

## 총 설

# 건식흡수제 이용 연소배가스 이산화탄소 포집기술

이 창 근<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 기후변화기술연구본부  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
(2009년 11월 14일 접수, 2009년 12월 4일 채택)

## Advances of Post-combustion Carbon Capture Technology by Dry Sorbent

Chang-Keun Yi<sup>†</sup>

Climate Change Technology Research Division, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jangdong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 14 November 2009; accepted 4 December 2009)

## 요 약

이산화탄소 포집기술 중 건식흡수제를 이용한 연소 후 이산화탄소 포집기술에 대하여 최신기술개발 현황에 대하여 자세히 기술하였다. CO<sub>2</sub> 포집에 있어서 건식흡수제 이용 기술의 장점으로는 조업온도의 폭이 크고, 에너지손실이 적으며, 폐수발생이 없고, 부식성이 적으며, 고체폐기물의 상대적인 천연성을 들 수 있다. 현재 한국과 미국에서는 건식 흡수제의 성능 개선과 더불어 실제 연소배가스로부터 CO<sub>2</sub> 포집을 위한 공정 개발을 통해 포집비용을 줄이려는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 건식흡수제는 가격이 싼 알칼리금속 계열의 화학흡수제, 아민을 실리카 지지체에 고정시킨 흡수제, 아민을 실리카 지지체에 공유결합시킨 흡수제, 기공성의 탄소에 아민의 기능성을 첨가시킨 흡수제, 아민고정 고분자지지체 흡수제, 금속유기구조체등의 연구가 이루어지고 있다. 포집비용을 대폭 줄이기 위하여 소재에 있어서도 혁신적인 성능 개선이 필요한 시점이다.

**Abstract** – This paper addresses recent status and trends of carbon dioxide capture technologies using dry sorbents in the flue gas. The advantages of dry sorbent CO<sub>2</sub> capture technology are broader operating temperature range, less energy loss, less waste water, less corrosion problem, and natural properties of solid wastes. Recently, U.S.A. and Korea have been developing processes capturing CO<sub>2</sub> from real coal flue gas as well as sorbents improving sorption capacity to decrease total CO<sub>2</sub> capture cost. New class of dry sorbents have been developed such as chemisorbents with alkali metals of which material cost is low, amines physically adsorbed on silica supports, amines covalently tethered to the silica support, carbon-supported amines, polymer-supported amines, amine-containing solid organic resins and metal-organic framework. The breakthrough is needed in the materials on dry sorbents to decrease capture cost.

**Key words:** Dry Sorbent, CO<sub>2</sub> Capture, Post-Combustion, Carbon Capture & Storage, CCS

## 1. 서 론

기후변화를 대응하는 기술적 방안으로는 에너지효율 향상, 원자력, 재생에너지기술, 이산화탄소포집저장 기술 등이 있다. 인류가 감축할 온실가스의 많은 양 때문에 어떤 한 기술방안만 사용해서는 대기 이산화탄소 농도 안정화에 필요한 배출 감소량을 해결할 수 없으며 여러 기술적 방안을 모두 사용할 필요가 있다.

이산화탄소 포집저장기술의 기본적인 개념은 발생한 이산화탄소를 포집(Capture)하여 이를 대기로 방출시키지 않고 처리하는 방법인 격리(Sequestration) 또는 저장(Storage)하는 기술을 총칭하는 것으로, 일반적으로 CCS(Carbon Capture and Storage)로 명명하고 있다. CCS

는 화석연료를 지속적으로 사용하면서 온실가스 농도를 안정화하는 일련의 방법 중의 하나가 될 것이다. 이산화탄소포집저장기술은 총 감축비용을 줄이고, 온실가스배출 저감을 달성하는 데에 다양성을 증대시켜 주는 잠재력을 갖고 있다[1].

이산화탄소 포집기술은 연소 후(post-combustion), 연소 전(pre-combustion), 그리고 순산소연소(연소 중, oxyfuel combustion)의 3가지 형태로 분류할 수 있다[1,2]. 연소 후 이산화탄소를 회수하는 방법에는 흡수법으로 습식법(wet scrubbing)과 건식법(dry scrubbing), 흡착법, 막분리법, 심냉법 등이 있다. 현재까지의 상용화 기술은 대용량의 배가스의 CO<sub>2</sub>를 회수 또는 분리하는데 아직도 비용과 에너지소모가 커서 기술의 혁신이 필요하다. 건식흡수제이용 기술은 기존의 습식용액 대신에 고체입자를 사용하여 CO<sub>2</sub>와 반응하여 안정된 화합물로 변하고, 다른 조건에서 CO<sub>2</sub>를 배출하고 원래의 화합물로 재생되는 원리를 갖고 있다. 소재로서 알칼리금속, 알칼리 토금속, 건

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ckyi@kier.re.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

식 아민 등의 다양한 건식재생용 흡수제가 개발되고 있다. 폐수가 발생되지 않고 부식문제가 적으며, 재생공정에서의 높은 에너지 소모의 문제점을 극복할 수 있을 것으로 기대되고 있으며 상업적 기술로 정립되지 않은 상태이지만, 포집비용을 줄일 수 있는 혁신기술로 인식되고 있다[3].

본 논문에서는 이산화탄소 연소 후 포집 기술 중 신기술 중의 하나인 건식흡수제를 이용한 포집기술에 집중하여 전 세계적으로 기술 연구 개발 현황을 자세히 정리하고 분석하고자 한다.

## 2. 건식 흡수제 이용 배가스 CO<sub>2</sub> 회수기술 개요

화석연료는 탄소와 수소로 구성되어 있기 때문에 이를 사용하는 발전소, 보일러, 소각로 등의 에너지시스템은 에너지를 생산하는 동시에 배출되는 가스의 일부가 이산화탄소와 물로 전환되어 배출된다. CO<sub>2</sub> 회수 기술은 이러한 배가스 중의 CO<sub>2</sub>를 회수하여 저장과 이용이 용이하도록 순수한 CO<sub>2</sub>를 만드는 기술이다. Fig. 1은 발전소의 일반적인 구조도를 보여준다. 연소보일러 후단에 economizer가 있고, 탈질장치인 SCR을 거치고 공기가열기, 전기집진기를 거쳐 가스/가스 히터와 배연탈황장치를 거친다. 건식 sorbent를 이용한 이산화탄소 회수장치는 탈황장치 후단에 설치한다.

건식 sorbent를 이용한 회수 기술은 연소 시스템의 배가스로부터 하나의 반응기에서 CO<sub>2</sub>와 선택적으로 잘 반응하는 sorbent를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 흡수하고 이 sorbent를 재생반응기로 보내 소성하여 그 sorbent를 버리지 않고 연속하여 사용하는 개념이다. 시스템은 흡수 반응기와 재생반응기, 두 반응기 사이의 고체 순환공정으로 구성된

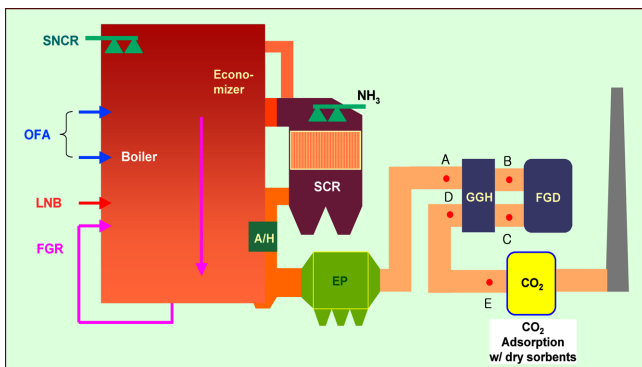


Fig. 1. Position of the CO<sub>2</sub> capture process using a dry sorbent in a power plant.

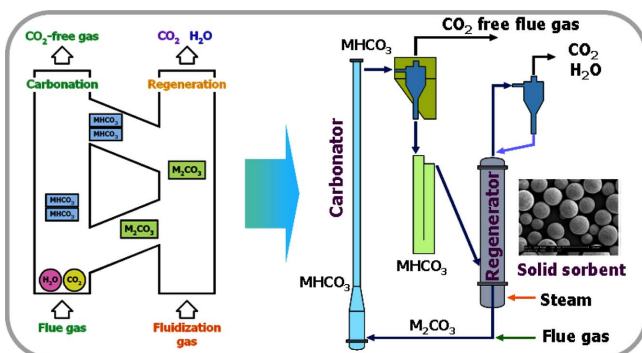


Fig. 2. Concept of CO<sub>2</sub> capture technology using a dry sorbent.

다. Fig. 2는 두개의 반응기로 이루어진 회수공정의 개념도를 보여준다. 그림의 오른쪽 붉은색 반응기에서 배가스 중의 CO<sub>2</sub>는 sorbent에 흡수되어 정제되고 CO<sub>2</sub>만을 선택적으로 회수한 입자는 사이클론에서 분리되어 재생반응기로 보내진다. 재생반응기에서는 폐열을 이용하여 입자 중의 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 배출하면서 본래의 성능을 회복한다. 재생반응기로부터 배출가스 중 H<sub>2</sub>O만 응축하면 농축된 CO<sub>2</sub>를 얻을 수 있다.

각 반응기에서 일어나는 반응을 보면 다음과 같다.

흡수반응기:  $M_2CO_3(s) + CO_2 + H_2O \rightarrow 2MHCO_3(s)$  발열반응

재생반응기:  $2MHCO_3(s) \rightarrow M_2CO_3(s) + CO_2 + H_2O$  흡열반응

## 3. 건식흡수제 기술개발 현황

유동층과 고속유동층 공정을 대상으로 미국 Research Triangle Institute(RTI)와 Louisiana 주립대는 공동으로 재생용 나트륨계 sorbent를 사용하여 화석연료 연소에 따른 CO<sub>2</sub>를 단순하고 저렴한 공정을 통해 제거하는 기술개발에 2000년부터 시작하여 연구개발을 수행하고 있다. Louisiana 주립대의 Liang 등[54]은 TGA와 고정층에서의 실험을 바탕으로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 고체흡수제가 90% 이상의 CO<sub>2</sub> 회수가 가능함을 보임으로써 아민 흡수법에 대한 대체 가능성을 보여주었다. RTI는 EPA의 연소배가스를 반응기 상부에서 건식흡수제와 병류로 보내면서 흡수반응을 실시하여 제거율 90%를 보여주었다. 공개적으로 제시된 연속운전 결과는 3.5시간으로 CO<sub>2</sub> 평균 제거율이 77%를 보여 주고 있다. GHGT-9에서 향후 일정으로 2010년까지 10 ton-CO<sub>2</sub>/day(0.5 MW) 파일럿 규모 실증 후 2011년 10배 규모격상을 통해 100 ton-CO<sub>2</sub>/day(5 MW) 규모 실증을 완료하고 2015년부터는 상업화를 완료하겠다고 발표하였다[4,5].

한국은 2002년부터 기술개발을 시작하였다. 한국에너지기술연구원은 건식공정개발을 전력연구원은 건식흡수제 개발을 담당하였다. 교과부 이산화탄소 프론티어 사업단의 지원으로 건식흡수기술 개발이 시작되었다. 에너지기술연구원에서는 공정개발을 담당하고 있다. 실험실 규모 공정에서 기술타당성을 검증하고, 장치를 확대하여 가스처리 규모 100, 2,000 Nm<sup>3</sup>/h의 파일럿 플랜트 건설 및 운전을 통해 기술개발을 선도하고 있다[6-11]. Yi 등[12]은 유동층 공정을 개발하여 미국보다 먼저 석탄배가스 연계 건식흡수제 이용 CO<sub>2</sub> 회수공정 50시간 연속운전을 달성하였다. 전력연구원에서는 고체흡수제개발을 담당하였다[13]. 알칼리금속을 활성물질로 한 저가이면서 내마모도 지수가 5% 미만인 고강도 Sorb NX 계, Sorb KX 계 석탄배가스용 고체흡수제를 개발하였다. 고체다공성 비금속 물질, 세라믹류, 점도체와 시멘트류 결합체로 이루어진 고강도 건식 재생용 이산화탄소 흡수제에 관한 국내외 특허도 획득하였다. 개발된 건식흡수제는 분무건조법을 이용하여 성형한 구형의 입자로 상용촉매보다 내마모성이 우수하여 연속운전에도 마모현상이 없었다. 석탄배가스를 직접 연계하여 황산화물이나 질소산화물, 분진등의 영향을 관찰하였으나 실험시간 동안 영향이 거의 없는 것으로 밝혀졌다[14]. 경북대학교는 저온 영역(30~150 °C)에서 흡수-재생 가능한 고정층용 KTi, KZr 흡수제를 개발하였다. KTi30 및 KZr130 흡수제는 10 사이클 이상의 반복실험에서 100% 재생되는 성능을 보여 주었다. 200 °C 이하에서 흡수-재생 가능한 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 담지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제를 제조하여 부반응에 의한 재생성 저하문제를 해결하였다 [15-18].

미국의 DOE(에너지부)는 약 10여년 동안 고체흡수제 소재개발에 집중 지원하다가 2008년 소재의 개발이 수준에 도달하였다고 판단, 건식포집기술분야에서 DOE 3개 신규 과제로 공정 개발에 본격적으로 투자 확대하고 있다. 2011년에 20,000 Nm<sup>3</sup>/h 규모 시범화 후 2015년 기술의 상용화를 목표로 하고 있다[19,20].

ADA-Environmental Solution Inc.는 고체흡수제 이용 석탄배가스 CO<sub>2</sub> 포집 공정의 규모를 격상시키기 위한 프로젝트를 시작하였다. EPRI, AEP, Ameren, Luminant, North American Power, Southern Company, Xcel Energy가 참여기업으로, Adsorption Research Inc., Stantec, Jenike & Johansson이 위탁기관으로 참여하고 있다. 이 기술의 평가를 거친 후 파일럿 실험, 시범화 사업을 계획하고 있다.

SRI International은 ATMI, Inc.와 공동으로 신 고체흡수제 개발을 시작하였다. 벤치규모에서 새로운 흡수제의 성능평가를 수행하고 있다. 향후 사용할 공정 개념으로 이동층 공정을 제시하였다.

TDA Research Inc.는 Babcock & Wilcox, Louisiana State University, Western Research Institute와 공동으로 저가의 흡수기술을 만드는 것을 목표로 연구를 진행하고 있다. 벤치규모 설계 및 석탄배가스에서의 흡수제의 사용연수, 재생조건에 역점을 두고 있다.

연소 후 건식흡수제 분야에서 미국에서 가장 앞선 RTI의 경우 NETL, EPRI, ARCADIS, Inc., US EPA, Sud-Chemie, Inc. Nexant와 공동으로 연구를 진행하고 있다. EPRI는 경제성평가를, ARCADIS는 파일럿 조업 및 엔지니어링 평가를, US EPA는 연소설비를 제공하고, Sud-Chemie는 흡수제 생산 및 대량 제조, Nexant는 경제성 및 기술평가를 수행하고 있다.

NETL은 MATRIC, TVA, Fuji Silysia, Georgia Tech, University Hartford, Sud Chemie와 함께 첨단 흡수제 제조에 초점을 맞추고 연구를 진행하고 있다. 재생온도를 낮추는 Encapsulated Amine-based 고체흡수제는 미국 특허 6908497을 획득하였고 표면적이 큰 물질에 아민기를 고정화시켜 CO<sub>2</sub>와 흡수제사이의 접촉을 상당히 증가시켰다. 이것의 장점은 프로세스의 에너지효율을 증진시켰다는 것이다 [21]. DFT(Density Functional Theory)와 lattice phonon dynamics를 이용하여 MTHP(N-methyltetrahydropyrimidine)를 기반으로 한 3차 amidines을 평가하고 있다. 공정에 있어서는 이동층 형태의 상부에서 하부로 입자가 흐르면서 CO<sub>2</sub>를 흡수하는 공정을 제안하였다. 다수의 유동층 흡수반응기와 한 개의 이동층 재생반응기로 구성된 공정도 제안하고 있다. Fig. 3은 대표적인 건식흡수기술의 연구 및 개발 현황을 정리한 것이다.

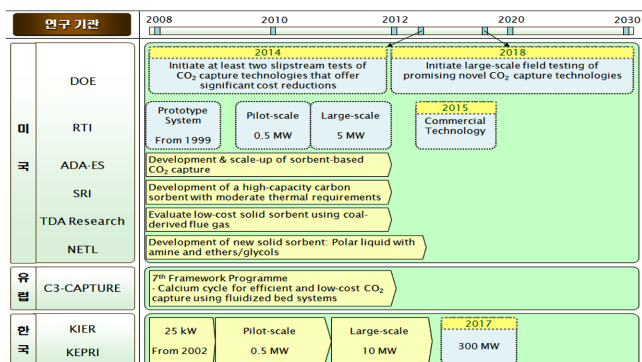


Fig. 3. Status of research and developments on dry sorbent technology.

## 4. 소 재

### 4-1. 물리흡착제

적절한 소재의 선정은 발전소의 CO<sub>2</sub> 포집 공정을 위해서 아주 중요한 단계이다. 그러나 단순히 가장 좋은 CO<sub>2</sub> 흡수 소재를 선정하는 것이 그렇게 용이하지 않다. 왜냐하면 여러 변수가 전체 공정의 성능과 경제성에 영향을 주기 때문이다. 사실상, 가장 이상적인 흡수제는 존재하지 않는다. 흡수제들은 채택할 공정 측면에서 검토되어야 하며 시스템의 제약조건에 영향을 주는 변수들의 중요성에 따라 순서가 정해지게 된다. 활성탄이나 제올라이트 같은 물리흡착제(physisorbents)는 상온에서 상당한 흡착능과 뛰어난 재생성을 보여준다. 그 흡착능의 이론적인 한계는 표면적의 크기와 CO<sub>2</sub>의 표면과 친밀성에 직접 관련있다. 흡착은 화학반응이 포함되지 않은 공정이기 때문에 흡착의 속도는 대체적으로 물질전달에 의해 한정을 받는다. 이들 흡착제의 효능은 흡착온도가 증가함에 따라 급격히 감소하고 100 °C 이상에서는 성능이 남지 않는다. 또한 물리흡착제는 배가스에 전형적으로 존재하고 있는 수분에 의해서 제한을 받는다. 이러한 물리적 흡착제의 한계 때문에 냉각, 제습, 응축 같은 배가스 앞단에 수분 전처리 장치가 필요하고 이들 비용을 고려해 주어야 한다[22].

단순한 물리흡착제에 기능을 부여하면 성능이 향상된다. 활성탄소와 다른 메조기공 흡수제의 CO<sub>2</sub> 흡착 특성은 물리적 흡착에 의해 지배된다. 그 구조에 질소의 기능성 그룹을 붙여서 흡착특성이 증가할 수 있다. Przepiorski 등[23]은 활성탄소를 200에서 1,000 °C의 온도에서 암모니아를 처리하여 흡수능을 향상시켰다. 400 °C에서 처리하였을 때 0.076 gCO<sub>2</sub>/gsorbent의 가장 높은 흡착 성능을 보여 주었다. 그 이상의 온도에서 처리시 흡수능이 점차로 감소하였다.

Pevida 등 [24]은 상용 활성탄소를 600~900 °C에서 암모니아 가스로 처리하였다. 고온에서 암모니아는 분해해서 NH<sub>2</sub>, NH, H 같은 래디칼을 생성하고, 이 래디칼이 탄소 표면과 반응하여 -NH<sub>2</sub>-, -CN, pyridinic, ryrrolic, quarternary nitrogen 같은 functional 그룹을 형성한다. TPD 실험에 따르면 질소 성분은 700 °C에서 최대에 달하고, CO<sub>2</sub> 포집능력도 700 °C 이상에서 처리했을 때 가장 좋았다. 반면에 600 °C 미만에서 처리한 흡착제는 CO<sub>2</sub> 포집 성능이 좋지 않았는데 이는 탄소속의 메조포어를 부분적으로 막아 버렸기 때문이다.

### 4-2. 화학흡수제

화학흡수제(chemisorbent)의 흡수 성질은 CO<sub>2</sub>와 소재의 화학특성에 따라 변한다. 건식흡수제라 하면 앞의 물리흡착제보다는 여기서부터 설명하는 화학흡수제라고 할 수 있다. 알칼리금속, 알칼리토금속, 하이드로탈사이트를 사용한 흡수제들이다. 전력연구원의 알칼리금속을 활성물질로 한 저가이면서 내마모도 지수가 5% 미만인 고강도 Sorb NX 계, Sorb KX 계 석탄배가스용 고체흡수제[13,14] 경북대학교의 저온 영역(30~150 °C)에서 흡수·재생 가능한 고정층용 KT<sub>i</sub>, KZr 흡수제, 200 °C 이하에서 흡수·재생 가능한 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 담지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡수제 등이 화학흡수제에 속한다[15-18]. CaO 같은 금속산화물은 300 °C 이상의 온도에서 높은 흡수능을 갖는 것으로 보고되어 있다. 반면에 하이드로탈사이트 기반으로 한 흡착제는 400 °C까지 흡수능을 보전한다. CaO 같은 화학흡수제의 매트릭스가 CO<sub>2</sub>와 양론적으로 반응하기 때문에 높은 흡수능과 높은 CO<sub>2</sub> 선택도를 갖는다. 반대로 흡수과정 동안에 CO<sub>2</sub>와 형성된 강한 결합은 높은 흡수열을 발생시키고, 재생을 위하여 상대적으로 높은 재생온도를 필요

로 한다. 종종 이 높은 온도가 흡수제의 구조적인 변화를 야기시키고, 결과적으로 반복 사용에 따라 흡수능의 감소가 일어난다. CaO 흡수제의 성능저하는 높은 온도에서 발생하기 쉬운 기공막힘과 소결에 기인한다. 반면에 하이드로탈사이트는 높은 온도에서 층상의 이중산 화물로 상변화가 일어나서 화학적 흡수 특성을 잃을 수 있다.

리튬 지르코네이트 같은 무기 화학흡수제는 750 °C의 높은 온도에서 재생되고 CaO나 하이드로탈사이트에 비하여 450~600 °C의 더 높은 온도에서도 높은 성능을 보여준다. 단 느린 흡수 속도가 단점이다. 전반적으로 많은 무기 화학흡수제들은 높은 온도에서 가능성을 보여준다[22].

흡수제/흡착제의 소재 가격은 대부분의 학술적인 문헌에서는 전혀 고려가 되지 않고 있다. 특히 리튬지르코네이트, 유기지지흡수제 등은 가능한 가격 데이터가 없다. Abanades 등[45, 46]은 CO<sub>2</sub> 1몰을 흡수하는데 요구되는 흡수제의 가격을 제시하고 있다. CO<sub>2</sub> 1몰을 흡수하는데 필요한 가격으로 활성탄소는 US\$0.25, 제올라이트는 \$0.20, CaO는 \$0.0015, 하이드로탈사이트는 \$4로 제시하고 있다.

### 4.3. 유무기 하이브리드 흡수제

유기와 유무기 하이브리드 흡수제는 화학흡수 기(moiety)의 조성 과 구조 그리고 고체 지지체에 따라 특성이 바뀐다. 아민을 탐침시킨 실리카는 높은 CO<sub>2</sub> 흡수능을 갖지만 실리카 지지체와 공유 결합되어 있지 않기 때문에 습기가 있는 상태에서는 씻겨 나갈 가능성이 있다. 유기적으로 지지하고 있는 아민은 아민 근접 어려움 때문에 상대적으로 낮은 흡수능을 갖지만 온도 스윙에 의해 완전히 재생할 수 있다. 공유하여 매달려 있는 아민(covalently tethered amine)은 완전 재생 특성을 가지며, 흡수의 반 정도까지는 빠르나 완전 평형에 도달하기 위해서는 긴 시간을 요구한다. 이는 높은 CO<sub>2</sub>와 아민 농도에서 세공 지지체를 통하는 확산이 감소하기 때문이다.

아민탐침흡수제는 가장 높은 흡수능을 갖는다. 아민지지흡수제는 무기흡착제에 비해 수분이 존재하는 상태에서 흡수능에 영향을 받지 않는다. 그러나 그 흡수제는 유기 성분 때문에 조업온도가 낮은 온도에 제한된다. 아민지지흡수제는 낮은 CO<sub>2</sub> 분압에서도 상대적으로 높은 CO<sub>2</sub> 흡수능을 유지한다.

#### 4-3-1. 아민 고정화 흡수제(Immobilized amine sorbents)

1차, 2차 아민을 고정화한 고체흡수제 기술은 비행기, 잠수함, 우주선등의 인명구조시스템에 사용되어 왔다[25-28]. 메조기공에 염기성 N-기능성을 붙이는 대신에 아민 기능성을 부여하는 것이 좋은 방안이 될 수 있다. 아민 고정화 흡수제는 전통적인 흡수의 액상 아민과 비슷한 반응성을 보여 줄 것으로 예측할 수 있다. 기공이 있는 실리카 위에 아민을 고정화시키는 고체 흡수제는 몇몇 장점을 갖고 있다. 용액이 아니기 때문에 재생시 물을 가열하는데 필요한 현열손실을 피할 수 있다. 메조기공 실리카인 SBA-15의 열용량은 0.8 kJ/kg/K이고 물의 열용량은 4.2 kJ/kg/K이다. 또 하나의 장점은 아민 고정 실리카의 경우 증발에 의한 성능 감소가 준다는 사실이다. 입자와 반응기 표면과의 접촉이 적기 때문에 염기성 용액의 순환에 의해 발생하는 반응기 부식이 덜하다는 것이다[22]. 그와 더불어 고상으로 취급이 용이하다. 무기물질에 아민을 고정화하는 방법에는 크게 두 가지로 분류할 수 있는데 하나는 실리카나 다른 지지체에 물리적으로 아민을 담지시키는 방법이 있고, 또 하나는 실리카 지지체와 아민을 공유 결합시키는 것이다.

첫째 단순한 방법은 실리카 지지체에 아민을 물리적으로 습식탐

침(wet impregnation)시키는 것이다. 아민과 휘발가능한 용매 속에 실리카 같은 지지체를 넣는 것이다. 아민은 실리카 기공 속으로 농도차와 화학적인 친밀성에 의해 스며든다. Xu 등[29]은 처음으로 2.8 nm의 상대적으로 작은 지름의 원통형태의 기공을 갖는 MCM-41 실리카에 poly ethyleneimine (PEI)을 고정화시켜 “molecular basket”이라는 흡수제를 탄생시켰다. MCM-41-PEI-50 흡수제는 13.3 wt%의 CO<sub>2</sub> 흡수능을 보였다[30].

이러한 합성에 사용되는 아민으로서는 PEI 외에도, tetraethylene-pentamine(TEPA), diethanolamine(DEA) 등이 있다.

Son 등[31]은 5종류의 메조 기공 실리카 지지체에 50%의 PEI를 고정화시켜 평형 흡수능을 비교하였다. MCM-41<MCM-48<SBA-16~SBA-15<KIT-6의 순서로 흡수능이 비교되었다. 각 지지체의 평균 기공지름이 2.8, 3.1, 4.1, 5.5, 6.5 nm로 점점 커졌다. 70%의 평형 흡수능에 도달하는 시간도 같은 경향을 보여 주었다. MCM-48과 SBA-16이 3차원의 기공 연계성을 갖고 있으나 1차원적인 SBA-15보다 반응속도에서도, 흡수능에서도 뒤떨어졌다.

Choi 등 [22]는 이러한 여러 종류의 흡수제의 성능은 정리하였는데 25~75 °C 범위에서 CO<sub>2</sub> 흡수능이 3~5 mmol/g의 범위의 수치를 보여 주었고, 아민 효율은 0.17~0.40 molCO<sub>2</sub>/molN의 수치를 보여 주었다.

두 번째 실리카 지지체를 이용한 아민 고체흡수제의 또 다른 형태는 아민이 실리카 지지체에 공유 결합으로 붙는 것이다. 이 흡수제의 장점은 아민이 침출되지 않는다는 것이다. 아민 공유 실리카 흡수제는 유기 용매 안에서 aminoalkyltrialkoxysilane이 실리카 표면과 반응하고, 알코올이 증발하는 도중에 alkoxysilyl 그룹은 silanol 그룹으로 응축되어 새로운 Si-O-Si 연결고리를 형성한다. Trialkoxysilane은 실리카 표면에 가능한 한 많은 새로운 연결고리를 만드는데 이용된다. 이 아민공유흡수제를 만드는데 사용되는 silane으로는 mono silane으로 3-aminopropyltrimethoxysilane (mono), di silane으로 3-(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxysilane, tri silane으로 3-[2-(2-aminoethyl)-aminoethyl]aminopropyltrimethoxysilane이 사용된다. 이외에도 mono-, di-, trisilane이 아닌 아민기를 갖는 MAPS, PAPS, DMAPS 등이 사용된다. 지지체로는 메조기공 실리카인 SBA-12, SBA-16, HMS, MCM-48, PE-MCM-41 등이 사용된다. Choi 등[22]은 이러한 여러 종류의 흡수제의 성능은 정리하였는데 20~75 °C의 온도 조건에서 이 흡수제들은 0.25~2.65 mmol/g의 흡수능을 보여주고 있으며 이는 탐침법에 의한 아민고정실리카흡수제에 비해 낮은 값이다. 아민 효율은 0.03~0.89 mmol/molN 범위에서 수치를 보여 주었다.

#### 4-3-2. 아민고정 유기물질

아민을 무기물질이 아니라 유기물질에 고정화시키는 연구가 이루어져 왔다. 기공성의 탄소에 아민 기능성을 첨가하거나, 유기성 수치 또는 고분자에 아민을 첨가시키는 것이다.

탄소는 상업적으로 여러 가지의 가능한 형태를 띄고 있다. 기공성의 활성탄소, 비산화제, 그라파이트, 다이아몬드, 탄소나노튜브 등이다. Plaza 등[32]은 습식탐침법을 사용하여 활성탄소를 diethylenetriamine (DETA), pentaethylenhexamine(PEHA) and PEI에 탐침시켜 각각 7.86, 8.05, 6.98 mmol/g의 아민을 담지시켰다.

Gray 등[33]은 또한 9.5%의 탄소 성분을 갖는 석탄 비산화제를 사용하여 3-chloropropylamine-hydrochloride(CPAHCL) 용액에 처리하여 고체흡수제를 만들었다. 그 흡수제는 상용고체흡수제와 비교하여 단지 9%의 흡수능을 보여 주었다. 이는 27 m<sup>2</sup>/g의 작은 표면적

에 기인하는 것으로 결론 내렸다. 스팀으로 활성화를 시키면 고탄소 비산화제는 표면적과 기공부피를 증가시킬 수 있다. Maroto-Valer 등 [34,35]은 활성화된 회재를 만들었는데 상당히 다른 표면적과 기공 부피를 보여주었다. 60분 활성화에 538 m<sup>2</sup>/g의 표면적과 120분 활성화에 1075 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 나타내었으나, 아민의 담지가 표면적과 기공부피를 상당히 감소시켰다. 활성화가 안된 흡수제에 비해 흡수능이 69 mgCO<sub>2</sub>/g sorbent로 향상되었다.

Dillion 등[36]은 다른 분자량을 갖는(600, 1,800, 10,000, 25,000) 단일벽 탄소나노튜브에 PEI를 반응시켜 CO<sub>2</sub>를 흡수할 수 있는 아미노폴리머 기능성 SWNT를 제조하였다.

미국 NETL은 액체를 고정화시킨 여러 종류의 고체흡수제를 개발하고 있다. US 특허 6908497은 벤토나이트와 montmorillonite로 이루어진 클레이가 주 성분이다. 실리카 종이상이 여러장 겹쳐있는 형태로 이루어져 있다. Siriwardane 등[37]은 클레이 매트릭스 안에 아민, 글리콜, 에테르를 고정시킨 고체흡수제를 합성하였다. 이 흡수제는 상온, 상압에서 안정된 CO<sub>2</sub> 흡수 성능을 보여주었고, 80~100 °C에서 재생성을 보여주었다. 이 흡수제는 고정층과 유동층 반응을 위해 성형되었고, 스팀의 존재 여부에 영향을 받지 않았다. CO<sub>2</sub> 제거 효율은 99%에 달했으며, 40 °C에서 9.24%의 흡수능을 보여 주었다.

고분자아민흡수제를 만드는 방법에는 두 가지가 있다. 높은 아민 성분을 갖는 폴리머를 폴리머 지지체와 탐침법이나 공유결합화합반응으로 합치는 것이다. 또 다른 방법은 아민을 포함한 모노머로 공중합체를 합성하는 방법이다. 기존의 고분자 지지체에 아민을 고정된 고체 흡수제는 소재의 가격이 너무 비싸기 때문에 흡수능을 향상시키기 위한 노력들이 이루어지고 있다. Gray 등[38]은 3차 아민인 1, 8 Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-ene(DBU)을 polyethylmethacrylate (PMMA)의 공극속에 고정시켜 아민:CO<sub>2</sub>의 양론 반응비를 1:1로 하여 3.0 mol CO<sub>2</sub>/kg sorbent의 성능을 보여주었다.

Drage 등 [39]은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, formaldehyde, 멜라민 또는 요소로부터 요소-포름알데하이드(UF)와 멜라민-포름알데하이드(MF)의 활성화를 통해 탄소 매트릭스의 고체유기성 수지를 제조하였다. 높은 온도에서 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수지의 활성화는 그 수지의 표면적을 증가시켰다. MF 수지는 500, 600, 700 °C에서 활성화되어 각각 7.20, 6.95, 6.89 mmolN/g의 아민을 채울 수 있었고, 각각 12, 23, 56 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 보여 주었다. 이 흡수제는 상온에서 최고의 흡수능력을 보여 주었고, 온도가 증가하면서 감소하였다. 100 °C에서 질소로 교환하자 초기 상태로 완전히 환원되었다. 이는 물리적흡수와 화학적 흡수의 복합 특성을 보여 주는 것이다. 즉, 조직상의 성질과 N 기능성에 의존하기 때문이다.

당을 가수분해하고, 당 50%와 N을 포함한 혼합물(acridine, carbazole, proline과 요소)을 황산으로 처리한 탄소 흡수제(Arenillas 등[40])가 준비되어 있다. 요소-포름알데하이드수지가 탄화되고 활성화되었다. N-기능성이 CO<sub>2</sub> 포집을 증가시키는 역할을 하는 듯 싶다. UF 수지로부터 얻어진 흡수제는 가장 높은 N 성분임에도 불구하고 1%의 흡수능 밖에 보여 주지 않았으나 carbazole 가수분해로부터 얻어진 흡수제는 N 성분이 작음에도 불구하고 9%의 높은 흡수능을 보여 주었다. 이는 염기성 N 기능성에 기인하는 것으로 밝혀 졌다.

유기지지흡수제 중에 아민과 공유결합으로 붙어있는 흡수제(covalently tethered amine)는 가능성을 보여 주고 있는데 흡수능과 흡수속도사이에 균형이 맞도록 잘 설계될 필요성이 있다. 전반적으로 구조와 성능사이의 관계와 실제 조건에서의 흡수제 성능의 향상

이 실제 연소 후 포집에 선택될 수 있는 전제 조건이 된다.

#### 4-4. 금속유기구조체(Metal Organic Framework, MOF)

MOF로 불리는 새로운 결정의 고체흡수제가 CO<sub>2</sub> 흡수를 위하여 연구되고 있다. Li 등 [41]은 안정된 기공을 갖는 MOF를 처음으로 합성하였다. 이 물질을 MOF-5라고 불리우는데[Zn<sub>4</sub>O(1,4-benzenedicarboxylate)<sub>3</sub>](N,N'-dimethylformamide)<sub>8</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl)의 구조식을 갖는다. N<sub>2</sub> 물리 흡착에 의해 2,900 m<sup>2</sup>/g의 표면적과 1 mL/g의 기공부피를 나타내었다. MOF의 기공 공간이 조정가능하게 되는데 2 nm보다 큰 기공지름을 갖는 16종류의 메조 입자를 제조하였다[42]. Millward와 Yaghi[43]는 MOF-2, MOF-505, MOF-74, Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, MOF-177, IRMOF-11, IRMOF-3, IRMOF-6, IRMOF-1의 9개의 MOF에서 CO<sub>2</sub> 흡수능을 측정하고, 구조, 기공크기, 표면적을 제시하였다. 대부분의 MOF가 낮은 압력에서 Langmuir 형태의 등온흡착 특성을 보여주었다. MOF-74, MOF-505, Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>가 9개의 물질 가운데 가장 높은 흡수능을 보여주었다. CO<sub>2</sub> 분압이 낮은 연소 후 포집을 위해서는 어떤 MOF도 13X 제올라이트보다 높은 성능을 보여주지 못하고 있다. 그러므로 이 물질은 고압용이나 CO<sub>2</sub> 저장 매체로 사용하는 편이 낫다. Arstad[44]는 3종류의 MOF의 벤젠링을 1차 아민으로 바꾸었다. 아민기의 도입으로 화학흡수가 증진되어 흡수능을 올릴 수 있었다. 그러나 그마저도 13X에 비하여 낮은 값을 보였다. MOF의 CO<sub>2</sub> 흡수능은 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. USO-A1의 경우 0에서 0.4 bar의 압력에서 -30 kJ/mol의 흡착열을 보여 주었다.

향상된 차세대 흡수제가 필요한 입장이며, MOF 흡수제도 좀더 실재상황에 근접한 조건에서의 실험이 이루어져야 할 필요가 있다.

## 5. 결 론

CO<sub>2</sub> 포집에 있어서 건식흡수제 이용 기술의 장점으로서는 조업온도의 폭이 크고, 에너지손실이 적으며, 폐수발생이 없고, 부식성이 적으며, 고체폐기물의 상대적인 천연성을 들 수 있다. 건식흡수제를 이용한 이산화탄소 포집에 대해 많은 연구개발들이 이루어지고 있다.

현재 한국과 미국에서의 연구가 가장 앞선 결과를 발표하고 있다. 건식흡수제의 성능 개선과 더불어 실제 연소배가스로부터 CO<sub>2</sub> 포집을 위한 공정 개발을 통해 포집비용을 줄이려는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 건식흡수제는 가격이 싼 알칼리금속 계열의 화학흡수제, 아민을 실리카 지지체에 고정시킨 흡수제, 아민을 실리카 지지체에 공유결합시킨 흡수제, 기공성의 탄소에 아민의 기능성을 첨가시킨 흡수제, 아민고정 고분자지지체 흡수제, 금속유기구조체 등의 연구가 이루어지고 있다. 대부분의 과학적인 문헌들은 흡수능에 초점을 맞추고 있으며 CO<sub>2</sub> 흡수능만 갖고 선택된 흡수제는 성급한 결정이 될 수 있다. 발전소 배가스에서 CO<sub>2</sub>를 포집하는 최적의 CO<sub>2</sub> 흡수제는 흡수능뿐만이 아니고, 흡수제의 수명, 흡수제 가격, 사용하는 공정에 따라 좌우된다. CO<sub>2</sub> 포집비용의 대폭 저감을 위하여 소재의 대폭적인 성능 향상이 필요한 시점이다.

## 감 사

본 논문은 이산화탄소 저감 및 처리기술개발사업단(CDRS, Carbon Dioxide Reduction and Sequestration R&D Center, DC2-101-1-0-0)의 지원으로 수행되었습니다. 또한 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기



넘하기 위하여 투고되었습니다. 본 연구의 시작에 이론적인 기틀을 제공해 주신 김상돈 교수님에게 감사드립니다.

## 참고문헌

- Intergovernmental Panel on Climate Change "Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage : Summary for Policy Makers", [www.ipcc.ca](http://www.ipcc.ca)(2005).
- White, C., Strazisar, B. R., Granite, E. V., Koffman, J. S. and Pennline, H. W., "Separation and Capture of CO<sub>2</sub> from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations-Coalbeds and Deep Saline Aquifers," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **53**, 645-715(2003).
- Harrison, D. P., "The Role of Solids in CO<sub>2</sub> Capture: a Mini Review," Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies Vancouver, Canada 1101-1106(2004).
- Nelson, T., Coleman, L., Green, D. and Gupta, R., "The Dry Carbonate Process: Carbon dioxide recovery from power plant flue gas," 9th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technology, [http://mit.edu/ghgt9/\(2008\)](http://mit.edu/ghgt9/(2008)).
- Nelson, T., Coleman, L., Green, D. and Gupta, R., "The Dry Carbonate Process: Carbon Dioxide Recovery from Power Plant Flue Gas," 7th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, May, Pittsburgh, USA(2008).
- Yi, C. K., Jo, S. H., Seo, Y. W., Moon, K. H. and Yoo, J. S., "CO<sub>2</sub> Capture Characteristics of Dry Sorbents in a Fast Fluidized Reactor," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **159**, 501-504(2006).
- Yi, C. K., Jo, S. H. and Seo, Y. W., "The Effect of Voidage on CO<sub>2</sub> Sorption Capacity of K-based Sorbent in a Dual Circulating Fluidized Bed Process," *J. Chem. Eng. Jap.*, **41**(7), 691-694(2008).
- Seo, Y. W., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effects of Water Vapor Pretreatment Time and Reaction Temperature on CO<sub>2</sub> Capture Characteristics of a Sodium-Based Solid Sorbent in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor," *Chemosphere*, **69**, 712-718(2007).
- Seo, Y. W., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effect of Reaction Temperature on CO<sub>2</sub> Capture Using Potassium-Based Solid Sorbent in Bubbling Fluidized-Bed Reactor," *J. Environ. Eng.*, **135**(6), 473-477(2009).
- Park, Y. C., Jo, S. H., Park, K. W., Park, Y. S. and Yi, C. K., "Effect of Bed Height on the Carbon dioxide Capture by Carbonation/Regeneration Cyclic Operations Using Dry Potassium-Based Sorbents," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(3), 874-878(2009).
- Park, K. W., Park, Y. S., Park, Y. C., Jo, S. H. and Yi, C. K., "Study of CO<sub>2</sub> 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," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(3), 349-354(2009).
- Yi, C. K., Jo, S. H., Seo, Y. W., Lee, J. B. and Ryu, C. K., "Continuous Operation of the Potassium-Based Dry Sorbent CO<sub>2</sub> Capture Process with Two Fluidized-Bed Reactors," *Int. J. Greenhouse Gas. Control.*, **1**, 31-36(2007).
- Ryu, C. K., Lee, J., Eom, T. H., Baek, J. I., Eom, H. M. and Yi, C. K., "CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas using Dry Regenerable Sorbents," 8th International Conference on Green House Gas Control Technology Trondheim, Norway, CD-Rom(2006).
- Lee, J. B., Ryu, C. K., Baek, J. I., Lee, J. H., Eom, T. H. and Kim, S. H., "Sodium-based Dry Regenerable Sorbent for Carbon Dioxide Capture from Power Plant Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(13), 4465-4472(2008).
- Lee, S. C. and Kim, J. C., "Dry Potassium-based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture," *Catalysis Surveys from Asia*, **11**(4), 171-185(2007).
- Lee, S. C., Chae, H. J., Lee, S. J., Park, Y. H., Ryu, C. K., Yi, C. K. and Kim, J. C., "Novel Regenerable Potassium-based Dry Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture at Low Temperatures," *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **56**, 179-184(2009).
- Lee, S. C., Choi, B. Y., Lee, T. J., Ryu, C. K., Ahn, Y. S. and Kim, J. C., "CO<sub>2</sub> Absorption and Regeneration of Alkali Metal-based Solid Sorbents," *Catal. Today*, **111**, 385-390(2006).
- Lee, S. C., Chae, H. J., Lee, S. J., Choi, B. Y., Yi, C. K., Lee, J. B., Ryu, C. K. and Kim, J. C., "Development of Regenerable MgO-based Sorbent Promoted with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> Capture at Low Temperatures," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2736-2741(2008).
- [http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon\\_seq/refshelf/project%20portfolio/2007/2007Roadmap.pdf](http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/project%20portfolio/2007/2007Roadmap.pdf).
- <http://www.fe.doe.gov>.
- Figuerola, J., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H. and Srivastava, R., "Advances in CO<sub>2</sub> Capture Technology- The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *Int. J. Greenhouse Gas. Control.*, **2**, 9-20(2008).
- Choi, S., Drese, J. H. and Jones, C. W., "Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources," *Chem Sus Chem*, **2**, 796-854(2009).
- Przepiorski, J., Skrodziewicz, M. and Morawski, A. W., "High Temperature Ammonia Treatment of Activated Carbon for Enhancement of CO<sub>2</sub> Adsorption," *Applied Surface Science*, **225**(1/4) 235-242(2004).
- Pevida, C., Plaza, M. G., Arias, B., Feroso, J., Rubiera, F. and Pis, J. J., "Nitrogen Enriched Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture," 2007 International Conference on Coal Science and Technology, paper 7C4, 6 Aug. London(2007).
- Veawab, A., Tontiwachwuthikul, P. and Chakma, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3917-3924(1999).
- Satyapal, S., Filburn, T., Trella, J. and Strange, J., "Performance and Properties of a Solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide Removal in Space Life Support Applications," *Energy Fuels*, **15**, 250-255(2001).
- Birbara, P. J., Filburn, T. P. and Nalette, T. A., "Regenerable Solid Amine Sorbent," US Patent No. 5,876,488(1999).
- Birbara, P. J. and Nalette, T. A., "Regenerable Support Amine Polyol Sorbent," US Patent 5,492,683(1996).
- Xu, X., Song, C., Andresen, J., Miller, B. and Scaroni, A., "Novel Polyethyleneimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture," *Energy Fuels*, **16**, 1463-1469(2002).
- Ma, X., Wang, X. and Song, C., "The Second Generation of Nanoporous "Molecular-Basket" Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas," The 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA(2008).
- Son, W. J., Choi, J. S. and Ahn, H. S., "Adsorptive Removal of Carbon Dioxide Using Polyethyleneimine-Loaded Mesoporous Silica Materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, **113**, 31-40(2008).
- Plaza, M. G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F. and Pis, J. J.,

- "CO<sub>2</sub> Capture by Adsorption with Nitrogen Enriched Carbons," *Fuel*, **86**, 22042212(2007).
33. Gray, M. L., Soong, Y., Champagne, K. J., Baltrus, J., Stevens, Jr. R. W., Toochinda, P. and Chuang, S. S. C., "CO<sub>2</sub> capture by Amine-enriched Fly Ash Carbon Sorbents," *Sep. Purif. Technol.*, **35**, 31-36(2004).
  34. Maroto-Valer, M. M., Tang, Z. and Zhang, Y., "CO<sub>2</sub> Capture by Activated and Impregnated Anthracites," *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1487-1502(2005).
  35. Maroto-Valer, M. M., Lu, Z., Tang, Z. and Zhang, Y., "Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture from High Carbon Fly Ashes," *Waste Management* **28**, 2320-2328(2008).
  36. Dillon, E. P., Crouse, C. A. and Barron, A. R., "Synthesis, Characterization, and Carbon Dioxide Adsorption of Covalently Attached Polyethyleneimine-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes," *ACS Nano* **2**, 156-164(2008).
  37. Siriwardane, R., Robinson, C. and Stevens, R. Jr., "Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture from Post-Combustion and Pre-Combustion Gas Streams," 2007 International Conf. on Coal Science and Technology, 8C4, 7 CD-Rom, Aug., London(2007).
  38. Gray, M. L., Champagne, K. J., Fauth, D., Baltrus, J. P. and Pennline, H., "Performance of Immobilized Tertiary Amine Solid Sorbents for the Capture of Carbon Dioxide," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2**, 3-8(2008).
  39. Drage, T. C., Arenillas, A., Smith, K. M., Pevida, C., Piippo, S. and Snape, C. E., "Preparation of Carbon Dioxide Adsorbents from the Chemical Activation of Urea-Formaldehyde and Melamine-Formaldehyde Resin," *Fuel*, **86**(1/2), 22-31(2007).
  40. Arenillas, A., Drage, T. C., Smith, K. and Snape, C. E., "CO<sub>2</sub> Removal Potential of Carbons Prepared by Co-Pyrolysis of Sugar and Nitrogen Containing Compounds," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **74**(1/2), 298-306(2005).
  41. Li, H., Eddaoudi, M., O'keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Design and Synthesis of An Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-organic Framework," *Nature*, **402**, 276(1999).
  42. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage," *Science*, **295**, 469-472(2002).
  43. Millward, A. R. and Yaghi, O. M., "Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17998-17999(2005).
  44. Arstad, B., Fjellvag, H., Kongshaug, K. O., Swang, O. and Blom, R., "Amine Functionalised Metal Organic Frameworks (MOFs) as Adsorbents for Carbon Dioxide," *Adsorption*, **14**, 755-762(2008).
  45. Abanades, J. C., Rubin, E. S. and Anthony, E. J., "Sorbent Cost and Performance in CO<sub>2</sub> Capture Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(13), 3462-3466(2004).
  46. Abanades, J. C., Grasa, G., Alonso, M., Rodriguez, N., Anthony, E. J. and Romeo, L. M., "Cost Structure of a Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture System Using CaO," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(15), 5523-5527(2007).
  47. Chang, A. C. C., Steven, S., Chuang, C., Gray, M. L. and Soong, Y., "In-Situ Infrared Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on SBA-15 Grafted with Gamma-(aminopropyl)triethoxysilane," *Energy Fuels*, **17**, 468-473(2003).
  48. Leal, O., Bolivar, C., Ovalles, C., Garcia, J. and Espidel, Y., "Reversible Adsorption of Carbon Dioxide on Amine Surface-Bonded Silica Gel," *Inorg. Chimica. Acta* **240**, 183-189(1995).
  49. Siriwardane, R., Shen, M., Fisher, E. and Poston, J., "Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon," *Energy Fuels*, **15**(2), 279-284(2001).
  50. Siriwardane, R. V., Shen, M. S. and Fisher, E. P., "Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> on Natural Zeolites," *Energy Fuels*, **17**(3), 571-576(2003).
  51. Siriwardane, R. V., Shen, M. S. and Fisher, E. P., "Adsorption of CO<sub>2</sub> on Zeolites at Moderate Temperatures," *Energy Fuels*, **19**(3), 1153-1159(2005).
  52. Siriwardane, R. V., Robinson, C., Shen, M. and Simony, T., "Novel Regenerable Sodium-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture at Warm Gas Temperatures," *Energy Fuels*, **21**(4), 2088-2097(2007).
  53. Birbara, P. J., Filburn, T. P., Harvey, M. H. and Nalette, T. A., 2006. US Patent 6,364,938.
  54. 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).