

키토산/제올라이트 복합체의 이산화탄소 흡착 특성

홍응길¹ · 황경준^{*1} · 정경원^{**} · 윤순도^{***,†} · 심왕근[†]

순천대학교 공과대학 고분자공학과, *NanoSD Inc., **조선이공대학교 생명환경화공과, ***전남대학교 공과대학 생명화학공학과
(2020년 2월 18일 접수, 2020년 3월 6일 심사, 2020년 3월 10일 채택)

Adsorption Characteristics of Carbon Dioxide on Chitosan/Zeolite Composites

Woong-Gil Hong¹, Kyung-Jun Hwang^{*1}, Gyeong-Won Jeong^{**}, Soon-Do Yoon^{***,†}, and Wang Geun Shim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Suncheon National University, Suncheon, Jeollanam-do 57922, Republic of Korea

*NanoSD Inc., San Diego, CA 92130, USA

**Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Republic of Korea

***Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University, Yeosu 59626, Republic of Korea
(Received February 18, 2020; Revised March 6, 2020; Accepted March 10, 2020)

초 록

이 연구에서는 CO₂ 가스의 흡착 분리를 위해 현무암 기반 제올라이트에 키토산 수용액을 함침하여 키토산/제올라이트 복합체를 제조하였다. 제조한 복합체의 물리화학적 특성은 SEM, 질소 흡착, FT-IR, TGA, XPS로 분석하였다. 또한 부피식 흡착장치를 이용하여 복합체의 CO₂와 N₂ 흡착량을 298 K에서 측정하고 그 결과를 흡착등온식(Langmuir, Freundlich, Sips)과 흡착에너지 분포함수(AED)로 조사하였다. 복합흡착체의 CO₂ 흡착량은 키토산과 제올라이트의 구조적 특성과 복합체 표면에 새롭게 형성된 원소인 N/C와 Al/(Si + Al)의 비율에 상관관계가 있었다. 그리고 CO₂/N₂ 분리 선택도는 Langmuir 흡착등온식과 이상흡착용액이론(IAST)을 이용하여 혼합물 조성이 15 V : 85 V, 50 V : 50 V, 85 V : 15 V인 조건에서 비교하였다.

Abstract

In this study, chitosan/zeolite composites were prepared by using basalt-based zeolite impregnated with aqueous chitosan solution for the adsorptive separation of CO₂. The prepared composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and nitrogen adsorption analysis. In addition, the adsorption equilibrium isotherms for CO₂ and N₂ were measured at 298 K using a volumetric adsorption system, and the results were analyzed by applying adsorption isotherm equations (Langmuir, Freundlich, and Sips) and energy distribution function. It was found that CO₂ adsorption capacities were well correlated with the structural characteristics of chitosan and zeolite, and the ratio of elements [N/C, Al/(Si + Al)] formed on the surface of the composite. Moreover, the CO₂/N₂ adsorption selectivity was calculated under the mixture conditions of 15 V : 85 V, 50 V : 50 V, and 85 V : 15 V using the Langmuir equation and the ideal adsorption solution theory (IAST).

Keywords: Adsorption, Chitosan/zeolite composite, Carbon dioxide, Nitrogen, Selectivity

1. 서 론

기후 변화에 의한 지구 환경 문제를 유발하는 대표 가스로 이산화탄소(CO₂)는 주로 인간 활동에 의하여 인위적으로 배출되고 있어 전

세계적으로 기후변화 협약에 따라 규제하여 각 국가별로 감축 계획을 수립 후 이행하고 있다[1,2]. 따라서 전 세계적으로 이산화탄소의 저감 및 재사용을 위한 다양한 분리 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이를 위해, 주로 화석연료 기반의 발전소에서 연소 후 나온 이산화탄소를 연소가스에서 분리하는 방법으로 아민계 흡수제를 이용한 이산화탄소 흡수법과 고품의 다공성 흡착제인 활성탄, 제올라이트(zeolite), 알칼리금속계열 산화물을 이용하는 방법이 많이 연구되었다[3]. 또한, 분리막인 멤브레인(membrane)을 이용하여 연소가스에서 이산화탄소를 분리하는 방법도 사용되고 있다[4].

주로 이산화탄소 분리를 위한 연구개발 초창기에는 산업 현장에서 가격 경쟁력이 높은 석회석(limestone)을 이용하여 이산화탄소의 흡수

† Corresponding Authors: S. D. Yoon, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University, Yeosu 59626, Republic of Korea; W. G. Shim, Suncheon National University, Department of Polymer Science and Engineering, Suncheon, Jeollanam-do 57922, Republic of Korea
Tel: S. D. Yoon, +82-61-659-7297; W. G. Shim, +82-61-750-3568
e-mail: S. D. Yoon, yunsd03@chonnam.ac.kr; W. G. Shim, wgshim@suncheon.ac.kr
¹These authors contributed equally to this work.

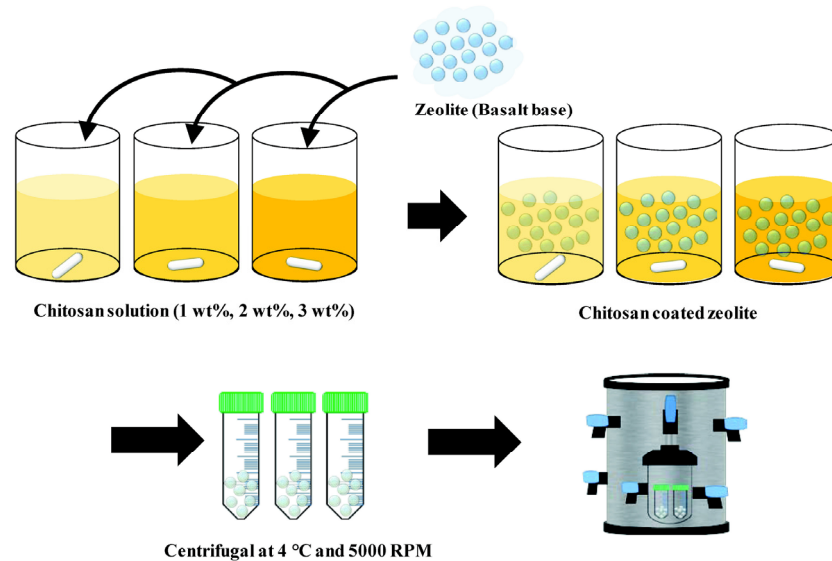


Figure 1. Schematic procedure of chitosan/zeolite composites.

제로 활용되었으나 낮은 재흡수성으로 인하여 새로운 흡수제의 개발이 이루어졌다[5]. 이러한 연구 중, 고리형 아민(cyclic amines) 및 알칸올아민(alkanolamin)은 대표적인 이산화탄소의 흡수제로써 대기압 및 상온에서 99% 가까운 흡수력을 보이는 것을 확인하고 대부분 이산화탄소 제거를 위한 기존 산업 공정에 적용하고 있다[6]. 하지만 아민계 흡수제의 경우 이산화탄소의 분리를 위해 급속으로 구성된 공정 설비에 대하여 높은 부식력을 갖고 있어 높은 이산화탄소 저감 시설 유지비를 요구한다[7,8]. 이와 같은 아민 습식 흡수제의 단점은 보다 단순하며 효율적인 공정으로 이산화탄소 포집 및 분리를 위한 알칼리 금속/알칼리토금속 기반 고상 흡수제, 가교결합 고분자 계열의 고상 흡수제, 아민 기반 흡착제(amine grafted adsorbent), 제올라이트, 활성탄과 같은 고상 흡착제에 관한 연구 개발을 가져왔다[9,10].

기존의 높은 비표면적을 갖고 미세 세공이 잘 발달한 제올라이트와 활성탄을 이용하여 이산화탄소를 흡착 분리하는 공정은 아민계 흡수제를 통한 흡수 공정 보다 이산화탄소를 포집 후 고농도로 회수할 수 있는 장점을 갖고 있다[11]. 하지만 이산화탄소 분리 공정에서 제올라이트는 높은 친수성을 갖고 있는 특성으로 인하여 이산화탄소 외 공정상 기타 가스도 흡착이 잘되어 흡착 선택성이 떨어지는 단점이 있다. 활성탄의 경우 기존 아민계 흡수제에 비해 이산화탄소 포집력이 적으며 재생 시 안정성이 상당히 떨어져 흡착제를 지속적으로 교체해야 하는 문제가 생긴다[12]. 또한, 아민 고상 흡수제의 경우 아민과 이산화탄소의 화학 결합 통해 요소를 생성하면서 이산화탄소를 효율적으로 포집한다. 하지만, 미세 세공을 가진 흡착 소재에 비하여 낮은 표면적으로 갖고 있어 이산화탄소 흡착력을 증가시키는데 제한이 있다. 그리고 아민과 이산화탄소의 화학 결합 후, 아민과 이산화탄소 분리 시에 부족한 물 분자로 인하여 요소와 물로부터 이산화탄소를 만드는 역반응이 일어나기 힘들어 아민 고상 흡수제의 재생에 있어 문제점을 갖고 있다[13].

최근에 제올라이트와 같은 친수성 흡착제에 아민기를 결합하여 아민 기반 흡착제인 아민-제올라이트 혹은 아민-메조포러스 실리카 복합체를 제조하여 이산화탄소의 흡착 및 탈착 후 재생력이 우수한 흡착제가 개발되었다. 이러한 흡착제는 고온에서도 제올라이트의 친수성으로 인한 흡착제 화학 결합 구조의 물 분자들이 이산화탄소 흡착

후 생성된 요소를 이산화탄소와 물로 분해 반응이 유리한 환경을 조성하여 준다[14]. 따라서 본 연구에서는 미세기공이 잘 발달되어 있으면서도 높은 친수성을 갖고 있는 현무암 광물을 활용하여 제조한 제올라이트를 고상 흡착제로 이용하였다. 여기에 아민기를 다수 갖고 있어 이산화탄소의 화학 결합을 할 수 있는 키토산 수용액을 활용하여 준비된 제올라이트 고상 흡착제에 다양한 농도 별로 함침 후 아민 기반 흡착제인 키토산/제올라이트 복합체를 제조하였다. 제조된 키토산/제올라이트 복합흡착제는 SEM, 질소 흡착, FT-IR, TGA, XPS를 이용하여 특성을 분석하였다. 그리고 자동 부피식 흡착 평형 장치를 활용하여 298 K에서 CO_2 와 N_2 에 대한 복합체의 흡착량을 측정하였다. 또한 본 연구에서 개발된 키토산/제올라이트 복합흡착제의 CO_2 흡착에 있어 흡착 기반 장치 설계 시 필수 정보로 흡착 평형 특성을 조사하였다. 그리고 개발된 복합흡착제의 분균일 특성을 흡착에너지 분포함수로 나타내었으며 개발된 복합흡착제와 CO_2 흡착 평형 특성 결과를 이용하여 혼합 가스에 대한 이산화탄소 분리 특성을 예측할 수 있는 흡착 선택도를 분석하여 제시했다.

2. 실험

2.1. 키토산/제올라이트 복합흡착제 제조

키토산(Mw 141 kDa, Sigma-Aldrich, South Korea)과 제올라이트(Cheorwon Plasma Research Institute, South Korea) 혼합물을 사용하여 키토산/제올라이트 복합흡착제를 제조하였으며, 복합흡착제 제조 과정은 Figure 1에 나타내었다. 사용한 제올라이트는 본 연구의 저자들이 앞서 연구했던 방법을 이용하여 제조하였다[15]. 키토산/제올라이트(Ch-Z) 복합흡착제는 1~3 wt%의 키토산 수용액에 제올라이트 1 g을 넣어 약 12 h 동안 교반하였다. 교반된 용액을 25 mL 원심 분리 튜브에 넣어 원심 분리를 이용하여 4 °C 온도에서 500 rpm의 회전 속도로 복합흡착제와 남은 반응 용액을 원심 분리하였다. 원심 분리 튜브 하층에 침전된 복합흡착제는 동결 건조기 용기로 옮긴 다음 4 h 건조 후 제조되었다. 본 연구에서 제조한 키토산/제올라이트 복합흡착제는 Ch-Z-1, Ch-Z-2, Ch-Z-3로 표기하였으며, Ch와 Z는 키토산과 제올라이트를 의미하며 숫자는 키토산 함량을 나타낸다.

Table 1. Textural Properties and XPS Analysis of Chitosan/Zeolite Composites, Zeolite and Chitosan

Sample	Surface area [m ² /g]		Pore volume [cm ³ /g]		Pore size [nm]		XPS atomic ratio [-]	
	BET		DR	BJH	HK	BJH	N/C	Al/(Si + Al)
Ch-Z-1	155		0.023	0.38	1.4	7.1	0.117	0.310
Ch-Z-2	74		0.019	0.87	1.4	8.1	0.137	0.177
Ch-Z-3	53		0.017	0.99	1.4	8.5	0.124	0.293
Z	465		0.21	0.15	0.6	4.0	-	0.369
Ch	19		0	0.08	1.5	4.7	0.143	-

2.2. 키토산/제올라이트 복합흡착제의 특성 분석

제조한 복합흡착제의 표면 화학 구조는 적외선 분광광도계(FT-IR: fourier transform infrared spectroscopy, JP/IRAffinity-1S, Shimadzu)로 분석하였다. 복합 흡착제의 구조적 변화의 여부를 확인하기 위해 비교군으로 키토산과 제올라이트를 사용하였으며, 650~4,000 cm⁻¹의 범위의 파장 영역에서 관찰하였다. Ch-Z의 표면 형상은 전계 방사형 주사 전자현미경(FE-SEM: field emission-scanning electron microscopy, JSM-7610F Plus, JEOL)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 단결정 X-선 회절 분석기(XRD: X-ray diffraction analysis, R-AXIS RAPID II, Rigaku)로 키토산, 제올라이트, Ch-Z의 결정 구조를 분석하였다. XRD 분석은 입사각(2θ) 5~80° 범위에서 분석하였다. 열중량 분석기(TGA: thermogravimetry analyzer, Q50, TA Instrument)로 키토산, 제올라이트, Ch-Z의 열적 특성을 조사했다. 열분석의 승온 속도는 10 °C/min로 30 °C에서 800 °C까지 측정하였다. 그리고 완전연소를 위하여 carrier gas로 공기를 40 mL/min로 공급하면서 분석하였다. X-선 광전자 분광기(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy, Multilab 2000 System, SSK)로 키토산, 제올라이트, Ch-Z의 표면 화학 조성을 조사하였다.

복합흡착제의 비표면적, 기공 부피 및 기공 크기 등의 구조적 특성 변화는 77 K에서 측정된 질소흡착등온선을 이용하여 비교 평가하였다. 질소 흡착량은 자동 부피식 흡착량 측정장치(nanoPorosity-XG, Mirae SI)로 353 K(제올라이트-773 K)에서 24 h 동안 시료를 진공으로 배기한 후 측정하였다. 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 관계식을 이용하였으며, 기공부피는 Dubinin-Raduskevich (DR) 및 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 식으로 구하였다[16-18]. 또한, 흡착제의 Fractal dimension은 Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 관계식으로 구하였다[19]. 키토산 복합체의 표면 불균일성은 흡착에너지 분포함수(AED: adsorption energy distribution)를 이용하여 계산했다[15,20,21]. AED 기본관계식은 아래와 같다.

$$\theta(p) = \int_{\Delta} \theta(p, E) F(E) dE \tag{Eq. 1}$$

여기에서 p 와 E 는 압력과 흡착에너지를 나타내며, Δ 는 적분 영역을 의미한다. 그리고 $\theta(p)$, $\theta(p, E)$, $F(E)$ 는 실험으로 얻은 흡착등온선 데이터, 국부 흡착등온식, AED를 나타낸다.

2.3. 흡착 평형 실험

키토산/제올라이트 복합체에 대한 CO₂와 N₂ 흡착평형실험은 자동 부피식 흡착량 측정장치(nanoPorosity-XG, Mirae SI)를 이용하여 298.15 K에서 가스 압력은 최대 110 kPa까지 측정하였다. 흡착 평형 실험은 복합흡착제 약 0.1 g을 흡착 셀에 넣고 압력은 진공 조건, 353 K(제올라이트-773 K)인 조건에서 24 h 동안 전처리하여 흡착제에 남아 있는

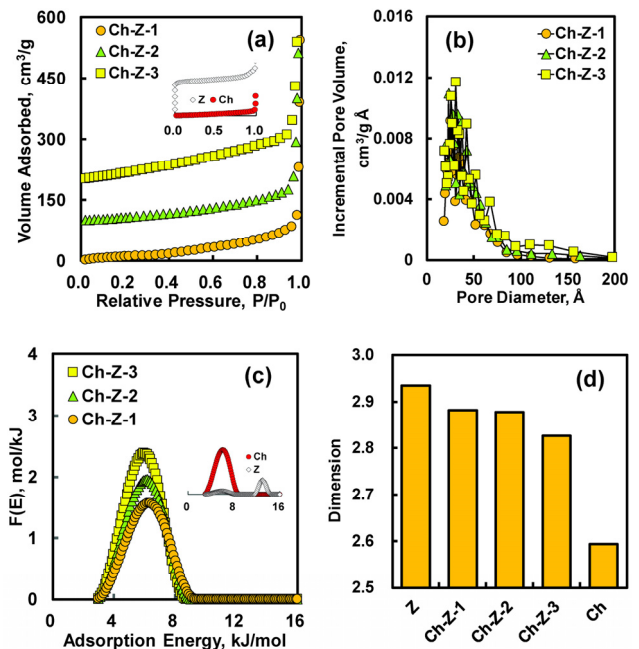


Figure 2. Nitrogen adsorption isotherms (a) and corresponding pore size distribution curves (b) for chitosan/zeolite composites. Adsorption energy distribution curves (c) and FHH fractal dimensions (d) for chitosan/zeolite composites.

수분과 미량의 오염물질을 제거한 후 수행하였다. 흡착 실험에 사용한 CO₂와 N₂ 가스는 고순도 가스(> 99.99%)를 사용했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ch-Z 복합체 특성 분석

키토산/제올라이트 복합흡착제(Ch-Z-1, Ch-Z-2, Ch-Z-3)의 질소 흡착등온선과 이로부터 구한 BET 비표면적, 미세 및 중간 기공 부피, 평균 기공 크기를 Figure 2(a), (b)와 Table 1에 나타냈다. 질소흡착등온선은 IUPAC에서 제안한 분류 방식 type III에 해당하였는데 이는 키토산 복합체의 질소 흡착 경향과 유사한 것이었다[Inset in Figure 2(a)]. 즉, 복합체의 구조적 특성은 키토산 함량에 큰 영향을 받았다. 키토산 함량이 가장 작은 Ch-Z-1의 질소 흡착등온선은 상대 압력이 낮은 영역에서는 위로 볼록한(favorable) 형태를 보이지만, 키토산 함량이 높아지면 질소 흡착등온선은 선형인 형태로 나타났다. 그리고 키토산 함량을 증가시킬수록 제올라이트의 미세기공이 막히게 되어 복합체의 비표면적과 미세기공 부피는 크게 감소한 반면 키토산/제올라이트 복합체에서 새로운 구조 형성으로 인한 중간기공영역의 기공 부피는

키토산과 제올라이트에 비해서 크게 증가하고, 중간 기공 크기도 커졌다[Figure 2(b), Table 1].

Figure 2(c)는 키토산/제올라이트 복합흡착제의 질소 흡착에너지 분포함수(AED)를 비교한 것이다. 일반적으로 흡착에너지는 흡착제의 표면 특성 및 기공 크기와 밀접한 상관관계가 있다. 중간 기공이 발달한 흡착제의 AED 피크는 낮은 에너지 영역에 위치하고, 상대적으로 미세기공이 발달한 흡착제의 AED 피크는 높은 에너지 영역에 위치한다[22]. 제조한 키토산/제올라이트 복합 흡착체는 하나의 피크를 나타내는 것으로 보아 복합체 표면에 질소 분자에 대해 하나의 주 에너지 사이트가 존재함을 확인 하였다. 제조한 키토산/제올라이트 복합흡착제의 AED 피크 폭(kJ/mol)은 9.45 (Ch-Z-1), 9.01 (Ch-Z-2), 8.68 (Ch-Z-3)으로 나타나 키토산 함유량이 커질수록 피크 폭이 작아짐을 확인할 수 있었다. 그리고 복합흡착제의 AED 최대피크(kJ/mol)/최고 높이 (mol/kJ)는 6.28/1.57 (Ch-Z-1), 6.17/1.96 (Ch-Z-2), 5.95/2.38 (Ch-Z-3)으로 키토산 함유량이 커질수록 최대 피크 위치는 낮은 에너지로 이동하고 최고 피크 높이는 더 커지는 경향을 보였다. Figure 2(c) inset에는 키토산과 제올라이트의 AED 피크를 비교하였다. 키토산의 AED 곡선은 낮은 에너지 영역(3.0~9.5 kJ/mol)에서 1개의 피크를 보인 반면 제올라이트는 높은 에너지 영역(11.5~14.5 kJ/mol)과 낮은 에너지 영역(3.0~8.5 kJ/mol)에서 2개의 피크를 나타냈다. 이는 질소에 대해 키토산과 제올라이트의 주 흡착 사이트가 다르게 존재함을 의미하며 제올라이트는 미세공영역이 더 발달한 흡착제임을 확인해 주는 결과이다. 또한 제올라이트에 키토산 함유량을 점차 높이면 제올라이트에 있는 미세기공들이 제올라이트의 세공 표면에 결합된 키토산 층에 의해 차단되어 AED 피크는 흡착에너지가 낮은 쪽으로 조금씩 이동해가고 이에 따른 복합체의 표면 에너지 균일성도 올라감을 알 수 있다. 또한, FHH 관계식에서 구한 키토산/제올라이트 복합흡착제의 표면 거칠기 값의 범위는 2.83~2.88으로 제올라이트(2.93)보다 작고 키토산(2.59)보다는 큰 값을 나타내었다[Figure 2(d)]. 이로부터 제올라이트에 키토산 용액으로 코팅한 복합흡착제의 표면 거칠기는 키토산의 코팅량이 증가할수록 더 완화되어 부드럽게 바뀌게 됨을 알 수 있었다. 키토산의 양을 증가시켜 제올라이트를 코팅하여 제조한 키토산/제올라이트 복합흡착제의 형태학적 특성은 FE-SEM으로 조사하였으며, 이 결과는 Figure 3(a)~(c)에 나타내었다. 키토산과 제올라이트의 비율이 1 : 1인 Figure 3(a)는 제올라이트의 형상이 선명하게 보이는 반면, 키토산의 비율이 증가할수록 키토산이 제올라이트에 코팅 정도가 증가하여 제올라이트의 형태가 조금씩 변형 되는 것을 확인할 수 있었다[Figure 3(b), (c)]. 이는 제올라이트의 형태가 키토산 비율이 증가할수록 더 많이 코팅이 되어서 제올라이트의 형태가 없어진 것으로 보여진다. 이러한 결과는 앞서 기술한 Figure 2(c), (d)의 AED와 FHH를 이용하여 키토산/제올라이트의 복합흡착제의 표면 특성 분석을 한 결과와 일치한다. 또한, Table 1에 정리한 XPS 분석결과는 키토산/제올라이트 복합흡착제의 표면에 순수 키토산과 제올라이트에 있는 C, N, Al, Si 성분들이 일정 비율로 새롭게 구성되었음을 보여준다. 이들 비율은 순수 키토산과 제올라이트에 비해 감소하였지만 이 결과는 키토산이 제올라이트 표면에 잘 코팅되어 화학 결합되었음을 의미한다. 그러나 키토산 코팅량에 따른 N/C 비율과 Al/(Si + Al) 비율간의 상관 관계성은 특별하게 나타나지 않았다.

제조한 키토산/제올라이트 복합흡착제 화학 구조는 FT-IR을 이용하여 규명했으며, 그 결과를 Figure 4(a)에 키토산 및 제올라이트와 함께 나타냈다. 그림에 비교하여 나타낸 것처럼 키토산/제올라이트 복합흡착제의 경우 키토산의 고유 피크인 $1,550\text{ cm}^{-1}$ 에서 amide II의 -NH-

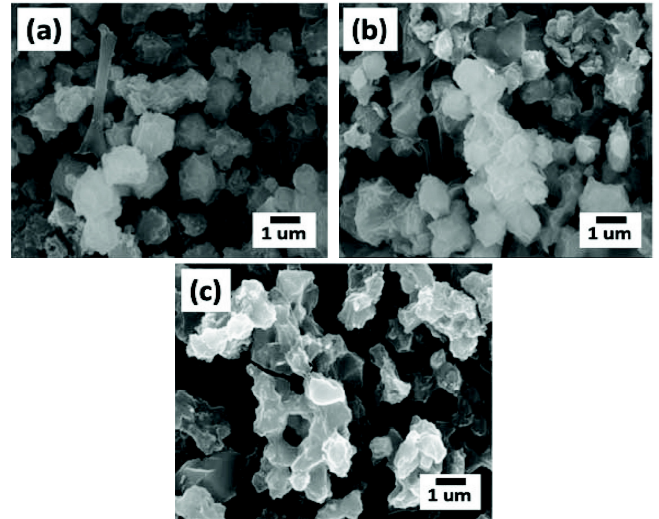


Figure 3. FE-SEM images of chitosan/zeolite composites: (a) Ch-Z-1, (b) Ch-Z-2, and (c) Ch-Z-3.

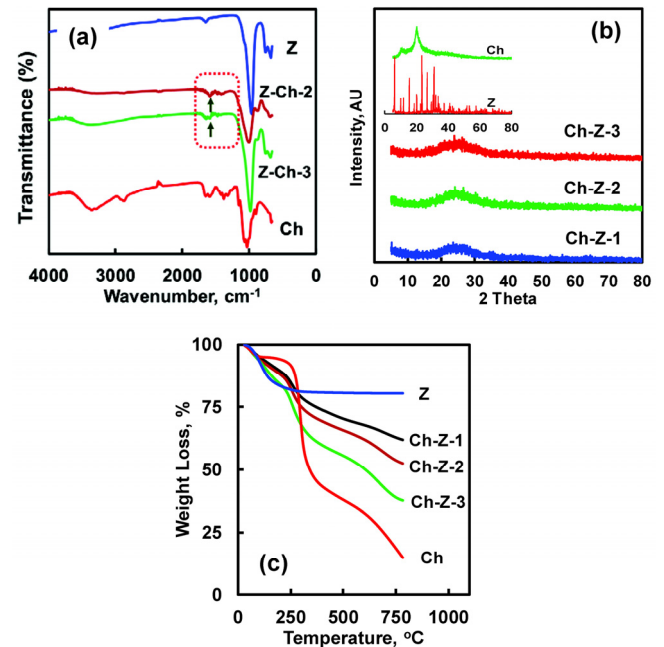


Figure 4. FT-IR spectra (a), XRD patterns (b) and TGA curves(c) of chitosan/zeolite composites, zeolite and chitosan.

에 해당하는 굽힘 진동이 나타났다. 이러한 결과로 보아 복합흡착제에서 키토산이 제올라이트 구조 표면에 결합되어 아민기를 가진 제올라이트가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 키토산/제올라이트 복합흡착제의 결정성을 규명하기 위해 키토산과 제올라이트, 비율별로 제조된 복합흡착제를 XRD로 측정하였으며, 이 결과는 Figure 4(b)에 나타내었다. 키토산은 $2\theta = 10^\circ$ 와 $2\theta = 20^\circ$ 에서 아민기와 수산기의 배열에 의한 결정 피크를 확인할 수 있었으며, 전체적인 회절 패턴은 결정성과 비결정성을 동시에 갖고 있음을 보여준다[23]. 그리고 제올라이트의 경우에는 $2\theta = 6^\circ$ (200), 15.5° (420), 23° (600), 27° (640), 31° (694) 부근에서 가장 제올라이트 Na4A 결정 구조에 관한 피크가 가장 강하게 나타났으며 이는 기존 Na4A 계열 제올라이트의 XRD 피크 형태와

일치하였다[24]. 이와는 달리 제조된 키토산/제올라이트 복합흡착제의 경우 제올라이트의 결정성이 크게 감소하는 경향을 보였으며, $2\theta = 6^\circ$ (Ch-Z-1)와 $2\theta = 25^\circ$ 부근에서 상대적으로 강한 결정성 피크를 보였다. 이는 제올라이트 위에 코팅층을 형성한 키토산이 강한 결정성을 보이는 제올라이트의 회절 패턴을 상쇄 후 감소된 제올라이트 XRD 회절 패턴을 보여주는 현상에 기인한다.

Figure 4(c)는 열중량 분석계(TGA)를 이용하여 비율별로 제조한 복합흡착제의 열적 특성 결과를 키토산 및 제올라이트의 샘플의 분석 결과와 함께 나타내었다. 제올라이트의 무게는 온도 약 150 °C 부근까지 기공 내부에 남아있는 흡착된 수분이 증발 되면서 완만하게 감소하였으며, 이후 300 °C 이상에서는 무게 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 키토산은 온도 약 100 °C 부근에서 수분이 제거되면서 1차적인 무게 감소가 약 5% 정도 이루어지고 이후 약 260 °C에서 키토산의 아민 그룹이 분해기 시작하면서 2번째로 급격한 무게 감소가 이루어졌다. 그리고 온도가 800 °C 까지 올라감에 따라 무게 변화는 20% 이하로 계속 감소하는 것을 확인하였다. 키토산/제올라이트 복합흡착제 (Ch-Z)는 키토산의 코팅 양이 증가하면서 분해 온도가 234 (Ch-Z-1), 240 (Ch-Z-2), 245 °C (Ch-Z-3)로 키토산과 제올라이트 분해 온도의 중간 부분에 위치함을 확인하였다. 이러한 결과는 제올라이트에 키토산 코팅이 잘 형성되어서 키토산/제올라이트 복합흡착제의 열적 안정성 궁극적으로 올라갔음을 의미한다. 이것은 또한 제조된 복합흡착제가 CO₂ 흡착 후 열적 탈착 및 재생 시 사용되는 130~200 °C의 고온 영역에서도 충분히 사용 가능함을 입증해주는 결과이다[25].

3.2. 복합체의 흡착 평형 특성

흡착 평형 데이터는 목적 물질에 대한 흡착제의 흡착 능력 평가, 흡착제의 흡착 수명, 흡착 거동 해석, 흡착 기반 장치 설계 등에 이용되는 필수적인 정보를 제공해 준다[26,27]. Figure 5(a), (b)에는 키토산/제올라이트 복합흡착제의 CO₂ 흡착 특성을 키토산과 제올라이트 흡착 특성과 함께 비교하였다. 그림에 비교한 것처럼, 복합체의 CO₂ 흡착 특성은 키토산과 제올라이트의 흡착 특성이 혼재된 경향으로 나타났지만 전반적인 흡착 특성은 키토산의 경우와 유사했다. 즉, 압력이 증가함에 따라 복합흡착제는 모두 선형적으로 흡착량이 증가하는 경향을 보여주었다. CO₂ 흡착량은 복합흡착제가 키토산에 비해서는 흡착량이 3.4~6.4 배 더 컸지만, 제올라이트에 비해서는 오히려 흡착량이 0.2~0.3배 더 작았다. 이러한 실험 결과는 흡착제의 구조적 특성과 상관관계가 있는 것으로 Table 1에 앞서 정리한 것처럼, 복합 흡착체의 비표면적값은 제올라이트에 비해 작지만 키토산에 비해서는 더 큰 값을 보인다. 한편 100 kPa에서 구한 키토산/제올라이트 복합흡착제에 대한 CO₂ 흡착량은 Ch-Z-2 (1.17 mol/kg) > Ch-Z-1 (0.80 mol/kg) > Ch-Z-3 (0.64 mol/kg) 순으로 나타났다. 이 실험 결과는 기존에 연구된 키토산 복합체의 CO₂ 흡착량과 유사한 범위에 있는 것이었다[28]. 그리고 키토산/제올라이트 복합흡착체의 CO₂ 흡착 특성 결과는 흡착제가 지니고 있는 구조적 특성 이외에 다른 요인이 흡착에 영향을 주는 것으로 해석할 수 있었다. 즉, Ch-Z-2와 Ch-Z-1의 비표면적은 Ch-Z-3의 34~48%이나 CO₂ 흡착량은 1.3~1.9배 더 컸다. 그런데 Table 1에 정리한 것처럼, 복합체를 구성하고 있는 키토산 및 제올라이트의 구성 원소를 살펴보면 N/C 및 Al/(Si + Al) 비율 크기는 Ch-Z-2 > Ch-Z-1 > Ch-Z-3으로 나타나 복합흡착체의 CO₂ 흡착 특성은 구조적 특성보다는 복합흡착제를 구성하고 있는 원소 비율에 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

CO₂에 대한 대상 흡착제의 흡착 평형 특성 관계는 가장 일반적으로

Table 2. Adsorption Isotherm Equations

Isotherm	Mathematical form	Parameter
Langmuir	$q = \frac{q_s b_L P}{1 + b_L P}$	q_s [mol/kg], b_L [1/kPa]
Freundlich	$q = k_F P^{1/n}$	k_F [mol/kg × 1/kPa ^{1/n}], n [-]
Sips	$q = \frac{q_s b_S P^{1/n}}{1 + b_S P^{1/n}}$	q_s [mol/kg], b_S [1/kPa ^{1/n}], n [-]

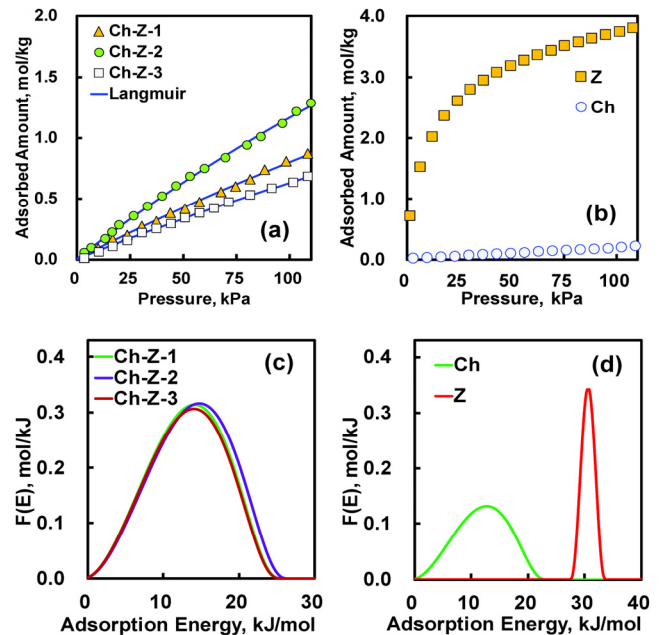


Figure 5. Adsorption isotherms of CO₂ at 298 K for (a) chitosan/zeolite composites and (b) chitosan and zeolite. CO₂ adsorption energy distribution curves for (c) chitosan/zeolite composites and (d) chitosan and zeolite.

이용되고 있는 Langmuir, Freundlich, Sips으로 살펴보았다. 이들 관계식은 Table 2에 각 식의 매개변수들과 함께 정리하였다. Langmuir와 Freundlich 흡착등온식은 2개의 매개변수를 갖는 반면에 Sips식은 3개의 매개변수를 갖는다[26,27]. 이들 흡착등온식의 매개변수들은 Nelder-Mead 법을 이용하여 구하였으며, 실험값과 계산값의 차이는 회귀 분석 관계식을 이용하여 계산하였다[15,22]. Table 3에 정리한 것처럼, 모든 흡착등온식이 R² > 0.998 이상으로 키토산/제올라이트 복합체의 CO₂ 흡착 특성 관계를 잘 설명해주었다. Figure 5(a)는 이 연구에 적용한 흡착등온식 가운데 Langmuir 흡착등온식으로 예측한 결과를 실험데이터와 함께 대표적으로 나타낸 것이다. 또한 Freundlich와 Sips 등온식에서 흡착에너지 불균일 정도를 나타내는 매개변수 값(n)이 1.0에 가까운 값을 나타내는 것으로 보아 키토산/제올라이트 복합체의 CO₂에 대한 흡착에너지는 비교적 균일함을 확인할 수 있었다.

다공성 매질의 표면 성질은 매질이 지닌 물리화학적 특성에 의해 불균일한 특성을 나타낸다. 흡착에너지분포함수는 이러한 다공성 매질의 표면 에너지 불균일 특성을 이해하는데 매우 유용한 방법 중 하나이다[20-22,26,27]. Figure 5(c), (d)는 298 K에서 CO₂에 대한 키토산/제올라이트 복합흡착제의 흡착에너지 분포를 키토산 및 제올라이트의 경우와 비교한 것이다. 이 연구에서는 AED 결과를 구하기 위해 Ge-

Table 3. Isotherm Parameters of Langmuir, Freundlich, and Sips Models for CO₂ on Chitosan/Zelite Composites

Model	Parameter	Ch-Z-1	Ch-Z-2	Ch-Z-3
Langmuir	q_s	7.039	7.779	5.695
	b_L	1.288E-3	1.772E-3	1.242E-3
	R^2	0.998	0.999	0.999
Freundlich	k_F	9.570E-3	1.654E-2	8.366E-3
	n	1.038	1.079	1.065
	R^2	0.999	0.999	0.999
Sips	q_s	10.056	11.6946	6.692
	b_S	9.709E-4	1.314E-3	1.097E-3
	n	1.025	1.037	1.012
	R^2	0.998	0.999	0.999

neralized Nonlinear Regularization (GNR) 법을 사용하였다[15,22,29]. Figure 5(c)에 비교한 것처럼 키토산/제올라이트 복합흡착제는 AED 피크 폭과 높이는 차이가 있지만 키토산 함유량에 관계없이 하나의 피크를 보여주었다. 이는 제조한 복합흡착제가 CO₂에 대해 하나의 주요한 흡착 사이트를 지님을 의미한다. AED의 피크 폭과 최대 피크 높이는 Ch-Z-2 (26.1 kJ/mol, 0.316 mol/kJ) > Ch-Z-1 (25.2 kJ/mol, 0.313 mol/kJ) > Ch-Z-3 (24.8 kJ/mol, 0.306 mol/kJ) 순서로 나타났다. 이 결과는 CO₂에 대한 흡착등온식 결과와 일치하는 것으로 Ch-Z-2는 다른 복합흡착제에 비해 더 강하고 많은 흡착 사이트를 갖고 있음을 의미한다. AED 특성과 흡착제의 비표면적은 서로 상관관계가 있다고 알려져 있으나 이 계산 결과는 복합흡착제의 흡착 친화성은 제조한 복합체의 구조적 요인 이외에 다른 특성도 함께 작용하고 있음을 보여 준다. 한편 AED 피크 폭은 키토산/제올라이트 복합흡착제가 키토산 (26.1 kJ/mol)과 제올라이트(5.5 kJ/mol)에 비해 더 넓었다. 하지만, 피크 높이는 키토산(0.131 mol/kJ)에 비해 더 높은 반면 제올라이트(0.345 mol/kJ)에 비해서는 더 낮았다. 이와 같이 키토산/제올라이트 복합흡착제의 AED 모양과 형태는 키토산에 가까운 것으로 나타나 키토산이 제조한 복합체의 구조-에너지 특성에 더 많은 영향을 주고 있음을 확인하였다.

일반적으로 실제 CO₂ 분리를 위한 응용 관점에서는 대상 흡착제의 높은 CO₂ 흡착량과 기체 혼합물에서 높은 CO₂ 선택도가 중요하다. 따라서 본 연구에서는 CO₂와 더불어 연도 가스(flue gas)의 주성분 가운데 하나인 N₂를 비교 물질로 선정하여 CO₂의 선택도를 살펴보았다. Figure 6(a)는 3종류의 키토산/제올라이트 복합흡착제 가운데 CO₂ 흡착량이 가장 높았던 Ch-Z-2에 대해 298 K에서 측정된 N₂ 흡착등온선 데이터를 CO₂ 흡착등온선 데이터와 Langmuir 흡착등온식으로 fitting한 결과(실선)를 함께 나타낸 것이다. 이 비교 결과는 CO₂에 대한 Ch-Z-2의 흡착량이 N₂에 비해 더 큼을 나타내는데 이는 대부분의 다공성 매질에서 볼 수 있는 결과와 동일한 것이다[15]. 평형 압력 100 kPa에서 비교한 Ch-Z-2의 CO₂ 흡착량은 N₂ 흡착량보다 약 8.2배 더 컸는데 기존 연구 결과에 의하면 사극자모멘트(quadrupole moment)와 분극율(polarizability) 값이 큰 CO₂가 N₂에 비해 흡착량이 더 크다고 알려져 있다[30]. Table 4는 N₂에 대한 Langmuir, Freundlich, Sips 흡착등온식 매개변수값을 정리한 것이다. Langmuir 흡착등온식의 R² 값은 0.952 이상으로 질소 흡착등온선을 비교적 만족스럽게 설명하고

Table 4. Isotherm Parameters of Langmuir, Freundlich, and Sips Models for N₂ on Ch-Z-2

	Langmuir	Freundlich	Sips
q_s	1.533	kF	q_s 3.911
	1.034E-3	n 0.737	b_S 3.108E-4
			n 0.957
R^2	0.952	R^2 0.999	R^2 0.999

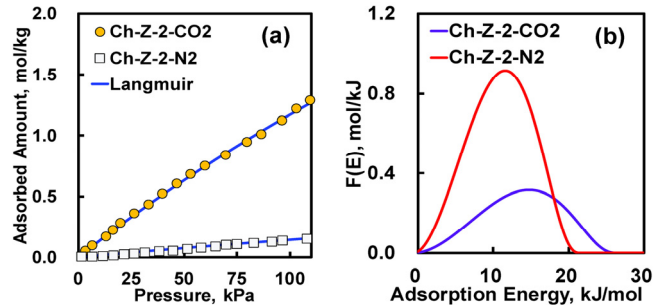


Figure 6. Adsorption isotherms of CO₂ and N₂ at 298 K for (a) Ch-Z-2 and their adsorption energy distribution curves (b).

있다. 그리고 Freundlich와 Sips의 경우에도 R²값이 0.999 이상으로 실험 결과를 매우 잘 설명하고 있으며, 불균일지수를 나타내는 n 값은 1보다 작은 것으로 나타나 Ch-Z-2의 N₂에 대한 흡착 특성은 CO₂ 흡착등온선과는 다르게 비우호적이었다. Figure 6(b)는 Ch-Z-2의 CO₂와 N₂의 AED를 비교한 것이다. 서로 다른 물리화학적 특성을 지닌 흡착질이 대상 흡착제 표면에서 에너지 불균일성이 어떻게 나타나는지 살펴보는 것은 의미가 있다. 이 연구에서는 298 K에서 측정된 N₂ 데이터를 이용하여 AED를 계산하였다. 그림에 비교한 것처럼, N₂의 AED는 CO₂와 동일하게 단일 피크를 보여 제조한 복합체에 하나의 흡착 에너지 사이트가 있음이 확인된다. 그러나 N₂의 흡착에너지 값은 CO₂보다 적으면서 피크 폭은 더 좁고 최대 피크 높이는 더 높았다. 이로부터 키토산/제올라이트 복합흡착제의 경우에는 N₂가 CO₂에 비해 더 균일한 흡착에너지 분포를 지님을 확인할 수 있다.

CO₂ 흡착량이 가장 좋았던 Ch-Z-2가 CO₂와 N₂가 혼합된 조건에서 얼마나 좋은 기체 분리/정제 성능을 보이는지 이상흡착용액이론 (IAST)을 이용한 선택도와 순수성분 흡착 선택도를 이용하여 비교하였다. 이 방법은 혼합 성분에 관한 실험을 직접 수행하지 않고 단일 성분 흡착등온식 결과만으로도 흡착제의 분리 특성을 예측해볼 수 있다는 장점이 있어 널리 이용되고 있다[15,31,32]. IAST선택도와 순수 성분 흡착 선택도는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\text{이상용액(IAST) 선택도 } S_{CO_2-N_2} = \frac{\frac{xCO_2}{yCO_2}}{\frac{xN_2}{yN_2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{순수성분 흡착 선택도 } K_{CO_2-N_2} = \frac{K_{H-CO_2}}{K_{H-N_2}} \quad (\text{Eq. 3})$$

여기서 x , y 는 흡착상과 기체상의 몰분율을 나타내며, K 는 헨리상

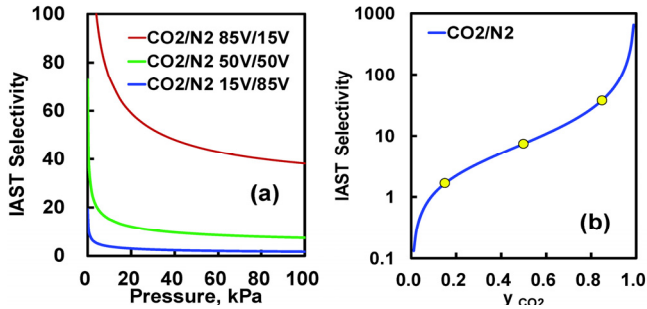


Figure 7. IAST selectivities for CO₂/N₂ mixtures on Ch-Z-2 [IAST selectivity vs pressure (a) and IAST selectivity vs mole fraction (b)].

수로 흡착질과 흡착제 사이의 관계를 나타낸다. 이 연구에서는 CO₂ : N₂ 비율을 일반적인 flue 가스 혼합물 조성인 15 V : 85 V를 비롯하여 50 V : 50 V와 85 V : 15 V를 선정하여 압력 변화에 따른 IAST 선택도 변화와 고정 압력(100 kPa)에서 CO₂ 몰분율에 따른 IAST 선택도를 구하여 Figure 7(a), (b)에 나타냈다. 여기서 단일 성분의 Langmuir 흡착등온식의 매개변수값으로 IAST 선택도를 구하였다. 그림에 나타난 것처럼 CO₂ 선택도가 압력과 몰분율에 크게 영향을 받을 수 있다. CO₂ 선택도는 압력은 낮을수록 그리고 CO₂ 몰분율은 높을수록 높아짐을 IAST 선택도 계산을 통해 확인할 수 있었다. IAST 선택도는 이 연구에서 선정한 모든 CO₂ : N₂ 비율에서 압력이 올라가면서 급격한 기울기로 감소하는 경향을 보인다. CO₂ 비율이 15와 50 V인 경우에는 압력 약 20 kPa를 넘어가면 IAST 선택도에 큰 차이를 보이지 않지만 85 V인 경우에는 압력에 따른 IAST 선택도 변화가 여전히 상대적으로 크게 나타난다[Figure 7(a)]. 그리고 CO₂ 몰분율이 높아질수록 IAST 선택도 값도 크게 올라감이 확인된다. 100 kPa에서 IAST 선택도 값은 1.7 (15 V : 85 V), 7.4 (50 V : 50 V), 38.0 (85 V : 15 V)이었다[Figure 7(b)]. 그리고 flue 가스 조건으로 구한 순수 성분 흡착 선택도는 12.6으로 문헌에 보고된 유사한 아민 개질 제올라이트 복합체의 선택도 값에 비해 작았는데 이는 대상물질(CO₂, N₂)에 대한 키토산/제올라이트 복합체의 흡착친화도가 낮기 때문이다. 하지만, 계산된 CO₂의 순도($q_{CO_2} / (q_{CO_2} + q_{N_2}) \times 100$)는 약90%로 문헌에 보고된 값과 비슷한 범위에 있는 것으로 나타나 키토산/제올라이트 복합체가 CO₂ 분리 매질로 응용 가능성이 있음을 보여주었다[32].

4. 결 론

현무암 기반 제올라이트에 서로 다른 농도를 지닌 키토산 수용액을 함침하여 키토산/제올라이트 복합흡착제를 제조하였다. 질소가스 흡착, SEM 및 XRD 분석을 통해 복합흡착제의 구조 분석 결과 제올라이트는 키토산에 의하여 미세 세공이 막혀 비표면적과 기공 부피는 줄어들었음을 확인하였다. 하지만, FT-IR 분석결과 키토산은 제올라이트 구조 표면에 코팅되어 안정적인 키토산/제올라이트 복합체를 형성하고 있었다. 또한, TGA 분석을 통하여 키토산/제올라이트 복합흡착제의 CO₂ 분리를 위해 사용할 수 있는 온도 영역에 관한 정보를 얻을 수 있었다. 키토산/제올라이트 복합흡착제의 CO₂ 흡착량은 298 K에서 0.64~1.2 mmol/g으로 제올라이트에 비교해서는 적었지만 키토산 보다는 더 큰 흡착량을 보여주었다. 특히 제조한 키토산/제올라이트 복합체의 CO₂ 흡착은 흡착제의 구조적 특성과 흡착제 표면에 새롭게 형성된 원소들 즉 N/C 및 Al/(Si + Al) 비율에 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 복합체에 대한 CO₂와 N₂ 흡착 실험결과를 Langmuir,

Freundlich, Sips 등온식으로 만족스럽게 예측되었으며, AED 관계식은 복합체의 표면에너지 균일성을 평가하는데 좋은 정보를 제공해주었다. 한편 이 연구에서 개발된 키토산/제올라이트 복합흡착제의 산업 현장의 연도 가스 내 CO₂와 N₂ 분리 공정 가능성 판단을 위해 IAST 선택도를 계산한 결과 압력이 높아질수록 CO₂에 대한 IAST 선택도는 감소한 반면 CO₂의 몰분율은 증가할수록 IAST 선택도는 증가함을 확인했다.

감 사

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. NRF-2017R1D1A3B03034385)과 2017년 순천대학교 학술연구비 공모과제로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

References

1. IEA, Prospects for CO₂ capture and storage, Energy Technology Analysis, Paris, France (2004).
2. E. Klein, Affinity membranes: A 10-year review, *J. Membr. Sci.*, **179**, 1-27 (2000).
3. S. H. Hyun, S. Y. Jo, and B. S. Kang, Surface modification of γ -alumina membranes by silane coupling for CO₂ separation, *J. Membr. Sci.*, **120**, 197-206 (1996).
4. Y. M. Cho, J. Y. Lee, S. B. Kwon, D. S. Park, J. S. Choi, and J. Y. Lee, Adsorption and desorption characteristics of carbon dioxide at low concentration on zeolite 5A and zeolite 13X, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **27**, 191-200 (2011).
5. *Proceedings of the 5th International Symposium on Gas Cleaning*, Pittsburgh, USA (2002).
6. A. Jamal, A. Meisen, and C. J. Lim, Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-I. Experimental apparatus and mathematical modeling, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 6571-6589 (2006).
7. J. C. S. Terra, J. A. Moores, and F. C. C. Moura, Amine-functionalized mesoporous silica as a support for on-demand release of copper in the A³-coupling reaction: Ultralow concentration catalysis and confinement effect, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 8696-8705 (2019).
8. Z. Hu, D. Zhang, and J. Wang, Direct synthesis of amine-functionalized mesoporous silica for CO₂ adsorption, *Chin. J. Chem. Eng.*, **19**, 386-390 (2011).
9. R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, E. P. Fisher, and J. Losch, Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures, *Energy Fuel*, **19**, 1153-1159 (2005).
10. M. Pellerano, P. Pr , M. Kacem, and A. Delebarre, CO₂ capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation, *Energy Procedia*, **1**, 647-653 (2009).
11. M. Oschatz and M. Antonietti, A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents, *Energ. Environ. Sci.*, **11**, 57-70 (2018).
12. M. J. Lashaki, S. Khiavi, and A. Sayari, Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: A multifaceted puzzle, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 3320-3405 (2019).
13. C. Kim, H. S. Cho, S. Chang, S. J. Cho, and M. Choi, An ethylenediamine-grafted Y zeolite: A highly regenerable carbon dioxide

- adsorbent via temperature swing adsorption without urea formation, *Energ. Environ. Sci.*, **9**, 1803-1811 (2016).
14. K. Min, W. Choi, C. Kim, and M. Choi, Oxidation-stable amine-containing adsorbents for carbon dioxide capture, *Nat. Commun.*, **9**, 726 (2018).
 15. K.-J. Hwang, W.-S. Choi, S.-H. Jung, Y.-J. Kwon, S. Hong, C. Choi, J.-W. Lee, and W.-G. Shim, Synthesis of zeolitic material from basalt rock and its adsorption properties for carbon dioxide, *RSC Adv.*, **8**, 9524-9529 (2018).
 16. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938).
 17. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373-380 (1951).
 18. M. M. Dubinin and L. V. Radushkevich, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **55**, 327-329 (1947).
 19. D. Avnir and M. Jaroniec, An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials, *Langmuir*, **5**, 1431-1433 (1989).
 20. M. Jaroniec and R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam, Netherland (1988).
 21. W. Rudzinski and D. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Solid Surfaces*, Academic Press, London, England (1991).
 22. K.-J. Hwang, C. Im, D.W. Cho, S.-J. Yoo, J.-W. Lee, and W.-G. Shim, Enhanced photovoltaic properties of TiO₂ film prepared by polycondensation in sol reaction, *RSC Adv.*, **2**, 3034-3048 (2012).
 23. N. M. Julkapli, Z. Ahmad, and H. M. Akil, X-Ray diffraction studies of cross linked chitosan with different cross linking agents for waste water treatment application, *AIP Conf. Proc.*, **1202**, 106-111 (2010).
 24. F. Zamani, M. Rezapour, and S. Kianpour, Immobilization of L-lysine on zeolite 4A as an organic-inorganic composite basic catalyst for synthesis of α,β -unsaturated carbonyl compounds under mild conditions, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 2367-2374 (2013).
 25. T. C. Drage, K. M. Smith, A. Arenillas, and C. E. Snape, Developing strategies for the regeneration of polyethylenimine based CO₂ adsorbents, *Energy Procedia*, **100**, 875-880 (2009).
 26. C. Tien, *Adsorption Calculations and Modelling*, Butterworth-Heinemann, London, England (1994).
 27. D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, England (1998).
 28. G. Sneddon, A. Y. Ganin, and H. H. P. Yiu, Sustainable CO₂ adsorbents prepared by coating chitosan onto mesoporous silicas for large-scale carbon capture technology, *Energy Technol.*, **3**, 249-258 (2015).
 29. Y. H. Yoon, S. D. Yoon, J. W. Nah, and W. G. Shim, Adsorption and release characteristics of sulindac on chitosan-based molecularly imprinted functional polymer films, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 233-240 (2019).
 30. J. R. Li, R. J. Kuppler, and H. C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477-1504 (2009).
 31. A. L. Myers and J. M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.*, **11**, 121-127 (1965).
 32. D. Panda, E. A. Kumar, S. K. Singh, Amine modification of binder-containing zeolite 4A bodies for post-combustion CO₂ capture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 5301-5313 (2019).