

이산화탄소에 의한 CaO 탄산화 반응에서 기-고 반응 속도 모델

이득기[†] · 백일현*

광주대학교 토목환경공학부

503-703 광주시 남구 진월동 592-1

*한국에너지기술연구원 화석연료연구팀

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

(2003년 4월 10일 접수, 2003년 8월 25일 채택)

A Gas-Solid Reaction Kinetic Model for the Carbonation of Calcium Oxide by CO₂

Deuk Ki Lee[†] and Il Hyun Baek*

Division of Civil & Environmental Engineering, Gwangju University, 592-1, Jinwol-dong, Nam-gu, Kwangju 503-703, Korea

*Fossil Fuel Research Lab., Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 10 April 2003; accepted 25 August 2003)

요 약

무촉매 기-고 반응의 하나인 이산화탄소에 의한 CaO 탄산화 반응에 있어서 반응 모델식을 다음과 같이 제시하였다: $X=kbt/(b+t)$, 여기서, X =CaO의 탄산화 전환율, k =반응속도 상수(time^{-1}), b =CaO의 최종 전환율의 절반에 해당하는 전환율까지 탄산화가 진행되는 데 요구되는 시간 상수(time)이다. CaO의 탄산화 속도는 다음과 같이 유도되었다: $dX/dt=k[b/(b+t)]^2$. CaO 탄산화 반응에 있어서 탄산화 전환율에 따라 나타나는 반응 초기의 표면반응 속도제한 영역과 후기의 확산 속도제한 영역에서의 상수값 k 및 b 를 각각 온도의 함수로 결정하였다. CaO의 최종 탄산화 전환율은 온도에 따라 달라지며, 제시된 모델에서는 두 상수 k 와 b 를 곱한 값에 해당하였다. 이와 같은 모델식을 사용하여 CaO 탄산화 거동을 잘 나타낼 수 있었다.

Abstract – For the kinetics of the carbonation reaction of calcium oxide by carbon dioxide, a model equation has been proposed as follows: $X=kbt/(b+t)$, where, X =the mass fractional conversion of CaO, k =a kinetic rate constant (time^{-1}), b =a constant (time) corresponding to the time necessary for half the ultimate conversion of CaO, and t =time. The rate of carbonation reaction is expressed as $dX/dt=k[b/(b+t)]^2$. The constants k and b in the two regimes of CaO-conversion, surface chemical reaction control, and diffusion control, have been obtained as functions of temperature, respectively. Values of the ultimate conversion of CaO are dependent on temperature, and, in this model, given by the product of two constants, k and b . The CaO carbonation behavior has been well represented by this kinetic equation proposed.

Key words: Calcium Oxide, Carbon Dioxide, Carbonation, Gas-Solid Reaction, Kinetic Model

1. 서 론

에너지 생산과 환경오염 방지를 위해 많은 종류의 무촉매 기-고 반응들이 산업적으로 활용되고 있다. 특히, CO₂에 의한 CaO의 탄산화 반응은 연소 배가스[1], 또는 합성가스[2]로부터 CO₂의 분리, 에너지 저장[3], 화학 열펌프[4] 및 탄화수소로부터 청정 수소의 생산[5]과 같이 응용범위가 확대되고 있다.

기-고 CO₂-CaO 반응이 두 가지의 속도제한 영역으로 진행된다는 것은 잘 알려져 있다. 반응 초기 시점에서의 반응은 비균일 표면반응으로 매우 빠른 속도로 진행된다. 곧이어, CaO의 탄산화 전환율이 증가함에 따라 CaO 입자 바깥쪽으로 생성물인 CaCO₃ 층이 조밀하게 형성되면서, 이와 같은 층을 통한 CO₂의 확산이 제한 받게 되어 반응속도는 감소하게 된다. 이 반응은 CaO가 완전히 탄산화 전환될 때까지 진행된다

않으며, 최종 전환율은 70-80% 정도에 그치는 것으로 보고 되고 있다 [6]. 이와 같은 기-고 반응 속도를 나타내기 위해 여러 가지 모델들이 제시되어 왔다. 가장 오래된 것들로 연속반응 모델(continuous model) 및 비반응 핵 모델(unreacted core model)이 있다[7]. 연속반응 모델은 기상 반응물의 확산이 화학반응에 비해 충분히 빠르다고 가정한 것으로서 확산속도 지배영역이 엄연히 존재하는 CaO 탄산화 반응에는 전혀 맞지 않다. 수축 핵 모델(shrinking core model)로도 알려진 비반응 핵 모델은 반응영역이 입자의 바깥 쪽 면에서 안쪽으로 전진하는 하나의 얇은 전선에 국한하여 일어난다고 가정한 것으로서 다음 식 (1)과 같이 나타내어진다.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (1a)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (1b)$$

여기서, t =시간, X =CaO의 탄산화 전환율, τ =CaO 입자를 CaCO₃로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dkleee@hosim.gwangju.ac.kr

완전 탄산화 전환하는데 걸리는 시간이다. 식 (1a)는 화학반응 속도제한 영역, 식 (1b)는 확산 속도제한 영역에 대한 전환율과 시간과의 관계를 나타낸다. 이 모델은 CaO 탄산화 반응에 적용될 수 있으나, 시간 $t=\tau$ 에서 전환율이 1로 얻어지므로 확산속도 제어 영역에서 속도론적 거동을 나타내는 데는 적절하지 않다고 할 수 있다. 또한, 이 모델은 전환율이 시간 t 에 대해 내적인 함수로 주어지므로 X 를 얻는데 불편한 점이 있다. Bhatia와 Perlmutter[6]는 CaO 탄산화 반응거동과 내부 기공구조의 상관관계를 유도하여 다음과 같이 random pore model을 제안하였다.

$$\frac{1}{\Psi} [\sqrt{1-\Psi \ln(1-X)} - 1] = k't \quad (2a)$$

$$\frac{1}{\Psi} [\sqrt{1-\Psi \ln(1-X)} - 1] = k''\sqrt{t} \quad (2b)$$

여기서, Ψ =CaO 입자의 단위부피당 초기 비표면적, 공극도 및 단위부피당 초기 기공의 총 길이에 따라 달라지는 구조적 매개 상수, k' , k'' =속도 상수이다. 식 (2a)는 화학반응 속도제한 영역, 식 (2b)는 확산 속도제한 영역을 위한 것이다. Bhatia와 Perlmutter[6]는 식 (2b)를 사용하여 반응 속도론적 상수를 계산하였다. 이 모델은 CaO 입자의 어떤 구조적인 특성들이 탄산화 반응 속도에 영향을 미치는지를 파악하는데 유용한 것이지만, 활용하기에 너무 복잡한 측면이 있다.

앞서 언급한 바와 같이 CaO 탄산화가 활용되는 여러 공정에 있어서 실험을 통해 얻은 탄산화 전환율을 적절하게 표현해줄 수 있는 속도식은 이들 반응공정의 설계 또는 모델링을 하는 데 있어서 실제적으로 무엇보다 중요하다. 본 고에서는 이러한 CaO 입자의 탄산화 반응에 대한 간단한 반응속도 모델을 제시하고, 문헌상의 실험 자료를 통해 모델 검증과 함께, 모델에서의 반응속도론적 매개 상수 값들을 결정하고자 한다.

2. 반응 모델의 전개

585 °C 이상의 반응온도에서 시간에 따른 CaO의 탄산화 전환율에 대한 전형적인 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 여기에 보인 data는 Bhatia와 Perlmutter[6]의 논문 자료를 인용한 것이다. 그들은 CaO 입자크기 81 μm (-170+200 mesh) 및 42% CO_2 -58% N_2 혼합기체를 사용한 조건에서 이 자료를 얻었다. 이와 같은 CaO 탄산화 거동으로부터 전환율이 낮은 반응 초반에 탄산화 속도가 빠르며, 그 초기 속도는 온도에 따라 달라짐을 알 수 있다. 또한, 시간에 따라 탄산화 전환율이 증가되어 더 이상의 실제적인 전환율 증가가 이루어지지 않는 최종전환율 X_u 에 가까워지면, 탄산화 속도는 영에 접근함을 알 수 있다. 이에 기초하여, 초기 탄산화 속도를 하나의 상수 k 로 나타낸다면, 탄산화 전환율에 따른 탄산화 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k \left(1 - \frac{X}{X_u} \right)^n \quad (3)$$

여기서, n 은 매개상수이다. CaO 탄산화반응이 시작되는 시점에서 탄산화 속도는 k 값에 따라 달라지며, 따라서 k 는 표면 화학반응 속도상수(time^{-1})로 볼 수 있다. 전환율의 증가에 따라, 탄산화 속도는 식 (3)에서의 감쇄항, $(1-X/X_u)^n$ 에 따라 감소되며, $X=X_u$ 에서 영이 된다. 반응시간의 함수로 탄산화 전환율을 나타내기 위하여 n 값으로 각각 1 및 2를 취하고, 식 (3)을 적분하면 식 (4) 및 식 (5)로 주어지는 관계식을 각각 얻을 수 있다.

$$X = X_u \left[1 - \exp\left(-\frac{k}{X_u}t\right) \right] \quad (4)$$

$$X = \frac{X_u t}{\frac{X_u}{k} + t} \quad (5)$$

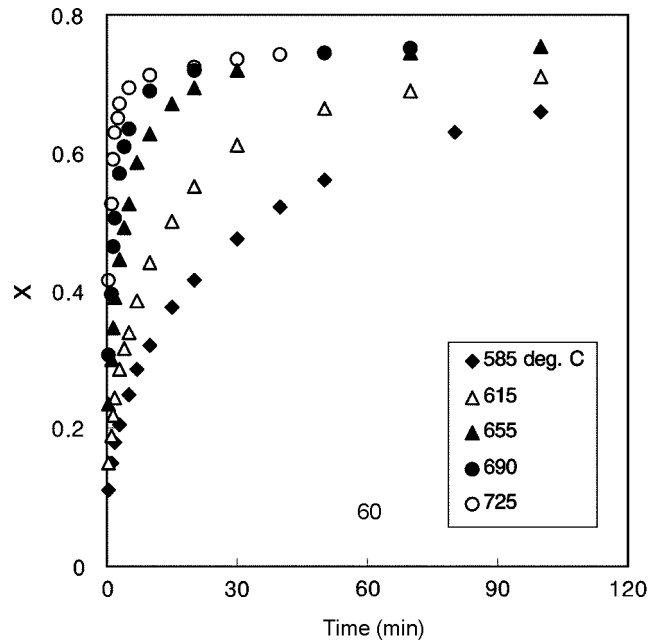


Fig. 1. Conversion data of CaO carbonation adopted from reference 6.

Fig. 1에서의 탄산화 전환율 거동을 나타내는 데 있어서 식 (4)와 식 (5)의 상대적인 적절성은 기본적으로 최소자승법에 의한 회귀분석을 통해 결정할 수 있다. 식 (5)를 사용한 회귀분석에서 가장 낮게 나타난 상관계수(correlation coefficient)는 0.95로서, 이것은 585 °C 반응온도에서의 전환율 자료에 대해 나타났으며, 온도가 높을수록 상관계수 값들은 1에 가깝게 나타났다. 이에 반하여, 식 (4)를 사용한 경우에 있어서 가장 좋은 상관계수 값은 0.91로 725 °C에서의 전환율 자료에서 얻어졌으며, 반응온도가 낮을수록 상관계수는 더 낮은 값으로 나타났다. 이러한 결과는 식 (4)보다는 식 (5)에 의해 탄산화반응 거동이 보다 더 적절히 나타내어짐을 의미한다. 즉, CaO 탄산화 속도는 식 (3)에서 $n=1$ 보다는 $n=2$ 로 주어지는 감쇄항으로 나타남이 적절함을 알 수 있다. 식 (4)로 주어진 식은 Shih 등[8]이 저온 습윤 조건에서 CO_2 에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탄산화반응 속도모델로 제안한 식과 일치한다. 그들은 탄산화 속도가 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 표면에서의 화학반응에 의해 지배된다고 가정하고 반응생성물인 CaCO_3 에 의한 표면 점유율(surface coverage)의 변화를 고려하여 속도 모델식을 유도하였다. 식 (4)로 나타내지는 속도모델에 의해 그들의 실험결과는 잘 표현되었다. 그러나 본 연구에서의 CaO의 탄산화 거동은 식 (5)에 의해 보다 더 적절히 표현되므로 식 (4)는 더 이상 고려하지 않기로 한다.

최종 전환율의 절반에 해당하는 전환율까지 탄산화반응이 진행되는 데 걸리는 시간을 상수 b 라 하면, $t=b$ 에서 $X=X_u/2$ 가 된다. 이 관계를 식 (5)에 대입하면, 최종 전환율 X_u 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X_u = kb \quad (6)$$

식 (5)의 X_u 를 식 (6)으로 치환하면, 시간의 함수로 나타낸 CaO 탄산화 전환율은 최종적으로 다음과 같이 얻어 진다.

$$X = \frac{kbt}{b+t} \quad (7)$$

CaO 탄산화에 따른 CO_2 의 제거속도는 CaO 입자 외부에서의 CO_2 의 물질전달제한이 존재하지 않는 경우 다음식과 같이 쓸 수 있다.

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{1}{M_{\text{CaO}}} \frac{dX}{dt} \quad (8)$$

여기서, r_{CO_2} =CaO 단위 질량당 CO_2 의 제거 몰속도, M_{CaO} =CaO 분자량이다. 식 (8)에서의 CO_2 제거속도는 기상에서의 CO_2 농도 항을 포함하지 않는 것으로 표현된다. 이에 대한 배경으로 Bhatia와 Perlmutter[6]는 CaO 탄산화 반응 초기에 있어서 탄산화 반응속도는 기상 CO_2 분압에 의해 약간의 영향을 받지만, 이후 확산 속도제한 영역에서는 CO_2 농도와 관계가 없는 것으로 보고하였으며, Dedman과 Owen[9] 또한 CaO 탄산화 반응이 CO_2 농도와 무관한 것으로 보고한 바 있다.

제시된 모델식의 타당성을 검토하고, 속도론적 상수 k 및 b 를 구하기 위해 식 (7)은 다음과 같이 선형화할 수 있다.

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{kb} \quad (9)$$

3. 속도론적 해석 및 검토

3-1. 선형화 모델에의 Data Fitting

Fig. 2와 Fig. 3은 Fig. 1에 나타난 전환율을 선형화 모델식 (6)에 따라 선형화하여 나타난 것이다. Fig. 2와 Fig. 3에서 직선에 맞춰지는 전환율은 각각 반응 초기단계와 반응 후반부에서 얻어진 것들이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, 725 °C에서는 반응 초기나 후기에 관계없이 전환율 전체가 선형식에 잘 맞게 나타나고 있다. 온도가 감소함에 따라 선형으로 나타나는 전환율 영역이 점차 좁아지고 있음을 알 수 있다. 이것은 온도가 높을수록, 탄산화 반응이 거의 최종 전환율에 다다를 때까지 화학반응에 의해 매우 빠른 속도로 일어나며, 또한, 확산 속도제한은 여기서 큰 영향을 미치지 못함을 나타낸다. 온도가 낮아지면서 반응속도는 확산 속도제한에 의한 영향을 점차 크게 받게 되므로 전환율이 비교적 낮은 영역에서도 화학반응 속도제한에 의한 반응속도로부터 벗어나게 되며, 따라서 Fig. 2에 보인 바와 같이 선형성을 잃게 된다. 화학반응 속도제한에 의해 주어진 반응속도로부터 벗어나기 시작하는 CaO 전환율은 690, 655, 615, 585 °C에서 각각 0.64, 0.39, 0.25, 0.2이다.

확산 속도제한에 의해 반응속도가 지배되는 영역에서의 탄산화 전환율에 대해서는 Fig. 3에 보인 바와 같이, 각 온도에서 선형으로 나타나는 전환율 영역이 존재하고 있다. 690, 655, 615, 585 °C에서 이와 같이

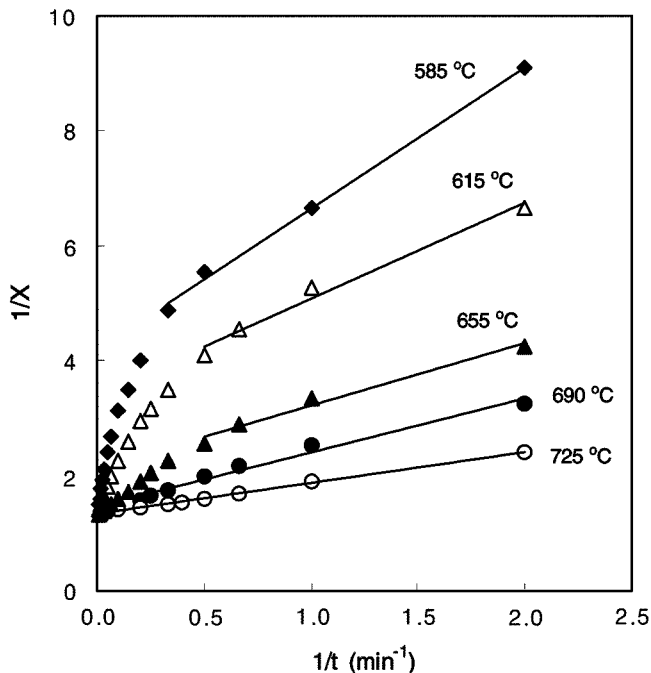


Fig. 2. Data fitting to Eq. (9) for the carbonation conversion in the chemical reaction control regime.

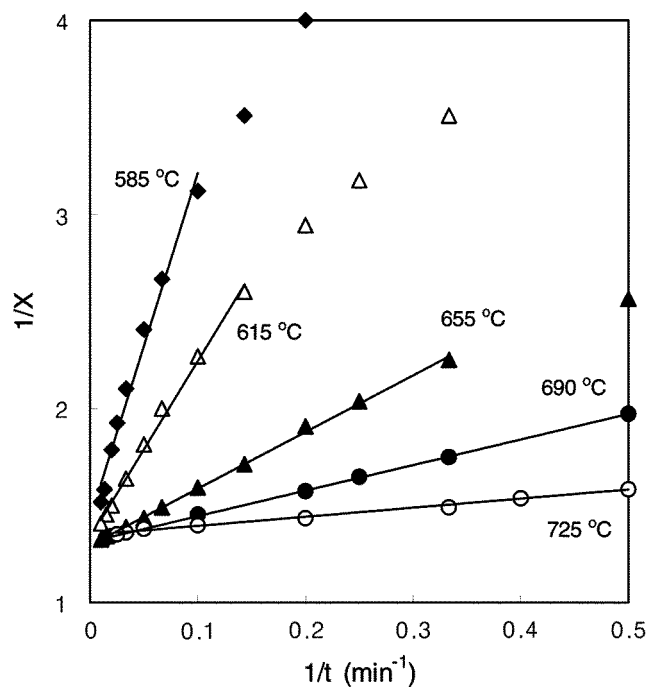


Fig. 3. Data fitting to Eq. (9) for the carbonation conversion in the diffusion control regime.

선형으로 나타나는 전환율의 최소 값은 각각 0.51, 0.45, 0.39, 0.3이다. 각각의 온도에서 이러한 최소 전환율 값 이상에서의 CaO 탄산화 반응은 확산 속도제한이 매우 크게 작용하는 조건에서 진행된다고 할 수 있다. Fig. 2에 보인 바와 같이, 725 °C에서의 선형적 관계는 기본적으로 모든 전환율 영역에 대해 적용될 수 있지만, Fig. 3에서의 선형관계는 전환율 0.63 이상의 data를 사용하여 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 두 선형관계로부터 벗어나는 전환율 범위에서의 탄산화 반응은 화학반응 속도제한 및 확산 속도제한 영향을 함께 받는 경우로 볼 수 있으며, 이러한 전이 영역은 온도가 증가함에 따라 짧아지고 있음을 알 수 있다.

3-2. 활성화 에너지

Fig. 2 및 Fig. 3에 보인 바와 같은 선형관계로부터 계산된 속도론적 매개상수 값들을 Table 1에 정리하였다. 제시된 모델에서 최종 탄산화 전환율은 kb 로 계산된다. 725 °C의 경우를 제외하고, 화학반응 속도제한 영역에서 얻은 속도론적 상수 값들을 사용하여 탄산화 전환율을 계산하는 것은 확산 속도제한에 의한 영향이 포함되어 있지 않으므로 전환율이 일정한 값 이상 증가되면 실험치와 전혀 맞지 않게 된다. 그러나 화학반응 속도제한 영역에서 얻어진 k 값으로부터 CO_2 와 CaO 표면의 화학반응에 있어서 진 활성화에너지에 대한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 4는 Table 1에서의 상수들에 대한 Arrhenius plot으로서, 비교적 좋은 선형관계를 보이고 있다. 이로부터 얻어진 활성화에너지와 지수 앞자리 인자 값들은 Table 2에 나타내었다. 활성화에너지는 화학반응 속도제한

Table 1. Kinetic parameters for the proposed model

Temp, °C	Chemical reaction control regime			Diffusion control regime		
	k , min ⁻¹	b , min	kb	k , min ⁻¹	b , min	kb
585	0.406	0.587	0.24	0.056	12.49	0.70
615	0.601	0.489	0.29	0.110	6.821	0.75
655	0.925	0.506	0.47	0.344	2.241	0.77
690	1.070	0.637	0.68	0.759	1.001	0.76
725	1.855	0.404	0.75	2.111	0.352	0.74

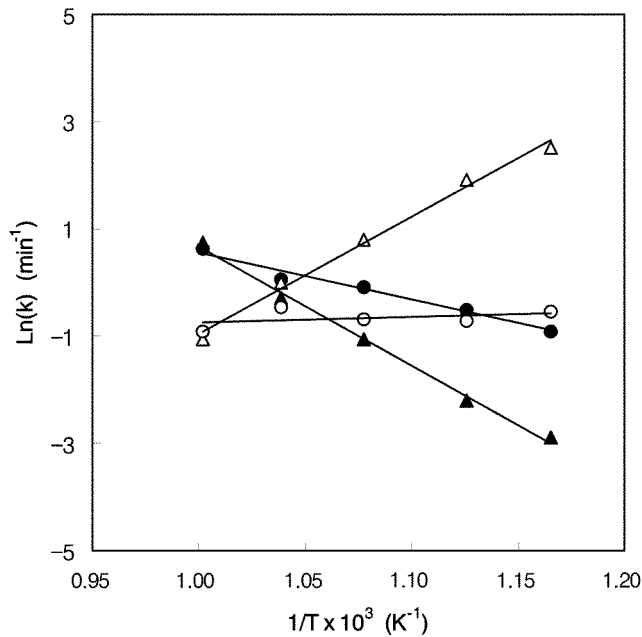


Fig. 4. Arrhenius plot for the parameters, k (closed) and b (open) in the chemical reaction control regime (circle), and in the diffusion control regime (triangle).

Table 2. Activation energy and pre-exponential factor

	Chemical reaction control regime	Diffusion control regime
Activation energy E_a , kJ·mol ⁻¹	72.2	184.1
Pre-exponential factor k_0 , min ⁻¹	1.03×10^4	8.15×10^9

Table 3. Temperature dependency of the parameter, b

Chemical reaction control regime	Diffusion control regime
$b = 0.1569 \exp(1103.9/T)$	$b = 1.325 \times 10^{-10} \exp(21800/T)$

영역 및 확산 속도제한 영역에서 각각 72.2 및 184.1 kJ/mol로 산출되었다. Dedman과 Owen[9]은 200-600 °C 사이의 CaO 탄산화 반응에서 확산 속도제한 영역에서의 활성화에너지를 39.7 kJ/mol로 보고하였다. 이들은 이러한 값의 겉보기 활성화에너지를 CO₂의 CaO 입자내 확산저항에 기인하여 나타나는 것으로 해석하였다. 이러한 경우, 이들의 실험에 있어서 진 활성화에너지 값은 약 79.4 kJ/mol로 추산되며, 이것은 입자 내 기체 반응물의 확산이 속도제한일 때 얻어지는 활성화에너지 값의 2배로 볼 수 있기 때문이다. 이와 같은 추산 값(79.4 kJ/mol)과 본 논문에서 산출된 화학반응 속도제한 영역에서 얻어진 활성화에너지 값(72.2 kJ/mol)이 서로 크게 다르지 않음을 알 수 있다.

확산 속도제한 영역에서의 활성화에너지 값으로 Bhatia와 Perlmutter[6]는 random pore model을 사용한 자료해석을 통해 425 °C 이상에서 179.2 kJ/mol을 보고하였다. 이 값과 본 논문에서 제시된 모델에 의해 산출된 값(184.1 kJ/mol)은 서로 적절히 부합하고 있음을 알 수 있다. Bhatia와 Perlmutter[6]는 이와 같이 높은 값의 활성화에너지를 높은 온도에서 CO₂가 분자확산이 아닌, CO₃²⁻로서 고체상 확산에 의해 CaO 탄산화가 진행되기 때문인 것으로 해석하였다.

3.3. 탄산화 전환율 거동의 예측

확산 속도제한 영역에서 얻어진 속도론적 매개상수 값들을 사용하여 시간에 따른 탄산화 전환율 거동을 예측할 수 있다. 이를 위해, 상수 b 의 온도 의존성을 결정하여야 한다. Fig. 1 및 Table 1(확산 속도제한 영

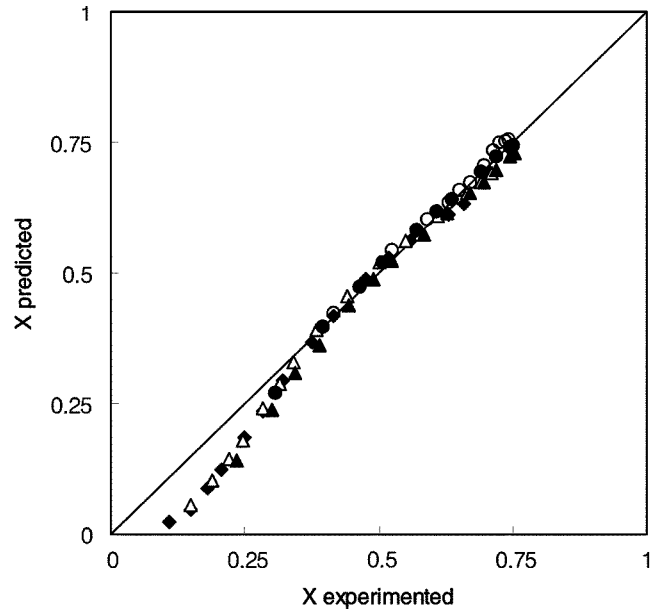


Fig. 5. Conversions predicted by the model with parameters obtained in the diffusion control regime against those experimented (same legends as Fig. 1).

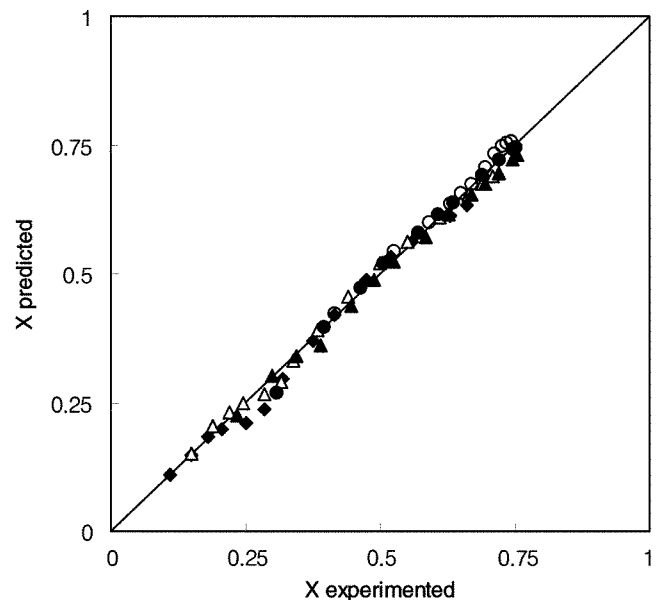


Fig. 6. Modified prediction of conversion using the parameters obtained in the chemical reaction control regime for lower conversion levels (same legends as Fig. 1).

역)에 보인 바와 같이, 최종 탄산화 전환율의 절반에 해당하는 전환율까지 탄산화가 진행되는 데 소요되는 시간 값을 나타내는 상수 b 는 온도의 증가에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4에 보인 바와 같이, 상수 b 의 온도 의존성은 Arrhenius 식에 의해 잘 표현되고 있으며, 화학반응 속도제한인 경우와 확산 속도제한인 경우에 있어서 관계식은 Table 3에 나타난 바와 같다. Fig. 5는 Table 2와 3에서 Arrhenius 식으로 주어진 확산 속도제한 영역에서의 매개상수 값들을 사용하여 얻은 전환율 예측치와 실험치를 비교하여 나타낸 것이다. 확산 속도제한 영역에서 얻은 매개상수 값들을 사용한 전환율 계산치는 Fig. 5에 보인 바와 같이 전환율이 0.37 미만인 영역에서는 실험치와 상당한 오차를 보인다. 그러나 더 높은 전환율 영역에서는 거의 일치된 결과를 보이고 있다.

전환율이 상대적으로 낮은 영역에서 좀더 정확한 전환율 거동 예측을 위해, 화학반응 속도제한 영역에서 얻은 속도론적 상수 값들을 반응 시작 시점으로부터 확산 속도 제한 영역에서 얻은 b 값의 절반에 이르는 시점까지의 시간에 한해 적용하여 보았다. 이와 같이 수정된 방법으로 예측된 전환율은 Fig. 6에 나타난 바와 같으며, 전환율이 낮은 영역에서도 실험치와 비교적 잘 일치되는 결과가 나타났다.

4. 결 론

이산화탄소에 의한 CaO 탄산화 반응은 다음과 같이 제시된 전환율 거동 모델식에 의해 잘 나타낼 수 있었다: $X = kbt/(b+t)$, 여기서, 매개상수 k 는 탄산화반응 속도상수로 정의되었으며, 상수 b 는 kb 로 주어지는 최종 탄산화 전환율의 절반에 해당하는 전환율까지 탄산화가 진행되는 데 필요한 시간으로 정의되었다. 반응 초기의 표면반응 속도제한 영역과 후기의 확산 속도제한 영역에서의 상수값 k 및 b 는 각각 Arrhenius 식 형태의 온도의 함수로 결정하였다. 제시된 모델에 의해 산출된 CaO 탄산화 반응의 활성화에너지는 화학반응 속도제한 영역에서 72.2 kJ/mol로 나타났고, 확산 속도제한 영역에서는 184.1 kJ/mol이었다.

참 사

본 논문은 과학기술부 2002년 중점국가연구개발사업(온실가스저감기술개발사업, 과제 번호: M10028000005-02A2700-00514) 지원 연구결과의 일부임.

사용기호

b	: parameter in the proposed model [min]
k	: parameter in the proposed model [min^{-1}]
k', k''	: rate constants in the random pore model, [time^{-1}] and [$\text{time}^{-1/2}$], respectively
M_{CaO}	: molecular weight of CaO [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
n	: order of carbonation reaction [-]
r_{CO_2}	: molar rate of CO_2 removal per unit mass of CaO [$\text{mol} \cdot (\text{min} \cdot \text{g})^{-1}$]
t	: time [min]
X	: carbonation conversion of CaO [-]

X_u : ultimate carbonation conversion of CaO [-]

그리스 문자

τ : parameter in the unreacted core model [min]

Ψ : structural parameter in the random pore model [-]

참고문헌

1. Gupta, H. and Fan, L. S., "Carbonation-Calination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxides for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4035-4042(2002).
2. Kim, J. K., Yoo, K. S., Park, T. J., Song, B. H., Lee, J. G., Kim, J. H. and Han, C., "Reaction Characteristics of CO_2 Separation from a Syngas using CaO," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(5), 582-587(2002).
3. Kyaw, K., Kanamori, M., Matsuda, H. and Hasatani, M., "Study of Carbonation Reactions of Ca-Mg Oxides for High Temperature Energy Storage and Heat Transformation," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**(1), 112-118(1996).
4. Kato, Y., Saku, D., Harada, N. and Yoshizawa, Y., "Utilization of High Temperature Heat Using a Calcium Oxide/Lead Oxide/Carbon Dioxide Chemical Heat Pump," *J. Chem. Eng. Japan*, **30**(6), 1013-1019(1997).
5. Lin, S., Suzuki, Y., Hatano, H., Oya, M. and Harada, M., "Developing an Innovative Method, HyPr-RING, to Produce Hydrogen from Hydrocarbons," *Energy Conv. Manag.*, **43**, 1283-1290(2002).
6. Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D., "Effect of the Product Layer on the Kinetics of the CO_2 -Lime Reaction," *AIChE J.*, **29**(1), 79-86(1983).
7. Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, N.Y(1969).
8. Shih, S. M., Ho, C. S., Song, Y. S., Lin, J. P., "Kinetics of the Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with CO_2 at Low Temperature," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1316-1322(1992).
9. Dedman, A. J. and Owen, A. J., "Calcium Cyanamide Synthesis, Part 4. - The Reaction $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$," *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2027-2035(1962).