

아민 함침 입자상 활성탄의 특성 분석 및 이산화탄소 흡착능 평가연구

임윤희 · 조영민 · 김승호^{a,†}

경희대학교 환경응용과학과
강원대학교 공학대학 환경공학과*

(2013년 2월 19일 접수; 2013년 3월 21일 수정; 2013년 3월 22일 채택)

Adsorption of Carbon Dioxide using Pelletized AC with Amine impregnation

Yun-Hui Lim* · Young-Min Jo · Seung-Ho Kim^{a,†}

Dept. of Applied Environmental Science, Kyung Hee University

*^aDept. of Environmental Engineering, College of Engineering, Kangwon National University**

(Received February 19, 2013 ; Revised March 21, 2013 ; Accepted March 22, 2013)

요약 : 본 연구는 1차 아민(MEA, monoethanolamine)으로 개질한 입자상 활성탄(WSC-470)을 이용하여 실내 저농도 이산화탄소를 제거하고자 하였다. MEA 함침농도(6.1~42.7 wt.%)와 용매제(distillate water, ethanol, methanol) 종류에 따라 제조된 흡착제의 특성분석(BET, pore property, XPS)과 각 흡착제의 CO₂가스에 대한 최대 흡착능, 3000 ppm의 저농도 CO₂분위기에서의 흡착량을 측정하였다. MEA 농도가 증가할수록 물리적 특성인 비표면적, 공극률, 미세기공률 등은 감소한 반면, 표면 염기도 향상에 기여하는 질소 함량은 증가하였다. 이러한 물성변화로 인해 최대 흡착능은 초기 활성탄(RAC: 3.27 mmol/g) 대비 최대 71%(AC-MM(42.7, 40): 0.937 mmol/g)가 감소한 반면, 저농도 이산화탄소에 대한 선택적 흡착량은 45%(AC-MM(15.3, 40): 0.73 mmol/g)의 향상을 보였다.

Abstract : This study attempts to capture the low level carbon dioxide from indoor spaces using a granular activated carbon (WSC-470) which was modified with primary monoethanolamine. Adsorption capacity of the prepared adsorbents was evaluated for pure CO₂ flow and 3000 ppm as a function of MEA concentration and solvents such as distilled water, ethanol and methanol. The AC based adsorbents then were characterized in terms of pore structure by BET and chemical functionalities by XPS. While high concentration of MEA reduced specific surface area, porosity and micro pores, nitrogen content which can enhance the surface basicity was increased. The maximum adsorption capacity decreased comparing to the initial AC pellets, whilst the potential of selective adsorption amount at low level CO₂ was increased at 45% (0.73 mmol/g).

Keywords : Carbon dioxide, Adsorption, Activated carbon, Amine, Impregnation

[†]교신저자 (E-mail : shokim@kangwon.ac.kr)

1. 서론

이산화탄소는 지구온난화와 실내공기질의 주요 요소물질로 산업체로부터의 고농도(약 10% 이상) 배출과 다중이용시설의 저농도(약 0.3%)분위기에 있어서의 궁극적인 처리 및 관리가 필요하다[1]. 실내 다중이용 공간 중 이산화탄소는 배가스 내에 포함된 온실가스 개념의 이산화탄소와 달리 농도와 온도는 낮지만 발생 후 대기 중에서 자연적으로 쉽게 분해 또는 희석되지 않는다[2,3]. 이산화탄소를 제어하는 방법은 흡수법, 막분리법, 증류법, 흡착법 등이 있지만, 저농도 이산화탄소의 상용 제어 방법으로 가장 효과적이고 상용화된 공정은 고체흡착제를 이용한 건식방법이다. 특히 흡착법은 낮은 에너지 요구량과 비용, 넓은 온도와 압력범위에서 사용할 수 있으며, 흡착제의 재사용이 가능한 장점을 가지고 있으며, 흡착 성능 증진에 있어 가장 중요한 흡착제 개발에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다[4~6]. 주로 이용되는 흡착제는 활성탄과 제올라이트이며, 가스 흡착 분리에 있어 널리 사용되고 있다. 제올라이트는 3차원 pore 구조의 분자체로 높은 흡착력뿐만 아니라 선택성이 높아 이산화탄소를 분리하는데 매우 효과적이다[7,8]. 하지만 제올라이트의 경우 수분에 대한 친화도가 높으며, 개질한 제올라이트의 경우 재생시 높은 에너지가 필요한 단점이 있다[9]. 반면 넓은 비표면적을 가지고 있는 활성탄은 상대적으로 수분의 영향이 크지 않으며, 악취를 비롯한 기체분자에 대한 흡착용량이 크며, 발달된 미세공이 세공표면에 노출되어 있어 흡착속도가 빠른 장점을 가지고 있다[6,10]. 활성탄을 가스상의 오염물질이 혼합된 상태에서 평균 5% 내지 15% 정도의 이산화탄소 흡착능을 가지고 있으나 실내 공기질에 포함되어 있는 이산화탄소는 그 농도가 매우 낮은 문제점을 가지고 있다. 흡착은 흡착질과 흡착제 표면의 상호작용에 의해 나타난다. 이산화탄소는 약한 루이스산으로 활성탄의 표면에 염기도를 높여 실내 저농도 이산화탄소에 대한 선택적 제거능력을 향상시킬 수 있다[11].

본 연구는 저농도 이산화탄소에 대한 선택적 흡착량 향상을 위하여 활성탄 표면을 1차 아민인 MEA로 개질하였다. 개질한 흡착제의 물성분석을 통해 흡착에 기여하는 물리, 화학적 특성을 관찰하였으며, 흡착제가 지난 최대 흡착능(pure CO₂)과 3000 ppm의 저농도 이산화탄소에 대한 선택적 흡착량을 비교, 분석하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1 흡착제 제조 및 특성분석

코코넛 기반의 상용 활성탄(WSC-470, Cargon)에 습식 함침법을 적용하여 시험용 흡착제를 제조하였다. 활성탄입자의 염기도 향상을 위하여 1차 아민(MEA, Yakuri)을 선정하였으며, 표면의 고른 염기점 향상과 제조시간 단축을 위하여 로터리 증발기로 감압 농축시켰다. 아민 수용액은 무게비율로 6.1에서 42.7%의 비율로 제조하였으며, 이때 용매에 따른 영향을 확인하기 위하여 증류수, 에탄올 그리고 메탄올을 이용하여 아민 수용액을 준비하였다. 제조방법은 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 각각의 시료는 용매제와 MEA 농도 순으로 다음과 같이 표기하였다: AC-MM(6.1, 40)

여기서 AC는 지지체인 활성탄을 의미하고, 첫 번째 M은 MEA, 두 번째 M은 용매제인 메탄올(W: water, E: ethanol, M: methanol)을 의미한다. 괄호 안의 6.1은 MEA 농도, 40은 흡착제 제조온도를 나타낸다.

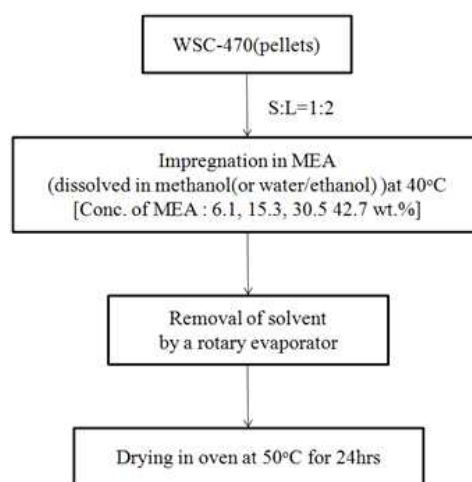


Fig. 1. Preparation process of CO₂ adsorbents.

흡착제의 흡착성능에 가장 큰 영향을 미치는 요소인 비표면적 및 기공특성을 분석하기 위하여 질소 흡,탈착법을 이용한 BET 측정기(BELSORP-mini II, Japan)를 사용하였다. 활성탄표면에서의 조성변화 및 화학적 작용기는 XPS(Thermo Electron, K-Alpha)와 FTIR을 이용하여 확인하였다.

2.2 이산화탄소 흡착시험

제조한 흡착제의 이산화탄소 흡착량 측정은 2 가지 방법에 의해 평가하였다. 이산화탄소에 대한 최대 흡착능을 확인하기 위하여 100% CO₂분위기에서 BET를 이용하여 상온 및 0°C에서의 흡착 용량을 측정하였다. 저농도 3000 ppm(0.3%) 분위기에서 이산화탄소에 대한 흡착량을 측정하기 위하여 Fig. 2에서와 같이 고정층 반응기를 준비하였다. 흡착층으로 상향 흐름이 되도록 구성하였고, 이산화탄소 표준가스를 공기로 희석시켜 유입 가스 농도를 3000 ppm으로 조절하였다. 흡착반응기는 스텐레스 재질로 내경 10 mm의 실린더 형으로 제작하여 5g의 흡착제를 충전한 후 실험하였다. 흡착반응기 전단에 흡습용 실리카겔이 채워진 수분트랩을 설치함으로써 공급되는 공기 중의 수분을 제거하였다. 공급되는 가스는 MFC(MKP, TSC-110)를 이용하여 공급량 및 농도를 조절하였다. 흡착층을 통과한 이산화탄소의 농도는 전용 분석기(SenseAir, ASEN ALARM)를 이용하여 측정하였고, 측정된 데이터는 컴퓨터로 실시간 저장되었다.

이산화탄소 흡착량은 파과곡선(breakthrough curve)을 이용하여 아래의 식에 의해 계산하였다 [5].

$$q = \frac{Q \cdot C_i}{W} \left[\int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_0}{C_i} \right) dt \right] \quad (1)$$

이때 q는 물 흡착량(mmol/g), Q는 반응기로 유입되는 가스 유량(LPM), W는 흡착제 질량(g), C_i와 C₀는 흡착층 전·후의 이산화탄소 농도(%), 그리고 t_s는 포화 흡착되기까지의 시간(min)을 나타낸다.

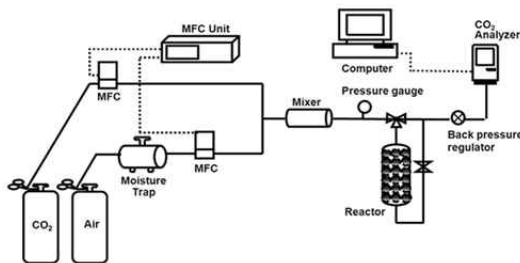


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for CO₂ adsorption.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착제의 특성분석

Table 1은 기체성분 포집에 있어 가장 기본적인 특성인 비표면적과 기공특성을 분석한 결과이다. 비표면적은 입자의 세공크기나 공극률에 따라 주로 결정되며, 흡착능과 밀접한 관계가 있다. 지지체인 상용 활성탄(RAC)의 비표면적은 1,238.9 m²/g이고, 기공부피는 0.524 cm³/g으로 측정되었다. 상용 활성탄 대비 MEA가 함침된 활성탄의 경우 모두 비표면적과 기공부피가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 함침물질인 MEA와 용매제가 기공을 덮어 비표면적과 기공부피가 감소한 것으로 사료된다[12,13]. 활성탄은 특히 MEA 농도 즉, 함침량이 증가할수록 비표면적이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 용매제에 따른 영향을 비교한 결과 메탄올(AC-MM(6.1))이 711.8 m²/g으로 가장 높은 비표면적을 보여주었다. 이는 물(100°C, AC-MW(6.1))이나 에탄올(78.3°C, AC-ME(6.1))보다 낮은 비등점(64.7°C)에 의한 것으로 사료된다. 한편 에탄올을 용매제로 선택한 AC-ME(6.1)의 경우 물 보다 낮은 비등점에도 불구하고 비표면적이 가장 낮게 측정된 것은 물 분자보다 큰 분자량으로 인해 일부 잔류하고 있는 용매가 흡착제 표면에 존재하고 있기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 상용 활성탄과 개질한 활성탄의 N₂등온흡착곡선을 나타낸다. 활성탄은 상대압력이 낮은 부분에서 급격히 상승하는 미세공이 발달된 type I에 해당된다[12,14]. 즉, Type I은 미세공(Micropore)을 가진 고체에서 나타나는 등온선으로 Langmuir 모델이라고도 부르며, 흡착이 단분자층(monolayer)으로 끝나는 흡착제에서 나타난다. Fig. 3(a)~(d)의 동일한 MEA의 농도(6.1 wt.%)와 3 종류의 용매제로 개질한 경우 상용 활성탄과 같은 전형적인 type I 형태를 보인 반면, (e), (f), (g)와 같이 MEA 농도가 증가한 흡착제는 type II의 형태를 보인다. Type II는 non-porous 또는 macroporous(>50 nm)를 가진 것으로, 기체의 단층 용량(Mono-layer capacity)의 값을 유도할 수 있기 때문에 비표면적을 계산할 때 이용된다. 즉, 미세공보다 훨씬 큰 세공을 가지는 흡착제에서 발견되는 것으로, 상용 활성탄이 보유하고 있는 미세공에 MEA가 채워짐으로써 micropore 부피의 급격한 감소에 의한 것으로 사료된다[15]. 이는 Table 1에서

Table 1. Textural characteristics of test adsorbents

Samples	Condition		Surface & Pore property					
	MEA content (wt.%)	Reaction temp. (°C)	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	D_{p} (nm)	$V_{\text{pore}}^{\text{b}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{Meso}}^{\text{c}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{Micro}}^{\text{d}}$ (cm^3/g)	FM/T ^e (%)
RAC	—	—	1238.9	1.69	0.524	0.062	0.462	88.1
AC-MW	6.1	40	515.6	1.74	0.224	0.031	0.193	86.4
AC-ME			383.5	1.83	0.176	0.036	0.139	79.4
AC-MM	15.3		711.8	1.75	0.312	0.045	0.267	85.7
	30.5		7.4	7.64	0.015	0.012	0.002	16.9
	42.7		2.3	18.32	0.010	0.009	0.002	14.6
	—		0.1	—	—	—	—	—

^a S_{BET} : specific surface area

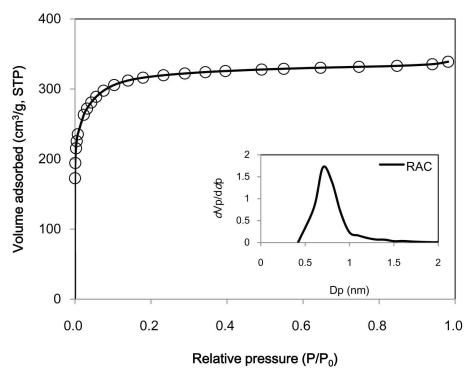
^b V_{pore} : total pore volume

^c V_{Meso} : mesopore volume

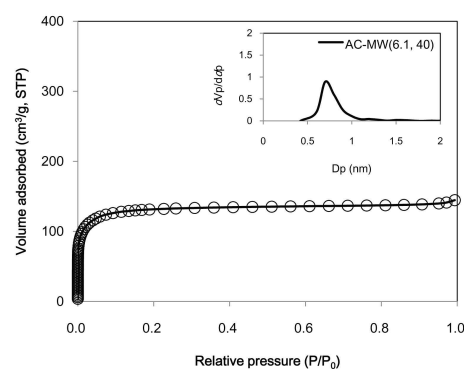
^d V_{Micro} : micropore volume

^e FM/T : fraction of micropore volume

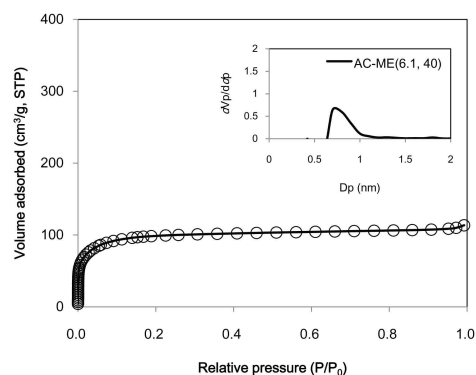
나타낸 것과 같이 초기 활성탄(RAC) 대비 micropore의 증가에 의한 pore size의 증가와 micropore 비율의 감소로 확인할 수 있다.



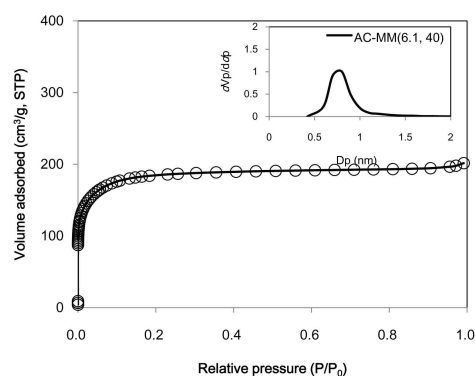
(a)



(b)



(c)



(d)

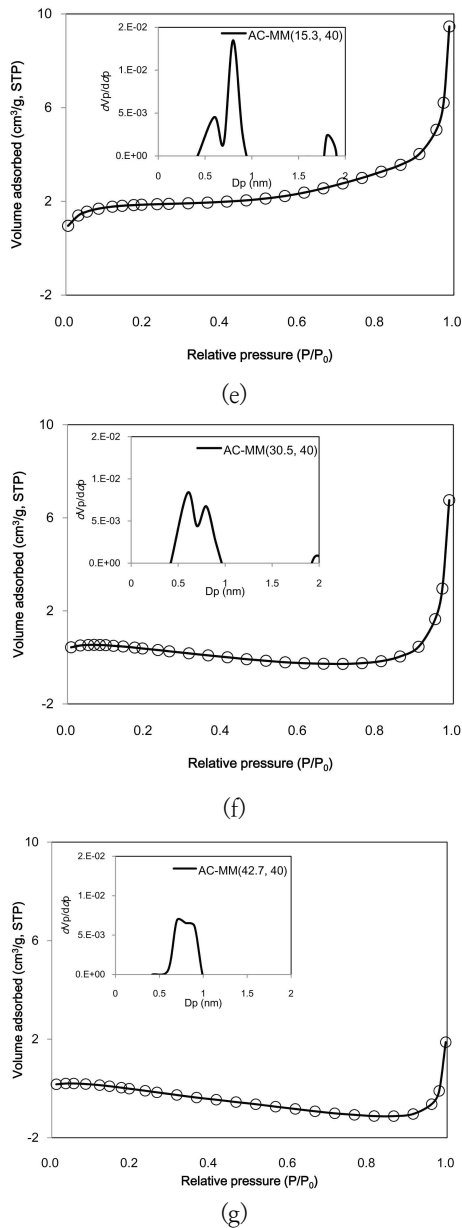


Fig. 3. N_2 adsorption isotherms curves and Pore size distributions curves for adsorbents

(a) RAC, (b) AC-MW(6.1, 40), (c) AC-ME(6.1, 40), (d) AC-MM(6.1, 40), (e) AC-MM(15.3, 40), (f) AC-MM(30.5, 40), (g) AC-MM(42.7, 40).

Table 2는 MEA 처리에 따른 활성탄 표면 염기도 변화를 분석하기 위한 XPS 결과로 용매제와 MEM 함침 농도변화에 따른 C, O, N의 함량비를 나타낸다. RAC의 경우 0.6 wt.%의 낮은 질소 함량을 보인 반면, 개질한 흡착제 모두 질소 함량의 증가를 확인할 수 있다. 이러한 질소 함량의 증가는 약산성을 띠는 활성탄소에 염기성을 증가시켜 준다[16,17]. 결과적으로 식(2)와 같이 MEA에 의한 표면 질소 함량의 증가는 약간 산성을 띠는 이산화탄소와의 화학적 결합을 유도하여 저농도 분위기의 이산화탄소에 대한 선택도를 향상시켜 줄 것으로 사료된다[18,19].



3.2 이산화탄소 흡착 특성

본 연구는 상용 흡착제와 MEA로 함침한 흡착제의 100% 이산화탄소(pure CO₂)에 대한 최대 흡착능과 저농도 3000 ppm에 대한 이산화탄소 선택도를 평가하였다.

Fig. 4는 상용 활성탄과 MEA가 함침된 흡착제가 지닌 최대 흡착능을 확인하기 위하여 BET 장비를 이용하여 pure CO₂에 대한 흡착량을 비교한 것이다. 상용 흡착제인 RAC가 0°C에서 3.27 mmol/g로 가장 높은 이산화탄소 흡착능을 확인할 수 있다. MEA가 함침된 흡착제의 경우 RAC 대비 최소 22%(AC-MM(6.1, 40): 2.05 mmol/g)에서 최대 71%(AC-MM(42.7, 40): 0.937 mmol/g)의 흡착량이 감소하였다. 이는 흡착제에 있어서 가장 큰 비중을 차지하는 비표면적과 공극률의 감소로 인해 이산화탄소에 대한 물리적 흡착능이 감소한 것으로 사료된다. 특히 이산화탄소 분자 크기가 3.5 Å인 바, 기체 흡착에 있어 micropore를 통한 기체분자의 침투와 확산이 매우 중요한 역할을 한다[20]. 즉, 미세공은 이산화탄소 가스 분자와의 효과적인 물질전달에 기여하여 흡착효율을 결정하는 주요 요소이다[5]. Table 1에서와 같이 저농도 (6.1 wt.%)의 아민 수용액으로 개질한 경우 미세공의 비율은 상용활성탄(88.1%)과 유사하지만 전체 흡착제의 공극률 감소와 비표면적 감소로 인해 흡착량이 감소한 것이다. 온도에 따른 흡착량의 경우 상온보다 0°C에서 더 높은 흡착량을 볼 수 있다. 흡착반응은 발열반응으로 온도상승이 가스 성분의 물리적 흡착을 저해하기 때문인 것으로 사료된다[2,21].

Table 2. XPS summary of the adsorbents

samples	Atomic contents (wt.%)		
	C	O	N
RAC	90.95	8.45	0.6
AC-MW(6.1, 40)	86.55	11.08	2.37
AC-ME(6.1, 40)	88.18	9.29	2.53
AC-MM(6.1, 40)	86.19	11.22	2.59
AC-MM(15.3, 40)	88.24	8.12	3.64
AC-MM(30.5, 40)	85.7	10.06	4.24
AC-MM(42.7, 40)	85.71	9.77	4.52

반면 고농도의 MEA로 개질한 AC-MM(30.5, 40)과 AC-MM(42.7, 40)의 경우 상온에서 더 높은 흡착량을 보인다. 이는 고농도의 MEA에 의해 흡착제 표면의 염기도 증가에 의한 화학적 흡착점의 상승으로 인한 것으로 사료된다. 이와 같은 결과를 토대로 화력발전소를 비롯한 연소공정 배가스(약 50°C) 내에 함유된 이산화탄소 처리용으로 활용 가능할 것으로 보여진다.

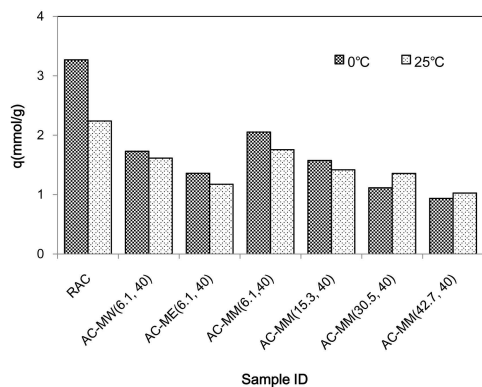
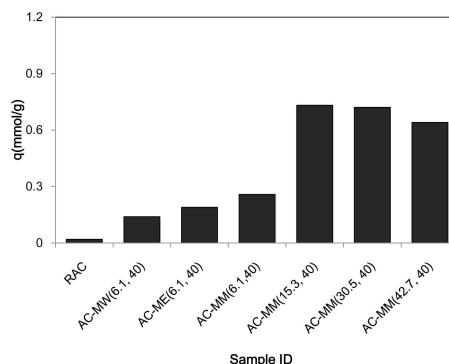
Fig. 4. Adsorption capacities at 0°C and 25°C for pure CO₂.

Fig. 5는 저농도 이산화탄소에 대한 선택적 흡착량을 측정한 결과이다. 상용 활성탄의 경우 최대 흡착능 평가에 있어 높은 이산화탄소 흡착량을 보여준 반면, 저농도 이산화탄소 분위기에서는 매우 낮은 흡착량(0.016 mmol/g)을 보여준다. MEA로 개질한 흡착제의 경우 비표면적이 낮음에도 불구하고, 최소 7.8%(AC-MW(6.1, 40): 0.14 mmol/g)에서 최대 44.8%(AC-MM(15.3,

40): 0.73 mmol/g)의 흡착량 증가를 확인할 수 있었다. 이는 앞서 분석한 XPS 결과에서 보여주었듯이 표면 염기도 향상에 의한 화학적 흡착이 관여한 것으로 사료되며, 저농도 이산화탄소용 흡착제로서 활용성이 높음을 알 수 있다.

Fig. 5. Adsorption amount of low level CO₂ at 25°C.

4. 결론

본 연구에서는 실내환경에서 발견되는 저농도 이산화탄소를 선택적으로 분리하기 위하여, 높은 알칼리도를 나타내는 1차 아민인 MEA를 선정하여 다공성 활성탄을 개질하였다. 습식 함침법을 이용하여 코코넛 기반의 상용 활성탄을 개질한 결과 MEA의 농도가 증가할수록 비표면적과 공극률 및 micropore 부피비율이 크게 저하되었고, pore size는 크게 증가하였다. 특히 42.7 wt.% MEA로 개질한 흡착제의 경우 기공의 특성분석

이 불가하였다. 이는 MEA에 의한 기공폐쇄와 일정 농도이상의 경우 MEA의 강한 알칼리성 때문에 물리적 흡착제로서의 기능이 상쇄된 것으로 판단된다. 이러한 물리적 특성 저하로 인해 pure CO₂에 대한 최대 흡착능은 초기 활성탄(3.27 mmol/g, 0 °C) 대비 최소 22%(AC-MM(6.1, 40): 2.05 mmol/g)에서 최대 71%(AC-MM(42.7, 40): 0.937 mmol/g)의 흡착량이 감소를 보였다. 저농도 이산화탄소에 대한 선택적 흡착량의 경우 상용 활성탄은 0.016 mmol/g으로 매우 낮은 흡착량을 보인 반면, 표면 알칼리도가 증가함에 따라 흡착량이 최소 7.8%(AC-MW(6.1, 40): 0.14 mmol/g)에서 최대 44%(AC-MM(15.3, 40): 0.73 mmol/g)의 증가 효과를 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 임윤희, 이경미, 이현석, 조영민, “CO₂ 흡착제의 전처리 온도에 따른 흡착능 평가”, 한국대기환경학회지, **26(3)**, 286 (2010).
2. 김기홍, 임윤희, 조영민, “실내공간의 저농도 이산화탄소 흡착포집에 대한 등온흡착모델 연구”, **7(2)**, 113 (2010).
3. 홍미소, Sharma Pankaj, 정윤화, 박성열, 박소진, 백일현, “아민 함침 성형 제올라이트 흡착제를 이용한 이산화탄소 분리”, **50(2)**, 244 (2012).
4. Hutson, N.D., Speakman, S.A. and Payzant, E.A., “Structural effects on the high-temperature absorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite”, Chem. Mater., **16(21)**, 4135 (2004)
5. 이경미, 조영민, “화학처리된 흡착제의 이산화탄소 흡착 특성에 관한 연구”, 한국공업화학회, **19(5)**, 533 (2008)
6. 임현희, 임윤희, 조영민, “이산화탄소 흡착포집을 위한 다공성 활성탄 개질 연구”, 한국실내환경학회지, **9(1)**, 9 (2012).
7. Riley, P.E. and Seff, K., “Crystallographic evidence for hydrolysis in zeolite. Structure of hydrated partially cobalt(II)-exchanged zeolite A, Journal of Physical Chemistry, **79(15)**, 1594 (1975).
8. 정현도, 김동식, 김권일, “이온교환된 제올라이트 흡착제의 질소 및 산소 흡착 특성 연구”, 한국공업화학회, **16(1)**, 123 (2005).
9. Harlick, P.J.E. and Sayari, A., “Applications of Pore-expanded mesoporous silicas. 3. Triamine silane grafting for enhanced CO₂ adsorption”, Ind. Eng. Chem. Res., **45**, 3248 (2006).
10. Pevida, C., Plaza, M.G., Arias, B., Feroso, J., Rubiera, F. and Pis, J.J., “Surface modification of activated carbons for CO₂ capture”, Applied Surface Science, **254(22)**, 7165 (2008).
11. Lee, K.M., Lim, Y.H., Park, C.J. and Jo, Y.M., “Adsorption of Low-level CO₂ Using Modified Zeolites and Activated Carbon”, Ind. Eng. Chem. Res., **51**, 1355 (2012).
12. Lu, C., Bai, H., Su, F., Chen, W., Hwang, J.F. and Lee, H.H., “”, J. Air & Waste Manage. Assoc., **60**, 489 (2010).
13. Xu, X., Song, C., Miller, B.G. and Scaroni, A.W., “Adsorption Separation of Carbon Dioxide from Fule Gas of Natural Gas-fired Boiler by a Novel Nanoporous ‘molecular basket’ Adsorbent”, Fuel Process. Technol., **86**, 1457 (2005).
14. 박창원, 김기중, 안근호, “다양한 산으로 처리한 활성탄의 암모니아 흡착성능”, 공학기술논문지, **1(1)**, 39 (2008).
15. 박예원, 백일현, 박상도, 이재욱, 박소진, “MEA(monoethanolamine) 함침 메조포러스 물질을 이용한 CO₂ 회수”, 한국화학공학, **45(6)**, 573 (2007).
16. 장동일, 조기숙, 박수진, “아민 처리가 탄소나노튜브의 이산화탄소 흡착거동에 미치는 영향”, 한국공업화학회, **20(6)**, 658 (2009).
17. Plaza, M.G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F. and Pis, J.J., **86**, 2204 (2007).
18. 임윤희, 박영구, 조영민, “이산화탄소 흡수를 위한 클리신 금속염의 특성 연구”, 한국공업화학회, **23(3)**, 284 (2012).
19. Arenillas, A., Smith, K.M., Drage, T.C. and Snape, C.E., Fuel, **84**, 2004 (2005).
20. Diaz, E., Munoz, E., Vega, A. and Ordonez, S., “Enhancement of the CO₂ retention capacity of Y zeolites by Na and

- Cs treatments: effect of adsorption temperature and water treatment”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47(2)**, 412 (2008).
21. Beruto, D., Botter, R. and Searcy, A.W., “Thermodynamics and kinetics of carbon dioxide chemisorption on calcium oxide”, *The Journal of Physical Chemistry*, **88**, 4052(1984).