

석탄 좌수증기 가스화반응에서 K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca 혼합물의 촉매효과

송병호 · 강순국 · 김상돈

한국과학기술원 화학공학과
(1992년 8월 12일 접수, 1992년 10월 14일 채택)

Catalytic Activity of K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca Mixtures on Char-Steam Gasification

Byung Ho Song, Soon Kook Kang and Sang Done Kim

*Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea
(Received 12 August 1992; accepted 14 October 1992)*

요 약

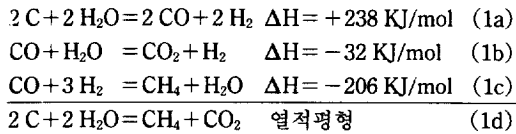
알칼리염(K_2CO_3 , K_2SO_4 , Na_2CO_3), 철금속염($FeSO_4$), 알칼리토금속($CaCO_3$, limestones)으로 이루어진 여러 가지 혼합물들이 char-수증기 가스화반응을 온도 700-800°C 하에서 열전칭반응기에서 수행할 때의 촉매활성을 측정하였고, 혼합물들이 반응가스 분위기하에서 나타내는 용융특성도 함께 조사하였다. 철금속염을 부가함에 따라 알칼리염을 촉매로한 가스화반응속도는 향상되었으며, 두 가지 염의 혼합에 따른 효과는 800°C 에서 가장 크게 나타났다. 준연청탄의 가스화반응에서는 ($K_2SO_4 + FeSO_4$)를 준-무연탄의 경우에는 ($Na_2CO_3 + FeSO_4$)를 사용하여 K_2CO_3 보다 나은 촉매활성을 얻을 수 있었다. Na-Fe-Ca 혼합시스템의 경우 Ca-계 첨가제의 종류에 따른 소성속도가 가스화반응속도를 좌우하였다. 여러 가지 촉매의 활성을 간단히 비교해 볼 수 있는 척도로서 grain model로부터 하나의 kinetic parameter를 제시하였다.

Abstract—The catalytic activity of various mixtures of alkali salts(K_2CO_3 , K_2SO_4 , Na_2CO_3), iron salt($FeSO_4$) and alkaline earth metals($CaCO_3$ and two limestones) on steam-char gasification at 700-800°C has been measured in a thermobalance reactor. The melting behavior of the mixed salts at the reaction atmosphere has been investigated. The gasification rate with alkali salt could be enhanced by the addition of iron salt and the largest effectiveness of the mixed salts on the gasification rate can be attained at 800°C. In the gasification of subbituminous char with ($K_2SO_4 + FeSO_4$) and semi-anthracite char with ($Na_2CO_3 + FeSO_4$) exhibit better catalytic activity than those with K_2CO_3 . The gasification rate with Na-Fe-Ca mixed systems strongly depends on calcination rate of the Ca-based additives. A kinetic parameter is proposed as a simple measure of activity of various catalysts based on the grain model.

1. 서 론

최근의 석탄 가스화공정에서는 석탄 가스화반응을

효율적으로 수행하기 위하여 다음과 같은 열적 평형 (thermoneutral) 반응의 조합을 사용하고 있다.



압력을 상승시키면 반응 (1a)에서 탄소의 평형전환율이 감소하며, 반응온도를 높이면 반응 (1c)가 발열반응이므로 CH_4 의 평형전환율을 감소시켜서 불리하다. 따라서 평형이 전체수율에 별로 문제가 되지 않는 범위 내에서 반응기가 조절되어야 하는데, 이러한 범위 내에서는 반응속도가 매우 느리므로 촉매의 사용은 필수적이다. 반응 (1a)에서 생성된 CO와 H_2 를 유동층 반응기 내로 재순환시키는 Exxon catalytic 공정[1, 2]의 경우 K_2CO_3 를 촉매로 사용하여 비교적 낮은 온도인 700°C 에서 조업되고 있다.

Potassium은 탄소질 표면에서 분산도 및 wettability가 좋아 뛰어난 활성을 나타내지만 석탄 내의 금속 성분 중 silicates나 alumina 등과 반응하여 손실되므로 [3] 많은 양(10-30 wt%)의 촉매가 필요하다. 따라서 K_2CO_3 에 비해 활성은 떨어지지만 보다 값싼 K_2SO_4 혹은 sodium염을 사용할 수 있다면 경제성을 얻을 수 있을 것이다. 한편, 철염은 양이 풍부할 뿐더러 1 wt%의 소량으로도 활성을 띠기 때문에 기술적인 측면에서 주목 받고 있다. 그러나 철은 탄소질과의 접촉특성이 떨어지고 황에 의한 중독이 매우 심한 단점이 있다[4]. 따라서 석탄 수증기 가스화반응에 사용할 수 있는 새로운 촉매시스템의 개발이 요구되고 있다.

최근 두 가지 이상의 촉매를 혼합함으로써 보다 높은 활성을 얻을 수 있다고 보고되고 있어 여러 시스템에 대한 연구가 시도된 바 있다[5-11]. 그러나 혼합촉매에 대한 이해는 아직 충분하지 않을 뿐더러 각각의 연구에서 사용된 반응 조건 및 촉매의 조합 등이 서로 달라 현재로서는 일련의 촉매조합에 대하여 상대적인 촉매 활성을 평가하기는 매우 어렵다.

본 연구에서는 상압하의 열천칭반응기(thermobalance)를 이용, 알칼리염과 철금속염의 혼합염들을 촉매로 한 석탄 char-수증기 가스화반응 특성을 조사하였다. 반응 분위기하에서 혼합염들의 용융특성을 조사하여 그들이 나타내는 촉매 활성과의 상관관계를 알아보았으며, 혼합염의 조합 및 조성이 가스화반응속도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 탈황제로 이용되는 값싼 Ca-계 흡수제들을 포함하는 3성분의 혼합시스템이 가스화반응속도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. Char 시료 및 촉매의 제조

Table 1. Analyses of coal and chars

Name	Usibelli		Jinchun	
	coal	char	coal	char
Proximate analysis(dry basis, wt%)				
Ash	8.1	12.5	15.0	13.1
VM	48.0	9.5	10.3	5.0
FC	43.9	78.0	74.7	81.9
Ultimate analysis(daf, wt%)				
C	62.5	89.8	82.3	91.0
H	5.0	1.6	2.9	3.0
N	0.6	1.5	0.7	1.5
S	0.3	0.2	0.9	0.4
O*	31.6	6.9	13.2	4.1

*: by difference

탄소원으로 준 역청탄(ASTM 분류)인 알라스카산 Usibelli 탄과 준 무연탄인 중국산 Jinchun 탄을 사용하였다. Char는 질소 분위기하의 열분해로에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 700°C 까지 가열한 다음 30분간 유지시킨 후 실온까지 서서히 냉각하여 제조하였다. Toda [12]는 $C^{daf} < 83$ 의 석탄의 경우 열처리온도(heat treatment temperature) 700°C 에서 최대의 미세 기공체적인 얻어지며, 열처리온도 $600\text{-}800^\circ\text{C}$ 범위 내에서는 입자 내 기공구조의 변화가 거의 없다고 보고하였다. 석탄의 가스화반응에는 주로 미세기공이 관여하므로 본 연구에서는 최적의 미세기공을 얻기 위하여 700°C 의 열처리온도를 선택하였다. 원료탄 및 char의 공업분석치, 원소분석치 및 회분의 화학성분분석치를 Table 1에 수록하였다. Jinchun 탄은 Usibelli 탄에 비해 회분은 더 많으나 알칼리토금속의 산화물인 CaO, MgO의 양은 미소하므로 Ca-계 성분을 첨가한 3성분 혼합시스템의 반응실험에는 Jinchun 탄을 사용하였다.

Char(32 Tyler mesh 이하)를 시약급 알칼리염(K_2CO_3 , K_2SO_4 , Na_2CO_3) 및 철금속염($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)을 용해한 수용액에 넣어 rotary evaporator에서 담지시킨 후 건조기에서 수분을 제거하여 촉매가 담지된 시료를 제조하였다. 시료는 평균입경 0.38 mm (-32+60 Tyler mesh)로 분쇄한 후 정량하여 실험에 사용하였다. 혼합촉매의 제조시에는 각각의 염을 동시에 용해시킨 수용액을 사용하였다. 촉매의 첨가량은 char의 단위무게에 대한 촉매염의 무게 백분율로 나타내었으며 2성분 혼합촉매의 경우 같은 무게비의 두 염을 사용하였다. 제조된 촉매의 담지량을 atomic absorption method를 사용하여 정량한 결과 초기담지량과 거의 일치하였다. 여러 촉매의 활성을 비교하기 위해 3 혹은 6 wt%의 담지량을 사용하였으며 담지량의 영향을 조사하기 위하여 담지량을 15 wt%까지 변화시켰다. 3성분 혼합촉매의 경우

Table 2. Chemical analyses of coal ash and limestones

(wt%)	Usibelli	Jinchun	lime-A	lime-B
SiO ₂	34.4	45.0	2.8	6.9
Al ₂ O ₃	14.4	33.2	0.8	2.7
Fe ₂ O ₃	6.9	10.2	1.1	2.7
CaO	24.9	5.9	92.0	86.5
MgO	3.7	0.9	0.5	1.1
K ₂ O	0.8	1.0	0.5	0.6
Na ₂ O	1.5	1.5	-	0.3
MnO	0.1	0.1	-	0.1
TiO ₂	0.7	1.3	-	-
P ₂ O ₅	0.2	0.4	-	-
SO ₃	-	-	-	-
ZnO	-	-	0.1	-
residue	12.4	0.5	0.2	-

에는 Ca-계 첨가제로 시약용 CaCO₃ 및 두 종류의 삼척산 석회석(limestone)을 2성분 당지 시료의 단위무게당 50%를 물리혼합으로 첨가하였다. 실험에 사용된 Ca-계 흡수제의 화학성분 분석치를 Table 2에 수록하였다. Lime-B는 lime-A에 비해 CaO 함량은 떨어지나 Ca-계 흡수제의 소성반응에서 촉매역할을 하는 것으로 알려진 Fe₂O₃[13]는 2.7%로 A의 1.1%보다 많다.

2-2. 반응장치 및 방법

본 연구에 사용된 열전칭반응기(Fig. 1)는 크게 반응기, 전자저울, 수증기 발생기로 구성되어 있다. 내경 5.5 cm, 높이 100 cm의 304 S.S 관으로 제작된 반응기의 가열을 위하여 kanthal 열선(220 V/4 KW)을 반응기 외벽에 설치하였으며, 반응기의 내부온도는 시료 basket 아래 5 mm 위치에 설치한 K-type 열전대로 측정하여 비례조절하였다. 반응기체의 예열을 위해 반응기 하부에는 raschig ring을 충전하였다. 가스화반응으로 야기되는 시료의 중량변화를 감지하기 위하여 'Precisa 250A' 전자저울을 사용하였으며 전자저울 및 시료의 상하운동을 위하여 반응기 상부에 winch assembly를 설치하였다. 시료 basket(100 mesh 316 S.S망)은 직경 0.3 mm 니크롬선으로 저울 하부의 고리에 연결하였으며 열전칭 반응기의 중앙부에 위치한 해치를 통하여 시료를 장착, 탈착할 수 있도록 하였다. 수증기발생기는 길이 100 cm의 3.2 mm S.S tube 외부에 가늘고 유연한 kanthal 선을 감아 제작하였으며 외벽의 온도를 일정 온도로 유지하였다. 수증기발생기에 유입되는 증류수의 유량은 마이크로 펌프(masterflex)로 일정하게 조절하였다.

우선 반응기 내부를 질소가스로 완전히 purge하면서 반응기를 원하는 온도로 조절한다. 0.7 g의 시료를 시료 basket에 장착한 후 winch assembly의 motor를 가동

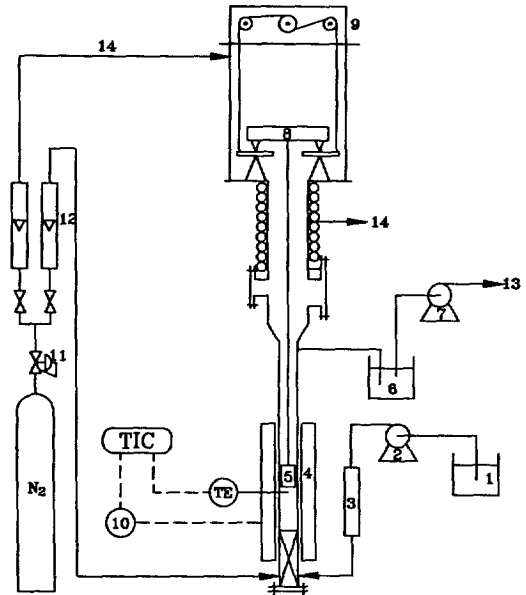


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- 1. Distilled water reservoir
- 2. Micro pump
- 3. Steam generator
- 4. Electric heater
- 5. Sample basket
- 6. Cold trap
- 7. Gas pump
- 8. Electric balance
- 9. Winch assembly
- 10. Variable transformer
- 11. Pressure regulator
- 12. Gas flow-meter
- 13. Line to vent
- 14. Nitrogen purge line

시켜 시료를 반응부분까지 하강시킨다. 이 때 시료 내의 잔류하는 수분 및 휘발분의 방출로 인한 초기 무게감량이 일어나므로 15분 정도 기다린 후 일정량의 질소 및 수증기로 이루어진 반응가스(수증기분압=80 kPa)를 유입시킨다. 수증기의 양은 2 g/min 내외를 사용하였으며 예비실험에서 5.7 g/min 이하의 수증기 유량은 반응속도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 반응 중의 시료의 무게감량은 개인용 컴퓨터를 이용, 전자저울로부터 신호를 받아 기록하였다. 일정한 반응시간이 지난 후에는 수증기를 차단하고 공기를 유입시켜 시료에 남은 탄소분을 완전히 연소시킴으로써 잔류 회분의 무게를 측정하였다.

2-3. 반응속도의 정의

수증기 가스화반응에 의한 탄소의 전환율은 다음 식으로 정의된다.

$$X = (W_0 - W) / (W_0 - W_{ash}) \tag{2}$$

Table 3. Kinetic parameters for catalytic steam gasification of Usibelli char

Catalyst ^a	Loading (wt%)	$(k_{obs}/k_{none})^b$			E (kJ/mol)	$A \times 10^{-5}$ (hr ⁻¹)	m eq. (6)
		700°C	750°C	800°C			
None	-	1.0(0.04) ^c	1.0(2.36)	1.0(3.60)	108	7.1	1.00
K ₂ SO ₄	3	1.2	1.2	1.0	89	0.9	0.84
FeSO ₄	3	1.3	1.2	1.1	91	1.1	0.81
Na ₂ CO ₃	3	1.3	1.2	1.2	99	2.9	0.77
K ₂ CO ₃	3	1.6	1.5	1.4	97	3.0	0.72
K ₂ SO ₄ + FeSO ₄	3	1.5	1.4	1.3	91	1.3	0.79
Na ₂ CO ₃ + FeSO ₄	3	1.5	1.2	1.3	95	1.9	0.75
K ₂ CO ₃ + FeSO ₄	3	1.3	1.4	1.3	113	16.5	0.74
K ₂ CO ₃	6	2.1	1.7	1.5	80	0.4	0.60
K ₂ SO ₄ + FeSO ₄	6	2.0(1.32) ^d	1.6(1.23)	1.6(1.51)	87	1.0	0.63
Na ₂ CO ₃ + FeSO ₄	6	1.9(1.19)	1.6(1.16)	1.5(1.22)	88	1.1	0.70
K ₂ CO ₃ + FeSO ₄	6	1.8(0.91)	1.5(0.94)	1.4(0.93)	89	1.1	0.83

^a: weight ratio of two salts for mixed catalysts=1:1, ^b: the ratio of average rates, ^c: k_{none} , hr⁻¹, ^d: k_{obs}/k_{add}

여기서 W_0 는 char 시료의 초기무게, W_{ash} 는 미반응시료를 완전연소시켜 남은 회분의 무게를 나타내며 W 는 일정시간에서의 시료무게를 나타낸다. Char의 반응속도 및 반응성을 정량화하기 위해 다음의 burn-off식을 사용하였다[14].

$$X = 1 - \exp(-\alpha t^\beta) \quad (3)$$

여기서 상수값 α , β 는 최소자승법으로 구해지며, 시료 내에 남아있는 고정탄소의 양에 대한 char의 가스화반응속도는 다음과 같다.

$$k_s(X) = \frac{dX/dt}{1-X} = \alpha^{1/\beta} \beta [-\ln(1-X)]^{(\beta-1)/\beta} \quad (4)$$

반응성의 척도로서 평균반응속도 k 는 가스화반응속도 $k_s(X)$ 를 모든 전환율구간에서 적분하여 구하였다.

2-4. 초기 시료량이 반응성에 미치는 영향

본 반응시스템에서 확산저항의 영향을 고려하기 위해 0.3-2.0 g의 초기시료량 변화에 따른 반응속도상수의 변화를 조사하였다. 시료 0.5-1.0 g 사이에는 평균반응속도 1.3 h⁻¹, 표준편차 0.04 h⁻¹로 비교적 일정하였으나 시료량을 더욱 증가하면 반응가스가 시료입자들사이로 침투할 때 확산저항이 증가하여 char의 반응성은 감소하였다. 이는 본 실험에 사용된 열천칭반응기와 거의 같은 규격의 열천칭들을 사용한 Kwon 등[15], Schmal 등[15]의 결과와 거의 일치하였다. 따라서 본 연구에서는 확산의 영향을 최소화하기 위하여 0.7 g의 시료량을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단일염들의 촉매활성

알칼리금속염들이 석탄-수증기 반응에서 나타내는 촉매활성에 대해서는 상반되는 결과들이 보고되고 있는데, 이는 탄소질의 물리화학적 성질(표면적, 기공구조, 회분조성 등), 촉매의 첨가방법, 음이온의 종류, 시료의 전처리방법 등이 촉매활성에 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 그러나 대부분의 경우 주기율표의 순서 (Cs > Rb > K > Na > Li)에 따라 촉매활성은 증가하며 활성화에너지는 감소한다[1]. 알칼리염과 철금속염 그리고 이들의 혼합염들을 담지한 char의 반응성(k_{obs})을 비촉매반응의 반응성(k_{none})에 대한 비로서 Table 3에 정리하였다. 단일염을 촉매로 사용한 경우는 비촉매반응에 비해 1.3 내외의 반응성 증가를 보여 촉매활성은 그리 두드러지지 않았다. 이는 촉매 담지량이 3 wt%(metal to carbon weight ratio, M/C=0.01-0.02)로 비교적 적을 뿐더러 Usibelli 탄과 같은 저등급 탄의 경우 고등급탄에 비해 알칼리염들의 촉매활성이 미약하기 때문이다[17]. 단일염들이 나타내는 촉매활성은 반응온도의 증가에 따라 다소 감소하였으며 단일염들의 촉매활성은 K₂CO₃ > FeSO₄, Na₂CO₃ > K₂SO₄의 순으로 나타났다. 이는 알칼리염들의 경우 양이온의 원자번호가 높을수록, 또 약산의 염일수록 보다 나은 활성을 갖는다는 보고내용[8]과 일치한다. 철금속염 FeSO₄는 단일염중 비교적 낮은 M/C 값을 갖음에도 불구하고 좋은 활성을 보인다.

3-2. 혼합염들의 촉매활성

알칼리금속염과 철금속염으로 이루어진 세 가지 혼합촉매들이 반응온도 700-800°C의 char-수증기 가스화반응에서 나타내는 활성을 조사하였다. Fig. 2에는 혼합촉매 K₂SO₄+FeSO₄ 및 단일염들을 담지한 char의 가

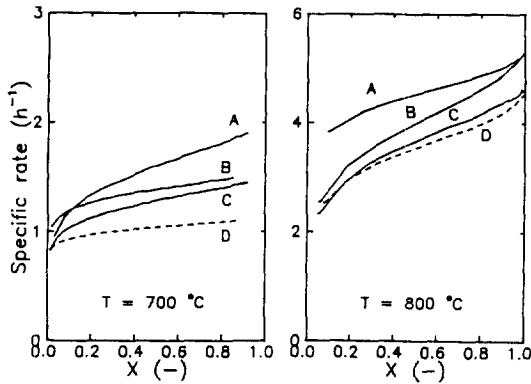


Fig. 2. Specific rate profiles for steam gasification of Usibelli char impregnated with: 3 wt% catalysts: A, $K_2SO_4 + FeSO_4$; B, $FeSO_4$; C, K_2SO_4 ; D, no catalyst.

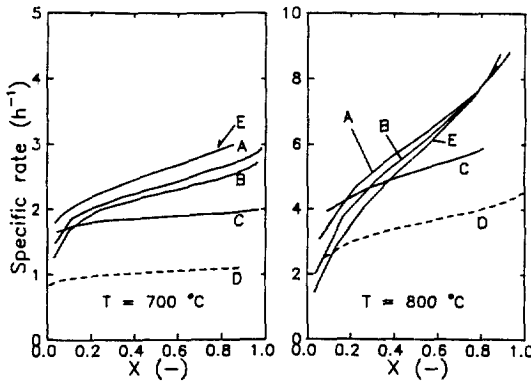


Fig. 3. Specific rate profiles for steam gasification of Usibelli char impregnated with 6 wt% catalysts: A, $K_2SO_4 + FeSO_4$; B, $Na_2CO_3 + FeSO_4$; C, $K_2CO_3 + FeSO_4$; D, no catalyst; E, K_2CO_3 .

스화반응속도를 보였다. 그림에서 알 수 있듯이 알칼리염 촉매를 사용한 char-수증기 가스화반응속도는 철 금속염을 부가함으로써 증대시킬 수 있는 것으로 나타났다. Fig. 3에는 세 가지 알칼리염에 $FeSO_4$ 를 부가한 각각의 혼합촉매들이 나타내는 가스화반응속도를 보였으며 비촉매반응 및 K_2CO_3 촉매반응의 결과도 비교를 위하여 포함시켰다. 알칼리염(K_2SO_4)에 철 금속염을 부가시킨 혼합촉매가 가장 큰 반응속도를 보이는 반면 K_2CO_3 에 철 금속염을 부가시킨 경우는 낮은 반응속도를 보였다. 특히 반응온도 $800^\circ C$ 에서 6 wt%($K_2SO_4 + FeSO_4$)의 경우 K_2CO_3 보다 나은 반응속도를 보이는 것은 주목할 만하다.

Table 3에서 담지량 3 wt%의 혼합촉매들은 활성도의 차이가 다소 작아 뚜렷한 구별이 어려우나 담지량 6 wt

%를 갖는 혼합촉매들의 경우 활성도 순서는 $K_2SO_4 + FeSO_4 > Na_2CO_3 + FeSO_4 > K_2CO_3 + FeSO_4$ 로 나타났다. 순수한 금속염 A, B로 이루어진 혼합촉매 효과를 도출하기 위해 두 개의 금속염 성분이 독립적으로 촉매작용을 수행한다는 가정하에 계산된 k_{add} [11]와 실제 측정치인 k_{obs} 를 비교하여 역시 Table 3에 수록하였다.

$$k_{add} = k_{none} + [k(A) - k_{none}] + [k(B) - k_{none}]$$

여기서 $k(A)$, $k(B)$ 는 순수한 염 A, B가 나타내는 각각의 반응성이다. 또한 k_{obs}/k_{add} 값이 1보다 큰 혼합촉매는 그 구성성분들이 상호작용을 한다고 할 수 있다. 혼합촉매들이 나타내는 k_{obs}/k_{add} 값은 알칼리염의 종류에 따라 크게 좌우되었다. $K_2CO_3 + FeSO_4$ 는 1보다 적은 k_{obs}/k_{add} 값을 가져 K_2CO_3 는 철염과 아무런 상호작용을 나타내지 않는다는 것을 알 수 있다. K_2CO_3 그 자체는 분산특성이 매우 좋으나 철염들이 char 표면에 분산되는 것을 도와주지는 못하는 것으로 추측된다. 이러한 조건에서는 철염이 K_2CO_3 에 비해 상대적으로 반응성이 낮기 때문에 혼합물은 K_2CO_3 보다 낮은 반응성을 보이게 된다. $Na_2CO_3 + FeSO_4$ 는 1.2의 k_{obs}/k_{add} 값을 갖어 어느정도 상호작용을 하는 것으로 나타난다. $K_2SO_4 + FeSO_4$ 는 세 가지 혼합촉매 중 가장 큰 k_{obs}/k_{add} 값을 나타내 각 성분의 상호작용이 큼을 알 수 있다.

혼합촉매들의 활성은 순수한 염들의 경우처럼 반응 온도의 증가에 따라 다소 감소하나 이들의 k_{obs}/k_{add} 값은 Haga와 Nishiyama[18]가 연구한 Fe-Ca 혼합시스템에서처럼 $800^\circ C$ 에서 가장 크게 나타났다. 이러한 현상은 $800^\circ C$ 이상의 수증기 가스화반응온도에서는 철염의 활성이 극대화[19]되기 때문으로 생각된다. 특히 $800^\circ C$ 에서는 1.5보다 큰 k_{obs}/k_{add} 값을 갖는 ($K_2SO_4 + FeSO_4$)의 경우 K_2CO_3 의 활성을 능가하는 것으로 나타났다.

3-3. Kinetic parameters

겉보기 활성화에너지는 여러 연구자[20-24]들이 관찰한 바와 같이 비촉매반응의 경우 108 KJ/mol에서 K_2CO_3 촉매반응의 경우 80 KJ/mol로 감소하였다(Table 3). 만약 탄소질의 표면이 용융된 염의 막으로 덮힐 경우 막을 통한 반응가스의 확산이 반응을 제한하게 되어 총괄반응속도 및 활성화에너지는 감소할 것이다. 또한 염의 용융은 탄소입자들의 agglomeration을 복돋을 수 있는 것으로 알려진 바[25] 있으므로 이에 의해서도 활성화 에너지가 감소할 수 있다. 활성이 큰 촉매일수록 겉보기 활성화에너지는 감소할 것으로 예측되나 본 실험의 결과에서는 이러한 관계가 정확하게 대응되지는 않았다. 다만 ($K_2SO_4 + FeSO_4$)와 ($Na_2CO_3 + FeSO_4$)의 혼합염을 사용한 경우 비교적 낮은 활성화에너지를 나타냈다.

가스화반응의 경우 보통 기-고체 반응의 grain model을 사용한 반응속도식에 데이터를 적용시켜 반응속도를 표현하고 있다.

$$dX/dt = k_v(1-X)^m \quad (5)$$

여기서 m 은 grain 형상인자로 고체상에 대한 반응차수로 간주된다[26]. 전환율 데이터는 (5)식으로 비교적 잘 표현되지만 전환율이 낮거나 높은 범위에서는 상관식을 통해 얻어지는 직선과 데이터의 편차가 크다[3, 27]. 최근 이러한 rate retardation 현상이 토론된 바 있다[28]. 따라서 본 연구에서는 하나의 촉매를 특성지을 수 있는 반응인자를 다음과 같이 도출하였다. Normalized time $\tau (=t/t_{0.5})$ 에 따른 전환율을 그림에 나타낼 경우 일련의 char 전환율 결과를 하나의 선으로 표현할 수 있다. 이러한 개념을 사용하기 위해 식 (5)를 적분한 후 $X=0.5$, $t=t_{0.5}$ 를 대입하면 단지 한 개의 조절인자 m 을 갖는 통일 curve를 얻을 수 있다[29]:

$$X = 1 - \{1 - [1 - (1/2)^{1-m}] \tau\}^{1/(1-m)} \quad (6)$$

하나의 시료에 대해 여러 반응온도에서 얻은 일련의 전환율 데이터(80% 전환율까지)를 식 (6)에 적용, 비선형 상관을 통하여 상관계수 0.95 이상을 갖는 m 값을 도출하였으며 각 촉매에 대해 얻은 m 값들을 Table 3에 수록하였다. 비촉매 석탄 가스화반응의 경우 반응차수는 1 혹은 2/3로 알려지고 있으며, 촉매를 사용함에 따라 반응차수는 감소하게 되는데, 촉매의 종류에 따라 반응차수가 달라지는 것은 촉매가 작용된 탄소원자에 반응가스를 받아들이는 용이도(accessibility)가 촉매에 따라 차이가 나기 때문이다[9]. 비촉매반응의 경우 $m=1.0$, K_2CO_3 촉매반응의 경우 $m=0.6$ 으로 계산되었으며 단일촉매의 경우뿐만 아니라 6 wt% 혼합촉매를 사용한 경우에도 m 값은 촉매활성의 순서를 잘 표현하고 있다. 따라서 m 값을 비교함으로써 여러 가지 촉매반응의 활성도를 간단히 평가할 수 있으며 그들이 나타내는 전환율 특성을 하나의 선으로 표현할 수 있다. 세 가지의 혼합촉매 및 K_2CO_3 를 사용할 경우에 얻어진 unification curve를 Fig. 4에 비교하였다. 여기서 ($K_2SO_4 + FeSO_4$) 촉매를 사용하여 얻어진 전환율 곡선은 $m=0.63$ 으로 K_2CO_3 에서 얻어진 $m=0.60$ 에 거의 근접하고 있다.

3-4. 반응가스 분위기하에서 촉매염들의 용융특성

혼합촉매가 좋은 활성을 보이는 것은 혼합촉매가 비교적 낮은 온도에서 용융되기 때문으로 생각할 수 있다 [6, 7]. 즉 어떤 염의 용융점 이상에서 가스화반응속도가 증가하는 것은 용융된 촉매상이 char 입자들 내에 점진적으로 침투하여 촉매의 분산을 증대시키기 때문으로

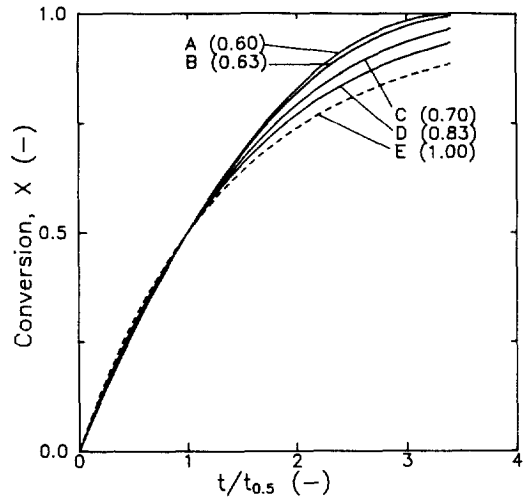


Fig. 4. Unification curves for steam gasification of Usibelli char impregnated with selected 6 wt% catalysts: A, K_2CO_3 ; B, $K_2SO_4 + FeSO_4$; C, $Na_2CO_3 + FeSO_4$; D, $K_2CO_3 + FeSO_4$; E, no catalyst.

Table 4. Melting point of various salts in the reaction atmospheres

Salts	K/Fe, Na/Fe (wt. ratio)	Salt melting point(°C)		
		inert ^a	H ₂ O/N ₂ ^b	H ₂ O/H ₂ ^c (H ₂ O/Ar) ^d
K ₂ SO ₄	-	1069	720	755
K ₂ CO ₃	-	891	700	(874)
Na ₂ CO ₃	-	851	725	(801)
FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	64	-	-
K ₂ CO ₃ + FeSO ₄	2.8	-	690	-
K ₂ SO ₄ + FeSO ₄	2.2	-	700	707
Na ₂ CO ₃ + FeSO ₄	2.2	-	685	-

^a: Merck index, ^b: 80 mol% H₂O This study, ^c: 25 mol% H₂O [31] ^d: 50 mol% H₂O [38]

생각할 수 있다. 반면, 용융된 염의 막이 char 표면을 덮을 경우 char 입자 내로의 반응가스 확산이 방해되어 총괄속도와 겉보기 활성화에너지가 감소할 수 있다.

본 연구에서는 촉매의 용융점과 촉매의 활성 사이의 관계를 살펴보기 위하여 실험에 사용된 단일염 및 혼합염이 가스화반응 분위기하에서 나타내는 용융점을 측정하였다. K-type 열전대가 설치된 스테인레스 원통형 basket(직경 30 mm, 높이 60 mm)에 10 g의 시료염을 채운 후 1000°C로 유지되고 있는 열침반응기 내부로 하강시켰다. 시료의 시간에 따른 온도곡선에서 잠열로 인해 야기되는 기울기 변화를 찾아 시료의 용융점을 결정하였으며, 그 결과를 Table 4에 정리하였다. 모든 시료염들은 반응가스 분위기(80 kPa H₂O)에서 불활성

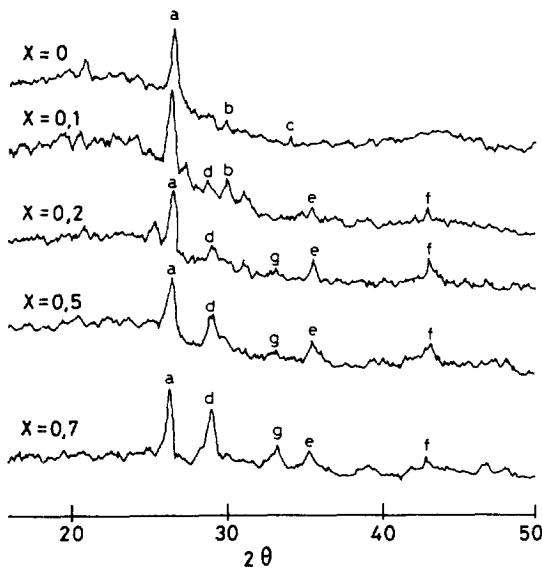


Fig. 5. XRD-patterns of $K_2SO_4 + FeSO_4$ impregnated char sample during steam gasification ($T=700^\circ C$, loading=6 wt%, weight ratio of the two salts=1, coal=Usibelli): a, graphite; b, K_2SO_4 ; c, $FeSO_4$; d, $KAlSiO_4$; e, K_2S ; f, Fe; g, $KOH \cdot H_2O$.

분위기에서보다 낮은 용융점을 나타냈으며, 특히 K_2SO_4 의 용융점은 $1069^\circ C$ 에서 $720^\circ C$ 로 크게 감소하였다. 이와 관련하여 수증기 분위기하에서는 K_2SO_4 가 자신보다 낮은 용융점($840^\circ C$)을 갖는 K_2S 로 약간 환원되는 것이 관찰된 바 있다[6]. 본 실험에서 얻은 데이터만으로는 각 촉매의 활성을 그들이 반응분위기에서 나타내는 용융점과 직접 상관시키는 것은 어려우나 단일염과 혼합염 사이의 촉매활성차이는 설명할 수 있겠다. 즉 $FeSO_4$ 를 첨가함에 의해 K_2CO_3 는 $10^\circ C$, K_2SO_4 는 $20^\circ C$, Na_2CO_3 는 $40^\circ C$ 의 용융점 강하를 나타내었다. 상기 결과로부터 혼합촉매상의 빠른 용융은 촉매의 분산을 도와 결국 촉매의 활성을 증대시키는 것으로 판단된다. 본 연구에 사용된 혼합염들은 대부분 $800^\circ C$ 이하에서 용융되므로 반응온도를 $800^\circ C$ 이상으로 상승시킬 경우 혼합촉매들이 탄소질 표면에 분산되는 정도는 분산이 가장 좋은 것으로 알려진 K_2CO_3 의 분산정도와 비슷해질 것으로 예측할 수 있다.

3-5. 철염에 의한 알칼리염의 활성화

수증기 가스화반응에서 금속철은 원소상태에서 촉매효과를 나타내므로 활성을 갖는 철염은 쉽게 원소 철로 변환되는 염이라고 할 수 있다. 상압하에서 철의 산화물을 원소 철로 환원시키려면 반응가스에 다량(70%)의

수소가 포함되어야 하지만[6] 금속철은 다른 원소들의 활성화를 가속시킬 수 있는 것으로 알려진 바 있다[5, 11, 30].

본 연구에서는 ($K_2SO_4 + FeSO_4$) 혼합염을 촉매로 하는 char-수증기 가스화반응에서 나타나는 중간물질을 관찰하기 위해 반응 중의 시료를 채취하여 X-ray diffractometer($CuK\alpha$, 35 kV, 15 mA, scan rate=8 degree/min)를 사용하여 X-ray diffraction(XRD) pattern을 조사하였다(Fig. 5). 그림에서 21.5° 와 26.5° (2θ)의 peak들은 잘 정렬된 free graphite로 볼 수 있다. 전환율이 0.1인 반응초기에는, 비록 peak들이 작고 약간 넓지만, 원소 Fe 및 K_2S 가 관측되기 시작하며 반응이 더 진행됨에 따라 촉매가스화반응에서 가장 큰 활성체로 알려져 있는 KOH가 생성되는 것으로 나타났다. 한편 potassium은 석탄 내의 clay나 pyrite와 반응하여 비활성 물질인 $KAlSiO_4$ 나 $KFeS_2$ 를 생성, 가스화반응에 참여하는 활성점들의 숫자를 줄이게 되는데[3], 본 실험에 사용된 Usibelli 탄은 SiO_2 (34.4%)와 Al_2O_3 (14.4%)를 비교적 많이 함유하여 전환율이 0.5일 때부터 $KAlSiO_4$ 가 다량 생성되는 것을 알 수 있다.

XRD 관측결과로부터 본 연구에서 나타난 알칼리염과 철염의 혼합에 의한 촉매효과는 Hüttinger와 Minges[31]가 제안한 activation scheme으로 잘 설명할 수 있다. 즉 혼합촉매가 용융되면서 철염으로부터 생성된 원소 철은 potassium sulphate가 potassium sulfide로 환원되는 반응을 가속시키며, 생성된 sulfide들은 결국 촉매수증기 가스화반응에서 가장 활성을 띠는 중간체로 알려져 있는 potassium hydroxide로 변환된다. 이와 유사하게, Suzuki 등[5]은 Na-Fe 혼합시스템에서 활성을 얻게 되는 주단계 반응은 금속 Na에 의한 Fe_3O_4 의 환원이라고 보고하였다. 따라서 현재로는 상기한 바와 같이 철염에 의한 알칼리염의 환원이 혼합촉매가 활성을 보이는 이유라고 할 수 있다. 다양한 혼합시스템에 대한 상세한 가스화반응 메커니즘은 더 연구가 이루어져야 할 것이다.

3-6. 촉매의 담지량 및 조성이 반응성에 미치는 영향

촉매로 ($K_2SO_4 + FeSO_4$)와 K_2CO_3 를 사용하였을 때 이들의 초기담지량이 가스화반응성에 미치는 영향을 Fig. 6에 보였다. 모든 char 시료의 경우에 담지량이 6 wt%까지는 담지량의 증가에 따라 active site가 급격히 증가하기 때문에 반응성 역시 증가한다. 그러나 담지량이 6 wt%를 초과한 이후에는 char의 표면이 촉매효과를 나타내는 active site로 포화되므로 반응성은 더 이상 나아지지 않았다. 다른 연구자들의 결과[5, 6, 8]와 마찬가지로 $700^\circ C$ 의 낮은 온도에서는 혼합촉매가 K_2CO_3

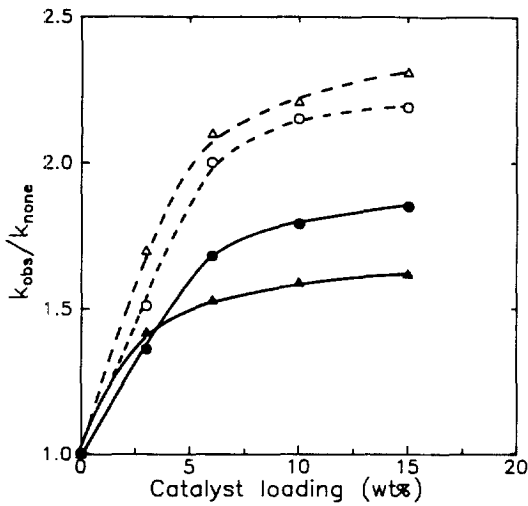


Fig. 6. Effect of the catalyst loading on the reactivity of chars impregnated with $K_2SO_4+FeSO_4$ (○, 700°C; ●, 800°C) and K_2CO_3 (△, 700°C; ▲, 800°C, weight ratio of the two salts = 1 : 1).

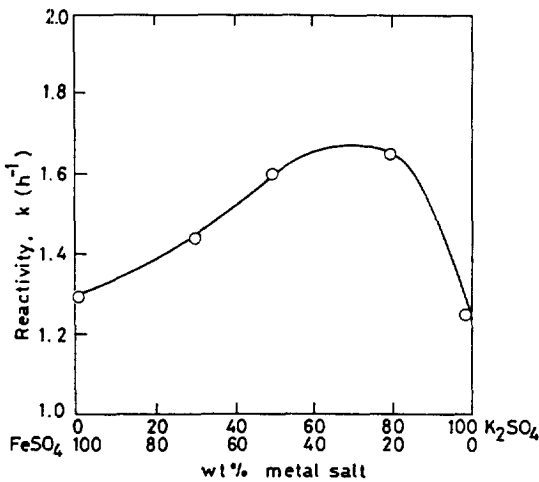


Fig. 7. Reactivity as a function of catalyst composition for $K_2SO_4+FeSO_4$ catalytic steam gasification of Usibelli char ($T=700^\circ C$, 3 wt% loading).

보다 나은 활성을 보이지 못하고 있으나 800°C의 반응 온도에서는 혼합촉매($K_2SO_4+FeSO_4$)는 담지량에 무관하게 K_2CO_3 를 능가하는 활성을 보인다.

혼합촉매 ($K_2SO_4+FeSO_4$)의 최적 조성을 도출하기 위해 조성을 여러 가지로 변화시켜 가스화반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 정리하였다. 혼합촉매의 조성에 무관하게 potassium sulphate를 촉매로한 가스화반응의 반응성은 iron sulphate를 첨가함으로써 증대

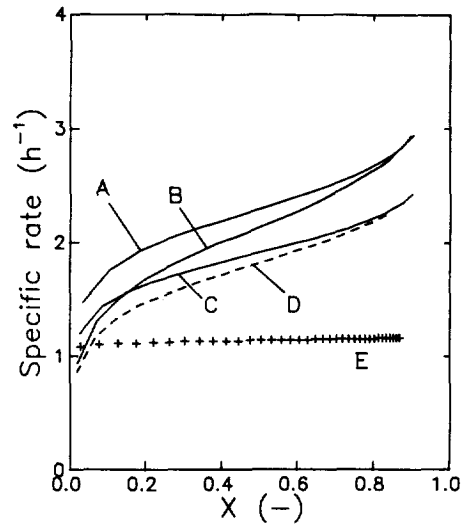


Fig. 8. Specific rate profiles for steam gasification of Jinchun char impregnated with: A, $Na_2CO_3+FeSO_4$; B, K_2CO_3 ; C, $K_2SO_4+FeSO_4$; D, raw char; E, acid-treated char (loading = 6 wt%, M/C = 0.05, $T=700^\circ C$, 101 kPa H_2O).

되었으며, 본 실험 범위 내에서 80 wt% K_2SO_4 와 20 wt% $FeSO_4$ 의 조성을 사용하여 반응성을 최대로 증대시킬 수 있었다.

3-7. Jinchun Char의 수증기 가스화반응에서 K-Fe와 Na-Fe의 촉매활성

Usibelli char의 가스화반응에서 활성을 보인 혼합촉매 K-Fe와 Na-Fe를 Jinchun char에 담지하여 얻은 가스화반응속도 곡선을 Fig. 8에 나타냈다. 비교를 위하여 순수한 char 및 산처리된 char(10 g 석탄을 18.5% HCl 1000 cc에서 2시간 처리)의 결과도 포함하였다. 촉매 ($K_2SO_4+FeSO_4$)는 K_2CO_3 에 비해 반응속도가 약간 떨어지는 반면 ($Na_2CO_3+FeSO_4$)는 전환율에 무관하게 K_2CO_3 보다 나은 반응속도를 나타냈다. Potassium을 갖는 혼합촉매가 Na를 갖는 혼합촉매보다 상대활성이 낮은 것은 Jinchun 탄의 회분성분 중 potassium과 반응하여 불용성 물질을 만들게 되는 SiO_2 및 Al_2O_3 가 각각 45, 33%로 비교적 많이 존재하기 때문일 것이다. 산처리에 의해 회분성분이 많이 제거된 char는 전환율에 따라 반응속도가 증가하지 못하고 거의 일정하다. 따라서 Jinchun char의 가스화반응은 회분 내의 고유금속성분(Fe_2O_3 10%, CaO 6%)에 의해 영향을 받는 것이 확실하다.

3-8. Na-Fe-Ca 혼합촉매에서 Ca-계 흡수제의 영향

McKee and Chatterji[32]는 sodium carbonate를 촉

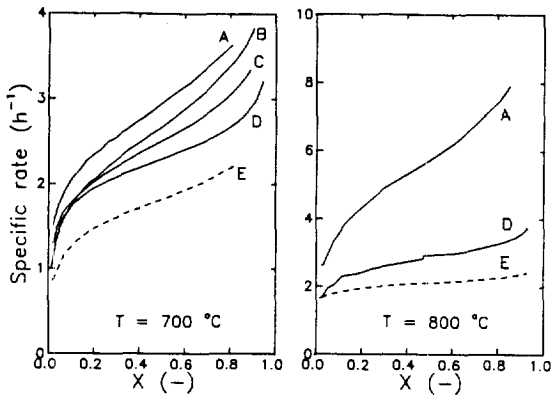
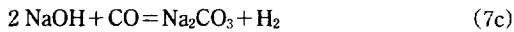
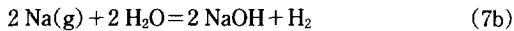
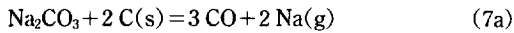
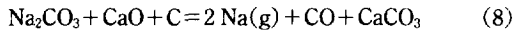


Fig. 9. Specific rate profiles for Na+Fe catalyzed gasification of Jinchun char with Ca-based sorbents(salts/char=0.06, sorbent/char=0.5, T=700°C, 101 kPa H₂O): A, CaCO₃; B, lime-B; C, lime-A; D, no sorbent; E, raw char.

매로한 탄소의 가스화반응기구를 조사한 결과 alkali vapor를 중간체로 하여 hydroxide를 생성하는 다음과 같은 cyclic mechanism을 제안하였다.



율속단계로 알려진 알칼리금속 vapor를 생성하는 반응 (7a)의 driving force는 반응계면에서의 CO와 Na(g)의 부분압에 크게 좌우된다고 보고되었으므로 반응계면에서의 CO 부분압을 변화시킨다면 반응의 driving force를 바꾸게 되어 결국 총괄반응속도에 영향을 미치게 될 것이다. 즉 CO acceptor(limestone 혹은 dolomite)가 존재할 경우 알칼리 vapor를 생성하는 반응은 다음 식으로 전개될 수 있으며, 이 경우 통상의 CO 부분압 범위에서는 limestone의 존재에 의해 Na(g)의 부분압은 증가한다[33].



즉 limestone을 첨가하면 총괄 평형상수에 미치는 CO의 효과를 감소시킬 수 있을 것이므로 sodium carbonate를 갖는 촉매시스템에 Ca-계 흡수제를 첨가할 경우 총괄 가스화반응속도의 증대를 기대할 수 있다.

Jinchun char의 가스화반응에서 활성을 보인 Na-Fe 혼합촉매를 세 가지의 Ca-계 흡수제를 첨가한 결과(Fig. 9) Na-Fe만을 사용한 경우보다 더욱 반응속도를 증대시킬 수 있었다. 여기서 첨가제의 효율은 CaCO₃>lime-

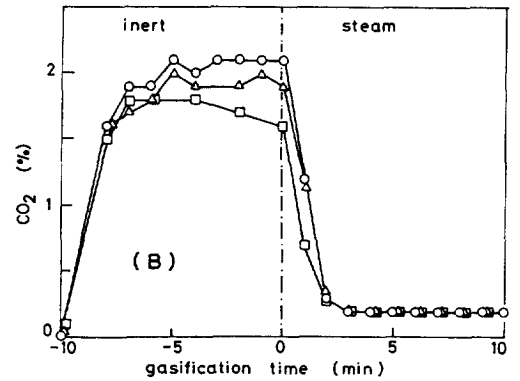
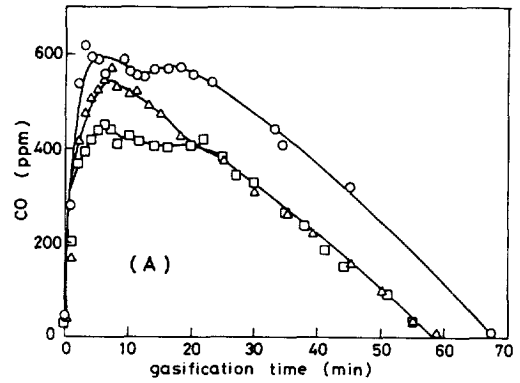


Fig. 10. CO (A) and CO₂ (B) concentrations in the exit gas stream with reaction time for Na+Fe+Ca catalyzed gasification of Jinchun char(conditions are same as Fig. 9): ○, CaCO₃; △, lime-B; □, lime-A.

B>lime-A의 순으로 나타났다. Fig. 10-A에는 첨가제를 사용한 Na-Fe-Ca 혼합촉매 가스화반응에서 반응시간에 따른 생성가스 중의 CO 농도 변화를 비교하였다. 반응계면에서의 CO부분압은 흡수제 첨가에 의해 영향을 받게 되지만 주된 생성가스 중의 하나인 배출가스 중의 CO의 농도는 총괄반응속도의 증가에 따라 증가할 것이다. Fig. 10-A의 데이터 역시 CaCO₃>lime-B>lime-A의 순으로 높은 CO 농도를 보여 시료의 열중량분석에 의해 얻은 Fig. 9의 데이터를 뒷받침해주고 있다.

식 (8)에서 알 수 있듯이 실제 CO 흡수제로 작용을 하는 물질은 흡수제들이 열분해, 즉 소성반응(CaCO₃=CaO+CO₂)을 거쳐 생성되는 CaO이다. 결국 흡수제들의 소성반응 특성은 가스화반응에서 흡수제의 효능에 영향을 미칠 것이다. Ca-계 흡수제의 소성반응속도에 영향을 주는 인자로는 그 중요도의 순으로 소성온도, 반응가스 조성, 시료량, 시료입자의 크기, 불순물(촉매) 함량 등이다[13]. 가스화반응이 시작되기 전의 질소가스

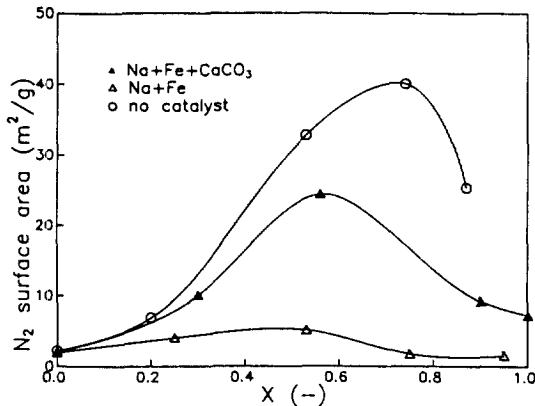


Fig. 11. Variations of surface area with conversion for Na+Fe and Na+Fe+Ca catalyzed steam gasification of Jinchun char(conditions are same as Fig. 9).

분위기하에서는 char 시료에 포함된 흡수제들이 소성되면서 CO₂ 가스를 생성하게 되므로 소성반응속도의 척도로서 배출가스 중의 CO₂ 농도를 측정하였다(Fig. 10-B). 시료용 CaCO₃는 limestone(0.3 mm)에 비해 훨씬 적은 입자크기(0.05 mm)를 갖고 있기 때문에 사용한 첨가제 중 가장 빠른 소성속도(CO₂ 농도)를 나타낸다. 한편, lime-B는 소성반응에서 촉매로 작용할 수 있는 불순물 Fe₂O₃를 lime-A보다 많이 갖고 있어 보다 빠른 소성반응속도를 보이고 있다. 결국 Na-Fe-Ca 혼합촉매 시스템에서 Ca-계 흡수제의 종류에 따른 효과는 흡수제 자신의 소성반응속도에 비례한다.

3-9. 촉매 및 첨가제에 의한 char 시료의 표면적

석탄 char에 촉매를 첨가하면 화학반응이 크게 증진되므로 그 만큼 가스상의 확산이 상대적으로 중요하게 되며 촉매 석탄 가스화반응에서 물리적 인자가 중요한 역할을 한다. 비촉매반응, Na-Fe 촉매반응, Na-Fe-Ca 촉매반응 각각의 경우에 전환율에 따른 시료의 표면적 변화를 측정하여 Fig. 11에 보였는데 타연구자들의 결과 [34-36]와 마찬가지로 각 시료의 표면적은 촉매의 유무에 무관하게 반응의 진행에 따라 최고값을 보였다. 반응초기에는 char 내의 탄소가 반응에 의해 소모되면서 막혀 있던 기공들이 열리기 때문에 시료의 표면적이 증가하게 되며, 반응이 더욱 진행되면 active site의 분산 및 활성이 감소하기 때문에 표면적은 감소한다고 할 수 있다.

Na-Fe 촉매가 관여하면 비촉매반응의 경우에 비해 표면적이 상당량 줄어드는데, 이는 NaCN을 촉매로 사

용했던 Alam과 DebRoy[37]와 같은 결과로서 pore plugging 때문이라 할 수 있다. 즉 반응조건에서 촉매가 용융되면서 급격히 기공의 안 쪽을 감싸기 때문에 표면적이 감소하는 것이다. Na-Fe 촉매시스템에 CaCO₃를 첨가하면 다시 표면적이 증가하는데, 이는 char 시료의 단위무게당 50 wt%를 차지하고 있는 첨가제 자체의 표면적 변화에 기인하는 것으로 나타났다. 즉, CaCO₃는 CaO로 소성됨과 동시에 CO₂를 배출하면서 계속 표면적이 증가하여 최고점을 보인 후 석탄의 전환율 60% 부근에서부터는 소성이 거의 완료됨과 동시에 소성의 역반응(recarbonation) 혹은 CaO의 sintering으로 인해 다시 표면적의 감소를 유발할 수 있다. 그러나 Na-Fe-Ca 혼합시스템 내에서 성분들 사이에 어떤 변화가 일어나는지를 알아보기 위하여 같은 중량으로 혼합한(graphite + Na₂CO₃ + CaCO₃) 모델시료에 대하여 XRD pattern을 조사한 결과 소성의 역반응은 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다.

4. 결 론

알칼리염, 철염, Ca-계 흡수제들로 이루어진 여러 가지 혼합물들을 촉매로 사용하여 석탄 흡수증기 가스화반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 철염을 부가함에 따라 알칼리염을 촉매로한 가스화반응속도는 향상되었으며, 두 가지 염의 혼합에 따른 효과는 철염 자체의 특성으로 인해 800°C에서 크게 나타났다. Usibelli char의 가스화반응에서 6 wt%(K₂SO₄ + FeSO₄)를 사용하여 K₂CO₃보다 나은 활성을 얻을 수 있었으며 K₂SO₄ : FeSO₄의 무게비가 4 : 1일 때 최대의 활성을 보였다. XRD 분석결과 철염은 알칼리염이 보다 활성을 띠는 상태로 변환되는 것을 가속시키는 것으로 나타났다.

(2) 준 무연탄인 Jinchun char의 가스화반응에서는(Na₂CO₃ + FeSO₄)가 활성을 나타냈다. Na-Fe-Ca 혼합물을 사용할 경우 Na-Fe 혼합물의 경우보다 반응속도를 더욱 향상시킬 수 있으며 Ca-계 첨가제의 종류에 따른 소성속도가 가스화반응속도를 좌우하였다. Grain model로부터 얻어진 하나의 kinetic parameter를 사용하여 여러 촉매의 활성을 간단히 비교하였다.

감 사

본 연구는 동력자원부의 대체에너지 기술개발 사업으로 이루어졌으며 그 동안의 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

A	: frequency factor [1/hr]
E	: apparent activation energy [kJ/mol]
k	: average rate for full conversion levels, reactivity [1/hr]
k_{add}	: calculated rate with mixed catalysts [1/hr]
k_{none}	: observed average rate without catalyst [1/hr]
k_{obs}	: observed average rate [1/hr]
k_0	: initial rate [1/hr]
$k_s(X)$: specific rate [1/hr]
m	: reaction order with respect to solid
t	: reaction time [hr]
$t_{0.5}$: time for conversion of 0.5 [hr]
W	: weight of char [kg]
W_0	: initial weight of char on dry base [kg]
W_{ash}	: weight of ash component at complete burn-off [kg]
X	: fractional conversion of solid

그리스 문자

α	: parameters defined in eq. (3)
β	: parameters defined in eq. (3)
τ	: ($=t/t_{0.5}$) normalized time

참고문헌

- McKee, D. W.: *Fuel*, **62**, 170(1983).
- Nahas, N. C.: *Fuel*, **62**, 239(1983).
- Leonhardt, P., Sulimma, A., van Heek, K. H. and Jüntgen, H.: *Fuel*, **62**, 200(1983).
- Hüttinger, K. J.: *Erdöl und Kohle*, **41**(9), 376(1988).
- Suzuki, T., Mishima, M., Takahashi, T. and Watanabe, Y.: *Fuel*, **64**, 661(1985).
- Adler, J., Hüttinger, K. J. and Minges, R.: *Fuel*, **63**, 1397(1984).
- McKee, D. W., Spiro, C. L., Kosky, P. G. and Lamby, E.: *Fuel*, **64**, 805(1985).
- Lang, R. T.: *Fuel*, **65**, 1324(1986).
- Kwon, T. W., Kim, J. R., Kim, S. D. and Park, W. H.: *Fuel*, **68**, 416(1989).
- Köpsel, R. and Zabawski, H.: *Fuel*, **69**, 282(1990).
- Haga, T., Nogi, K., Amaya, M. and Nishiyama, Y.: *Applied Catalysis*, **67**, 189(1991).
- Toda, Y.: *Fuel*, **52**, 99(1973).
- Kang, S. K.: Ph. D. Dissertation, KAIST, Taejon, Korea(1992).
- Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C.: *Int. Chem. Eng.*, **25**, 160(1985).
- Kwon, T. W., Kim, S. D. and Fung, D. P. C.: *Fuel*, **67**, 530(1988).
- Schmal, M., Monteiro, J. L. F. and Castellan, J. L.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 256(1982).
- Spiro, C. L., McKee, D. W., Kosky, P. G. and Lamby, E. J.: *Fuel*, **62**, 180(1983).
- Haga, T. and Nishiyama, Y.: *Ind. Eng. Chem. Research*, **28**, 724(1989).
- Hüttinger, K. J.: *Fuel*, **62**, 166(1983).
- Huhn, F., Klein, J. and Jüntgen, H.: *Fuel*, **62**, 196(1983).
- Kapteijn, F., Peer, O. and Moulijn, J. A.: *Fuel*, **65**, 1371(1986).
- Chin, G., Liu, G. and Dong, Q.: *Fuel*, **66**, 859(1987).
- Takarada, T., Nabatame, T., Ohtsuka, Y. and Tomita, A.: *Ind. Eng. Chem. Research*, **28**, 505(1989).
- Gorrini, B. C., Radovic, L. R. and Grodon, A. L.: *Fuel*, **69**, 789(1990).
- Rizeq, R. G. and Shadman, F.: *Chem. Eng. Comm.*, **81**, 83(1989).
- Ishida, M. and Wen, C. Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1031(1971).
- Audley, G. J.: *Fuel*, **66**, 1635(1987).
- Sha, X. Z., Kyotani, T. and Tomita, A.: *Fuel*, **69**, 1564(1990).
- Raghunathan, K. and Yang, R. Y. K.: *Ind. Eng. Chem. Research*, **28**, 518(1989).
- Baker, R. T. K., Chludzinski, J. H. and Sherwood, R. D.: *Carbon*, **23**, 245(1985).
- Hüttinger, K. J. and Minges, R.: *Fuel*, **64**, 364(1985).
- McKee, D. W. and Chatterji, D.: *Carbon*, **16**, 53(1978).
- Woodcock, K. E.: "Advances in Coal Conversion Technology-Catalytic Gasification" in "Advances Coal Utilization Technology, Symp. PAP.", p. 179-204(1979).
- Dutta, S., Wen, C. Y. and Belt, R. J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 20(1977).
- Fauteax, D. and Chornet, E.: *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 378(1984).
- Agawal, A. K. and Sears, J. T.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 364(1980).
- Alam, M. and DebRoy, T.: *Carbon*, **25**, 279(1987).
- Hüttinger, K. J. and Minges, R.: *Fuel*, **64**, 491(1985).