

CO₂분위기하에서 저급석탄 촉매가스화 반응 특성 연구

박찬영 · 박지윤* · 이시훈** · 유지호** · 한문희 · 이영우†

충남대학교 녹색에너지기술전문대학원
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99
*충남대학교 바이오응용화학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99
**한국에너지기술연구원
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152
(2012년 6월 15일 접수, 2012년 7월 29일 채택)

Kinetic Studies of the Catalytic Low Rank Coal Gasification under CO₂ Atmosphere

Chan Young Park, Ji Yun Park*, Si Hoon Lee**, Ji Ho Rhu**, Moon Hee Han and Young woo Rhee†

Graduate school of green energy technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 15 June 2012; accepted 29 July 2012)

요 약

본 촉매가스화 실험에서 촉매로서 가치가 있는 천연광물과 순수촉매를 사용하여 저급석탄의 CO₂분위기하 활성화 에너지 및 생성된 합성가스의 성분을 분석하였다. 먼저 공업 분석과 원소 분석을 통해 6가지 저급석탄의 회분과 황 함량을 측정하였다. 그 후 Thermogravimetric Analyzer (TGA)를 통해 저급석탄 열분해반응 특성을 고려하여 실험에 가장 적합한 저급석탄을 선정하였다. 선정된 삼화 저급석탄은 촉매와 섞어 CO₂분위기하 TGA실험을 진행하였으며, 결과를 토대로 Kissinger 방법을 이용한 활성화 에너지를 구하였다. 또한 shrinking core model을 이용해 활성화 에너지를 구하여 Kissinger 방법과 비교하였다. 그리고 반응기에서 이산화탄소 분위기하 생성된 합성가스는 Gas Chromatography (GC)를 이용하여 분석하였다. 가스를 분석한 결과 수소의 생성량은 K₂CO₃를 촉매로 사용하였을 경우 가장 크게 나타났으며, 앞서 구한 활성화 에너지 결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

Abstract – In this study, kinetic studies and analysis of the produced syngas were conducted for low rank coal gasification under CO₂ atmosphere. 6 coals were analyzed to measure amount of sulfur and ash by proximate and ultimate analyses. And then they were analyzed to select suitable sample by using Thermogravimetric analyzer (TGA). Selected coal sample Samhwa was mixed with catalysts. Mixed samples with catalysts were used to get activation energy under CO₂ atmosphere by using Kissinger's method and shrinking core model (SCM). Also, analysis of produced syngas was performed by Gas Chromatography (GC). In this experiment, activation of the K₂CO₃ was the best performance, and result of the analysis of the syngas showed similar trend with result of the activation energy.

Key words: Coal Gasification, Low Rank Coal, Catalyst, Syngas, Activation Energy

1. 서 론

석탄은 매장량이 풍부하고 에너지원으로 사용할 가치가 있지만 석유와 천연가스보다 편리성이 떨어지며 환경오염 물질을 많이 발생시키는 이유로 사용이 적었다. 하지만 석유와 천연가스의 고갈로 인해 고유가시대에 접어들었고, 신재생에너지와 화석에너지의 과도기적인 시점에서 가채년수가 120년 이상이 되는 석탄은 아주 중요한 에

너지원으로 부각되고 있다.

석탄을 이용해 에너지를 만드는 방법 중 Integrated gasification Combined Cycle (IGCC)는 석탄을 고온, 고압 또는 상압 하에서 처리하여 수소와 일산화탄소가 주로 포함된 합성가스를 만든 후 불순물이 제거된 합성가스를 이용하여 발전시키는 청정석탄기술이다. 특히 대표적인 화력발전인 미분탄 화력발전이 37~41%의 효율을 가지지만 IGCC의 경우 가스터빈과 증기터빈으로 이뤄진 복합 사이클을 통해 전력생산 효율을 50%까지 달성할 수 있다. 또한 반응 중 NO_x, SO_x의 생성이 적을뿐더러 Carbon Capture & Storage (CCS, 이산화탄소 분리 및 저장기술)을 IGCC에 접목시켜 CO₂ 배출량을 줄이는 것

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

‡이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

도 가능해진다. CCS 기술은 분리된 CO₂ 처리가 중요하다. 현재 활발하게 연구되고 있는 지질학적인 저장방법은 지구표면에 주입시켜 저장시킬 수 있는 적절한 장소를 찾아 많은 양을 저장할 수 있다[1]. 그리고 가스화를 통해 생산된 합성가스는 연료전지 또는 암모니아 생산에도 적용할 수 있다[2]. 그러나 가스화반응은 반응속도가 매우 느리고 반응온도가 높아 촉매의 사용이 필수적이다[3]. 또한 IGCC에서 분리된 CO₂를 저장할 방법이 적합하지 않을 시 가스화반응에 순환시켜 촉매가스화에 재사용하는 방안이 필요하다[4,5].

본 연구에서는 매장량이 풍부한 저급석탄을 이용하여 가스화에 적합한 탄을 선정해 CO₂분위기하 촉매가스화에서 여러 촉매를 사용하였을 경우 각각의 활성화 에너지와 생성된 합성가스 성분을 분석하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 선정

본 실험에서는 황과 염소성분을 함유하지 않아 실험과 환경에 문제를 일으키는 물질 생성을 배제할 수 있는 K₂CO₃, Na₂CO₃와 CaCO₃를 순수촉매로 선정하였고, 천연광물 촉매의 경우 쉽게 구할 수 있으며 세 가지 촉매 중 그 성분을 함유하고 있는 것을 토대로 백운석을 선정하였다. Table 1에 백운석의 성분함량과 매장량 등을 나타내었다[6].

2-2. 시료의 선정

본 실험에서 사용할 저급석탄을 선정하기 위해서 6가지 저급석탄의 공업 분석과 원소 분석 그리고 TGA 특성을 확인하였다. Table 2에 6가지 저급석탄의 공업 분석과 원소 분석을 나타내었다. 6가지 저급탄을 전처리 없이 불밀로 파쇄 후 200 mesh 이하로 처리하여 질소 분위기하에서 TA instruments사의 TA-2050을 이용하여 열분해 반응특성을 고려하여 선정하였다.

20 mg의 저급석탄을 이용하여 분당 50 ml의 질소를 흘려주면서 10 °C/min의 승온속도로 800 °C까지 승온하여 실험을 진행하였으며, 석탄의 공업분석과 원소분석 그리고 6가지 저급석탄의 열분해 반응특성을 토대로 회분과 황 성분이 적으며, 열분해 반응특성이 우수한 저급석탄을 선정하였다.

2-3. 활성화 에너지

CO₂분위기하 촉매가스화에서의 활성화 에너지를 구하기 위하여

촉매가 7 wt% 함유된 시료 20 mg을 TGA에 넣고 500 °C에서 좌 생성 후 CO₂를 질소 50 ml/min의 부피 비 10% 유속으로 주입하였다. 그 후 10, 20, 30 °C/min의 승온속도로 800 °C까지 승온시켜 무게 감량을 측정하였으며, Kissinger 방법과 SCM을 이용하여 활성화 에너지를 구하였다.

2-4. 성분 분석

석탄을 가스화기에 촉매와 함께 가스화 시켰을 경우 H₂, CH₄, CO, CO₂가 주성분인 합성가스가 생성되며, 합성가스의 분석을 위해 Gas Chromatography (GC, Agilent 6890)을 사용하였다. Fig. 1에 실험에 사용된 GC 및 기타 부속 장치의 개략도를 나타내었다. 반응기에서 반응이 일어나 생성된 합성가스는 타르를 함유하고 있기 때문에 가스관에 쌓여 흐름을 방해할 수 있다. 이를 방지하기 위해 응축기를 거쳐 GC로 유입된다. 가스는 Mass Flow Controller를 통해 정량적으로 주입시켰다.

석영 반응기에 촉매가 7 wt% 함유된 시료 100 mg을 넣고 N₂ 100 ml/min을 흘려주며 승온속도 10 °C/min으로 800 °C까지 올렸다. CO₂는 질소에 대한 부피 비 10%로 500 °C에서 좌 생성 후 주입하였으며, 이 시점부터 GC를 이용하여 성분 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시료의 선정 결과

Fig. 2는 6가지 저급석탄에 대한 질소 분위기하 TGA 특성을 나타낸 것이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 6가지 저급석탄마다 다른 열분해 특성을 나타내며, 공업분석과 원소분석 그리고 TGA 분석 결과를

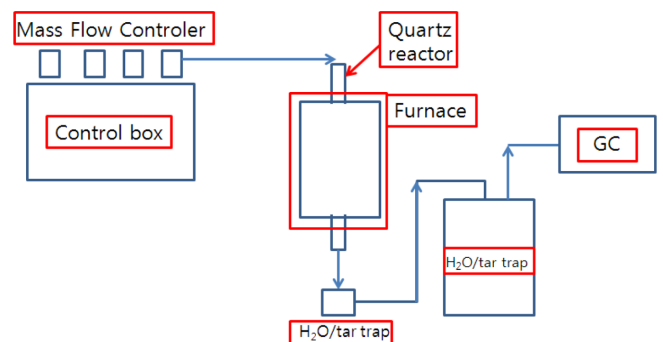


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

Table 1. Reserve and ingredient of dolomite

	reserve (unit: 1,000 ton)	Minaible reserve (unit: 1,000 ton)	Degree of self-support (%)	Ingredient
Dolomite	490,131.0	371,193.4	99.9	50% CaCO ₃ , 50% MgCO ₃

Table 2. Proximate analysis and ultimate analysis of 6 low rank coal

		proximate analysis(wt%), as received				Ultimate analysis(wt%)				
		Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed carbon	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen	Sulfur
1	Company P	1.3	21.0	9.7	68.1	85.8	3.7	1.3	1.0	6.4
2	Drayton	2.9	32.6	12.3	52.2	73.5	5.1	1.6	6.3	0.5
3	Kideco	5.8	38.6	5.0	50.6	75.6	5.0	0.8	12.2	0.4
4	Eco	11.1	47.5	3.7	37.7	67.3	5.0	0.9	22.5	0.1
5	Samhwa	6.7	52.3	2.0	38.6	70.5	5.1	1.0	20.2	0.03
6	Roto	6.7	52.9	3.6	36.8	68.8	5.4	0.7	21.7	0.1

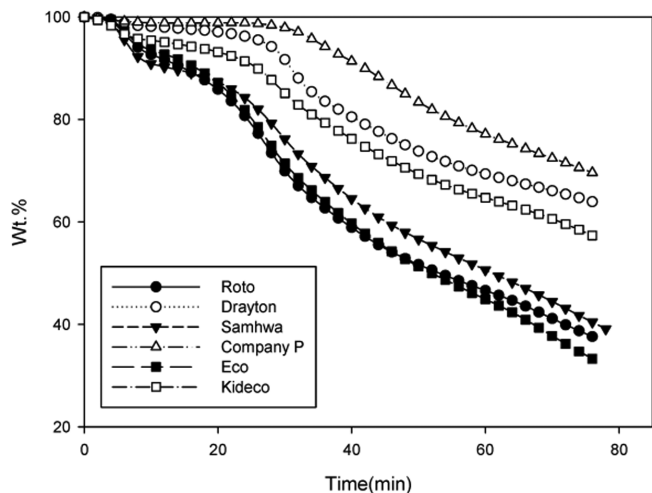


Fig. 2. Characteristic of pyrolysis of the 6 low rank coal under N_2 atmosphere.

통해 실험에 적합한 시료를 선정하였다.

TGA를 이용한 열분해 반응 특성을 통해 열분해 반응성이 우수한 삼화, 예코, 로토 3가지 후보시료를 선정하였다. 공업 분석과 원소분석을 통하여 환경과 실험에 문제를 야기할 수 있는 황과 촉매와의 반응으로 촉매의 성능을 저하시키는 회분을 가장 적게 함유한 저급석탄을 선정하였다.

회분 2 wt%와 황 0.03 wt%를 함유하며, 열분해 반응성 또한 우수하여 본 실험에 적합한 삼화저급석탄을 시료로 선정하였다.

3-2. Kissinger 방법을 이용한 활성화 에너지

500 °C에서 촉 생성 후 CO_2 주입하여 승온속도에 따른 TGA 반응 특성을 Fig. 3에 나타내었다. y축 wt%는 500 °C에서 촉가 생성되었을 시 wt%를 100 wt%로 환산하여 나타내었다.

500 °C에서의 석탄의 열분해 반응 속도는 Arrhenius 형태로 다음과 같이 표현이 가능하다. 또한 수식에 사용된 기호의 설명은 본문 말

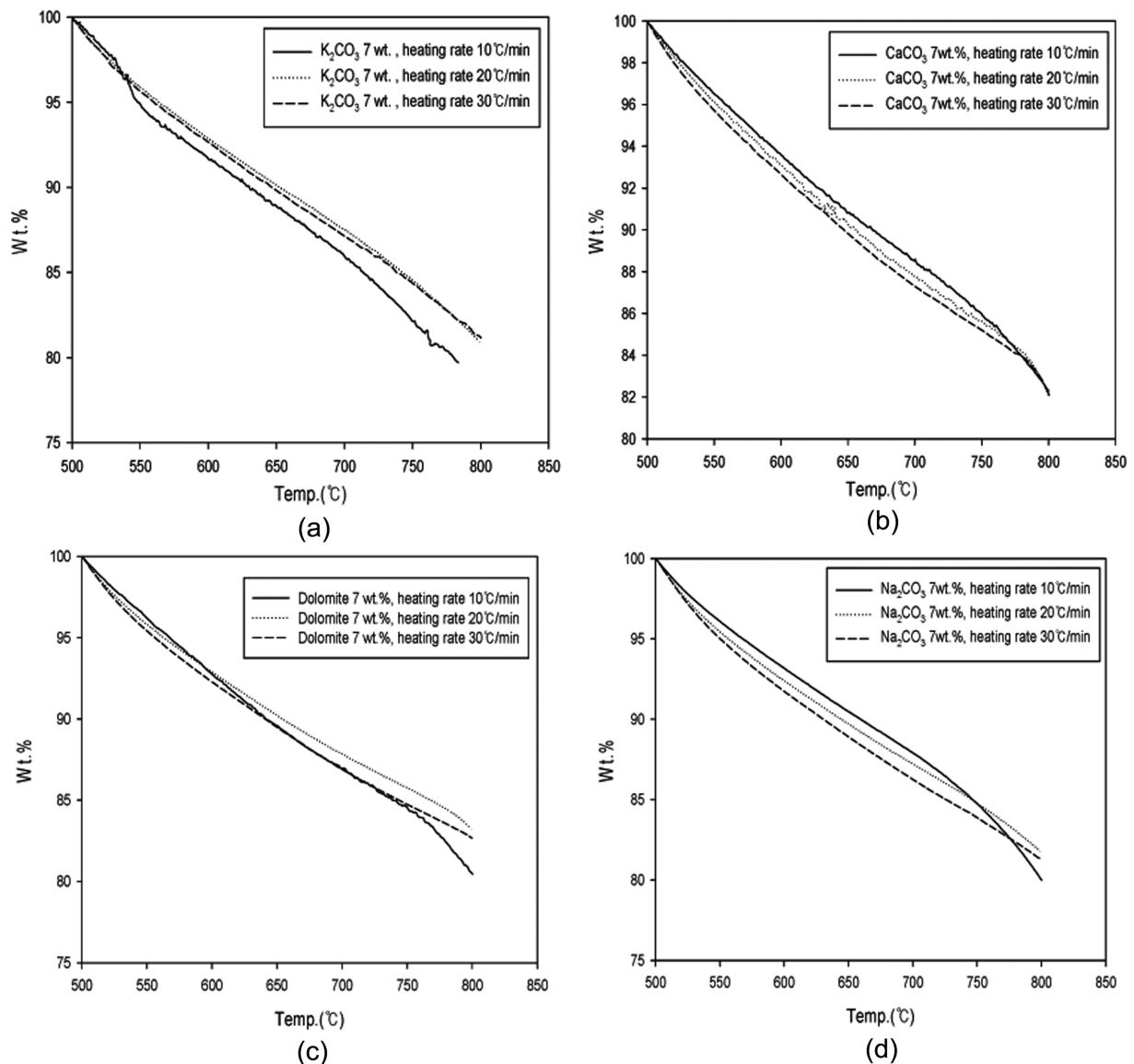


Fig. 3. The TGA analysis of the samhwa low rank coal under CO_2 volume ratio 10% (a) K_2CO_3 7 wt%, (b) $CaCO_3$ 7 wt%, (c) Dolomite 7 wt%, (d) Na_2CO_3 7 wt%.

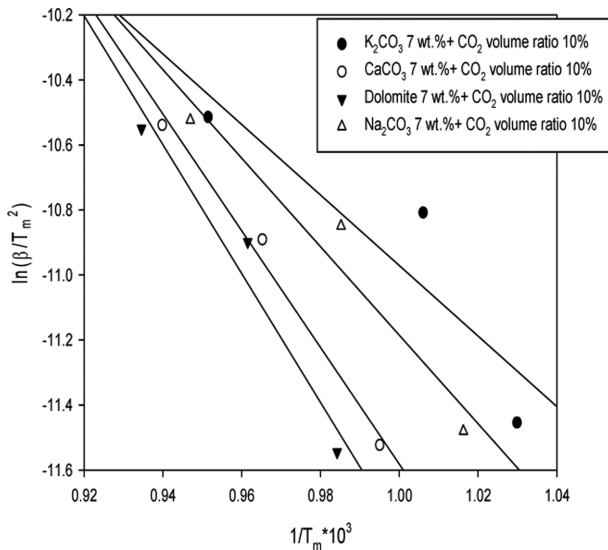


Fig. 4. Kinetic study of the samhwa low rank coal by Kissinger's method.

미의 참고문헌 앞에 모아서 기술하였다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-X)^n \quad (1)$$

위 식은 Fig. 3을 통해서 열분해 반응에 의한 시간에 따른 무게감량이 최고일 때 온도(T_m)을 구한 후 Kissinger 방법에 의해 다음과 같이 표현될 수 있으며, $n=1$ 이라고 가정한다[7].

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp(-E/RT_m) \quad (2)$$

그 후 양변에 자연로그를 취해 정리하면 $\ln(\frac{\beta}{T_m^2})$ 와 $\frac{1}{T_m}$ 의 관계를 도출할 수 있고, 이를 Fig. 4에 나타내었으며, 기울기를 통해 활성화 에너지를 구하였다. K_2CO_3 를 촉매로 사용한 경우 활성화 에너지가 90.22 kJ/mol이었고, $CaCO_3$ 149.15 kJ/mol, 백운석 164.70 kJ/mol, Na_2CO_3 113.24 kJ/mol을 나타냈으며, K_2CO_3 가 촉매로 사용되었을 경우 가장 작은 활성화 에너지를 가지며 백운석이 가장 큰 활성화 에너지를 나타내었다.

3-3. SCM 방법을 이용한 활성화에너지

석탄의 열분해 반응 속도는 Arrhenius 형태로 식 (1)과 같이 표현이 가능하다. 하지만 SCM 방법에서는 반응차수 n 이 2/3이며, 다음과 같이 표현된다[8].

$$\frac{dX}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-X)^{2/3} \quad (3)$$

본 실험 조건인 비등온 조건에서 T 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$T = \beta t + T_0 \quad (4)$$

이 때 식 (3)을 변수 분리하여 나타내면 식 (5)로 표현이 가능하다.

$$\frac{dX}{(1-X)^{2/3}} = A \exp(-E/RT) dt \quad (5)$$

식 (4)를 미분한 $\frac{dT}{\beta} = dt$ 을 식 (5)에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{dX}{(1-X)^{2/3}} = \left(A \exp(-E/RT) \frac{1}{\beta} \right) dT \quad (6)$$

식 (6)의 양변을 적분하여 정리하면 식 (7)와 같이 표현이 가능하다.

$$X = 1 - \left[1 - \frac{RT^2}{3\beta E} A \exp(-E/RT) \right]^{3/2} \quad (7)$$

식 (7)을 선형화 하기위에 \ln 을 취한 후 T 에 대해 나타내면 식 (8)을 얻을 수 있다.

$$\ln \left[\frac{3(1-(1-X)^{1/3})}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AT}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

식 (8)을 토대로 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 CO_2 가 주입된 이후 촉매의 활성이 미비한 첫 번째 구간과 시간이 지나고 온도가 올라간 후 촉매가 활성화된 두 번째 구간으로 구분되어진다. Fig. 5에서 평균값을 나타낸 직선의 기울기로 활성화 에너지를 구할 수 있으며 승온속도에 따라 촉매의 활성을 나타낸 두 번째 구간의 활성화 에너지를 Table 3에 나타내었다.

3-4. 촉매의 활성

촉매가스화에서 촉매활성은 석탄자체의 물리적인 특성과 회분의 조성에 의한 촉매와의 반응에 의해 영향을 받는다. 그러나 대부분의 경우 촉매의 활성은 주기율표의 순서에 따라 1족 알칼리 금속 계열이 가장 큰 활성을 나타내며, 2족인 알칼리 토금속 그리고 전이금속 계열순서로 촉매의 활성도는 감소한다[9]. 이런 촉매의 활성은 가스화반응에서 촉매 염의 용융에 의해 탄소입자들의 응결을 증가시켜 생성되는 것으로 알려져 있으며, 이에 의해서 활성화 에너지가 감소할 수 있다[10]. 본 실험에서 사용된 삼화저급석탄의 경우 문헌상의 촉매활성간의 관계 즉, $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > CaCO_3$ 의 순서로 촉매의 활성이 나타나는 점과 잘 대응되는 것을 Kissinger 방법과 SCM을 이용해 구한 활성화 에너지를 통해서 확인할 수 있었다. 그러나 다른 문헌상에서 일반적인 경우와 다른 결과들도 보고되었으며, 이를 Table 4에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 같은 시료에 다른 촉매를 사용한 경우 본 실험과 달리 활성화 에너지가 K_2CO_3 가 106.81 kJ/mol로 가장 크다. 또한 다른 시료에 같은 촉매를 사용한 경우 활성화 에너지는 표에서 볼 수 있듯이 석탄에 따라 차이를 나타내었다. 이는 석탄이 가지는 고유한 특성에 따라 얻어지는 결과들이 문헌과 다를 수 있다는 것을 의미한다.

3-5. Kissinger vs. SCM

본 실험에서 활성화 에너지를 구하기 위해 사용된 Kissinger 방법은 가스화반응에서 반응의 최고상태의 온도를 T_m 으로 정의하며, 승온속도에 따라 T_m 을 구해 활성화 에너지를 비교적 간단하게 얻는다. 그러나 반응의 최고점만을 사용하여 활성화 에너지를 구하므로 전체 반응에 대한 활성화 에너지를 생각한다면 오류를 범할 수 있다. 또한 승온속도에 따른 각각의 활성화 에너지를 구할 수 없는 단점도 있다.

SCM을 이용한 경우 승온속도에 따른 활성화 에너지를 각각 구할 수 있으며, 이 때 연속적인 온도변화에 따른 전환율을 이용하므로 Kissinger에서 생길 수 있는 오류를 줄일 수 있다.

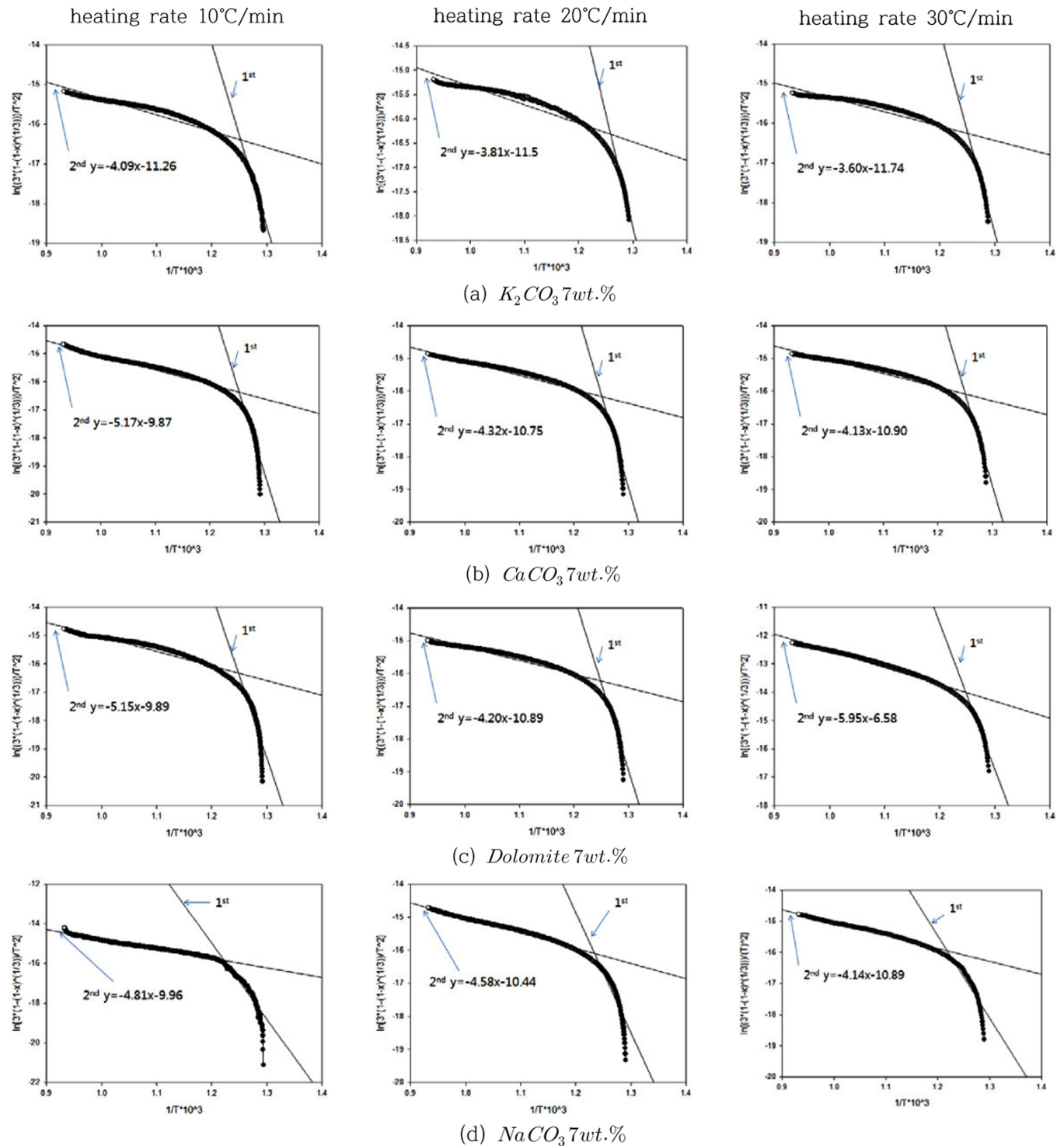


Fig. 5. Kinetic study of the samhwa low rank coal by shrinking core model.

Table 3. The activation energy depending on heating rate and catalysts by shrinking core model

	Activation energy E(kJ/mol)		
	10 °C/min (2 nd)	20 °C/min (2 nd)	30 °C/min (2 nd)
K_2CO_3 7 wt%	34.00	31.68	29.93
$CaCO_3$ 7 wt%	42.98	35.92	34.34
Dolomite 7 wt%	42.82	34.92	49.47
Na_2CO_3 7 wt%	39.99	38.07	34.42

그러나 Kissinger 방법과 SCM을 이용해 구한 활성화 에너지를 비교해 보았을 때 수치상 차이를 보였지만 촉매에 따른 활성화 에너지 크기순서의 경향성은 일치하였다.

3-6. 가스화성분분석

Fig. 6은 이산화탄소 부피 비 10%일 경우 촉매별 H_2 , CH_4 생성량을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 수소의 생성은

Table 4. Activation energy of the works of reference

Reference	Sample	Catalyst	Activation energy E(kJ/mol)	Kinetic method
[16]	LOY(anthracite)	Na-BL	76.16	SCM
	FEH(anthracite)		89.71	
	YOX(anthracite)		85.22	
[17]	Pingshuo raw rank coal	K ₂ CO ₃	106.81	SCM
		NaCO ₃	87.99	
		Li	62.05	

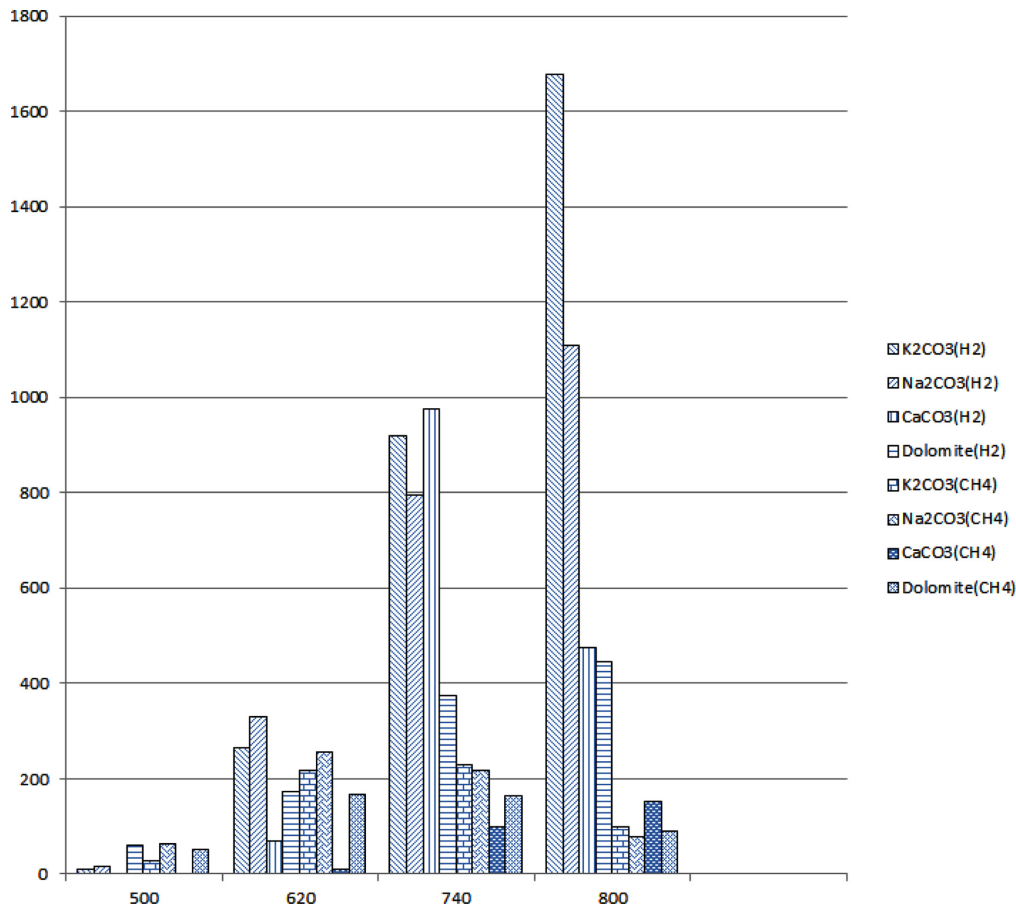


Fig. 6. Analysis of syngas under volume ratio 10% by using GC.

700~800 °C에서 활발하게 나타났다. 또한 생성된 수소의 양은 K₂CO₃ 촉매를 사용하였을 때 약 1,700 ppm으로 가장 많았다.

석탄은 고유특성과 황 성분 및 회분 등이 있기 때문에 촉매의 성능이 일반적으로 알려진 것과 달라질 수 있다. GC를 이용한 합성가스 성분을 비교해 보았을 때 작은 활성화 에너지를 가진 경우 즉, 촉매의 활성이 우수한 경우 합성가스에서 가장 중요한 성분인 H₂의 생성이 가장 활발한 것을 확인할 수 있었고, 촉매의 활성정도는 K₂CO₃>K₂CO₃>CaCO₃>백운석 순서였다. 이는 앞서 말한 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속의 활성정도에 따라 나타난 문헌상 결과와 에너지와 일치하는 결과이었다.

CH₄ 생성은 C+2H₂→CH₄의 반응에 의해서 생성된다. 그러나 CH₄ 생성반응은 ΔH=-74 kJ/mol의 발열반응이므로 CH₄ 생성이 적은 것으로 사료된다.

4. 결 론

저급탄을 이용한 이산화탄소 분위기하 촉매가스화 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) TGA를 이용한 실험에서 6가지 저급탄의 열분해 반응특성은 석탄이 가지고 있는 고유의 특성에 따라 큰 차이를 보였으며, 공업 분석과 원소 분석 그리고 TGA 열분해 반응결과를 토대로 가스화반응에 적합한 삼화 저급석탄을 선정할 수 있었다.

(2) Kissinger 방법을 이용해 구한 활성화 에너지는 K₂CH₃ 90.22 kJ/mol, CaCO₃ 149.15 kJ/mol, 백운석 164.70 kJ/mol, K₂CO₃ 113.24 kJ/mol으로 K₂CO₃가 가장 낮은 활성화 에너지를 나타냈으며 천연광물 촉매인 백운석이 가장 큰 활성화 에너지를 나타내었다.

SCM을 이용해 구한 활성화 에너지의 경우 Table 3에서 언급한 것과

같이 K_2CO_3 에서 가장 낮게 나타났으며, 반응이 시작되고 Kissinger 방법을 이용한 활성화 에너지와는 그 결과가 다르지만 비슷한 경향성을 나타내었다. 하지만 Kissinger 방법은 승온속도에 따른 활성화 에너지를 구할 수 없고, 반응의 최고점을 사용하여 계산되므로 비교적 정확도가 떨어진다. 그러므로 연속적인 상태의 활성화 에너지를 구하기 위해서는 SCM이 비교적 잘 묘사 될 것으로 판단된다.

(3) CO_2 분위기하 가스화에서 생성된 합성가스 중 H_2 는 700~800 °C에서 가장 활발히 생성되었다. 이산화탄소 부피 비 10%에서 촉매의 성능은 $K_2CO_3 > K_2CO_3 > CaCO_3 > 백운석$ 이었고, K_2CO_3 를 촉매로 사용했을 때 H_2 의 농도가 1700 ppm으로 최고 생성량을 보였다. 이는 촉매염이 용융되어 탄소입자들을 응결시키는 역할을 하고, 이에 활성화 에너지가 감소되는 과정에서 촉매에 따라 활성이 차이 나기 때문이다. 삼화저급석탄은 문헌과 일치하는 촉매활성 경향을 나타낸다.

(4) 문헌을 통해 본 실험과 비교해 본 결과 석탄에 따라 촉매의 활성 정도가 큰 차이를 나타내므로 석탄 촉매가스화를 진행함에 있어 실험을 통해 사용하는 시료에 적합한 촉매를 선정하는 것이 중요하다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업 B2-242201의 일환으로 수행되었습니다.

사용기호

A	: pre-exponential factor [min^{-1}]
E	: apparent activation energy [kJ/mol]
n	: apparent reaction order
R	: gas constant [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$]
T	: temperature [K]
t	: time [min]
X	: fractional conversion
β	: heating rate [K/min]

참고문헌

- Sung, D. W., "How to replace petrolium as coal?," *LG business insight*, **952**, 22-25(2007).
- Yun, Y. S., "The Status of Coal Gasification Technology," *New & Renewable Energy Journal*, 55-61(2005).
- Song, B. H., Kang, S. K. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca Mixtures on Char-Steam Gasification," *Korean J. Chem. Eng.*, **6**(30), 749-759(1992).

- Ochoa, J., Cassanello, M. C., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L., "CO Gasification of Argentinean Coal Chars: A Kinetic Characterization," *Fuel Process. Technol.*, **74**, 161(2001).
- Sun, Z. Q., Wu, J. H. and Zhang, D., "CO₂ and H₂O Gasification Kinetics of a Coal Char in the Presence of Methane," *Energy Fuels*, **22**, 2160 (2008).
- Korea Resource Corporation, "State of mineral reserves," 20-21 (2009).
- Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, **29**, 1702(1957).
- Szekely, J. and Evans, J. W., "A Structural Model for Gas-solid Reactions with a Moving Boundary," *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1091-1107(1970).
- McKee, D. W., "Gasification of Graphite in Carbon Dioxide and Water Vapor-the Catalytic Effects of Alkali Metal Salts," *Carbon*, **20**, 62(1982).
- Sams, D. A., Talverdian, T. and Shadman, F., "Kinetics of Catalyst Loss During Potassium-catalysed CO₂ Gasification of Carbon," *Fuel*, **64**(9), 1208-1214(1985).
- Park, S. T., Choi, Y. T. and Sohn, J. M., "The Study of Gasification of a Lignite Impregnated by K₂CO₃, Mn(NO₃)₂ and (NO₃)₂, *Appl. Chem. Eng.*, **22**(3), 312-318(2011).
- Irfan, M. F., Usman, M. R. and Kusakabe, K., "Coal Gasification in CO₂ Atmosphere and Its Kinetics Since 1948: A Brief Review," *Energy*, **36**, 12-40(2011).
- Wang, J., Yao, Y., Cao, J. and Jiang, M., "Enhanced Catalysis of K₂CO₃ for Steam Gasification of Coal Char by Using Ca(OH)₂ in Char Preparation," *Fuel*, **89**, 310-317(2010).
- Sharma, A., Takanohashi, T., Morishita, K., Takarada, T. and Saito, I., "Low Temperature Catalytic Steam Gasification of Hyper Coal to Produce H₂ and Synthesis Gas," *Fuel*, **87**, 491-497(2008).
- Sharma, A., Takanohashi, T. and Saito, I., "Effect of Catalyst Addition on Gasification Reactivity of HyperCoal and Coal with Steam at 775-700 °C," *Fuel*, **87**, 2686-2690(2008).
- Jaffri, G.-E.-R., Zhang, J.-Y., "Catalytic Gasification Characteristics of Mixed Black Liquor and Calcium Catalyst in Mixing (air/steam) Atmosphere," *J. Fuel Chem. Technol.*, **36**(4), 406-414 (2008).
- Meng, L., Wang, M., Yang, H., Hongyan, Y., Chang, L., "Catalytic Effect of Alkali Carbonates on CO₂ Gasification of Ping-shuo Coal," *Int. J. Mining Sci. and Technol.*, **21**, 587-590(2011).
- Wang, J., Sakanishi, K. and Saito, I., "High-Yield Hydrogen Production by Steam Gasification of HyperCoal (Ash-Free Coal Extract) with Potassium Carbonate: Comparison with Raw Coal," *Energy Fuels*, **19**, 2114-2120(2005).