

## 갈탄화-수증기 가스화 반응에 미치는 촉매의 영향

金正來 · 權泰玩 · 金相敦

韓國科學技術院 化學工學科  
(1987년 2월 18일 접수, 1987년 5월 29일 채택)

## Effect of Catalyst on Lignite Char-Steam Gasification Reaction

Jung Rae Kim, Tae-Wahn Kwon and Sang Done Kim

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received 18 February 1987; accepted 29 May 1987)

### 요 약

평균 입자 크기 0.3 mm인 호주산 갈탄 char의 수증기 가스화 반응에 미치는  $K_2CO_3$ 의 촉매효과를 대기 압하에서 내경 5.5 cm, 높이 100 cm인 열천칭(thermobalance)을 사용하여 연구하였다.

반응온도를 700°C에서 800°C까지 변화시키고 char에 담지시킨  $K_2CO_3$ 의 첨가량을 5 wt%까지 증가시키면서 이들의 영향을 조사하였다. 가스화 반응 차수는 촉매를 첨가하지 않은 경우 고체 시료인 탄소에 대하여 2/3차이였으나,  $K_2CO_3$ 를 첨가시킨 경우 0차 반응을 보였다. 가스화 반응속도는  $K_2CO_3$  첨가량에 대하여 선형적으로 증가하였으며, 활성화에너지는 촉매 첨가량의 증가에 따라 지수적으로 감소하여 다음과 같은 경험식으로 표현되었다.

$$E = E^0 + \beta \exp(-\gamma \cdot C_K)$$

촉매를 첨가하면 반응 속도상수의 빈도 인자와 활성화에너지가 모두 감소하는 compensation 효과를 보였으며, isokinetic 온도는 1275 K였다.

**Abstract**—The catalytic effects of potassium carbonate on the rate of steam gasification of an Australian lignite char having mean particle diameter 0.3 mm have been investigated under the atmospheric pressure in a 5.5 cm ID×100 cm height thermobalance. The effect of  $K_2CO_3$  concentration (1-5 wt%) and the reaction temperature (700°C-800°C) on the rate of gasification have been examined.

The reaction orders with respect to carbon were found to be 2/3 for noncatalytic reaction and zero for  $K_2CO_3$  catalytic reaction. The reaction rate increased linearly with the reaction temperature and the amount of  $K_2CO_3$  loading. Activation energy decreased exponentially with the amount of  $K_2CO_3$  loading which has been correlated with the following relation:

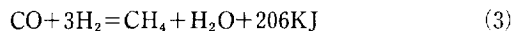
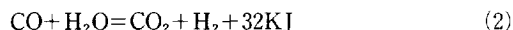
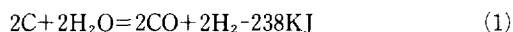
$$E = E^0 + \beta \exp(-\gamma \cdot C_K)$$

Activation energies and frequency factors of the catalytic reactions were smaller than those of the comparable non-catalytic steam gasification reactions which may exhibit the compensation effect in the reactions.

## 1. 서 론

1970년대 이후 가속된 대체에너지 개발 부문 중에서 석탄 가스화는 석탄 또는 char를  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ 와 같은 기체와 반응시켜 생성된 기체 혼합물을 동력을 얻기 위해 저열량 가스로 직접 사용하거나, 분리, 정제하여 기체연료 및 화학물질 합성을 위한 기초 원료로 사용하기 위하여 현재는 연구개발 단계를 거쳐 실용화 단계에 이르고 있다. 현재까지의 연구방향은 기체-고체간의 접촉 형태를 개선하여 가스화 반응의 수율을 증대시키는 것 외에도, 가스화 반응에 촉매의 영향을 고려하여 촉매를 이용한 반응속도의 본질적 증대에 관한 연구가 활발히 진행중이다.

석탄-수증기 가스화 반응기에서  $CH_4$  생성을 목적으로 할 때, 다음 반응이 고려된다.



이 반응은 열적 평형을 이루어 반응기에서의 열공급이 불필요하므로 많은 관심의 대상이 되어왔다[1]. 이 반응속도는 비촉매하에서 매우 느리므로 압력과 온도를 상승시킴으로써 반응속도를 증가시켜야 하는데, 압력을 상승시키면 식(1)반응에서 탄소의 평형 전환율이 떨어지며, 반응온도를 높이면 식(3)반응이 발열 반응이므로  $CH_4$ 의 평형 전환율을 감소시키는 문제점이 있다. 따라서 평형에 전체수율에 별로 문제가 되지 않는 범위 내에서의 온도, 압력에서 반응기가 조작되어야 하는데, 이러한 범위 내에서는 반응속도가 매우 느리므로 반응속도를 증가시킬 수 있는 촉매가 필수적이라 할 수 있겠다. 최근 촉매로서  $K_2CO_3$ 를 사용하여 식(1) 반응에서 생성된  $H_2$ 와  $CO$ 를 반응기 내로 재순환시키는 Exxon 촉매가스화 공정[2]이 개발되어 있다.

가스화 반응에 영향을 미치는 촉매는 석탄에 존재하는 고유 금속성분과 물리적 혼합 또는 담지에 의해 인위적으로 첨가된 전이금속, 알칼리금속 또는 알칼리토 금속 화합물 등이 알려져 있으며, 이같은 촉매를 사용하여 반응속도의 상승효과 및 촉매 반응기구에 관한 연구가 행해져 왔다[1, 3, 4]. 그러나 가스화 반응에 있어서 촉매는 탄소질과의 화학적 또는 전자적인 상호작용에 의하여 반응에 참여한다고 이해되지만, 이에 관한 정확한 이론은 확립되어 있지 않은 형편이다.

본 연구에서는 열천칭(thermobalance)을 이용하여 석탄  $cher-H_2O$  가스화 반응의 반응차수 및 활성화에너지를 구하였으며,  $K_2CO_3$ 촉매 사용에 따른 반응속도 parameter의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시 료

수증기 가스화 반응에서 사용한 char시료는 호주산 갈탄(%C<sup>daf</sup> = 75.7%)을 질소 분위기하에서  $6^\circ C/min$ 의 승온속도로  $700^\circ C$ 까지 가열한 다음  $700^\circ C$ 에서 2시간 동안 탄화시켜 제조하였다.

Table 1은 char에 대한 공업분석치를 나타내며, Table 2는 char시료 중의 회분조성을 나타내는 것으로 회분성분 중 촉매와 조촉매 역할을 하는 것으로 알려진 알칼리금속과 토금속, 철 화합물의 성분이 높은 것이 특징이다. Char의 입자크기는 -45+70 mesh를 선택하여 일정 농도의 촉매 수용액에 함침시킨 후 완전 건조하여 촉매가 담지된 실험 시료를 제조하였으며 촉매로는 일본 "순정화학" 1급 시약인  $K_2CO_3$ 를 사용하였다.

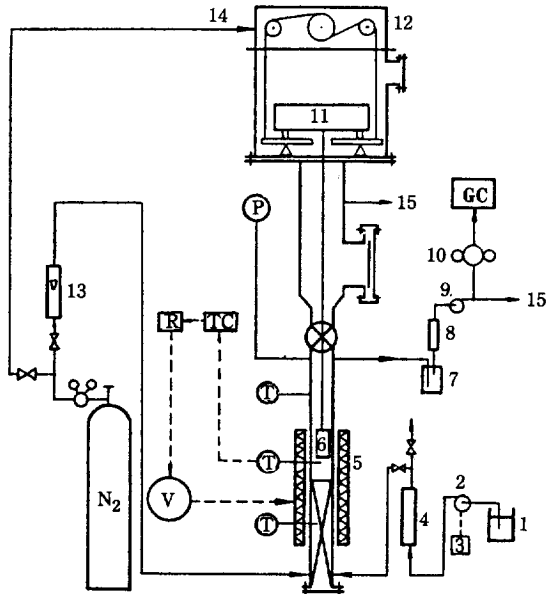
촉매의 첨가량은 일정 무게의 char에 대한  $K_2CO_3$  첨가량의 무게 백분율로 나타내었으며, 제조된 char 입자내의 K의 조성은 Varian AA-575 원자흡광분광분석기로 정량분석하여  $K_2CO_3$ 의 초기 첨가량과의 차이가 없음을 확인하였다.

Table 1. Proximate analysis of char sample.

	As received (wt. %)	Dry basis (wt. %)
Moisture	6.8	
Volatile matter	6.8	7.3
Ash	2.7	2.9
Fixed carbon	83.7	89.8

Table 2. Ash analysis in char sample.

Component	Composition (wt. %)	Component	Composition (wt. %)
SiO <sub>2</sub>	14.1	CaO	8.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.79	MgO	13.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.38	SO <sub>3</sub>	10.30
TiO <sub>2</sub>	0.45	Na <sub>2</sub> O	3.91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	K <sub>2</sub> O	0.67



- |                             |                                |
|-----------------------------|--------------------------------|
| P : pressure gauge          | 7 : cold trap                  |
| R : relay                   | 8 : drying tube                |
| T : thermocouple            | 9 : gas pump                   |
| TC : temperature controller | 10 : 8-port valve              |
| V : variac                  | 11 : electronic balance        |
| 1 : water tank              | 12 : winch assembly            |
| 2 : micropump               | 13 : rotameter                 |
| 3 : water feed controller   | 14 : N <sub>2</sub> purge line |
| 4 : steam generator         | 15 : line to vent              |
| 5 : heating block           |                                |
| 6 : sample basket           |                                |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

## 2-2. 실험장치

Fig. 1은 본 연구의 가스화 반응장치를 나타내는 것으로 반응기, 전자식 저울, 수증기 발생기 및 기체 분석장치로 구성되어 있다.

반응기는 내경 5.5 cm, 길이 100 cm의 304 S.S. 관으로 제작하였으며, Kanthal선을 사용한 4대의 heating block (220V/4 KW)에 의한 외부 가열방식을 채택하였고, 반응기 하부로 부터 40 cm 높이까지 ceramic raschig ring을 충전하여 반응기체의 예열기로 사용하였다. 반응기의 내부온도는 예열 부분과 시료가 위치한 반응부분 및 반응기 상부의 세 지점에서 K-type 열전대로 측정하여 Molytek Model 2900 다점식 기록계에 기록하고 Omega model 49 on-off controller로 반응온도를 제어하였다. 반응에 의한 시료의 무게 변화를 연속적으로 측정하기 위하여 정밀도 10<sup>-3</sup>g인 Chyo Model

PD<sub>2</sub>-300W 전자식 저울을 사용하였으며, 저울 및 시료의 상하운동을 위하여 Winch assembly를 부착하였다. 고체시료는 8 mesh 니크롬망과 100 mesh 316 S.S. 망의 이중구조로 제작된 시료 basket에 넣고 직경 0.3 mm 니크롬선으로 저울 하부에 부착된 고리와 연결하여 무게를 측정하며, 열전평의 중앙부분에 위치한 플랜지를 통하여 주입하거나 꺼낼 수 있도록 하였다. 수증기 발생기는 내경 2.5 cm, 길이 55 cm의 304 S.S.관으로 제작하였으며, 내부에는 ceramic raschig ring을 충전하였다. 발생기의 외벽은 전열 테이프(100V/300 W)로 감은 뒤 Kao wool로 단열하여 350-400°C의 온도를 유지하도록 하였으며, 수증기 발생기에 유입되는 물의 양은 motor speed controller로 조절하며 Masterflex pump를 통하여 유입시켰다.

## 2-3. 실험방법

일정량의 시료(0.65g)를 정밀도 10<sup>-4</sup>g까지 측정하여 시료 basket에 넣고 반응기 중앙부분의 플랜지를 통하여 저울과 연결하였다. 반응기 내부를 질소로 완전히 purge시킨 후 winch assembly로 시료를 반응부분까지 이동시키면, 시료 내의 수분과 잔유 휘발분의 방출에 의한 초기 무게감량이 일어나는데, 더 이상의 무게변화가 일어나지 않을 때까지 5-10분 기다린 후 질소를 차단하고 수증기를 유입시켰다. 수증기의 양은 4 g/min 내외이며, 3.5-4.5 g/min 범위의 수증기 유량은 반응속도에 영향을 미치지 않았다. Char의 전환율을 구하기 위한 char의 무게감량은 전자식 저울로 일정한 시간 간격으로 측정하였으며, 본 연구에서는 온도(700-800°C)와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가량(0-5 wt%)이 반응속도에 미치는 영향을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 가스화 반응차수 및 활성화 에너지

가스화 반응에 의한 탄소의 전환율은 다음식으로 정의된다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (5)$$

여기서 W<sub>0</sub>는 char의 초기무게, W<sub>∞</sub>는 미반응 시료를 완전 연소시키고 남은 회분의 무게를 나타내며, W는 일정시간에서의 시료무게를 나타낸다.

Fig. 2는 비촉매 수증기 가스화 반응에 있어서

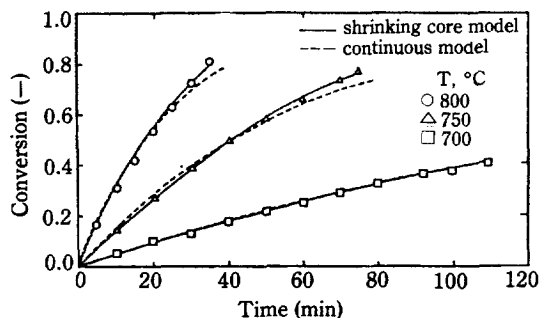


Fig. 2. Carbon conversion with time for non-catalytic steam gasification.

700-800°C 온도 범위에서의 시간에 대한 전환율의 변화를 나타낸 것으로 50% 전환율에 도달하기 위해서는 700, 750, 800°C에서 각각 140, 42, 19분이 소요되었으며, 가스화 반응속도가 반응온도에 대하여 매우 민감함을 보여준다. 또한 반응속도식을 다음과 같이 정의할 때,

$$r = \frac{dX}{dt} K (1-X)^n \quad (6)$$

반응차수  $n$ 이 1인 경우는 체적반응모델[5]과 일치하며 2/3인 경우는 미반응 수축핵모델[6]중 화학반응속 단계식과 부합된다. Fig. 2의 점선과 실선은 각각의 모델에 대한 전환율의 계산값을 나타내는데, 낮은 전환율에서는 두 모델 모두 실험데이터와 잘 일치하지만, 높은 전환율에서는 체적반응모델이 미반응 수축핵모델보다 큰 편차를 나타내며, 온도가 상승하면 편차가 더욱 커지는 것을 알 수 있다. 이는 800°C 이상의 고온에서는 반응속도가 상당히 빠르기 때문에, 반응속도가 극히 느리고 기체의 기공내 확산속도가 커서 입자내 전체에서 반응이 균일하게 일어날 경우에 적용할 수 있는 체적반응모델이 잘 맞지 않는 것으로 판단된다. 결국 비촉매하에서 가스화 반응차수는 탄소에 대하여 2/3차이며, 미반응 수축핵모델 중 화학반응속 단계식과 잘 일치하였다. 또한 온도의 역수와 반응속도 상수에 대하여 Arrhenius plot한 직선의 기울기로 부터 구한 활성화 에너지는 176.5 KJ/mol이었다.

다음의 Fig. 3은 750°C에서  $K_2CO_3$ 를 첨가한 경우에 시간에 따른 전환율의 변화를 나타낸 것으로 80% 전환율까지 원점을 지나는 직선을 얻을 수 있었다. 즉 반응속도를 식(6)과 같이 정의할 때 반응속도가 전환율과 무관한 0차 반응으로 나타났는데, 이것은 Huhn 등[7]과 Miura 등[8]의 실험결

과와 일치하지만, Juntgen과 van Heek[9]가 2/3차로, Kayembe와 Pulsifer[10]가 1차 반응으로 보고한 내용과는 다른 결과를 나타낸다. 그 이유는 원료 석탄의 기공 구조에 따라 active site에 반응물이 접근할 수 있는 용이도가 다르기 때문에 반응차수가 달라질 수 있다. 또한 첨가된 촉매의 종류에 따라 용점과 비등점 등이 다른 값을 가지므로 반응온도에 따라 각기 촉매의 mobility가 다르며, 큰 mobility를 갖는 촉매는 0차 반응일 가능성이 높고, 작은 mobility를 갖는 촉매는 0보다 큰 반응차수를 가질 가능성이 높기 때문이다[9].

### 3-2. 촉매 첨가량에 따른 반응속도의 변화

Fig. 3에서 알 수 있듯이  $K_2CO_3$ 를 첨가한 경우 750°C에서 50% 전환율에 도달되는 시간은 1, 3, 5 wt% 첨가에 따라 각각 30분, 20분, 16분이 소요되며, 촉매를 첨가하지 않은 경우 42분이 소요되므로, 촉매를 첨가함에 따라 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 그러나 초기 반응속도,  $(dx/dt)_{t=0}$ ,는 1 wt% 첨가시 비촉매 반응의 경우와 크게 차이가 나지 않으며, 그 이상 첨가하여야 초기 반응속도가 상승함을 보인다. 각각의 온도에서 촉매 첨가량에 따른 반응속도상수의 변화를 Fig. 4에 나타내었는데, 본 연구의 온도범위 내에서 결

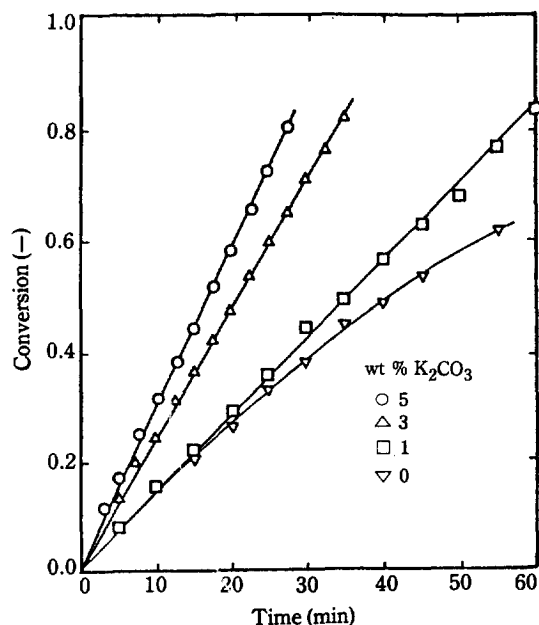


Fig. 3. Relation between  $X$  and  $t$  for char supporting  $K_2CO_3$  at 750°C

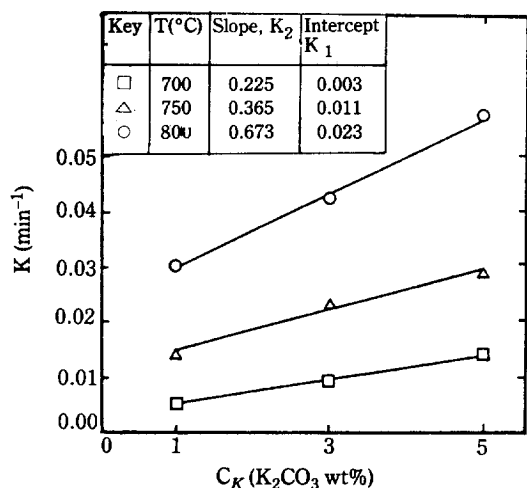


Fig. 4. Effect of catalyst loading and temperature on gasification rate.

보기 반응속도상수는 촉매의 첨가량에 선형적으로 증가하였으며, 결국 속도상수는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있었다.

$$K = K_1 + C_K K_2 \quad (7)$$

여기서  $K_1$ 을 Arrhenius식의 형태로 다음과 같이 나타낼 때

$$K_1 = A \exp(-E_0/RT) \quad (8)$$

실험 데이터로 부터 구한  $A$ 와  $E_0$  값은 각각  $9.15 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ ,  $175.9 \text{ KJ/mol}$ 로서 촉매를 사용하지 않은 경우의 반응속도식으로 부터 얻은 빈도인자 수 및 활성화 에너지값과 거의 일치하며 이것은 Leonhardt 등[11]과 Chin 등[12]의 연구 결과와 부합된다.

온도의 역수와 속도상수를 Fig. 5와 같이 Arrhenius plot하여 활성화 에너지를 구하면, 촉매량이 0, 1, 3, 5 wt%로 증가시킨 경우 각각 176.5 KJ/mol에서 148, 127.5, 119 KJ/mol로 감소하는 경향을 보였다.

본 연구 결과로 부터  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 첨가량과 활성화 에너지와의 관계는 Fig. 6에서 보듯이 지수함수로 표현되는 다음의 실험식으로 표시된다.

$$E = E_0 + \beta \exp(-\gamma \cdot C_K) \quad (9)$$

한편 Table 3에 본 실험결과 및 기존 문헌에 보고된  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 첨가량과 활성화 에너지값을 이용하여 (9)식으로 부터 구한 비례상수  $\beta$ ,  $\gamma$  값을 비교하였는데, 촉매 첨가량에 따른 활성화 에너지 변화에 대한 양상이 서로 다름을 알 수 있다. 즉  $\beta$ ,  $\gamma$  값

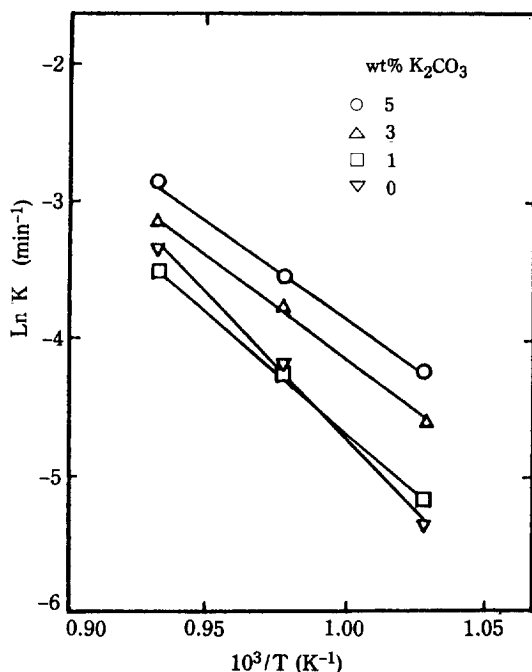


Fig. 5. Arrhenius plots for non-catalytic and catalytic char- $\text{H}_2\text{O}$  reactions.

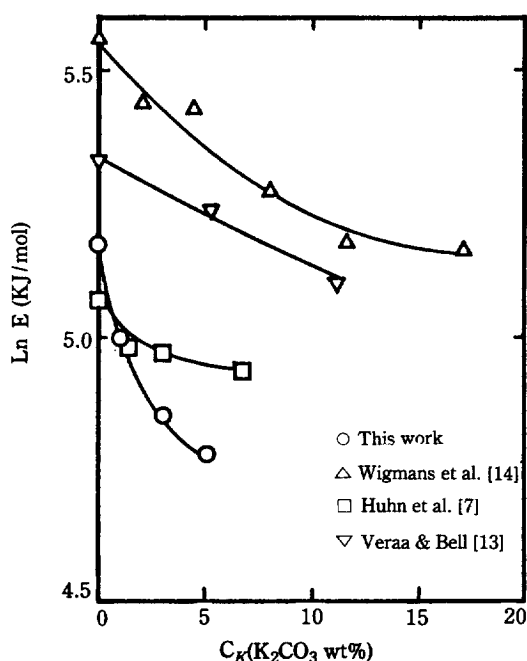


Fig. 6. Relation between the activation energy and the amount of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  loading.

Table 3. Comparison of the constants of Eq. (9) with literature values.

Authors	Material	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (KPa)	% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	E <sub>o</sub> (KJ/mol)	E°	β	γ
This Work	lignite char	100	0-5	176.5	117.6	58.6	0.6
Wigmans et al. [14]	active carbon	2.6 (in He)	0-17.1	260	144.5	120.0	0.1
Veraa and Bell [13]	sub-bituminous coal	50 (in He)	0-11.1	205.6	150	50.0	0.1
Chin et al. [12]	active carbon	85 (in Ar)	0-10.7	148	148	0	-
Huhn et al. [7]	coke	100	0-6.7	159	142	17.3	2.1

에 따라 다음의 세가지 경우로 분류된다.

case 1) β 값이 작은 경우 :

촉매를 첨가하더라도 비촉매반응의 경우와 같은 활성화 에너지를 나타낸다고 보고한 Chin 등[12]의 결과와 일치하는 경우이다.

(case 2) β와 γ 값이 모두 큰 경우

촉매를 소량 첨가한 경우 활성화 에너지는 작아 지지만 첨가량을 증가시킬 경우 첨가된 양에는 무관하며, 소량 첨가한 경우와 같은 활성화 에너지를 나타낸다고 보고한 Huhn 등[7]의 결과에 부합되는 영역이다.

(case 3) β 값은 크고 γ 값은 작은 경우

촉매의 증가량에 따라 활성화 에너지값이 작아진다고 발표한 Veraa와 Bell[13], Wigmans 등[14]의 내용과 일치하는 영역이다.

결국 β 값은 촉매량 증가에 따른 활성화 에너지의 감소 정도를 나타내는 판단기준으로서, 값이 큰 경우에는 촉매량을 증가시키면 활성화 에너지가 크게 감소한다.

본 실험의 경우는 E°=117.6, β=58.6, γ=0.6의 값을 갖는(case 3)에 해당되는 영역이었다.

### 3-3. Compensation 효과

촉매반응에 있어서 속도상수 데이터가 Arrhenius식에 잘 맞는다면, 촉매를 첨가함에 따라 활성화 에너지와 빈도인자가 함께 증가하거나 감소하여, 활성화 에너지만이거나 빈도인자만이 변하는 경우보다 속도상수 값이 적게 증가하는데, 이러한 현상을 compensation 효과라고 하며[15], 탄소와 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 가스화 반응[16] 및 H<sub>2</sub>O 가스화 반응[17]에서 이 효과가 보고된 바 있다. Char-H<sub>2</sub>O 반응계에서 Arrhenius식은 다음과 같으며,

$$K = A \exp(-E/RT) \quad (10)$$

compensation 효과가 나타나는 경우의 빈도인자 A와 활성화 에너지 E의 관계는 다음식과 같이 나

타낼 수 있다[17].

$$\log A = jE + \log K_o \quad (11)$$

식(7)과 (8)을 연립하면

$$K = K_o \exp \{E(2.30j - 1/RT)\} \quad (12)$$

따라서 촉매의 첨가에 관계없이 동일한 반응속도를 나타내는 isokinetic 온도, Ts는 다음과 같이 구해준다.

$$T_s = 1/(2.30jR) \quad (13)$$

다음의 Fig.7은 본 연구와 3종류의 char를 이용하여 1-10기압하에서 행한 Feistel 등[17]의 실험결과를 식(8)의 형태로 plot한 것으로서 얻어진 직선의 기울기 j값으로 부터 isokinetic 온도를 구하면 1275 K이며, Kawana[18]와 Biederman[19]는 흑연의 CO<sub>2</sub> 가스화 반응에서의 isokinetic 온도가 1250 K인 것으로 보고한 바 있다.

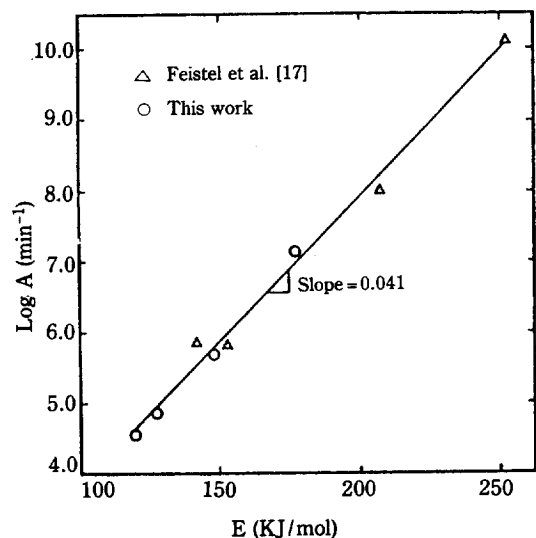


Fig. 7. Plot of log A vs. E.

#### 4. 결 론

호주산 갈탄 char의 수증기 가스화 반응에 있어서  $K_2CO_3$  촉매의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도가 증가하면 반응속도가 증가하며,  $K_2CO_3$ 를 첨가하지 않은 경우의 반응속도식은 미반응 수축핵모델인 2/3차 반응식이 실험결과와 잘 일치하였다.

2.  $K_2CO_3$ 를 첨가한 경우 반응속도는 전환율에 관계없는 0차 반응을 보였다.

3. 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 반응속도는 선형적으로 증가하였다.

4. 활성화 에너지는 촉매의 첨가량에 따라 감소하였으며, 이들의 관계는 다음의 실험식으로 나타났다.

$$E = 117.6 + 58.6 \exp(-0.6 C_K)$$

5. 촉매를 첨가하면 반응속도상수의 빈도인자와 활성화 에너지가 모두 감소하는 compensation 효과가 나타났다, isokinetic 온도는 1275 K였다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단의 차관 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### NOMENCLATURE

A : frequency factor, 1/min  
 $C_K$  : catalyst concentration,  $100 \times g \cdot \text{catalyst}/g\text{-char}$   
 E : Activation energy, KJ/mol  
 $E^O$  : asymptotic value of activation energy in Eq. (9), KJ/mol  
 $E_O$  : activation energy of non-catalytic reaction, KJ/mol  
 j : coefficient of proportionality  
 K : apparent rate constant, 1/min  
 $K_1$  : rate constant of non-catalytic reaction, 1/min  
 $K_2$  : rate constant of catalytic reaction  
 n : order of reaction  
 R : gas constant, KJ/mol·K  
 r : reaction rate, 1/min  
 T : temperature, K  
 $T_s$  : isokinetic temperature, K  
 t : time, min

W : sample weight, g  
 $W_O$  : initial sample weight, g  
 $W_\infty$  : sample weight at complete burn-off, g  
 X : conversion  
 $\beta$  : coefficient of proportionality in Eq. (9)  
 $\gamma$  : coefficient of proportionality in Eq. (9)

#### REFERENCES

- Walker, P.L. Jr., Matsumoto, S., Hanzawa, T., Miura, T. and Ismail, I.M.K.: Fuel, **62**, 140 (1983).
- Nahas, N.C.: Fuel, **62**, 239 (1983).
- Wilkes, K.A., Gardner, N.C. and Angus, J.C.: Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Preprints, **20**(3), 52 (1975).
- McKee, D.W.: AIP Conf. Proc., No. 70, Chemistry and Physics of Coal Utilization-1980, 236, APS, Morgantown (1980).
- Wen, C.Y.: Ind. Eng. Chem., **60**, 34 (1968).
- Fung, D.P.C. and Kim, S.D.: Fuel, **62**, 1337 (1983).
- Huhn, F., Klein, J. and Juntgen, H.: Fuel, **62**, 196 (1983).
- Miura, K., Aimi, M. and Naito, T.: Fuel, **65**, 407 (1986).
- Juntgen, H. and van Heek, K.H.: Erdol und Kohle, **38**, 22 (1985).
- Kayembe, N. and Pulsifer, A.H.: Fuel, **55**, 211 (1976).
- Leonhardt, P., Sulimma, A., van Heek, K.H. and Juntgen, H.: Fuel, **62**, 200 (1983).
- Chin, G., Kimura, S., Tone, S. and Otake, T.: Int. Chem. Eng., **24**, 346 (1984).
- Veraa, M.J. and Bell, A.T.: Fuel, **57**, 194 (1978).
- Wigmans, T., Elfring, R. and Moulijn, J.A.: Carbon, **21**, 1 (1983).
- Thomas, J.M. and Thomas, W.J.: "Introduction to the Principle of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, London (1967).
- Walker, P.L. Jr., Shelef, M. and Anderson, R.A.: "Chemistry and Physics of Carbon", (Edited by P.L. Walker, Jr.), Vol. 4, p.287, Marcel Dekker, N.Y. (1968).
- Feistel, P.P., van Heek, K.H. and Juntgen, H.: Carbon, **14**, 363 (1976).
- Kawana, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 574 (1954).
- Biederman, D.L.: Ph.D. Thesis, Pennsylvania State Univ. (1965).