연속공정에서 고체흡수제의 입자분석을 통한 재생반응기 주입 수분량에 따른 CO₂ 회수효율 영향 분석

이도영* · 김기찬** · 박영철** · 한문희*,† · 이창근**

*충남대학교 녹색에너지기술 전문대학원 · 녹색에너지기술학과
305-764, 대전광역시 유성구 궁동 220
**한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343, 대전광역시 유성구 가정로 152
(2012년 2월 13일 접수, 2012년 3월 16일 채택)

Analysis of CO₂ Capture Efficiency in Relation to the Inlet Moisture Content of the Regenerator in the Continuous Process by using Sorbent Analysis

Do-Young Lee*, Ki-Chan Kim**, Young Cheol Park**, Moon-Hee Han*,† and Chang-Keun Yi**

*Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, 220 Gung-dong, yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 13 February 2012; accepted 16 March 2012)

요 약

본 연구에서는 두 개의 기포유동층반응기로 구성된 연속공정에서 고체 흡수제의 입자분석을 이용하여 재생반응기 유동화 기체로 사용된 수분 주입량에 따른 H₂O 전처리 효과에 대해 규명하였다. 또한 재생반응기의 고체 배출 구조를 underflow 형태에서 overflow 형태로 수정하여 CO₂ 회수효율을 비교 분석하였다. 재생반응기의 유동화 기체로 사용된 수분의 주입량에 따른 고체흡수제의 전처리 효과를 알아보기 위하여 각각의 조업변수에서 포집된 고체입자를 XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), TGA 분석을 수행하였다. XRD 분석을 이용한 결과 재생반응기의 유동화 기체로 주입된 수분에 의해 K₂CO₃·1.5H₂O의 입자구조가 형성됨을 확인하였으며 TGA 분석에서는 재생반응기로 주입된 수분량에 따라 K₂CO₃·1.5H₂O의 입자구조가 증가하는 경향성을 나타냈다. 재생반응기 내부에서 형성된 K₂CO₃·1.5H₂O의 입자구조는 흡수반응 시 CO₂와의 반응성을 증가시켜 CO₂ 회수효율이 향상되는 전처리 효과를 나타내었다. 또한 재생반응기 고체 배출 구조를 underflow 형태에서 overflow 형태로 수정하여 CO₂ 회수효율을 비교 분석한 결과 약 3~8% 증가함을 확인하였다.

Abstract – In this study, CO₂ capture efficiency in relation to the inlet moisture content of the regenerator was investigated using potassium-based sorbents in the continuous process composed of two bubbling fluidized-bed reactors, where solid outlet configuration in the regenerator was converted from underflow to overflow. XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope) and TGA were performed to find out the effect of water pre-treatment according to inlet moisture content in the regenerator. The K₂CO₃·1.5H₂O structure of solid sorbents has been increased as inlet moisture content of the regenerator increased. As a result, the CO₂ capture efficiency increased as the K₂CO₃·1.5H₂O structure of solid sorbents increased since the reactivity of the sorbents has been improved by that structure generated by the water pre-treatment. And CO₂ capture efficiency increased about 3~8% after sorbent outlet configuration of the regenerator was changed underflow to overflow.

Key words: CO₂ Capture, Solid Sorbents, Bubbling Fluidized-bed Reactors, Overflow Standpipe, XRD

1. 서 론

“환경과 성장”이란 새로운 국가비전으로 전 세계는 기후변화에 대비하기 위한 적극적인 방안들을 모색하고 있다. 우리나라는 저탄소

녹색성장(Low Carbon, Green Growth)의 일환으로 온실가스를 감축하기 위한 연구를 활발히 진행하고 있으며 특히 화석연료를 배출하는 대규모 고정배출원에서 CO₂를 감소시키기 위한 노력을 기울이고 있다. 이산화탄소를 감축시키기 위한 방법 중 건식흡수제를 이용한 CO₂ 회수 기술은 폐수가 발생되지 않고 건식흡수제 재생 시 높은 에너지가 필요하지 않기 때문에 경제적이면서 친환경적인 기술로 인식되고 있으며, 이에 대한 연구개발은 앞으로 세계 CO₂ 회수 시장을 선

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mhhan@cnu.ac.kr or ckyi@kier.re.kr

‡이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

점할 수 있는 기술로 전망되어지고 있다[1-4].

고체흡수제를 이용하여 CO₂를 회수하는 공정은 고정층, 이동층, 기포유동층, 고속유동층등으로 분류되며 기체와 고체 간의 충분한 접촉시간과 흡수반응 시 일어나는 발열반응에서의 부분적인 고온을 피하기 위하여 전체적으로 열전달이 잘 이루어져야한다[5]. Kim 등 [6]은 기포유동층이 고속유동층에 비해 고체-기체간의 접촉시간이 상대적으로 긴 것[7]에 착안하여, 흡수반응기와 재생반응기가 동일한 기포유동층 반응기를 이용하여 연속순환 조건에서 다양한 조업변수에 따른 CO₂ 반응특성에 대한 연구를 수행하였다. 연속 순환 공정에서 각 반응기에서의 고체흡수제의 체류시간은 CO₂ 회수효율에 중요한 요소로 작용하며 충분한 체류시간은 고체-기체간의 접촉시간을 증가시켜 각 반응기에서 고체흡수제의 성능을 증가시킨다. 일반적으로 기포유동층 반응기의 경우 고체배출구조형태(underflow, overflow)에 따라 고체입자들의 체류시간과 RTD (Residence Time Distribution)가 달라질 수 있기 때문에 overflow의 형태의 재생반응기의 구조는 기존에 사용되었던 underflow 형태의 재생반응기의 구조와 비교하여 연구될 필요성이 있다.

건식 CO₂ 회수공정은 건식흡수제를 이용하여 흡수반응기에서 CO₂를 흡착하는 흡수반응과 재생반응기에서 CO₂를 탈착하는 재생반응이 연속순환 하는 공정이며 K-계열의 흡수제를 CO₂ 흡수물질로 이용하는 경우, 흡수반응기와 재생반응기에서의 반응식은 아래와 같다[8].

위의 흡수반응식에서 반응물로서 작용하는 CO₂와 H₂O의 이론적인 양론비는 1:1 에서 반응하나 기존의 고정층을 사용한 연구결과들을 살펴볼 때 실제 반응하는 H₂O는 1mole 이상의 양론비를 갖는다. Lee 등[9,10]에 따르면 CO₂와 H₂O의 양론비가 1:1.3 일 때 40 mg CO₂/g sorbent의 낮은 CO₂ 회수효율을 나타냈다고 보고하였다. 이것은 K₂CO₃가 KHCO₃로 완전하게 전환하지 않았음을 의미하며 높은 CO₂ 회수효율을 위해서는 충분한 H₂O가 필요하다는 것을 나타낸다. H₂O의 영향을 알아보기 위하여 XRD (X-ray Diffraction)를 통한 K-계열 고체흡수제의 입자구조 분석을 실시한 결과 K₂CO₃·1.5H₂O 인 새로운 구조가 생성되며 이 구조는 CO₂ 회수 효율의 증가에 중요한 요소로 작용된다고 하였다[9,10]. 흡수반응 실험 전 고체흡수제의 H₂O 전처리 시간과 흡수반응 시 포화수증기 상태로 주입된 H₂O가 증가할수록 CO₂ 회수 효율이 향상되었다는 결과는 이미 Seo 등[11-13]에 의해 규명되었으며 Kim 등[14]의 결과에서는 재생반응기의 유동화 기체를 N₂와 Steam 형태의 H₂O를 사용한 결과 H₂O 함량이 증가할수록 CO₂ 제거율이 증가되었다고 보고하였다.

본 연구에서는 한전전력연구원에서 공급받은 K-계열 건식흡수제를 이용하여 Kim 등[6,14]이 사용한 두 개의 기포유동층 반응기로 구성된 2탑 연속공정에서 재생반응기의 고체배출구조를 overflow 형태로 수정하였으며 재생반응기 유동화 기체로 사용된 수분의 함량에 따른 CO₂ 회수 효율 향상 원인을 알아보기 위하여 XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), TGA 분석을 통해 규명하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 연속순환장치이다. 공정의 주요 구성

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

은 동일한 형태의 기포유동층(높이 3.5 m, 내경 0.11 m)으로 구성된 흡수반응기와 재생반응기, 기체유량을 제어하는 질량유량계(MFC), 흡수반응기 하단과 재생반응기에서 온도를 제어하기 위한 히터, 흡수반응기의 발열반응 제어와 각 반응기에서 배출되는 H₂O 응집을 위한 냉각장치, 기체농도를 분석하는 기체분석기, 재생반응기로 Steam 형태의 수분을 공급하는 Steam 장치로 구성되어 있으며, 흡수반응기 내부에는 고체흡수제를 이송시키는 수송관과 수송관 내부로 고체흡수제를 유입시키는 유입구가 있다. 본 연구에서는 Kim 등 [6,14]이 이용한 underflow 형태의 재생반응기 고체배출구조를 overflow 형태로 변형시켜 실험을 실시하였다. 기존의 underflow 형태에서는 흡수반응기에서 재생반응기로 유입되는 고체유입부분과 underflow 형태의 고체배출구가 근접하여, 재생반응기의 고체체류시간을 확보하기 위하여 고체배출구조를 overflow 형태로 수정하였다. overflow 고체배출구는 48 cm 길이의 stand pipe를 분산판으로부터 수직으로 반응기 내부에 설치하여 고체의 유입부분보다 높게 배출부가 형성되도록 하였다. 실험에서 사용된 기체는 질량유량계(MFC)를 이용하여 정량 공급되었으며, 흡수 반응 시 흡수반응기의 유동화 기체로 CO₂ 10 vol.% 및 N₂와 포화수증기 상태의 H₂O (19.66%)가 사용되었다. 재생 반응 시 재생반응기의 유동화 기체는 N₂ 및 Steam을 이용하였으며 재생반응기로 주입되는 Steam은 오리피스 유량계를 사용하여 각각의 변수조건에 따라 정량적으로 공급하였다. 본 실험에서 사용된 고체흡수제는 Kim[6,14] 등과 동일한 입자로 주 활성물

Table 1. Experimental conditions in the two bubbling-type fluidized-bed reactors

Item	Unit	Carbonator		Regenerator				
		Simulated flue gas		Fluidization gas				
Inlet Gas	vol.%	CO ₂ 10% (Dry basis) H ₂ O 19.66% (N ₂ basis)		Steam	75	50	25	0
Temperature		70			200			
Gas velocity	NL/min	23.2			20			
Pressure	atm			1				
Inventory	kg			10				
Solid circulation rate				10.34 kg/m ² ·s (5.07 g/s)				
Overflow stand pipe	cm				48			

질인 K₂CO₃ 35 wt%와 지지체 65 wt%로 구성되어 있다.

두 개의 기포유동층 반응기조건에서 실험하기 위해서는 기포유동층의 적절한 유속의 선정이 필요하며 본 연구에서의 최소유동화 속도는 Kim 등[6]과 유사한 방법으로 측정이 되었다. 고체순환량은 K-계열의 고체흡수제를 10 kg 충전 후 측정을 하였다. 측정방법은 재생반응기의 차압을 200 mmH₂O로 유지한 상태에서 흡수반응기의 수송관 유속변수에 따라 고체흡수제가 재생반응기로 이송이 되었으며 일정한 시간동안 증가된 재생반응기의 차압을 계산하여 고체순환량을 측정하였다.

연속운전 실험은 흡수반응기는 반응기에 내부에 설치된 수송관을 통하여 고체흡수제가 수송관의 유입구를 통하여 재생반응기로 이송되어지며 차압은 410 mmH₂O로 유지하였으며 재생반응기의 차압은 360 mmH₂O로 일정하게 유지되었다. 재생 반응기 하단에 위치한 slide valve를 100% 열어놓은 상태에서 두 반응기의 차압이 유지되었으며 이 같은 공정상의 변화는 안정적인 연속운전을 가능하게 하였다. 온도는 발열반응을 제어하기 위한 냉각장치를 이용하여 흡수 반응 온도는 70 °C로 재생반응온도는 히터를 이용하여 200 °C를 유지하였다. 실험방법은 Kim 등[6]과 동일하나 overflow 형태로 변경된 재생반응기의 조건에서 재생반응기의 유동화 기체로 사용된 N₂와 수분주입량에 따른 연속순환장치의 CO₂ 회수효율 성능을 고찰하였다. Table 1은 표준 실험조건과 조업 변수조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

흡수반응 시 CO₂ 회수를 위한 포화수증기 형태의 H₂O가 반응기 내부로 주입되기 때문에 고체흡수제의 응집을 방지하고 원활한 유동화를 유지하기 위해서는 적정 유속이 선정되어야만 한다. 본 연구에서 최소유동화속도는 Kim 등[6]의 결과와 유사한 0.0088 m/s로 측정되었고 흡수반응기의 적정 유속은 4 u_{mf}인 0.0352 m/s로 유지하였다. Fig. 2는 재생반응기의 고체배출구조(underflow, overflow)에 따른 수송관 유속의 변화에 의한 고체순환량의 변화를 측정한 것이다. 재생반응기의 고체배출구조를 overflow 형태로 변경한 후 고체순환량의 결과는 Kim 등[6]의 결과와 유사한 경향을 갖는 것으로 확인할 수 있었다. 서로 다른 배출구조(underflow, overflow)에서의 고체순환량은 수송관의 유속이 증가함에 따라 초기에는 고체순환량이 상승하는 경향을 나타내며 수송관 유속이 0.79 m/s 이상의 유속에서는 고체순환량이 일정하게 유지되었다. 고체순환실험 결과 변경된 고체배출구조(overflow)에서 적합한 수송관 유속은 고체순환량이 일정하게 유지되는 구간에서 최대고체순환량이 10.34 kg/m²·s로 측정된

Fig. 2. Solid circulation rate according to the gas velocity in the injection nozzle.

Fig. 3. CO₂ removal according to the inlet moisture content of the regenerator.

1.21 m/s로 선정하였다.

Fig. 3은 고체배출구조형태(underflow, overflow)에서의 재생반응기 유동화 가스로 사용된 수분 주입량에 따른 CO₂ 제거효율을 나타내고 있다. 제거율은 흡수반응기로 주입된 전체 CO₂ 양 중에 고체흡

Fig. 4. XRD patterns of the regenerated sorbent according to the regeneration gas: (a) N₂ 100%; (b) Steam 25%; (c) Steam 50%; (d) Steam 75%; (●) K₂CO₃; (◆) K₂CO₃·1.5H₂O; (▲) γ-Al₂O₃.

수제가 흡수한 CO₂ 양을 백분율(%)로 정의한다[15]. 기존에 연구되었던 재생반응기 고체배출구조인 underflow 형태[6,14]보다 overflow 형태로 구조 변경 시 3~8%의 제거율이 증가하였다. 기존의 underflow 형태에서는 흡수반응기에서 재생반응기로 유입되는 고체유입부분과 underflow 형태의 고체배출구가 근접하여, 고체흡수제가 충분한 체류시간을 가지지 못할 수 있으나 overflow 형태의 고체배출구는 재생반응기 내의 흡수제가 기존의 공정에서보다 재생할 수 있는 충분한 체류시간을 가질 수 있어 흡수제의 재생효율이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하여 재생반응기(overflow)의 유동화기체로 사용된 N₂와 수분주입량에 따른 재생반응 후 고체흡수제의 입자분석결과이다. 재생반응기 유동화기체로 사용된 N₂ 100%(a)에 비해 steam 75%(d)를 사용한 경우 K₂CO₃·1.5H₂O와 K₂CO₃ 구조를 가지는 입자들이 다소 증가하는 경향성이 확인되었다. K₂CO₃·1.5H₂O 구조는 H₂O의 전처리에 의하여 변환된 구조로써 CO₂와 반응하는 활성성분으로 작용하기 때문에 흡수 반응 시 CO₂ 회수율의 향상과 깊은 관련이 있다고 보고된 바가 있다[9,16]. Fig. 3의 결과에서 유동화 기체로 사용된 N₂(a) 보다 steam 75%(d)를 사용

Fig. 5. SEM images of the regenerated sorbent according to the regeneration gas (a) N₂ 100%; (b) Steam 25%; (c) Steam 50%; (d) Steam 75%.

한 경우 9.5%의 CO₂ 회수율이 향상되었다. 이것은 재생반응기에서 재생되어진 K₂CO₃와 주입된 수분에 의해 생성된 K₂CO₃·1.5H₂O 구조의 증가로 인한 CO₂ 회수효율의 증가로 판단되어진다.

Fig. 5는 SEM 분석(×20000)을 통하여 재생반응기의 유동화 기체로 주입된 수분량에 따라 재생된 고체흡수제의 표면을 나타냈다. 재생반응기 유동화 기체로 사용된 수분량이 증가할수록 검은색의 결정체가 넓은 분포를 보이며 형성된 것을 확인할 수 있다. 주입 수분량이 가장 많았던 steam 75%(d)의 경우에는 검은색의 결정구조가 N₂ 100%(a)에 비해 상대적으로 증가하여 고체흡수제의 표면에 형성되어 있다. 이는 Fig. 4의 XRD 결과에서 나타난 K₂CO₃·1.5H₂O가 증가한 경향성과 유사하며 재생반응기로 주입된 수분에 의해 형성된 것

Fig. 6. Desorption weight of the regenerated sorbent according to the regeneration gas by TGA analysis.

으로 보여진다.

Fig. 6은 재생반응기 유동화기체로 사용된 N_2 와 수분 주입량에 의해 재생된 고체흡수제를 TGA 분석을 통해 승온구간($0 \sim 200^\circ C$)에서의 탈착된 물질의 양을 나타내었다. 본 실험에서는 재생반응 시 반응기온도는 $200^\circ C$ 로 유지되었기 때문에 이 이하의 온도에서의 탈착 양을 이용하여 수분의 양을 판단하였다. 재생반응 시 사용된 유동화기체인 N_2 에 비해 수분 주입량이 증가할수록 온도 상승에 따라 탈착되어지는 물질이 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 재생반응기에 주입된 수분의 증가에 따라 생성되어진 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 구조에서 탈착된 H_2O 양의 증가로 판단되어지며 이로 인한 재생반응기 유동화기체로 사용된 수분의 주입량이 증가함에 따른 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 구조가 증가하였음을 확인할 수 있다. Lee 등[17]에 의한 TPD (Temperature-Programmed Desorption) 실험결과에 따르면 반응기의 내부에 주입되는 H_2O 양이 증가할수록 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 의 구조가 H_2O 의 탈착으로 인한 K_2CO_3 로의 변환이 쉽게 이루어지지 않으며 탈착이 시작되는 온도가 증가하는 쪽으로 변동된다고 보고하였다. 본 연구에서는 재생반응기에 주입되는 수분에 의하여 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 의 구조가 형성되었으며 이 구조는 steam 형태로 공급되어진 수분의 주입량이 증가함에 따라 생성되는 양이 증가되며 $200^\circ C$ 의 높은 온도에서도 유지되어 CO_2 회수 효율을 증가시킨 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 두 개의 기포유동층반응기로 구성된 2탑 연속공정에서 재생반응기의 고체 배출 구조를 underflow 형태에서 overflow 형태로 수정하여 CO_2 회수효율을 비교 분석하였으며 재생반응기 유동화 기체로 사용된 수분 주입량에 따른 H_2O 전처리 효과를 각각의 조업변수에서 포집된 고체입자를 이용하여 XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), TGA 분석으로 규명하였다. 재생반응기의 고체배출구조가 underflow 형태에서 overflow 형태로 변경하여 CO_2 회수효율을 분석한 결과 약 3~8%가 증가하였으며 이것은 고체흡수제의 충분한 체류시간으로 CO_2 재생효율이 증가하여 흡수반응 시 CO_2 회수효율 향상시킨 것으로 판단된다. 재생반응기의 고체배출구조(overflow)에서 유동화 기체로 사용된 수분 주입량에 따른 고체흡수제의 전처리 효과를 알아보기 위하여 각 조업변수에서 포집된 고체흡수제를 XRD (X-ray Diffraction)로 분석한 결과 H_2O 전처리 효과로 인한 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 의 입자구조가 생성됨을 확인할 수 있었다. 이 구조의 정량분석을 위해 TGA로 분석한 결과 재생반응기의 수분 주입량이 증가함에 따라 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 의 입자구조가 증가하는 경향성을 보였으며 이 입자구조는 $200^\circ C$ 의 재생반응기 내부온도에서 유지되어 흡수반응 시 CO_2 회수효율을 향상시키는 활성성분으로 작용되었다.

참고문헌

1. Yi, C. K., "Advances of Post-combustion Carbon Capture Technology by Dry Sorbent," *Korean Chem. Eng. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(2), 140-146 (2010).
2. Yi, C. K., "Advances of Carbon Capture Technology," *Korean Industrial Chemistry News*, **12**(1), 30-42(2009).

3. Metz, B., "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage," Cambridge University Press, New York(2005).
4. Yi, C. K., Hong, S. W., Jo, S. H., Son, J. E. and Choi, J. H., "Absorption and Regeneration Characteristics of a Sorbent for Fluidized-Bed CO_2 Removal Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 294-298(2005).
5. Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, U.S.A(1991).
6. Kim, K. C., Pack, Y. C., Jo, S. H., Ryu, H. J. and Yi, C. K., "Study of Hydrodynamics and Reaction Characteristics of K-based Solid Sorbents for CO_2 Capture in a Continuous System Composed of Two Bubbling Fluidized-bed Reactors," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(4), 499-505(2010).
7. Ryu, H. J., Pack, J. H., Kim H. K. and Pack, M. H., "Solid Circulation Characteristics in a 3KW Chemical-Looping Combustor," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(6), 1057-1062(2008).
8. Hayashi, H., Taniuchi, J., Furuyashiki, N., Sugiyama, S., Hirano, S., Shigemoto, N. and Nonaka, T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 185 (1998).
9. Lee, S. C., Choi, B. Y., Ryu, C. K., Ahn, Y. S., Lee, T. J. and Kim, J. C., "The Effect of Water on the Activation and the CO_2 Capture Capacities of Alkali Metal-based Sorbents," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(3), 374-379(2006).
10. Lee, S. C., Chae, H. J., Choi, B. Y., Jung, S. Y., Ryu, C. Y., Pack, J. J., Baek, J. I., Ryu, C. K. and Kim, J. C., "The Effect of Relative Humidity on CO_2 Capture Capacity of Potassium-based Sorbents," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 480-486(2011).
11. Seo, Y. W., Moon, Y. S., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effects of Steam and Temperature on CO_2 Capture Using A Dry Regenerable Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**(4), 537-541(2005).
12. Seo, Y. W., Jo, S. H., Ryu, H. J., Bae, D. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effect of Water Pretreatment on CO_2 Capture Using a Potassium-based Solid Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 457-460(2007).
13. Seo, Y. W., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effects of Water Vapor Pretreatment Time and Reaction Temperature on CO_2 Capture Characteristics of a Sodium-based Solid Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed Reactor," *Chemosphere*, **69**, 712-718 (2007).
14. Kim, K. C., Pack, Y. C., Jo, S. H. and Yi, C. K., "The Effect of CO_2 or Steam Partial Pressure in the Regeneration of Solid Sorbents on the CO_2 Capture Efficiency in the Two-interconnected Bubbling Fluidized-beds System," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(10), 1986-1989(2011).
15. Park, Y. C., Kim, K. C., Lee, S. Y., Jo, S. H. and Yi, C. K., "Effects of Steam on the Regeneration of Potassium-Based Solid Sorbents in Carbon Dioxide Capture System Composed of Two-interconnected Bubbling Beds," Ascon, Japan(2008).
16. Lee, S. C., Chae, H. J., Choi, B. Y., Jung, S. Y., Ryu, C. Y., Pack, J. J., Baek, J. I., Ryu, C. K. and Kim, J. C., "The Effect of Relative Humidity on CO_2 Capture Capacity of Potassium-based Sorbents," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 480-486(2011).
17. Lee, S. C. and Kim J. C., "Dry Potassium-Based Sorbent for CO_2 Capture," *Catal. Surv. Asia.*, **11**, 171-185(2007).