



매립지가스의 메탄 비율 증가를 위한 이산화탄소 포집 연구

김바다 · 박정현* · 최성운** · 안영철 · †이대엽***

인하대학교 건설기계공학과 박사과정, *인하대학교 기계공학과 석사과정,
인하대학교 건설기계공학과 석사과정, *인하대학교 건설기계공학과/기계공학과 교수
(2023년 3월 7일 접수, 2023년 4월 22일 수정, 2023년 4월 25일 채택)

A Study to Increase Methane Ratio of Landfill Gas by Capturing Carbon Dioxide

Bada Kim* · Junghyun Park** · Sungwoon Choi* · Youngchul An* · †Daeyup Lee*,**

*Dept. of Construction Machinery Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

**Dept. of Mechanical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received March 7, 2023; Revised April 22, 2023; Accepted April 25, 2023)

요약

화학적 CO₂ 흡수 공정에 많이 사용되는 모노에탄올아민(MEA)을 사용하여 매립지가스(LFG)에서 이산화탄소(CO₂)를 포집하여 매립지가스를 이용한 발전용 엔진의 열효율을 증가시키고자 하는 것이 본 연구의 목적이다. LFG를 에너지원으로 사용하는 것은 온실가스 배출량을 줄이는 수단이 될 수 있기 때문에 MEA를 이용하여 LFG 중의 CO₂를 줄이고 CH₄의 농도를 높여 발전 효율을 향상시킬 수 있게 된다. 본 연구에서는 MEA 용액에서 CO₂와 CH₄의 용해도를 측정하고 다양한 조건에서 용해도를 높이고 용해 특성을 분석하기 위해 실험을 수행했다. 그 결과 반응 가스에 대한 MEA의 비율이 증가함에 따라 CO₂ 흡수율이 증가하는 것으로 나타났다. CO₂ 용해도를 최대화하기 위한 최적의 MEA 농도가 있으며, 이 농도 이상으로 농도를 높여도 용해도가 크게 향상되지 않았다. 본 연구는 온실가스 배출량을 줄이면서 LFG에서 CO₂를 포집하고 CH₄의 농도를 높여 보다 실용적인 연료를 개발할 수 있는 기반 연구를 수행했다.

Abstract - The purpose of this study is to increase the thermal efficiency of a landfill gas (LFG) power generation engine by capturing carbon dioxide (CO₂) from landfill gas (LFG) using monoethanolamine (MEA), which is widely used in the chemical CO₂ absorption process. Since the use of LFG as an energy source can be a means of reducing greenhouse gas emissions, MEA can be used to reduce CO₂ in LFG and increase the concentration of CH₄ to improve the efficiency of power generation. In this study, experiments were conducted to measure the solubility of CO₂ and CH₄ in MEA solution, increase the solubility under different conditions, and analyse the dissolution characteristics. It was found that the CO₂ absorption rate increased as the ratio of MEA to reaction gas increased. There is an optimum MEA concentration to maximise CO₂ solubility, and even if the concentration is increased above this concentration, the solubility does not improve significantly. This study provided fundamental work to develop a more practical fuel by capturing CO₂ from LFG and increasing the concentration of CH₄ while reducing greenhouse gas emissions.

Key words : landfill gas(LFG), monoethanolamine(MEA), carbon dioxide(CO₂), methane(CH₄)

†Corresponding author:dylee@inha.ac.kr

Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

이산화탄소(CO₂)와 메탄(CH₄) 등 온실가스는 지구 기후변화에 큰 영향을 미치고 있고, 전 세계 CO₂ 배출량은 2010년 33.1 기가톤(Gton)에서 2018년 37.1 기가톤으로 급격히 증가하고 있어 10년도 채 되지 않아 거의 7.5%가 증가하였다[1].

국내 온실가스 배출량은 2019년 현재 7억백만 톤이고, 이 가운데 폐기물 관련 배출은 천 6백만 톤에 달하고 있다[2]. 전체 음식물의 약 1/7이 버려지고 있으며 4인 가족이 버리는 음식물로 인해 온실가스 724kg, CO₂e / 1year가 배출되고 있다[3]. 2019년도 국내 생활계 폐기물은 57,961톤/일로 전체 폐기물 가운데 약 11.7%를 차지하고 있고, 이 가운데 약 30,514톤/일이 매립되고 있다[4].

재생 가능한 에너지원으로서 매립지가스(Landfill gas(LFG))의 효율적인 활용은 최근 몇 년간 관심이 높아지고 있는 분야이다. 매립지에서 유기성 폐기물이 분해되어 생성되는 매립지가스는 메탄(CH₄), 이산화탄소(CO₂) 및 질소(N₂) 등 다양한 가스로 구성되어 있다.

발전용을 위한 매립지가스의 사용은 온실가스 배출량을 줄이는 수단으로 인식되어왔지만 높은 CO₂ 농도로 인하여 매립지가스 이용 엔진의 발전 효율을 개선하는 어려움이 있다.

매립지가스의 발열량은 4400~5400 kcal/m³인 반면 천연가스의 발열량은 8900~9800 kcal/m³이고, 매립지가스의 낮은 발열량은 CO₂, N₂, 수증기 등의 불순물이 존재하여 메탄의 농도가 낮아 발열량을 감소시키기 때문이다.

모노에탄올아민(Monoethanolamine(MEA))을 사용하여 매립지가스에서 CO₂를 제거하면 메탄의 농도를 높이고 발열량을 개선하여 실용적인 연료로 만들 수 있다. 이러한 관점에서 매립지가스에서 발생

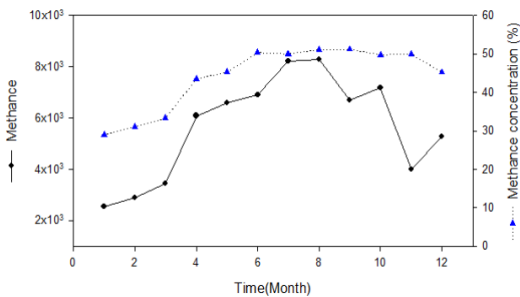


Fig. 1. Monthly variation of methane from the domestic landfill site. [5]

하는 CO₂를 제거하여 온실가스의 대기 중 배출량을 줄이고 메탄 농도를 높여 발전용 엔진의 효율을 높이는 것은 중요한 기술이다.

매립지가스에서 메탄과 CO₂의 비율은 각각 약 30~60% 및 약 30~50% 정도이고, 날씨 등 환경 조건과 폐기물의 성분 등에 의하여 Fig. 1과 같이 변하기 때문에 매립지가스에서 발생하는 이산화탄소의 농도를 예측할 수 있으면 포집 공정의 제어에 활용하고 발전용 엔진의 성능 제어에도 활용할 수 있게 되어 포집 및 활용 공정의 효율을 높일 수 있게 된다.

매립지가스는 발열량(메탄 저위발열량의 약 1/2 수준)을 갖고 있고 온난화 지수(Global Warming Potential)가 높기 때문에 발전용 엔진에서 연소하여 지구온난화 방지 및 에너지원 회수를 하는 것이 중요하다. 매립지가스에서 발생하는 이산화탄소를 제거 및 활용을 하고 메탄의 농도를 높여서 발전용 엔진에 공급하게 되면 엔진의 효율이 증가하고 중요한 온실가스인 이산화탄소의 대기 중 방출도 줄일 수 있게 된다.

발전용 엔진에서 매립지가스를 연료로 사용할 때, 높은 CO₂ 농도로 인해 연소가 불안정해진다. 따라서 열효율과 출력을 향상시키기 위해 매립지 가스에서 CO₂를 포집하여 제거하는 것이 필수적이다. 이렇게 함량이 감소된 CO₂는 발열량 증가를 통해 출력을 높이는 것뿐만 아니라 열효율을 향상시키는 역할을 한다. 결과적으로 더 적은 연료로 동일한 출력을 얻을 수 있으며, 이 과정에서 추가적인 CO₂ 저감 효과를 얻을 수 있다.

급격한 CO₂ 배출량 증가로 인하여 2015년에 파리 유엔기후협약에 전 세계적인 동의를 하였고, 각국은 탄소 포집 및 격리(Carbon Capture and Storage(CCS))

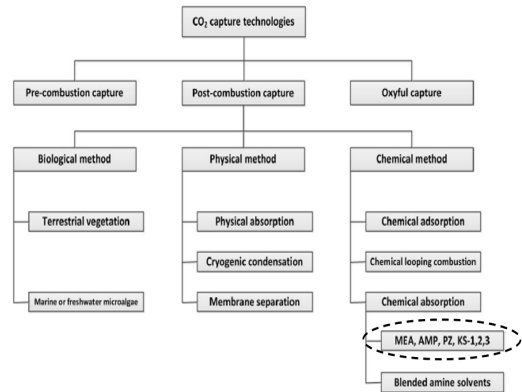


Fig. 2. Available various technologies to capture CO₂. [6]

연구 개발을 매우 활발하게 하고 있고, 이 가운데 주요 CO₂ 포집 기술의 분류는 Fig. 2[6]과 같다. CO₂ 포집 기술은 지구온난화 대응과 탄소 중립 달성을 위한 핵심 기술로 평가되고 있으며, 국내외에서 다양한 연구 개발과 실증사업이 진행되고 있다. CO₂ 포집 기술의 발전과 확산은 미래의 친환경 에너지 시스템 구축에 크게 기여할 것으로 기대된다[7~8].

본 연구에서는 매립지가스의 CO₂ 포집을 위한 화학적 흡수 공정에서 일반적으로 사용되는 흡수제인 MEA를 이용한 CO₂의 흡수 및 제거 방법[9~12]을 이용하여 매립지가스에서 CO₂를 포집하여 메탄 농도를 높이는 기반 연구를 수행하고자 한다.

II. 실험

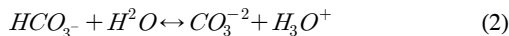
2.1 반응 메커니즘

모노에탄올아민은 수용액 상에서 이산화탄소와 반응하여 카바메이트(MEA+COO⁻)를 형성한다. 이때 형성된 카바메이트는 매우 불안정한 화합물로 주변의 물과 반응하여 카바메이트이온(MEACOO⁻)으로 빠르게 전환된다[13]. 이 과정에서 중탄산염 용액을 가열하여 흡수된 CO₂를 방출하고 모노에탄올아민 용액을 재생성할 수 있고 이러한 반응 메커니즘을 통해서 온실가스 배출량을 줄이는 데 사용할 수 있다. 모노에탄올아민 용액과 이산화탄소의 전체 흡수 반응은 다음과 같다.

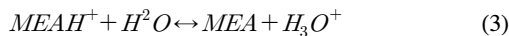
물의 해리 반응:



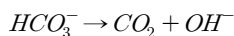
중탄산염의 가수분해 반응:



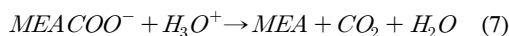
알카놀아민의 탈 양자화 반응:



중탄산염 형성반응:



카바메이트 이온 형성반응:

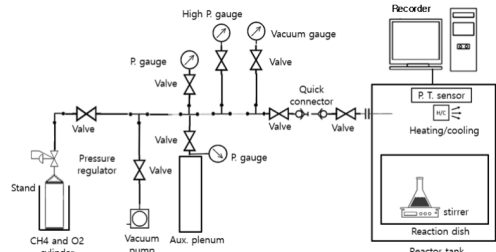


2.2 실험장치 및 방법

모노에탄올아민 수용액에 대한 CO₂와 CH₄의 용해도 측정 실험장치의 구성은 Fig. 3에 나타난 바와 같고, 체적 0.01 m³의 반응 용기(reaction tank)에 모노에탄올아민 용액과 LFG 가스(CH₄ 50wt%, CO₂ 50wt%)를 충전하고 CO₂와 CH₄의 용해도를 측정하였다. 또한 이와 같은 실험장치를 이용하여 용해도를 측정하는 실험을 수행하는 것이 본 연구의 목적이다. 이를 위하여 온도 제어 장치와 용매와 용질의 혼합을 촉진할 수 있는 장치를 반응 용기 내에 구성하였다.

실험장치는 크게 가스공급 부분, 반응 부분, 데이터 측정 부분으로 구분할 수 있다. 가스공급 부분은 CO₂, CH₄ 및 LFG를 공급하는 펌프와 가스 실린더로 구성하였으며 펌프로부터 공급되는 가스는 압력 조절장치를 사용하여 일정한 압력으로 반응 용기로 공급된다.

반응 부분은 CO₂를 흡수하는 반응기로 구성되어 있으며 온도 조절장치를 설치하여 일정한 온도유지가 가능하고 압력센서와(pressure transducer, Bosch sensor tec, 30~110kPa, 오차범위 ±0.1kPa), 온도 센서



(a) A schematic of experimental system



(b) A view of experimental system

Fig. 3. A schematic diagram and a view of the experimental system.

(temperature indicator, -40~180°C, K-type thermocouple, 오차범위 ±0.1°C)를 설치하여 Embedded CPU (RP2040 Dual core arm cortex-M0+, RaspberryPI)를 이용하여 반응상태를 실시간으로 측정할 수 있다.

실험방법은 용해도 측정 실험에 앞서 진공펌프를 이용하여 배관 및 반응 용기 내 가스상 물질을 모두 제거하였고, 설정 압력의 반응 가스를 반응 용기에 주입한 후 밸브를 닫아 반응 가스가 반응 용기로 유입된 시점부터 반응기 내 온도 압력을 5초 간격으로 측정하였다. 이로부터 반응 가스의 압력과 모노에탄올아민 농도 따른 CO₂와 CH₄의 용해도를 비교분석 하였고 반응 촉진 시험 조건(반응 면적 증가, 모노에탄올아민 양 증가, 혼합 촉진 등)에 따른 LFG 가스의 용해도 특성을 분석하였다.

III. 실험 결과

반응 가스의 압력이 반응기에서 평형에 도달한 시점의 모노에탄올아민 농도에 따른 CO₂ 및 CH₄의 용해를 측정 및 분석하였고, 용해에 소요되는 시간을 측정하기 위해서 포화 값의 90 %에 해당하는 용해도에 도달하는 시간을 측정하였다. LFG 가스의 용해도 측정은 CO₂와 CH₄의 비율이 50:50인 시험용 가스[14]를 이용하여 실험하였다.

3.1 CO₂ 및 CH₄의 용해 특성

Table 1에는 50 kPa의 초기 압력에서 실험 조건

Table 1. Experimental conditions and measured solubilities of CH₄ and CO₂ in MEA at t90%

Pressure	MEA aq	Solubility	t90%
(kPa)	(%)	(%)	(sec)
(a) CO ₂			
50	10	30.5%	1,511
	15	28.3%	1,651
	20	34.4%	2,131
	25	32.1%	2,231
(b) CH ₄			
50	10	36.9%	2,021
	15	28.1%	1,276
	20	19.4%	1,261
	25	14.8%	996

과 용해도 곡선의 포화 값(최댓값)의 90 %에 해당하는 용해도와 도달시간(t90%)을 나타내었다. 여기서 용해도는 $mole_x/mole_{MEA}$ 로 나타내었다.

Fig. 4는 수용액 내 모노에탄올아민 농도에 대한 반응 가스의 용해 특성과 용해도 곡선에서 포화 값의 90%에 해당하는 용해도에 도달하는 시간과 용해도의 관계를 나타내었다. Fig. 4(a)에는 CO₂의 용해 특성을 나타내었고, 모노에탄올아민 농도가 증가할수록 반응기 내 압력 감소의 기울기가 커지고 CO₂ 흡수 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 모노에탄올아민 농도와 t90%의 상관관계이고, 모노에탄올아민 농도가 증가하면 t90%에 도달하는 데 필요한 시간은 길어졌다. t90% 시점을 기준으로 모노에탄올아민 농도가 10%에서 20 %로 증가하면 CO₂의 용해도는 30.5 %에서 34.4 %로 증가하지만 25 %인 경우 용해도는 32.1 %로 감소한다. 이러한 경향은 CO₂ 용해도를 최대화하기 위한 최적의 농도가 있으며, 이 이상에서는 농도를 더 높여도 용해도가 크게 개선되지 않을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4(c)는 CH₄의 용해 특성을 나타내었고 모노에탄올아민 농도에 따른 큰 차이는 없지만 10 % 농도일 때 상대적으로 낮은 용해 특성을 보였다. Fig. 4(d)는 CH₄의 용해도 특성을 나타내고 모노에탄올아민 농도가 10 %에서 25 %로 증가하면 CH₄의 용해도는 36.9 %에서 14.8 %로 감소한다. 이러한 경향은 수용액 내에 모노에탄올아민 농도가 증가하면 CH₄의 용해도는 감소한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 모노에탄올아민 농도와 압력 조건에 따른 CO₂와 CH₄의 용해도 비교 실험 결과이다. Fig. 5(a)는 CO₂의 용해도 특성을 나타낸다. 압력이 30 kPa일 때 최대 용해도는 농도가 15 %이고 용해도는 33.2 %로 가장 높았고, 50 kPa, 75 kPa에서는 20 % 농도일 때 용해도는 각각 39.6 %, 54.2 % 가장 높았다. 실험 결과를 통해 CO₂의 최적 용해도 조건은 20 %의 농도와 75 kPa의 압력에서 발생하는 것을 예측할 수 있다. Fig. 5(b)는 CH₄의 용해도 실험 결과다. 압력이 증가할수록 용해도는 증가하는 경향을 나타내고 농도가 증가할수록 용해도는 감소하는 경향을 나타낸다.

3.2 LFG 용해도 촉진 실험

반응 면적 증가에 따른 LFG 가스의 반응 촉진 실험 결과는 Fig. 6(a) 와 같다. 반응기 내 압력은 100 kPa 이고 수용액 내 모노에탄올아민 농도는 20%이다.

반응 면적을 늘리면 반응 가스의 흡수가 촉진되고 반응기 내 가스 압력이 감소하는 것을 보여준다.

매립지가스의 메탄 비율 증가를 위한 이산화탄소 포집 연구

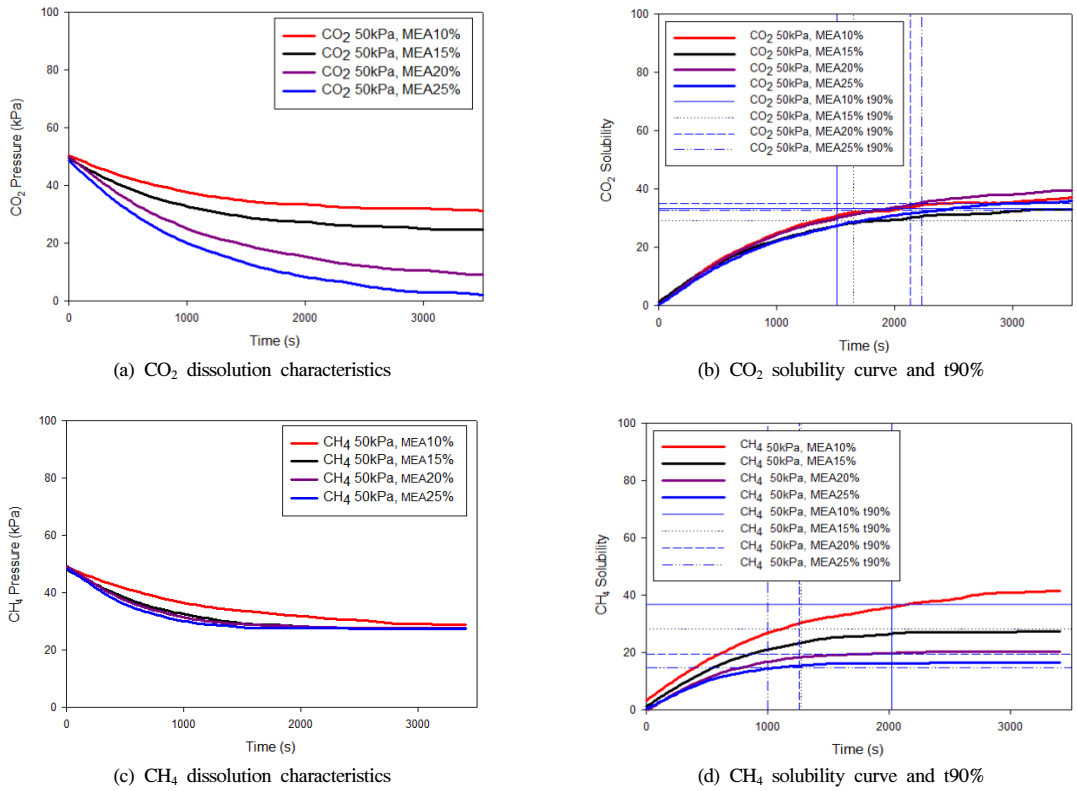


Fig. 4. Characteristics of the solubility curves depending on reactant gases.

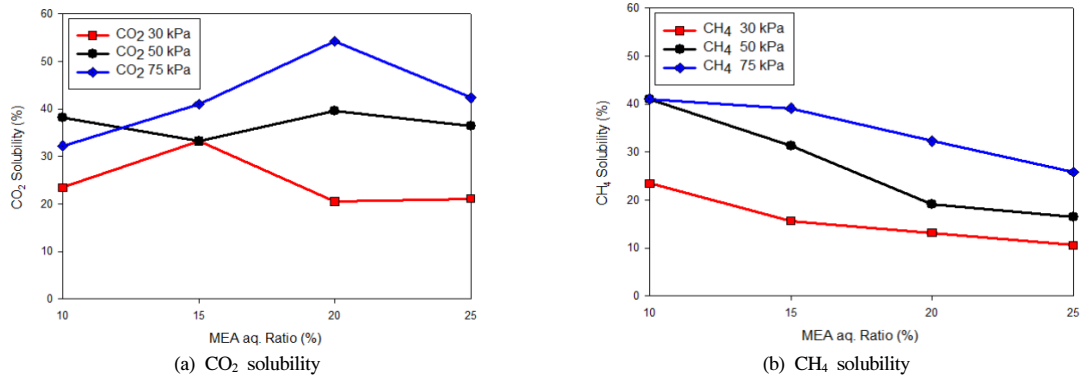
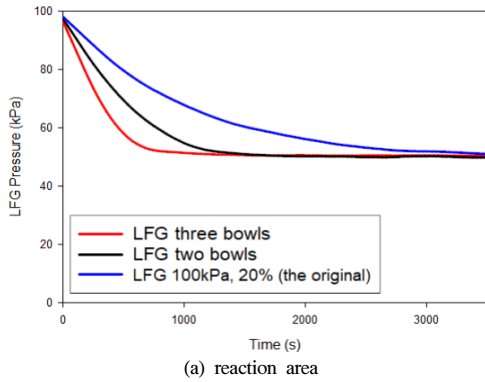


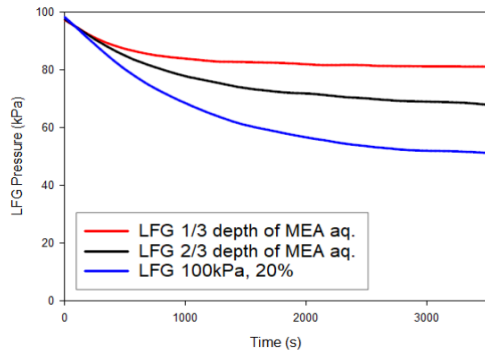
Fig. 5. Results of solubility experiments.

단일 반응 용기를 사용한 실험 결과는 시간에 따라 압력이 점진적으로 감소하는 것을 나타내며 반응 용기의 면적을 늘리면 압력이 더 빠르게 감소하여 반응이 촉진되는 것을 확인할 수 있다.

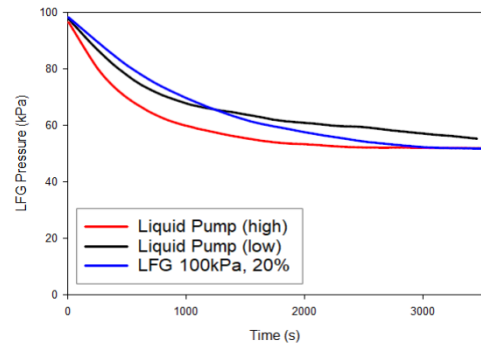
Fig. 6(b)는 반응 용기의 액면 깊이에 따른 용해 촉진 실험 결과이다. 실험은 용액의 깊이가 반응기의 가스 흡수에 영향을 미칠 수 있음을 나타내며, 모노에탄올아민 수용액이 증가할수록 반응이 촉진



(a) reaction area



(b) reaction depth



(c) stirring activation

Fig. 6. Results of mixing acceleration experiment for LFG and MEA.

되는 것을 알 수 있다.

Fig. 6(c) 는 반응기의 교반의 활성화에 따른 실험 결과이다. 교반 활성 정도가 반응 가스의 용해에 영향을 미칠 수 있음을 나타내며, 액체 펌프로 교반했을 때 반응이 촉진되는 것을 확인할 수 있다.

IV. 고찰

CO₂ 및 CH₄ 용해도 특성과 LFG 반응촉진 실험 결과는 온실가스 배출량을 줄이고 매립지가스를 연료로 하는 발전기 엔진의 효율을 개선하는데 중요한 기반 연구이다.

CO₂ 용해도 실험 결과 모노에탄올아민 농도와 반응기 내 압력이 증가함에 따라 특정 지점까지 증가하며 그 이후에는 용해도는 감소하였다. CO₂의 용해도는 CO₂와 아민 사이의 화학적 평형에 의해 결정된다. 따라서 모노에탄올아민의 농도를 높이면 CO₂의 화학적 흡수가 향상되고 용액 내 가스의 용해도가 높아질 수 있지만, 모노에탄올아민의 농도가 높아질수록 수용액이 CO₂로 포화 되어 용해도가 감소할 수 있다.

반응기의 압력을 높이면 액체에 대한 기체의 용해도가 기체의 부분압력에 비례하기 때문에 반응 가스의 용해를 촉진시켜 CO₂ 용해도를 높일 수 있다. 그러나 더 높은 압력에서는 CO₂가 수용액에 포화하여 용해도가 감소하였다.

CH₄는 모노에탄올아민 농도가 증가하면 용해도가 감소하며 CH₄가 비극성 기체이기 때문에 모노에탄올아민 같은 극성 용매에 덜 용해된다.

LFG 반응촉진 실험은, CO₂와 CH₄의 용해도 실험 결과를 기초로 최적 용해도 조건인 모노에탄올아민 20% 농도를 실험 조건으로 설정하고 LFG의 용해 실험을 진행하였고, 용액의 반응 면적, 깊이 및 반응기의 교반 활성도를 높이면 반응 가스의 흡수를 향상시키고 가스 포집 공정의 효율성을 높일 수 있다는 결과를 얻을 수 있었다.

V. 결론

본 연구는 매립지가스의 CO₂ 포집에 의한 발전기 엔진의 효율 향상 관점에서 모노에탄올아민(MEA) 농도 및 반응기 내 압력에 따른 CO₂와 CH₄의 용해도 실험을 수행하였고, 반응 가스 흡수에 영향을 주는 요인에 대해서 파악하여 이러한 요인을 최적화하는 기반 연구를 목적으로 수행을 하였다.

(1) 본 연구에서는 모노에탄올아민 수용액에 대한 CO₂와 CH₄의 용해도를 측정하기 위한 실험 장치를 구성하였다. 실험 장치는 반응 용기와 가스공급 부분, 데이터 기록 부분으로 구성하였다. 실험을 통하여 반응 가스의 압력과 모노에탄올아민 농도에 따른 CO₂와 CH₄의 용해도를 측정하였으며, 반응 촉진 조건에 따른 LFG 가스의 반응 특성을 분석하였다.

(2) CO₂와 CH₄의 용해 특성 실험 결과를 통해 모노에탄올아민 농도와 압력에 따른 용해도와 t90% 도달시간의 상관관계가 확인되었다. CO₂의 경우 모노에탄올아민 농도가 증가할수록 용해도가 증가하며 최적 용해도 조건은 20 % 농도와 75 kPa의 압력에서 발생하는 것으로 나타났다. CH₄의 경우 모노에탄올아민 농도가 증가할수록 용해도가 감소하는 경향을 보였으며, 압력이 증가할수록 용해도는 증가하는 경향을 나타내었다.

(3) LFG 반응 촉진 실험 결과는 반응 면적을 늘릴수록 반응 가스의 흡수가 촉진되고 반응기 내 가스 압력이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 반응 용기 내 모노에탄올아민 수용액의 양이 많아질수록 반응 양이 증가하였다. 또한, 액체 펌프를 사용하여 교반을 활성화하면 반응이 더욱 촉진되는 것을 확인할 수 있었다.

(4) 실험 결과는 매립지가스에서 CO₂를 포집하여 온실가스 배출량을 줄이고 CH₄ 농도를 높여 발전기 엔진의 효율을 높이는데 중요한 의미를 갖는다. 본 연구 결과는 반응기 설계, MEA 농도, 온도, 압력 조건을 최적화하면 반응 가스의 흡수를 향상시켜 온실가스 배출량을 줄일 수 있음을 시사하고 또한 매립지에서 발생하는 온실가스 배출량을 줄이기 위한 실용적인 솔루션 개발에 관한 추가 연구의 기초를 제공할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2023년도 중소벤처기업부의 중소기업 기술개발지원사업과 산업통상자원부의 스마트건설기계 인력양성사업(P0012769)의 지원을 받아 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

[1] <https://www.globalcarbonproject.org>
 [2] <https://www.index.go.kr>
 [3] <https://ene.gys.or.kr>
 [4] <http://www.kwaste.or.kr>
 [5] <http://panaxenergy.co.kr>, 부산광역시 강서구 생곡동

매립지의 2021년 메탄 측정 결과, 파낙스에너지 (2021)
 [6] Wu, X., Yu, Y., Qin, Z., Zhang, Z., “The Advances of Post-Combustion CO₂ Capture with Chemical Solvents: Review and Guidelines”, *Energy Procedia*, 63, 1339 – 1346, (2014)
 [7] Gabrielli, P., Gazzani, M., Mazzotti, M., “The Role of Carbon Capture and Utilization, Carbon Capture and Storage, and Biomass to Enable a Net-Zero-CO₂ Emissions Chemical Industry”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020, 59(15), 7033-7045, (2020)
 [8] Wilberforce, T., Olabi, A. G., Sayed, E. T., Elsaid, K., & Abdelkareem, M. A., “Progress in carbon capture technologies”, *The Science of the total environment*, 761, 143203, (2021)
 [9] Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., Honda, M., “The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method”, *The Chemical Engineering Journal*, 13, 7-12, (1977)
 [10] Wagner, M., Harbou, I., Kim, J., Ermatchkova, I., Maurer, G., Hasse, H., “Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine in the Low and High Gas Loading Regions”, *J. Chem. Eng. Data*, 58, 883 – 895, (2013)
 [11] Zhang, Y., Chen, C. C., “Modeling CO₂ absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen rate-based model”, *Energy Procedia*, 37, 1584 – 1596, (2013)
 [12] Wang, H., Zhou, P., Carbon capture and storage - solidification and storage of CO₂ captured on ships, *Ocean Engineering*, 91(15), 172-180, (2014).
 [13] Jung, J., Lim, Y., Jeong, Y. S., Han, C., “Capture Process using Aqueous Monoethanolamine (MEA): Reduction of Solvent Regeneration Energy by Flue gas Splitting”, *Korean Chemical Engineering Research*, 49(6), 764-768, (2011)
 [14] 선도화학, (2022)