

석탄가스화 반응에서의 알칼리금속 혼합염촉매의 활성화에 관한 연구

박진남 · 이화영* · 이현구* · 문상훈* · 이호인

서울대학교 공업화학과, *화학공학과
(1992년 12월 14일 접수, 1993년 3월 9일 채택)

A TDS Study on the Activation of Mixed Alkali Metal Salts during Catalytic Coal Gasification

Jin Nam Park, Wha Young Lee*, Hyun-Ku Rhee*, Sang Heup Moon* and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, *Department of Chemical Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 14 December 1992; accepted 9 March 1993)

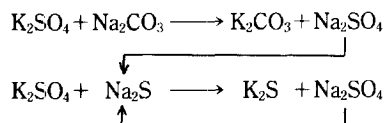
요 약

촉매를 이용한 석탄가스화 반응을 고진공장치에서의 기체흡탈착실험을 통하여 연구하였다. 실험에 사용한 탄소원으로는 무연탄인 장성탄과 유연탄인 대동탄의 취를 사용하였으며, 촉매로는 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 , 그리고 K_2SO_4 와 Na_2CO_3 의 혼합염 등의 알칼리금속염을 사용하였다. 실온에서 산소를 흡착시킨 후 1000 K까지 가열하여 CO_2 TDS를 얻었다. 실험결과 촉매가 담지되지 않은 시료와 K_2SO_4 가 담지된 시료의 경우 활성화의 차이가 거의 없었으며, 낮은 활성을 보였다. K_2CO_3 가 담지된 시료와 Na_2CO_3 가 담지된 시료의 경우에 동일하게 약 830 K 부근에서 특징적인 피크를 보이는 것이 관찰되었으며, 이는 촉매에 의해 활성화된 석탄상의 활성점에 의한 것이었다. K_2SO_4 와 Na_2CO_3 가 함께 담지된 시료의 경우 CO_2 TDS를 반복하면 처음에는 나타나지 않던 830 K 부근의 피크가 생성되었으며, 이 때 장성탄보다 대동탄이 피크생성에 유리하였다. 따라서, 단일염촉매보다는 혼합염촉매를 사용하였을 때 우수한 활성을 보였으며, 석탄가스화 반응에는 대동탄이 유리하였다.

Abstract—Catalytic coal gasification was studied by the method of thermal desorption spectroscopy(TDS) under high vacuum condition. Charcoals of Jangsung coal(anthracite) and Tatong coal(bituminous coal) were used as carbonaceous material, and alkali metal salts such as K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 , and mixed salt of K_2SO_4 and Na_2CO_3 as catalysts. CO_2 TDS pattern was obtained by heating sample to 1000 K after O_2 adsorption at room temperature. The activities of catalyst-unloaded sample and K_2SO_4 -loaded sample were almost same, but poor. Samples loaded with K_2CO_3 and Na_2CO_3 showed the same characteristic peak at about 830 K, which was caused by active sites on the coal activated by catalyst. In case of the sample loaded with both K_2SO_4 and Na_2CO_3 , the peak of 830 K was not shown in the first CO_2 TDS spectrum, but it appeared after repeating CO_2 TDS several times. Tatong coal was preferred to Jangsung coal in forming the active sites. Therefore, the mixed salt catalyst showed enhanced activity comparing with its constituent single salt, and Tatong coal was recommended for coal gasification.

1. 서 론

촉매를 이용한 석탄가스화 반응에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔고, 촉매로는 알칼리 또는 알칼리 토 금속의 염이 효과적인 것으로 알려져 있다[1]. 석탄가스화에서의 촉매이용은 촉매의 높은 소모율 때문에 경제적인 문제가 대두되게 된다. 특히 활성이 좋은 K_2CO_3 나 Na_2CO_3 의 경우에는 다른 염들에 비해 가격이 비싼데, 이를 값싼 알칼리의 강산염과 혼합하여 사용한 결과 예상보다 우수한 활성을 얻었다는 보고가 있다[2, 3]. 촉매의 활성은 금속의 종류뿐만 아니라 음이온의 종류에 의해서도 영향을 받게 되는데 탄산염, 수산염 등의 약산의 염이 좋은 활성을 보이고, 염산염 등의 강산염은 낮은 활성을 보인다[4, 5]. 그러나 K_2SO_4 와 Na_2CO_3 의 혼합염촉매는 Na_2CO_3 만을 촉매로 사용하는 경우보다 더 좋은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다[2]. 이러한 활성화 과정의 메카니즘은 아래와 같이 제시되어 있으나 [2] 아직 구체적으로 확인되지는 않고 있다.



즉, 위와 같이 K_2SO_4 를 Na_2CO_3 와 혼합하여 촉매로 사용한 경우에는 K_2SO_4 와 Na_2CO_3 사이에서 음이온 교환이 일어나게 된다. 이와 같이 생성된 Na_2SO_4 는 다시 Na_2S 로 분해되어지며, Na_2S 는 다시 K_2SO_4 와 음이온 교환을 하여 Na_2SO_4 로 된다. 이와 같은 과정이 되풀이되면 활성이 없는 K_2SO_4 가 K_2CO_3 와 K_2S 로, Na_2CO_3 는 Na_2S 로 되어 결국에는 모든 화합물이 알칼리의 약산염으로 전환될 수 있게 된다. 강산의 염이 낮은 활성을 보이는 이유로는 음이온과 금속이 강하게 결합하여 금속과 촉(char)와의 결합을 방해하기 때문인 것으로 보고한 문헌이 있다[6].

본 실험에서는 TDS 실험을 통하여 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 촉매의 활성점을 조사하였으며, 이를 근거로 K_2SO_4 와 Na_2CO_3 혼합염 촉매의 활성화 과정을 확인하였다. 또한 유연탄인 대동탄과 무연탄인 장성탄에 대하여 각각 실험하여 석탄가스화에 유리한 탄종을 결정하였다.

2. 실험

실험은 이전의 논문[7]과 동일한 장치에서 행하였으며, 계내의 기체는 유화산 펌프로 배기하였고, 전체압은 Bayard-Alpert type ionization gauge(BAG), 부분압은 quadrupole mass spectrometer(QMS)로 각각 측정하

였다. 실험중의 계내의 압력은 $2-3 \times 10^{-6}$ torr이었다. 탄소원으로는 국내산 장성탄(무연탄)과 중국산 대동탄(유연탄)이 사용되었다. 석탄들은 최초로 만든 후 100 메쉬 크기로 분쇄하였다. 화는 900°C 에서 2시간동안 질소분위기하에서 제조하였는데 이는 최 등[8]의 방법과 동일하다. 석탄과 촉의 공업분석과 원소분석은 Table 1에 나타나 있다. 시료는 초기함침법으로 제조한 후 다시 100 메쉬 크기로 분쇄하였다. 공시료는 증류수를 사용하여 제조하였다. 실험에 사용한 시료의 기호, 담지량 및 표면적(BET)을 Table 2에 나타내었다. 시료용기로는 탄탈럼 박막(두께 : 0.0025 cm)에 80 메쉬 스테인레스망을 부착한 용기를 만들어 사용하였고, 온도측정에는 크로멜-알루멜 열전쌍을 사용하였다. Thermal desorption spectroscopy(TDS) 실험시 시료의 가열속도는 약 4 K/sec 이었다.

Table 1. Proximate and ultimate analysis of sample coals

	Jangsung Coal	Tatong Coal
Proximate analysis(%)		
Moisture	1.08	7.0
Ash	25.79	8.2
Volatiles	1.01	27.2
Fixed carbon	72.12	57.6
Ultimate analysis(%)		
C	76.01	67.56
H	1.34	4.29
N	0.3	0.5
S	—	0.8

Table 2. Codes, loadings and specific surface area of the samples used

Code	Catalyst	Loading (wt%)	Surface area (m^2/g)
Jangsung coal	—	—	5.03
Jangsung coal(char)	—	—	4.67
JH ₂ O	—	—	1.12
JKC	K_2CO_3	10	0.66
JNC	Na_2CO_3	10	1.19
JKS	K_2SO_4	10	1.12
JKSNC	$Na_2CO_3 + K_2SO_4$	5 + 5	0.74
Tatong coal	—	—	16.91
Tatong coal(char)	—	—	18.22
DH ₂ O	—	—	3.27
DKC	K_2CO_3	10	0.97
DNC	Na_2CO_3	10	4.01
DKS	K_2SO_4	10	2.06
DKSNC	$Na_2CO_3 + K_2SO_4$	5 + 5	3.27

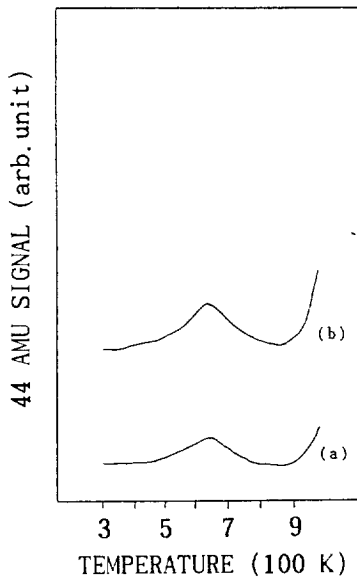


Fig. 1. CO₂ thermal desorption spectra on (a) JH₂O and (b) JKS after outgassing for 10 min at 1000 K followed by 24,000 L O₂ exposure at RT.

TDS 실험은 시료를 가열하여 표면을 깨끗하게 한 후에 상온에서 산소를 흡착시키고, 이를 다시 가열하여 CO₂ TDS를 얻었다. 또한 TG-DTA 분석(Rigaku, PTC-10A)을 통하여 시료의 가열에 따른 무게변화와 발열 피크를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 장성탄

JH₂O를 1000 K에서 10분간 전처리한 후 상온에서 24,000 L(8×10^{-5} torr, 5 min)의 산소에 노출시킨 후 다시 1000 K까지 온도를 올리면서 얻은 CO₂ TDS가 Fig. 1의 (a)에 나타나 있다. (b)는 JKS에 대하여 동일한 실험을 행한 것이다. (a)로부터 장성탄의 좌 자체에도 산소가 흡착하여 약 640 K 부근에서 CO₂를 생성시킴을 알 수 있으며, (b)와 (a)의 형태가 거의 비슷한 것으로부터 JKS에 담지되어 있는 K₂SO₄는 별다른 활성을 보이지 않음을 알 수 있다. 이는 Lang[2]의 실험(반응 온도 : 약 1000 K)결과와 잘 일치한다. Hüttinger와 Mingos[9]와 Kikuchi 등[10]은 K₂SO₄가 전처리 도중에 분해한다고 하였는데 이는 1100 K 이상에서 실험을 진행하였기 때문으로 생각된다. 또한 공통적으로 900 K 이상의 고온부에서 CO₂의 발생량이 증가하는 경향을 보이는데, 산소의 흡착여부와 무관하게 나타나는 것으로 보아 이는 석탄자체에서 발생함을 알 수 있으며, 그 원

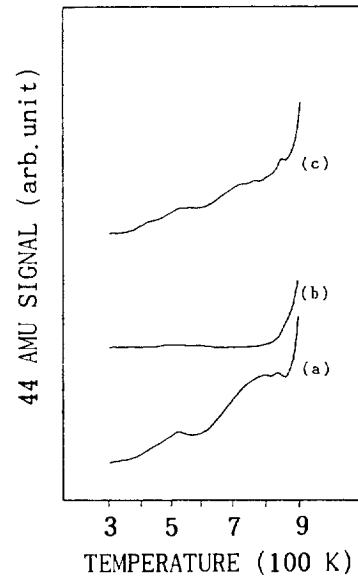


Fig. 2. Sequential CO₂ thermal desorption spectra on JNC. (a) 24,000 L O₂ exposure at RT after outgassing for 10 min at 1000 K, (b) no O₂ exposure after (a), and (c) 24,000 L O₂ exposure at RT after (b).

인은 석탄 중의 산소를 포함하는 관능기가 분해하기 때문인 것으로 생각된다.

JNC에 대하여 여러 가지 연속조작을 한 후 얻은 CO₂ TDS 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. (a)는 1000 K에서 10분간 전처리한 후 상온에서 24,000 L의 산소에 노출시킨 후 CO₂ TDS를 얻은 것이며, (b)는 (a)의 과정을 거친 후 산소에 노출없이 CO₂ TDS를 얻은 것이다. (c)는 (b)의 과정을 거친 후 다시 24,000 L의 산소에 노출시킨 후 CO₂ TDS를 얻은 것이다. (a)와 (c)의 경우 비슷한 피크를 볼 수 있으며, (b)에서는 CO₂ 발생피크가 보이지 않음을 볼 수 있다. 이로부터 JNC에 담지된 Na₂CO₃에 의해 산소가 흡착되어 CO₂가 생성되는 것을 알 수 있다. 즉, 알칼리 금속염은 산소의 흡착을 쉽게 하며 CO₂를 발생시킴을 알 수 있다.

JKC를 1000 K에서 10분간 전처리한 후 상온에서 24,000 L의 산소에 노출시킨 후 얻은 CO₂ TDS가 Fig. 3의 (a)에 나타나 있다. (b)는 (a)의 과정을 거친 후 다시 24,000 L의 산소에 노출시킨 후 CO₂ TDS를 얻은 것이고, (c)는 (b)의 과정을 거친 후 다시 동일한 과정을 반복한 것이다. 이와 같이 화에 산소를 흡착시킨 후 CO₂ TDS를 하는 과정을 여러차례 반복하는 것은 석탄가스화 반응을 점진적으로 조금씩 시키는 것과 동일한 효과를 가져올 수 있다. 따라서 이와 같이 CO₂ TDS를

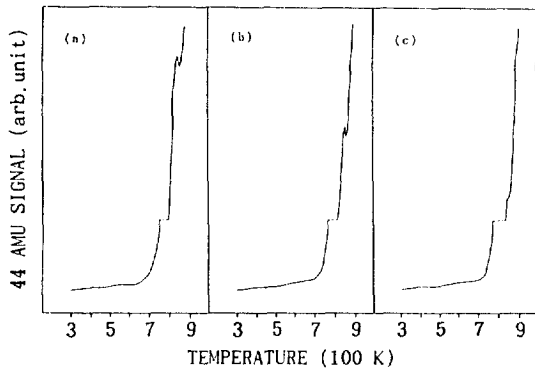


Fig. 3. Sequential CO_2 thermal desorption spectra on JKC after outgassing for 10 min at 1000 K followed by 24,000 L O_2 exposure at RT. (a) 1st CO_2 TDS, (b) 2nd CO_2 TDS, and (c) 3rd CO_2 TDS.

여러차례 반복하면서 CO_2 TDS를 얻는 것은 반응이 진행됨에 따른 반응중간체의 성질변화에 대해 이해하는데 도움이 된다. CO_2 TDS 피크중간의 직선은 피크의 크기가 너무 커서 이를 (a), (b), (c) 모두에 대하여 같은 크기만큼 생략한 것을 나타낸다. (a), (b), (c)를 살펴보면 온도가 올라감에 따라 830 K에서 특징적인 피크를 나타낸 후 계속해서 CO_2 의 양이 증가함을 알 수 있는데 이로부터 830 K 부근의 피크는 K_2CO_3 를 담지시켜 생성된 표면의 반응활성점에 의해 형성된 것을 알 수 있으며 그 뒤의 계속해서 증가하는 피크는 역시 K_2CO_3 에 의해, 활성화되지 못한 산소를 포함하는 최 자체의 관능기들이 CO_2 로 분해되는 피크로 생각되어진다. (a), (b), (c) 모두에서 고온부의 계속 증가하는 피크가 지속적으로 나타나는 이유는 최 표면의 관능기가 분해되어 CO_2 를 생성해도 다시 또 최 내부에 존재하는 관능기가 표면에 드러나기 때문이라고 생각된다. 그리고 TDS 과정을 반복함에 따라 830 K 부근의 피크의 크기가 작아지는 것을 볼 수 있는데 이는 redox cycle을 거치면서 금속상태의 K가 증발하거나 석탄중의 illite, kaolinite 등과 같은 aluminosilicate와 K가 반응하여 활성을 띠었던 K가 비활성화되기 때문인 것으로 생각된다[11, 12]. 또한 TDS를 반복하여도 동일한 형태의 피크가 나타나는 것으로 보아 동일한 반응활성점이 계속 작용함을 알 수 있다.

JNC를 1000 K에서 10분간 전처리한 후 Fig. 3의 경우와 동일한 과정을 거쳐 얻은 CO_2 TDS가 Fig. 4에 나타나 있다. 이 경우에도 830 K 부근에서 JKC와 비슷한 피크가 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이로부터 Na_2CO_3 도 K_2CO_3 와 거의 유사한 반응활성점을 형성함을 유추할

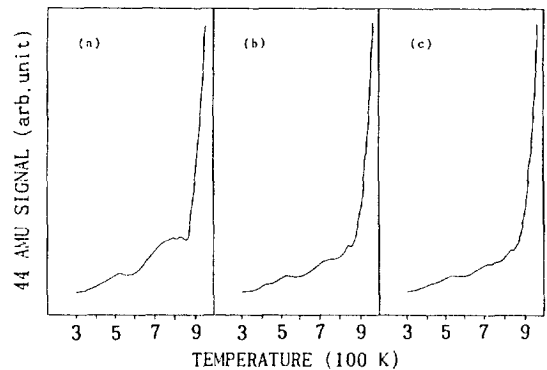


Fig. 4. Sequential CO_2 thermal desorption spectra on JNC after outgassing for 10 min at 1000 K followed by 24,000 L O_2 exposure at RT. (a) 1st CO_2 TDS, (b) 2nd CO_2 TDS, and (c) 3rd CO_2 TDS.

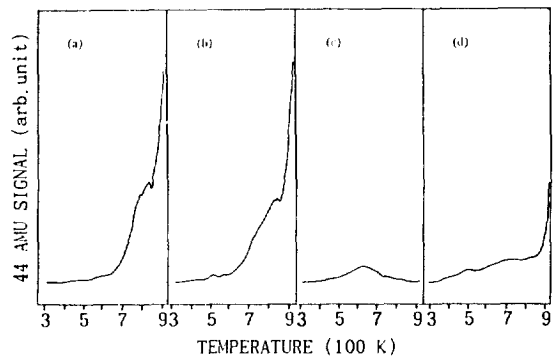


Fig. 5. CO_2 thermal desorption spectra on (a) JKC, (b) JKSNC, (c) JKS, and (d) JNC after replicating the procedure outgassing for 10 min at 1000 K followed by 24,000 L O_2 exposure at RT.

수 있다. 또한 10 wt%로서 같은 양의 촉매를 담지시켰음에도 불구하고 Na_2CO_3 의 경우는 830 K 부근의 피크가 K_2CO_3 의 경우보다 훨씬 작게 나타났다. 이로부터 K_2CO_3 담지시료가 Na_2CO_3 담지시료보다 산소를 더 잘 취하여 더 많은 양의 CO_2 를 발생시킴을 알 수 있다. 고온부에서의 피크의 증가는 JNC의 경우에도 관찰되었으며, 830 K 부근의 피크의 크기 감소도 역시 관찰되었다. 이는 Fig. 3의 설명과 동일한 이유 때문인 것으로 생각된다.

JKC를 1000 K에서 10분간 전처리한 후 24,000 L의 산소에 노출시켜 CO_2 TDS를 얻은 후 다시 1000 K에서 10분간 전처리한 후 상온에서 24,000 L의 산소에 노출시킨 후 얻은 CO_2 TDS가 Fig. 5의 (a)에 나타나 있다. 역시 830 K 부근의 활성점 피크가 나타나고 있다. (b)

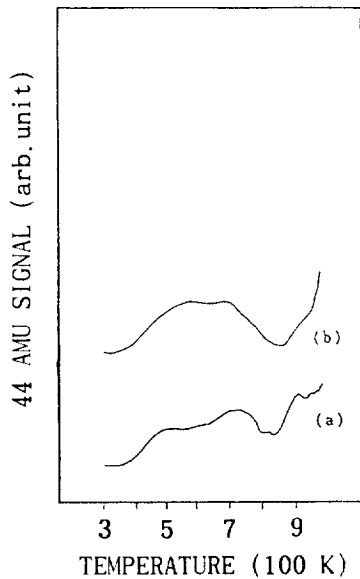


Fig. 6. CO₂ thermal desorption spectra on (a) DH₂O and (b) DKS after outgassing for 10 min at 1000 K followed by 24,000 L O₂ exposure at RT.

는 JKSNC를 (a)의 JKC와 같은 처리를 하여 얻어진 TDS로서 830 K 부근의 활성화점 피크가 생성되었음을 알 수 있다. (c)는 JKS에 대하여 (a)의 JKC와 같은 처리를 하여 얻은 CO₂ TDS이며, (d)는 JNC에 대하여 동일한 과정을 거친 후 얻은 CO₂ TDS이다. JKSNC의 경우가 JNC보다 더 뚜렷한 활성화점 피크를 보임을 알 수 있다. 이로부터 K₂SO₄와 Na₂CO₃를 혼합한 축매로 담지시킨 좌에서는 K₂SO₄가 K₂CO₃나 Na₂CO₃ 등과 같은 활성이 있는 물질로 변환된다는 것을 알 수 있으며, 피크의 형태로 보아 K₂CO₃로 전환되었을 것으로 생각된다. 이는 Lang과 Pabst[6]의 반응성 실험결과와 부합된다. 또한 K₂SO₄ 단독으로는 활성이 있는 물질로 전환되지 않는 것을 알 수 있다.

3-2. 대동탄

DH₂O와 DKS에 대하여 얻은 CO₂ TDS가 Fig. 6의 (a)와 (b)에 나타나 있다. DKS의 피크는 DH₂O의 피크와 별 차이가 없음을 볼 수 있다. 또한 Fig. 1의 경우보다 넓은 범위의 분포를 보이는데, 이는 대동탄이 유연탄이므로 장성탄보다 표면에 산소를 포함하는 관능기가 많기 때문으로 생각된다. DH₂O의 경우에 830 K 및 900 K 부근의 작은 피크가 나타나는 이유는 무기물질들에 의한 촉매작용으로 생각되며, 이 피크가 DKS에는 나타나지 않는 것은 활성이 거의 없는 K₂SO₄가 석탄의 표면을 덮어 무기물질들의 촉매작용을 막기 때문이라고 생각

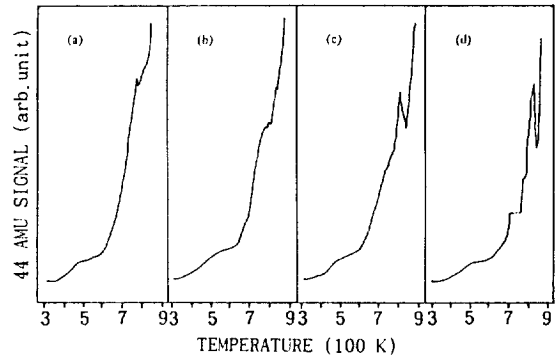


Fig. 7. Sequential CO₂ thermal desorption spectra after outgassing for 10 min at 1000 K followed by 24,000 L O₂ exposure at RT. (a) 1st CO₂ TDS of DKSNC, (b) 2nd CO₂ TDS of DKSNC, (c) 3rd CO₂ TDS of DKSNC, and (d) 1st CO₂ TDS of DKC.

된다. DKC와 DNC는 JKC와 JNC의 경우와 거의 동일한 결과를 보인다.

DKSNC에 대하여 1000 K에서 10분간 전처리한 후 앞의 CO₂ TDS를 얻는 과정과 동일한 과정을 거쳐 얻은 반복 CO₂ TDS의 결과가 Fig. 7이며, (a), (b), (c)로부터 TDS 횟수가 증가함에 따라 활성화점에 의해 CO₂가 발생하는 피크가 변함을 관찰할 수 있다. 특히 3차의 CO₂ TDS인 (c)에서는 (d)에 보이는 DKC의 1차 CO₂ TDS에서의 활성화점 피크와 거의 같은 온도를 가지며 모양도 비슷한 피크가 나타난다. 이로부터 DKC의 시료와 비슷한 반응활성점이 형성됨을 알 수 있으며, JKSNC와 거의 같은 결과를 보이는 것을 알 수 있다.

3-3. TG-DTA 분석

JH₂O, JKS, JNC, JKC, JKSNC에 대한 TG-DTA 결과를 Fig. 8에 도식화하였다. (a)는 시료가 타기 시작하는 온도를 측정된 것이고, (b)는 시료가 타면서 최대발열치를 보일 때의 온도를 나타낸 것이다. 이 결과를 보면 JKS는 JH₂O와 거의 비슷한 온도에서 타기 시작하는데 이는 앞의 CO₂ TDS 결과와 마찬가지로 JKS와 JH₂O가 활성화에 별 차이가 없음을 보여준다. 그리고 JKC가 가장 낮은 온도에서 타는 것으로 보아 석탄가스화 반응온도를 낮추는데 유리할 것으로 생각된다. JKSNC는 JNC와 거의 비슷한 온도에서 타기 시작하며, DTA의 최대 발열피크는 더 낮은 온도에서 나타난다.

DH₂O, DKS, DNC, DKC, DKSNC에 대한 TG-DTA 결과를 Fig. 9에 도식화하였으며, 장성탄 시료들의 경우와 비슷한 경향을 보인다. 대동탄의 시료들과 장성탄의 시료들과의 차이점을 보면 30-50℃ 정도 낮은 온도에서

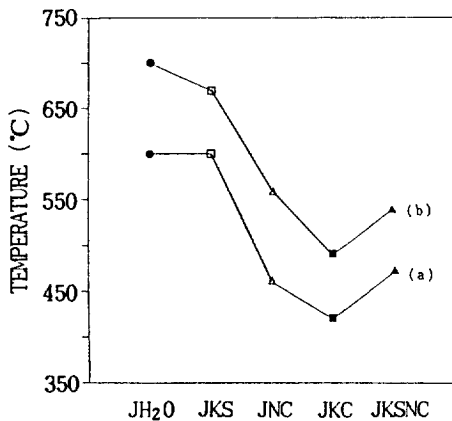


Fig. 8. (a) Burning temperature and (b) the highest exothermic peak temperature of DTA to Jangsung coal samples.

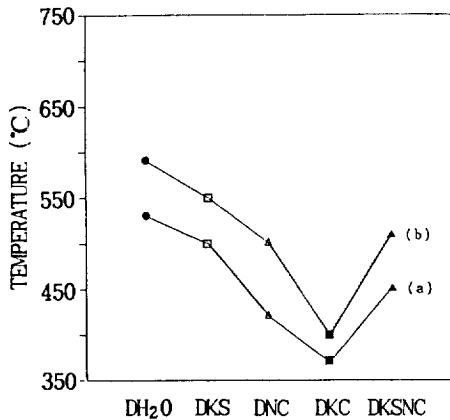


Fig. 9. (a) Burning temperature and (b) the highest exothermic peak temperature of DTA to Tatong coal samples.

대동탄의 시료들이 타기 시작함을 알 수 있다. 이는 대동탄이 유연탄이므로 휘발분이 많고 관능기에 포함된 산소의 함량이 높아 가스화에 유리한 때문이라고 생각된다.

3-4. 장성탄과 대동탄의 비교

Wood와 Sancier[13]는 촉매를 사용하여 석탄가스화 반응을 진행시킬 때 탄종에 관계없이 한 가지의 메카니즘에 의하여 촉매반응이 일어난다고 하였다. 그러나 촉매가 첨가되지 않았거나 K_2SO_4 와 같이 거의 활성이 없는 촉매가 첨가되었을 때는 탄종에 따라 CO_2 TDS 피크가 다르게 나올 수 있다. Fig. 1에서는 한 가지의 피크가 나타나나 Fig. 6에서는 두 가지의 피크가 넓게

나타난다. 이는 대동탄이 유연탄이기 때문에 표면의 관능기들과 휘발성물질이 더 많은 것에 기인한다고 생각된다. 또한 JKSNc의 경우에는 두 번의 전처리를 거침에 의해서 전이가 일어나고, DKSNc의 경우에는 한 번만의 전처리 후 3회의 TDS를 반복함에 의해서 활성점 피크로의 전이가 일어나는 것으로 보아 대동탄에서 혼합열 촉매의 활성화가 더 쉽게 일어남을 알 수 있다. 또한 앞의 TG-DTA 결과에서도 대동탄이 더 저온에서 타기 시작하는 것으로 보아 가스화에 유리할 것으로 생각된다.

4. 결 론

촉매가 담지되지 않은 시료와 K_2SO_4 가 담지된 시료의 경우 별다른 활성점을 보이지 않았다. 그러나 K_2CO_3 가 담지된 시료와 Na_2CO_3 가 담지된 시료의 경우 약 830 K에서 특징적인 CO_2 TDS 피크를 보이는 활성점이 있었다. 또한 K_2SO_4 와 Na_2CO_3 가 혼합된 촉매의 경우, 여러 차례의 CO_2 탈착을 거듭함에 따라 활성화과정을 거쳐 830 K에서 특성피크를 갖는 K_2CO_3 의 형태가 생성되었다. 장성탄보다 대동탄에서 쉽게 혼합열 촉매의 활성화가 일어나는 것과 TG-DTA 결과로부터, 대동탄이 장성탄보다 석탄가스화에 유리하였다.

감 사

이 연구는 동력자원부에서 시행한 대체에너지 기술 개발사업의 사업수행 결과의 일부입니다. 그 동안의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wen, W. Y.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **22**, 1(1980).
2. Lang, R. J.: *Fuel*, **65**, 1324(1986).
3. Mckee, D. W., Spiro, C. L., Kosky, P. G. and Lamby, E. J.: *Fuel*, **64**, 805(1985).
4. Verra, M. J. and Bell, A. T.: *Fuel*, **57**, 194(1978).
5. Yuh, S. J. and Wolf, E. E.: *Fuel*, **62**, 252(1983).
6. Lang, R. J. and Pabst, J. K.: U. S. Patent 4,318,712 (1982).
7. Choi, K. H., Lee, W. Y., Rhee, H.-K., Moon, S. H. and Lee, H.-I.: *Korean J. Chem. Eng.*, **10**, 78(1993).
8. 최영교, 문상흡, 이호인, 이화영, 이현구: *화학공학*, **30**, 415(1992).
9. Hüttinger, K. J. and Minges, R.: *Fuel*, **65**, 1112 (1986).
10. Kikuchi, E., Adachi, H., Tomoki, T., Hirose, M. and Morita, Y.: *Fuel*, **62**, 226(1983).

11. Kuhn, L. and Plogmann, H. : *Fuel*, **62**, 205(1983).
12. Formella, K., Leonhardt, P. and van Heek, K. H. :
 "1987 International Conference on Coal Science",
 Moulijn, J. A.(ed.), Elsevier, Amsterdam, The Ne-
 therlands, p.511(1987).
13. Wood, B.J. and Sancier, K. M. : *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **26**, 233(1984).