

화학기상증착법에 의하여 기공이 제어된 활성탄소펠렛의 CO₂/CH₄ 가스 분리능 향상

채은선^{1,*} · 하나은^{1,*} · 임채훈* · 민충기* · 하성민* · 이영석^{*,**},[†]

*충남대학교 응용화학공학과, *충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2024년 8월 7일 접수, 2024년 8월 24일 수정, 2024년 8월 24일 채택)

Improving CO₂/CH₄ Gas Separation Capability of Pore Controlled Activated Carbon Pellets through Chemical Vapor Deposition

Eunseon Chae^{1,*}, Naeun Ha^{1,*}, Chaehun Lim*, Chung Gi Min*, Seongmin Ha* and Young-Seak Lee^{*,**},[†]

^{*}Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea

^{**}Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea

(Received August 7, 2024; Revised August 24, 2024; Accepted August 24, 2024)

초 록

대기 중에 방출되는 CO₂를 감축하기 위하여 매립지가스로부터 CO₂를 분리하여 포집하는 기술이 주목받고 있다. 본 연구에서는 CH₄의 화학기상증착법을 통한 활성탄소펠렛의 기공 제어로 CO₂/CH₄ 혼합가스의 가스 분리능을 향상시키고자 하였으며, 반응시간에 따른 흡착 특성을 고찰하였다. CH₄를 통한 탄소의 증착 이후 비표면적과 미세 기공 부피 모두 증가하였으며 각각 최대 997.8 m²/g, 0.392 cm³/g까지 증가하였다. 또한 증착 시간의 증가에 따라 CO₂ 흡착량이 최대 97.4 cm³/g까지 증가하였다. 탄소가 증착된 시료는 미처리 시료에 비하여 파과시간이 최대 32.5% 지연되었다. 결과적으로 CH₄의 화학기상증착법을 통하여 활성탄소펠렛의 기공 구조를 제어하였으며, 활성탄소펠렛의 CO₂/CH₄ 가스 분리능을 향상시킬 수 있었다. 이는 열처리에 의한 비표면적의 증가와 탄소 증착으로 인한 0.61 nm 이하의 초미세 기공 부피 증가에 의하여 향상된 CO₂ 흡착능에 기인하였다.

Abstract

Technologies that separate and capture CO₂ from landfill gas are attracting attention as a way to reduce CO₂ emitted into the atmosphere. In this study, we aimed to improve the gas separation ability of CO₂/CH₄ mixed gas by controlling the pores of activated carbon pellets (ACPs) through chemical vapor deposition of CH₄ and also investigated the adsorption characteristics as a function of reaction time. Both the specific surface area and the micropore volume increased up to a maximum of 997.8 m²/g and 0.392 cm³/g, respectively, following the carbon deposition through CH₄. In addition, the CO₂ adsorption quantity increased up to a maximum of 97.4 cm³/g as the deposition time increased. As a result, the pore structure of the ACPs could be controlled via the chemical vapor deposition of CH₄ and the ACPs' CO₂/CH₄ gas separation performance was improved. The improved CO₂ adsorption capacity was ascribed to an increase in specific surface area by heat treatment and an increase in the volume of below 0.61 nm micropores due to carbon deposition.

Keywords: Activated carbon pellet, Chemical vapor deposition, Pore control, Carbon dioxide, Adsorption

1. 서 론

지구온난화는 전 세계적으로 해결해야 하는 환경 문제이며, 지속적인 온실가스의 배출이 기후 변화와 지구 온도 상승을 유발하고 있다.

온실가스 중에서 이산화탄소(CO₂)는 화석 연료와 고형 폐기물의 연소 등, 주로 인간의 산업 및 경제 활동 등에 의해 발생하며 2019년 전 세계 평균 CO₂ 농도는 412 ppm으로, 산업혁명 이전보다 45% 증가하였다[1]. 또한 주요 온실가스인 이 CO₂는 지구온난화 효과의 약 60%를 유발하는 것으로 여겨진다[2]. 따라서, 효율적으로 대기 중에 배출되는 CO₂를 감소시키기 위하여 매립지가스에서 CO₂를 분리하여 포집하는 기술이 주목받고 있다[3-5].

매립지가스는 매립지에 퇴적된 고형 폐기물이 분해되며 발생한 가스로 40~60%의 메테인(CH₄), 20~30%의 CO₂와 물, 질소, 황화수소, 암모니아 등의 10%로 구성되며 천연가스 발열량의 절반에 이르는 발

¹ Co-first authors

[†] Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon, 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

열량을 가진다[3,6]. 매립지가스를 2차 에너지원으로 사용할 경우 매립지가스가 전처리 없이 대기 중으로 바로 배출되지 않아 환경에 미치는 부정적인 영향을 감소시킬 수 있으며, 화석연료를 대체함으로써 추가적인 온실가스 배출을 막을 수 있다. 이미 미국이나 유럽 등 많은 나라에서 2차 에너지원으로 매립지가스를 사용하고 있으며, 효율적으로 매립지가스를 사용하기 위해서는 CO₂/CH₄ 혼합가스에서 CO₂를 선택적으로 분리해야 한다[6-8].

CO₂를 CH₄에서 분리하는 경쟁력 있고 효과적인 방법 중 하나는 다공성 탄소 재료를 이용한 흡착으로, 다공성 탄소 재료는 CO₂에 대한 높은 흡착 용량과 선택성을 가지고 있다[9-12]. 이는 다공성 탄소 재료가 적절한 기공 크기 분포, 비교적 높은 기계적 강도, 화학적 안정성 및 높은 비표면적으로 인한 높은 압력 저항성을 갖기 때문이다[13-15]. 이러한 흡착제 중 탄소분자체는 직경이 수 나노미터인 비교적 균일한 기공으로 구성된 다공성 구조를 가져 혼합가스에서 특정 성분을 선택적으로 흡수할 수 있다[16]. 또한, 탄소분자체는 다른 분자체보다 평면 분자에 대한 모양 선택성이 높고 고온에서 더 안정적이며 좁은 크기의 기공이 발달되어 있다[17,18]. 탄소분자체의 기공 크기 분포는 CO₂ 가스 분리에 있어 높은 선택성을 부여하기 때문에 혼합 가스 분리에 적합하다[19,20]. 일반적으로 탄소분자체를 제조하는 방법에는 탄소전구체의 열분해 방법과 화학기상증착법이 있다. 특히 화학기상증착법을 사용할 경우 열분해된 탄소가 기공 입구에만 증착되어 복잡한 절차를 거치지 않고 다공성 탄소재료의 기공 직경을 균일하게 제어할 수 있다[21,22]. 화학기상증착법에 사용되는 탄소전구체로는 벤젠, 톨루엔, 프로필렌 및 CH₄ 등의 탄화수소가 주를 이루며, 이중 CH₄는 독성이 낮고 비용이 저렴하다는 장점이 있어 널리 이용된다[23,24].

따라서, 본 연구에서는 CO₂/CH₄ 혼합가스에서의 가스 분리능을 향상시키기 위하여 CH₄를 이용한 화학기상증착법으로 활성탄소펠렛의 기공 제어를 수행하였다. 탄소가 증착된 활성탄소펠렛의 기공 특성 변화를 분석하였으며, 해당 기공 특성 변화가 CO₂ 흡착 및 가스 분리능에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 또한 증착 전후의 표면 형상 변화를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 CO₂/CH₄ 가스 분리능을 분석하기 위하여 야자각계 활성탄소와 피치바인더로 제조된 활성탄소펠렛을 사용하였다. 이 기초 물성은 Table 1에 나타내었다. 또한, 시료의 기공 조절 실험에는 CH₄ 가스(99.95%)와 N₂ 가스(99.95%)를 이용하였으며, CO₂/CH₄ 가스 분리 실험에는 CO₂/CH₄ 혼합가스(CO₂/CH₄ = 40/60 vol%)와 운반가스로 He 가스(99.999%)를 사용하였다.

2.2. 활성탄소펠렛의 CH₄ 화학기상증착

본 실험에서는 화학기상증착 반응을 위하여 로타리 튜브 반응기(HRTF-Mini, Han Tech, Korea)를 사용하였다. 해당 반응기에 8 g의 활성탄소펠렛을 넣고 100 sccm으로 질소를 주입하여 불활성 분위기로 만든 후 10 °C/min의 승온속도로 850 °C까지 승온하였다. CH₄ 가스 유량을 20 sccm으로 고정한 상태에서 각 15, 20, 25, 및 30분의 반응 시간 동안 CH₄ 가스를 주입하여 화학기상증착을 진행하였다. 이때 미처리된 활성탄소펠렛은 AC pellet, 증착된 활성탄소펠렛은 CH₄ 가스 주입 시간에 따라 AC_850-X 로 표기하였다. 여기에서 X는 주입

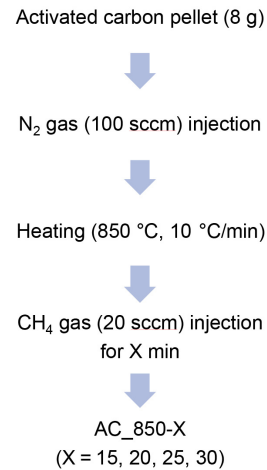


Figure 1. Simple flow chart of chemical vapor deposition of ACP.

시간으로, 각각 AC_850-15, AC_850-20, AC_850-25 및 AC_850-30으로 명명하였다. Figure 1에 화학기상증착법 과정에 대한 순서도를 나타내었다.

2.3. 탄소 증착된 활성탄소펠렛의 기공 특성 및 CO₂/CH₄ 가스 분리능 성능 평가

CH₄ 화학기상증착으로 탄소가 표면에 증착된 활성탄소펠렛의 기공 구조는 물리흡착분석기(3-Flex, Micromeritics Ins. Corp., USA) 장비를 통하여 77 K 질소 흡탈착법을 진행하여 활성탄소의 기공 특성 변화를 분석하였다. 이때 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET), 기공분포도는 Horvath-Kawazoe (HK) 식을 이용하여 계산하였다. 또한 미세기공의 부피는 t-plot 법을 이용하여 측정하였다. 활성탄소펠렛의 CO₂ 흡착 실험은 물리흡착분석기(3-Flex, Micromeritics Ins. Corp., USA)를 사용하여 273 K의 온도와 0-850 mmHg의 압력에서 진행하였다. 또한 가스크로마토그래피 장비(Agilent 7890A, Agilent Technology, USA)를 이용하여 CH₄ 화학기상증착으로 탄소가 증착된 활성탄소펠렛의 CO₂/CH₄ 가스 분리능을 분석하였다. 활성탄소펠렛의 표면은 장방출 주사전자현미경(SEM, SU7000, HITACHI, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소 증착된 활성탄소펠렛의 표면 및 세공 특성

CH₄의 화학기상증착으로 탄소가 증착된 활성탄소펠렛의 기공 특성을 77 K에서의 질소 흡탈착법을 통하여 확인하였다. 각 시료별 흡착 등온선과 기공분포도를 Figure 2에, 비표면적, 미세기공 부피 및 총 기공 부피를 Table 1에 각각 나타내었다. Figure 2에서 알 수 있듯이, 모든 시료의 흡착 등온선이 IUPAC 흡착 등온선 유형 가운데 Type-IV의 형태를 띠었다. 모든 시료의 흡착등온선에서 히스테리시스를 확인하였으며, 이는 일반적으로 메조 기공에서 발생하는 모세관 응축 과정에 의하여 발생하는 현상으로 메조 기공의 존재를 확인할 수 있다[25, 26]. Table 1에서 나타낸 바와 같이 탄소가 증착된 활성탄소펠렛의 비표면적은 증착 시간이 15, 20, 25 및 30분으로 증가함에 따라 각각 949.2, 969.2, 997.8 및 946.8 m²/g으로 점차 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 마찬가지로 미세기공 부피와 총 기공 부피도 기준 0.359, 0.417 cm³/g에서 25분 증착 시 0.392, 0.446 cm³/g으로 증

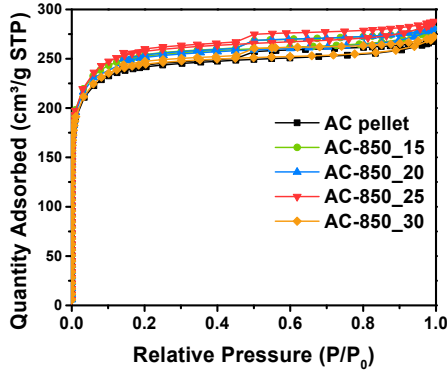


Figure 2. N₂ adsorption-desorption isotherms for the different ACPs at 77 K.

Table 1. Characteristics of the Different ACPs Deduced from the N₂ Adsorption Isotherms at 77 K

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V ₀ (cm ³ /g)	V _t (cm ³ /g)
AC pellet	930.7	0.359	0.417
AC_850-15	949.2	0.383	0.435
AC_850-20	969.2	0.388	0.436
AC_850-25	997.8	0.392	0.446
AC_850-30	946.8	0.346	0.423

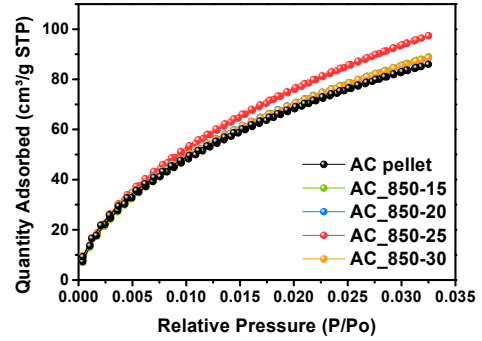


Figure 4. CO₂ adsorption isotherms at pressure up to 1 bar and at 273 K for the different ACPs.

Table 2. CO₂ Adsorption Capacity of Untreated and Carbon Deposited ACPs

Sample	CO ₂ adsorption capacity (cm ³ /g, 273K)
AC pellet	85.9
AC_850-15	88.5
AC_850-20	88.6
AC_850-25	97.4
AC_850-30	88.2

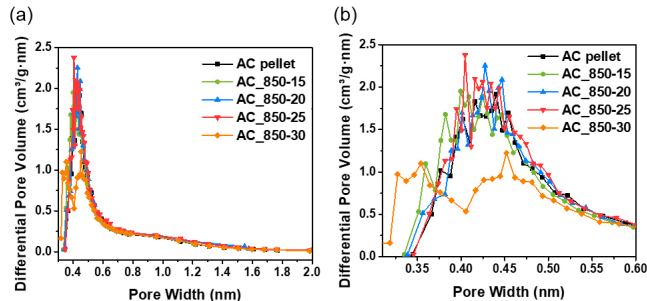


Figure 3. Pore size distribution of the untreated and carbon deposited ACPs.

가하다가 30분 증착 시 0.346, 0.423 cm³/g으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 열처리에 의해 비표면적이 증가하다가 탄소층의 증착으로 인하여 기공이 제어되며 비표면적과 미세 기공 부피가 감소한 것으로 판단된다[27]. Horvath-Kawazoe (HK) 식을 통하여 분석한 탄소가 증착된 활성탄소펠렛의 기공 크기 분포 결과는 Figure 3에 나타내었다. 이때 0.61 nm 이상의 미세 기공 부피에서는 증착 전후로 큰 차이를 보이지 않았으나, 모든 시료에서 증착 후 0.61 nm 이하의 기공 부피에 변화가 있는 것을 확인하였다. 이를 통해 탄소층 증착으로 활성탄소펠렛의 기공이 조절되었음을 확인할 수 있다. 그러나 AC_850-30 샘플의 경우 0.37과 0.50 nm 사이에 해당하는 기공 부피가 감소하고 직경 0.37 nm 이하인 기공 부피가 증가하였다. 이는 CH₄ 주입시간 증가에 의하여 활성탄소펠렛의 표면에 탄소 원자가 많이 증착되었고, 이에 의해 기존에 존재하던 기공의 직경이 작아져 0.37 nm 이하인 기공 부피가 증가하였다고 판단된다. CO₂의 운동 지름(kinetic diameter)은 0.33 nm로 기공 직경이 CO₂ 운동 지름과 근사한 값을 가질 경우 해당 기공은 CO₂ 흡착에 효과적이지 않으며 직경 0.61 nm 부근의 기공이

CO₂ 흡착에 가장 적합하다고 알려져 있다[12,28]. 해당 직경의 기공에는 오로지 CO₂ 분자만이 접근할 수 있기 때문에 혼합 기체에서 분자체 역할을 수행할 수 있다[29]. 따라서 AC_850-30은 다른 시료보다 CO₂ 흡착 성능이 떨어지고 가스 분리능 효율이 떨어질 것으로 사료되며, 전반적으로 비표면적과 미세기공이 발달한 다른 시료들은 CO₂ 흡착 성능이 향상되고 가스 분리에 있어 분자체 역할을 원활히 수행할 것으로 판단된다.

3.2. 탄소 증착된 활성탄소펠렛의 CO₂ 흡착 특성

탄소가 증착된 활성탄소펠렛의 CO₂ 흡착 특성을 Figure 4과 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 확인할 수 있듯이, AC pellet의 경우 85.9 cm³/g의 CO₂ 흡착량을 보였다. 한편, 탄소의 증착 이후에는 모든 시료가 미처리 활성탄소펠렛에 비하여 높은 CO₂ 흡착 능력을 나타내었다. 이는 850 °C에서 CH₄를 이용하여 탄소를 증착하였기 때문에 열처리에 의한 비표면적 증가와 더불어 펠렛 표면의 탄소층 증착으로 인하여 메조 기공의 부피가 줄어들고 미세기공의 부피가 증가하는, CO₂ 흡착에 유리한 방향으로 기공이 제어되었기 때문이라고 판단된다. 특히 AC_850-25 시료의 경우 97.4 cm³/g의 CO₂ 흡착량을 나타내며 AC pellet에 비해 11.5 cm³/g 향상된 CO₂ 흡착량을 보였다. 한편 AC_850-30 시료의 경우 AC_850-25와 비교하였을 때 CO₂ 흡착량이 997.8에서 946.8 m²/g으로 감소하였다. 이는 HK 법을 통한 기공 크기 분포 분석에서 확인할 수 있듯이 과도한 탄소층 증착으로 인하여 시료가 CO₂ 운동 지름과 근접한 크기의 직경을 가져 CO₂ 접근이 어려워졌으며 비표면적과 미세기공 모두 감소하였기 때문이다[29].

3.3. 탄소 증착된 활성탄소펠렛의 가스 분리능 평가

탄소의 증착으로 기공이 제어된 활성탄소펠렛의 가스 분리능을 확인하기 위하여 CO₂/CH₄ 혼합가스를 20 sccm의 유량으로 충전층에 주

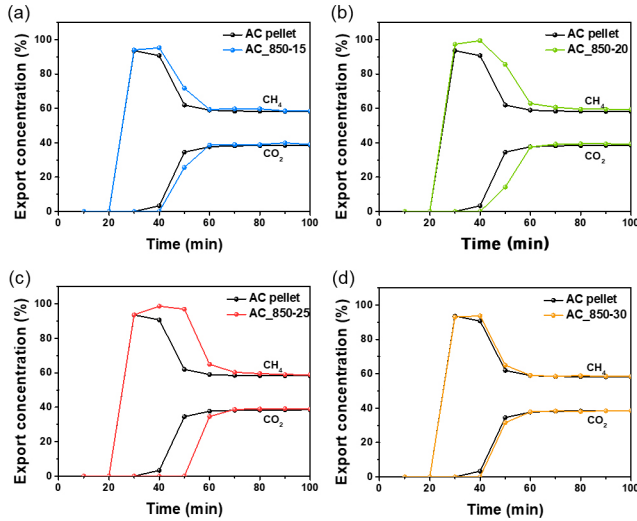


Figure 5. Breakthrough and saturation behavior of CO₂/CH₄ of (a) AC_850-15, (b) AC_850-20, (c) AC_850-25, and (d) AC_850-30.

입하였으며 배출 스트림을 가스크로마토그래피로 분석하여 가스의 조성을 확인하였다. 이러한 데이터로부터 기체 혼합물의 CO₂/CH₄ 기체 분리 거동을 확인하였다. 이때, 충전층 내부에 시료 6 g을 투입하였고 기공 제어된 활성탄소펠렛의 CO₂/CH₄ 혼합가스의 흡착은 상온에서 진행되었다. Figure 5에 각 시료별 CO₂/CH₄ 가스에 대한 흡착 성능을 나타내었으며, 초기 가스 농도에 대하여 검출된 가스의 비율이 0.1일 때를 통과시간(breakthrough time)으로 정의하였다. Figure 5에 확인할 수 있듯이 CO₂ 가스의 통과시간은 약 20분으로 모든 시료에서 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 탄소의 증착으로 직경 0.61 nm 이하의 기공이 제어되었기 때문에, 직경 0.61 nm 이하의 기공에는 접근할 수 없는 CH₄ 가스는 증착 전후로 통과점에 변화가 없다고 사료된다 [29]. 반면 AC pellet의 CO₂ 가스 통과시간은 약 40분이었으며 혼합가스에 노출되고 약 60분 후에 포화되었다. 15, 20, 25 및 30분 동안 탄소를 증착한 시료의 CO₂ 통과시간은 각각 42, 45, 53 및 41분이었다. AC_850-25 시료의 경우 AC pellet에 비하여 13분 지연된 통과시간을 보이며 가장 뛰어난 가스 분리능을 나타내었다. 이는 AC_850-25 시료가 다른 시료에 비하여 높은 비표면적, 미세기공 부피와 CO₂ 흡착에 유리한 기공 구조를 가져 가장 많은 CO₂ 흡착량을 보였기 때문이라고 사료된다[30]. 또한 CH₄를 이용하여 탄소를 증착한 대부분의 시료가 혼합 가스에 노출된 후 60분 만에 포화된 가운데, AC_850-25는 70분 후에 포화되었다. 이를 통하여 비표면적이 넓고 직경 0.61 nm 이하의 초미세기공 부피가 커서 선택적으로 CO₂를 많이 흡착하는 활성탄소펠렛이 가스 분리에 효과적임을 확인하였다. Figure 6에 CH₄를 통한 탄소층의 증착으로 기공이 제어된 활성탄소펠렛의 CO₂/CH₄ 가스 흡착에 관한 그림을 나타내었다.

기공이 제어된 활성탄소펠렛의 표면 특성 변화를 확인하기 위하여 AC pellet과 AC_850-25 시료의 SEM과 EDS 분석을 실시하였다. Figure 7에 활성탄소펠렛과 25분간 CH₄를 주입한 활성탄소펠렛의 SEM과 EDS 이미지를 나타내었다. 미처리 시료와 비교하였을 때 AC_850-25 시료의 표면 거칠기가 증가된 것을 확인할 수 있다. 이는 CH₄ 분자가 열분해되고 그 탄소 원자가 활성탄소펠렛 표면에 붙으면서 거칠기가 증가한 것으로 판단된다. Table 3에 EDS로 얻은 시료별 원자 백분율을 나타내었다. 25분간 CH₄를 주입한 시료 표면의 탄소

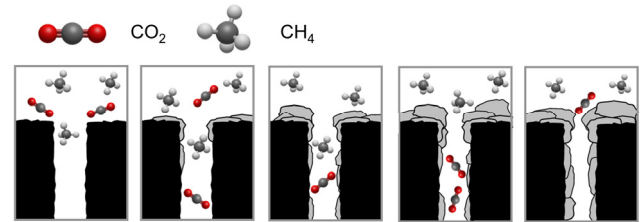


Figure 6. Overall schematic of CO₂/CH₄ adsorption with carbon deposited ACPs.

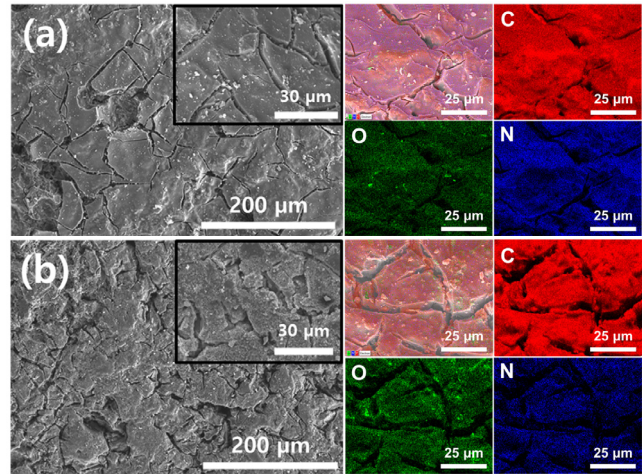


Figure 7. SEM and EDS image of (a) AC pellet and (b) AC_850-25.

Table 3. Atomic Percentage of AC pellet and AC_850-25

Sample	Atomic percent (%)		
	C	N	O
AC pellet	63.99	31.73	4.28
AC_850-25	81.09	11.93	6.98

원자 함량이 기존 63.99%에서 81.09%로 증가한 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄소펠렛에 CH₄의 화학기상증착을 통하여 탄소를 증착시킴으로써 기공을 제어하고, 기공 조절된 활성탄소펠렛이 CO₂/CH₄ 혼합가스의 가스 분리에 어떤 영향을 미치는지 파악하고자 하였다. 활성탄소펠렛은 CH₄의 주입 시간이 증가함에 따라 열처리 의하여 비표면적과 미세 기공 부피가 증가하였으나, 일정 시간 이상 주입한 경우에는 비표면적과 미세 기공 부피가 감소하였다. 이는 열처리 효과보다 증착에 의한 기공 제어 효과가 더 커진 것으로 판단된다. AC_850-25 시료는 997.8 m²/g의 비표면적과 0.392 cm³/g의 미세 기공 부피를 나타내었다. CO₂ 흡착량 또한 97.4 cm³/g으로 AC_850-25에서 가장 많았으나 주입 시간이 증가한 AC_850-30 시료에서는 CO₂ 흡착량이 88.2 cm³/g으로 감소하였다. 이는 과도한 탄소층의 증착에 의하여 AC_850-30 시료의 비표면적과 미세기공 부피가 감소하였다는 점과 특히 CO₂ 흡착에 효과적인 직경 0.61 nm 이하의 미세기공 부피 감소에 기인한 것으로 판단된다. AC_850-25 시료는 CO₂/CH₄ 혼합가스에 노출된 지 53분 후에 통과되며 AC pellet보다 통과 시간이

32.5% 지연되었다. 이는 비표면적과 미세기공 부피의 증가로 CO₂ 흡착능이 향상되었기 때문이며, 0.61 nm 이하의 기공 제어를 통한 CO₂ 흡착능 향상이 가스 분리능 향상에 효과적임을 확인할 수 있었다. 반면 CO₂의 운동 지름과 유사한 직경의 기공은 CO₂ 흡착에 유의미한 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 CO₂/CH₄ 가스 분리능에는 비표면적과 0.61 nm 이하의 초미세기공 부피가 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국 산업기술평가관리원의 탄소산업기반조성사업(고순도 가스 분리용 탄소분자체 및 시스템 제조기술 개발: 20016789)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. A. Rahimalimamaghani, R. Ramezani, D. A. P. Tanaka, and F. Gallucci, Carbon molecular sieve membranes for selective CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation: Experimental study, optimal process design, and economic analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **62**, 19116-19132 (2023).
2. J. G. Jia, Y. S. Wang, Y. J. Feng, G. Q. Hu, J. Lin, Y. Huang, Y. J. Zhang, Z. Y. Liu, C. C. Tang, and C. Yu, Hierarchically porous boron nitride/HKUST-1 hybrid materials: Synthesis, CO₂ adsorption capacity, and CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 2463-2471 (2021).
3. Y. Zhang, K. Chen, C. Lv, T. Wu, Y. Wen, H. He, S. Yu, and L. a. Wang, Adsorption separation of CO₂/CH₄ from landfill gas by ethanolamine-modified silica gel, *Water Air Soil Pollut.*, **232**, 1-11 (2021).
4. R. Gao, C. Zhang, Y.-J. Lee, G. Kwak, K.-W. Jun, S. K. Kim, H.-G. Park, and G. Guan, Sustainable production of methanol using landfill gas via carbon dioxide reforming and hydrogenation: Process development and techno-economic analysis, *J. Clean. Prod.*, **272**, 122552 (2020).
5. G. V. Brigagão, J. L. de Medeiros, F. A. Ofélia de Queiroz, H. Mikulčić, and N. Duić, A zero-emission sustainable landfill-gas-to-wire oxyfuel process: Bioenergy with carbon capture and sequestration, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **138**, 110686 (2021).
6. C. Mukherjee, J. Denney, E. G. Mbonimpa, J. Slagley, and R. Bhowmik, A review on municipal solid waste-to-energy trends in the USA, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **119**, 109512 (2020).
7. C. Yaman, I. Anil, and O. Alagha, Potential for greenhouse gas reduction and energy recovery from MSW through different waste management technologies, *J. Clean. Prod.*, **264**, 121432 (2020).
8. S. Wen, W.-C. Cheng, D. Li, and W. Hu, Evaluating gas breakthrough pressure and gas permeability in a landfill cover layer for mitigation of hazardous gas emissions, *J. Environ. Manage.*, **336**, 117617 (2023).
9. F. Liu, Y. Zhang, P. Zhang, M. Xu, T. Tan, J. Wang, Q. Deng, L. Zhang, Y. Wan, and S. Deng, Facile preparation of N and O-rich porous carbon from palm sheath for highly selective separation of CO₂/CH₄/N₂ gas-mixture, *Chem. Eng. J.*, **399**, 125812 (2020).
10. Q. Zhang, X. C. Ma, C. He, Q. L. Chen, and B. J. Zhang, Experiment and molecular simulation for liquid phase adsorption of triethylenetetramine on activated carbon: equilibrium, kinetics, thermodynamics and molecular behavior, *Carbon Lett.*, **33**, 1977-1991 (2023).
11. O. F. Cruz Jr, I. Campello-Gómez, M. E. Casco, J. Serafin, J. Silvestre-Albero, M. Martínez-Escandell, D. Hotza, and C. R. Rambo, Enhanced CO₂ capture by cupuassu shell-derived activated carbon with high microporous volume, *Carbon Lett.*, **33**, 727-735 (2023).
12. C. Lim, C. H. Kwak, S. G. Jeong, D. Kim, and Y.-S. Lee, Enhanced CO₂ adsorption of activated carbon with simultaneous surface etching and functionalization by nitrogen plasma treatment, *Carbon Lett.*, **33**, 139-145 (2023).
13. C. Lim, S. G. Jeong, S. Ha, N. Ha, S. Myeong, and Y.-S. Lee, Unique CO₂ adsorption of pine needle biochar-based activated carbons by induction of functionality transition, *J. Ind. Eng. Chem.*, **124**, 201-210 (2023).
14. S. Ha, S. G. Jeong, S. Myeong, and Y.-S. Lee, High-performance CO₂ adsorption of jellyfish-based activated carbon with many micropores and various heteroatoms, *J. CO₂ Util.*, **76**, 102589 (2023).
15. L. Lei, A. Lindbråthen, X. Zhang, E. P. Favvas, M. Sandru, M. Hillestad, and X. He, Preparation of carbon molecular sieve membranes with remarkable CO₂/CH₄ selectivity for high-pressure natural gas sweetening, *J. Membr. Sci.*, **614**, 118529 (2020).
16. M. Hou, W. Qi, L. Li, R. Xu, J. Xue, Y. Zhang, C. Song, and T. Wang, Carbon molecular sieve membrane with tunable microstructure for CO₂ separation: Effect of multiscale structures of polyimide precursors, *J. Membr. Sci.*, **635**, 119541 (2021).
17. R. Ojeda-Lopez, E. Vilarrosa-Garcia, D. C. S. Azevedo, C. Felipe, J. A. Cecilia, and E. Rodriguez-Castellon, CO₂ selectivity in CO₂:CH₄ and CO₂:N₂ mixtures on carbon microfibers (CMFs) and carbon microspheres (CMSs), *Fuel*, **324**, 124242 (2022).
18. K. Setnickova, T.-C. Huang, C.-T. Wang, Y.-C. Lin, S. L. Lee, G.-L. Zhuang, K.-L. Tung, H.-H. Tseng, and P. Uchytíl, Realizing the impact of the intermediate layer structure on the CO₂/CH₄ separation performance of carbon molecular sieving membranes: insights from experimental synthesis and molecular simulation, *Sep. Purif. Technol.*, **269**, 118627 (2021).
19. A. Wahby, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, and F. Rodríguez-Reinoso, High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO₂ adsorption, *ChemSusChem*, **3**, 974-981 (2010).
20. U. Morali, H. Demiral, and S. Sensoz, Synthesis of carbon molecular sieve for carbon dioxide adsorption: Chemical vapor deposition combined with Taguchi design of experiment method, *Powder Technol.*, **355**, 716-726 (2019).
21. J. Nie, N. Yoshizawa, and K. Tanaka, Effect of chemical vapor deposition of toluene on gas separation performance of carbon molecular sieve membranes, *J. Porous Mater.*, **29**, 393-404 (2022).
22. F. Banisheykholeslami, A. A. Ghoreyshi, M. Mohammadi, and K. Pirzadeh, Synthesis of a carbon molecular sieve from broom corn stalk via carbon deposition of methane for the selective separation of a CO₂/CH₄ mixture, *CLEAN-Soil Air Water*, **43**, 1084-1092 (2015).
23. H. Demiral, and İ. Demiral, Preparation and characterization of carbon molecular sieves from chestnut shell by chemical vapor deposition, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 3033-3039 (2018).
24. Y. Yamane, H. Tanaka, and M. T. Miyahara, In silico synthesis of carbon molecular sieves for high-performance air separation,

- Carbon*, **141**, 626-634 (2019).
25. S. Myeong, S. Ha, C. Lim, C. G. Min, N. Ha, B. K. Kim, and Y.-S. Lee, Synergistic effects of fluorine plasma on improving carbon aerogel anodes performance in lithium-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.*, **964**, 118332 (2024).
 26. E. Barsotti, S. P. Tan, M. Piri, and J.-H. Chen, Capillary-condensation hysteresis in naturally-occurring nanoporous media, *Fuel*, **263**, 116441 (2020).
 27. N. F. Attia, M. Jung, J. Park, H. Jang, K. Lee, and H. Oh, Flexible nanoporous activated carbon cloth for achieving high H₂, CH₄, and CO₂ storage capacities and selective CO₂/CH₄ separation, *Chem. Eng. J.*, **379**, 122367 (2020).
 28. A. Mukhtar, S. Saqib, N. B. Mellon, M. Babar, S. Rafiq, S. Ullah, M. A. Bustam, A. G. Al-Sehemi, N. Muhammad, and M. Chawla, CO₂ capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO₂ separation from natural gas: A review, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **77**, 103203 (2020).
 29. M. Heuchel, G. M. Davies, E. Buss, and N. A. Seaton, Adsorption of carbon dioxide and methane and their mixtures on an activated carbon: Simulation and experiment, *Langmuir*, **15**, 8695-8705 (1999).
 30. J. Luo, B. Liu, R. Shi, Y. Guo, Q. Feng, Z. Liu, L. Li, and K. Norinaga, The effects of nitrogen functional groups and narrow

micropore sizes on CO₂ adsorption onto N-doped biomass-based porous carbon under different pressure, *Microporous Mesoporous Mater.*, **327**, 111404 (2021).

Authors

Eunseon Chae; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; spirea822@o.cnu.ac.kr
Naeun Ha; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; naen0216@o.cnu.ac.kr
Chaehun Lim; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; 201502629@o.cnu.ac.kr
Chung Gi Min; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; 201702442@o.cnu.ac.kr
Seongmin Ha; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; haseongmin93@cnu.ac.kr
Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr