

總 說

REVIEW

## 석탄가스화 반응기구 및 반응기의 해석

梁 承 萬 · 朴 元 勳

한국과학기술연구소

## A Review of the Reaction Mechanism and Reactor Characteristics in Coal Gasification Processes

Seung-Man Yang and Won-Hoon Park

*Department of Chemical Engineering*

*Korea Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea*

### 요 약

대체 에너지원으로서 가장 구체적인 실용성을 지닌 석탄의 가스화 공정에 관한 연구 개발 현황을 소개하여 에너지 수입국인 한국에서의 석탄에너지 활용연구를 위한 참고 자료를 마련하고자 한다. 본고에서는 열분해, 간접 및 직접 수소첨가와 촉매가스화 반응으로 분류되는 일차가스화 반응과 수성가스 전이 및 매탄화의 이차처리 반응의 물리 및 화학적 기구 해석을 다루었으며, 이동층, 유동층, 기류층, 용융조등의 대표적인 가스화 반응기의 특성과 연구 개발 현황을 소개한다.

### Abstract

The coal energy is presently one of the most promising alternative energy resources, and R & D activities on its gasification are reviewed to provide a stimulant for similar efforts in energy importing Korea. This review of available fundamental information focuses on analyzing the mechanism of the complex chemical and physical phenomena of the various primary gasification processes—thermal decomposition, direct and indirect hydrogasification, and catalytic gasification—and of the down stream processing including water gas shift conversion and methanation. The state of the art for typical gasifiers—moving bed, fluidized bed, entrained bed, and molten bath—is also extensively reviewed.

## I. 서론

인류문명의 발달에 따른 편의성이 높은 에너지의 수요증가와 석유, 천연가스 등 기존 에너지원의 고갈은 대체에너지 개발의 중요성을 더해주고 있다. 특히 1973년 석유파동 이후 석유 자원에만 편중된 에너지의존도를 경감하기 위한 노력은 에너지 소비절약과 에너지원의 개발, 정제 및 전환을 통한 에너지원의 다변화 연구에 집중되어 왔다.

부존자원이 부족한 우리의 실정을 고려해 볼 때 에너지원의 다변화는 장래의 안정된 에너지공급을 위한 시급한 과제이다. 최근에 진행중인 연구개발은 핵융합발전, 고속증식로 등 원자력 이용과 태양열, 지열, 풍력, 조력 및 수소의 이용 등이 있으나 안정성과 경제성 등 미해결의 문제점이 많은 실정이며, 이러한 혁신적인 에너지원이 개발·보급이 되기까지 상당될 가장 구체적이며 효과적인 에너지원으로 석탄 에너지의 활용방안이 강구되고 있다.

장래의 석탄을 직접 연소시키는 방법은 사용상의 불편 뿐만 아니라 심각한 대기 오염을 유발하므로 최근의 석탄개발기술의 동향은 탈황공정 개발과 병행하여 편의성이 높은 에너지로의 변환공정을 통한 석탄자원 이용 효율의 극대화에 역점을 두고 있다. Fig 1은 가스화 액화 및 직접연소 등의 석탄 에너지 변환 공정연구의 화학공학적 해석을 모델화 한 것이다."

석탄에너지 변환공정은 고도의 기술과 자본을 요하므로 이러한 여건을 고루 갖춘 미국이 이 분야의 연구개발을 주도하고 있다. 고 옥탄가(약 130)를 갖는 두 공해 연료인 천연가스의 고갈과 가스수요의 급격한 증가에 대처하고 방대한 파이프라인의 활용을 목적으로 대체천연가스(SNG, Substitute or Synthetic Natural Gas)를 얻기 위한 고열량 가스화 공정(High B.T.U. Gasification)과 석유 의존도를 경감하기 위한 대체 산업용 연료의 개발을 목적으로한 저열량 가스화 공정(Low B.T.U. Gasification)개발은 선결되

어야 할 과제로 가장 활발한 연구 대상이 되고 있다.

현재 우리정부에서도 석유가의 앙등 및 물량 확보가 날로 어려워지고 있어 에너지원의 다변화를 모색하고 있다. 그 일환으로 해외 석탄자원의 개발, 도입을 서두르고 있으며, KIST를 중심으로 석탄에너지 활용 및 변환공정에 관한 연구가 진행 중이다. 본고에서는 석탄의 변환공정중 우선 석탄가스화 반응기구 및 반응기의 해석에 관한 연구현황과 최근의 연구동향 및 앞으로의 기술개발방향 등을 소개 함으로써 국내의 석탄에너지 연구 진전에 도움이 되었으면 한다.

## II. 석탄의 가스화

### 1. 가스화 반응

석탄은 그 구조가 매우 복잡한 탄화수소 화합물로서 수소와 탄소의 원자 비가 0.6~1 정도이며, Table 1에서와 같이 가스화의 최종생성물을 메탄으로 볼때 그 비는 4로 증가된다.

가스화는 석탄에 수소를 첨가하는 공정(Total Gasification)과, 석탄속에 포함된 수소성분비가 높은 휘발분(Volatile Matter)만을 가스화, 분리하는 공정(열분해, Pyrolysis)으로 나뉘지며 Total Gasification 공정중에 항상 열분해반응이 수반된다.

Total Gasification은 수소첨가 방법에 따라

(1) Indirect Hydrogenation(교전적인 의미의 가스화)

(2) Direct Hydrogenation(Hydrogasification)

(3) Catalytic Hydrogenation(Catalytic Gasification)로 분류된다.

가스화 반응의 생성가스 성분은 메탄, 수소, 일산화 탄소, 이산화 탄소, 이산화 탄소( $CS_2$ ), 암모니아, Carbon Oxysulfide(COS), 유화 수소와 미량의 페놀류, 타르, Heavy Oil, light Oil과 미세한 회분 및 석탄 입자를 포함한다. 이들 일차생성가스(Raw Gases)는 이차 처리공정(Down-Stream Processing)을 거쳐 최종 생성물로 얻어진다.

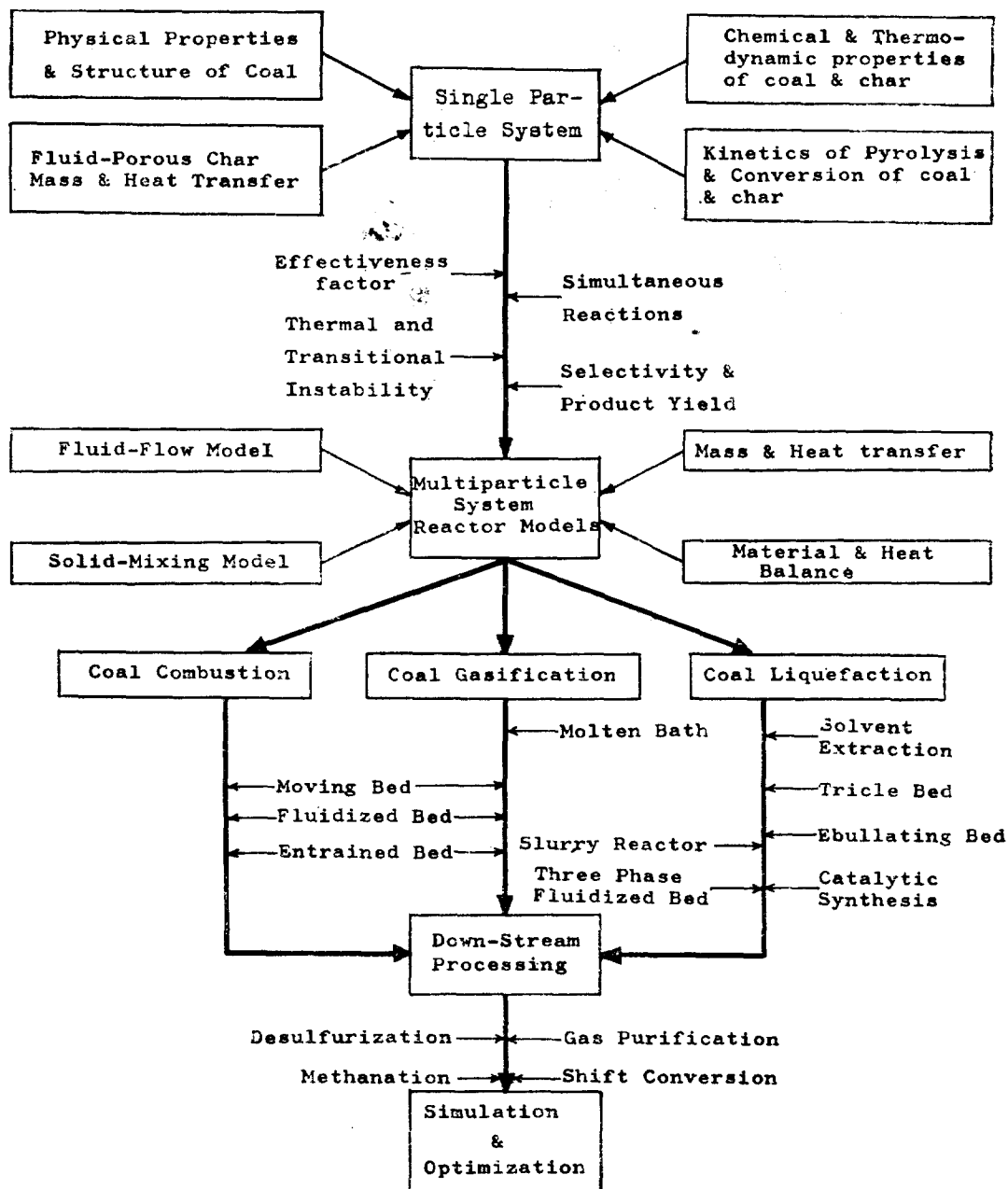


Fig. 1. Coal Conversion Reaction Engineering

Table 1. Hydrogen to Carbon Ratio and Caloric Value of Selected Fossil and Process-Derived Fuels

| Fuel type                                       | H/C, atomic <sup>a</sup> | Gross heating value, kcal/g <sup>+</sup> |
|---|--------------------------|--|
| Gaseous   |                          |  |
| High-B.T.U.: methane                            | 4.0                      | 13.3                                     |
| natural gas                                     | 3.5-4.0                  | 11.7-11.9                                |
| Intermediate-B.T.U.:                            |                          |  |
| hydrogen  | ∞                        | 33.9                                     |
| coke oven gas                                   | 4.9                      | 9.6                                      |
| water gas(H <sub>2</sub> -CO)                   | 2.0                      | 4.3                                      |
| Low-B.T.U.:                                     |                          |  |
| Producer gas                                    | 1.2                      | 1.2                                      |
| (N <sub>2</sub> -diluted: from bituminous coal) |                          |  |
| Liquid  |                          |  |
| Methanol  | 4.0                      | 5.3                                      |
| Gasoline  | 2.0-2.2                  | 11.2-11.4                                |
| No. 2 fuel oil                                  | 1.7-1.9                  | 10.7-11.0                                |
| No. 6 fuel oil                                  | 1.3-1.6                  | 10.0-10.5                                |
| Crude shale oil                                 | 1.6                      | 10.3-10.4                                |
| Bitumen(Athabasca tar sands)                    | 1.4-1.5                  | 9.8-10                                   |
| Solid   |                          |  |
| Kerogen(Green River oil shale)                  | 1.5                      | 10                                       |
| Lignite   | 0.8                      | 3.9-5.4                                  |
| Subbituminous coal                              | 0.8                      | 5.5                                      |
| Bituminous coal                                 | 0.5-0.9                  | 6.7-8.8                                  |
| Anthracite                                      | 0.3                      | 8.4                                      |
| Low-temperature coke                            | 0.4                      | 8.2                                      |
| High-temperature coke                           | 0.06                     | 8.0                                      |

<sup>a</sup>Mineral-matter-free C and total organic H(that is, including H bound with O.S., and N).

<sup>+</sup>Coals-moist, mineral-matter-free; cokes-dry, ash-free; 1 kcal/g=1800 Btu/lb.

최종 생성 가스의 특성은 주로 발열량으로 나타내며,

- (1) 가스화제(수증기, 산소, 공기, 수소 등)
- (2) 원료탄의 형상 및 공급방법
- (3) 열의 공급 방법

- (4) 반응 조건(압력 및 온도)
  - (5) 이차 처리 공정(Down-Stream Processing)
  - (6) 반응기의 형태(Reactor Configuration) 및 회분 제거 방법
- 등에 영향을 받는다. <sup>3), 4)</sup>

Table 2. Characteristics of Gases from Coal

|  | Low Btu gas | Medium Btu gas | SNG or natural gas |
|--|-------------|----------------|--------------------|
| Composition (at 60° F saturated)   |             |                |                    |
| CO   | 18.9        | 54.6           | —                  |
| CO <sub>2</sub>  | 9.8         | 6.8            | 0.8                |
| H <sub>2</sub>   | 12.8        | 34.1           | —                  |
| N <sub>2</sub>   | 50.5        | 1.0            | 3.2                |
| CH <sub>4</sub>  | 4.5         | —              | 96.0               |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | —           | —              | —                  |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | —           | —              | —                  |
| O <sub>2</sub>   | —           | —              | —                  |
| H <sub>2</sub> O   | 3.5         | 3.5            | —                  |
| Heating value, Btu/scf   |             |                |                    |
| Gross  | 153         | 296            | 970                |
| Net  | 142         | 279            | 873                |
| Stoichiometric air (8)° F and saturated) for combustion, SCF air /SCF fuel gas | 1.218       | 2.165          | 9.366              |
| Adiabatic flame temperature, °F  | 2304        | 3767           | 3279               |
| Volumes, 15% excess air SCF/MM Btu input of net heating value                  |             |                |                    |
| Fuel gas   | 7043        | 3584           | 1145               |
| Air  | 9860        | 8900           | 2340               |
| Flue gas   | 15790       | 10900          | 13480              |

이상에서 언급한 가스화 공정의 유통도를 Fig. 2에 나타내었으며, Table 2에 생성가스의 발열량에 따른 분류와 일반적인 특성이 수록되어 있다. <sup>5)</sup>

## 2. 가스화 공정의 특성

### 2-1 석탄의 열분해(Devolatilization)

석탄은 고대에 퇴적된 유기물이 지압과 지열

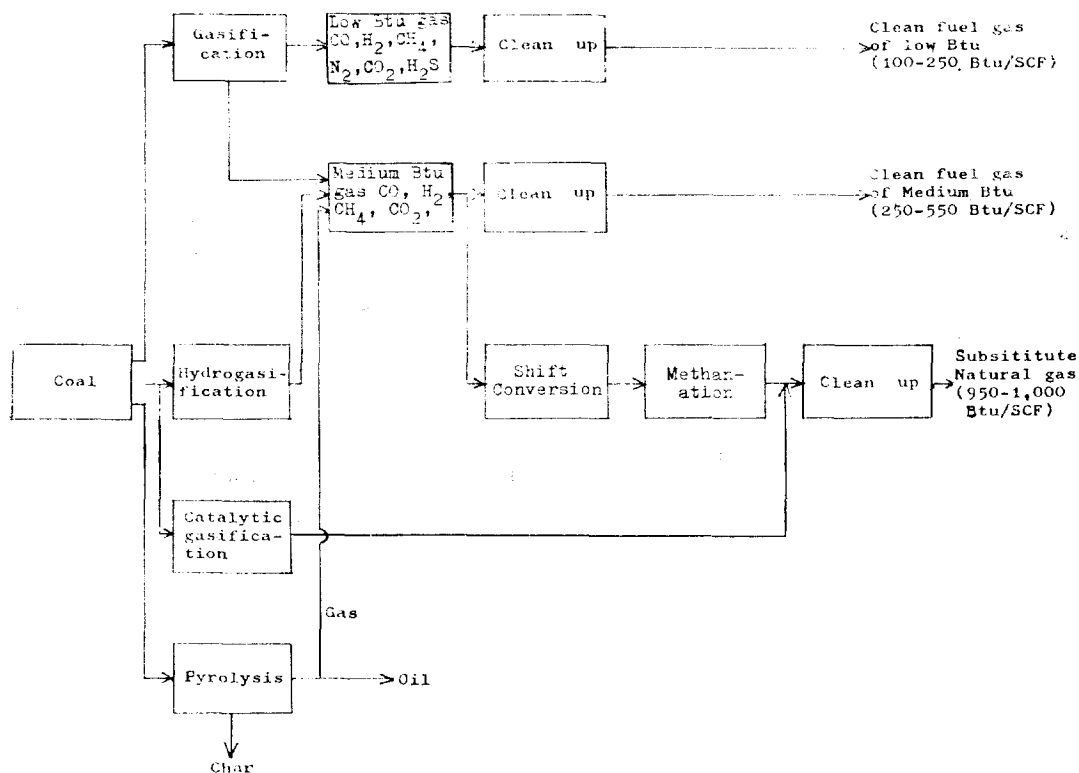


Fig. 2. Flow Sheet of Coal Gasification Processes

을 받으며, 수소 성분비가 높은 휘발분(Hydrogen Rich Volatile Matter)이 분해되고 남은 탄소가 주 성분인 고체(Carbon Residue)이다. 이러한 분해과정을 탄화(Carbonization)라 하며, 탄화도(Rank)에 따라 갈탄(lignite), 아역청탄(Subbituminous), 역청탄(Bituminous), 무연탄(Anthracite)으로 분류되며 발열량 등 특성의 차이가 있다(Table 3 참고).<sup>6)</sup>

석탄의 탄화는 인위적으로 가열해 줌으로써 급격히 일어나게 할 수 있으며, 이를 열분해(Pyrolysis)라 한다. 그 특성은 석탄의 종류, 입자크기, 가열속도, 반응온도와 압력 및 열분해가스(Inert, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Air 등)에 영향을 받는다. 열분해 공정에 쓰이는 석탄은 비교적 휘발분이 많이 포함되어 있고 반응성도 좋은 아역청탄과 갈탄이 주로 쓰이고 있으며, 무연탄은 거의 사용되지 않고 있다.<sup>2)</sup>

석탄을 가열하여 적정온도(Pyrolysis Temperature)를 넘으면, 열분해 반응이 일어나며, 이의 해석을 위하여 다음과 같은 모델이 설정되었다.

(1) Simple, Single-Step Unidirectional Decomposition

석탄 → Residue(Char or Coke) + Volatiles

(2) Series Decomposition<sup>7)</sup>

Coal → Metaplast → Semi-Coke + Primary Volatiles  
Coke + Secondary Gas

(3) Two Competing Unidirectional Decomposition<sup>8)</sup>

Coal  $\begin{cases} 1 \rightarrow \text{Residue}_1 + \text{Volatiles}_1 \\ 2 \rightarrow \text{Residue}_2 + \text{Volatiles}_2 \end{cases}$

Table 3. Classification of Coals by Rank and Characteristics

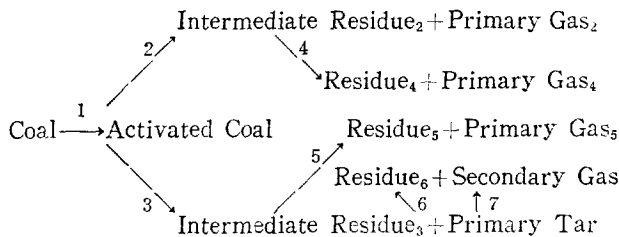
| Class*             | Group                              | Fixed carbon limits, % (MAF basis) |           | Volatile matter limits, % (MAF basis) |                    | Calorific value limits, Btu/lb (Ash-free basis) |           | The Temperatures at which the gasification rate approaches zero |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------|---------------------------------------|--------------------|---|-----------|---|
|                    |                                    | Equal or greater than              | Less than | Greater than                          | Equal or less than | Equal or greater than                           | Less than |   |
| I. Anthracitic     | 1. Meta-anthracite                 | 98                                 | —         | —                                     | 2                  | —   | —         | —   |
|                    | 2. Anthracite                      | 92                                 | 98        | 2                                     | 8                  | —   | —         | —   |
|                    | 3. Semianthracite                  | 86                                 | 92        | 8                                     | 14                 | —   | —         | 1410° F   |
| II. Bituminous***  | 1. Low volatile bituminous coal    | 78                                 | 86        | 14                                    | 22                 | —   | —         | —   |
|                    | 2. Medium volatile bituminous coal | 69                                 | 78        | 22                                    | 31                 | —   | —         | —   |
|                    | 3. High volatile A bituminous coal | —                                  | 69        | 31                                    | —                  | 14,000**  | —         | —   |
|                    | 4. High volatile B bituminous coal | —                                  | —         | —                                     | —                  | 13,000**  | 14,000    | —   |
|                    | 5. High volatile C bituminous coal | —                                  | —         | —                                     | —                  | 11,500  | 13,000    | —   |
| III. Subbituminous | 1. Subbituminous A coal            | —                                  | —         | —                                     | —                  | 10,500  | 11,500    | —   |
|                    | 2. Subbituminous B coal            | —                                  | —         | —                                     | —                  | 9,500   | 10,500    | 1320° F   |
|                    | 3. Subbituminous C coal            | —                                  | —         | —                                     | —                  | 8,300   | 9,500     | —   |
| IV. Lignitic       | 1. Lignite A                       | —                                  | —         | —                                     | —                  | 6,300   | 8,300     | —   |
|                    | 2. Lignite B                       | —                                  | —         | —                                     | —                  | —   | 6,300     | 1140° F   |

\*All of these coals either contain less than 48% dry, ash-free fixed carbon or have more than 15,500 moist, ash-free Btu/lb. If agglomerating, classify in low-volatile group on the bituminous class.

\*\*Coals having 69% or more fixed carbon on the MAF basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.

\*\*\*Commonly agglomerating

#### (4) Multi-Step Series-Competing Model<sup>39</sup>



#### (가) Kinetics and Mechanism

석탄의 열분해 반응에 관한 연구는 주로 반응 속도, 생성물의 조성분포, 수율(Total Yield) 등을 예측하기 위한 반응 기구 해석이었다. 특히 열분해는 반응구조가 상당히 복잡하고 생성물이

타르를 비롯한 액상의 중질 탄화수소를 포함하므로 생성물의 조성과 수율을 예측하기는 상당히 어려운 실정이며 반응속도를 규명하기 위한 연구가 주를 이루고 있다.

열분해 반응속도는 석탄에 포함되어 있는 휘

발분의 양에 비례한다는 개념을 도입하여 Badzioch 와 Hawksley<sup>10)</sup>, Anthony 와 Howard<sup>2),11)</sup> 및 Wen<sup>12)</sup> 등에 의하여 다음과 같은 식으로 제안되었다.

$$\frac{dV}{dt} = k(V^* - V) \quad (1)$$

여기서  $k$ 는 Arrhenius의 반응속도정수로서 다음과 같이 정의된다

$$k = k_0 \exp(-E/R_g T) \quad (2)$$

Badzioch 와 Hawksley<sup>10)</sup> 및 Wen<sup>12)</sup> 등은 열분해 반응을 Simple Single-Step Decomposition(Model (1))으로 보아 활성화 에너지,  $E$ ,를 상수로 취급하였으며, Anthony 와 Howard<sup>2),11)</sup>는 Complex Reaction Schemes으로 해석하여 활성화 에너지,  $E$ ,에 Gaussian 분포함수,  $f(E)$ ,를 도입하여 다음과 같이 정의 하였다.

Table. 4. Correlations for Pyrolysis of Coal/Char

| Author and Year                                  | Heating Rate   | Temperature Range and Pressure                                 | Total Volatile Yield or Rate   |
|--|--|--|--|
| Gregory and Littlejohn <sup>13)</sup> (1965)     | Slow, Intermediate   | 500-1,100°C<br>Atmospheric(N <sub>2</sub> )                    | $V = VM - R - W$<br>$R = 10^4$ , $A = 11.47 - 3.961 \log_{10} T + 0.05 VM$<br>$W = 0.20(VM - 10.9)$  |
| Howard and Essenhight <sup>14)</sup> (1967)      | Rapid  | 200-1,550°C<br>Atmospheric(Air)                                | $\frac{dV}{dT} = k_0 \exp(-E/R_g T) (V_0 - V)$   |
| Juntgen et al. <sup>15)</sup><br>(1968)          | Slow, Intermediate   | up to 1,000°C  | $\frac{dV}{dT} = \frac{k_0 V_0}{m} \cdot \exp\left\{-E/R_g T - \frac{k_0 R_g T^2}{mE} \exp\left(\frac{-E}{R_g T}\right)\right\}$ , $m = \frac{dT}{dt}$   |
| Badzioch and Hawksley <sup>10)</sup> (1970)      | Rapid<br>(5,000-25,000°C/sec)                                  | up to 1,000°C<br>Atmospheric(N <sub>2</sub> )                  | $\frac{dV}{dt} = k_0 \exp(-E/R_g T) (V^* - V)$<br>$V^* = VM(1 - VM_c) Q$   |
| Wen et al. <sup>12)</sup> (1974)                 | Slow, Intermediate or Rapid                                    | 550-1,500°C<br>Atmospheric(N <sub>2</sub> )                    | $\frac{dX}{dt} = k_0 \exp(-E/R_g T) (f - X)$   |
| Anthony and Howard <sup>2),11)</sup> (1976)      | Slow, Intermediate or Rapid                                    | up to 1,000°C<br>0.001 to 100 atm.<br>(He and H <sub>2</sub> ) | $V = V^* \left\{1 - \int_0^t \exp\left(-\int_0^t k dt\right) f(E) dE\right\}$<br>$k = k_0 \exp(-E/R_g T)$<br>$V^* = V_{nr}^* + V_r^{**} \{1 + K_1/(K_c/p + K_2 P_{H_2})\}^{-1} + K_3 P_{H_2}$<br>$f(E) = \{\sigma(2\pi)^{1/2}\}^{-1} \cdot \exp\{-(E - E_0)^2/2\sigma^2\}$ |
| Russel, Saville and Greene <sup>16)</sup> (1979) | Slow, Intermediate or Rapid (as short as 10 <sup>-1</sup> sec) | up to 1,100°C<br>up to 70 Atm.(H <sub>2</sub> )                | $\frac{dV}{dT} = \frac{4\pi}{3} a^3 k C \xi$<br>$\xi = 1 - \frac{k_1 P_0}{k C R_g T} x_{v*}^c \lambda^3$<br>$k = \begin{cases} k_0 \exp(-E/R_g T) - \text{Single Reaction Model} \\ k_0 \int_0^\infty f(E) \exp(-E/R_g T) dE - \text{Multiple Reaction Model} \end{cases}$ |
| Moseley and Paterson <sup>17)</sup> (1965)       | rapid  | up to 1,000°C<br>up to 100 Atm(H <sub>2</sub> )                | $V = \frac{k_2 C_0^*}{k_3 R_g T} P_{X_{H_2}} (1 - e^{-k_3 t})$   |

$$dV^* = V^* f(E) dE \quad (3)$$

여기서  $f(E)$ 는 평균이  $E_0$ , 표준편차  $\sigma$ 인 Gaussian 분포함수이다.

Table 4에는 석탄의 열분해 반응 속도에 관한 주된 연구결과가 수록되어 있다.

그 밖에도 많은 실험실적 연구가 진행 되었으며 그 내용을 간단히 요약하면 다음과 같다.

#### (나) 실험실적 연구의 고찰

##### (1) 압력의 영향<sup>11), 18)</sup>

열분해 반응기의 내부 압력이 증가 하면 기체의 수율은 증가하나 액상의 탄화수소 생성량이 감소하여 전체수율이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 열분해반응 가스중 수소가 포함되어 있는 경우 수소 가스의 분압이 증가하면 기체 및 액체의 수율이 상당히 증가하며 메탄과 벤젠같은 화합물의 생성량이 증가한다. Fig. 3에는 Anthony and Howard<sup>21)</sup>의 모델에 의한 압력의 효과가 실험자료와 비교, 도시 되어 있다.

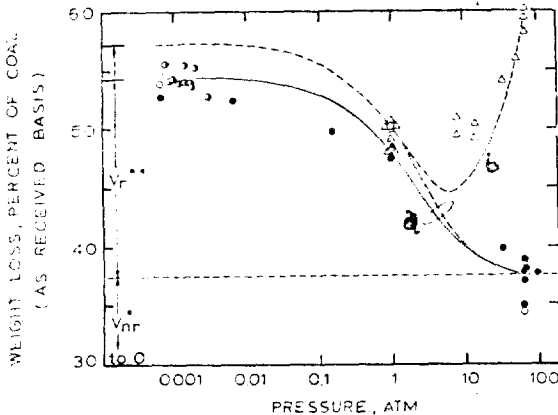


Fig. 3. Effect of pressure on weight loss from Pittsburgh Seam bituminous coal heated in hydrogen and helium atmospheres [Anthony et al. (1976), Ireland Mine coal, final(holding) temperature, 1000°C; residence time, 5 to 20 s; mean particle diameter, 70  $\mu$ m; (○) helium, nominal heating rate=10,000°C/s; (○) helium, nominal heating rate=3,000°C/s; (○) helium, nominal heating rate=650°C/s; (△) hydrogen, nominal heating rate=750°C/s]

Curves: (a)  $V^* = V_{nr}^* + V_r^* \{1 + K_1/K_c/p\}^{-1}$   
 (b)  $V^* = V_{nr}^* + V_r^* \{1 + K_1/(K_c/p + K_2 P_{H_2})\}^{-1} + K_3 P_{H_2}$

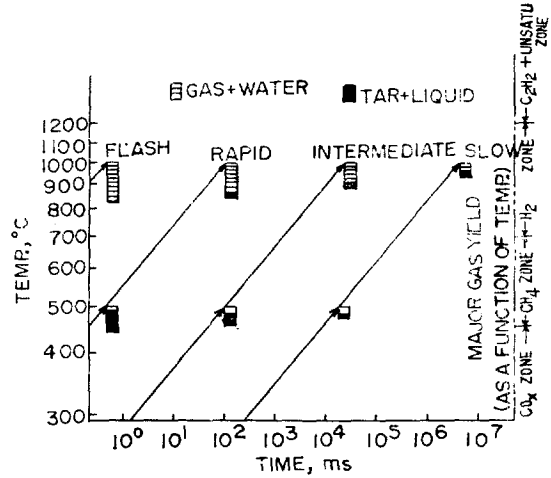


Fig. 4. Relative Yield and Product distributions of Pyrolysis in inert atmosphere as functions of temperature, time, and heating rate

##### (2) 온도의 효과<sup>11)</sup>

질소, 헬륨 등 반응성이 없는 기체를 이용하는 경우 주어진 온도까지 급격한 가열을 할수록 전체 수율은 증가하는 것으로 알려져 있다. Fig. 4는 가열속도와 온도에 따른 열분해 생성물의 분포 및 상대적인 수율변화를 보여주고 있다.

수소가스를 이용한 Hydropyrolysis의 경우가 열속도가 650°C/sec 이하인 경우 생성된 휘발분이 repolymerization에 의하여 분자량이 큰 중질 탄화수소로 전환 되므로 그 이상의 가열속도를 유지하는 것이 메탄과 벤젠의 수율을 높이는 데 효과적이다.

##### (3) 고체와 기체의 체류시간의 영향<sup>11), 19)</sup>

석탄의 체류시간이 짧으면 석탄에 포함된 중질탄화수소가 휘발하지 않으며 전체 수율이 떨어진다. 석탄과 기체의 체류시간이 길수록 휘발된 중질 탄화수소가 수소 첨가에 의해 분해되므로 메탄 등 경질 탄화수소의 수율이 증가한다.

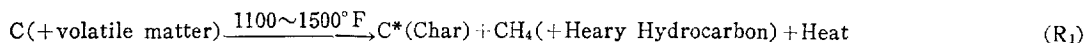
#### 2-2 간접 수소 첨가 공정(Indirect Hydrogenation)

이 공정은 독일의 Lurgi사에서 개발한 고



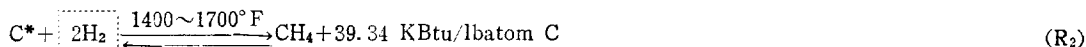
Table 5. Chemical Reactions of Coal-Steam-Oxygen Gasification

## ○ 열분해 (Pyrolysis)

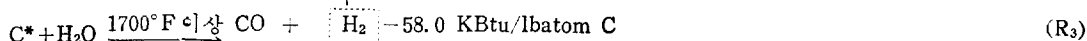


## ○ 가스화 (Gasification)

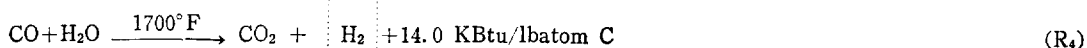
## Hydrogasification



## Steam gasification!



## Water gas shift conversion



## ○ 연소반응 (Combustion)



전적인 가스화 공정으로 가스화제로 수증기와 산소를 사용하여 간접적인 수소 첨가 반응을 일으켜 석탄을 가스화한다. 이 공정에서 일어나는 화학반응은 크게 열분해, 가스화, 연소반응으로 나눌 수 있으며 Table 5에 각각의 반응식을 수록하였다.

반응기 내에 장입된 석탄은 먼저 높은 온도 ( $1100 \sim 1500^\circ \text{F}$ )에서 열분해 하여 메탄을 비롯한 탄화수소 화합물을 휘발하고 반응성이 높은 Char (Activated carbon residue)로 된다. Char의 일부는 가스화 반응에 의하여 메탄, 일산화탄소, 수소 등으로 변환되며 나머지는 산소와 반응하여 가스화에 필요한 열을 공급한다.

가스화에 필요한 열은 주로 반응( $R_3$ ) 때문이며, 반응열을 산소와 Char의 일부 연소에 의해 공급을 하는 경우에는 석탄의 변환율이 감소되며, 중 및 고열량 가스화의 경우에는 산소 플랜트의 건설 및 운전비가 별도로 요구된다. 이런 점을 감안하여 다른 방법으로 반응열을 공급하기 위한 연구개발이 진행 중이며 그 현황은 Table 6.과 같다.

다음은 앞의 Table 5.에서 열거한 반응의 특

Table 6. Developing Processes to Supply Heat of Gasification Reaction

| Processes                        | Heat Carrier                |
|----------------------------------|-----------------------------|
| CO <sub>2</sub> Acceptor Process | Hot dolomite(CaO·MgO)       |
| Exxon, Lurgi-Ruhrgas             | Hot char                    |
| Union Carbide/Battelle           | Agglomerate ash             |
| Electric Arc, Electrofluid       | Electrothermal heat         |
| Cogas                            | Ceramic ball/Pelletised ash |
| Stone & Webster/General Atomic   | Nuclear heat                |

성을 요약 하였다.

## (가) Char의 연소변화 속도

반응기에 장입된 석탄은 앞에서 설명한 열분해를 거쳐 반응성이 높은 Char로 되며 그 중 일부가 연소되어 반응열을 공급한다. Char와 산소의 반응 기구(Reaction Mechanism)를 해석하기 위한 많은 연구가 진행되었으며 반응계를 Volumetric Reaction System 또는 Surface Reaction System으로 보아 반응속도를 결정할 수 있다. Volumetric Reaction Model의 경우에

는 기체 반응물이 입자의 기공 속을 확산 침투하고, 반응이 진행됨에 따라, 기공성의 Char 주위에 회분층(Ash Layer)이 형성되며, 반응구간(Reacting Zone)은 점차 축소된다.

Surface Reaction Model의 경우 기체 반응물이 Char의 내부로 침투되지 않으며, 미반응한 고체(Shrinking Core of Unreacted Solid)의 표면에서 반응이 일어난다. 일반적으로 Surface Reaction은 Char의 연소와 같이 화학반응속도가 매우 빠른 경우에 주로 일어나며, 산소의 확산속도가 유효속단계이다. Volumetric Reaction은 Char와 CO<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O의 가스화와 같이 반응속도가 느린 경우이며 유효속 단계(Rate Controlling Step)는 화학반응속도가 된다.

실제로 Char의 연소반응에서 유효속단계는 반응온도, 입자크기 및 Char의 비표면적(Specific Surface Area) 등에 따라 다르며 Volumetric Reaction과 Surface Reaction이 병행하여 일어나는 경우에는 산소의 확산속도와 화학반응속도를 동시에 고려하여야 정확한 연소속도를 구할 수 있다. Field<sup>20)</sup> 등은 1000°K 이상의 온도에서 Char의 연소 속도를 다음과 같이 표시 하였다.

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dn_c}{dt} = \frac{P_{O_2}}{1/k_s + 1/k_D} \quad (4)$$

여기서

$$k_s = 8,710 \exp(-17,967/T)$$

$$k_D = 0.292 \mathcal{W} D_B / T \cdot d_p$$

로 정의 된다.  $\mathcal{W}$ 는 Mechanism factor로서 석탄의 형태, 입자크기 및 생성된 CO와 CO<sub>2</sub>의 비에 영향을 받는다. Char-O<sub>2</sub>의 직접반응으로 CO만 발생하는 경우  $\mathcal{W}$ 는 2로 되며,  $\mathcal{W}$ 가 1인 경우에는 CO<sub>2</sub>만이 생성되는 것을 의미한다.  $\mathcal{W}$ 를 계산하는 데에는 다음 관계식이 유용하다.

$$\mathcal{W} = \begin{cases} (2Z+2)/(Z+2) & (d_p \leq 50 \mu m) \\ [(2Z+2) - Z(d_p - 50)/950]/(Z+2) & (50 \mu m < d_p \leq 1000 \mu m) \\ 1.0 & (d_p > 1000 \mu m) \end{cases}$$

여기서

$$Z = [CO]/[CO_2] = 2500 \exp(-6249/T)$$

이며, 온도  $T$ 는 기체와 고체상 온도의 산술평균이다. Field 등이 제안한 식 (4)은 Surface

Reaction Model에 기초를 두었으며, Dutta와 Wen<sup>21)</sup>은 Char의 연소 속도를 Volume Reaction Model에 근거하여 다음과 같이 나타 내었다.

$$\frac{dX}{dt} = \eta k_v \alpha_v C_{O_2} (1-X) \quad (5)$$

여기서 Effectiveness factor  $\eta$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left( \frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right)$$

또한

$$\phi = \phi_0 ((1-X) \alpha_v')^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha_v' = \alpha_v / g(X)$$

$$g(X) = De / De_{O_2}$$

$$\phi_0 = r_0 (k_v C_{S_0} / De_{O_2})^{\frac{1}{2}}$$

이외에도 Char의 연소속도에 관한 많은 연구가 있었으나 완전한 해석을 하기에는 미흡한 점이 많으며, 석탄의 종류, 연소조건, 입자크기 및 유효속인자의 변화에 따른 많은 연구가 필요하다. 특히 연소중에 일어나는 석탄의 물성변화 및 입자의 온도를 측정하는 실험기술의 향상이 문제 해결의 선결 과제이다.

#### (나) Char 연소와 CO 생성 기구

Char-O<sub>2</sub>의 반응으로 CO와 CO<sub>2</sub>가 생성되며 그 생성비는 Authur<sup>22)</sup>에 의하여 다음과 같이 제안되었으며

$$CO/CO_2 = A \cdot \exp(-E/R_g T) \quad (6)$$

온도가 증가함에 따라 CO가 많이 생성됨을 보여준다.

CO 생성 기구는 상당히 복잡하며, 많은 연구 모델이 제안 되었다. Avedesian과 Davidson<sup>23)</sup>은 Char 입자 표면에서 C-CO<sub>2</sub>의 반응(R<sub>s</sub>)에 의하여 CO가 생성되며, 이것은 Char 입자 둘레의 얇은 반응구간에서 주변에서 확산하여 온 산소와 반응하여 CO<sub>2</sub>를 생성한다고 보아 Fig. 5와 같은 모델을 제안하였다. 이 모델의 경우 산소가 충분히 공급되면 CO가 거의 생성되지 않는다.

Essenhigh<sup>24)</sup>는 기공성의 Char 입자 내부와 표면에 얇은 확산층(Diffusion Boundary Layer)에서 반응이 일어난다고 생각하여 Fig. 6과 같

은 모델을 제시하였다. Char의 기공과 표면에서  $C-O_2$  반응으로 CO와  $CO_2$ 가 생성되며, 이때  $CO/CO_2$ 는 식(6)을 따른다. 생성된 CO는 기체-균일상에서 산소와 반응하여  $CO_2$ 로 산화되며, 산소농도가 증가되면 CO의 생성이 저하된다.

Caram과 Amundson<sup>25)</sup>은 Char 입자가 큰 경우( $d_p > 2mm$ )에는 이중막 이론(Double Film Theory)으로, 입경이  $100\mu m$  이하인 경우 단일

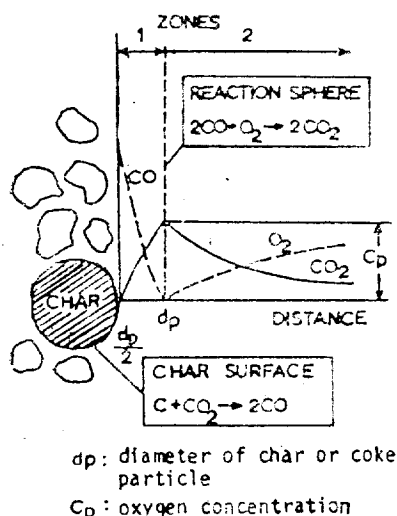


Fig. 5. Avedesio-Davidson Model

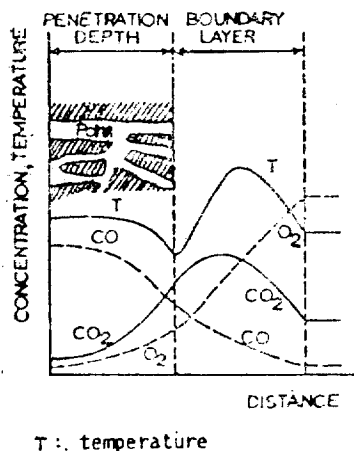


Fig. 6. Essenhigh Model

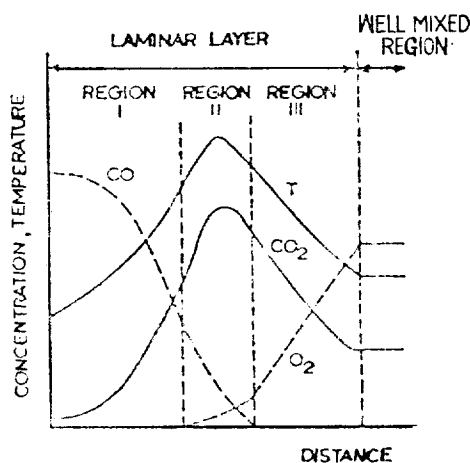


Fig. 7. Caram-Amundson Model(double layer)

막 이론(Single Film Theory)으로 연소 기구를 설명하였다. 큰 입자의 경우 그 주위에  $CO$ -Flame이 형성되며, 확산되어 온 산소와 반응하여  $CO_2$ 를 생성하고  $C-O_2$ 의 비균일상 반응이 억제 된다. 반면에 입자가 작은 경우에는 그 주위에  $CO$ -Flame이 형성되지 않으며 따라서, 산소가 Char의 기공까지 확산되어  $C-O_2$ 의 비균일상 반응이 촉진된다. Fig. 7은 이중막 이론 모델과 농도 및 온도분포를 나타내고 있다.

이 밖에도 Char 연소 및 CO 가스 생성에 관한 많은 연구가 있었으며 그 중 대표적인 연구내용을 Table 7에 간단히 요약하여 수록하였다.

#### (다) 수증기-Char의 가스화 반응

수증기와 Char의 반응( $R_3$ )은 가스화 반응중 가장 중요한 것으로 CO와  $H_2$ 를 생성하고 심한 흡열반응이며 가스화에 공급된 열은 주로 이 반응으로 소모된다. 이 반응은 화학반응속도와 수증기의 확산 속도에 영향을 받으며 저온( $1200^\circ C$  이하)에서는 화학반응이 속도단계이며 온도가 높아짐에 따라 확산속도에 영향을 받는다.<sup>36), 37)</sup>

Wen<sup>38)</sup> 등은 화학반응속도가 속도단계인 경우 Volume Reaction Model에 기초를 두어 반응속도식을 다음과 같이 구하였다.

$$\frac{dX}{dt} = K_V \left[ C_{H_2O} - \frac{C_{H_2} \cdot C_{CO} \cdot R_T}{K_{C-H_2O}} \right] (1-X) \quad (7)$$

Table 7. Studies on Char/Coal Combustion

|   | Heterogeneous reaction <sup>s</sup>  |  | Homogeneous reaction  | Observations   |
|---|--|--|---|--|
|   | $C + O_2 \rightarrow 2 CO$   | $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$  | $2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$   |  |
| Nusselt(1924) <sup>26)</sup><br>(1-film)            | Diffusion controlled   | Not considered   | Not considered  | Stefan flow not considered,  |
| Burke and Schuman <sup>27)</sup> (1931)(2-film)     | Not considered<br>(no $O_2$ reaches the surface)                                       | Ratio= $(C_{CO}/C_{CO_2})$ at the surface is model parameter                                     | Very fast, flame thickness neglected  | Based on the need of explaining the effect of the presence of steam on coal combustion. No Stefan flow.  |
| Hougen and Watson <sup>28)</sup> (1947)<br>(1-film) | Diffusion controlled   | Diffusion controlled   | No reaction in the film   | Combustion of CO in the bulk. Used to study fuel beds. Film coefficient used.  |
| Spalding <sup>29)</sup> (1951)                      | Equilibrium  | Equilibrium  | Equilibrium   | Predicts a smooth 2-film model. Requires equilibrium conditions in the bulk. No Stefan flow.   |
| Spalding <sup>30)</sup> (1955)                      | No $O_2$ at the surface  | No $CO_2$ at the surface   | Nothing is assumed  | If equal diffusivity of all species is assumed for all components rate of combustion and surface temperature independent reactions in boundary layer. Stefan flow used.  |
| Coffin and Brokaw <sup>31)</sup> (1957)             | Equilibrium  | Equilibrium  | Equilibrium   | More rigorous diffusion equations used than Spalding (1951). Same criticism. Stefan flow used.   |
| Khitrin <sup>32)</sup> (1957)                       | First order kinetics   | First order kinetics   | Second order kinetics<br>$r = kC_{CO}C_{O_2}$<br>replaced by $r = kC_{CO}(C_{CO} < C_{O_2})$<br>and $r = kC_{O_2}(C_{CO})$            | The energy equation is not included in the analysis. No Stefan flow.   |
| Van der Held <sup>33)</sup><br>(1961)(2 models)     | (1) No $O_2$ reaches the surface<br>(2) $O_2$ reaches the surface but $CO_2 \approx 0$ | (1) Surface concentration of $CO_2$ is a model parameter<br>(2) $CO/CO_2$ equilibrium in surface | (1) $r = kC_{CO}C_{O_2}^{1/2}$ &<br>$r = kC_{CO}C_{O_2}$ in a thin isothermal flame<br>(2) Reaction zone includes all boundary layers | (1) High temperature model ( $>1371$ K). Three zones are assumed: Zone I close to the surface no $O_2$ ; zone II. thin isothermal flame; zone III. no CO out of the flame. Stefan flow assumed except in flame.<br>(2) Low temperature model ( $<1073$ K) most of the product of the reaction is $CO_2$ and there is little CO to be burned. |

|                                      |  |                |  |  |
|--------------------------------------|--|----------------|--|--|
| Hugo and Wicke <sup>34)</sup> (1962) | Not considered                         | Not considered | First order w.r.t. CO and zero order with reference to O <sub>2</sub>    | Isothermal film. Used to justify CO concentration profiles described by Wicke and Wurzbacher. Stefan flow. |
| Field <sup>20)</sup> (1967)          | First order                            | Not considered | Upper bound used to check critical size after which it becomes important | Non isothermal model   |
| Kurylko et al. <sup>35)</sup> (1972) | Zero order and intraparticle diffusion | First order    | Second order $r = kC_{CO}C_{O_2}$  | Unsteady state model considering intraparticle diffusion. Finite element model. Extremely slow to run.     |

여기서

$$K_V = \exp(24.30 - 25,120/T)$$

$$K_{C-H_2O} = \exp(17.64 - 16810/T)$$

C-H<sub>2</sub>O 반응(R<sub>3</sub>)과 수성가스 전이반응(R<sub>4</sub>)에 의하여 생성된 수소가스는 반응(R<sub>2</sub>)에 의한 메탄합성에 쓰인다. 간접 수소 첨가에 의한 가스화 반응에서는 Char의 연소에 의한 CO<sub>2</sub>의 생성으로 수성가스 전이반응이 억제되며 반응기 내의 수소분압이 낮아서 반응(R<sub>2</sub>)이 거의 일어나지 않아 메탄 수율이 낮다. 발열량이 높은 대체 천연가스를 얻기 위해서는 수성가스 전이공정 및 메탄화(Methanation) 등 이차 처리 공정에 많은 비중을 두어야 한다.

#### (라) 간접 수소 첨가 반응의 단점

수증기를 가스화제로 써서 고열량 가스를 얻는 경우, 산소 함량이 비교적 낮은 석탄을 일차 가스화 반응기 내에서 CO 또는 CO<sub>2</sub>로 산화시켜야 하며(반응(R<sub>3</sub>), (R<sub>5</sub>), (R<sub>7</sub>)), 이를 이차 처리 공정에서 메탄으로 다시 환원시켜야 하는 화학 반응면에서의 단점이 있다.<sup>5)</sup> 또한 가스화 반응(CO-formation)은 1700°F 이상에서 일어나는 흡열반응이며 메탄화 반응은 700~800°F에서 일어나는 발열반응이므로, 메탄화 반응에서 발생한 열을 가스화에 이용할 수 없다. 따라서 가스화 반응을 위하여는 산소를 공급하여 석탄의 일부를 연소하거나 다른 열매체를 통하여 반응열을

공급해야 하며 메탄화 반응기에서는 반응열을 제거해야 하는 열역학적 단점이 있다. 이와같은 단점을 해결하기 위하여 석탄에 직접 수소를 첨가하여 반응(R<sub>2</sub>)에 의한 일차 생성가스 중의 메탄 함량을 높혀 메탄화 비중을 낮추는 공정이 개발되고 있다.

#### 2-3. 직접 수소첨가 공정(Direct Hydrogenation, Hydrogasification, Hydrogenolysis, Non Catalytic Methanation)

미국의 IGT(Institute of Gas Technology)를 중심으로 개발한 Hygas 공정이 대표적이며 Table 5의 반응(R<sub>1</sub>), (R<sub>2</sub>)에 중점을 두고 있다. 이 공정의 특징은 메탄의 수율을 높이기 위하여 고압(500~1000psi)에서 반응을 일으키며, 수소 가스(Hydrogen rich gas)를 제조하는 공정을 별도로 두어야 한다.

#### (가) Char의 수소첨가 반응

반응기에 공급된 석탄은 수소에 의해 빠른 열분해(Hydropyrolysis) 반응을 거쳐 Char로 되고 상당량의 메탄이 생성된다. Char는 느린 반응속도를 갖는 수소첨가 반응(Hydrogenation)을 거친다. 열분해반응(R<sub>1</sub>)에 의하여 석탄의 약 20% 정도가 메탄으로 전환되며 가스화 반응(R<sub>2</sub>)에 의해 25%의 석탄이 메탄화 한다.

직접 수소첨가 반응에 관한 많은 연구가 진행

되었으며 높은 온도에서 수소 분압이 높을 수록 반응속도가 빨라짐을 입증 하였다.<sup>39), 40), 41), 42)</sup> Huebler<sup>43)</sup> 등은 전체 반응을 열분해 반응과 가스화 반응으로 나누어 다음과 같은 반응 속도식을 구하였다.

$$\text{열분해반응} \quad \frac{dX}{dt} = k_v(f-X)(C_{H_2} - C_{H_2}^*) \quad (8)$$

$$\text{가스화반응} \quad \frac{dx}{dt} = k_v'(1-x)(P_{H_2} - P_{H_2}^*) \quad (9)$$

여기서

$$x = \frac{X-f}{1-f}$$

로 정의되며 가스화 반응에서의 탄소 변환율을 나타낸다. 반응계수  $k_v$  와  $k_v'$  는 석탄의 종류 및 온도에 따라 다르며 다음 Table 8. 에 800°C 에서의 값을 수록하였다.

Zahradnik 와 Glen<sup>44)</sup>은 Pittsburgh seam Coal

Table 8. Reaction Constants for Coal Hydrogasification

| Rate Constant  | Coal Type   |
|--|---|
| $k_v(\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{C} \cdot \text{sec})$ | Raw Bituminus $9.5 \times 10^{-4}$                            |
|  | Pretreated Bituminus $9.0 \times 10^{-5}$                     |
| $K_v'((\text{atm} \cdot \text{sec})^{-1})$                   | Lignite $0.135 \times 10^{-5} \sim 0.42 \times 10^{-5}$       |
|  | Sub-bituminus $0.196 \times 10^{-5} \sim 0.28 \times 10^{-5}$ |
|  | Bituminus $0.097 \times 10^{-5} \sim 0.159 \times 10^{-5}$    |
|  |   |

을 써서 직접 수소 첨가 반응에 의한 메탄의 수율을 구한 결과 다음의 경험식을 얻었다.

$$MY = \frac{\alpha + A \cdot \exp(-E/R_g T) \cdot P_{H_2}}{1 + A \cdot \exp(-E/R_g T) \cdot P_{H_2}} \quad (10)$$

여기서 MY는 메탄의 수율로서 석탄에 포함된 탄소중 메탄으로 전환된 것의 버를 나타내며, 체류시간은 14~17 초이며,  $\alpha=0.08$ ,  $E=15.42$  kcal/mol,  $A=7.005 \text{ atm}^{-1}$ 로 얻어졌다.

앞에서 언급한 바와 같이 직접 수소첨가 반응은 메탄의 수율 면에서는 바람직하나 석탄의 변환율이 약 50% 정도로 낮아 미반응의 Char를

처리 하는 것이 남겨진 과제이다. 현재 Hygas 공정에서는 미반응의 Char를 이용한 수소가스(Hydrogen rich gas) 제조방법을 개발 중이다.

#### (나) 수소 가스(Hydrogen rich gas)의 제조<sup>45)</sup>

##### (1) Electrothermal Gasification of Char.

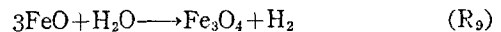
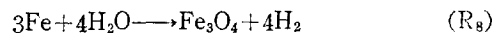
미반응한 Char를 가스화 반응기에서 회수하여 일부를 Char-수증기의 가스화 반응(R<sub>3</sub>)으로 합성가스(CO+H<sub>2</sub>)를 제조하고, 나머지는 공정에 필요한 수증기와 전력을 얻는데 사용한다. 이 공정은 Iowa State University에서 개발하였으며, Char와 수증기를 1130 psi, 1900°F 하에서 반응시키며 반응열은 Char의 전기전도성을 이용한 전열로 공급한다. 이 공정은 2 MW 규모의 발전용으로 시험운전 중이며, 전력생산에 많은 비용이 드는 단점이 있다. 제조된 합성가스는 수소농도가 약 60%이며, 수증기와 같이 가스화제로 공급된다.

##### (2) 수증기 및 산소를 이용한 Char의 가스화

이 공정도 역시 Char와 수증기의 가스화 반응에 목적을 두며, 전기적 가열 대신 Char의 일부를 산소와 반응시켜 그 연소열을 이용한다. 현재 I.G.T.의 시험공장(Chicago Pilot Plant)에서 이 공정을 채택하여 연구 중이며, Char의 일부는 공정에 필요한 수증기 제조에 쓰인다.

##### (3) Iron-Steam Process

이 공정은 Fuel Gas Associates에서 개발하였으며 다음의 반응을 이용하여 수소가스를 제조하고 있다.

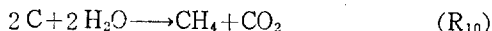


이상의 반응에서 생성된 수소가스는 가스화 반응기에 공급되고 반응으로 생긴 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 회수하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Reductor로 보내진다. 미반응 Char를 공기로 연소하여 공정에 필요한 수증기를 제조하고 환원성의 합성가스(CO+H<sub>2</sub>)가 얻어지며 이는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 반응 Fe(FeO)의 재생에 쓰인다.

이상에서 언급한 수소가스 제조 방법은 모두 Hygas 공정에서 기술적인 가능성이 입증 되었으며, 경제성 여부가 검토되고 있다.

#### 2-4. 촉매 가스화 공정(Catalytic Gasification)

최근에 미국을 중심으로 실험실적 규모로 연구되고 있는 공정으로 수성가스 전이 및 메탄화 공정을 따로 거치지 않고 가스화 반응기 내에서 촉매를 이용하여 직접 고열량 가스를 제조한다.



이 공정에 주로 쓰이는 촉매는 가스화 반응을 촉진하기 위한  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  등 알칼리 금속의 탄산염과 수성가스 전이반응과 메탄화를 촉진하여 메탄의 수율을 높이기 위한 Ni, Fe 등이 있다.

Wen<sup>46)</sup> 등은  $K_2CO_3$ (0.2~0.25g) 및 Ni(1.0g)을 촉매로 갈탄(1gr)을 650°C, 2기압 하에서 7.5시간 반응시켜 석탄의 50%를 변환하여 발열량 850 BTU/SCF( $CO_2$ -Free)을 갖는 기체 생성물을 얻었다. Table 9.에는 촉매를 이용한 가스화 공정을 요약 수록 하였다.

**Table 9. Catalytic Coal Gasification Processes.**

| Process Developer                               | Catalyst                                      |
|---|---|
| Exxon Research & Engineering Co. <sup>47)</sup> | $K_2CO_3/Na_2CO_3$                            |
| University of Wyoming, Babcock & Wilcox         | Gasification~Alkali Carconate, Methanation~Ni |
| Battelle's Columbia Lab. <sup>48)</sup>         | CaO impregnated into coal                     |
| University of Wyoming                           | $K_2CO_3$                                     |
| U.S. Bureau of Mines                            | Tungsten Sulphide                             |

촉매에 의한 가스화 공정은 반응속도가 느리며, 촉매와 석탄입자 간의 접촉이 불량하므로 많은 량의 촉매를 요한다. 특히 석탄에 포함된 유황분이 촉매를 피독하며, 또한 촉매 회수에 많은 문제점이 따른다. 현재 이 공정에 관한 많은 보완 연구가 파르고 있으며, Exxon Research and Engineering Co는 시험공장을 운전중이며 많은 기술적인 문제점을 해결 중이다.

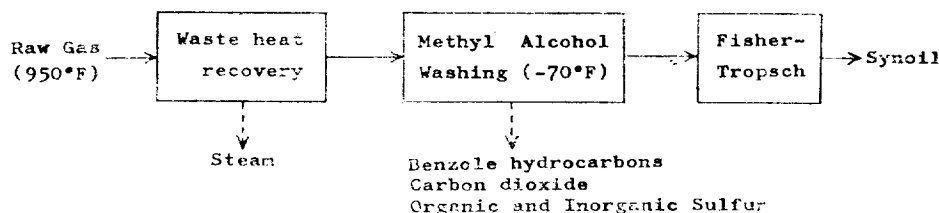
#### 3. 이차 처리 공정(Down-Stream Prociessing)

##### 3-1. 가스의 정제

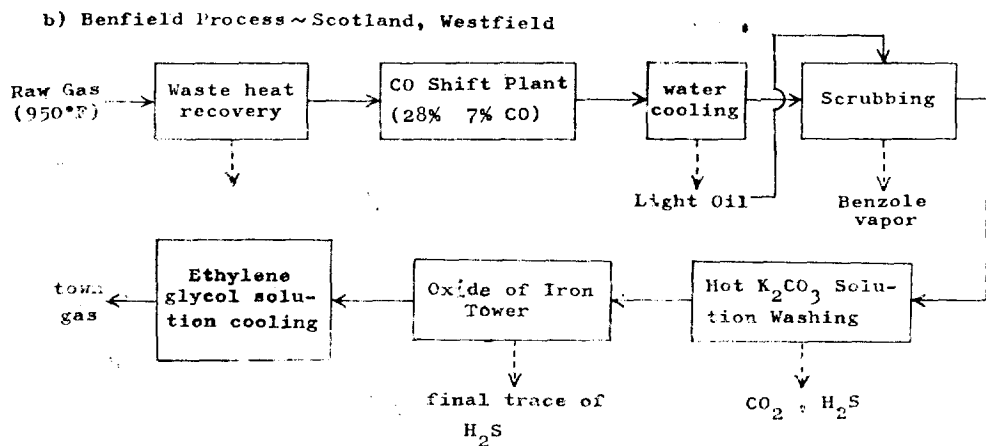
가스화 반응기에서 생성된 가스(Raw Gas)는  $H_2S$ ,  $CO_2$  등을 포함하고 있으며, 이는 대기오염 및 차후의 메탄화 반응 촉매의 피독을 유발하므로 필히 제지하여야 한다. 대표적인 기체 정제 공정은 Rectisol, Benfield 및 Alkazid Process<sup>49),50)</sup>가 있으며, 이들의 공정도는 Fig. 8.과 같다.

이상의 공정은 모두 저온에서 가스를 정제 하므로써 고온(1000°F 정도)의 일차생성가스를 냉각하여야 한다. 가스화 공정을 이용한 열복합발전(Combined Cycle Power Generation)의 경우 정제된 저온가스를 다시 가열하여 가스 터빈에 공급하여야 하며, 고열량 가스화의 경우에도 메탄화 반응전에 가열이 필요하다. 따라서 이상의 언급한 가스 정제 공정은 열교환기 등의 부대시설투자를 요할뿐 아니라, 열효율 면에서도 비경제적인 단점이 있다.

a) Rectisol Process~South Africa, Sasolburg



## b) Benfield Process~Scotland, Westfield



## c) Alkazid Process~Birmingham Lurgi Gasifier

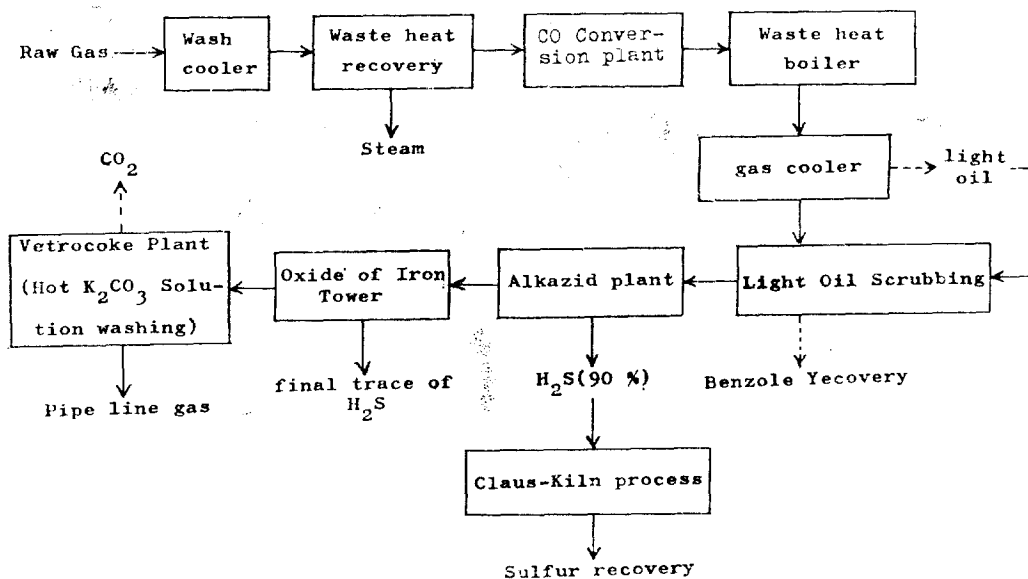


Fig. 8. Coal Gas Cleaning Processes-Cold Cleaning

최근 Westinghouse<sup>51)</sup>, Kellogg<sup>52)</sup> 등은 가스화 반응기 내에서 유황성분을 고온 정제하는 공정을 개발하여 열효율을 약 2% 정도 향상시켰다. Table 10. 에는 고온 정제 방법을 응용하고 있는 가스화 공정의 현황이 수록되어 있다.

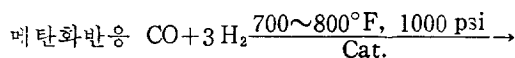
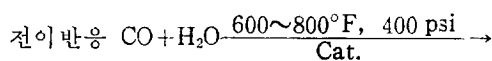
## 3-2. 수성가스 전이 및 메탄화과정

고열량 가스화 공정에서 일차생성가스의 메탄 함량이 낮으므로 수성가스 전이반응 및 메탄화를 거쳐 메탄함량을 약 95%정도로 높인다.



Table 10. Coal Gas Cleaning Process-Hot Cleaning

| Processes                | Reactant              | Reactor       |
|--------------------------|-----------------------|---------------|
| Westinghouse             | Limestone(Dolomite)   | Fluidized Bed |
| CO <sub>2</sub> Acceptor | Dolomite              | Fluidized Bed |
| Molten Salt              | Alkali Carbonate Molt | Molten Bath   |
| Atgas(Patgas)            | Limestone & Iron Molt | Molten Bath   |



수성가스 전이공정은 메탄화 반응에 필요한 일산화탄소에 대한 수소가스의 농도비를 3으로 하기 위한 공정이며, Ni이나 산화철 촉매를 이용한 비균일상 반응으로 주로 고정층 반응기를 사용한다. 반응 기구에 관한 많은 연구 결과 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>의 분압이 증가 할수록 반응속도가 느려지며, 특히 수소의 분압에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.<sup>50), 53), 54), 55)</sup> 또한 전이 반응은 가스화 반응기 내에서도 일어나며, 이때 회분에 포함된 광물이 촉매 작용을 하는 것도 입증되었다.<sup>1)</sup>

Singh와 Saraf<sup>56)</sup>는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용한 수성가스 전이반응을 해석하여 다음과 같은 고유반응속도(Intrinsic rate of reaction)를 얻었으며

$$r_w = 2.32 \times 10^{13} (x_{\text{CO}} - x_{\text{CO}}^*) \exp\left(\frac{-27760.0}{R_g T}\right) \quad (11)$$

확산속도, 촉매의 활성도, 압력 및 H<sub>2</sub>S에 의한 영향을 고려하여 실제 반응계내에서의 반응속도를 다음과 같이 구하였다.

$$r_w = 2.32 \times 10^{13} \cdot E_{ff} \cdot \exp\left(\frac{-27760}{R_g T}\right) \cdot R_a \cdot A_{gf} \cdot P_f \cdot f_s (x_{\text{CO}} - x_{\text{CO}}^*) \quad (12)$$

여기서

$$E_{ff} = \frac{\tanh h}{h}, \quad h = L \sqrt{\frac{\epsilon k_r}{r_0 L_e}}$$

$$L = \sqrt{2} \frac{V_p}{S_x}, \quad D_e = \frac{1}{1/D_K + 1/D_B}$$

$$R_a = \exp\left(-8.91 + \frac{5.553 \times 10^4}{T}\right)$$

$$\log A_{gf} = (14.66 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-6} T) \times \tau$$

$$P_f = P^{(0.5 - P/250)}$$

$$f_s = -0.276 \log([\text{H}_2\text{S in ppm}] + 2.78) + 1.127$$

메탄화 공정은 저온 고압에서 일어나며, 주로 Raney-Ni 촉매에 의한 비균일상 반응이며 최근에 이 반응에 관한 연구가 활발히 진행 중이다.<sup>57), 58), 59), 60)</sup> Lee<sup>61), 62)</sup> 등은 다음의 반응속도식을 제안하였으며, 이는 현재 IGT의 실험결과와 일치하는 것으로 알려져 있다.

$$-r_m = \frac{A \cdot \exp(-E/R_g T) \cdot \tilde{C}_{\text{CO}} \cdot \tilde{C}_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + K_m \tilde{C}_{\text{H}_2} + K_m C_{\text{CH}_4}} \quad (13)$$

여기서 반응속도  $-r_m$ 는 촉매의 표면적(Superficial surface area) 당 단위시간에 전환된 일산화 탄소의 몰 수를 뜻하며  $\tilde{C}$ 는 촉매 표면에서의 농도를 나타낸다.

Saletore와 Thomson<sup>58)</sup>은 Ni 촉매를 이용하여 수성가스 전이 반응과 메탄화 반응을 환류 반응기에서 동시에 일으켜 메탄 생성 기구를 연구하였다. 특히 촉매의 기공에서의 확산속도는 반응속도에 매우 중요한 영향을 미치며, 확산에 의한 유효계수(Effeciveness factor)가 0.25임을 밝혔다. 또한 수소, 수증기, 일산화탄소 및 이산화탄소의 농도가 반응속도에 미치는 영향을 실험, 관찰하여 다음과 같은 반응속도식을 구하였으며,

$$r_m = 0.725 P_{\text{H}_2}^{0.79} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0.12} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.62} \quad (14)$$

일산화탄소의 농도가 반응속도에 거의 영향을 미치지 않음을 밝혔다.

메탄화 공정은 심한 발열반응이며 온도가 높아지면 생성된 메탄이 분해되므로 반응열을 제거해 주어야 한다. 다음은 반응열의 제거 방법에 따라 메탄화 공정을 분류 하였다.<sup>63)</sup>

(1) 단열반응기를 여러개 직렬로 연결하여 각 반응기 사이에서 반응물을 냉각한다.

(2) 촉매의 고정층 반응기 내부에 냉각관을 설치하여 반응열을 제거한다.

(3) 반응기 중간에 반응물의 일부를 주입시켜 냉각 대체로 이용한다.

(4) Raney Nickel 촉매를 냉각관 벽 및 금속판에 도장하여 반응시키며 냉각 대체로 Dowtherm 등을 사용한다(Fig. 9. 참고).

(5) 유동층 촉매 반응기를 사용할 수 있으나 이 경우 촉매의 강도가 해결되어야 한다.

(6) 등온반응기와 단열 반응기의 절충 형태로 Hybrid 반응기가 있다. 최종 생성가스를 일부 환류시켜 반응물을 회생하며 반응속도를 감소시켜 주며, 동시에 냉각관을 이용하여 반응열을 제거한다(Fig. 10. 참고).

(7) 촉매를 비활동성의 액상탄화수소( $C_{15} \sim C_{21}$ )

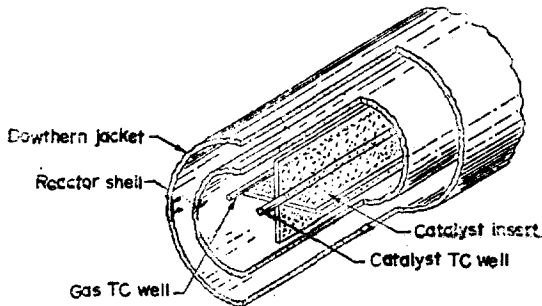


Fig. 9. Isothermal Catalytic Methanator

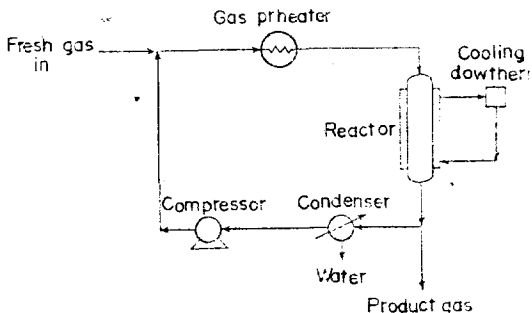
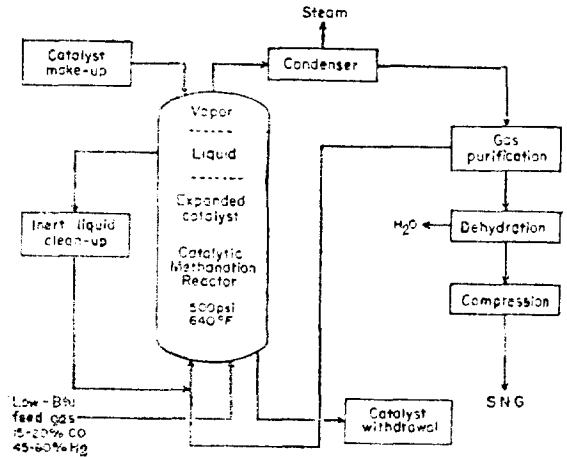


Fig. 10. Hybrid Methanator

로 유동화 하여 반응열을 액체의 증발열로 회수하는 공정으로 Chem Systems에서 개발하였다. 촉매는 알루미나에 니켈을 함침시킨 것을 쓰며, Hygas,  $CO_2$  Acceptor 등의 공정에서 적용시험을 하고 있다.<sup>64)</sup> Fig. 11.에 간단한 공정도와 반응조건이 수록되어 있다.



| Reactor   | Temp (°F) | Pressure (psi) | Catalyst |
|-----------|-----------|----------------|----------|
| Catalytic | 640       | 500            | Nickel   |

| Catalyst Life | Reactants         | Product Gas |
|---------------|-------------------|-------------|
| 2 Years       | Co-H <sub>2</sub> | S.N.G.      |

Fig. 11. Liquid Phase Methanation Process and Reaction Conditions

### III. 가스화 반응기

가스화 반응기는 주로 이동층, 유동층, 기류층 및 용융 bath로 나눌 수 있으며 각각의 특성을 살펴 보기로 한다.

#### 1. 이동층 반응기(Moving Bed Reactor)

Lurgi 등 고전적인 공정에서 주로 쓰이는 반응기이며 고체와 기체 반응물이 향류 접촉(Co-current contact)하여 반응한다. 이 반응기에서는 위로 부터 예열(전조), 열분해, 가스화,

연소 및 회분층이 뚜렷이 구분되어 존재하여 온도가 가장 높은 점의 위치에 따라 연소구간이 결정된다. 반응기 내부의 온도분포와 농도분포는 Fig. 12.와 같으며, 최고온도의 위치는 가스 반응물인 수증기와 산소의 공급비에 따라 정해진다. 최고온도점이 너무 위에 존재하면 연소로 소모되는 Char의 양이 필요 이상으로 많게 되며, 적정선 아래에 존재하면 석탄의 변환율이 저하된다.

이동층 반응기에 관한 이론적 연구는 수학적 인 복잡성을 피하기 위하여 적절한 가정을 세워 수행하였다.<sup>1)</sup> Yoon<sup>(65), (66), (67)</sup> 등은 기체와 고체상의 온도가 같고 반응기 벽에서의 열전달이 무시된다는 가정을 세워 이동층 반응기의 동특성을 해석하였으며, 석탄, 수증기, 산소의 3 각 농도 diagram을 이용하여 조업조건을 설계하였다.

Rudolph<sup>(68)</sup>는 반응기 내부의 연소층에서 기체와 고체의 온도차이는 약 600°C 정도나 되며 기-고상 간의 열전달 효과가 있음을 밝혔으며

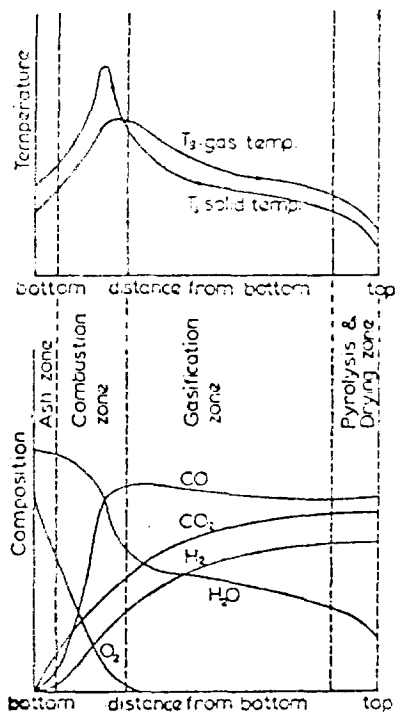
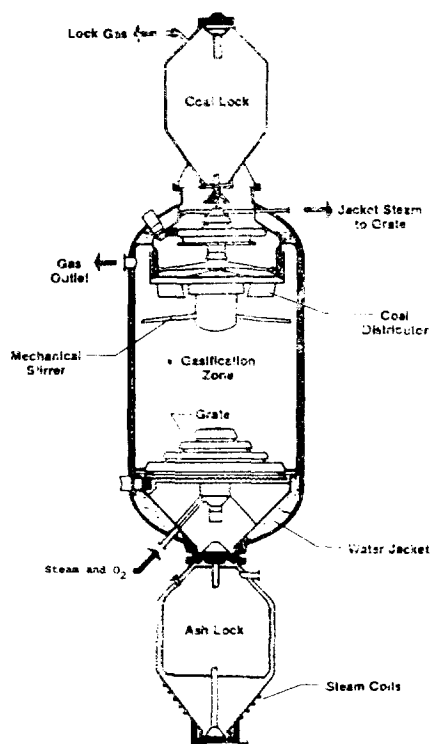


Fig. 12. Representation of temperature and Concentration Profiles in a Moving bed Gasifier



| Reactor                   | Temp (°F) | Pressure (psi)   |
|---------------------------|-----------|------------------|
| Moving Bed                | 1140-1400 | 350-450          |
| Reactants                 |           | Product (Offgas) |
| Coal-Steam-O <sub>2</sub> |           | 450 BTU/S.C.F.   |

Fig. 13. Lurgi gasifier and Operating Conditions

Borowiec<sup>(69)</sup> 등은 이 점을 고려하여 온도 및 농도분포와 연소층의 위치를 결정하였다. Amundson과 Arri<sup>(70)</sup>는 Lurgi 형의 가스화 반응기를 2단으로 구분하여 상단의 가스화 구간에서는 Char-수증기, Char-수소가스, 및 수성가스 전이반응이 일어 나고 하단의 연소구간에서는 "Shrinking-Core Model"에 의한 Char의 연소반응이 일어난다고 가정하였으며 복사에 의한 열전달 효과가 최고온도에 많은 영향을 미칠을 입증하였다.

이동층 반응기는 회분의 제거방법에 따라 건

식과 Slag 화법이 있으며, 건식의 경우 최고온도는 회분의 용융점에 의해 제한을 받으며, 따라서 조업에 필요한 산소에 대한 수증기의 최소공급비가 존재한다. Slag 화법은 회분을 용융 Slag 상태로 제거하므로 건식보다 훨씬 높은 온도에서 조업되며 Table 11.에서와 같이 산소의 소요량이 많음을 알 수 있다.<sup>5)</sup> Table 12.에는 건식과 Slag 화법의 특성 및 장단점을 수록 하였다.

## 2. 유동층 반응기(Fluidized Bed Reactor)

유동층 반응기는 유체와 고체입자의 효과적인 접촉을 갖게하며 균일한 온도 및 성분분포를 갖게 하고 열전달 특성이 양호하여 이를 이용한 석

탄의 가스화 공정 개발이 활발히 진행 중이다.

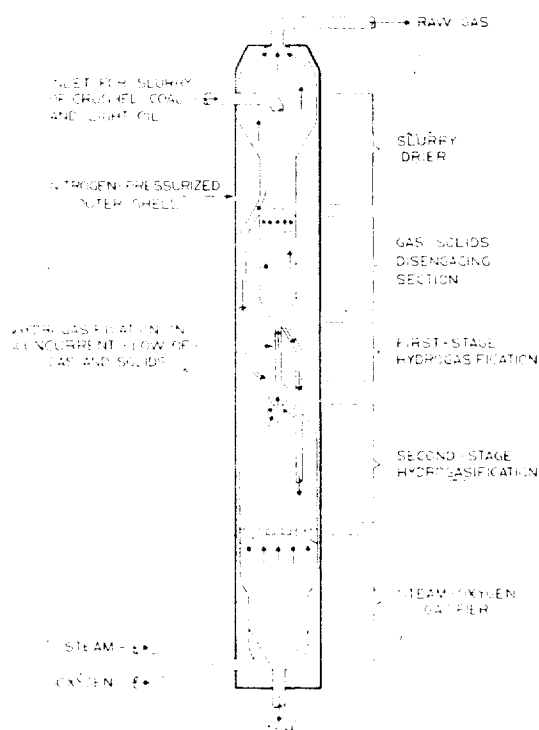
**Table 11. Relative amounts of Oxygen Consumptions in Moving bed Lurgi gasifier**

|                              | Lurgi gasifier (dry ash) | Slagging gasifier |
|------------------------------|--------------------------|-------------------|
| Gasification agents(vol.)    |                          |                   |
| Steam                        | 8.0                      | 1.0               |
| Oxygen                       | 1.0                      | 1.1               |
| Gasification products (vol.) |                          |                   |
| Gas                          | 7.5                      | 5.0               |
| Undecomposed steam           | 5.0                      | 0.0               |
| Total                        | 12.5                     | 5.0               |

**Table 12. Characteristic of Moving bed Gasifiers—dry ash and Slagging process**

|                        | Moving Bed(Dry Ash)   | Moving Bed(Slagger)  |
|------------------------|---|--|
| Processes              | Lurgi, Woodall-Ducham, Wilputte General Electric, Wellman-Galusha, Wellman-Incandescent, Riley-Morgan   | Lurgi Slagger, Secord-Grate  |
| Significant Parameters | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Gravitating bed of coal-ash</li> <li>* Mechanical grates, distributors</li> <li>* Discrete reaction Zones: <ul style="list-style-type: none"> <li>Preheating-Drying-Devolatilization</li> <li>Gasification</li> <li>Combustion</li> <li>Ash</li> </ul> </li> <li>* Temperature gradient(Max. Temp.)</li> </ul> |  |
| Advantages             | <ul style="list-style-type: none"> <li>* High carbon conversion &amp; thermal efficiency</li> <li>* Large residence time of solids(1~3 hours)</li> <li>* Low contamination of gas with solids</li> <li>* Capable of operating at elevated pressure</li> <li>* Highest turndown capability</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Steam requirement is about a fifth of that needed for dry ash moving bed</li> <li>* Lower production of liquor</li> <li>* Higher thermal efficiency</li> <li>* Higher capacity 3 to 4 times larger than a dry ash gasifier</li> <li>* Fines and tars may be disposed by injecting into the slagging zone</li> </ul> |
| Disadvantages          | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Sized coal required</li> <li>* Caking coal technology not commercially proven</li> <li>* Low capacity→a large number of gasifiers required</li> <li>* Low temp. gas produced→seriously restricting waste heat steam gener-</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Poor adaptability for caking coal</li> <li>* Tars, phenols formation</li> <li>* Materials of construction, containment and withdrawal of slag</li> <li>* Formation of molten iron in reducing conditions</li> </ul>   |

- ation pressures
- \* Produces tars and heavy hydrocarbons
  - \* Produces phenols→pollution problems
  - \* Limitation of operating temp.(ash fusion temp.)



이동층 반응기의 경우 분명한 반응구간이 존재하여 반응기 상단에서 열분해에 의해 생성된 다량의 메탄이 분해되지 않아 일차생성가스의 메탄수율이 높은 반면 유동층에서는 열분해에 의해 생성된 메탄은 곧 다른 반응물과 섞여 높은 온도에서 분해하므로 메탄의 수율면에서 볼때 비효과적 이다.<sup>71),72)</sup>

유동층 반응기는 Winkler 공정에서 최초로 적용하였으며, CO<sub>2</sub>-Acceptor<sup>73)</sup>, Hygas<sup>74)</sup>, Synthane<sup>75)</sup> 등 최근에 개발 중 공정은 메탄의 수율을 높이고져 반응기를 다단으로 설계하여 반응구간을 설정하였다. Fig. 14.는 Hygas 공정의 가스화 반응기이며 건조, 열분해(1st step Hydrogasification), 가스화(2nd step Hydrogasification) 및 수소가스 제조반응 등의 4 단으로 설계되었다.

Table 13.에는 유동층 반응기의 특성과 장단점이 수록 되었다.

유동층 반응기를 이용한 비균일상 촉매반응의 해석을 위하여 다수의 연구모델이 Yoshida와 Wen<sup>76),77)</sup>, Kunii와 Levenspiel<sup>78)</sup> 등에 의하여 제안 되었다.

Amundson<sup>79)~85)</sup> 등은 유동층 반응기 내에서 Char와 수증기 및 수소에 의한 가스화반응(R<sub>3</sub>), (R<sub>2</sub>)을 비롯하여 수성가스 전이반응(R<sub>4</sub>)과 Char의 연소반응(R<sub>6</sub>)이 일어난다고 가정하여으며 반응기의 특성을 해석하기 위하여 연속식교반-반응기 모델(CSTR)과 Davidson-Harrison<sup>86)</sup> 및 Kunii-Levenspiel의 유동층 모델을 각각 도입하였다. 그들은 이 연구결과를 열분해 반응과 가스화 반응이 서로 다른 구간에서 일어나는 다단의 유동층 반응기에 적용하여 메탄수율과 석탄의 변환율에 대한 다단화의 효과를 규명하였다.

Wen<sup>76)</sup> 등은 기포합체개념(Bubble Assemblage

| Fluidized Bed         | Temp(°F)  | Pressure(psi) |
|-----------------------|-----------|---------------|
| Coal Pretreater       | 750       | Atmospheric   |
| Slurry Vaporizer      | 600       | 1000-1500     |
| Hydrogasifier-Stage 1 | 1300-1500 | 1000-1500     |
| Hydrogasifier-Stage 2 | 1700-1800 | 1000-1500     |

| Reactants                    | Product                        |
|------------------------------|--------------------------------|
| Coal-Air                     | Fuel Gas-Treated Coal          |
| Coal-Oil                     | Slurry Oil Vaporized           |
| Coal-Stage 2 Gas             | 20% of Coal to CH <sub>4</sub> |
| Char-H <sub>2</sub> Rich Gas | 25% of Coal to CH <sub>4</sub> |

Fig. 14. Hygas gasifier and Operating Conditions

Table 13. Characteristics of Fluidized and Entrained Cool Gasifiers

|                        | Fluidized Bed   | Entrained Bed  |
|------------------------|---|--|
| Processes              | Winkler, Hygas, Cogas, CO <sub>2</sub> -Acceptor, Synthane, Battelle/Union Carbide, U-gas, Westinghouse, Hydrane, Exxon   | Koppers-Totzek, Otto-Rummel, Texaco, Bi-gas, Brand-W, Foster-Wheeler, Combustion Engineering   |
| Significant Parameters | Uniform temperature and compositions throughout reactor   | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Suspension gasification</li> <li>* Cocurrent flow</li> <li>* Ash slag</li> <li>* High temperature, high rate process</li> </ul>   |
| Advantages             | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Good temperature control</li> <li>* Easy solid handling</li> <li>* High degree of process uniformity</li> <li>* Excellent solids/gas contact</li> <li>* Higher capacity than moving bed</li> <li>* Capable of operation at part load, and can be stopped and restart rather easily</li> <li>* Turndown capability</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Ability to utilize any type of coal (swelling, fines, caking coal)</li> <li>* Excellent gas/solid contact</li> <li>* No tars/phenols formation</li> <li>* High capacity per unit volume of reactor</li> <li>* Produce inert slagged ash</li> <li>* High carbon utilization</li> </ul>   |
| disadvantages          | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Operation temperature is limited: upper temperature: clinkering lower temperature: coal-reactivity and tars escape</li> <li>* Entrainment of ash and coal</li> <li>* Appreciable amount of carbon is contained in the ash</li> <li>* Feeding of caking coal without pretreatment is still a problem</li> <li>* Formation of clinkers near the oxygen inlet point may disrupt operation</li> <li>* Mixing of solid and gas and the number of feeding points required are still not well understood for a scale-up of the reactor</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>* Low fuel inventory (control and safety consideration)</li> <li>* Oxygen required</li> <li>* poor turn-down capability</li> <li>* Low pressure operation</li> <li>* Dust loading in gas product</li> <li>* Low heat-recovery efficiency ← cocurrent flow</li> <li>* Refractories and materials of construction in slagging zone</li> </ul> |

Concept)을 도입하여 Char의 직접 수소 첨가에 의한 가스화(Hydrogasification)의 유동층 반응 모델을 개발하였다. 여기서 고체입자는 유탁상(Emulsion phase)과 기포상(Bubble phase)사이의 기체 이동과 병행하여 반응물이 각 단계에서 완전히 혼합된다고 가정하였으며 Char의 변환율에 영향을 미칠 것으로 여겨지는 입자의 크기 분포는 고려 하지 않았다.

유동층을 이용한 석탄의 가스화는 최근에 활발히 시도되고 있으며, 많은 연구가 따르고 있으나, 유동층에서 일어나는 기체 및 고체의 운동현상을 정확히 설명해 주는 모델이 개발되지 않고 있으며 기업화에 필요한 기술정보 제공이 미비된 상태이다. Table 14.에는 유동층 가스화 반응에 관한 연구모델을 간단히 정리하였다.

Table 14. Studies on Fluidized Bed Coal Gasifier

| Author and Year                                   | Temperature                                     | Pressure    | Fluidized bed Model   | Reactions   |
|---|---|-------------|---|---|
| Yoshida and Kunii <sup>87)</sup> (1974)           | assumed   | 1 atm       | Kunii and Levenspiel <sup>78)</sup>   | (R <sub>3</sub> ): irreversible first order<br>(R <sub>4</sub> ): equilibrium<br>(R <sub>6</sub> ): controlled by diffusion to dense phase  |
| Huggerty and Pulsifer <sup>88)</sup> (1972)       | assumed   | 1 atm       | Kato and Wen  | (R <sub>3</sub> ): irreversible Langmuir-Hinshelwood type<br>(R <sub>4</sub> ): equilibrium (No O <sub>2</sub> feed)  |
| Gibson and Euker <sup>89)</sup> (1975)            | known from experiments                          | Max. 15 atm | Davidson and Harrison for fluid bed; Hovmand and Davidson for slugging bed  | (R <sub>2</sub> ): used for decomp. of CH <sub>4</sub> fromed by pyrolysis<br>(R <sub>3</sub> ): 1st order reversible<br>(R <sub>4</sub> ): equilibrium (No O <sub>2</sub> feed)  |
| Wen <sup>90)</sup> (1972)                         | Assumed but energy balance is checked afterward | 70 atm      | Yoshida and Wen <sup>77)</sup>  | (R <sub>2</sub> ): first order reversible with 1st order constant and equilibrium constant<br>(R <sub>3</sub> ): first order reversible<br>(R <sub>4</sub> ): first order rate with respect to CO<br>(R <sub>6</sub> ): fast                            |
| Punwani et al. <sup>91)</sup> (1974)              | known from experiments                          | 22-41 atm   | bubbles plug flow well mixed dense phase  | (R <sub>2</sub> ): Johnson kinetics <sup>103)</sup><br>(R <sub>3</sub> ): Johnson Kinetics<br>(R <sub>4</sub> ): equilibrium<br>(R <sub>6</sub> ): fast   |
| Caram and Amundson <sup>79), 80)</sup> (1978)     | known from experiments and Model Simulation     | 20-40 atm   | Mixed tank reactor model (CSTR), Davidson and Harrison Model <sup>86)</sup> , Kunni and Levenspiel model  | (R <sub>2</sub> ): Johnson kinetice and Feldman <sup>104)</sup> Kinetice<br>(R <sub>3</sub> ): Johnson Kinetics and Gibson-Euker <sup>89)</sup> Kinetics<br>(R <sub>4</sub> ): equilibrium<br>(R <sub>6</sub> ): fast reaction at the bottom of reactor |
| Sundaresan <sup>81)-85)</sup> and Amundson (1979) | Assumed to be at a uniform temperature          | 1-70 atm    | 1) Solid phase: well mixed<br>gas phase: plug flow<br>2) Davidson-Harrison two phase model-Multistage<br>3) A divided lumped model -a shallow combustion zone and gasification zone | Reaction mechanism is the same as the above description   |

### 3. 기류층 반응기(Entrained Bed Reactor)

기류층 반응기를 이용한 가스화 공정은 압모니아 합성을 목적으로 Koppers-Totzek에서 최초로 개발되었으며, 최근에 Combustion Engineering<sup>94)</sup>, Texaco<sup>92)</sup>, Bi-gas<sup>93)</sup> 공정 등에서 산업용 열로공급을 목적으로 기류층 반응기를 이

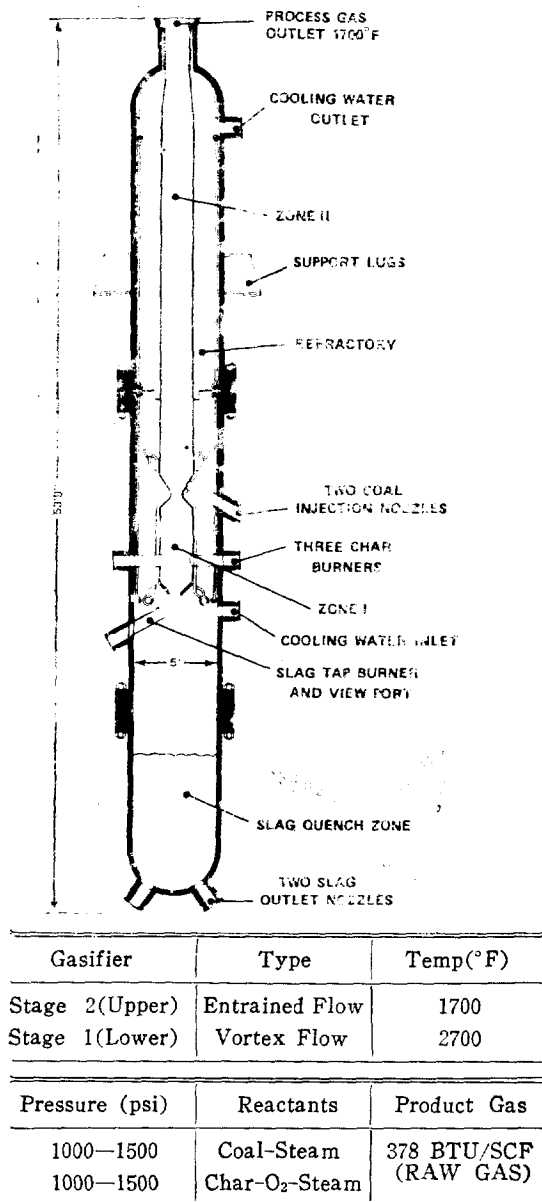


Fig. 15. Entrained Bed Coal Gasifier(Bi-gas process) and Operating Conditions

용하고 있다.

이 반응기에서 석탄과 기체반응물은 병류(Co-current)하며 조업온도가 이동층이나 유동층보다 훨씬 높아 매우 빠른 속도의 반응속도를 갖는다.

Table 13.에는 기류층 가스화기의 특징이 수록되었으며 Fig. 16.에는 전형적인 기류층 가스화기 내의 온도 및 농도 분포가 도시되었다.

원료탄과 가스화제(수증기, 산소 등)는 nozzle를 통하여 반응기에 공급되어 난류와 소용돌이(Turbulence and swirling)를 이루고 분사되는 방향에 따라 와류(Vortex)가 형성되어 기류층 반응기의 수력학적 해석이 곤란하다.

Kane and McCallister<sup>94)</sup>는 최근에 기류층 반응

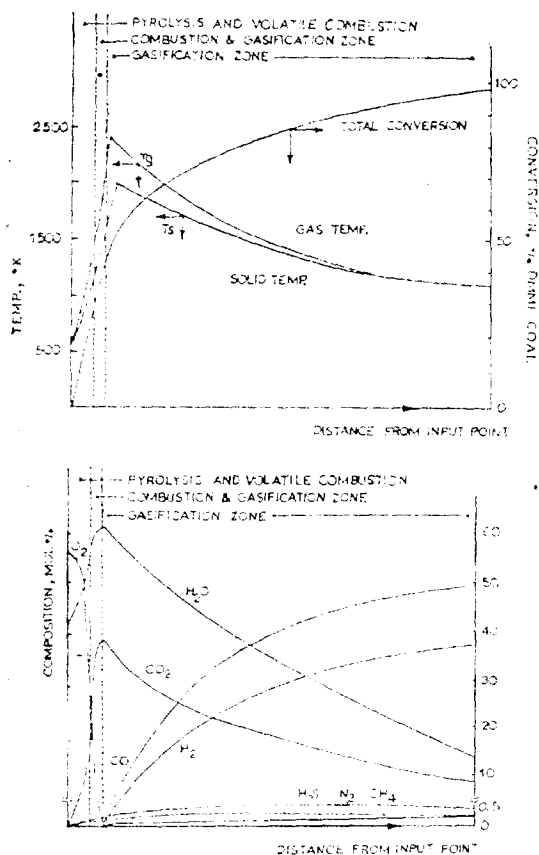


Fig. 16. Temperature and Concentration Profiles in Typical Entrained Bed Gasifier



기의 유동현상을 해석하여 가스화기의 scaling 법칙을 지배하는 swirl number, geometric scale ratio, Froude number, particle loading ratio 등의 무차원 변수를 정의하였다.

기류층 반응기 모델연구의 대부분이 석탄입자가 매우 미세하므로(석탄의 70%가 200 mesh 이하) 반응물의 유동을 균일상으로 보아 연속식 교반 반응기(CSTR)<sup>95)</sup>, 또는 Plug flow 반응기<sup>96)</sup>,<sup>97)</sup>,<sup>98)</sup> 또는 CSTR과 Plug flow 반응기를 복합한 모델<sup>95)</sup>,<sup>99)</sup>을 도입하고 있다. 그러나, 이들 모델은 복잡한 유동현상을 설명할 수 없으며 기체의 속도 및 반응물의 농도를 정확하게 예측하지 못한다. 또한 반응기 내의 고체반응물은 높은 온도에서 빠른 속도를 갖는 기체와 접촉하므로 균일상으로 간주될 수 없으며 기체와 고체상의 흐름을 따로 해석하여야 한다.

Tester<sup>100)</sup> 등은 기체와 고체의 온도가 같다는 가정하에 2단의 Bi-gas 반응기의 온도 및 농도 분포를 계산하였으며, Zahradnik와 Grace<sup>101)</sup>는 공정의 조업조건에 따른 메탄의 수율을 조사하였다.

기류층 가스화기는 높은 온도에서 조업되므로 복사에 의한 열전달이 매우 중요하므로 반응물의 정확한 유동현상 뿐만 아니라 복사열 전달특성을 정확히 해석하여 조업조건 설정 및 scale-up에 임해야 한다.

이상에서 언급한 이동층, 유동층 및 기류층 반응기의 조업조건을 Table 16.에 요약하였다.

#### 4. 용융 Bath 반응기(Molten Bath Reactor)

Applied Technology Co. 및 M.W. Kellogg Co.에서 개발한 새로운 반응기 형태이며 용융물의 촉매작용 및 열전달 효과를 이용하고 있다. 특히 이들 공정은 반응기 내에서 유황을 제거하므로 고 유황분의 석탄을 처리 할 수 있으며, 열효율이 높은 편이다.

Kellogg의 Molten Salt<sup>102)</sup> 공정은 뜨거운 용융탄산 나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )을 사용하며 이는 가스화 반응의 촉매역활을 하며 반응에 필요한 열전달 및 유황을 용융 흡수 한다. 사용한 탄산염에서 유황을 회수하고 탄산염은 재생공정을 거쳐 반응기에 환류한다.

ATGAS 공정은 용융 철을 사용하며 유황의 효과적 제거를 위하여 석회석을 석탄과 함께 공급한다. 석탄에 포함된 유황성분은 용융철에 녹으며 석회석과 반응하여 Slag을 형성한다. Fig. 17.에는 ATGAS 공정의 용융 bath 반응기를 나타내었다.

용융 탄산염의 촉매효과, 열 및 물질수지에 관한 연구가 Trilling<sup>102)</sup>에 의하여 수행되었으며, 3 상의 유동층 모델을 도입하여 반응기 내에서

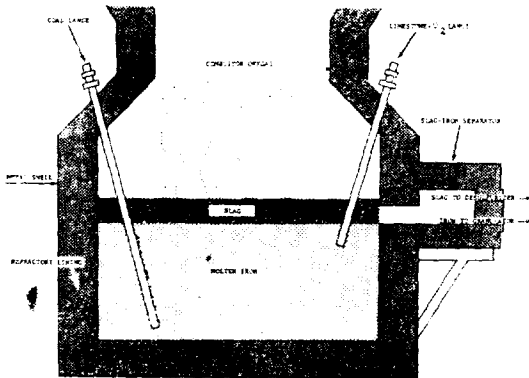
Table 16. Operation Conditions of Typical Coal Gasifiers

| Type                     | Moving       | Fluidized   | Entrained    |
|--------------------------|--------------|-------------|--------------|
| Coal size                | 1/4-1-1/2 in | 0-1/4-in    | 70%-200 mesh |
| Coal Type*               | Non-caking** | Non-caking  | All          |
| Coal Throughput, ton/day |              |             |              |
| Atmospheric              | >100         | <1,000      | <850         |
| Pressurized              | >800@ 30 atm | —           | —            |
| Coal Residence Time      | 1-3 hr       | 20-40 min   | 0.5-10 sec.  |
| Raw Gas Temp, °F         | 900-1,200    | 1,350-1,650 | 2,000-2,700  |
| Tar                      | Yes          | No          | No           |
| Turndown*                | 20%-30%      | 30%-40%     | 60%          |
| Ash Form                 | Dry          | Dry         | Slag         |

\*Without pretreatment.

\*\*Some caking coals can be gasified if mechanical stirring is used.

\*Per cent of maximum capacity.



| Process | Temp(° F) | Pressure(psi) |
|---------|-----------|---------------|
| Patgas  | 2500      | 50            |
| Atgas   | 2500      | 50            |

| Reactants                  | Product Gas                |
|----------------------------|----------------------------|
| Coal-O <sub>2</sub> -Steam | 315 BTU/S.C.F<br>(Raw Gas) |
| -Limestone As Above        | 940 BTU/S.C.F              |
| Plus Methanation           |                            |

Fig. 17. ATGas Gasifier and Operating Conditions

열역학적인 평형조건이 성립함을 가정하였다.

용융 bath 를 이용한 석탄의 가스화는 최근에 개발중인 공정으로 molt 의 촉매 작용등 복잡한 물리·화학적 현상이 수반되며 반응기의 설계, molt 의 재생, 및 유독 증기의 처리 등 많은 문제점이 있으며 기업화를 위하여 폭넓은 연구가 필요하다.

#### IV. 맺 음 말

최근의 제 2 석유파동으로 비롯된 기존의 석유 수급상의 제반 현상은 장기화할 가능성이 짙으며 원자력 발전의 안전사고 및 태양열 에너지의 경제성 문제 등은 석탄 에너지 활용의 중요성을 더해주고 있다. 특히 우리나라는 석유의존도의 경감을 위한 해외 석탄자원을 수입중에 있으며 이의 효과적 활용을 위하여 종합적인 연구가 따라야 할 것이다.

석탄자원의 활용을 위한 연구에 선행하여 석탄의 특성을 정확히 파악하고 우리 고유의 석유 소비 체제에 대체할 수 있는 고효율의 경제성이 높은 변환 기술 개발이 필요 하며 이를 위한 당국의 적극적인 관심과 지원이 있어야 하겠다.

#### Nomenclature

$A$  : frequency factor

$A_{sf}$  : activity factor of catalyst for water-gas shift conversion

$C, C_0$  : instantaneous and total molar densities of reactive coal in particle

$C_s, C_{s0}$  : concentration of solid component in single particle;  $C_{s0}$ , same at time  $t=0$ , mol/cm<sup>3</sup>

$C_{co}, C_{o_2}, C_{H_2}, C_{H_2O}, C_{CH_4}$  : bulk concentration of subscript components

$\bar{C}_{H_2}, \bar{C}_{co}$  : concentration of subscript components at the catalyst surface

$C_{H_2}^*$  : hydrogen concentration in equilibrium with coal

$d_p$  : coal particle diameter, cm

$D_B$  : bulk diffusivity, cm<sup>2</sup>/sec

$De$  : effective diffusivity, cm<sup>2</sup>/sec

$De_{O_2}$  : effective diffusivity of oxygen, cm<sup>2</sup>/sec

$D_K$  : Knudsen diffusivity, cm<sup>2</sup>/sec

$E$  : activation energy

$E_o$  : average activation energy of multiple reactions

$E_{sf}$  : effectiveness factor of water-gas shift conversion

$f$  : final fraction conversion of coal due to pyrolysis(=  $V^*/100$ )

$f_s$  : activity factor of catalyst for water-gas shift conversion dependent on H<sub>2</sub>S concentration

$f(E)$  : Gaussian distribution function of activation energy

$k, k_0$  : pyrolysis rate constant, sec<sup>-1</sup>

$k_2$  : stabilization rate constant in Moseley and

- Paterson equation
- $k_3$  : polymerization rate constant in Moseley and Paterson equation
- $k_D$  : diffusive mass transfer coefficient, gm/cm<sup>2</sup>.sec.atm
- $k_S$  : surface reaction rate constant
- $k_v$  : volumetric reaction rate constant
- $k_v'$  : hydrogasification rate constant-volumetric reaction
- $K_1, K_2, K_3$  : constant in the Bodzioch and Hawksley Equation in pyrolysis of coal, sec<sup>-1</sup>, sec<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>, atm<sup>-1</sup>, respectively
- $K_C$  : overall mass transfer coefficient of primary volatiles formed within the pore of coal particles due to pyrolysis, sec<sup>-1</sup>. atm
- $K_{m1}$  : methanation reaction constant in equation (13)
- $K_{m2}$  : methanation reaction constant in equation (13)
- $L$  : length of catalyst pore, cm
- $n_c$  : mass of char, gm
- $P$  : total pressure, atm
- $P_0$  : bulk gas pressure, atm
- $P_f$  : factor of pressure effect on water-gas shift conversion
- $P_{H_2}, P_{CO_2}, P_{H_2O}, P_{O_2}$  : partial pressure of subscript component, atm
- $P_{H_2}^*$  : partial pressure of hydrogen in equilibrium with coal, atm
- $Q$  : constant in the Badzioch and Hawksley equation is a function of coal type
- $r_m$  : methanation reaction rate, mol/cm<sup>3</sup> sec
- $r_o$  : radius of catalyst pore, cm  
(or radius of moving bed)
- $r_w$  : water-gas shift conversion rate, mol/cm<sup>2</sup> sec
- $R_a$  : age of catalyst for water-gas shift conversion
- $R_g$  : gas constant
- $S_{ex}$  : geometric surface area of the shrinking interface of reacting solid particles, cm<sup>2</sup>
- $S_x$  : external surface area of a catalyst pellet, cm<sup>2</sup>
- $t$  : time, sec
- $T$  : Temperature, °K (°C)
- $V$  : volatiles lost from particles up to time  $t$ , fraction of original coal weight
- $V_o$  : volume of any particular component of gaseous volatiles released due to pyrolysis at time  $t=\infty$ , cm<sup>3</sup>
- $V_p$  : volume of solid particle, cm<sup>3</sup>
- $V^*$  : ultimate yield of total volatiles(percent) from coal due to pyrolysis in hydrogen or inert atmosphere
- $V_{nr}^*$  : ultimate yield of nonreactive volatiles (percent) from coal due to pyrolysis in inert atmosphere
- $V_{r}^{**}$  : reactive volatiles(percent) formed up to  $t=\infty$ (potential ultimate yield of reactive volatiles)
- $VM$  : proximate volatile matter content of coal(percent) (moisture and ash free coal basis)
- $VM_c$  : proximate volatile matter in char  $t=\infty$ , fraction of initial proximate volatile matter
- $W$  : original weight of original particle
- $x$  : carbon conversion in the second stage hydrogasification
- $x_{co}$  : mole fraction of carbon monoxide
- $x_{co}^*$  : mole fraction of carbon monoxide in equilibrium conditions
- $X$  : fraction conversion due to pyrolysis, or due to the first stage hydrogasification

### Greek letters

- $\alpha_v$  : reactive pore surface area function
- $\phi$  : Thiele modulus
- $\eta$  : effectiveness factor based on volume
- $\sigma$  : standard deviation of activation energy
- $\xi$  : instantaneous fraction of volatiles escap-

ing from particle

$\lambda$  : dimensionless position of reaction interface

$\phi$  : mechanism factor suggested by Field is a function of coal type

## V. 참고 문헌

1. C.Y. Wen and S. Tone, Coal Conversion Reaction Engineering, Chem. Reaction Engineering Reviews-Houston, ACS Symposium Series 72, 1978.
2. D.B. Anthony and J.B. Howard, *AIChE J.*, Vol. 22, No.4(1976), 625.
3. 최 희운, 화학공학, 제 1 권, 제 1 호(1964), 56.
4. R.L. Zahradnik, *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 72, No.6(1976), 25.
5. A. Verma, *Chem. Tech.*, June(1978), 372.
6. R.C. Corey, *Chem. Eng.*, Jan. 16(1978), 111.
7. Van Krevelen, D.W., Coal, Elsevier Publishing Co., Amsterdam(1961).
8. Kobayashi, H., M.S. Thesis, Dept of Aeronautics and Astronautics, Mass. Inst. Technolo., Cambridge(1976).
9. Reidelbach, H., and M. Summerfield, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprints*, Vol. 20, No.1(1975), 161.
10. Badzioch, S. and Hawksley, P.B.W., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 9 (1970), 521.
11. Anthony, D.B., Howard, J.B., Hottel, H.C. and Meissner, H.P., *Fuel*, Vol. 55(1976), 121.
12. Wen, C.Y., Bailie, R.C., Lin, C.Y. and O'Brien, W.S., Coal Gasification, *Adv. Chem. Ser.*, No. 131(1974), 9.
13. Gregory, D.R. and Littlejohn, R.F., *The BCURA Monthly Bulletin*, Vol. 29, No. 6(1965), 173.
14. Howard, J.B., and Essenhigh, R.H., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 6 (1967), 74.
15. Juntgen, H. and van Heek, K.H., *Fuel*, Vol. 47(1968), 103.
16. Russel, W.B., Saville, D.A. and Greene, M.I., *AIChE J.*, Vol. 25, No.1(1979), 65.
17. Moseley, F. and D. Paterson, *J. Inst. Fuel*, Vol. 38(1965), 378.
18. Graff, R.A., Dobner, S. and Squires, A. M., *Fuel*, Vol. 55(1976), 109.
19. Russel, W.B., Saville, D.A. and Greene, M.I., Ann. Meeting, AIChE, 70 th, New York, No. 10 f, Nov. 14-17, 1977.
20. Field, M.A., Gill, D.W., Morgan, B.B. and Hawksley, P.G.W., Combustion of Pulverized Coal, BCURA, Leatherhead, 1967.
21. Dutta, S. and Wen, C.Y., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 16(1977), 31.
22. Authur, J.R., *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 47(1951), 164.
23. Avedesian, M.M. and Davidson, J.F., *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, Vol. 51 (1973), 121.
24. Essenhigh, R.H., Combustion of Coal, in Coal Conversion Tehnology ed. by E.S. Lee and C.Y. Wen, Addison-Wesley Publishing Co, 1977.
25. Caram, H.S. and Amundson, N.R., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 16(1977), 171.
26. Nusselt, W.Z., *Ver. Deut. Ing.*, Vol. 68 (1924), 124.
27. Burke, S.P. and Schuman, T.E.W., Proc. 3rd Int. Conf. Bituminous Coal, Vol. 2 (1931), 485.
28. Hougen, O.A., Watson, K.M., Chemical Process Principles Part III-Kinetics and Catalysis, Wiley, Newyork, N.Y., 1947.
29. Spalding, D.B., *Fuel*, Vol. 30(1951), 121.
30. Spalding, D.B., Some Fundamentals of Combustion, Butterworths, 1955.
31. Coffin, K.P., and Brokaw, R.S., N.A.C.A. Tech. Notes, No. 3929(1957).
32. Khitrin, L.N., Physics of Combustion and Detonation, Moscow University Press, 1957.
33. Held, E.F.M. van der, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 14(1961), 300.
34. Hugo, P., Wicke, E. and Wurzbacher, G.,

- Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 5 (1962), 929.
35. Kurylko, L. and Essenhigh, R.M., Symp. (Int.) Combustion, 14 th, Pittsburgh, (1972), 1375.
  36. Jensen, G.A., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 14(1975), 314.
  37. Klei, H.E., Sahagian, J. and Sandstrom, D.W., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 14(1975), 470.
  38. Wen, C.Y., (Project Director), Optimization of Coal Gasification Processes, R & D Research Report No. 66(1972), Ch. 4, 74.
  39. Zielke, C.W. and Corin, E., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 47(1955), 820.
  40. Hiteshue, R.W., Anderson, R.B. and Schlesinger, M.D., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 49(1957), 2008.
  41. Hiteshue, R.W., Anderson, R.B. and Schlesinger, M.D., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 52(1960), 577.
  42. Pyrcioch, E.J. and Linden, H.R., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 52(1960), 590.
  43. Wen, C.Y. and Huebler, J., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 4(1965), 142.
  44. Zahradnik, R.L. and Glenn, R.A., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprints*, New York, Sept. 1969.
  45. Henry, J.P. and Louks, B.M., *Chem. Tech.*, April(1971), 237.
  46. Johnson, J.L., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol. 14, No. 1(1976), 131.
  47. Kalina, T., Exxon Catalytic Coal Gasification Process-Predevelopment Program, Tech. Prog. Rep. FE-2369-4-5-6-7, 1976.
  48. Chauhan, S.P., Feldmann, H.F., Stambaugh, E.P. and Oxley, J.H., Paper presented at the "Second Annual Symposium on Coal Gasification, Liquefaction, and Utilization", held at University at Pittsburgh (August, 1975).
  49. Ricketts, T.S. and Gas E, M.I., *J. of the Inst. of Fuel*, August(1964), 328.
  50. Thring, M.W., Essenhigh, R.H., Chemistry of Coal Utilization-Supplementary Volume, Lowry, R.H., Ed., Ch. 17, John Wiley and Sons, New York, 1963.
  51. Chen, J.L.P. and Kealrns, D.L., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 17, No. 2 (1978), 135.
  52. Kohl, A.L., Harty, R.B. and Johanson, J.G., *Chem. Eng. Progr.*, Aug.(1978), 73.
  53. Walker, P.L., Jr., Rusinko, F., Jr. and Austin, L.G., *Advan. Catalysis*, Vol. 11 (1959), 133.
  54. Moe, J.M., *Chem. Eng. Progr.*, Vol. 58 (1962), 33.
  55. Karim, G.A. and Mohindra, D., *J. of the Inst. of Fuel*, Dec.(1974), 219.
  56. Singh, C.P.P. and Saral, D.N., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 16, No. 3 (1977), 313.
  57. Schehl, R.R., Pennline, H.W., Strakey, J.P. and Haynes, W.P., Pilot Plant Operation of a Nonadiabatic Methanation Reactor, ERDA, Pittsburgh Energy Technology Center, 1975.
  58. Saletore, D.A. and Thomson, W.J., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 16, No. 1(1977), 70.
  59. Schehl, R.R., Weber, J.K., Kuchta, M.J. and Haynes, W.P., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 16, No. 2(1977), 227.
  60. Haynes, W.P., Schehl, R.R., Weber, J.K. and Forney, A.J., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 16, No. 1(1977), 113.
  61. Lee, A.L., Methanation for Coal Gasification, Clean Fuel for Coal Symposium, Chicago, Illinois, Sept. 1973.
  62. Lee, A.L., Feldkirchner, H.L. and Tajbl, D.J., Methanation for Coal Hydrogasification Symposium on Hydrogen Processing of Solid and Liquid Fuels, American Chemical Society, Chicago, Illinois, Sept. 13-18, Vol. 14, No. 4(1970), Part I, 126.
  63. Bresler, S.A. and Ireland, J.D., *Chem. Eng.*, Oct.(1972),
  64. Howard-Smith, I. and Werner, G.J., Coal Conversion Technology, Noyes Data Corporation, London England, 1976.
  65. Heeyoung Yoon, James Wei, and M.M.

- Denn, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 18, No. 2(1979), 306.
66. Heeyoung Yoon, J. Wei, M.M. Denn, *AIChE J.*, Vol. 24, No. 5(1978), 885.
  67. Heeyoung Yoon, J. Wei, M.M. Denn, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 34(1979), 231.
  68. Rudolph, P.F.H., Presented at the 4th Synthetic Gas Symp., Chicago, Oct. 30-31, 1972.
  69. Borwicz, S.P., Lanza, C.A., Schulz, H.W. and Spencer, J.L., Ann. Meetg. AIChE, 70th, New York, No. 10d, Nov. 14-17, 1977.
  70. Amundson, N.R. and Arri, L.E., *AIChE J.*, Vol. 24(1978), 87.
  71. Harry Perry, *Chem. Eng.*, July 22(1974), 88.
  72. Gaior, S.J., Forney, A.J., Haynes, W.P. and Kenny, R.F., *Chem. Eng. Progr.*, Vol. 71, No. 4(1975), 89.
  73. Curran, G.P., Clancey, J.T., Scarpiello, D.A., Fink, C.E. and Gorin, E., *Chem. Eng. Progr.*, Vol. 62, No. 2(1966), 80.
  74. Lee, B.S., *The Oil and Gas J.*, Aug. 1 (1977), 75.
  75. Weiss, A.J., *Hydrocarbon Processing*, June(1978), 125.
  76. Wen, C.Y., Mori, S., Gray, J.A. and Yavorsky, P.M. *AIChE Symp. Ser.*, Vol. 73, No. 161(1977), 86.
  77. Yoshida, K., Wen, C.Y., *AIChE Symp. Ser.* No. 116, Vol. 67(1971), 151.
  78. Kunii, D., Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Wiley, New York, N.Y., 1969.
  79. Caram, H.S. and Amundson, N.R., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 18, No. 1(1979), 80.
  80. Caram, H.S. and Amundson, N.R., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol. 18, No. 1(1979), 96.
  81. Sundaresan, S. and Amundson, N.R., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 34(1979), 345.
  82. Sundaresan, S. and Amundson, N.R., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 34(1979), 355.
  83. Sundaresan, S. and Amundson, N.R., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 34(1979), 359.
  84. Sundaresan, S. and Amundson, N.R., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 34(1979), 463.
  85. Sundaresan, S. and Amundson, N.R., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 34(1979), 469.
  86. Davidson, J.F., Harrison, D., *Fluidized Particles*, Cambridge University Press, Cambridge, 1963.
  87. Yoshida, K., Kunii, D., *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 7, No. 1(1974), 34.
  88. Haggerty, J.F., Pulsifer, A.H., *Fuel*, Vol. 51(1972), 304.
  89. Gibson, M.A., Euker, C.A., Jr., *Mathematical Modeling of Fluidized Bed Coal Gasification*, presented at the 68th AIChE Annual Meeting, Los Angeles, Calif. 1975.
  90. Wen, C.Y., *Optimization of Coal Gasification Processes*, R & D Report No. 66, Interim Report No. 1 to the Office of Coal Research, 1972.
  91. Punwani, D., Pyrcioch, E.J., Johnson, J.L., Tarman, P.B., *Steam-Oxygen-Char Gasification in a Nonslagging Fluidized Bed*, presented at the GVC/AIChE Joint Meeting, Munich, Sept. 17-20, 1974.
  92. Arun Verma, *Chemtech*, October(1978), 626.
  93. Hegarty, W.P. and Moody, B.E., *Chem. Eng. progr.* Vol. 69, No. 3(1973), 37.
  94. Kane, R.S. and McCallister, R.A., *AIChE J.*, Vol. 24, No. 1(1978), 55.
  95. Beer, J.M. and Lee, K.B., 10th Intern. Sym. Combust.(1965), 1187.
  96. Nusselt, W., *Z. Ver. Dt. Ing.*, Vol. 68 (1924), 124.
  97. Hottel, H.C. and Stewart, L.M., *Ind. Eng. Chem.* Vol. 32(1940), 719.
  98. Essenhigh, R.H., *J. Inst. Fuel*, Vol. 34 (1961), 239.
  99. Mehta, A.K., Report presented to ERDA by Combustion Engineering, FE-1545-26, August(1976).
  100. Tester, R.J., Wei, J. and Denn, M.M., Ann. Meetg., AIChE, 70th, New York, No. 10e, Nov. 14-17, 1977.
  101. Zahradnik, R.L., and Grace, R.J., *Adv.*

- Chem. Ser.* Vol. 131(1974), 126.
102. Trilling, C.A., Mass and Heat Transfer for Coal Gasification by Atomics International's Molten Salt Gasification Process, Atomic International, Canoga Park, Calif., 1976.
103. Johnson, J.L., *Adv. Chem. Ser.*, No. 131 (1974), 145.
104. Feldman, H.F., Wen, C.Y., Simmons, W.H. and Yavorsky, P.M., Presented at the 71st National Meeting, AIChE, Dallas, Texas, 1972.

