투과도는 10 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> 조건에서 30 °C일 때 27 GPU, 50 °C일 때 43 GPU로 온도가 20 °C 증가하였을 경우 투과도는 약 1.8 배 증가된 투과도를 나타내었다.



2 Cross section (x 800)

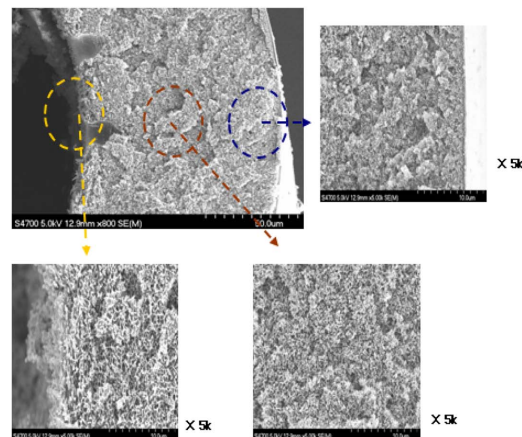


Fig. 3. SEM photos of the prepared hollow fiber membrane.

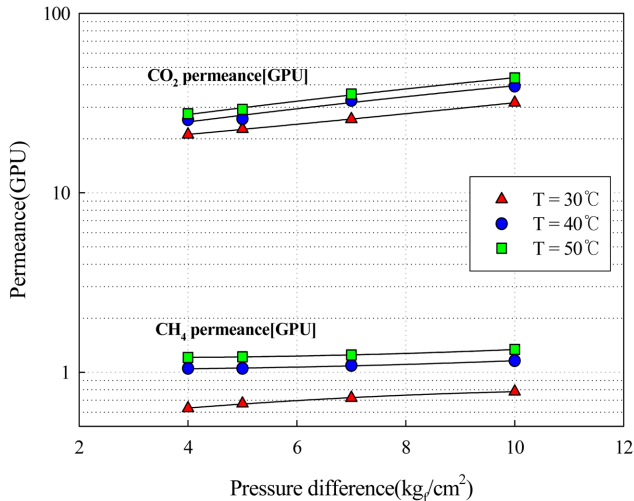


Fig. 4. Single gas permeances of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> as functions of pressure difference and temperature.

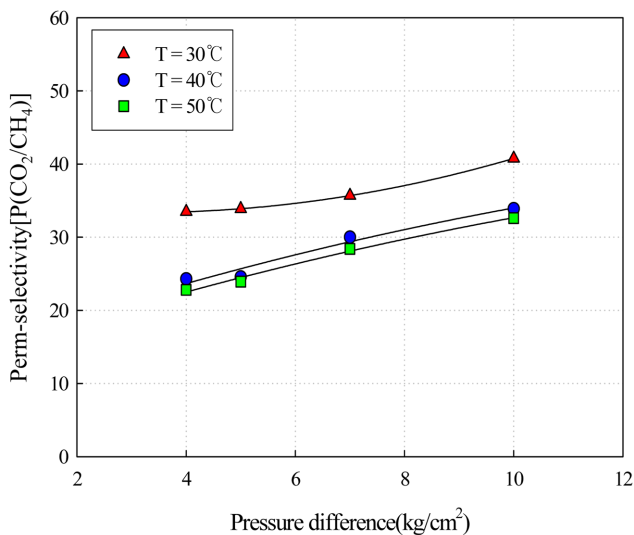


Fig. 5. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> perm-selectivity as functions of pressure difference and temperature.

기체 투과도는 용해도계수와 확산계수의 곱으로 나타낼 수 있다. 즉, 추진력인 적용압력의 변화에 따라 고분자내에서의 특성은 수축 메카니즘에 따라 상이하게 변화하게 된다[18]. Dominguez 등[9]은 온도 변화에 따른 이산화탄소와 메탄 분리를 연구하였으며 이산화탄소의 경우 낮은 표면에너지에 의해 고분자 막의 응집력을 낮추어 큰 자유부피(free volume)를 가지는 것으로 나타났었다. 즉, 온도가 증가하면 용해도가 감소하여 이산화탄소의 투과도 증가율이 상대적으로 낮아진다. 이러한 결과로 인하여 Fig. 5에서 이산화탄소와 메탄의 선택도는 온도 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 즉 투과도는 용해도와 확산도의 곱으로 나타낼 수 있으며, 각각의 크기에 따라 선택도에 영향을 미친다[18-20].

### 3-3. 혼합기체 분리거동

Fig. 6과 7은 일정압력에서 온도변화에 따른 황화수소와 이산화탄소 제거효율 및 메탄 농도와 회수율을 나타낸 것으로 실험은 7 kgf/cm<sup>2</sup>기압에서 온도를 30~50 °C로 변화시키면서 수행하였다. 이 때 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 농도는 각각 1,000 ppm/35%/65%였다. Fig. 7에서 황

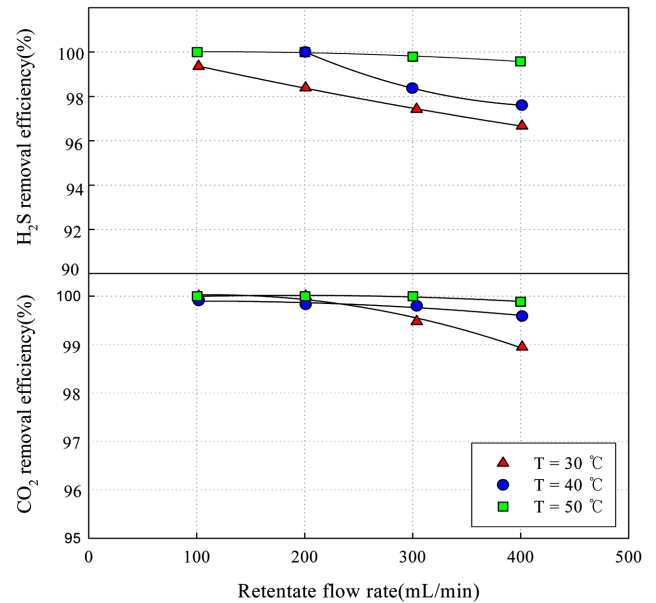


Fig. 6. Effects of temperature and retentate flow rate on H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> removal efficiency.

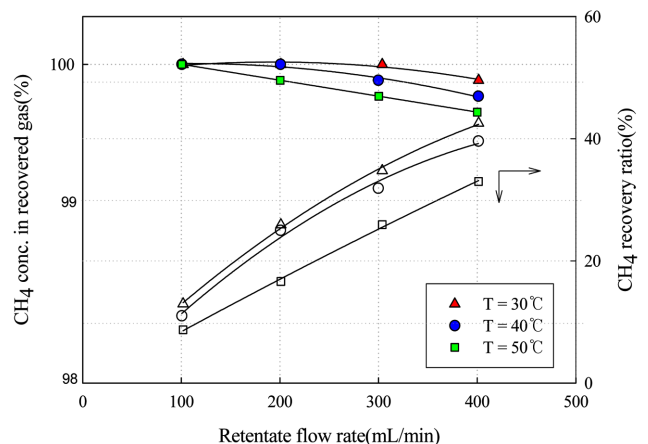


Fig. 7. Effects of temperature and retentate flow rate on CH<sub>4</sub> purity and recovery ratio in recovered gas.

화수소의 제거효율은 retentate 유량이 증가함에 따라 30 °C일 때 99.4%~96.6%로 감소하였고, 40 °C와 50 °C는 각각 100%~97.6%, 100%~99.6%로 감소하는 것으로 나타났다. 이산화탄소의 제거 효율은 온도가 증가함에 따라 모두 98% 이상의 제거 효율을 나타내었다. 혼합기체 분리실험 오차는 10% 내외로 나타났다.

Fig. 7은 동일한 조건에서 측정된 메탄 농도와 회수율을 보여준다. 메탄 농도는 온도 변화에 따라 거의 변화가 없게 나타났으나 메탄의 회수율은 retentate에서 회수된 가스 중에 유량이 400 ml/min일 때 30 °C에서는 58%, 50 °C에서는 70%로 1.2배 증가된 것으로 나타났다. 이러한 실험온도의 증가는 일반적인 기체분리막에 있어서 용해도의 감소와 기체 확산도의 증가를 가져오는 결과를 나타낸다[18]. 앞선 단일기체 투과실험에서 온도 증가에 따라 이산화탄소의 투과도는 증가하나 메탄의 투과도는 소폭 증가하여 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 선택도가 증가하는 결과를 나타내었다. 즉, 고분자 사슬의 제한적 운동성이 온도 증가에 따라 증가하여 이로 인한 자유부피는 증가하고 선택도는 감소함을 알 수 있었다[16-19].

이러한 retentate의 변화에 따른 stage cut의 변화를 Fig. 8에 나타



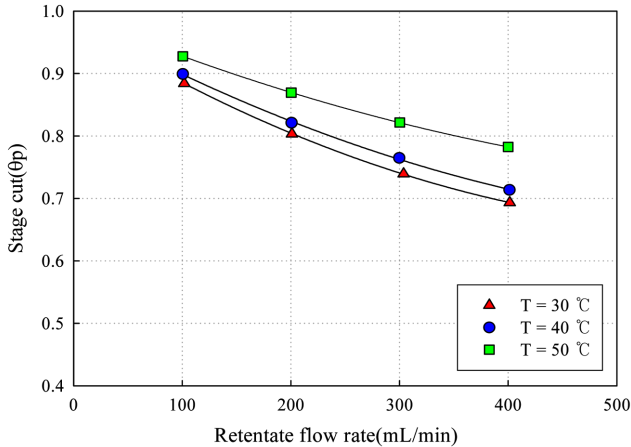


Fig. 8. Effects of temperature and retentate flow rate on stage cut.

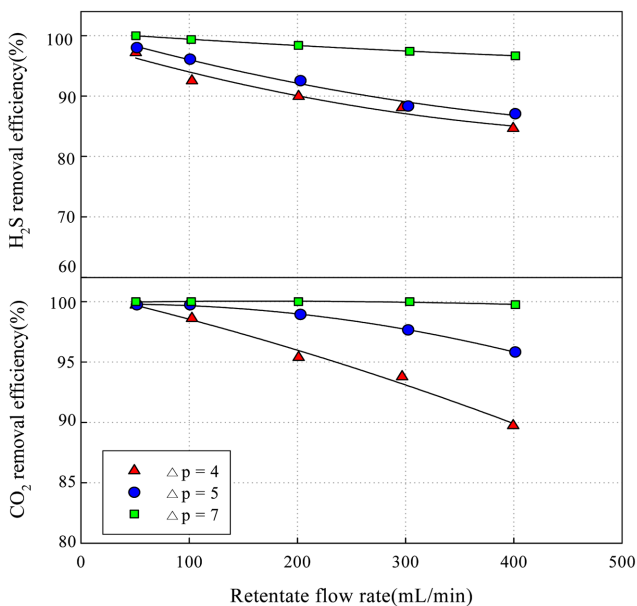


Fig. 9. Effects of pressure and retentate flow rate on  $H_2S$  and  $CO_2$  removal efficiency.

내었다. 동일한 온도에서 retentate 유량 증가에 따라 stage cut은 급격히 감소되고 일정한 retentate 유량에서 온도 증가에 따라 stage cut은 3~10% 증가되었다.

Fig. 9에서 11은 모듈을 이용하여 압력 및 retentate 유량 변화에 따른 이산화탄소와 황화수소의 제거효율과 메탄 농도 및 회수율, stage cut을 나타낸 것이다. 혼합가스 분리는 30 °C도에서 4~7 kg/cm<sup>2</sup>로 압력을 변화시키면서 실험하였으며 Fig. 9에서 황화수소 및 이산화탄소의 제거효율은 압력이 증가함에 따라 retentate 유량이 400 ml/min일 때 각각 84.6~96.6%, 89.7~99.8%로 증가한 것으로 나타났다. retentate 유량이 감소할수록 막 내부에서 기체의 체류시간이 증가하여 많은 양의 황화수소와 이산화탄소가 투과부로 투과되어 제거효율이 높게 나타났다. Fig. 10은 압력 증가와 retentate 유량 감소에 따라 retentate에서 메탄 농도는 증가하여 압력이 7 kg/cm<sup>2</sup>에서 retentate 유량이 400 ml/min으로 조절하였을 때, 최고 100%의 메탄 농도를 나타낸다. 압력이 증가할수록 투과부로 투과되는 메탄의 양이 증가하여 retentate에서 메탄 회수율도 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 혼합기체의 비이상성 및 이산화탄소의 응축

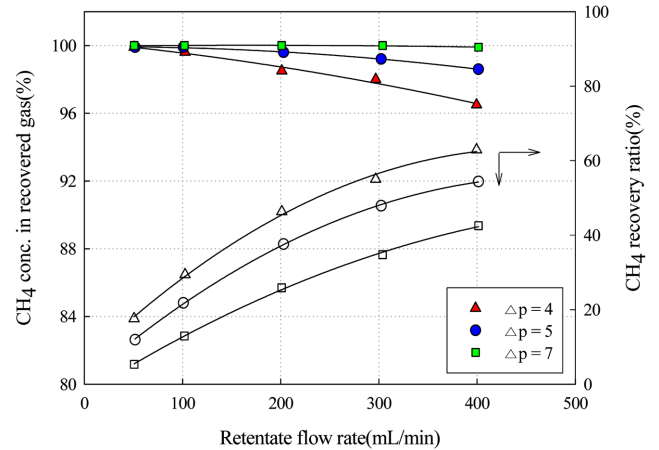


Fig. 10. Effects of pressure and retentate flow rate on  $CH_4$  concentration and recovery loss.

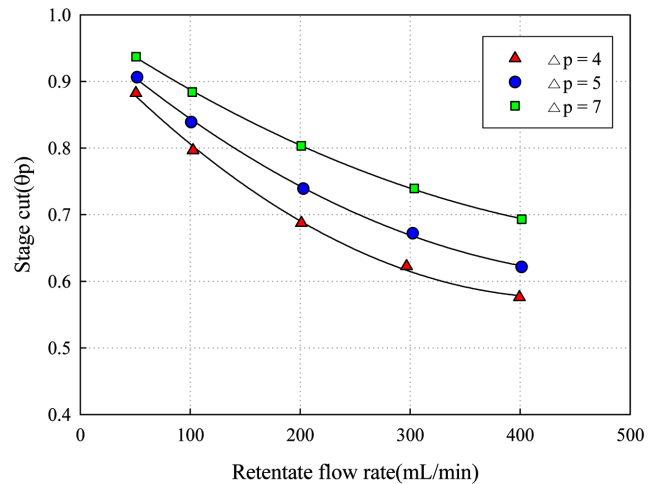


Fig. 11. Effects of pressure and retentate flow rate on stage cut.

성(condensable) 특성으로 말미암아 압력이 증가함에 따라 용이하게 수축된 이산화탄소가 메탄의 수축을 증가시켜 고분자 내의 수축 특성이 증가하는 경향을 나타낸 것이다[16-18].

Fig. 11은 압력변화에 따른 stage cut을 나타낸 것으로 일정압력인 4 kg/cm<sup>2</sup> 일 경우 투과되는 유량에 변화가 거의 없으므로 stage cut은 감소하는 경향을 나타내었다. 막에서의 투과 플러스는 투과 추진력(driving force)인 P의 크기에 따라 비례적으로 증가하며 stage cut 증가에 따라 증가한다[18]. 따라서 retentate에서 낮은 투과추진력을 갖는 기체인 메탄이 농축되어 retentate에서 메탄 회수율이 감소하게 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 막분리 공정을 이용하여 바이오가스 중 메탄 회수에 관한 연구를 실시하였으며, 폴리이미드를 이용하여 중공사막을 제조하고 제조된 중공사막으로 모듈을 제조하였다. 이 모듈을 이용하여 온도에 따른 단일기체 투과 특성 및 삼성분계 가스인 메탄, 이산화탄소, 황화수소를 분리하고자 하였다.

(1) SEM을 통한 제조된 막의 구조를 분석한 결과 막의 내부는 망상구조를 보였으며 막의 내부에서 외부로 갈수록 치밀한 구조를 갖

는 비대칭 막이 제조되었음을 확인하였다.

(2) 압력과 온도변화에 따른 메탄 및 이산화탄소의 단일기체 투과를 통해 온도 증가에 따른 용해도의 감소 효과보다는 확산계수의 증가가 커서 투과속도가 증가하였으며 온도 증가는 이산화탄소보다는 메탄 투과도를 증가시켰다.

(3) 혼합기체 실험의 경우 압력 및 온도가 증가할수록 황화수소와 이산화탄소의 제거효율이 증가하였으며 retentate에서 메탄 농도도 증가한 것으로 나타났다. 이를 통해 실험 압력 및 온도를 증가시킴에 따라 황화수소 및 이산화탄소의 선택적 투과가 이루어져 혼합기체 분리에 유리한 조건임을 확인하였다. 반면에 메탄의 회수율은 압력 및 온도가 증가할 경우 모두 증가하는 경향을 나타내었다.

## 참고문헌

- Shin, S. B., Gaur, A., Song, H. J. and Park, J. W., "CO<sub>2</sub> Emission Reduction Potential of Gas Engine and Fuel Cell in Electricity Generation Using Anaerobic Digestion Gas," *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **26**(1), 1-10(2009).
- 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 Soc. Env. Eng.*, **29**(8), 915-921(2007).
- Ahn, J. S. and Lee, S. M., "A Study on the Separation Characteristics of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> Mixed Gas by Polyimide Hollow Fiber Membrane," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(6), 675-682(1996).
- Hao, J. and Rice, P. A., "Upgrading Low-quality Natural Gas with H<sub>2</sub>S-and CO<sub>2</sub>-Selective Polymer Membranes. Part II. Process Design, Economics, and Sensitivity Study of Membrane Stages with Recycle Streams," *J. Membr. Sci.*, **320**, 108-122(2008).
- Zhang, Y., Musselman, I. H., Ferraris, J. P. and Balkus, Jr. K. J., "Gas Permeability Properties of Matrimid Membranes Containing the Metal-organic Framework Cu-BPY-HFS," *J. Membr. Sci.*, **313**, 170-181(2008).
- Sridhar, S., Veerapur, R. S., Patil, M. B., Gudasi, K. B. and Aminabhavi, T. M., "Matrimid Polyimide Membranes for the Separation of Carbon Dioxide from Methane," *J. Applied Polymer Science*, **106**(3), 1585-1594(2007).
- Zhao, H. Y., Cao, Y. M., Ding, X. L., Zhou, M. Q., Liu, J. H. and Yuan, Q., "Poly(ethylene oxide) Induced Cross-linking Modification of Matrimid Membranes for Selective Separation of CO<sub>2</sub>," *J. Membr. Sci.*, **320**, 179-184(2008).
- Cecopieri-Gomez, M. L., Palacios-Alquisira, J. and Dominguez, J. M., "On the Limits Gas Separation in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Binary Mixture Using Polyimide Membranes," *J. Membr. Sci.*, **293**, 53-65(2007).
- Wallace, D. W., 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).
- Kim, D. H., An, Y. M., Jo, H. D., Park, J. S. and Lee, H. K., "Studies on the N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> Permeation Behavior Using the Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes," *J. Memb. Soc. Korea.*, **19**(3), 244-251(2009).
- 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 SO<sub>2</sub> from Flue Gas Using PVDF Hollow Fiber Membranes in a Gas-liquid Contactor," *J. Membr. Sci.*, **319**, 29-37(2008).
- Park, B. R., Rhim, J. W., Lee, S. Y., Hwang, T. S. and Lee, H. K., "Membrane Surface Modification through Direct Fluorination for Gas-Liquid Contactor," *J. Memb. Soc. Korea.*, **17**(4), 345-351(2007).
- Kim, J. H., Sohn, W. I., Choi, S. H. and Lee, S. B., "Preparation of Asymmetric Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes for Flue Gas Separation," *J. Memb. Soc. Korea.*, **15**(2), 147-156(2005).
- Mohammadi, T., Moghadam, M. T., Saeidi, M. and Mahdyaifar, M., "Acid Gas Permeation Through Poly(Ester Urethane Urea) Membrane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7361-7367(2008).
- An, Y. M., Kim, D. H., Jo, H. D., Seo, Y. S., Park, Y. S., Lee, H. K., "The Permeation Behaviors of H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> Using Polyimide Hollow Fiber Membrane," *J. Memb. Soc. Korea.*, **19**(4), 261-267(2009).
- W. S. Winston Ho and Sirkar, K. K., *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York(1992).
- Xiao, Y., Low, B. T., Hosseini, S. S., Chung, T. S. and Paul, D. R., "The Strategies of Molecular Architecture and Modification of Polyimide-based Membranes for CO<sub>2</sub> Removal from Natural gas-A Review," *Peog. Polym. Sci.*, **34**, 561-580(2009).
- Kim, D. H., Kim, G. L., Jo, H. D., Park, J. S., Lee, H. K., "Study on the Separation of N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> Mixture Gas Using Polyimide Hollow Fiber Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5), 660-667(2010).