

## 이산화탄소/수소 분리용 중공사형 기체분리막의 제조 및 특성

고형철<sup>†</sup> · 전미진 · 정상철 · 전용우

한국산업기술시험원 환경기술본부 탄소중립대응센터

(2023년 7월 3일 접수, 2023년 8월 28일 수정, 2023년 8월 28일 채택)

### Preparation and Properties of Hollow Fiber Membrane for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Separation

Hyung Chul Koh<sup>†</sup>, Mi-jin Jeon, Sang-Chul Jung, and Yong-Woo Jeon

Carbon Neutral Maneuver Center, Environmental Technology Division, Korea Testing Laboratory, Seoul 08339, Korea

(Received July 3, 2023, Revised August 28, 2023, Accepted August 28, 2023)

**요약:** 본 연구에서는 중공사형 지지체막을 폴리술폰(polysulfone, PSf) 고분자를 이용하여 비용매 상분리법(non solvent induced phase separation, NIPS)에 의해 제조하였다. 제조된 중공사 지지체막을 PDMS와 Pebax를 코팅하여 중공사형 복합막을 제조하고 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 그리고 N<sub>2</sub>에 대한 순수 투과도(permeance)와 선택도를 측정하였다. 제조된 복합막 모듈 중에서 선택도(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)가 가장 높은 모듈을 선정하여 모사가스를 사용하여 스테이지컷(stage cut, SC)의 변화에 따라 분리성능을 측정하였다. 이때 사용된 모사가스는 PSA에서 버려지는 off gas의 농도인 CO<sub>2</sub> 70% : H<sub>2</sub> 30%인 것을 사용하였다. 1단 실험에서는 H<sub>2</sub> 농도 약 60%, H<sub>2</sub> 회수율 12%의 값을 얻을 수 있었다. 낮은 H<sub>2</sub> 농도와 회수율을 극복하기 위해 2단 직렬 테스트를 수행하였으며, 이를 통해 H<sub>2</sub> 농도 약 70%, H<sub>2</sub> 회수율 70%를 달성할 수 있었으며, 이를 통해 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 분리에 대하여 분리 공정 구성을 도출할 수 있었다.

**Abstract:** In this study, a hollow fiber support membrane was prepared by a non-solvent induced phase separation (NIPS) method using a polysulfone (PSf). The prepared hollow fiber support membrane was coated with PDMS and Pebax to prepare a hollow fiber composite membrane. The prepared composite membrane was measured for permeance and selectivity for pure CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. Gas separation performance of the module having the highest selectivity (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) among the prepared composite membrane modules was measured according to the change in stage cut using simulated gas. The composition of the simulated gas used at this time was 70% CO<sub>2</sub> and 30% H<sub>2</sub>. In the 1 stage experiment, it was possible to obtain values of about 60% of H<sub>2</sub> concentration and 12% of H<sub>2</sub> recovery. In order to overcome the low H<sub>2</sub> concentration and recovery, 2 stage serial test was performed, and through this, it was possible to achieve 70% H<sub>2</sub> concentration and 70% recovery. Through this, it was possible to derive a separation process configuration for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation.

**Keywords:** hollow fiber support membrane, permeance, selectivity, carbon dioxide, hydrogen

#### 1. 서론

에너지 부족과 지구 온난화는 오늘날 변화하는 세계의 맥락에서 시급한 문제이다. 화석 연료에 대한 의존도가 높아짐에 따라 석탄 화력 발전소의 사용이 증가함에 따라 엄청난 양의 이산화탄소가 대기 중으로 방출되며 지구 온난화를 초래한다[1]. 온실 가스 효과를 늦추

고 전 세계의 에너지 지속 가능성을 보장하기 위해서는 화석연료에 대한 세계의 의존도를 풍력, 태양 에너지, 수력 및 지열 에너지와 같은 재생 가능한 에너지원으로 전환하는 것이 중요하다[2]. 그러나 현재 재생 가능한 에너지원에서 공급되는 에너지는 전 세계 에너지 수요를 충족시키기에 충분하지 않으며 대기 중으로 배출되는 CO<sub>2</sub>를 줄이기 위해서는 다른 청정 에너지를 사용해야 한다[3]. 수소는 연소 시 물을 생성하는 청정 에너지

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [hckoh@ktl.re.kr](mailto:hckoh@ktl.re.kr); <http://orcid.org/0009-0008-9402-0833>)

지원이기 때문에 좋은 후보이다[4,5].

수소는 주로 증기개질(steam reforming) 또는 가스화(gasification)를 통해 화석 연료에서 생산되며 부산물로 이산화탄소를 제거해야 한다[6]. 저렴하고 에너지 효율적인 수소/이산화탄소 분리 기술은 고순도 수소 생산과 더불어 이산화탄소를 분리하여 탄소포집, 활용 및 저장(carbon capture, utilization and storage, CCUS)에 기여할 수 있다. 수소/이산화탄소 분리를 위한 기술은 압력 스윙 흡착(PSA)과 극저온 증류는 수소 정제를 위한 가장 일반적인 방법이다[7-9]. 전자는 비교적 고농도의 CO 및 CO<sub>2</sub>를 제거하여 고순도 H<sub>2</sub>를 생성할 수 있는 반면, 후자는 일반적으로 고순도 CO<sub>2</sub> 및 적당히 순수한 H<sub>2</sub> 생산에 사용된다. 그러나 이 두 공정의 주요 단점은 높은 에너지 소비이다. 막 분리 기술은 기존의 정제 방법에 비해 높은 에너지 효율, 작은 설치 공간, 작동의 단순성, 규모 확장의 용이성, 환경 친화성과 같은 많은 이점을 가지고 있다[10]. 그러나 고분자 분리막은 Robeson이 제안한 것에서 알 수 있듯이 투과도와 선택도 간의 역상관 관계(trade-off relationship) 특성을 보여주고 있다[11]. 고분자 막을 통한 기체 분리는 투과도(permeability coefficient)가 확산 계수(diffusivity)와 용해도 계수(solubility)의 곱인 용해-확산 메커니즘에 의해 결정되기 때문에 투과도와 선택도를 모두 향상시키는 것은 상당히 어렵다[11,12].

고분자에는 유리상과 고무상의 두 가지 유형이 있으며, 폴리스ulfon(PSf)[13] 및 셀룰로오스 아세테이트[14-16]와 같은 유리상 고분자는 초기에 산업용 가스 분리에 널리 사용된 반면, 폴리이미드[17-19]는 최근 몇 년 동안 많은 주목을 받고 있다. 유리상 고분자에서 기체 분리는 주로 투과되는 기체의 크기 구별에 의해 달성된다. 따라서 확산 선택도는 전체 막 선택도를 지배한다. 결과적으로, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 분리에서 H<sub>2</sub>는 분자 크기가 작기 때문에 멤브레인을 통해 우선적으로 투과되나 투과된 수소는 사용 전에 에너지 사용이 큰 압축기를 이용하여 재압축되어야 한다는 단점이 있다. 그러나, 유리상 고분자와 달리 고무상 고분자는 일반적으로 부드럽고 유연하며 그들의 가스 분리 특성은 일반적으로 용해도 선택성에 의해 지배된다[19,20]. 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)[21-23], 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)[24-26] 및 이온성 액체[27-28]는 고무상 고분자 멤브레인의 일반적인 재료이며, 다양한 고무상 물질 중에서 PEO는 CO<sub>2</sub>와 호의적으로 상호 작용하는 최고의

화학 그룹으로 확인되었다. 결과적으로 많은 연구 그룹은 CO<sub>2</sub> 분리를 위해 PEO 기반 재료를 사용한다[29,30]. Lin *et al.*은 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 분리를 위한 가교 PEO 멤브레인을 발명했으며[25], 높은 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 용해도 선택성으로 인해 CO<sub>2</sub> 선택성인 멤브레인이 제조된다. CO<sub>2</sub> 선택적인 멤브레인의 주요 이점은 수소 압력이 고압 공급 측에서 일정하게 유지되어 수소 재압축이 필요 없다는 것이다. 많은 고성능 CO<sub>2</sub> 선택성 멤브레인이 PEO 재료를 사용하여 제조되었다[31,32]. 고무 중합체는 높은 CO<sub>2</sub> 제거 능력을 나타내지만 약한 기계적 강도, 쉬운 결정화 및 낮은 열 안정성으로 인해 산업 응용 분야에서 제한적으로 적용된다.

본 연구에서는 혐기성 소화에 의해 제조된 바이오가스를 플라즈마를 이용하여 직접 개질하여 수소를 제조하고, 제조된 수소를 VPSA를 이용하여 고순도 수소(99.995% 이상)를 제조하고, tail gas로 버려지는 수소를 분리막 공정을 이용하여 수소를 VPSA 도입 가스 수준으로 농축하여 수소 회수율을 높이는 것이 목적이다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료 및 시약

중공사 지지체막을 제조하기 위해서 고분자는 Solvay사의 폴리스ulfon(polysulfone, PSf, Udel P3500)을 구매하여 별도의 전처리 없이 사용하였으며, 이를 이용하여 고분자 용액 제조 시 사용된 용매로는 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였고, 비용매로는 이소프로필알코올(isopropyl alcohol, IPA)을 별도의 처리 없이 사용하였다. 중공사의 제조를 위해 보여 용액으로는 초순수를 사용하였으며, 초순수의 탈기를 위해 100°C 이상으로 끓여서 용존되어 있는 기체를 제거한 후 사용하였다.

코팅용액 제조를 위해 PDMS는 Dow coning사의 Sylgard 184를 구매하여 사용하였으며, Pebax NH-1657과 MV-1074는 Archema사로부터 구매하여 사용하였다. 코팅 용액 제조를 위해 사용된 용매인 Hexane, ethanol과 n-butanol (삼전화학)을 별도의 처리 없이 사용하였다.

### 2.2. 중공사 분리막의 제조

#### 2.2.1. 도프용액의 제조

중공사형 지지체막 제조용 도프 용액은 마그네틱 드라이브가 장착된 이중 자켓 반응기를 사용하여 제조하

**Table 1.** Dope Solution and Spinning Condition for Hollow Fiber Support Membranes

Sample	Composition of dope solution			Spinning Condition
	Polymer	NMP	IPA	
S1	21	69	10	DFR : 5.0 cc/min BFR : 2.5 cc/min Airgap : 40 cm Dope temp. : 50°C Bath temp. : 30°C Winder speed and temp. : 40 m/min and room temp.
S2	23	67	10	

였으며, 이것은 외부로부터 반응기 내부를 완전히 밀폐시켜 도프 용액 제조에 사용된 용매들이 휘발되지 못하도록 하였으며 일정온도를 유지시키며 도프 용액을 제조하였다. 반응기의 온도는 circulator를 이용하여 조절하였으며 그 온도는 50°C로 고정하였다.

PSf 도프 용액의 조성은 PSf/NMP/IPA = 21/69/10, 23/67/10로 제조하였다. 도프 용액은 50°C로 24시간 이상 교반시켜 균일하게 제조하였으며, 제조 시 발생한 기포를 제거하기 위하여 도프 용액을 50°C 유지된 도프 용액 저장탱크로 옮겨 12시간 이상 정치하여 탈기를 수행하였다.

#### 2.2.2. 중공사형 지지체막의 제조

중공사형 지지체막은 비용매 상분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS)을 이용하여 제조하였다. 중공사 방사를 위한 시스템은 도프 저장 탱크, 기어 펌프, HPLC 펌프, 방사노즐, 방사조, 권취조로 구성하였다.

2종의 지지체막의 방사조건은 Table 1에 정리하여 나타내었다. 중공사형 지지체막은 앞서 제조된 도프용액을 이용하여 습식방사에 의한 상전이법으로 제조되었으며 각 도프용액에 대하여 에어갭을 40 cm로 조절하며 중공사를 방사하였다. 이 때 도프용액의 속도는 6 cc/min, 보어용액은 2.5 cc/min를 유지하였다. 방사조, 권취조의 온도는 30°C, 상온으로 유지하였으며 권취 속도는 40 m/min로 유지하며 각각 제조되었다.

중공사 방사가 완료된 중공사형 기체분리막은 약 72 시간 동안 수돗물을 이용하여 세척하였고, 용매치환을 위해 끓는 물에서 약 4시간 동안 열처리를 시행하였다. 중공사의 건조는 상온에서 약 2일 동안 건조한 후 24시간 50°C 오븐에서 건조하였다.

#### 2.2.3. 코팅용액의 제조

코팅용액 제조 시 PDMS의 경우는 n-Hexane을 용매로 사용하였으며 5.0 wt%로 상온에서 제조하였다. Pebax NH-1657의 경우 에탄올 : 물(7:3)의 용매에 5.0 wt% 용액을 제조하였으며, 코팅 시에는 2.5 wt%로 희석하여 사용하였다. Pebax MV-1074 코팅용액은 n-butanol을 사용하여 80°C로 유지하면서 제조하였으며 코팅 시에는 2.5 wt%로 희석하여 사용하였다.

#### 2.2.4. 중공사형 지지체막의 코팅

중공사형 지지체막의 코팅은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 롤투롤(roll to roll) 코팅장치를 이용하였다. 롤투롤 코팅 머신을 이용하여 일정한 속도로 지지체막을 풀어주면서 코팅 용액조를 거쳐 건조탑에서 코팅용액이 건조될 수 있도록 하였으며 와인더는 지지체막과 사용되는 코팅용액의 종류에 따라 5~10 m/min로 조절하면서 코팅을 진행하였다. 롤투롤 코팅을 연속적으로 진행하였으며 권취기의 중공사 복합막의 가닥수가 1000가닥이 되면 코팅을 종료하였다. 제조된 복합막을 사용된 지지체막과 코팅물질의 종류에 따라 샘플명을 명명하여 Table 2에 정리하여 나타내었다.

#### 2.2.5. 기체 분리막의 모듈의 제조

중공사형 기체 분리막의 투과도를 측정하기 위해서는 테스트에 적합한 모듈을 제조하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 앞서 코팅이 완료된 중공사형 복합막을 적용하여 유효막면적 1.3 m<sup>2</sup>인 중공사형 기체 분리막 모듈을 제조하였다. 앞서 제조된 중공사형 복합막 4000가닥을 취하여 모듈 하우징 및 포팅 지그에 장착하였으며 한쪽을 먼저 2액형 에폭시를 사용하여 포팅을 진행하였다. 일정속도로 2액형 에폭시를 주입하였으며 에폭시가 경화할 때까지 정치한다. 경화가 완료되면 반대쪽을 2액형 에폭시를 주입한 후 경화시킨다. 양쪽 모두

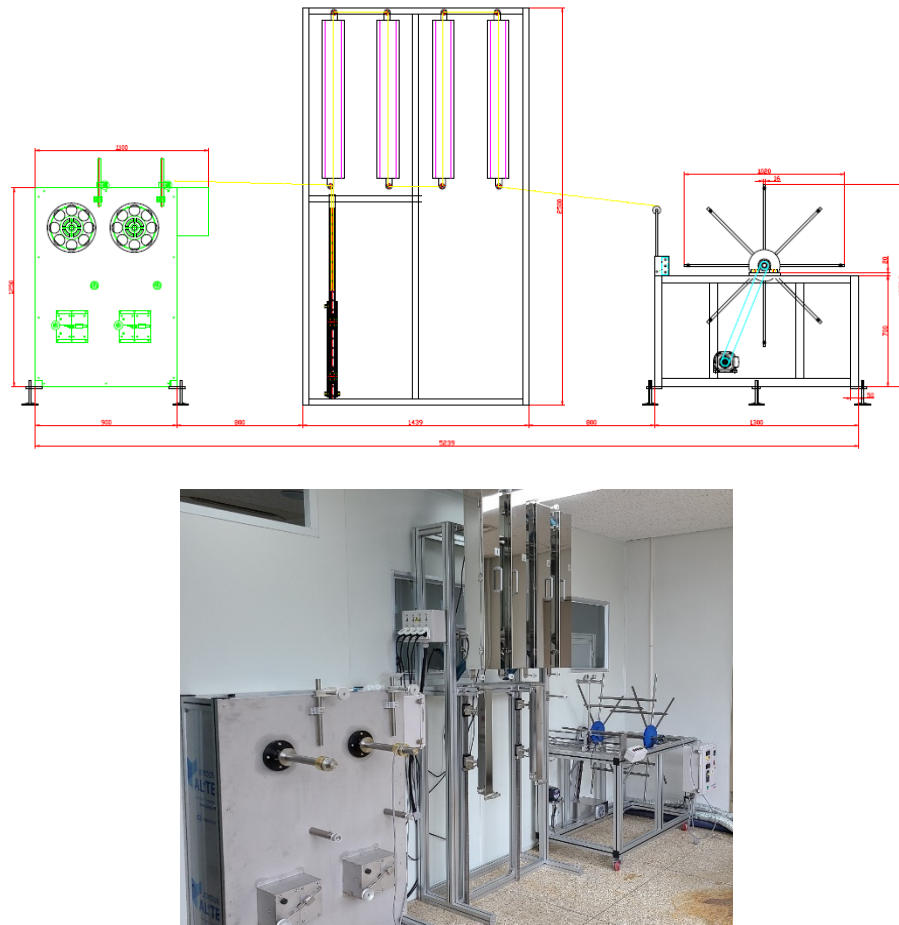


Fig. 1. Roll to roll coating machine.

Table 2. Support Membrane, Materials and Condition of Coating

Name	Support memb.	Coating Mat.	Coating condition
S1-C1	S1	5% PDMS	10 m/min
S2-C2	S2	2.5 wt% Pebax NH-1657	6 m/min
S2-C3	S2	2.5 wt% Pebax MV-1074	6 m/min

경화가 완료되면 커팅을 하여 중공사의 중공을 개방시킨다. 이때 사용된 모듈하우징을 기반으로 모듈의 유효 길이는 약 26 cm이며 막면적은 약 1.3 m<sup>2</sup>이다.

#### 2.2.6. 중공사형 복합막의 순수 기체투과도(permeance) 측정

앞서 제조된 분리막 모듈을 이용하여 순수기체에 대한 기체 투과도를 측정하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 순수 기체 투과도를 측정하였으며, 순수 기체는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 그리고 CO<sub>2</sub>를 측정하였으며 그 투과도는 다음

식에 의해 계산되어진다.

$$\frac{P}{l} = \frac{Q_i}{(\Delta P)A} \quad (1)$$

여기서  $Q_i$ 는 대한 기준 온도와 압력에서 기체  $i$ 에 대한 투과량을 나타내며  $\Delta P$ 는 중공사에 미치는 압력차이를 나타내며,  $A$ 는 유효 막면적을 나타낸다. 투과도는 gas permeation unit (GPU)로 표현하며 그 값은 다음과 같다.

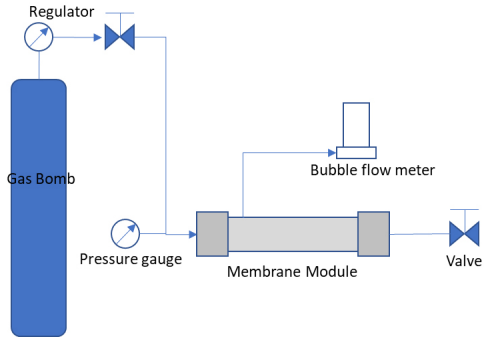


Fig. 2. Permeance test for membrane module of pure gas.

$$GPU = 1 \times 10^{-6} \frac{cm^3(STP)}{cm^2 \text{ sec cm.Hg}} \quad (2)$$

순수기체에 대한 투과선택도는 순수기체(99.99% 이상)의 투과도의 비로 결정되며 다음 식으로 표현된다.

$$\alpha = \frac{(P/l)_i}{(P/l)_j} \quad (3)$$

2.2.7. 모사가스를 이용한 중공사형 복합막 모듈의 분리성능 측정

제조된 중공사형 복합막 모듈의 혼합가스 분리성능을 측정하기 위해 순수가스 투과도 측정결과 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 선택도가 가장 높은 모듈을 선정하여 혼합가스 분리성능을 측정하였다. 스테이지 컷은 feed flux에 대한 permeate flux의 비로 나타내며 다음 식에 의해 결정되어진다.

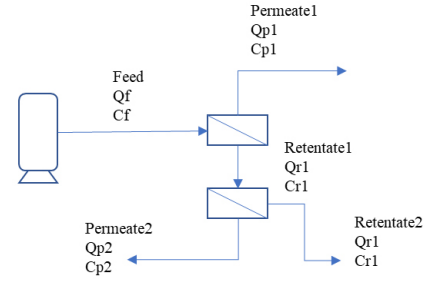


Fig. 3. Flow diagram for 2 stage membrane process.

$$Stage \ cut = \frac{Q_{perm}}{Q_{feed}} = \frac{Q_{perm}}{Q_{perm} + Q_{reten}} \quad (4)$$

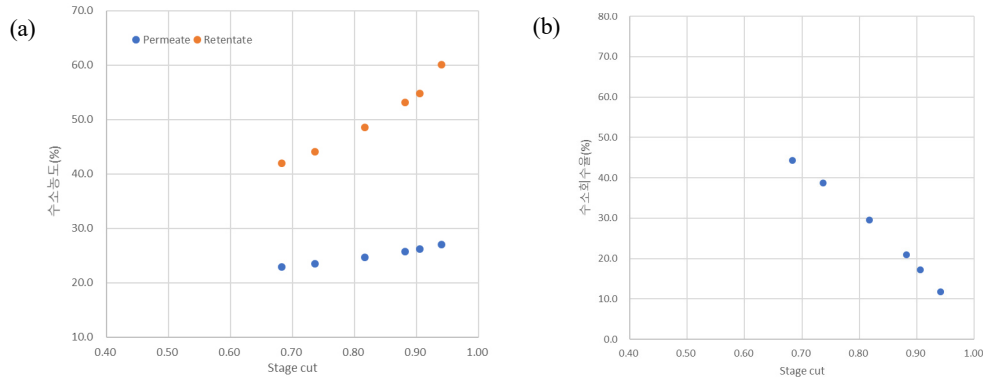
H<sub>2</sub> 회수율은 아래 식을 통해 구할 수 있으며 이 때 전체 수소량은 Q<sub>f</sub>에 수소의 농도 C<sub>f</sub>를 곱하여 구하였고 수소 회수율은 전체 수소량에서 투과부로 버려지는 수소량을 빼서 계산하였다.

$$H_2 \ recovery = \frac{Q_f \times C_f - Q_p \times C_p}{Q_f \times C_f} \quad (5)$$

공동 참여기관으로부터 바이오가스 직접 플라즈마 개질 후 발생하는 가스의 농도를 입수 후 VPSA 전문 업체를 통해 4bed VPSA로 시뮬레이션을 진행하여 분리된 가스의 유량 및 농도를 입수하였다. 입수된 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다.

Table 3. Flux and Conc. of Feed, Product and Tail Gas for VPSA

Item	Contents	Unit	Feed	Product	Tail gas
Flux	H <sub>2</sub>	Nm <sup>3</sup> /hr	83.072	69	14.072
	CO <sub>2</sub>	Nm <sup>3</sup> /hr	32.096	0	32.096
	CO	Nm <sup>3</sup> /hr	0.826	0	0.826
	CH <sub>4</sub>	Nm <sup>3</sup> /hr	1.062	0	1.062
	H <sub>2</sub> O	Nm <sup>3</sup> /hr	0.944	0	0.944
	Total	Nm <sup>3</sup> /hr	118	69	49
Conc.	H <sub>2</sub>	Vol%	70.4	99.999	28.72
	CO <sub>2</sub>	Vol%	27.2	0	65.5
	CO	Vol%	0.7	0	1.69
	CH <sub>4</sub>	Vol%	0.9	0.001	2.17
	H <sub>2</sub> O	Vol%	0.8	0	1.93
	Total	Vol%	100	100	100



**Fig. 4.** Test results of gas separation with simulated gas (a) H<sub>2</sub> conc. in permeate and retentate according to stage cut change. (b) H<sub>2</sub> recovery of retentate according to stage cut change.

수소의 회수율을 높이기 위해 단일 모듈에 대한 분리 성능 측정 후 직렬 2단에 대해서도 분리 성능을 측정하였다. 이 때 사용된 모사가스의 조성은 Table 3에 나타낸 바와 같이 tail gas의 조성과 유사한 70% CO<sub>2</sub>, 30% H<sub>2</sub>를 사용하여 스테이지컷(stage cut, SC)에 따른 분리 성능변화를 측정하였다(Fig. 4).

이때 각 포트에 나오는 유량 및 농도를 버블 플로우 미터와 수소 분석기(Nova prime syngas, MRU, Germany)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 중공사형 복합막의 순수기체 투과도

앞서 제조된 중공사형 복합막의 순수 기체 투과도를 측정하였다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 순수 가스를 이용하여 장착된 레귤레이터를 이용하여 일정압력으로 모듈에 미치는 압력을 조절하고 그 때 투과부 쪽으로 나오는 가스의 유량을 버블 플로우 미터로 측정하였다. 분리막 모듈에 인가하는 압력은 1 bar로 고정하였다. 기체투과도(permeance)를 측정하기 위해 사용된 순수 가스는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 그리고 CO<sub>2</sub> 가스를 사용하였으며 앞서

언급한 조건에서 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 나타낸 바와 같이 코팅물질의 고유한 선택도는 나타나지 않았으며, 이는 제조된 지지체막의 기체 투과 특성이 함께 나타나고 있는 것으로 생각되며 이로 인해 고무상 고분자의 특성인 CO<sub>2</sub> 선택성은 나타나고 있으나, 그 수치는 고유의 고무상 고분자가 가지고 있는 값보다 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택도는 고무상 고분자의 선택도보다 다소 높은 값을 나타내어 지지체막의 선택성이 같이 나타나는 것으로 생각된다. 이는 Park *et al.*[33]이 언급한 바와 같이 TFC 멤브레인(thin film composite membrane)에서 지지체막의 특성이 매우 중요하다는 것을 나타내는 것이다.

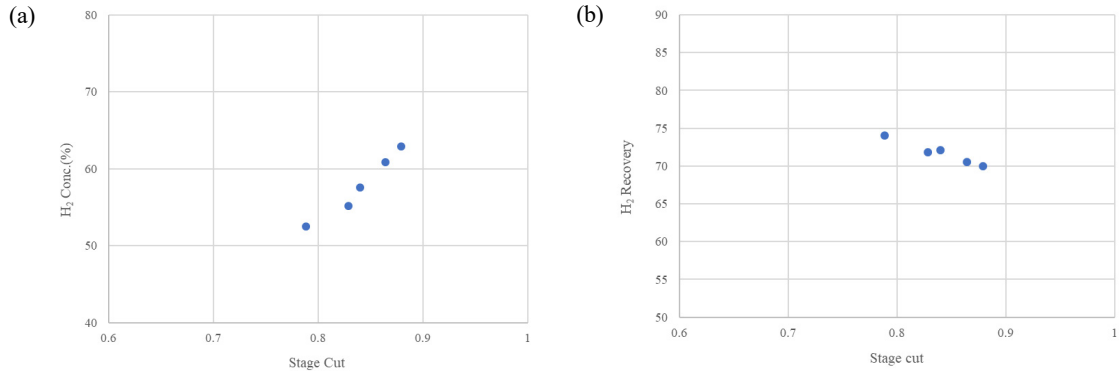
#### 3.2. 모사가스를 이용한 중공사형 복합막 모듈의 기체분리 특성 평가

혼합가스에 대한 기체분리 특성을 평가하기 위하여 기체분리막 모듈을 제조하였다. 제조된 모듈의 제원은 Table 5에 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이 혼합가스의 분리 특성을 평가하기 위한 모사가스의 조성은 70% CO<sub>2</sub>, 30% H<sub>2</sub>인 것을 사용하였으며, 앞서 언급한

**Table 4.** Gas Permeance (GPU) of Various Composite Membrane for Pure Gases

No.	Name	Permeance (GPU)				Selectivity			
		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
1	S1C1	19.14	54.73	117.18	318.98	2.86	16.67	0.37	2.72
2	S2C2	12.51	30.09	75.44	140.04	2.40	11.19	0.54	1.86
3	S2C3	24.62	59.05	77.60	188.03	2.40	7.64	0.41	2.42

GPU : 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup> / cm<sup>2</sup> · sec · cmHg



**Fig. 5.** Test results of 2 stage (module 1+module 2) gas separation with simulated gas (a) H<sub>2</sub> conc. in permeate and retentate according to stage cut change. (b) H<sub>2</sub> recovery of retentate according to stage cut change.

바와 같이 본 연구의 목적인 플라즈마를 이용한 바이오 가스 직접개질을 통해 생산된 H<sub>2</sub>를 압력스윙흡착 (pressure swing adsorption, PSA)을 통해 99.995% 이상 고농도의 수소를 생산하고 탈착되는 tail gas의 수소를 분리막을 통해 회수하여 수소 회수율을 향상시키기 위한 것으로 시뮬레이션 결과를 바탕으로 VPSA tail gas의 가스농도를 결정하였다. 모사가스를 이용하여 분리막의 기체분리 특성을 파악하기 위해 분리막 모듈은 3개를 제조하였으며, 모듈에 대한 특성은 Table 5에 나타내었다. 1 stage 모듈 테스트에는 제조된 분리막 모듈 중 2번을 사용하였으며, 2 stage 모듈 테스트에는 모듈 1 + 2, 3 + 2를 조합하여 사용하였다. 조합을 구성한 이유로는 유효 막면적의 비율을 조정하여 1 stage에서 투과되어 버려지는 H<sub>2</sub>의 양을 줄일 수 있을 것으로 생각하였다.

Fig. 4(a)는 1 stage 결과로 SC 변화에 따라 투과부와 잔류부의 수소농도의 변화를 나타내었다. SC이 상승하게 되면 투과부와 잔류부의 H<sub>2</sub> 농도가 상승하는 것을 볼 수 있으며, 이때 (b)에서와 같이 H<sub>2</sub> 회수율은 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한 SC = 0.94에서 잔류부 (retentate)의 수소농도는 약 60%까지 농축할 수 있었으나 상대적으로 H<sub>2</sub> 회수율은 약 12%의 매우 낮은 값을 나타내었다.

잔류부(retentate)의 수소농도와 수소회수율을 향상시키기 위해 Fig. 3에 나타난 바와 같이 2 stage 직렬로 모듈을 연결하여 모사가스를 이용하여 기체분리 테스트

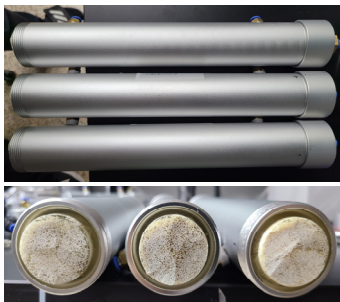
를 진행하였으며 그 결과를 Table 5, 6에 나타내었다.

2 stage 직렬로 연결하여 모사가스를 이용하여 테스트한 결과 중 잔류부 2 (retentate 2)에 대한 수소농도 및 수소 회수율을 Fig. 5, 6에 나타내었다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 1 stage 테스트 결과와 같이 H<sub>2</sub> 농도 (Fig. 5(a))는 stage cut이 상승함에 따라 상승하며, total stage cut 0.88에서는 수소농도 약 63%를 달성할 수 있었다. 수소 회수율(Fig. 5(b))도 1 stage 테스트 결과와 같이 total stage cut이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내나 1 stage 결과와는 다르게 수소 농도 63% 달성 시에 수소 회수율은 약 70%를 나타내어 1 stage보다 2 stage일 때 회수율이 많이 향상되는 것을 알 수 있다.

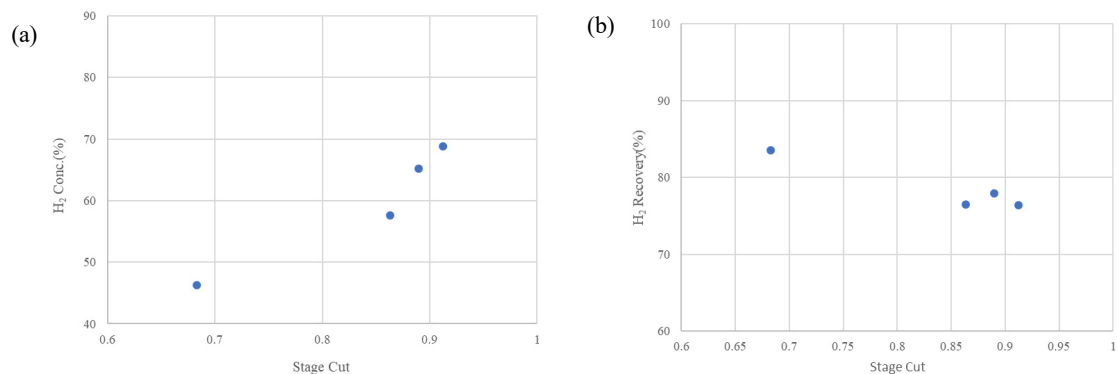
수소 회수 농도를 70% 이상 달성하기 위해 버려지는 기체를 줄이기 위해 1단 막면적 : 2단 막면적 = 0.9 : 1.3으로 제작하여 테스트를 진행하였다. 그 결과를 Table 6 및 Fig. 6에 나타내었다. 먼저 테스트한 2 stage 결과와 비슷한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 1단에서 투과되어 버려지는 off gas의 양을 줄임으로 인해 2단 잔류부(retentate 2)의 농도가 total stage cut 0.91에서 약 69% H<sub>2</sub> 농도 및 76.5% H<sub>2</sub> 회수율을 달성할 수 있었다. H<sub>2</sub> 농도 69%는 바이오가스 직접 개질 후 PSA로 유입되는 H<sub>2</sub> 농도와 비슷하다. 이 결과를 바탕으로 바이오가스 직접 개질 혼합가스의 분리 공정을 도출할 수 있었으며 이를 Fig. 7에 도식화하였다.

**Table 5.** Prepared Modules for Test with Simulated Gas

Module No.	Housing size (mm)	Spec. of HF	Effective Length (mm)	Surface Area (m <sup>2</sup> )
1	50 × 320	S1C1	260	1.30
2	50 × 320	S1C1	260	1.30
3	50 × 320	S1C1	260	0.98


**Table 6.** The Test Results of 2 Stage with Simulated Gas (module 1 + module 2)

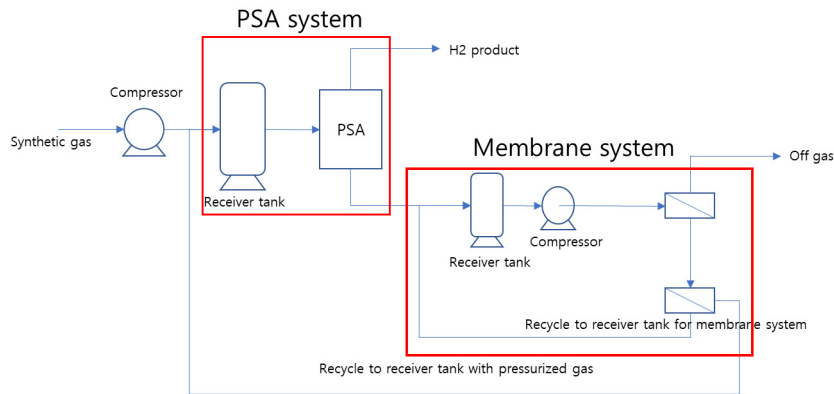
	Test No.	Unit	1	2	3	4	5	
			2	2	2	2	2	
Feed	Flux (Qf1)	L/min	59.10	60.13	56.43	54.37	53.57	
	Conc. (Cf)		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
Stage 1	Permeate	Flux (Qp1)	L/min	25.90	24.94	24.97	25.08	25.08
		Conc. (Cp1)		0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
	Retentate	Qr1	L/min	33.20	35.19	31.46	29.29	28.49
		Cr1		0.38	0.38	0.39	0.39	0.39
Stage 2	Permeate	Qp2	L/min	23.07	22.47	22.41	21.90	22.01
		Cp2		0.29	0.28	0.30	0.31	0.31
	Retentate	Qr2	L/min	10.13	12.72	9.05	7.39	6.48
		Cr2		0.55	0.53	0.58	0.61	0.63
H <sub>2</sub> recovery		%	71.81	74.04	72.06	70.55	69.98	
Stage cut (SC)	Stage 1		0.438	0.415	0.443	0.461	0.468	
	Stage 2		0.695	0.639	0.712	0.748	0.772	

**Fig. 6.** Test results of 2 stage (module 3 + module 2) gas separation with simulated gas (a) H<sub>2</sub> conc. in permeate and retentate according to stage cut change. (b) H<sub>2</sub> recovery of retentate according to stage cut change.



**Table 7.** The Test Results of 2 Stage with Simulated Gas (module 3 + module 2)

		No	Unit	1	2	3	4
		Press.	bar	2	2.6	2.7	2.7
Feed	Flux (Qf1)		L/min	43.40	73.49	57.05	55.06
	Conc. (Cf)			0.30	0.30	0.30	0.30
Stage 1	Permeate	Flux (Qp1)	L/min	15.36	19.60	20.63	20.53
		Conc. (Cp1)		0.20	0.19	0.18	0.19
	Retentate	Qr1	L/min	28.04	53.89	36.42	34.53
		Cr1		0.36	0.34	0.37	0.37
Stage 2	Permeate	Qp2	L/min	22.10	30.59	30.12	29.71
		Cp2		0.28	0.23	0.29	0.30
	Retentate	Qr2	L/min	5.94	23.30	6.30	4.82
		Cr2		0.58	0.46	0.65	0.69
H <sub>2</sub> recovery			%	76.51	83.54	77.95	76.37
Stage cut (SC)	Stage 1			0.354	0.267	0.362	0.373
	Stage 2			0.788	0.568	0.827	0.861



**Fig. 7.** Flow diagram for PSA-membrane hybrid system derived from this study.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리술폰(polysulfone, PSf)을 사용하여 중공사형 지지체막(support membrane)을 비용매 상 분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS)을 통해 제조하였으며, PDMS, Pebax NH-1657, Pebax MV-1074 3종의 코팅용액을 제조하여 롤투롤 코팅머신(roll to roll coating machine)을 사용하여 중공사형 복합막을 제조하였다. 제조된 중공사형 복합막의 순수가스에 대한 투과도(permeance)를 측정 후 선택도를 계산하였다. 제조된 모듈을 이용하여 모사가스를 이용하여 혼합가스에 대한 기체분리 특성을 파악하였다. 1

stage 결과 수소의 회수율이 매우 낮아 2 stage 공정을 도입하여 분리 특성을 파악하였고, 이 결과를 토대로 PSA-분리막 hybrid 공정을 도출할 수 있었다.

1) NIPS에 의해 중공사형 지지체막을 제조하였으며, 제조된 지지체막을 롤투롤 코팅머신을 통해 3종의 코팅 물질이 코팅된 중공사형 복합막을 제조하였다.

2) 제조된 중공사형 복합막의 순수기체투과도를 측정 한 결과 CO<sub>2</sub> 투과도는 319 GPU, H<sub>2</sub> 투과도 118 GPU 를 나타내었으며, 선택도(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) = 2.7을 나타내었다. 이는 코팅물질의 고유한 기체투과 특성이 발현되지 않고 있으며, 이에 대한 원인으로서는 지지체로 사용한 폴리술폰의 특성이 나타나는 것으로 생각되며, 고무상 고

분자의 기체투과 특성과 유리상 고분자의 기체투과 특성이 동시에 나타나는 결과로 생각되어지며, 이를 통하여 투과 저항이 없고, 소재 고유의 선택도를 나타내지 않는 고투과량의 지지체막 제조가 복합막에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.

3) 제조된 모듈 중 선택도(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) = 2.7인 모듈을 3개 제조하였으며 유효 막면적을 다르게 제조하였다.

4) 제조된 모듈을 사용하여 모사가스 테스트를 진행하였으며 1 stage 테스트 결과 H<sub>2</sub> 농도와 회수율이 60%, 12%로 상대적으로 낮은 값을 보이는 것을 확인하고 이를 향상시키기 위해 2 stage 공정을 도입하였다.

2) 2 stage 테스트 결과 stage cut이 상승함에 따라 H<sub>2</sub> 농도가 향상되는 것을 확인하였으며, 반대로 H<sub>2</sub> 회수율은 감소되는 것을 알 수 있었다. H<sub>2</sub> 농도, 회수율 향상을 위해 1단, 2단의 유효막면적 비율 = 0.98 : 1.3으로 조정하여 맴브레인을 통한 off gas의 양을 조절하여 H<sub>2</sub> 농도 69%, 회수율 76%를 달성할 수 있었으며, 이를 통하여 PSA-분리막 hybrid system (Fig. 7)의 공정을 도출할 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2023년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국 에너지 기술 평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 : 20213030040070)

이 논문은 2023년도 정부(환경부)의 재원으로 한국환경산업기술원의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 : RE202106004)

## Reference

1. A. A. Bazmi and G. Zahedi, "Sustainable energy systems: role of optimization modeling techniques in power generation and supply—A review", *Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 3480-3500 (2011).
2. N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review", *Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 1513-1524 (2011).
3. P. Moriarty and D. Honnery, "What is the global potential for renewable energy?" *Renew. Sust. Energy Rev.*, **16**, 244-252 (2012).
4. L. Shao, B. T. Low, T. S. Chuang, and A. R. Greenberg, "Polymeric membranes for the hydrogen economy: contemporary approaches and prospects for the future", *J. Membr. Sci.*, **327**, 18-31 (2009).
5. B. Barnali, C. Narayan, and N. Swati, "Production of hydrogen by steam reforming of methane over alumina supported nano-NiO/SiO<sub>2</sub> catalyst", *Cat. Today* **207**, 28-35 (2013).
6. A. Boyano, A. M. Marigorta, T. Morosuk, and G. Tsatsaronis, "Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production", *Energy*, **36**, 2202-2214 (2011).
7. H. W. Kwon, K. S. Im, J. H. Kim, S. H. Kim, D. H. Kim, and S. Y. Nam, "Preparation and gas permeation characteristics of polyetherimide hollow fiber membrane for the application of hydrogen separation", *Membr. J.*, **31**, 456 (2021).
8. S. Sircar and T. C. Golden, "Purification of hydrogen by pressure swing adsorption", *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 667 (2000).
9. W. Liemberger, M. Groß, M. Miltner, and M. Harasek, "Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas", *J. Clean. Prod.*, **167**, 896 (2017).
10. N. Peng, N. Widjojo, P. Sukitpaneinit, M. M. Teoh, G. G. Lipscomb, and T. S. Chung, "Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future", *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1401-1424 (2012).
11. D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, and D. R. Paul, "Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review", *Polymer*, **54**, 4729-4761 (2013).
12. B. D. Freeman, "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes", *Macromolecules*, **32**, 375 (1999).
13. A. J. Erb and D. R. Paul, "Gas sorption and transport in polysulfone", *J. Membr. Sci.*, **8**, 11 (1981).

14. C. Y. Pan, "Gas separation by high-flux, asymmetric hollow fiber membranes", *AIChE*, **32**, 2020 (1986).
15. Y. C. Xiao, B. T. Low, S. S. Hosseini, T. S. Chung, and D. R. Paul, "The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO<sub>2</sub> removal from natural gas—A review", *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 561 (2009).
16. R. W. Baker, "Future directions of membrane gas separation technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002).
17. Y. C. Xiao and T. S. Chung, "Grafting thermally labile molecules on cross-linkable polyimide to design membrane materials for natural gas purification and CO<sub>2</sub> capture", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 201 (2011).
18. W. Qiu, L. Xu, C. C. Chen, D. R. Paul, and W. J. Koros, "Gas separation performance of 6 FDA-based polyimides with different chemical structures", *Polymer*, **54**, 6226 (2013).
19. S. R. Reijerkerk, R. Kprdama, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "Highly hydrophilic, rubbery membranes for CO<sub>2</sub> capture and dehydration", *Int. J. Greenh. Gas. Con.*, **5**, 26 (2011).
20. J. Xia, S. Liu, and T. S. Chung, "Effect of end groups and grafting on the CO<sub>2</sub> separation performance of poly(ethylene glycol) based membranes", *Macromolecules*, **44**, 7727 (2011).
21. S. J. Kim, C. S. Lee, H. C. Koh, S. Y. Ha, S. Y. Nam, J. W. Rhim, and W. M. Choi, "Solvent resistance and gas permeation property of PEI-PDMS hollow fiber composite membrane for separation and recovery of VOCs", *Membr. J.*, **22**, 1 (2012).
22. F. Wu, L. Li, Z. Xu, S. Tan, and Z. Zhang, "Transport study of pure and mixed gases through PDMS membrane", *Chem. Eng. J.*, **117**, 51 (2006).
23. T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane)", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 415 (2000).
24. H. Lin, E. V. Wagner, B. D. Freeman, L. G. Toy, and G. P. Gupta, "Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes", *Science*, **311**, 639 (2006).
25. H. Lin and B. D. Freeman, "Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide)", *J. Membr. Sci.*, **239**, 105 (2004).
26. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K. V. Peinemann, "PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO<sub>2</sub> separation", *J. Membr. Sci.*, **307**, 88 (2008).
27. T. K. Carlisle, G. D. Nicodemus, D. L. Gin, and R. D. Noble, "CO<sub>2</sub>/light gas separation performance of cross-linked poly(vinylimidazolium) gel membrane as a function of ionic liquid loading and cross-linker content", *J. Membr. Sci.*, **397**, 24 (2012).
28. R. D. Noble and D. L. Gin, "Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes", *J. Membr. Sci.*, **369**, 1 (2011).
29. H. Lin and B. D. Freeman, "Material selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures", *J. Mol. Struct.*, **739**, 57 (2005).
30. S. L. Liu, L. Shao, M. L. Chua, C. H. Lau, H. Wang, and S. Quan, "Recent progress in the design of advanced PEO-containing membranes for CO<sub>2</sub> removal", *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1089 (2013).
31. S. R. Reijerkerk, M. H. Knoef, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): Combining their advantages into efficient CO<sub>2</sub> gas separation membranes", *J. Membr. Sci.*, **352**, 126 (2010).
32. W. Yave, A. Car, and K. V. Peinemann, "Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation", *J. Membr. Sci.*, **350**, 124 (2010).
33. H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson, M. Elimelech, and B. D. Freeman, "Maximizing the right stuff : The trade-off between membrane permeability and selectivity", *Science*, **356**, 1137 (2017).