

회분식 기포유동층 반응기에서 K-계열 건식흡수제의 주입수분농도 및 재생반응온도에 따른 CO₂ 흡수-재생 반응특성 연구

박근우 · 박영성 · 박영철* · 조성호* · 이창근*,†

대전대학교 환경공학과
300-716, 대전광역시 동구 용운동 96-3
*한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343, 대전광역시 유성구 가정로 102
(2009년 3월 9일 접수, 2009년 4월 21일 채택)

Study of CO₂ Carbonation-Regeneration Characteristics of Potassium-Based Dry Sorbents According to Water Vapor Contents of Inlet Gas and Regeneration Temperature in the Cycle Experiments of Bubbling Fluidized-Bed Reactor

Keun-Woo Park, Yeong Seong Park, Young Cheol Park*, Sung-Ho Jo* and Chang-Keun Yi*,†

Department of Environmental Engineering, Daejeon University, 96-3, Yongun-dong, Dong-gu, Daejeon 300-716, Korea
*Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 9 March 2009; accepted 21 April 2009)

요 약

본 연구에서는 전력연구원에서부터 공급받은 K-계열 건식흡수제를 이용하여 회분식 기포유동층 반응기에서 흡수-재생 반복실험을 통한 H₂O 주입농도 및 재생온도에 따른 반응 특성을 살펴보았다. K-계열 건식흡수제는 CO₂ 흡수를 위한 탄산칼륨과 내마모성과 기계적 강도를 위한 지지체로 구성되어 있다. 흡수반응과 재생반응 특성을 살펴보기 위해 처음 한 시간 동안 흡수반응을 수행하고 다음 한 시간 동안 재생반응을 수행하는 과정을 3차례 반복하여 실험하였다. H₂O 농도의 영향을 파악하기 위해서 흡수반응은 70 °C에서 H₂O 농도를 7.3, 12.2, 19.7, 30.8%로 변화하여 실험을 수행하였으며 재생반응은 N₂ 기체를 유동화기체로 사용하여 150 °C에서 수행하였다. 재생온도의 영향을 파악하기 위해서는 흡수반응에서의 H₂O 농도를 12.2%에 고정된 상태에서 재생온도를 150, 200, 300, 400 °C로 변화하여 실험을 수행하였다. 수분 함량이 1.97 mol H₂O/mol CO₂인 경우 흡수반응에서 흡수율이 가장 우수함을 확인하였다. 또한 재생온도가 400 °C에서 가장 높은 재생율을 보이는 것을 확인하였다. 재생온도가 150 °C에서 재생율은 대략 60% 정도였으며 실제 두개의 유동층 반응기를 가진 연속장치의 경우 부분적인 재생을 유지하면서 운전이 수행되기 때문에 재생온도는 150 °C 이상이면 적절하다고 판단된다. 실제 연속운전에서는 적절한 고체순환량을 결정하는 고체이용율과 재생에너지를 결정하는 재생온도 사이에 절충점이 존재하며 본 실험에서 얻은 데이터가 연속장치의 설계와 운전에 중요한 기초자료가 될 것이다.

Abstract – In this study, a bubbling fluidized-bed reactor was used to study CO₂ capture from flue gas using a potassium-based dry sorbent. A dry sorbent, manufactured by the Korea Electric Power Research Institute, consists of 35% of K₂CO₃ for CO₂ absorption and 65% of supporters for mechanical strength. H₂O, a reactant of the carbonation reaction, was supplied in the reactor as a form of saturated water vapor at a given temperature. The experiment of the regeneration reaction was performed by raising up to a given temperature using N₂ as a fluidization gas. It was indicated that sorption capacity and regenerability of dry sorbents showed high-efficiency at 1.97 mol H₂O/mol CO₂ and 400 °C, respectively. The regenerated sorbent samples were analyzed by TGA to confirm the extent of the reaction. When the regeneration temperature was 150 °C, the regenerability of dry sorbents was about 60%, which was capable of applying those sorbents to a two-interconnected fluidized-bed reactor system with continuous solid circulation. The results obtained in this study can be used as basic data for designing and operating a large scale CO₂ capture process with two fluidized-bed reactors.

Key words: Carbon Dioxide Capture, Dry Sorbent, Fluidized-Bed Reactor, Water Vapor Content, Regeneration Temperature

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ckyi@kier.re.kr

1. 서 론

산업혁명 이후 급속한 개발과 더불어 에너지 사용의 증대로 탄소 순환을 인위적으로 변화시키는 결과를 초래하였으며 이로 인한 대기 중 CO₂ 증가는 기후변화를 꾸준히 증가시키고 있다. 2005년 2월 교토의정서가 발효됨에 따라 전 세계적으로 에너지업계뿐만 아니라 산업 전반에 걸쳐 기후변화협약에 대응하기 위한 전략을 준비하고 있으며 CO₂ 회수 및 처리에 관한 연구가 어느 때보다 관심을 끌고 있다. 온실가스 처리를 위한 기존의 기술로는 K₂CO₃ 수용액을 흡수제로 사용하는 액체 흡수법[1]이 산업면에서 상용화되어 있지만 CO₂의 회수공정에서 탈착에 의한 별도의 추가 설비를 갖추어야 하는 단점이 있다. 최근 CO₂ 회수처리 기술을 산업화하는데 중요한 요인으로 평가되고 있는 회수처리비용(경제성)과 낮은 에너지 소모성 때문에 화학흡수법의 하나인 재생용 건식흡수제에 의한 회수처리 방법이 부각되고 있다. 재생용 건식흡수법은 기체와 고체의 반응에 의한 흡수공정으로 흡수제가 고체상이기 때문에 상분리가 쉽게 일어날 수 있어 상업에서 조작이 간편하고, 생성된 고체의 열분해에 의한 기체의 탈착공정이 수반되기 때문에 분리와 회수가 용이하며, 흡수제 또한 저렴한 알칼리와 알칼리 토금속으로 만들어지므로 경제적이고 혁신적인 CO₂ 회수 기술이라 할 수 있다[2-4]. 건식 고체흡수제를 이용하여 CO₂를 회수하는 공정의 종류에는 고정층, 이동층, 기포유동층, 고속유동층을 들 수 있다. 흡수반응일 경우 발열반응이기 때문에 부분적인 고온을 피하기 위하여 전체적으로 열전달이 잘 이루어져야 하며, 반응기의 크기를 줄이기 위하여 유속이 가능한 커야 한다. 이러한 조건을 만족시켜 줄 수 있는 반응기 형태로 기포유동층 반응기와 고속유동층 반응기를 들 수 있다[5]. 기포유동층 반응기와 고속유동층 반응기에서의 CO₂ 반응특성에 관한 연구와 흡수반응기와 재생반응기로 구성된 2탑 연속 장치를 이용한 연구결과가 보고되고 있다[6-12]. 본 연구에서는 기포유동층 반응기에서 반응속도, 흡수능(sorption capacity), 재생율에 가장 큰 영향을 주는 인자로 H₂O 주입농도와 재생온도를 선정하여 실험하였으며, 각각의 변수에 따른 흡수제의 반응성을 조사하여 최적 반응 조건을 선정하고 실험을 통해 발생한 문제점들을 고찰하고자 하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 실험장치[6]인 소형 유동층 반응기 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 공정의 주요 구성은 가스주입부, 반응기, 가스 후처리장치와 가스분석기로 구성되어 있다. 유동층 반응기는 내경 0.05 m, 높이 0.8 m인 반응기를 사용하였으며 전기로 내부에 수직으로 설치되어 있다. 각각의 가스는 유량계에서 정량하여 가스혼합기에서 혼합한 후 반응기로 공급하였다. 반응기온도는 전기로와 온도제어기를 사용하여 조절하였다. 발열반응으로 인한 반응기 온도 상승을 막기 위해 흡수반응 중에 반응기 내부에 설치한 열교환기를

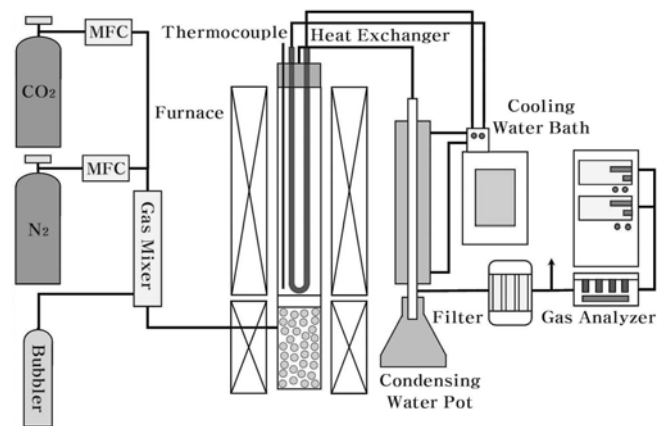
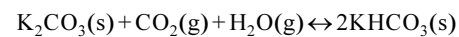


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

사용하여 온도를 유지하였다. 실험 전 유동층반응기 내부에 건식 흡수제를 충전한 후 유속흐름을 좋게 하기 위해서 질소가스를 흐르게 하면서 온도를 조절하였다. 반응기 상온도를 측정하기 위하여 내부에 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. 배출 가스는 가스후처리장치에서 수분과 먼지를 제거 후 전용분석기로 측정하였다. 본 실험에서 사용한 건식 고체흡수제는 전력연구원(KEPRI)으로부터 공급받은 흡수제로 CO₂ 흡수를 위한 K₂CO₃와 기계적 강도와 내마모성을 높이기 위한 지지체로 구성되어 있다. 흡수반응은 CO₂의 기포유동층 반응기에서 반응기 내에서의 체류시간을 3초로 유지하기 위해 초기 반응기 내에 흡수제를 125 g을 충전하였고 유속은 0.03 m/s에서 반응온도 70 °C를 유지하였다. 흡수반응 동안 필요한 물은 혼합기체(N₂+CO₂)를 일정한 온도로 유지하고 있는 기포탑(bubbler)을 통과시킴으로써 포화증기 상태로 반응기에 공급하였다. 기포탑은 그 온도에서 완전히 포화되었다고 가정하였고 실제로 상대습도를 측정하여 포화상태임을 확인하였다. 재생반응은 N₂ 기체를 3.0 L/min의 유량으로 흘려주면서 반응기의 초기 온도를 40 °C에서 시작해 목표 온도까지 온도를 승온시켜 총 1시간 동안 수행하였다. Table 1에 실험 조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

K₂CO₃를 이용해 CO₂를 회수하기 위한 전체반응식은 아래와 같다.



$$\Delta H_r^\circ = -141.2 \text{ KJ/mol K}_2\text{CO}_3 \quad (1)$$

반응은 흡수-재생(carbonation-regeneration) 반응으로 열역학적 평형부근에서 반응을 수행하여야 하며, 흡수시 상당한 발열반응이기 때문에 반응열의 처리가 중요한 변수가 되는데 열분산이 용이한 유

Table 1. Experimental conditions in the batch type fluidized bed.

Item		Reaction Temperature [°C]	Gas Composition [%]			Gas velocity [m/s]	Cycle	Initial Charge [g]
			CO ₂	H ₂ O	N ₂			
H ₂ O Concentration	Carbonation	70	10	7.3, 12.2, 19.7, 30.8	Balance	0.03	3	125
	Regeneration	150			100	0.04		
Regeneration Temperature	Carbonation	70	10	12.2	Balance	0.03		
	Regeneration	150, 200, 300, 400			100	0.04~0.06		

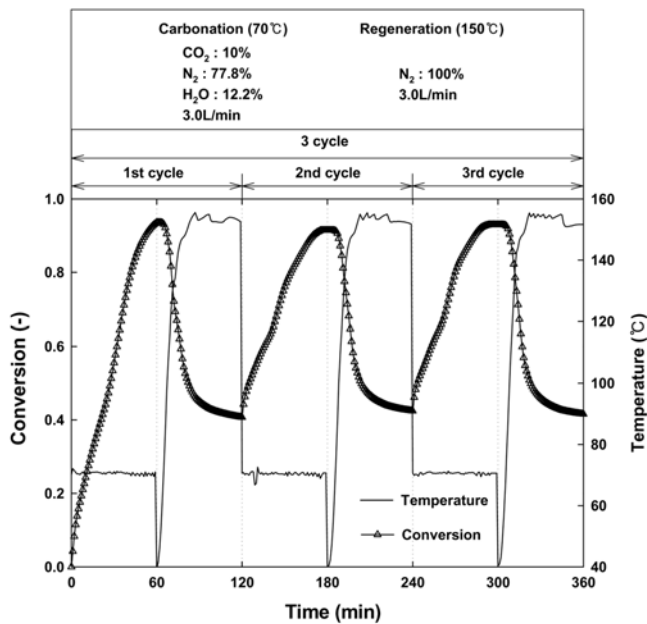


Fig. 2. Conversion rate and the temperature profiles of the reactor in the carbonation-regeneration cycle experiment.

동충 반응기가 그 해결책이 될 수 있다[13, 14].

Fig. 2는 기포 유동층 반응기에서 건식흡수제의 흡수-재생 반응의 전체과정을 보여준다. 본 실험에 사용된 유동층 반응기는 batch-type 으로서 고정층 시스템과 마찬가지로 흡수반응과 재생반응으로 이루어진다. 흡수-재생이 한번 진행된 상태를 1-cycle로 하였다. 반응기로부터 배출되는 CO₂ 농도(dry basis)와 반응기의 온도를 시간에 따라 측정하여 전환율(conversion, X)로 표현하였다. 흡수제의 전환율은 흡수-재생 반응을 통해 이론적으로 최대 반응할 수 있는 CO₂ 량 중에서 반응에 의해 실제로 반응하는 CO₂ 량으로 정의할 수 있으며, 시간에 따른 전환율 기울기는 반응속도를 의미한다. 각 cycle 전반부 60분은 흡수반응과정이고, 후반부 60분은 재생반응과정이다. 초기에 급격한 흡수반응으로 인한 발열로 인해 반응기온도가 일시 상승하지만 반응기 내 열교환기를 사용하여 일정한 온도를 유지하였다. 초기에는 우수한 CO₂ 제거율을 보이지만 시간이 지남에 따라 CO₂ 농도가 점차 증가하여 제거율이 감소하게 된다. Yasyerli 등[15]과 Ramachandran과 Kulkarni[16]는 기체-고체 반응으로 인하여 고체 생성물이 형성될 경우 고체 반응물의 표면에 형성되는 고체 생성물에 의해 확산 저항이 증가하여 반응성이 저하된다고 보고한 바 있다. 흡수반응에서 생성된 고형물은 탄산염과 중탄산염으로 구성되어 있기 때문에 반응시간이 경과함에 따라 탄산염의 양은 감소하고 중탄산염의 양은 증가함으로써 기체본체로부터 반응물의 표면까지의 저항이 증가하므로 수증기와 CO₂가 침투하여 반응하는 반응물 K₂CO₃ 간의 반응성이 감소하므로 흡수되는 중간에 전환율의 기울기가 작아지거나 늘어지는 현상이 나타나게 된다.

대부분의 반응은 초기에 일어나며 다른 연구자들의 건식 흡수제를 이용한 결과와 비교해 볼 때 초기 반응속도와 흡수능이 상당히 우수함을 알 수 있다[6]. 이런 빠른 초기 반응 속도는 흡수제가 대규모 연속식 장치에서 건식 흡수제로 사용될 경우 우수한 CO₂ 회수 성능을 보일 것임을 나타낸다. 재생은 150 °C 이상의 온도에서 N₂를 3.0 L/min의 유량으로 흘려주면서 이루어졌다. 흡수되었던 CO₂가

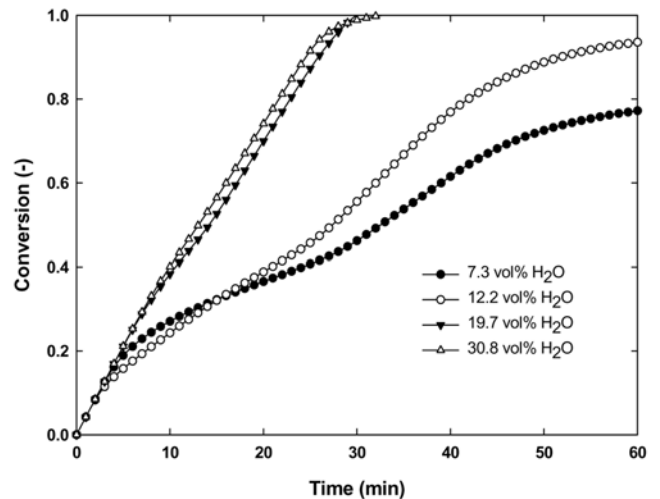


Fig. 3. Carbonation conversion rate according to the H₂O content in the inlet gas.

재생 초기에 대부분이 배출되는 것을 볼 수 있다. 재생되어 나오는 CO₂의 양은 최종 전환율로 확인할 수 있으며 흡수한 CO₂의 57%를 재생하는 것으로 나타났다.

Fig. 3에 H₂O 주입농도에 따른 전환율 변화를 나타내었다. H₂O 주입농도가 증가함에 따라 전환율의 기울기가 증가하였다. 전환율의 기울기 증가는 흡수속도의 증가를 뜻하므로 H₂O 주입농도가 증가할수록 흡수속도가 함께 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 식(1)에서 K₂CO₃에 의한 CO₂의 흡수반응에서 수증기 역시 반응물임으로 반응물의 농도증가에 따른 전환율 기울기 증가는 일반적인 경향으로 판단되며, Hirano 등[17]의 K₂CO₃/CO₂/H₂O 기체-고체 불균일계에서 수분의 실험 결과와 Liang 등[18]의 실험 결과와 같은 경향이였다. H₂O 주입농도가 12.2% 이상일 경우 뚜렷한 전환속도의 증가가 확인되지만 H₂O 주입농도가 19.7% 이상의 경우 더 이상의 전환속도 증가를 기대할 수 없었다.

Fig. 4는 1-cycle에서의 재생반응 전환율을 H₂O 주입농도에 따라 나타낸 그림이다. 재생반응 전환율은 흡수반응을 통해 흡수한 CO₂ 량

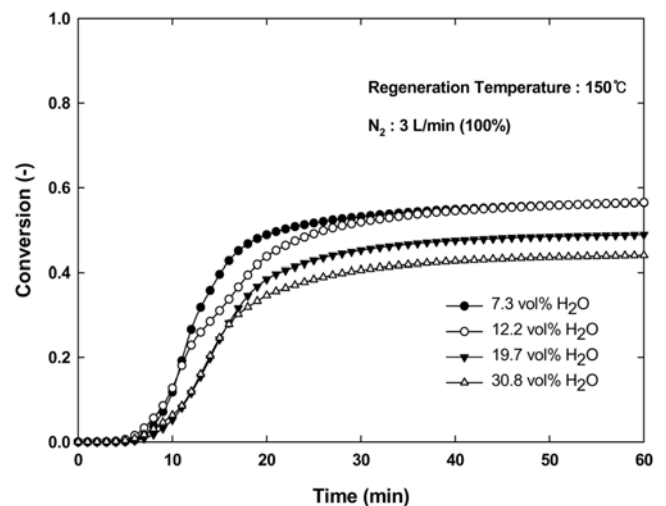


Fig. 4. Regeneration conversion rate of the carbonated sorbents at different H₂O content in the inlet gas.

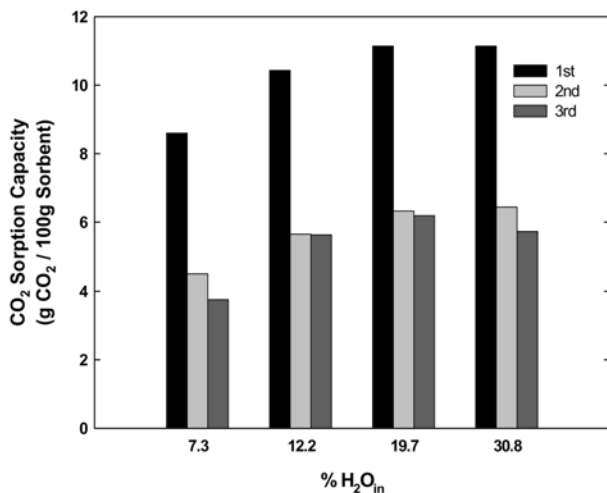


Fig. 5. The CO₂ sorption capacity according to the H₂O content in the inlet gas by 3-cycle experiments.

중 재생반응 시간에 따라 재생된 CO₂ 량으로 계산하였다. 1-cycle에서 흡수제의 재생반응 전환율을 살펴보면 10~20분을 정점으로 대부분의 CO₂를 배출하다가 이후 점진적으로 감소한다. H₂O 주입농도가 증가할수록 재생 전환율의 기울기도 함께 감소하는 경향을 보였다. 순환 유동층 공정에서는 흡수제가 흡수반응기에 머무는 시간이 길지 않다. 특히 기체-고체간의 접촉시간이 2~3초 정도로 아주 짧기 때문에 완전히 재생된 흡수제를 흡수탑에 유입시키기 위해서는 재생반응속도가 흡수반응속도보다 빨라야 한다. 흡수반응에서는 H₂O 주입농도의 증가에 따라 흡수반응속도가 증가하였으나 재생반응에서는 반응속도가 오히려 감소하는 경향을 보였다.

흡수제가 경제성을 갖기 위해서는 반복 재생이 가능하여야 하며, 흡수-재생이 반복되어도 본래 가지고 있는 흡수제의 CO₂ 흡수 능력이 유지되어야 한다. Fig. 5에 H₂O 주입농도에 따른 3-cycle 반복 실험한 건식흡수제의 CO₂ 흡수능을 나타내었다. 흡수능은 sorbent 100 g당 흡수한 CO₂의 양을 나타낸다. 1-cycle을 제외한 모든 사이클에서 CO₂ 흡수능이 유지됨을 관찰할 수 있는데, 비록 장기 테스트를 거치지 않고 3-cycle 반응만 수행했지만 1-cycle 이후 각각 실험조건에서 일정한 흡수능이 유지되는 정도로 보아 2-cycle 부터 각 실험조건에서 도출되는 결과는 일정한 경향을 유지할 것을 예측할 수 있다.

CO₂가 탄산칼슘과 반응하여 중탄산칼슘이 생성되는 과정에서 수분의 양은 중요한 변수로 작용한다. 수분의 양이 적으면 반응할 탄산칼슘이 고체 흡수제에 존재하더라도 CO₂와 반응을 못해 반응성이 감소할 것이고, 또한 탄산칼슘이 조해성이 커서 장시간 수분에 노출될 경우 고체 흡수제가 응집되어서 반응성이 떨어질 수 있기 때문이다. 본 실험에서 이론적인 흡수량의 100%를 흡수하고 재생 온도 150 °C에서 50% 이상 재생하고 빠른 흡수속도를 보이며 3-cycle CO₂ 흡수능이 가장 높았던 19.7%(1.97 mol H₂O/mol CO₂)의 H₂O 주입농도가 최적의 H₂O 주입조건이라 판단하였다. 실험조건에서 H₂O 주입농도 19.7%는 주입되는 CO₂의 농도가 10%이므로 주입되는 CO₂ 몰수보다 2배 정도의 H₂O 몰수를 주입하는 것을 의미하며, 식 (1)의 양론적인 몰수보다 2배의 H₂O가 주입되는 경우가 반응성이 가장 우수함을 의미한다.

Fig. 6은 재생온도에 따른 전환율이다. 동일한 H₂O 주입농도

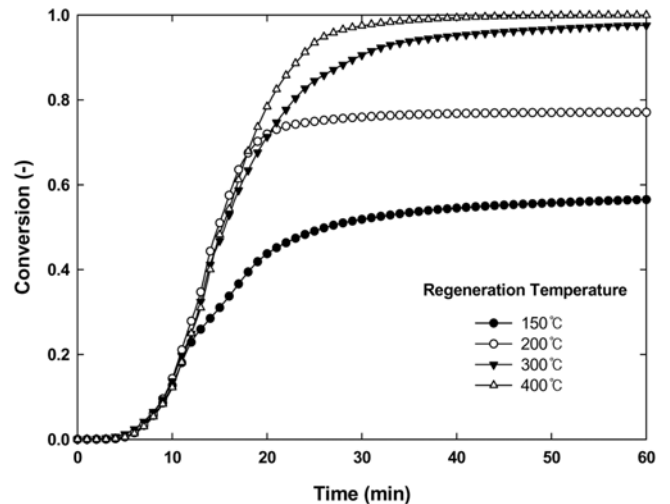


Fig. 6. Regeneration conversion rate according to the regeneration temperature.

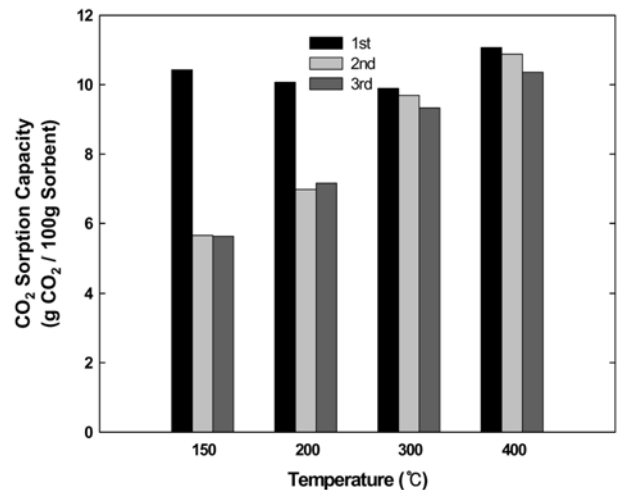


Fig. 7. The CO₂ sorption capacity according to the regeneration temperature by 3-cycle experiments.

(12.2%)로 흡수시킨 흡수제를 같은 승온온도에서 재생온도에 따라 실험을 실행하였다. 초기 재생 전환율 기울기는 승온온도가 같기 때문에 동일하게 진행되지만 재생온도가 높을수록 재생 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 재생온도가 150 °C인 경우 0.6 정도의 재생 전환율을 보이고 200 °C인 경우 0.8 정도의 재생 전환율을 보이며 300 °C 이상인 경우 거의 1에 가까운 재생 전환율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 흡수반응에서 H₂O 주입 농도를 12.2%로 고정시킨 상태에서 CO₂를 흡수시킨 흡수제를 재생온도를 변화시키면서 3-cycle 실험한 결과이다. 예측대로 150 °C와 200 °C에서 재생하는 경우 재생 전환율이 0.6, 0.8 정도이기 때문에 2-cycle 흡수반응에서의 흡수능 저하가 나타나지만 300 °C 이상에서 재생하는 경우에는 1-cycle과 2, 3-cycle 흡수능 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다. 각각의 재생 온도에 따른 cycle 실험결과와 H₂O 주입농도에 따른 cycle 실험과 마찬가지로 2-cycle 이후 각 실험조건에서 일정한 흡수능이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

기포유동층에서의 재생온도에 따른 재생율 결과를 검토하기 위해

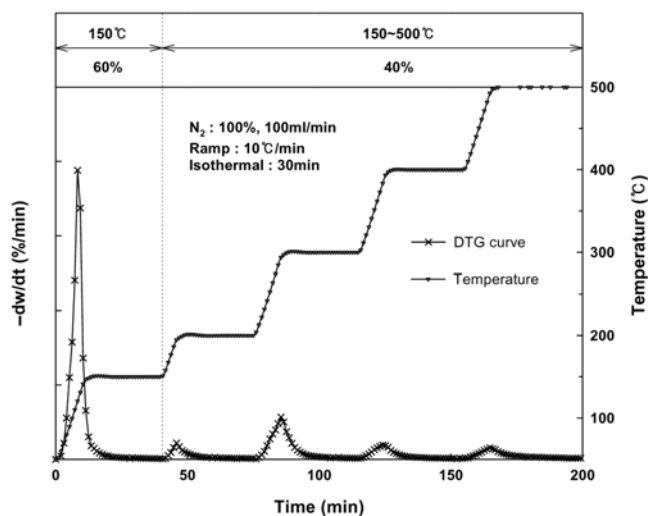


Fig. 8. DTG curve and the temperature profiles by TGA.

H₂O 주입농도가 12.2%에서 한 시간 동안 흡수한 시료를 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 이용하여 분석하였다. Fig. 8은 TGA를 통해 150~500 °C의 각 온도 구간별 DTG(Differential Thermogravimetry)를 나타낸 그림이다. 승온온도 10 °C/min로 단계별로 150, 200, 300, 400, 500 °C로 올려 각 온도에서 30분간 등온상태 유지하여 해당 온도에서의 재생율을 고찰하였다. 500 °C에서 흡수한 양의 모두를 재생하는 것으로 나타났으며, 각 온도 구간별 DTG 곡선을 적분하여 해당 온도 범위에서의 재생율을 평가하였다. TGA 분석 결과 재생 온도 150 °C에서 실제 흡수량의 60%만 재생되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 기포유동층 반응기에서 H₂O 주입농도 12.2% 주입하여 흡수한 흡수제를 재생 온도 150 °C에서 재생한 결과와 같은 경향이었다.

3-cycle 실험을 통해 1-cycle 이후 급격히 흡수능이 감소하는 이유는 재생 온도 150 °C에서 K₂CO₃로 완전히 재생되지 못하여 흡수제의 사용률을 떨어뜨리기 때문이다. 하지만 실제 연속공정의 경우 흡수제의 완전 재생이 아닌 부분적인 재생을 통해 운전이 수행된다. 따라서 재생효율이 크게 저하되지 않는 온도범위에서 가급적이면 재생 온도를 낮추어 주는 것이 공정 운영상 유리하다. 재생 온도 150 °C 이상에서 약 60% 이상의 재생율을 보이기 때문에 실제 두 개의 유동층 반응기를 가진 연속장치의 경우 고체순환량을 증가시키는 방법으로 낮은 재생 온도에서 운전이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 K₂CO₃가 주성분인 건식흡수제를 이용하여 기포 유동층 반응기에서 CO₂ 흡수-재생반응 특성을 살펴보았다. CO₂ 흡수반응은 H₂O 주입 농도가 증가할수록 반응속도, 흡수능이 증가하였고 CO₂ 재생반응은 재생 온도 150 °C에서 H₂O 주입 농도가 증가할수록 재생율이 감소하였다. 흡수반응성과 재생반응성을 모두 고려하였을 때 최적의 H₂O 주입농도는 19.7%(1.97 mol H₂O/mol CO₂)이었다. 재생 온도가 증가할수록 재생율은 증가하였으며 300 °C 이상에서 재생하였을 때 재생율은 100%에 가까웠다. 재생 온도에 증가에 따른 사용률 증가로 흡수-재생이 반복되어도 본래 가지고 있는 흡수제의 CO₂ 흡수능이 유지되었다. 높은 온도에서 재생반응을

수행할 경우 재생률이 증가하지만 재생효율이 크게 저하되지 않는 온도범위에서 가급적이면 재생 온도를 낮추어 주는 것이 공정 운영상 유리하므로 본 유동층 공정에서의 최적의 재생 온도는 150 °C 이상으로 판단하였다. 실제 공정에서 가장 중요한 공정 변수는 흡수제의 내구성, H₂O 주입 농도, 재생 온도 등이다. 본 연구에서 얻어진 결과는 두 개의 유동층 반응기를 가진 연속장치의 설계와 운전에 중요한 기초 자료가 될 것이다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(M102KP010008-08K1601-00810)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Bartoo, R. K., "Removing Acid Gas by the Benfield Process," *Chem. Eng. Prog.*, **80**(10), 35-39(1984).
2. Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. and Meyer, L., *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*, Cambridge University Press, New York(2005).
3. 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 CO₂ Capture Capacities of Alkali Metal-Based Sorbents," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(3), 374-379(2006).
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 CO₂ 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. Seo, Y., Jo, S. H., Ryu, H. J., Bae, D. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effect of Water Pretreatment on CO₂ Capture Using a Potassium-Based Solid Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 457-460(2007).
7. Seo, Y., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effects of Water Vapor Pretreatment Time and Reaction Temperature on CO₂ Capture Characteristics of a Sodium-based Sorbent in a Bubbling Fluidized-bed Reactor," *Chemosphere*, **69**(5), 712-718(2007).
8. Yi, C. K., Jo, S. H., Seo, Y., Lee, J. B. and Ryu, C. K., "Continuous Operation of the Potassium-based Dry Sorbent CO₂ Capture Process with Two Fluidized-bed Reactors," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1**(1), 31-36(2007).
9. Yi, C. K., Jo, S. H., Seo, Y., Park, S. D., Moon, K. H., Yoo, J. S., Lee, J. B. and Ryu, C. K., "CO₂ Capture Characteristics of Dry Sorbents in a Fast Fluidized Reactor," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **159**, 501-504(2006).
10. Yi, C. K., Jo, S. H. and Seo, Y., "The Effect of Voidage on the CO₂ Sorption Capacity of K-Based Sorbent in a Dual Circulating Fluidized Bed Process," *J. Chem. Eng. Japan*, **41**(7), 691-694(2008).
11. Park, Y. C., Park, K. W., Park, Y. S., Jo, S. H. and Yi, C. K., "Effect of Bed Height on Carbon Dioxide Capture by Carbonation/regeneration Cyclic Operations Using Dry Potassium-based Sorbents," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(3), 874-878(2009).

12. Park, Y. C., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Long-term Operation of Carbon Dioxide Capture System from a Real Coal-fired Flue Gas Using Dry Regenerable Potassium-based Sorbents," 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, November, Washington DC(2008).
13. Kyaw, K., Shibata, T., Watanabe, F., Matsuda, H. and Hasatani, M., "Applicability of Zeolite for CO₂ Storage in a CaO-CO₂ High Temperature Energy Storage System," *Energy Convers. Mgmt*, **38**(10), 1025-1033(1997).
14. Ding, Y. and Alpay, E., "Equilibria and Kinetics of CO₂ Adsorption on a Hydrotalcite Adsorbent," *Chemical Eng. Science*, **55**(17), 3461-3474(2000).
15. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, I. and Dogu, T., "Breakthrough Analysis of H₂S Removal on Cu-V-Mo, Cu-V, and Cu-Mo Mixed Oxides," *Chem. Eng. Comm.*, **190**(5), 1055-1072(2003).
16. Ramachandran, P. A. and Kulkarni, B. D., "Approximate Analytical Solution to Gas-Solid Noncatalytic Reaction Problem," *Ind. Eng. Chem. Res. Process Des. Dev.*, **19**(4), 717-719(1980).
17. Hirano, S., Shigomoto, N., Yamada, S. and Hayashi, H., "Cyclic Fixed-Bed Operations Over K₂CO₃-on-Carbon for the Recovery of Carbon Dioxide under Moist Conditions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**(3), 1030-1038(1995).
18. Liang, Y., Harrison, D. P., Gupta, R. P., Green, D. A. and McMichael, W. J., "Carbon Dioxide Capture using Dry Sodium-Based Sorbents," *Energy & Fuels*, **18**(2), 569-575(2004).