

알칼리금속염과 철황산염을 촉매로 한 갈탄의 CO₂ 가스화반응에서 기체-고체 반응모델을 적용한 촉매활성의 비교

Vergel C. Bungay · 송병호[†]

군산대학교 화학공학과

(2014년 2월 5일 접수, 2014년 3월 4일 수정, 2014년 3월 6일 채택)

Comparison of catalytic activity through gas-solid reaction models in CO₂ gasification of lignite with alkali metal salts and iron sulfate

Vergel C. Bungay · Byungho Song[†]

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University

(Received 5 February 2014, Revised 4 March 2014, Accepted 6 March 2014)

요 약

저등급탄인 내몽골 갈탄의 촉매가스화반응을 수행하였다. 가스화반응은 열중량분석기(TGA)에서 반응온도 600~900°C 범위에서 이산화탄소를 반응가스로 하여 실행하였다. 공정설계에 필수적인 반응인자들을 도출하기 위하여 세가지의 기-고체 반응모델을 사용하였으며 그 모델들이 가스화반응의 거동을 예측하는 능력을 비교하였다. 사용된 모델 중에서 modified volumetric reaction model이 촉매, 비촉매 가스화반응의 거동을 가장 잘 묘사하였다. 이론적 모델인 homogeneous model과 shrinking-core model은 비촉매반응과 FeSO₄를 촉매로 한 반응을 비교적 잘 표현하였다. 알칼리금속 촉매를 사용할 경우, 촉매의 활성은 600°C 낮은 온도에서 가장 크게 나타났으며 온도가 700°C로 증가하면 촉매활성이 약 50% 감소하는 것이 관찰되었다. 온도가 더 증가하여 800°C 이상에서는 촉매활성은 일정해졌다. 본 연구에서 촉매의 활성 순서는 다음과 같이 얻어졌다: K₂CO₃>Na₂CO₃>K₂SO₄>FeSO₄.

주요어 : 석탄, 촉매, 탄산염, 가스화, 기체-고체 모델

Abstract - Catalytic gasification of a low rank coal- Inner Mongolian lignite has been carried out with carbon dioxide. The gasification reactions were performed in a thermogravimetric analyzer at temperatures of 600°C to 900°C. The kinetic parameters were evaluated using three different gas-solids reaction models and the prediction ability of each model were compared. Among the models evaluated, the *modified volumetric model* was found to correlate best both the non-catalytic and catalytic gasification reactions. The theoretical models, *homogeneous* and *shrinking-core models*, were found to satisfactorily correlate gasification reactions for the non-catalytic and FeSO₄-catalyzed reactions. In case of alkali metal catalysts, the catalytic activity was mostly pronounced at a low temperature of 600°C and observed to decrease by 50% as the temperature was increased to 700°C, and it remained nearly constant at temperature over 800°C. The order of catalytic activity was found to be: K₂CO₃>Na₂CO₃>K₂SO₄>FeSO₄.

[†]To whom corresponding should be addressed.

Department of Chemical Engineering, Kunsan National
University, 558 Daehak-ro, Gunsan, Jeonbuk 573-701, Korea.
Tel : 063-469-4773 E-mail : bhsong@kunsan.ac.kr

Key words : lignite coal, catalyst, potassium carbonate, gasification, gas-solids reaction model

1. 서 론

갈탄은 세계 총 석탄자원의 40% 정도를 차지하고 있으며 동남아시아, 인도, 중국에 크게 분포되어 있다 [1]. 갈탄은 니탄(peat) 위로 축적되는 침적층에서 형성되는 등급이 낮은 탄으로 수분과 회분의 함량이 많고 에너지밀도가 적으며 다른 석탄들에 비해 고정탄소분이 적다. 석탄을 연소하는 경우 생성되는 배기가스에는 약 15%의 CO₂가 포함되는데 이는 비교적 낮은 농도이어서 잡아내기가 어렵다. CO₂를 적절하게 저장하기 위해서는 기체나 액체흐름내에 CO₂의 농도가 90% 이상이 되어야 한다 [2]. 탄소함유물을 효과적으로 사용하는 방법 중의 하나로서 촉매존재하에 CO₂를 반응가스로 하여 가스화할 수 있다. 석탄과 CO₂와의 반응은 아래의 Boudouard reaction 이다.



이 반응은 강한 흡열반응이며 반응이 진행되기 위해서는 800°C 이상의 온도가 요구된다. 고품위 석탄에 비해 저등급탄의 가스화반응은 촉매의 효과를 더 얻을 수 있어서 최근 많은 관심이 주어지고 있다 [3,4]. 이러한 반응속도의 증대는 촉매작용을 할 수 있는 무기물 성분이 잘 분산되어 있고 산소함유 기능 그룹이 존재하면 이루어진다 [2]. 가스화반응에 보통 사용되는 촉매로는 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속을 포함하는 염들이다. 이러한 염들의 촉매활성은 금속 양이온과 산소함유 음이온에 좌우된다 [5]. 그 동안 이러한 촉매들의 활성을 비교하는데 많은 연구가 되어왔지만, 상기한 촉매를 저등급탄에 사용한 연구는 많지 않다 [6-10]. 따라서 본 연구에서는 저등급탄인 내몽고 갈탄을 CO₂로 가스화하는데 있어 촉매의 활성을 조사하고 문헌상의 기체-고체 반응모델이 촉매가스화반응의 거동을 예측하는 능력을 살펴본다. 촉매물질로 K₂CO₃, Na₂CO₃, K₂SO₄, FeSO₄를 사용하였으며 촉매활성은 가스화반응의 활성화에너지를 낮추는 능력으로 결정하였다.

2. 기체-고체반응모델

탄소함유물질의 가스화반응을 묘사하기 위하여 다양한 kinetic model들이 제시되었다. 이들은 보통 이론적 모델과 준경험적 모델(semi-empirical model)로 분류된다. 이론 모델에 있어서 homogeneous, volumetric model, shrinking core model, random pore model 이 간단한 모델에 속한다. 처음 두개의 모델은 석탄의 가스화과정에서 일어나는 물리적 구조의 변화를 고려하지 않으므로 비 구조적 모델이라 할 수 있다 [11]. 이러한 비구조적 모델은 1차반응 kinetics 에 근거하며 화학반응이 반응속도를 좌우한다.

Homogeneous model (HM)은 탄소와 가스화제의 반응이 입자 전체적으로 분산된 활성점(active sites)에서 이루어진다고 가정한다. 반응이 진행되면서 입자의 크기는 변하지 않으나 반응가스가 고체상에 흡착한 후 탄소와 반응하여 탄소를 포함하는 반응생성물로 탈착되어 빠져나가므로 입자의 밀도는 감소하게 된다. 따라서 총괄 가스화속도는 입자의 크기와는 무관하다. 하나의 입자에서 탄소의 질량수지는 아래와 같으며 그 적분형은 식(3)과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (2)$$

$$X = 1 - \exp(-kt) \quad (3)$$

여기서 k 는 1차반응의 반응속도상수이고 X 는 고체반응물의 전환율이다. Shrinking-core model (SCM)은 가스화제가 석탄입자의 외부표면이나 그 표면에 가까운 기공내에서 소모된다고 가정한다. 부가적으로 미반응한 core가 항상 존재하며 반응이 진행되면서 수축된다. 그래서 반응고체가 완전히 소모될 때까지 입자의 기공도는 일정하게 유지되며 그 밀도는 감소한다. 총괄 가스화반응속도는 입자의 크기에 좌우되며 가정에 따라 역시 좌우된다. 화학반응이 율속인 경우 탄소 질량수지는:

$$\frac{dX}{dt} = 3k(1-X)^2 \quad (4)$$

혹은

$$X = 1 - (1 - kt)^3 \quad (5)$$

여기서 k 는 반응속도상수이다. 준경험적 모델로서 Kasaoka 등[12]은 식(3)에서 시간항에 지수승을 부가하여 식을 보정하였으며 이를 modified volumetric model (MVM)로 이름지었다.

$$X = 1 - \exp(-At^B) \quad (6)$$

혹은

$$\frac{dX}{dt} = A^{\frac{1}{B}} B(1-X) [-\ln(1-X)]^{\frac{B-1}{B}} \quad (7)$$

여기서 A 와 B 는 1차회귀법으로 결정되는 경험적 상수이다. 비록 이 상수들이 물리적이거나 화학적인 의미를 갖고있지는 않지만 여러 연구자들에 의해 몇 가지 탄소함유물의 가스화반응을 만족할 만 한 수준에서 예측할 수 있다고 증명된바 있다[9, 13-16].

3. 실험

3-1. 물질

본 연구에서 사용된 내몽고 갈탄- Inner Mongolian lignite (IML)의 원소분석 및 공업분석치를 Table 1에 보였다. 갈탄은 분쇄한 후 채를 이용하여 입자직경이 0.25 mm 이하인 것을 사용하였다. K_2CO_3 (순도 99.5 wt.%), Na_2CO_3 (순도 99.5 wt.%), K_2SO_4 (순도 99 wt.%), $FeSO_4$ (순도 > 98 wt.%)를 촉매로 사용하였다. 촉매의 양이 10 wt.%를 초과할 경우 촉매물질이 석탄화 입자의 기공을 막는 경향이 있으므로 [10] 촉매의 포화로 인한 촉매활성의 손실을 막기 위하여 촉매 양은 5 wt.% 로 일정하게 유지하였다. 촉매물질은 석탄에 물리적으로 혼합하였다.

3-2. 가스화실험

열중량반응기(TGA Q50, TA Instruments)에 석탄 시료 20 mg을 플라티늄관에 장착한 후 가스화하였

Table 1. Ultimate and proximate analysis of Inner Mongolian lignite

Ultimate analysis (wt.% daf)	
C	65.33
H	4.67
N	0.57
S	0.23
O*	29.20
Proximate analysis (wt.% ar)	
Moisture	23.34
Volatile matter	30.01
Fixed carbon	35.55
Ash	11.10
Heating value (kcal/kg)	4,906

*by difference

다. 본 TGA는 표준히타가 장착되어 있고 질량흐름조절기로 가스혼합물의 흐름을 조절한다. 우선 질소 환경에서 시료를 110°C로 가열하여 수분을 제거한다. 이어서 시료의 온도를 90°C min⁻¹의 속도로 승온시켜서 원하는 가스화 온도에 도달한다. 이 과정에서 휘발분이 제거되고 촉가 남게 된다. 시료의 질량이 일정해지면, CO₂+N₂혼합가스를 반응기에 주입하여 촉를 가스화시킨다. 촉내의 탄소가 반응하면 시료의 질량이 감소되며 일정 시간 이후에는 시료 질량이 일정해진다. 이렇게 가스화과정이 완료되면 주입가스를 air+N₂혼합가스로 바꾸어 미반응되어 잔류하고 있는 탄소를 마저 연소시킨후, 남은 회분의 질량을 측정한다. 상압하에 반응온도 600°C 에서 900°C 범위에서 가스화를 수행하였다. 혼합가스 CO₂+N₂내에서 CO₂의 분압은 모든 실험에서 0.6 atm으로 유지하였다.

3-3. 모델의 적용과 kinetic 인자의 도출

기체-고체 반응모델의 성능을 도출하는데는 가스화구간의 질량데이터를 전환율로 변환시킬 필요가 있다. 촉 가스화반응에서 탄소의 전환율은 아래와 같이 계산된다:

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (8)$$

여기서 W_0 는 가스화시작시의 시료질량, W 는 특정시간에서의 시료질량, W_{ash} 는 시료내 잔류된 회분

의 질량이다. 실험에서 얻어진 시간-전환율 데이터는 기체-고체 반응모델에 적용하여 반응속도상수, k 를 얻을 수 있다. 데이터의 1차 회귀분석에서 얻어지는 상관지수의 자승, R^2 값으로 모델식이 실험값과 얼마나 잘 상관되는지 알 수 있다. 반응속도상수를 얻으면 Arrhenius plot을 그릴수 있고 이로부터 활성화 에너지(E_a)와 빈도인자(A_0 , frequency factor)를 계산할 수 있다. 각 모델로부터 얻어진 kinetic 인자들을 비교할 수 있다. 본 연구에서 언급된 여러 모델 중에서 modified volumetric model (MVM)을 통해 얻어진 속도상수를 고려해보자. 이 모델의 미분형 식인 식(7)에서 비반응속도 (the specific reaction rate), $k(X)$ 는 식(9)처럼 표현된다. 좌의 반응성을 나타내기 위하여 평균반응속도(average reaction rate)는 식(10)으로 계산한다.

$$k(X) = \frac{1}{(1-X)} \frac{dX}{dt} = A^{\frac{1}{B}} B [-\ln(1-X)]^{\frac{B-1}{B}} \quad (9)$$

$$k = \int_0^1 k(X) dX \quad (10)$$

4. 결과 및 고찰

4.1. 기-고체반응 모델을 사용한 kinetic 인자의 도출

세가지 반응모델을 사용하여 반응속도상수를 도출했고 그로부터 얻어진 Arrhenius plots 과 kinetic 인자들을 Fig.1 과 Table 2에 각각 보였다. 정리된 kinetic 인자들을 비교해보면 K₂CO₃, Na₂CO₃, K₂SO₄를 촉매로 한 가스화반응에서MVM이 HM, SCM보다 나은 성능을 보인다. 이전의 연구 결과 [9, 13-16]에서와 유사하게 촉매가스화반응의 거동을 표현하는 데는 MVM이 묘사하는 것이 좀 더 만족스럽다. 한편, 비촉매 반응 및 FeSO₄를 촉매로 한 반응에서는 HM 과 SCM이 MVM보다 나은것으로 보인다. HM 과 SCM이 비촉매반응의 전환율 거동을 잘 표현한다는 것은 잘 알려진 바이며, 사실 본 연구에서 FeSO₄를 촉매로 한 반응은 비촉매 반응과 유사한 전환율 거동을 보였다. 그래서 이론적 모델은 촉매가 관여되지 않은 반응과 유사한 반응들을 잘 표현할 것으로 기대할 수 있겠다.

MVM의 성능을 좀 더 자세히 살펴보기 위하여

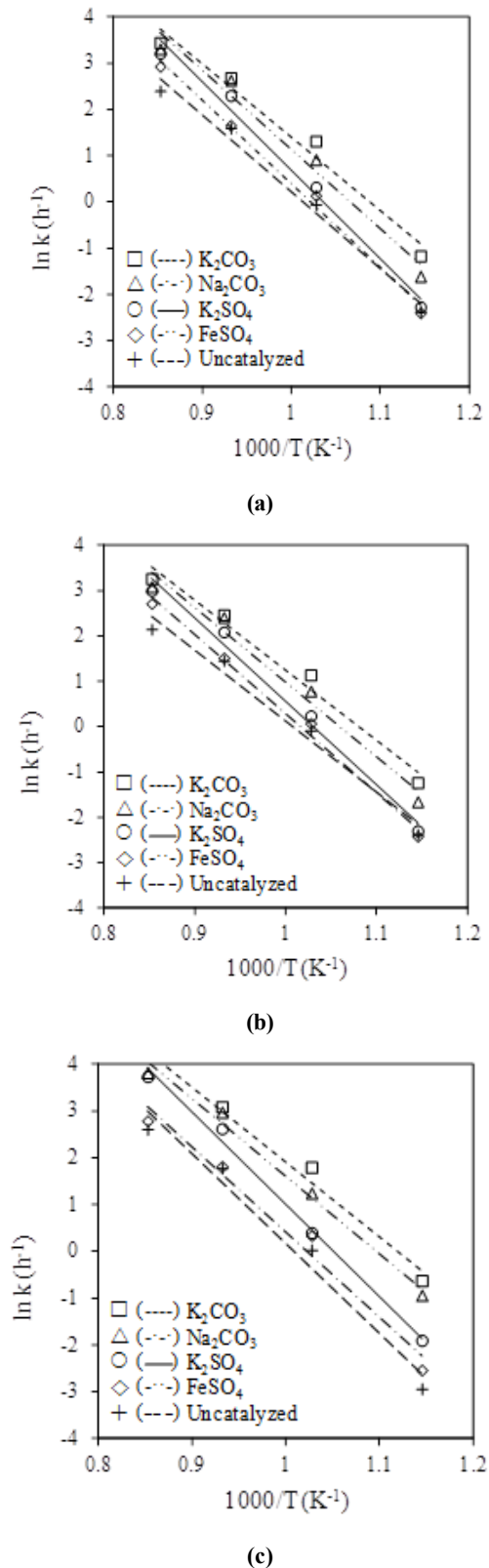


Fig. 1. Arrhenius plot for gasification reactions using (a) HM, (b) SCM and (c) MVM

Table 2. Comparison of activation energies (E_a), pre-exponential factors (A_0) and correlation coefficient (R^2) by three gas-solids reaction models.

Catalyst (5 wt.%)	E_a (kJ/mol)			A_0 (1/h)			R^2		
	HM	SCM	MVM	HM	SCM	MVM	HM	SCM	MVM
K_2CO_3	131.6	128.1	132.9	3.03E+07	1.71E+07	5.91E+07	0.974	0.978	0.984
Na_2CO_3	142.4	137.1	137.7	8.51E+07	3.88E+07	7.69E+07	0.975	0.976	0.989
K_2SO_4	158.9	152.9	163.9	3.96E+08	1.69E+08	9.93E+08	0.987	0.987	0.994
$FeSO_4$	150.3	144.8	150.9	1.04E+08	4.88E+07	1.14E+08	0.993	0.991	0.976
None	157.1	150.2	159.9	1.04E+08	4.88E+07	1.14E+08	0.985	0.979	0.972

Table 3. Kinetic parameters for the catalytic gasification of IML with CO_2 evaluated by MVM.

Catalyst (5 wt.%) loading	Reaction constant, k (1/h)				R^2			
	Temperature(°C)				Temperature(°C)			
	600	700	800	900	600	700	800	900
None	0.053	1.031	5.906	13.552	0.9997	0.9999	0.9988	0.9998
K_2CO_3	0.534	6.002	21.922	58.960	0.9999	0.9987	0.9989	0.9997
Na_2CO_3	0.391	3.473	19.537	45.532	0.9984	0.9991	0.9993	1.0000
K_2SO_4	0.149	1.486	13.753	41.815	1.0000	0.9991	0.9975	0.9999
$FeSO_4$	0.079	1.397	6.117	16.228	1.0000	0.9994	0.9994	0.9998

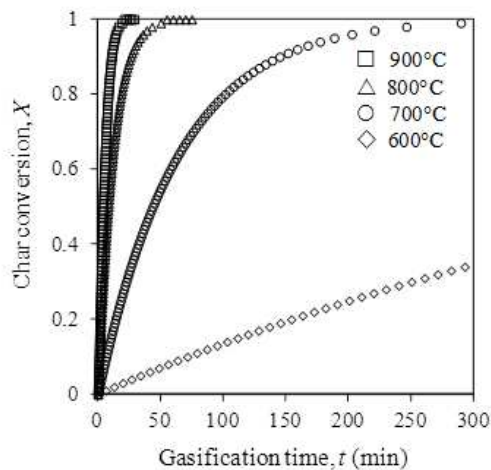
**Fig. 2.** Time-conversion plot for the uncatalyzed gasification of IML

Table 3에 MVM으로 구해진 반응속도상수를 모두 나열하였다. 결국 MVM은 비촉매 및 촉매반응 모두를 잘 표현하는 것을 알 수 있다. 한가지 가능한 설명으로는 모델내에 존재하는 경험적 인자들은 촉매의 양이나 촉매의 성질에 직접적으로 연관되어있지 않다는 것이다. 이 인자들은 물리화학적인 중요도를 갖지 않으며 따라서 오직 시간-전환율 곡선에 좌우된다는 것이다[17]. 부가하여 이 인자들은 이론적 모델처럼 초기반응속도, 반응가스의 농도, 초기의 기공도, 가정하는 grain의 형상을 고려하지 않는다.

4-2. 촉매의 활성

비촉매하 내몽고 갈탄(IML)의 가스화반응에서 얻어진 시간-전환율 곡선을 Fig. 2에 보였다. 여기서 반응온도 900°C와 800°C 에서 촉매 완전히 전환될때까지 각각 20 분, 50분 소요되는 것이 관측된다. 한편 700°C 에서는 약 300 분이 소요된다. 또한 같은 300 분이 경과시 반응온도가 600°C인 경우에는 촉매의 1/3 가량만 전환됨을 볼 수 있다. MVM을 사용하여 비촉매반응에서 활성화에너지는 159.29 kJ/mol, 그리고 빈도인자는 $2.46 \times 10^8/h$ 로 계산된다. 평균반응속도를 계산하는데는 전환율 모든 범위(0 - 1)에서의 데이터를 사용하였다.

촉매반응에서 촉매의 활성을 정성적으로 보여주기 위하여 Fig. 3 에 촉매 5 wt%를 갖고 수행된 촉매가스화반응의 전환율 곡선을 정리하였다. 관찰을 용이하게 하기 위하여 촉매가스화반응에서 각 반응온도에서 얻어진 전환율곡선을 표시할 때 구간을 약간씩 달리하였다. 즉 반응온도 600°C의 데이터는 120분까지 보였고, 900°C의 데이터는 10분까지만 보였다. 촉매 $FeSO_4$ 를 사용한 경우 촉매의 효과가 그리 크지 않은 것으로 나타났다. 온도 600°C이상의 환경에서는 sulfate가 분해되어 발생하는 황으로 인하여 촉매의 피독이 야기될 수 있으며 이로 인해 철이 탄소와 액체-고체 계면을 형성하지 못하고 촉매의 반응성을 감소

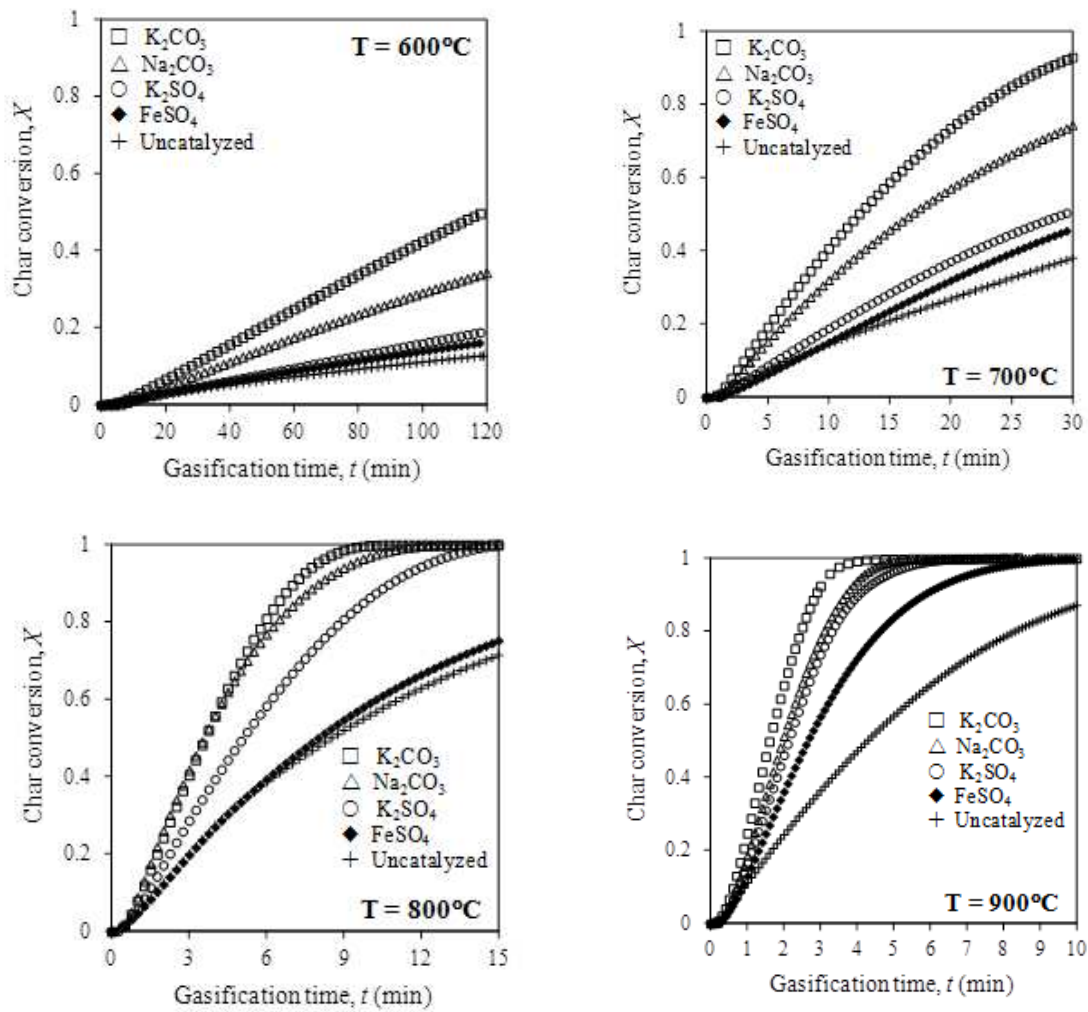


Fig. 3. Time-conversion plot for the uncatalyzed gasification of IML

Table 4. Ratio of reaction rate constants with and without catalyst

Catalyst(5wt.%) loading	Reaction constant, k (1/h)			
	Temperature(°C)			
	600	700	800	900
None	1.0	1.0	1.0	1.0
K ₂ CO ₃	10.1	5.8	3.7	4.4
Na ₂ CO ₃	7.4	3.4	3.3	3.4
K ₂ SO ₄	2.8	1.4	2.3	3.1
FeSO ₄	1.5	1.4	1.0	1.2

시킬 수 있다 [18]. 촉매 K₂SO₄역시 황의 피독으로 같은 비활성화가 야기될 수 있지만, potassium은 융점이 700°C 근방이라서 그 이상의 온도에서는 탄소와 액체-고체 계면을 잘 형성하는 좋은 촉매로 알려져 있다. 따라서 Fig. 3에서 보듯이 700°C 이상에서는 K₂SO₄ 촉매가 활성을 보인다. 이러한 결과는 역시 많

은 연구자들도 관찰한 바 sulfate내 양이온으로 전이 금속보다는 알칼리금속이 훨씬 효과적이라 하겠다. 알칼리금속 탄산염의 경우 potassium salt가 sodium salt보다 훨씬 큰 활성을 보였다. 그림에서 보면 특별히 반응온도 700°C에서 30분 경과시에 K₂CO₃촉매를 사용한 경우는 약 90% 전환율에 도달한 반면, Na₂CO₃를 사용한 경우는 약 75%에 도달하였다. 이 지점에서 촉매를 사용하지 않은 경우는 40% 전환율을 보이고 있어 탄산염 촉매가 매우 효과적임을 알 수 있다.

촉매의 효과를 정량적으로 알아보기 위하여 촉매의 기여도, 즉 촉매활성을 반응속도 비, kcat/knone로 계산하였다. 본 연구에서 얻어진 각 촉매의 활성을 Table 4에 정리하였다. 비교적 낮은 반응온도 600°C에서 촉매활성은 최대값을 보였다. 반응온도의 영향

Table 5. Catalytic gasification of various coal and graphite in the literature

Sample	Catalyst Loading (wt.%)	Temperature (°C)	Catalytic activity	Literature
Lignite ^(a)	5% - 15%	600-900	K ₂ CO ₃ >Na ₂ CO ₃ >K ₂ SO ₄ >FeSO ₄	This study
Lignite ^(a)	7%	750-900	K ₂ CO ₃ >Na ₂ CO ₃	[16]
Sub-bituminous ^(a)	1-16%	850-960	K ₂ CO ₃ >Na ₂ CO ₃	[10]
Sub-bituminous ^(b)	6%	700-850	K ₂ CO ₃ >K ₂ SO ₄ >FeSO ₄	[9]
Sub-bituminous ^(b)	3%	700-800	K ₂ CO ₃ >Na ₂ CO ₃ ≈FeSO ₄ >K ₂ SO ₄	[13]
Coke ^(a)	5%	725-900	K ₂ CO ₃ >Na ₂ CO ₃	[24]
Graphite ^(a,b)	5%	700-900	K ₂ CO ₃ >K ₂ SO ₄	[25]
Graphite ^(a)	1%	1000	K ₂ CO ₃ >Na ₂ CO ₃	[26]

(a)=CO₂gasification, (b)=H₂Ogasification

보다도 훨씬 지대한 영향을 나타냄을 알 수 있다. 알칼리금속을 갖는 촉매의 경우 반응온도가 600°C에서 700°C로 증가함에 따라 촉매활성은 약 50% 감소하였다. 이렇게 촉매활성이 꽤 감소하는 것은 촉매내 알칼리성분과 석탄의 회분 성분과의 상호작용으로 설명할 수 있겠다 [19-21]. 특히 이러한 상호작용에 의해 물에 용해될 수 있는 potassium aluminosilicate, KAlSiO₄[22] 혹은 열적으로 안정한 kaliophite, K₂O·Al₂O₃·2SiO₂[23]를 형성하는 것으로 제시되었다. 가스화과정에서 형성될 수 있는 이러한 이온성 화합물들은 열용량이 매우 높아서 석탄입자의 온도를 떨어뜨리고 결국 반응속도를 감소시키게 되어 결과적인 촉매의 활성이 감소함으로 나타날 수 있다. FeSO₄ 촉매의 경우에는 온도의 증가에 따라 촉매활성에 미치는 영향이 크지 않았다. 이는 앞에서 언급하였듯이 황의 피독이 촉매활성을 감소시켰기 때문으로 고려된다. 결국 내몽고 갈탄의 촉매가스화반응에서 활성은 다음과 같이 요약된다. K₂CO₃>Na₂CO₃>K₂SO₄>FeSO₄. 본 실험결과를 이전의 연구자들과 비교해보았다. Table 5 에 여러가지 다양한 탄소함유물의 촉매가스화반응 결과를 비교 정리하였다. 여기서 나타난 촉매 활성의 순서를 살펴보면, 전이금속보다 알칼리금속이 활성이 좋으며, 염내에 산소함유 음이온으로 sulfate보다 carbonate가 훨씬 나은 활성을 가져다 준다고 할 수 있다.

5. 결론

내몽고 갈탄의 촉매 CO₂, 가스화반응을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다: modified volumetric

model 을 사용하면 촉매 및 비촉매반응의 거동을 잘 묘사할 수 있다. 알칼리금속을 포함하는 촉매의 경우 온도가 600°C to 700°C 로 증가함에 따라 약 50%의 촉매활성이 감소되었다. 이는 촉매물질과 석탄의 회분내 성분 사이의 상호작용으로 인하여 반응속도가 감소했기 때문일 것으로 고려된다. 온도가 더 증가하여 800°C 이상에서는 촉매활성은 거의 일정해졌다. 본 연구에서 촉매의 활성 순서는 다음과 같이 얻어졌다: K₂CO₃>Na₂CO₃>K₂SO₄> FeSO₄.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환 (2009T100100675)으로 수행되었습니다.

사용기호

- A, B : empirical constants obtained from the modified volumetric model
- E_a : activation energy [kJ/mol]
- k : reaction rate constant [1/h]
- $k(X)$: specific reaction rate [1/h]
- t : gasification time [min]
- W : sample mass at any time [mg]
- W_0 : sample mass at the start of the gasification [mg]
- W_{ash} : mass of the ash that remained after complete combustion
- X : fractional conversion of the char gasification [-]

참고문헌

1. Li, F., Huang, J., Fang, Y. and Wang Y.: "Formation mechanism of slag during fluid-bed gasification of lignite", *Energy Fuels*, 25, 273-280 (2011)
2. Irfan, M.F., Usman, M.R. and Kakusabe, K.: "Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review", *Energy*, 36, 12-40 (2011)
3. Ye, D.P., Agnew, J.B. and Zhang, D.K.: "Gasification of South Australian low-rank coal with CO₂ and steam: kinetics and reactivity studies", *Fuel*, 77(11), 1209-1219 (1998)
4. Beamish, B.B., Shaw, K.J., Rodgers, K.A. and Newman, J.: "Thermogravimetric determination of the carbon dioxide reactivity of char from some New Zealand coals and its association with the inorganic geochemistry of the parent coal", *Fuel Process Technol*, 53, 243-253 (1998)
5. Akyurtlu, J.F. and Akyurtlu, A.: "Catalytic gasification of Pittsburgh coal char by potassium sulphate and ferrous sulfate mixtures", *Fuel Process Technol*, 43, 71-86 (1995)
6. Kim, S.K., Park, C. Y., Park, J.Y., Lee, S., Rhu, J.H., Han, M.H., Yoon, S.K. and Rhee, Y.W.: "The kinetic study of catalytic low-rank coal gasification under CO₂ atmosphere using MVRM", *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 356-361 (2014)
7. Wei, X., Huang, J., Liu, T., Fang, Y. and Wang, Y.: "Transformation of alkali metals during pyrolysis and gasification of a lignite", *Energy Fuels*, 22, 1840-1844 (2008)
8. Timpe R.C., Kulas, R.W., Hauserman, W.B., Sharma, R.K., Olson, E.S. and Wilson, W.G.: "Catalytic gasification of coal for the production of fuel cell feedstock", *Int. J. Hydrogen Energ.*, 22, 487-92 (1997)
9. Lee, W.J. and Kim, S.D.: "Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification", *Fuel*, 74(9), 1387-1393 (1995)
10. Li, S. and Cheng, Y.: "Catalytic gasification of gas-coal char in CO₂", *Fuel*, 74(3), 456-458(1995)
11. Molina, A. and Mondragon, F.: "Reactivity of coal gasification with steam and CO₂", *Fuel*, 77(15), 1831-1839 (1998)
12. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong C.: "Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam", *Int. Chem. Eng.*, 25, 160-175 (1985)
13. Song, B.H. and Kim, S.D.: "Catalytic activity of alkali and iron salt mixtures for steam-char gasification", *Fuel*, 72(6), 797-803 (1993)
14. Yang, Y. and Watkinson, A.P.: "Gasification reactivity of some Western Canadian coals", *Fuel*, 73(11), 1786-1791 (1994)
15. Zhu, X., Song, B., Kim, D., Kang, S., Lee, S., Jeon, S., Choi, Y., Byoun, Y., Moon, W., Lee, J., Kim, H., Lee, H. and Shim, J.: "Kinetic study on catalytic gasification of a modified sludge fuel", *Particuology*, 6, 258-264 (2008)
16. Kim, S.K., Park, C. Y., Park, J.Y., Lee, S., Rhu, J.H., Han, M.H., Yoon, S.K. and Rhee, Y.W.: "The kinetic study of catalytic low-rank coal gasification under CO₂ atmosphere using MVRM", *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 356-361 (2014)
17. Wu, Y., Wu, S. and Gao, J.: "A study on the applicability of kinetic models for Shenfu coal char gasification with CO₂ at elevated temperatures", *Energies*, 2, 545-555 (2009)
18. Wood, B.J. and Sancier, K.M.: "Catalytic gasification of coal char", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26, 233-279 (1984)

19. Wang, J., Sakanishi, K., Saito, I., Takarada, T. and Morishita, K.: "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)
20. Sharma, A., Takanohashi, T., Morishita, K., Takarada, T. and Saito, I.: "Low temperature catalytic steam gasification of HyperCoal to produce H₂ and synthesis gas", *Fuel*, 87, 491-497 (2008)
21. Formella, K., Leonhardt, P., Sulimma, A., van Heek, K.H. and J?ntgen, H.: "Interaction of mineral matter in coal with potassium during gasification", *Fuel*, 65, 1470-1472 (1986)
22. Zhang, Y., Ashizawa, M., Kajitani, S. and Hara, S.: "A new approach to catalytic coal gasification: The recovery and reuse of calcium using biomass derived crude vinegars", *Fuel*, 89, 417-422 (2010)
23. Kuhn, L. and Plogmann, H.: "Reaction of catalysts with mineral matter during coal gasification", *Fuel*, 62, 205-208 (1983)
24. Adjorlolo, A. A. and Rao, Y.K.: "Effect of potassium and sodium carbonate catalysts on the rate of gasification of metallurgical coke", *Carbon*, 22, 173-176 (1984)
25. McKee, D. W.: "Gasification of graphite in carbon dioxide and water vapor - The Catalytic Effects of Alkali Metal Salts", *Carbon*, 20, 59-66 (1982)
26. McKee, D. W. and Chatterji, D.: "The catalytic reaction of graphite with water vapor", *Carbon*, 16, 53-57 (1978)