

배가스 중 CO₂ 분리/회수로의 응용을 위한 CO₂ 및 N₂ 하이드로퀴논 클러스레이트의 형성 거동 연구

이동원¹ · 윤지호² · 이종원^{1,†}

¹공주대학교 환경공학과, ²한국해양대학교 에너지자원공학과

Study on Formation Behaviors of Hydroquinone Clathrates with CO₂ and N₂ for Application to Selective CO₂ Separation/Recovery from Flue Gases

DONGWON LEE¹, JI-HO YOON², JONG-WON LEE^{1,†}

¹Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Cheonan 31080, Korea

²Department of Energy and Resources Engineering, Korea Maritime and Ocean University, 727 Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan 49112, Korea

†Corresponding author :
maruhill@kongju.ac.kr

Received 13 May, 2019
Revised 5 June, 2019
Accepted 30 June, 2019

Abstract >> Effects of various reaction factors such as pressure, time, and temperature on clathrate formation were investigated for hydroquinone with CO₂ and N₂. Experimental and spectroscopic results indicate that CO₂ plays more preferential role in forming hydroquinone clathrates than N₂. These results can be used in application of selective CO₂ separation from flue gases with the formation of clathrate compounds.

Key words : Carbon dioxide(이산화탄소), Nitrogen(질소), Clathrate compounds(클러스레이트 화합물), Hydroquinone(하이드로퀴논), Flue gases(배가스)

1. 서론

산업화에 따라 화석연료를 연소하는 발전소로부터 배출되는 이산화탄소(CO₂)가 대기 중 CO₂ 농도 증가 및 이로 인한 장기적인 환경문제의 주요 원인으로 지적되고 있다¹⁾. 현재까지도 전 세계 에너지 수요의 85% 이상이 화석연료를 통하여 공급되며, 화석연료로 인한 발전이 총 CO₂ 배출의 약 40%를 차지하고 있다²⁾. 따라서 이러한 배출원에서 CO₂를 분리 및 격리시킴으로써 대기 중 전체 CO₂ 배출을 감소시

키기 위한 여러 가지 기술 개발 연구가 진행되었다. 한 가지 방법은 연소 후 monoethanolamine (MEA)과 같은 화학적 흡수제를 사용하는 것이다^{2,3)}. MEA는 기체 중 CO₂와 반응하여 MEA carbamate를 형성하는데, 연소 후 배가스로부터 CO₂를 제거하는 MEA 흡수 공정은 현재 상용화까지 이루어져 있다. 하지만 MEA를 사용한 공정은 낮은 CO₂ 부하, 높은 장비 부식률 및 흡수제 재생 시의 높은 에너지 소모 등으로 비용면에서 많은 단점을 지니고 있다^{2,3)}. 이러한 단점을 극복하기 위하여 분리 공정으로 많이 사용되는

흡착 및 막 분리법도 연구가 이루어졌다. 막 분리법의 경우 무기질 혹은 고분자 막이 주로 사용되어 용액 확산 메커니즘을 통한 선택적 기체 분자 이송을 통해 배가스 분리를 수행하게 된다. 또한 흡착 방법의 경우, 활성 탄소, 탄소 분자 체 및 제올라이트 등을 주로 사용하며, 배가스에 포함된 질소(N₂) 및 산소(O₂)에 비하여 CO₂가 흡착제에 더 높은 선택도로 흡착되는 성질을 이용한다^{12,45}). 하지만 막 분리의 경우 압축기의 비용이 크기 때문에 운영비용이 흡수제를 사용하는 경우보다 더 많이 들 수도 있으며, 막을 통과한 후의 CO₂ 스트림이 일반적으로 순수한 CO₂가 아니라 CO₂가 농축된 혼합가스의 스트림이 되며, 흡착 방식의 경우에는 흡착 공정을 통과한 후의 생성물이 혼합가스로 얻어지며 선택도를 높일 경우 CO₂ 흡착이 너무 강하여 향후 탈착을 어렵게 만든다는 단점이 있다^{2,69}). 이러한 전통적인 방식의 단점을 극복하고자 최근 하이드레이트 화합물을 이용하는 새로운 기술이 Kang과 Lee¹⁰)에 의해 제시되었다. 이들은 물만을 사용할 경우 형성 압력이 높게 나타나기 때문에, tetrahydrofuran (THF)과 같은 첨가제를 사용하는 방식을 제안하였지만 이 경우에도 분리 후의 생성물이 순수한 상태가 아니거나 첨가제로 인해 회수 가스가 오염될 수 있으며, 빙점 부근의 낮은 형성 온도까지 냉각이 필요하므로 에너지 비용이 소모된다.

최근에는 에너지가스 및 혼합가스의 저장/분리 기술로서 유기 크러스레이트 화합물을 이용한 방식도 제안되었다. 유기 크러스레이트 화합물이란 물 분자 대신 수소 결합을 형성할 수 있는 호스트 분자가 3차원의 입체 프레임워크를 구성하고, 해당 프레임 내의 동공 구조로 게스트 분자가 포집되면서 형성하는 결정형 고체 화합물이다¹¹). 상온에서 고체이며 수소 결합을 형성할 수 있는 하이드록시(-OH) 기를 포함하는 유기물을 호스트 분자로 사용할 경우 기존의 하이드레이트가 지닌 단점을 극복할 수 있다. 특히, 하이드로퀴논(hydroquinone 혹은 benzene-1,4-diol)이 상온 및 고온 영역에 응용할 경우 가장 유망한 물질로 연구가 행해지고 있다. 하이드로퀴논은 결정학적

으로 각각 α-형, β-형 및 γ-형으로 명명된 3가지의 결정 구조를 지니고 있다¹²⁻¹⁵). 상온 및 상압에서 순수한 하이드로퀴논 분자가 갖는 α-형 결정 구조는 하이드로퀴논 분자들이 정렬되어 동공 구조를 형성하고 이 내부로 게스트 분자가 포집될 때 β-형의 결정 구조, 즉 유기 크러스레이트 화합물로 변환된다. γ-형 결정 구조는 하이드로퀴논을 에테르 용매 속에 녹인 용액을 빠른 속도로 증발 혹은 승화시킴으로써 만들 수 있다. 기존에는 이처럼 크러스레이트 화합물(β-형 결정)이나 γ-형 결정을 형성하기 위해 일반적으로 용매를 사용하여 증발 및/혹은 재결정화 등의 과정을 거쳐야 했고 이로 인해 응용에 있어 상당한 제약을 받아 왔다. 하지만 Lee 등¹⁶)은 메탄(CH₄)을 게스트 분자로 사용하면서 용매나 재결정화 과정이 필요 없는, 소위 건식 크러스레이트 화합물 형성을 보고하였으며, ¹³C 자기공명법(nuclear magnetic resonance, NMR)을 이용한 분광학적 분석을 통해 β-형 결정 구조 및 포집된 CH₄ 분자를 확인하였다. 이후 동일한 건식 합성 방법을 이용하여 CH₄뿐 아니라 에틸렌, 일산화탄소(CO), 수소(H₂) 등의 기체가 포집되는지의 여부와 더불어, 혼합 기체로부터 특정한 성분만을 선택적으로 분리/회수하는 것도 가능하다는 것을 확인하였다¹⁶⁻¹⁸).

현재까지 다양한 기체 게스트 분자들이 하이드로퀴논과 반응하여 크러스레이트 화합물을 형성하고 혼합 기체로부터 특정 성분을 분리/회수하는 것이 가능하다는 실험 연구가 얻어졌지만, 이산화탄소(CO₂) 저장 및 배가스(flue gas)로부터 CO₂의 분리/회수에 응용하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다. 특히, 상온에서 고체 상태인 하이드로퀴논이 기체 상태의 게스트 분자와 건식으로 반응할 경우, 반응은 고체와 기체의 계면에서 주로 일어나게 되고 크러스레이트 화합물로의 전환은 고체 입자의 크기나 고체 내부로의 기체 물질 전달에 크게 영향을 받을 수밖에 없다. 또한 기본적으로 상온 이상의 온도에서 배출되는 배가스에 적용하기 위해서는 온도에 따른 전환율 혹은 반응 속도도 알 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는, 이러한 거동을 확인하기 위하여 배가스의 2가지 주

성분인, 순수 CO₂ 및 N₂를 하이드로퀴논과 건식으로 반응시키며 반응시간, 압력 및 온도에 따른 크러스테이트 화합물의 전환율 혹은 반응 속도를 측정하였다. 반응 후 준비된 하이드로퀴논 시료들에 대하여 고체 NMR 및 압력 변화를 측정함으로써 기체의 포집 여부 및 전환율을 확인하고자 하였다. 본 연구를 통해 얻어진 연구 결과는 배가스로부터 CO₂의 선택적 분리/회수 기술로의 응용뿐 아니라, 다양한 유기 크러스테이트 화합물 기반의 기체 저장 및 분리 기술 응용에 있어 매우 유용한 정보를 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

순도가 99 mol% 이상인 순수한 하이드로퀴논 시약(α -형 결정 구조)은 Sigma-Aldrich Co.를 통해 구매하였다. 또한, 하이드로퀴논과의 반응에 사용한 CO₂ 및 N₂가스는 대명 특수가스를 통해 구매하였으며, 명목 순도가 각각 99 mol% 이상의 제품이었다. 이들 시약 및 가스들은 추가적인 정제 혹은 처리 없이 구매한 그대로 사용되었다. 건식 크러스테이트 화합물 형성 반응 중 시간에 따른 전환율 확인 실험에서는 순수한 하이드로퀴논을 고압 반응기에 충전한 후 CO₂를 이용하여 일정 압력까지 압력을 가한 다음 5일, 8일 및 11일간 반응시켜 제조하였다. 다음으로 반응 압력이 전환율에 미치는 영향을 확인하는 실험에서는 N₂를 이용하여 3가지의 반응 압력까지 가압한 후 14일간 하이드로퀴논을 반응시켜 샘플을 제조하였다. 이들 실험은 모두 상온(298.2 K)의 반응 온도로 진행되었다. 실험에 사용된 고압 반응기는 316 스테인레스 스틸 재질로 된 것이었으며, 내부 부피가 대략 50 cm³ 정도 되었다. 반응기 내부에 별도의 교반기는 설치되어 있지 않았으며, 따라서 반응이 잘 이루어질 수 있도록 하기 위하여 반응에 사용된 하이드로퀴논 시약은 분체(sieve)를 사용하여 45 μ m 이하의 미세 분말로 만들어 사용하였다. 약 5.0 g의 하이드로퀴논 분말을 반응기에 넣은 후, 반응기에 남아 있는 공기를 제거하기 위하여 반응 가스를 사용하여

4-5회 퍼징(purging)을 시켰다. 이후 반응에 필요한 압력까지 CO₂ 혹은 N₂로 충전을 한 후, 반응시간 동안 다양한 온도에서 반응이 진행되도록 하며 온도에 따른 크러스테이트 화합물 형성 거동을 확인하였다. 반응이 진행되는 동안의 온도는 외부 순환 항온조(RW-2040G, Jeio Tech)를 이용하여 일정하게 유지시켰으며, 반응기 내부의 압력은 디지털 압력계(DXD 모델, Heise Co.)를 이용하여 측정하였으며 10초 간격으로 데이터 수집 컴퓨터에 저장되도록 하였다(Fig. 1).

반응이 완결된 하이드로퀴논은 고체 ¹³C NMR을 이용하여 분광학적 분석을 수행하였다. 사용된 고체 ¹³C 핵자기공명 분광은 cross-polarization/magic angle spinning (CP/MAS) 방식으로, 서울대학교 농생명과학 공동기기원(NICEM) 내 Bruker DSX400 NMR 장비를 사용하여 측정되었다. 모든 ¹³C NMR 스펙트럼은 상온, 상압 조건에서 100.6 MHz의 Larmor 주파수에 9 kHz의 spinning rate를 사용하여 수집되었다. 2 μ s의 펄스 길이 및 10 s의 펄스 지속 시간을 사용하였으며, 5 μ s 90°에 해당하는 50 kHz의 전파장 세기가 사용되었다. 화학적 이동값에 대한 참조 물질로는 adamantane 사용시 300 K에서 얻어진 38.3 ppm의 신호선을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 실험 방법은 기본적으로 이전에 행해졌던 연구와 동일한 방법 및 절차를 따랐다^{17,18)}.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 두 가지 결정 구조의 하이드로퀴논에 대

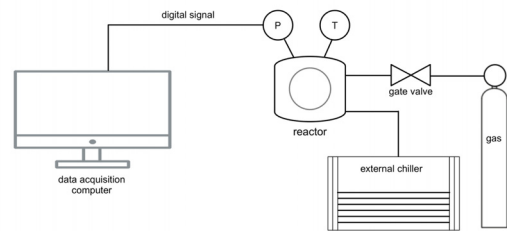


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental instrument including a high-pressure reactor and a data acquisition computer

한 고체 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 상온 및 상압에서 안정한, 순수한 상태의 하이드로퀴논(α-형)은 기체 분자와 반응하여 크레스레이트 화합물(β-형)로 변화하며 뚜렷한 스펙트럼의 차이를 보여준다. 순수한 α-형 결정 구조의 하이드로퀴논 분자 내에 포함된 하이드록시 기 연결 탄소 신호(약 150 ppm 부근)는 3중선으로 나타나고 있으며, 하이드록시 기가 연결되지 않은 탄소의 신호(약 118 ppm 부근)는 결정 내에 분자의 배열 차이로 인하여 5중선으로 나타나고 있다^{13,17)}. 하지만 기체 분자와 반응한 후에는 하이드록시 기가 연결된 탄소 및 연결되지 않은 탄소로부터 나오는 신호선들이 좀 더 정렬되며 뚜렷한 단일선과 2중선으로 구분되고 있다^{13,17)}. 따라서 해당 화학적 이동값 범위에서 나타나는 ¹³C NMR 신호선들을 통하여 하이드로퀴논 분자의 결정 구조를 짐작해 볼 수 있다.

우선 이산화탄소(CO₂)와 하이드로퀴논과의 반응 여부를 확인하기 위하여 다양한 반응시간에 걸쳐 10 bar의 압력 및 상온(298.2 K)에서 반응을 진행한 후, 준비된 하이드로퀴논 샘플에 대한 고체 ¹³C NMR 분석을 수행하였다(Fig. 3). 그림에서 알 수 있는 것처럼, 반응 개시 후 5일이 지난 때부터 이미 하이드로퀴논이 크레스레이트 화합물로 결정 구조 변화가 일어났음을 확인할 수 있으며, 124.4 ppm에서 추가적인 신

호선이 나타나는 것을 통하여 CO₂ 분자가 크레스레이트 동공 내로 포집이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

하지만, -OH 기 치환 및 비치환 탄소 신호선들에 있어 여전히 어깨선(그림의 화살표)이 나타나는 것으로 보아 전환이 완전히 이루어지지 않고 미반응 하이드로퀴논(α-형)도 존재한다고 판단할 수 있다. 다만 이러한 α-형의 신호선들은 그 세기가 크지 않아 80% 이상의 하이드로퀴논이 이미 크레스레이트 화합물로 변환된 것으로 여겨진다. 반응 개시 후 시간이 경과할수록, 크레스레이트 화합물로의 전환은 점차 진행된다는 것을 그림을 통해 확인할 수 있다. 반응 개시 후 8일째 시점까지 여전히 존재하던 미반응 하이드로퀴논은 반응 개시 후 11일이 지난 시점에서는 완전히 크레스레이트 화합물로 전환된 것이 관찰되었다. 따라서 실험에 사용된 입자 크기를 갖는 하이드로퀴논의 경우 상당히 낮은 압력(10 bar)에서도 11일이 경과한 시점에서는 거의 전부 반응이 완결된다고 할 수 있다. 하지만 10 bar의 낮은 압력 조건에서 반응이 완결되지 않더라도 반응 개시 후 5일이면 이미 상당 부분의 하이드로퀴논이 크레스레이트 화합물을 형성하며 CO₂를 포집할 수 있다는 것은 주목할 필요가 있다. 다음으로는 배가스의 주성분 중 하

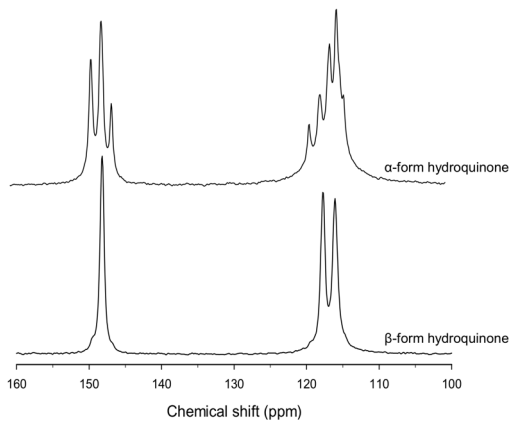


Fig. 2. ¹³C NMR spectra for the α- and the β-forms of hydroquinone

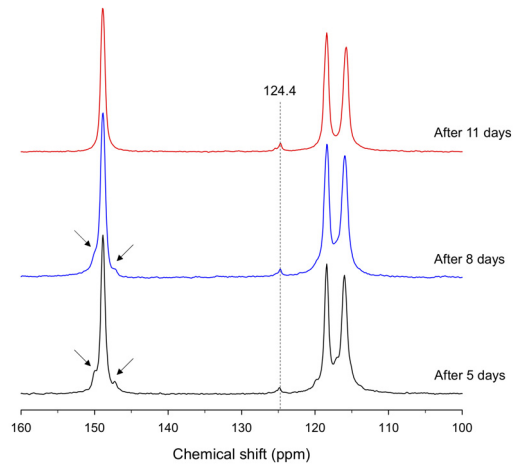


Fig. 3. ¹³C NMR spectra for the hydroquinone samples after the reactions with CO₂ gas at 10 bar and 298.2 K

나인 N_2 에 대하여 실험 압력이 반응에 미치는 영향을 확인해 보았다(Fig. 4). 이 경우 반응 온도를 298.2 K로 유지하면서 N_2 압력을 10-30 bar로 변화시키며 14일 동안 반응시킨 결과를 비교하여 보았다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, 질소의 경우 실험 압력 변화에도 하이드로퀴논의 탄소 신호에는 두드러진 변화가 없는 것이 관찰되었다. 따라서 질소의 경우 실험 압력에서 β -형 크레스레이트 화합물로 거의 전환이 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 실험 하였던 CO_2 가 10 bar의 가장 낮은 압력에서도 대부분 크레스레이트 화합물로 전환된 것과 대조적인 결과였다. 이러한 결과로부터 하이드로퀴논의 크레스레이트 화합물 변환에 있어 CO_2 가 게스트 분자로 작용하는 것이 N_2 에 비해 더 선호된다고 할 수 있으며, 따라서 반응 압력을 낮게 유지함으로써 CO_2 와 N_2 혼합 기체, 즉 배가스로부터 CO_2 만을 선택적으로 분리하는 것이 가능하다고 판단할 수 있다.

CO_2 와 N_2 의 반응을 좀 더 확인해 보기 위하여 이들 기체 성분이 다양한 온도에서 하이드로퀴논과 반응하는 경향성을 파악해 보았다. Fig. 5는 온도에 따른 CO_2 의 크레스레이트 화합물 반응 경향성을 보여

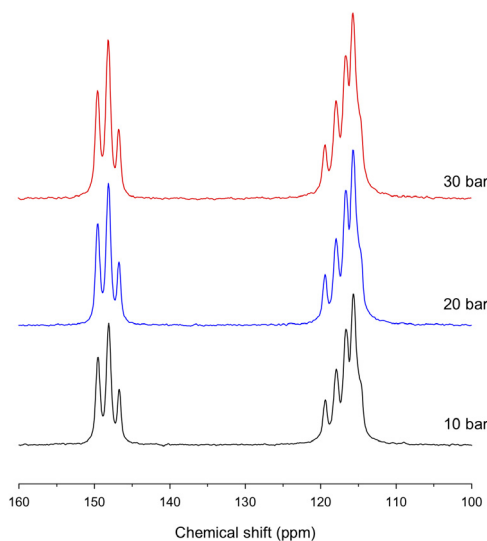


Fig. 4. ^{13}C NMR spectra for the hydroquinone samples after the reactions with N_2 gas at various pressures and 298.2 K for 14 days

주고 있다. 크레스레이트 화합물 형성은 특정한 온도 및 압력에서만 형성되며, 대개의 경우 저온 및 고압일수록 반응이 더 잘 이루어진다. 하지만 CO_2 의 경우, 273.2 K 이상에서는 거의 비슷한 경향성을 보이는 가운데 온도가 268.2 K로 감소하였을 때 오히려 더 느린 반응성을 보였다. 또한 반응은 30 bar의 초기 압력에서 시작하여 대부분 200-400분 이내의 빠른 시간 내에 거의 정상상태에 도달하는 것으로 나타났다.

앞서 반응시간에 따른 전환율이 관찰되었던 결과(Fig. 3)와 비교하였을 때, 이처럼 빠른 시간 내에 정상상태에 도달한 결과는 실험 압력이 충분히 높았던

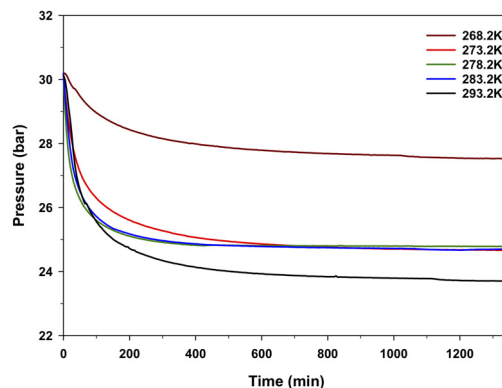


Fig. 5. Pressure changes during the reactions with CO_2 gas at various temperature conditions

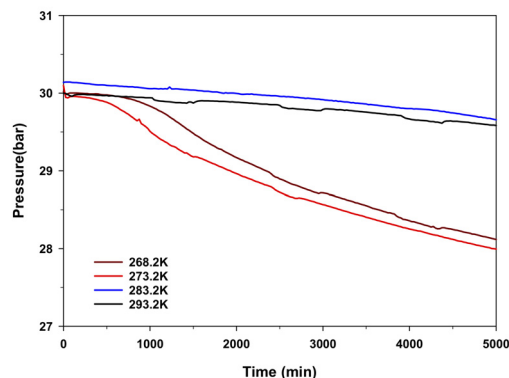


Fig. 6. Pressure changes during the reactions with N_2 gas at various temperature conditions

것이 주요한 요인이라고 생각된다. 또한 영하의 온도에서 반응 진행이 더디게 나타나는 것은 하이드로퀴논의 열역학적 평형 조건보다 낮은 온도에서 물질 전달이 방해를 받았기 때문이라고 판단된다. 동일한 반응 압력에서 N₂의 크러스레이트 화합물 반응 경향성(Fig. 6)을 살펴보면 CO₂의 결과와는 상당한 차이를 보이고 있다. 가장 두드러진 차이점은 1) 30 bar의 동일한 압력이지만 반응 진행도가 현저히 느리게 진행된다는 것과 2) 반응 온도가 낮아질수록 크러스레이트 화합물 형성으로 인한 압력 강하가 관찰되고 있다는 점이다. 이는 앞서 실험하였던 크러스레이트 화합물로의 반응 선호도 결과와도 일치하는 것이다¹⁷⁾. 즉, N₂는 CO₂보다 하이드로퀴논과 반응하여 크러스레이트 화합물을 형성하기 위해 더욱 큰 구동력(driving force)을 요하게 되고, 따라서 동일한 반응 조건이라면 CO₂에 비하여 반응이 느리게 진행되는 것이다. 또한 283.2 K과 293.2 K의 온도에서는 반응 전환율(즉, 압력 강하)이 거의 없었지만, 273.2 K 이하의 온도로 내려갔을 때에서야 비로소 압력 강하가 관찰되고 있다. 하지만 이러한 압력 강하도 실험에서 측정된 반응시간(5,000분) 내에 정상상태에 도달할 정도는 못 되었다. CO₂의 경우 정상상태에서 도달한 최종 압력이 24-25 bar였음을 고려한다면, N₂의 경우 대략 30% 정도의 반응 진행도만을 보이고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 배가스로부터 CO₂의 분리/회수 기술에 적용하기 위하여 하이드로퀴논 크러스레이트 화합물이 배가스의 주요 성분인 CO₂ 및 N₂와 보이는 반응성을 반응시간, 반응 압력 및 온도에 따라 연구하였다. 또한 다양한 반응 조건에서 하이드로퀴논이 크러스레이트 화합물로 전환된 정도 및 정량 분석을 위하여 고체 ¹³C NMR 분광학적 분석도 함께 수행하였다. 실험 결과 CO₂의 경우 낮은 실험 압력인 10 bar에서도 거의 완전한 전환율을 보였던 반면, N₂의 경우 30 bar까지 반응 압력을 가하여도 두드러진 반

응 전환율은 관찰되지 않았다. 이러한 결과로 볼 때 하이드로퀴논의 크러스레이트 화합물 전환에 있어 N₂보다 CO₂의 포집이 더 양호한 조건(낮은 반응 압력 혹은 높은 반응 온도)이 필요하며, N₂와 CO₂가 혼합된 배가스에 적용할 때 반응 압력을 낮게 유지함으로써 CO₂만을 선택적으로 포집하는 것도 가능하다는 결론을 내릴 수 있다. 또한 온도에 따른 반응 경향성을 살펴보았을 때에도 이와 유사한 결과가 관찰되었다. 실험 압력인 30 bar에서 CO₂는 빠른 시간 내에 압력 강하가 정상 상태에 도달한 반면, N₂의 경우 동일한 실험 압력에서 정상 상태에 도달하지 못하였으며 압력 강하도 273.2 K 혹은 그 이하의 온도에서만 관찰되었다. 흥미로운 점은 CO₂의 경우 273.2 K 및 그 이상의 온도에서 모두 비슷한 정도의 반응 속도를 보이며 유사한 최종 압력까지 압력 강하가 일어났던 반면, 268.2 K의 온도에서는 오히려 반응이 더디게 일어나는 것이 관찰되었다. 이는 영하의 온도에서 크러스레이트 화합물의 열역학적 평형 조건보다 물질 전달이 방해받거나 느리게 일어남으로써 발생한 결과로 보이며, 추후 배가스 혹은 (N₂+CO₂)의 혼합 기체를 이용하여 다양한 반응 조건에서의 영향을 추가로 확인할 필요가 있어 보인다. 본 연구에서 얻어진 결과는 하이드로퀴논 크러스레이트 화합물 형성 반응을 이용하여 배가스에서 CO₂만을 선택적으로 포집하는 것이 가능하다는 가능성을 제시하였으며, 다양한 반응인자에 따른 반응 경향성을 함께 제시하여 추후 크러스레이트 화합물 기반의 기술 개발에 있어 유용한 결과가 될 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국 연구재단의 기초연구 지원사업(NRF-2018R1A2B6009170) 및 환경부의 폐자원에너지화 전문인력 양성사업으로 지원되었다.

References

1. M. T. Ho, G. Leamon, G. W. Allinson, and D. E. Wiley,

- “Economics of CO₂ and Mixed Gas Geosequestration of Flue Gas Using Gas Separation Membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, No. 8, 2006, pp. 2546-2552, doi: <https://doi.org/10.1021/ie050549c>.
- H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright, “Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review”, *J. Environ. Sci.*, Vol. 20, No. 1, 2008, pp. 14-27, doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60002-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9).
 - S. Ahn, H. J. Song, J. W. Park, J. H. Lee, I. Y. Lee, and K. R. Jang, “Characterization of Metal Corrosion by Aqueous Amino Acid Salts for the Capture of CO₂”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 27, No. 5, 2010, pp. 1576-1580, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0246-z>.
 - T. H. Bae, J. S. Lee, W. Qiu, W. J. Koros, C. W. Jones, and S. Nair, “A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal-Organic Framework Crystals”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 49, No. S1, 2010, pp. 9863-9866, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201006141>.
 - H. G. Jin, S. H. Han, Y. M. Lee, and Y. K. Yeo, “Modeling and Control of CO₂ Separation Process with Hollow Fiber Membrane Modules”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 28, No. 1, 2011, pp. 41-48, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0317-1>.
 - E. S. Kikkinides, R. T. Yang, and S. H. Cho, “Concentration and recovery of carbon dioxide from flue gas by pressure swing adsorption”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32, No. 11, 1993, pp. 2714-2720, doi: <https://doi.org/10.1021/ie00023a038>.
 - K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. Cho, and R. T. Yang, “Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13C for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, No. 2, 1995, pp. 591-598, doi: <https://doi.org/10.1021/ie00041a020>.
 - B. K. Na, K. K. Koo, H. M. Eum, H. Lee, and H. K. Song, “CO₂ Recovery from Flue Gas by PSA Process using Activated Carbon”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 18, No. 2, 2001, pp. 220-227, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02698463>.
 - M. Binns, S. Y. Oh, D. H. Kwak, and J. K. Kim, “Analysis of Hybrid Membrane and Chemical Absorption Systems for CO₂ Capture”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 32, No. 3, 2015, pp. 383-389, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0188-y>.
 - S. P. Kang and H. Lee, “Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, No. 20, 2000, pp. 4397-4400, doi: <https://doi.org/10.1021/es001148l>.
 - E. D. Sloan and C. A. Koh, “Clathrate Hydrates of Natural Gases”, CRC Press, USA, 2008, doi: <https://doi.org/10.1201/9781420008494>.
 - D. E. Palin, and H. M. Powell, “The Structure of Molecular Compounds. Part VI. The β -type Clathrate Compounds of Quinol”, *J. Chem. Soc.*, Vol. 1, 1948, pp. 815-821, doi: <https://doi.org/10.1039/JR9480000815>.
 - J. A. Ripmeester, “Application of Solid State ¹³C NMR to the Study of Polymorphs, Clathrates and Complexes”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 3, 1980, pp. 536-538, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)85269-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)85269-9).
 - J. L. Atwood, J. E. D. Davies, and D. D. MacNicol, “Inclusion Compounds”, Academic Press, USA, 1984, doi: [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(86\)90068-2](https://doi.org/10.1016/0160-9327(86)90068-2).
 - M. Kubinyi, F. Billes, A. Grofcsik, and G. Keresztury, “Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Phenol and Hydroquinone”, *J. Mol. Struct.*, Vol. 266, 1992, pp. 339-344, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(92\)80089-Z](https://doi.org/10.1016/0022-2860(92)80089-Z).
 - J. W. Lee, Y. Lee, S. Takeya, T. Kawamura, Y. Yamamoto, Y. J. Lee, and J. H. Yoon, “Gas-Phase Synthesis and Characterization of CH₄-Loaded Hydroquinone Clathrates”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, No. 9, 2010, pp. 3254-3258, doi: <https://doi.org/10.1021/jp911822e>.
 - J. W. Lee, K. J. Choi, Y. Lee, and J. H. Yoon, “Spectroscopic Identification and Conversion Rate of Gaseous Guest-Loaded Hydroquinone Clathrates”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 528, 2012, pp. 34-38, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.01.033>.
 - J. W. Lee, S. P. Kang, and J. H. Yoon, “Highly Selective Enclathration of Ethylene from Gas Mixtures”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 118, No. 12, 2014, pp. 6059-6063, doi: <https://doi.org/10.1021/jp4124716>.