

납사타르피치의 연소 및 수증기 가스화 반응특성

김옥영 · 손성모 · 강석환 · 강 용[†] · 김상돈* · 정 현**

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
**한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2007년 8월 15일 접수, 2007년 9월 5일 채택)

Characteristics of Steam Gasification and Combustion of Naphtha Tar Pitch

Uk Yeong Kim, Sung Mo Son, Suk Hwan Kang, Yong Kang[†], Sang Done Kim* and Heon Jung**

School of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Department Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
**Korea Institute of Energy Research 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 15 August 2007; accepted 5 September 2007)

요 약

납사타르피치의 연소 및 수증기 가스화의 반응특성을 알아보기 위하여 납사타르피치를 탄소원으로 사용하여 열중량분석을 수행하였다. 반응의 활성화에너지, 반응차수, 빈도인자 등을 구하기 위하여 Friedman 방법과 Ozawa-Flynn-Wall 방법이 사용되었다. Friedman 방법을 사용하여 반응전환에 따른 연소의 활성화에너지를 구하였는데, 0.2~0.6 정도의 전환이 일어났을 때는 활성화에너지가 41.6~68.1 kJ/g-mol이었다. 0.9~1.0 정도의 전환이 일어났을 때는 183.1~191.2 kJ/g-mol이었다. 그리고 수증기 가스화에 대해서는, 0.2~0.6 반응전환에서 활성화에너지는 31.9~44.9 kJ/g-mol이었다. 0.8~0.95 전환에서는 70.6~87.8 kJ/g-mol이었다. 이러한 결과로 미루어보아 반응은 탈휘발화와 연소 또는 가스화 반응의 두 단계로 진행되는 것을 알 수 있었다.

Abstract – Characteristics of steam gasification and combustion of naphtha tar pitch, which is the bottom product of naphtha cracking process, were investigated by using the thermo gravimetric analyzer to develop the technology for obtaining syngas by using the naphtha tar pitch as a carbon source. Friedman's and Ozawa-Flynn-Wall method were used to calculate activation energy, reaction order and frequency factor of reaction rate constant for both of steam gasification and combustion. The activation energy of combustion of naphtha tar pitch based on the fractional conversion by Friedman's method was in the range of 41.58 ~ 68.14 kJ/g-mol when the fractional conversion level was in the range of 0.2~0.6, but 183.07~191.17 kJ/g-mol when the conversion level was 0.9~1.0, respectively. In case of steam gasification of naphtha tar pitch, the activation energy was in the range of 31.87~44.87 kJ/g-mol in the relatively lower conversion level (0.2~0.6), but 70.63~87.79 kJ/g-mol in the relatively higher conversion level (0.8~0.95), respectively. Those results exhibited that the steam gasification as well as combustion would occur by means of two steps such as devolatilization followed by combustion or gasification.

Key words: Gasification, Combustion, Naphtha Tar Pitch, Kinetics

1. 서 론

가스화 반응은 합성가스를 생산하기 위한 하나의 방법으로써 석탄, 바이오매스, 폐타이어, 폐플라스틱 또는 이들 혼합물 등과 같은 여러 가지의 탄소원을 사용하여 널리 연구되어왔다[1-7]. 이러한 탄소원들은 석유자원의 대체 잠재력을 가진 물질이거나 환경적으로

분해가 어려운 폐기물들로서 가스화 반응을 통한 에너지자원의 다원화와 환경문제 해결에 그 목적을 두고 있다. 그러나 석유자원의 대체나 폐기물 자원화도 물론 중요하지만 그것들과는 다른 관점에서 기존 석유자원의 효율성 증대에도 노력을 기울일 필요가 있다. 원유의 증류를 통한 석유제품은 부가가치가 높은 석유화학제품이 약간 생산되고 나머지 대부분은 에너지원으로 사용되는데, 석유자원의 중요성을 고려해볼 때 가치적으로 매우 비효율적이다. 값싼 에너지원으로 사용되고 있는 중유나 에너지원으로 사용할 수 없는 왁

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

스나 피치 등은 높은 탄소수를 가지고 있고 재료도 저렴하기 때문에 가스화 반응을 통해 석유화학제품이나 고효율의 연료유 등을 생산하여 고부가가치 창출에 좋은 원료로써 사용될 수 있다. 하지만 증유나 피치와 같은 액상의 탄소원들에 대한 가스화 반응에 대한 자료는 충분하지 않아 많은 연구가 필요하다.

가스화 반응은 탄소와 산화제 사이의 균일 불균일 반응을 통한 탈휘발화 반응과 확(char) 생성반응, 합성가스 생성반응을 포함한 여러 가지의 반응들을 포함하고 있기 때문에 복잡한 반응들이 연결되어 있는 것으로 알려져 있다[3, 6, 8-9]. 가스화 반응의 주 생성물인 수소는 탄소와 확의 수증기 가스화 반응에서 반응속도를 떨어뜨리는 반응 억제제로서 작용하기도 하며, 타르 증기와 같은 고농도의 휘발성물질은 확의 표면에 쉽게 침전되기 때문에 가스화 반응에 부정적인 영향을 미치는 원인이 되기도 한다[7, 10-11]. 이러한 요소들은 가스화 반응공정을 설계하는데 많은 영향을 미치고, 복합적인 반응들을 고려하여 반응전환 효율을 최적화하는데 큰 어려움이 되기 때문에 반드시 고려해 주어야 한다. 그리고 가스화 반응장치의 성능은 일반적으로 반응의 메카니즘과 조업변수에 따라 달라지기 때문에 반응차수, 활성화에너지, 반응속도상수 등과 같은 정확한 속도론적 자료는 가스화 반응의 산업적 적용에 있어서 필수적인 요소이고 반드시 고려해 주어야 한다[11, 12].

그러므로 본 연구에서는 탄소원으로써 납사타르피치(naphtha tar pitch)를 사용하여 액체 탄소원을 개발하고자 하였으며, 이를 활용하여 합성가스 생산을 위한 가스화 공정의 개발을 위해 납사타르피치의 수증기 가스화 반응 및 연소 반응에 대한 속도론적 연구를 수행하였다.

2. 실험

본 연구에서 탄소원으로 사용한 납사타르피치의 열분석은 SHIMADZU사의 열중량분석기(TGA-50)로 수행하였다. TGA 분석은 비등온분석을 이용하였으며 분석기 내에서의 승온속도는 연소 반응의 경우에는 5, 10, 20, 40 K/min로, 가스화 반응의 경우에는 5, 15, 30, 50 K/min로 하였으며, 연소반응의 경우 운반기체(carrier gas)는 공기 그리고 가스화 반응에서는 수증기/질소를 이용하여 각각 실험하였다. 연소를 위한 공기의 유속은 30 ml/min이고 가스화 반응을 위한 수증기/질소 기체의 유속은 52 ml/min으로 흘려주었으며 가스화 반응 기체 내의 수증기의 분압은 20 kPa로 하여 실험을 수행하였다. 온도는 두 반응 모두 293~1073 K의 범위에서 조작하고 시료의 무게는 대략 20~30 mg 정도를 사용하였다. 시료로 사용된 납사타르피치의 특성값을 Table 1에 나타내었다[13].

시료의 분해가 일어나는 동안 화학적 변화를 일으키는 반응을 해석하기 위하여 식 (1)을 이용하여 전환율을 구하였으며, 반응속도상수 k 는 Arrhenius 식에 의해 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

Table 1. Analysis of the naphtha tar pitch

Proximate analysis [13]	(wt%)	Ultimate analysis	(wt%)
Fixed carbon	61.83	Carbon	90.35
Volatile matter	38.19	Hydrogen	7.62
Ash	-	Oxygen	1.07
Aromaticity by IR	0.83	Nitrogen	-
		Sulfur	-

$$\frac{dX}{dt} = f(X)k(T) \quad (1)$$

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

비등온 열중량분석 데이터로부터 반응의 전환정도에 따른 활성화 에너지를 구하기 위해 Friedman 방법[14]을 사용하였다. 전환율은 Friedman의 방법에 의해서 식 (3)과 같이 표현할 수 있으므로, 각각의 전환정도에 따른 활성화 에너지와 반응차수는 $\ln(dX/dt)$ 와 $(1/T)$ 의 그래프와 $\ln(dX/dt)$ 와 $\ln(1-X)$ 의 그래프에 의해서 그 기울기로부터 얻을 수 있다[14, 15].

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X)^n \quad (3)$$

반응의 승온속도에 따른 인자들을 계산하기 위해, Doyle's approximation[16]을 이용하여 식 (4)와 같이 정리할 수 있으므로 Ozawa-Flynn-Wall 방법[17-20]으로 반응기의 승온속도에 따른 활성화 에너지, 반응차수 그리고 반응속도상수의 빈도인자 등을 계산하였다.

$$F(X) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5.33 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\text{단, } F(X) = \begin{cases} \ln[-\ln(1-X)], & (n=1) \\ \ln\left[\frac{1-(1-X)^{1-n}}{1-n}\right], & (n \neq 1) \end{cases}$$

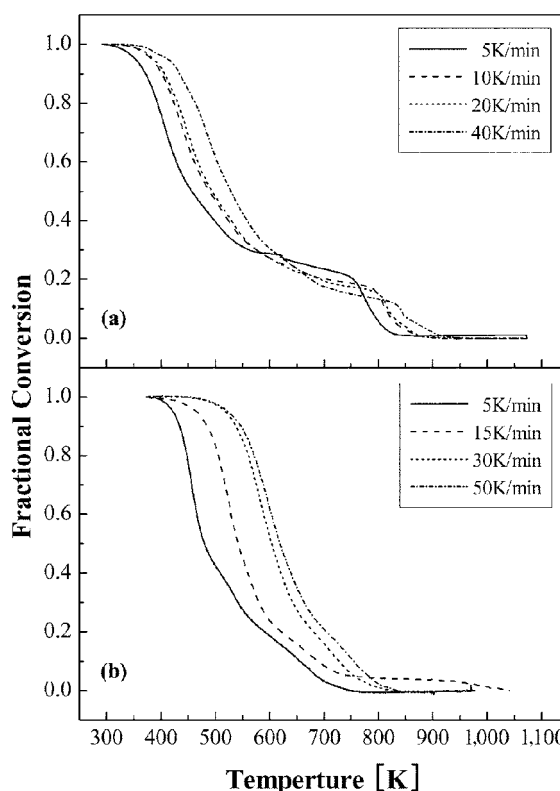


Fig. 1. Typical example of TGA curves from combustion (a) and gasification (b) of naphtha tar pitch (flow rate of (a): 30 ml/min, air; flow rate of (b): 52 ml/min, steam/ $N_2=1$ atm, $P_{H_2O}=20$ kPa).

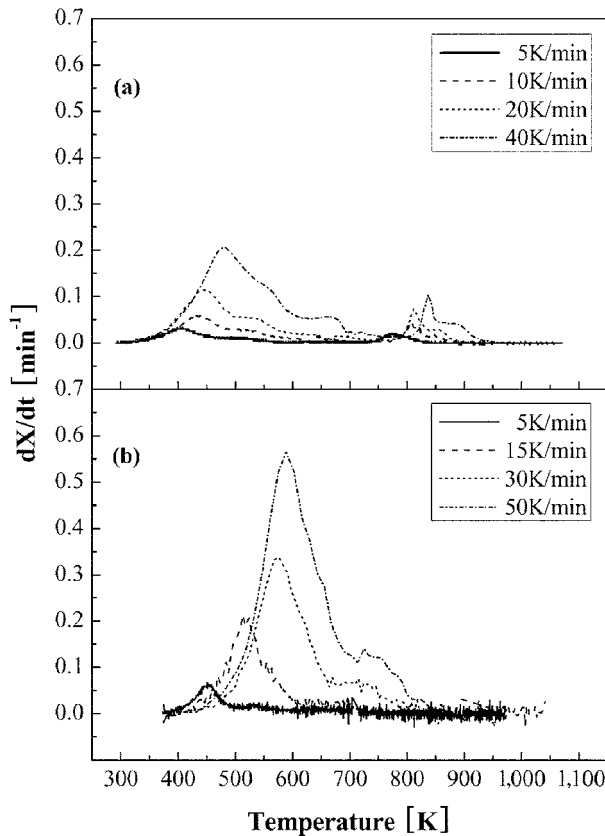


Fig. 2. Effects of heating rate on conversion rate with the variation heating rate in combustion (a) and gasification (b) reaction.

3. 결과 및 고찰

납사타르피치를 탄소원으로 사용한 연소와 수증기 가스화에 대한 전형적인 TGA 그래프를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 납사타르피치의 연소 시에는 주로 373~673 K의 온도범위에서 반응전환이 빠르게 일어나며(Fig. 1(a)), 가스화 반응의 경우에는 주로 473~673 K의 온도범위에서 전환이 일어나는데(Fig. 1(b)), 이것은 피치 내에 포함되어 있는 휘발성 성분의 방출 때문으로 사료된다. 또한, 반응시간에 따른 반응전환율은 승온속도의 변화에 따라 서로 영향을 받는 것으로 예측할 수 있다[6, 15]. 납사타르피치를 탄소원으로 한 연소와 가스화 반응에서 승온속도의 변화에 따른 반응전환율의 변화를 Figs. 2(a)와 (b)에 각각 나타내었는데, 두 가지의 경우 모두 반응전환율의 변화는 특정 반응온도에서 극부적인 최대값을 나타내는 것을 알 수 있다. Figs. 2의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이, 반응전환율의 변화값이 최대값일 때의 반응온도는 반응기 내의 승온속도가 증가함에 따라 증가하였으며, 반응전환율 변화(dX/dt)의 최대값 역시 승온속도의 증가에 따라 증가하였다. 이와 같은 경향은 피치의 구조적 변화가 높은 승온속도에서 가속화되어지기 때문에, 승온속도가 증가함에 따라 피치의 반응성이 증가할 수 있기 때문으로 해석할 수 있다[21].

이와 같은 결과들을 이용하여 납사타르피치의 연소와 수증기 가스화 두 반응의 각각에 대한 활성화에너지와 반응차수를 Friedman의 방법에 의하여 결정하였다. 즉, 여러 반응전환율의 조건에서 납사타르피치의 연소와 수증기 가스화 반응에 대하여 반응온도의 역

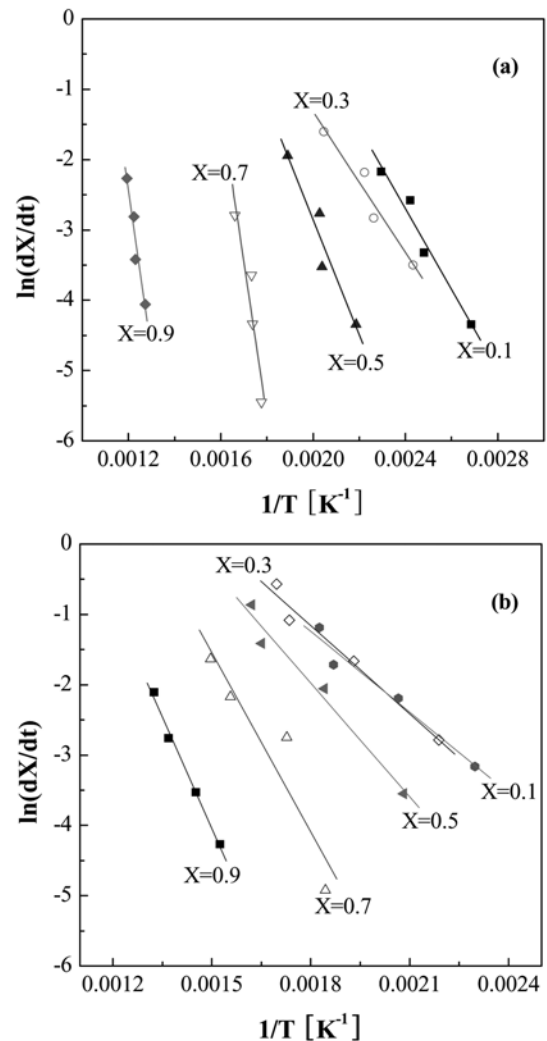


Fig. 3. Typical examples of kinetic analyses on conversion level by Friedman's method for combustion (a) and gasification (b).

Table 2. Activation energy with the variation of conversion level

X	E (kJ/g-mol) by Friedman's method			
	Combustion	R_c	Gasification	R_c
0.1	47.9	0.98303	31.9	0.99683
0.3	41.6	0.97337	34.8	0.93665
0.5	68.1	0.96411	44.9	0.98761
0.7	183.1	0.94034	70.6	0.93665
0.9	191.2	0.96666	87.8	0.99683
Average	106.4		54.0	
SD	74.4		24.3	
X	E (kJ/g-mol) by Ozawa-Flynn-Wall method			
	Combustion	R_c	Gasification	R_c
0.1	42.4	0.97586	36.2	0.99141
0.3	42.0	0.97585	34.7	0.99009
0.5	74.7	0.95959	36.6	0.98855
0.7	138.7	0.93926	48.8	0.98453
0.9	209.8	0.96494	88.3	0.99233
Average	101.6		48.9	
SD	72.2		22.7	

SD: standard deviation

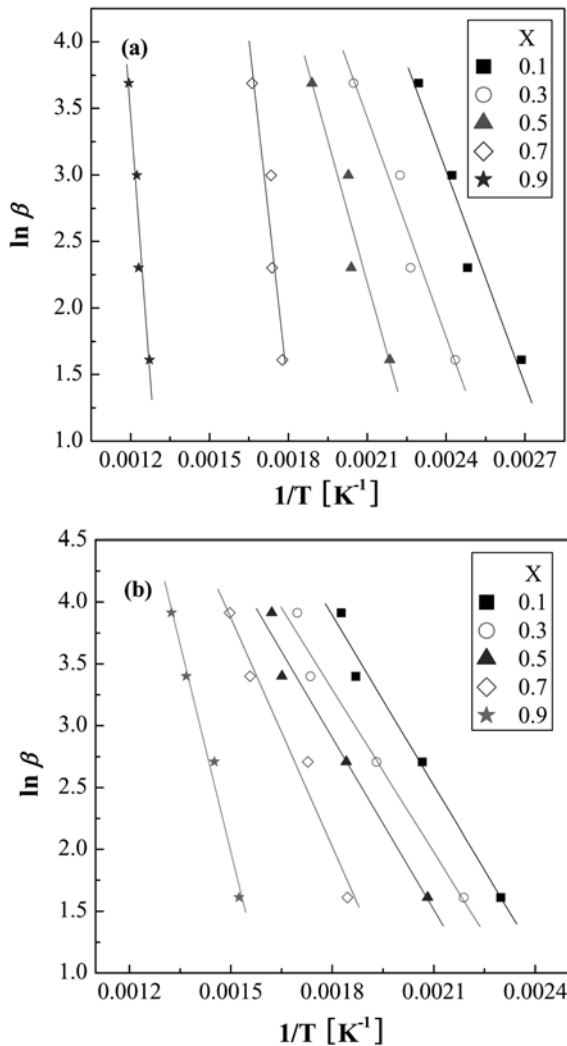


Fig. 4. Typical examples of kinetic analyses on conversion level by Ozawa-Flynn-Wall method for combustion (a) and gasification (b).

수인 ($1/T$)의 변화에 따른 $\ln(dX/dt)$ 의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 각 반응의 여러 전환율 값에 따라 각각 다른 값의 기울기와 절편을 가지는 직선들을 얻을 수 있었으며, 이들 직선들의 기울기 값으로부터 식 (3)에 의해 얻어진 각 반응의 활성화에너지 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이, 각각의 반응전환율에 따라 연소의 경우일 때는 활성화에너지가 47.9~191.2 kJ/g-mol의 범위에서 얻어졌고 가스화 반응의 경우일 때는 31.9~87.8 kJ/g-mol의 범위에서 얻어졌다. Table 2에서 활성화에너지의 값은 연소와 가스화 반응 모두에서 전환정도가 증가함에 따라 증가하였음을 보였는데, 이러한 결과는 반응의 초기 단계에서는 반응기에 가해지는 열에너지가 피치 내의 휘발성 물질들이 휘발되는데 이용되는 반면 반응이 많이 진행된 단계에서는 일정한 에너지를 얻어서 기체상으로 전이 된 피치의 탄소결합이 분해되기 때문으로 해석할 수 있다. 이러한 결과를 확인하기 위하여 Ozawa-Flynn-Wall 방법을 이용하여 각 반응의 전환율에 따른 활성화에너지를 계산하여 비교하고자 하였다. 즉, Ozawa-Flynn-Wall 방법에 의해 반응온도의 역수 $1/T$ 의 변화에 따른 $\ln \beta$ 의 변화를 Fig. 4와 같이 얻은 후 각 반응에 대한 직선의 기울기로부터 각 반응의 활성화에너지를 구

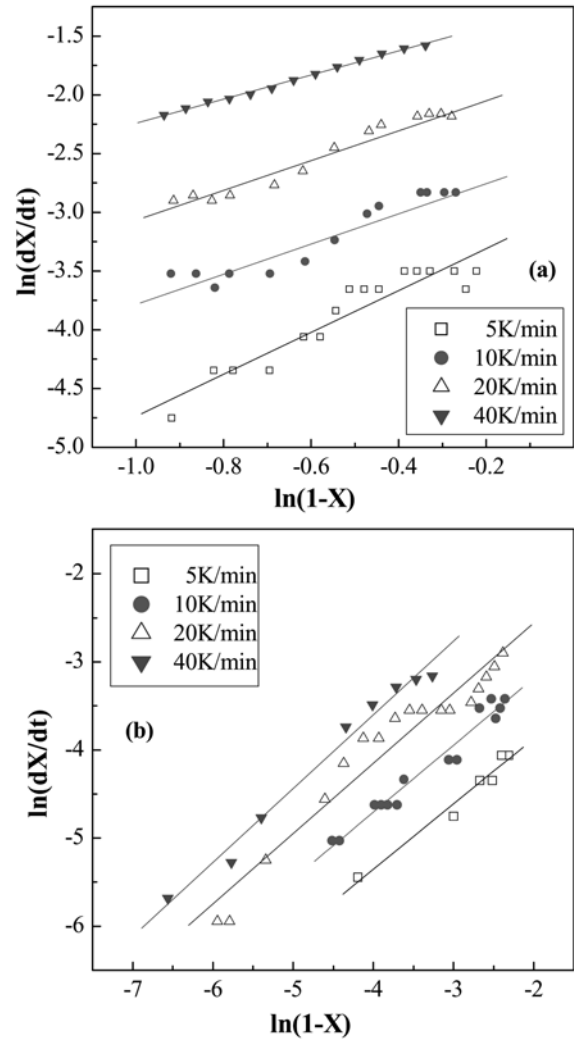


Fig. 5. Reaction Order for Air by Friedman's Method (a) Devolatilization ($X=0.2\sim0.6$), (b) Combustion ($X=0.9\sim1.0$).

하였다. 이와 같이 Ozawa-Flynn-Wall 방법에 의해 얻은 활성화에너지로 Friedman의 방법에 의해 얻은 활성화에너지와 비교하기 위하여 Table 2에 같이 나타내었다. 연소의 경우에는 42.6~209.8 kJ/g-mol이었고 가스화 반응의 경우에는 36.2~88.3 kJ/g-mol이었는데, 평균값으로 Friedman 방법의 결과와 비교해 볼 때 연소의 활성화에너지는 5%, 가스화 반응의 활성화에너지는 10%의 범위에서 유사한 값을 나타내었으며, 반응전환율의 변화에 따른 활성화에너지의 변화도 유사한 것을 알 수 있다.

연소와 가스화 반응의 반응차수를 결정하기 위하여 식 (3)을 재 정리하여 $\ln(1-X)$ 의 변화에 따른 $\ln(dX/dt)$ 의 변화로 Figs. 5와 6에 각각 나타내었다. $\ln(dX/dt)$ 와 $\ln(1-X)$ 의 그래프를 그리면 기울기로써 승온속도에 따른 반응차수를 구할 수 있다. 그 결과 연소반응의 경우에는 전환이 0.2~0.6의 범위인 초기 단계에 있을 때 1.03~1.78의 값을 나타내었고, 전환이 0.9~1.0의 범위인 최종 단계에 이르러서는 0.74~0.84의 값을 나타내었다. 반면에 수증기 가스화의 경우에는 반응의 초기단계인 0.2~0.6 전환 일때 반응차수는 1.04~1.74이었고, 반응의 전환이 0.8~0.95인 최종단계에서는 0.35~0.93이었다. 그리고 반응차수의 평균값은 연소에 있어서 초기단계에서는 1.34였고

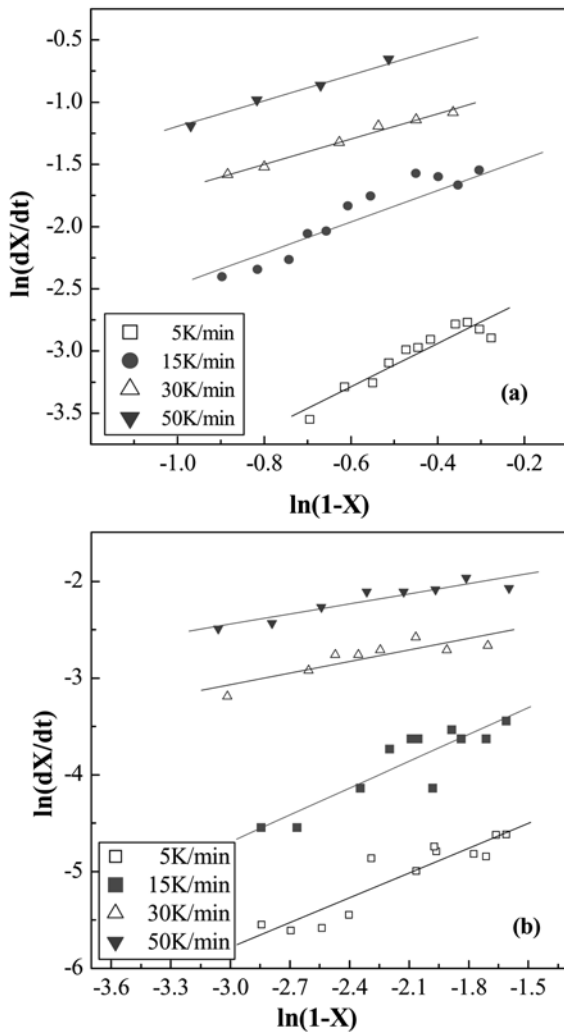


Fig. 6. Reaction Order for Steam/N₂ by Friedman's Method (a) Devolatilization (X=0.2~0.6), (b) Gasification (X=0.8~0.95).

Table 3. Reaction order with the variation of heating rate obtained by means of Friedman's method

For air		X=0.2~0.6		X=0.9~1.0	
β	n	R_c	n	R_c	
5	1.78	0.94220	0.74	0.97040	
10	1.27	0.96163	0.76	0.97606	
20	1.29	0.93244	0.80	0.97636	
40	1.03	0.99757	0.84	0.97903	
Average	1.34		0.78		
For steam/N ₂		X=0.2~0.6		X=0.8~0.95	
β	n	R_c	n	R_c	
5	1.74	0.97040	0.85	0.92052	
15	1.26	0.90744	0.93	0.88471	
30	1.02	0.99367	0.40	0.86913	
50	1.04	0.99250	0.35	0.93049	
Average	1.26		0.63		

, 최종단계에서는 0.78이었으며 가스화 반응에 있어서는 초기단계에 1.26, 최종 단계에서 0.63의 값을 보였는데 이 값들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 반응차수는 연소와 가스화 반응 양쪽 모두에서 승온속도가 증가함에 따라 감소하고, 초기 단계

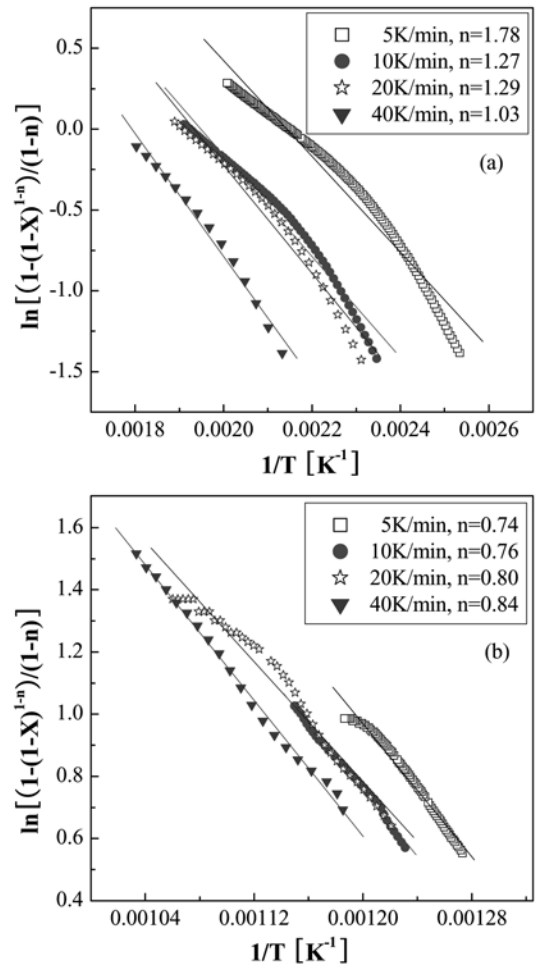


Fig. 7. Kinetic analyses on heating rate for Air by Ozawa-Flynn-Wall method (a) Devolatilization (X=0.2~0.6), (b) Combustion (X=0.9~1.0).

에서 최종 단계로 발전됨에 따라 감소함을 보였는데 이것은 반응이 승온속도의 증가와 반응 단계의 진행에 따라 반응의 메커니즘이 간단해졌다는 것을 나타낸다.

Figs. 7과 8에서는 Table 3에서 계산된 반응차수를 식 (4)에 대입하여 Ozawa-Flynn-Wall 방법으로 승온속도에 따른 활성화에너지를 구하였다. Table 4에서 볼 수 있듯이 연소의 경우에는 휘발이 일어나는 초기 단계에서 활성화에너지가 23.4~30.0 kJ/g-mol로 계산되었으나 연소가 일어나는 최종단계에서는 38.2~43.0 kJ/g-mol의 활성화에너지가 필요한 것으로 나타났다. 그리고 빈도인자는 초기 단계에서 209.2~2069.2 min⁻¹이었고 최종 단계에서는 320.4~2021.1 min⁻¹로 나타났다. 반면에 수증기 가스화의 경우(Table 5)에는 초기 단계에서는 46.1~65.8 kJ/g-mol의 활성화에너지가 필요했고 가스화 반응인 최종 단계에서는 16.8~22.9 kJ/g-mol의 활성화 에너지가 필요했다. 그리고 빈도인자는 초기 단계에서는 27,953.2~721,927.4 min⁻¹로 계산되었고 최종 단계에서는 27.1~277.4 min⁻¹로 계산되었다. 이러한 결과는 공기로 탈휘발시키는 것이 수증기와 질소 분위기에서 탈휘발되는 것보다 활성화에너지가 적게 들어간다는 것을 나타내고, 공기 분위기에서 연소반응은 탈휘발반응보다 활성화에너지가 많이 필요한 반면 수증기/질소 분위기에서는 가스화 반응은 탈휘발보다 활성화에너지가 덜 필요하다는 것을 알 수 있다.

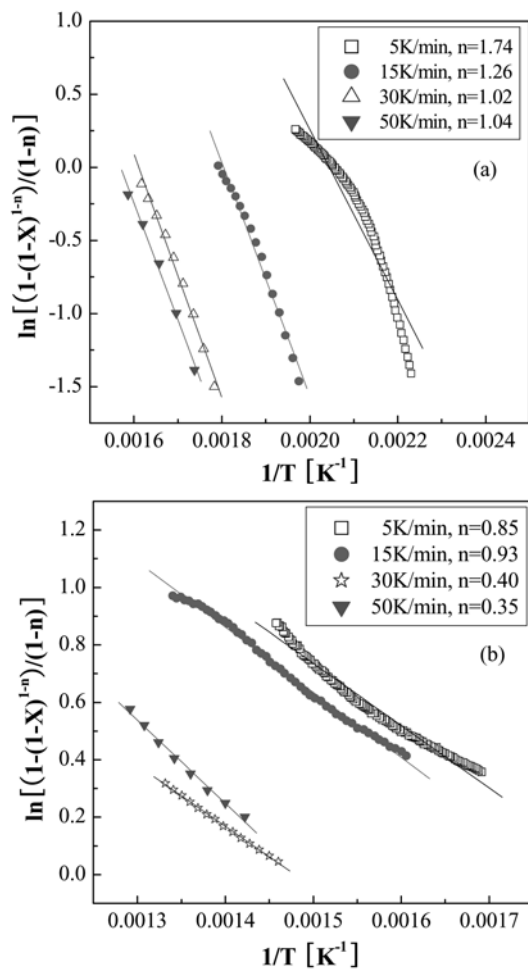


Fig. 8. Kinetic analyses on heating rate for steam/N₂ by Ozawa-Flynn-Wall method (a) Devolatilization (X=0.2~0.6), (b) Gasification (X=0.8~0.95).

Table 4. Activation energy and frequency factor on heating rate for air by ozawa-flynn-wall method

β	Devolatilization (X=0.2~0.6)			
	n	E [kJ/g-mol]	R _c	A [min ⁻¹]
5	1.78	23.4	0.98278	209.2
10	1.27	24.7	0.98627	309.1
20	1.29	26.4	0.98583	828.0
40	1.03	30.0	0.99229	2069.2
β	Combustion (X=0.9~1.0)			
	n	E [kJ/g-mol]	R _c	A [min ⁻¹]
5	0.74	42.1	0.99026	320.4
10	0.76	42.0	0.99735	510.4
20	0.80	38.2	0.98575	647.4
40	0.84	43.0	0.99768	2021.1

4. 결 론

납사타르피치의 연소와 수증기 가스화의 특성을 Friedman 방법과 Ozawa-Flynn-Wall 방법을 사용하여 분석하였다. 활성화에너지는 연소의 경우에서 반응의 전환정도에 따라 47.9~191.2 kJ/g-mol, 승온속도에 따라 38.2~43.0 kJ/g-mol의 범위에서 얻어졌고, 수증기 가스화의 경우에는 반응의 전환정도에 따라 31.9~87.8 kJ/g-mol, 승

Table 5. Activation energy and frequency factor on heating rate for steam/N₂ by ozawa-flynn-wall method

β	Devolatilization (X=0.2~0.6)			
	n	E [kJ/g-mol]	R _c	A [min ⁻¹]
5	1.74	46.1	0.96317	27953.2
15	1.26	63.0	0.99218	721927.4
30	1.02	65.8	0.99536	525782.9
50	1.04	63.2	0.99638	383782.6
β	Gasification (X=0.8~0.95)			
	n	E [kJ/g-mol]	R _c	A [min ⁻¹]
5	0.85	17.2	0.98928	27.1
15	0.93	17.9	0.99735	81.6
30	0.40	16.8	0.99944	71.2
50	0.35	22.9	0.99571	277.4

온속도에 따라 16.8~22.9 kJ/g-mol의 범위에서 각각 얻어졌다. 반응차수와 빈도인자는 승온속도에 따라서 초기 단계에서는 1.03~1.78과 209.2~2069.2 min⁻¹의 범위에서 얻어짐을 알 수 있었고, 최종 단계에서는 0.74~0.84와 320.4~2021.1 min⁻¹의 범위에서 얻어짐을 알 수 있었다. 또한 납사타르피치의 수증기 가스화에서 반응차수와 빈도계수의 값은 초기 단계에서는 1.04~1.74와 27953.2~383782.6 min⁻¹의 값이 계산되었고, 최종 단계에서는 0.35~0.93과 27.1~277.4 min⁻¹의 값이 계산되었다.

사용기호

- A : frequency factor of reaction rate constant [min⁻¹]
- E : activation energy [kJ/g-mol]
- f(X) : function of conversion rate, (1-X)n in Friedman's method
- F(X) : integration of A/β exp(-E/RT)
- k : reaction rate constant [min⁻¹]
- n : reaction order
- R : gas constant [8.314 J/g-mol·K]
- R_c : correlation coefficient
- t : reaction time
- T : reaction temperature [K]
- X : conversion rate

그리스 문자

- β : heating rate [K/min]

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 연구비 지원(A7-2802)으로 수행되었으며 귀 연구원에 감사드립니다.

참고문헌

- Jaber, J. O. and Probert, S. D., "Reaction Kinetics of Fluidised Bed Gasification of Jordanian Oil Shales," *Int. J. Therm. Sci.*, **39**(2), 295-304(2000).
- Lee, S. Y., Kim, Y. J. and Kim, S. D., "Gasification Characteristics of Waste Tire in an Internally Circulating Fluidized Bed,"

- Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(1), 72-76(2001).
3. Lee, W. J., Kim, S. D. and Song, B. H., "Steam Gasification of an Australian Bituminous Coal in a Fluidized Bed," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(6), 1091-1096(2002).
 4. Altun, N. E., Hicyilmaz, C., Hwang, J. Y. and Bagci, A. S., "Evaluation of a Turkish Low Quality Oil Shale by Flotation as a Clean Energy Source: Material Characterization and Determination of Flotation Behavior," *Fuel Processing Technol.*, **87**(9), 783-801(2006).
 5. Pan, Y. G., Velo, E., Roca, X., Many, J. J. and Puigjaner, L., "Fluidized-bed Co-gasification of Residual Biomass/poor Coal Blends for Fuel Gas Production," *Fuel*, **79**(11), 1317-1326(2000).
 6. Ponzio, A., Kalisz, S. and Blasiak, W., "Effect of Operating Conditions on Tar and Gas Composition in High Temperature Air/steam Gasification (HTAG) of Plastic Containing Waste," *Fuel Processing Technol.*, **87**(3), 223-233(2006).
 7. Wall, T. F., Liu, G., Wu, H., Roberts, D. G., Benfell, K. E., Gupta, S., Lucas, J. A. and Harris, D. J., "The Effects of Pressure on Coal Reactions During Pulverised Coal Combustion and Gasification," *Progress in Energy and Comb. Sci.*, **28**(5), 405-433(2002).
 8. Lee, W. J., Kim, S. D. and Song, B. H., "Steam Gasification of Coal with Salt Mixture of Potassium and Nickel in a Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(5), 640-645(2001).
 9. Hanson, S., Patrick, J. W. and Walker, A., "The Effect of Coal Particle Size on Pyrolysis and Steam Gasification," *Fuel*, **81**(5), 531-537(2002).
 10. Hill, M. and Fott, P., "Kinetics of Gasification of Czech Brown Coals," *Fuel*, **72**(4), 525-529(1993).
 11. Bayarsaikhan, B., Sonoyama, N., Hosokai, S., Shimada, T., Hyashi, J., Li, C. and Chiba, T., "Inhibition of Steam Gasification of Char by Volatiles in a Fluidized Bed Under Continuous Feeding of a Brown Coal," *Fuel*, **85**(3), 340-349(2006).
 12. Belghit, A. and Issami, S. E., "Hydrogen Production by Steam Gasification of Coal in Gas-solid Moving Bed Using Nuclear Heat," *Energy Conv. Manag.*, **42**(1), 81-99(2001).
 13. In, S. J., Ryu, S. K. and Rhee, B. S., "Effect of Stirring Speed and N₂-blowing Rate on Mesophase Formation from Naphtha Tar Pitch," *Korean Chem. Eng. Res.*, **27**(3), 291-298(1989).
 14. Friedman, H. L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry-Application to a Phenolic Plastic," *J. Poly. Sci.: part C*, **6**(1), 183-195(1964).
 15. Kim, S. J., Lee, C. G., Song, P. S., Yun, J. S., Kang, Y., Kim, J. S. and Choi, M. J., "Characteristics of Pyrolysis and Combustion Reaction of Waste Polystyrene," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(5), 634-640(2003).
 16. Doyle, C. D., "Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**(24), 639-642(1962).
 17. Flynn, J. H. and Wall, L. A., "General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **70A**(6), 487-523(1966).
 18. Hamciuc, C., Vlad-Bubulac, T., Petreus, O. and Lisa, G., "Kinetics of Thermal Degradation in Non-isothermal Conditions of Some Phosphorus-containing Polyesters and Polyesterimides," *European Polymer Journal*, **43**(3), 980-988(2007).
 19. Ozawa, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**(11), 1881-1886(1965).
 20. Pielichowski, K., "Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Polyaniline," *Solid State Ionics*, **104**(1), 123-132(1997).
 21. Sekine, Y., Ishikawa, K., Kikuchi, E., Matsukata, M. and Akimoto, A., "Reactivity and Structural Change of Coal Char During Steam Gasification," *Fuel*, **85**(2), 122-126(2006).