

## 저급탄의 열분해 및 $\text{char-CO}_2$ 가스화 반응의 속도론적 연구

강석환 · 류재홍 · 박수남 · 변용수 · 서석정 · 윤용승 · 이진욱<sup>†</sup> · 김용전\* · 김주희\* · 박삼룡\*

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터  
449-863, 경기도 용인시 처인구 백암면 고안리 633-2  
\*SK에너지(주) 기술원  
305-712, 대전시 유성구 원천동 140-1  
(2010년 8월 10일 접수, 2010년 10월 18일 채택)

## Kinetic Studies of Pyrolysis and Char- $\text{CO}_2$ Gasification on Low Rank Coals

Suk-Hwan Kang, Jae-Hong Ryu, Soo-Nam Park, Yong-Soo Byun, Seok-Jung Seo, Yongseung Yun, Jin-Wook Lee<sup>†</sup>,  
Yong-Jeon Kim\*, Joo-Hoe Kim\* and Sam-Ryong Park\*

Plant Engineering Center, Institute for Advances Engineering(IAE), 633-2 Baegam-myeon, Yongin 449-863, Korea  
\*SK energy Institute of Technology, 140-1 Wonchon-Dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Korea  
(Received 10 August 2010; accepted 18 October 2010)

### 요 약

인도네시아 아역청탄인 ABK탄과 중국 갈탄(lignite)과 같은 저급탄에 대한 열분해와  $\text{char-CO}_2$  가스화반응에 대한 실험을 비등온의 승온 조건에서 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 수행하였다. 열분해 속도는 2단계, 1차의 열분해 모델(Kissinger 법의 변형)에 의해 잘 묘사되었다.  $\text{char-CO}_2$  가스화반응은 수축 핵 모델에 적용하여 초기의 활성화 에너지가 ABK탄은 189.1 kJ/mol, lignite는 260.5 kJ/mol의 값을 얻었으며, 수축 핵 모델에 의해 잘 묘사되었다. 특히,  $\text{char-CO}_2$  가스화반응에서 활성화 에너지는 무연탄의 결과와 유사하였으며, 다른 모델이나 석탄의 종류에 따라 큰 차이를 보였다.

**Abstract** – Thermogravimetric analysis(TGA) was carried out for pyrolysis and char- $\text{CO}_2$  gasification of low rank Indonesian ABK coal and China lignite. The pyrolysis rate was successfully described by a two-step model adopting the modified Kissinger method. The shrinking core model, when applied to char- $\text{CO}_2$  gasification gave initial activation energy of 189.1 kJ/mol and 260.5 kJ/mol for the ABK coal and China lignite, respectively. Thus, the char- $\text{CO}_2$  gasification has been successfully simulated by the shrinking core model. In particular, the activation energy of char- $\text{CO}_2$  gasification calculated in this work is similar to the results on the anthracite coal, but considerable difference exists when other models or coal types are used.

Key words: Pyrolysis, Char,  $\text{CO}_2$  Gasification, Activation Energy, Frequency Factor

### 1. 서 론

최근 지구온난화에 의한 기후변화의 대응은 화석연료 사용감축, 기술개발을 통한 경제적인 신에너지 확보가 효과적인 대안으로 대두되고 있지만 향후 화석연료의 수요는 지속적으로 증가될 전망이다[1].

반면에 화석연료를 사용함에 따라 수반되는  $\text{CO}_2$ 에 대해, 석탄가스화 및 변환을 통한 청정에너지로의 전환 및 IGCC 등과 같은 고효율 신석탄발전 기술을 적용하여 효율향상에 의한  $\text{CO}_2$  저감과 동시에 CCS 적용을 통한 추가의  $\text{CO}_2$  저감에 대한 관심이 커지고 있다. 대표적인 화석연료로 분류되는 천연가스, 원유 및 석탄 중에서 석탄가스화 기술은 단위 에너지 생산 당  $\text{CO}_2$  발생이 가장 많은 석탄을

고청정 및 고효율 원료로 변환할 수 있는 기술로 인식되고 있으며, 이에 전 세계적으로 다양한 기술에 의하여 수많은 가스화기가 운전 중 또는 건설 중에 있다[2-5].

상기와 같은 석탄의 고청정 또는 고효율 활용과 동시에 온실가스 저감을 위한 CCS의 역할이 강조되고 있는 시점에서  $\text{CO}_2$  활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 회수한  $\text{CO}_2$ 를 석탄의 기류 수송이나 가스화기에 일부를 순환시켜 가스화반응에 사용하는 방안이 검토되고 있지만, 대부분이 실험실 규모이기 때문에 이에 대한 연구가 절실히 요구된다[6-9].

따라서, 본 연구에서는 전 세계적으로 매장량이 역청탄과 무연탄을 합한 정도로 풍부하고 연료 가격도 저렴한 아역청탄(sub-bituminous coal)인 ABK탄, 중국갈탄(lignite)과 같은 저급석탄의 열분해와  $\text{CO}_2$  가스화반응에 대한 속도론적 해석을 수행하였다. 이를 위해 열분해는 1차 반응모델에 적용하였으며,  $\text{CO}_2$  가스화반응은 일반적인  $\text{char}$ (char)

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jwlee@iae.re.kr

**Table 1. Properties of two coals used in this study**

Coal		ABK coal	China lignite
Proximate analysis (wt.%, air-dry/dry)	Moisture	9.2(0.0)	19.9(0.0)
	Volatiles Matter	35.0(38.5)	32.7(40.8)
	Fixed Carbon	47.4(52.2)	37.5(46.8)
	Ash	8.4(9.3)	9.9(12.4)
Ultimate analysis (wt.%, dry)	C	74.1	69.8
	H	5.0	5.0
	O	6.9	11.9
	N	1.3	0.7
	S	3.5	0.2
	Ash	9.2	12.4
HHV (kcal/kg, dry)		6488.7	6080.0

의 반응 모델인 수축 핵 모델을 사용하여 저급탄인 두 석탄의 반응 특성을 비교하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 인도네시아 ABK탄과 중국갈탄을 시료로 사용하였으며, 열분해 반응과 CO<sub>2</sub> 가스화를 위해 TA Instruments사의 TA Q5000을 사용하여 실험을 수행하였다. 열분해는 미량(10 mg)의 시료를 넣고 일정 온도와 질소분위기에서 900 °C까지 10, 20, 30 °C/min의 승온 속도로 변화시켜 각각의 열분해 반응에서 나타나는 시료의 미소 무게 변화를 연속적으로 측정하였다. CO<sub>2</sub> 가스화반응은 질소분위기에서 휘발분을 제거한 화를 이용하여 CO<sub>2</sub> 분위기에서 1,300 °C까지 10, 20, 30 °C/min의 승온 속도로 변화시켜 시료의 무게감량을 측정하였다. 본 연구에서 사용한 석탄의 공업분석과 원소분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 석탄의 열분해

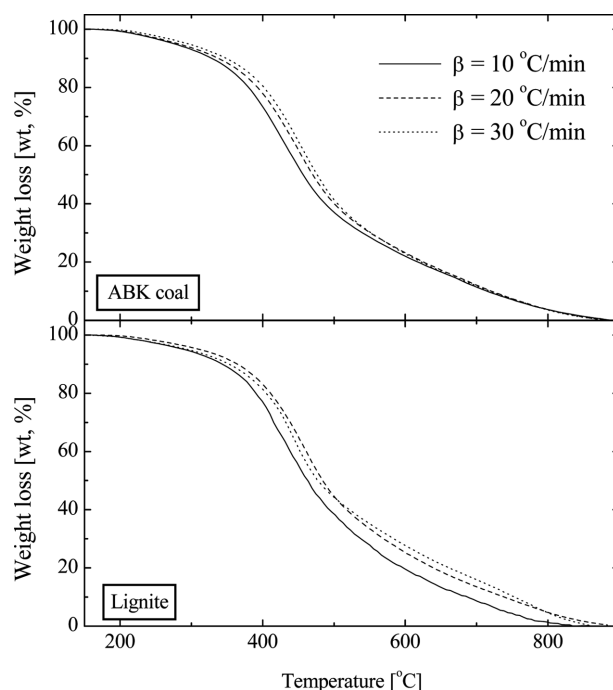
수분이 제거된 석탄을 질소분위기에서 비등온 열분해를 위해 가열속도를 변화시키는 조건에서 온도의 변화에 따른 시료의 무게변화를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 가열속도가 증가함에 따라 휘발분의 분해가 시작되는 온도와 분해가 종결되는 온도가 높아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 가열속도의 증가에 따른 열적 전달 지연 현상에 의한 것으로 사료된다[10]. 이의 열분해 반응 자료들을 이용하여 석탄의 열분해 반응특성을 해석하였다. 석탄의 열분해 반응 속도식은 Arrhenius 형태의  $n$ 차식으로 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-x)^n \quad (1)$$

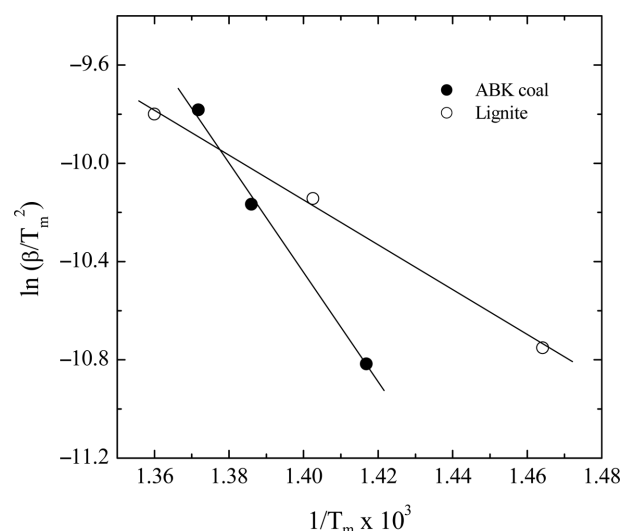
열분해 반응에 가장 유용하게 사용하고 있는 Kissinger 방법( $n=1$ )에 의해 열분해 속도가 최대인 조건에서의 온도( $T_m$ )와 반응의 활성화에너지와의 관계는 식 (2)와 같이 얻을 수 있다[11].

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp(-E/RT_m) \quad (2)$$

따라서,  $\ln(\beta/T_m^2)$ 와  $1/T$ 의 관계를 Fig. 2에 나타내었으며, 이때 기



**Fig. 1. Typical TGA curves with various heating rate for the pyrolysis of ABK & China lignite coals.**



**Fig. 2. Kinetic analysis for the pyrolysis of ABK & lignite coals by using Kissinger's method.**

울기로부터 활성화에너지를 구하였는데, 활성화에너지는 ABK탄은 73.5 kJ/mol, 갈탄은 188.1 kJ/mol이었다. 수분이 제거된 상태의 휘발분 조성이 높은 중국갈탄의 활성화에너지는 ABK 탄보다 높은 값을 보였다. 특히, 갈탄의 빈도인자는  $1.7 \times 10^9$  1/min으로 매우 높은 값을 보였는데, 이와 같은 결과는 ABK 탄에 비해 휘발분의 열분해에 대한 온도 의존성이 매우 낮은 것으로 볼 수 있어 Fig. 1의 결과와는 상이하다고 볼 수 있다. 따라서, 이 방법은 열분해 반응의 최고점만을 채택하여 사용하고 있기 때문에 단계적으로 열분해가 진행되는 반응에 대해서는 앞서 언급한 바와 같은 오류를 범할 수 있다.

따라서, Kissinger 방법을 보완하기 위한 방안으로 석탄 내의 총 휘발분을  $V^*$ , 방출된 휘발분을  $V$ 라 하면, 식 (1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다( $n=1$ ). (2단계 모델)

$$\frac{dV}{dt} = A \exp(-E/RT)(V^* - V) \quad (3)$$

열분해 수행시 비등온(non-isothermal)의 조건에서는 식 (4)와 같이 승온속도를 표현할 수 있다.

$$T = \beta t + T_0 \quad (4)$$

식 (4)를 (3)에 대입하여 적분하면, 휘발분은 식 (5)로 표현되며 이를 정리하면 식 (6)과 같이 표현할 수 있다.

$$V = V^* \left\{ 1 - \exp \left[ \left( -\frac{ART^2}{\beta E} \right) \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

$$\ln \left( \frac{-\beta(E+2RT)}{RT^2} \ln \left( 1 - \frac{V}{V^*} \right) \right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

식 (5)의  $2RT/E$  항은 활성화에너지 E의 값이 통상적으로 크기 때문에 이 항을 무시할 수 있고,  $V/V^*$ 를 전환율(x)로 변화하여 정리하면 식 (7)로 표현된다.

$$\ln \left( \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

여기서, y축과  $1/T$ 를 도시하여 기울기인  $-E/R$ 을 얻을 수 있으며, 절편으로부터 빈도인자(A)를 얻을 수 있다. Fig. 3과 4에는 승온속도가  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건에 대하여 두 석탄의 열분해를 식 (7)로 도시하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 두 개의 직선으로 표현되어 2단계의 열분해로 진행된다고 볼 수 있다. 두 석탄의 경우 같은 온도인  $475^\circ\text{C}$  이하에서 1단계 열분해가 일어나며,  $475^\circ\text{C}$  이상에서는 독립적인 2단계 열분해가 진행된다. Fig. 3과 4로부터 얻은 활성화에너지와 빈도인자를 Table 2에 나타내었는데, 활성화에너지 관점에서  $475^\circ\text{C}$  이하의 온도에서는 ABK 탄이, 그 이상의 온도에서는 갈탄의 열분해가 유리한 것으로 확인되었다. ABK 탄과 같은 활성화에너지의 반감 현상은 온도증가에 의한 반응성 향상과 물질전달 한계에 기인한 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 석탄의 2단계 열분해는 측정값과 계산값의 비교로부터 검증할 수 있으며, 이에 대한

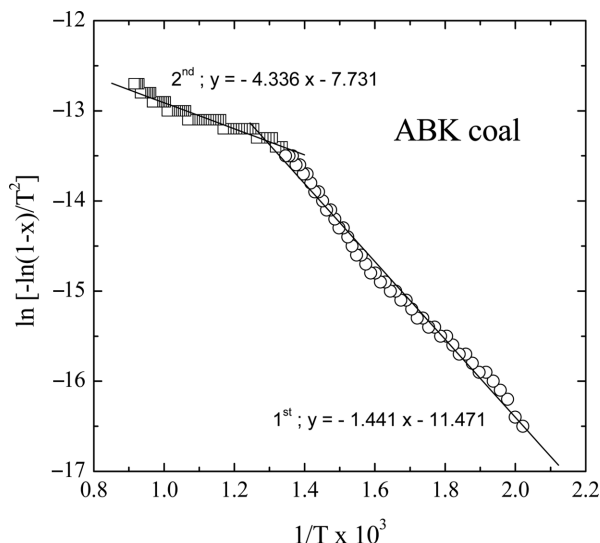


Fig. 3. Kinetic analysis for the pyrolysis of ABK coal by using 2 step model.

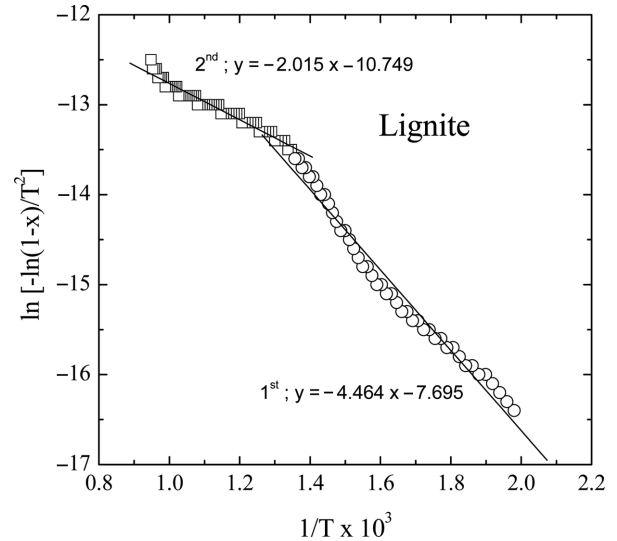


Fig. 4. Kinetic analysis for the pyrolysis of lignite by using modified Kissinger's method.

Table 2. Activation energy of coals using Kissinger's method for pyrolysis

	ABK coal	Lignite
E (kJ/mol)	76.4	188.1
A (1/min)	1.5E+01	1.7E+09
Correlation coefficient	0.997	0.996

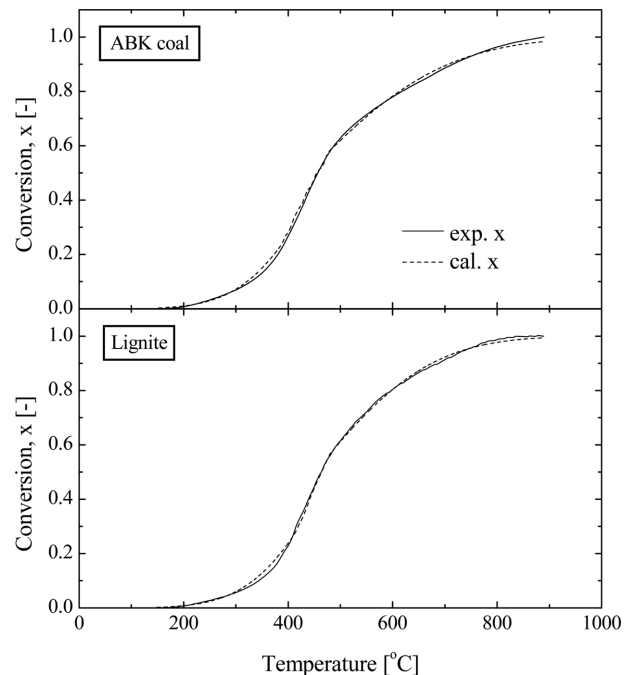


Fig. 5. Comparison of experimental values with 2 step model.

Table 3. Kinetic values of two step model method for pyrolysis

Material	1 <sup>st</sup> step		2 <sup>nd</sup> step		T <sub>c</sub> (°C)
	A (1/s)	E (kJ/mol)	A (1/s)	E (kJ/mol)	
ABK coal	0.15	12.0	19.03	36.0	475
Lignite	20.32	37.1	0.43	16.7	464

결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림과 같이 Table 3의 결과는 실험결과와 잘 모사되었다.

### 3-2. 좌의 CO<sub>2</sub> 가스화

수분과 휘발분이 제거된 좌는 가스화 반응 시 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 등과 같은 산화제와 반응하여 CO와 H<sub>2</sub>를 발생한다. 석탄가스화에 대한 초기의 연구는 산화제인 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 가스화속도(dx/dt)와 H<sub>2</sub>의 생산성에 미치는 영향을 비교하였으며[12], 이후 국내·외의 많은 연구자들이 석탄가스화에 대한 속도론적 접근을 고찰하여 보고하였다. 특히, Molina와 Mondragón[13]은 석탄가스화 반응을 위한 다양한 속도식 모델들을 정리하여 보고하였는데, 이들 중 많은 연구자들이 수축 핵 모델(Shrinking core model)과 균일반응 모델(Homogeneous model)을 사용하여 석탄 및 산화제의 종류에 따라 속도식을 도출하였다. 균일반응 모델은 화학반응이 율속 단계이며, 좌 입자 전체적으로 균일하게 가스화 반응이 진행된다고 가정한 모델이다. 식 (1)에서 반응차수 n은 1이며, 시간과 전환율을 도식하여 속도상수와 활성화 에너지를 쉽게 얻을 수 있다.

한편, 좌의 가스화반응에서 가장 유용하게 사용하고 있는 수축 핵 모델은 좌 입자의 외부표면에서 시작하여 점차 내부로 이동되어 고체입자의 직경이 줄어들며, 고체입자 표면 근처에서 일어나는 화학 반응이 율속 단계이고, 이때 식 (1)에서 반응차수는 2/3로 표현되는 모델이다. 따라서, 수축 핵 모델은 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = A e^{-E/RT} (1-x)^{2/3} \quad (8)$$

본 연구에서와 같이 비등온의 실험에서는 식 (4)를 도입하여 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$x \cong 1 - \left[ 1 - \frac{RT^2}{3\beta E} A e^{-E/RT} \right]^3 \quad (9)$$

식 (9)를 선형화하기 위해 정리하면, 식 (10)과 같이 나타낼 수 있으며, 좌변과 1/T의 plot으로부터 빈도인자와 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$\ln \left[ \frac{3(1-(1-x)^{1/3})}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

Fig. 6과 7에는 수축 핵 모델을 적용한 좌-CO<sub>2</sub> 가스화반응의 결과를

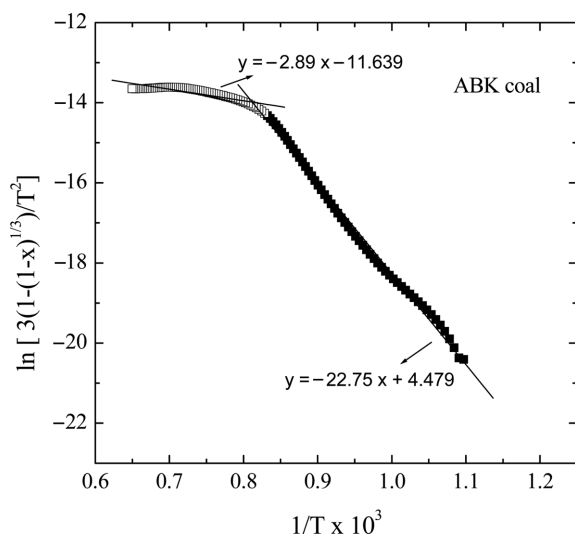


Fig. 6. Kinetic analysis for char-CO<sub>2</sub> gasification of ABK coal by the modified shrinking core model.

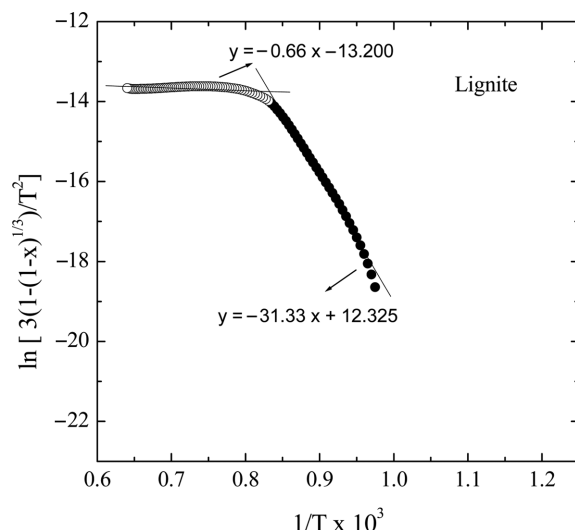


Fig. 7. Kinetic analysis for char-CO<sub>2</sub> gasification of lignite by the modified shrinking core model.

Table 4. Kinetic parameters of char CO<sub>2</sub> gasification by the modified shrinking core model

Material	1 <sup>st</sup> step		2 <sup>nd</sup> step		T <sub>c</sub> (°C)
	A (1/s)	E (kJ/mol)	A (1/s)	E (kJ/mol)	
ABK coal	2.0E+07	189.1	0.252	24.0	934
Lignite	7.0E+10	260.5	0.012	5.5	930

930 °C 전후의 2단계로 도식하였는데, 기울기는 -E/R이며 y축 절편은 ln(AR/βE)이다. Table 4에서 볼 수 있듯이 CO<sub>2</sub> 가스화에 대한 활성화 에너지는 1단계에서 ABK탄은 189.1 kJ/mol, 갈탄은 260.5 kJ/mol이었으며, 2단계에서는 각각 24.0과 5.5 kJ/mol의 값을 얻었다. 특히, 930 °C 이상의 온도인 2단계 가스화반응 영역에서의 빈도인자는 매우 낮은 값을 나타내어 온도가 증가하더라도 속도상수

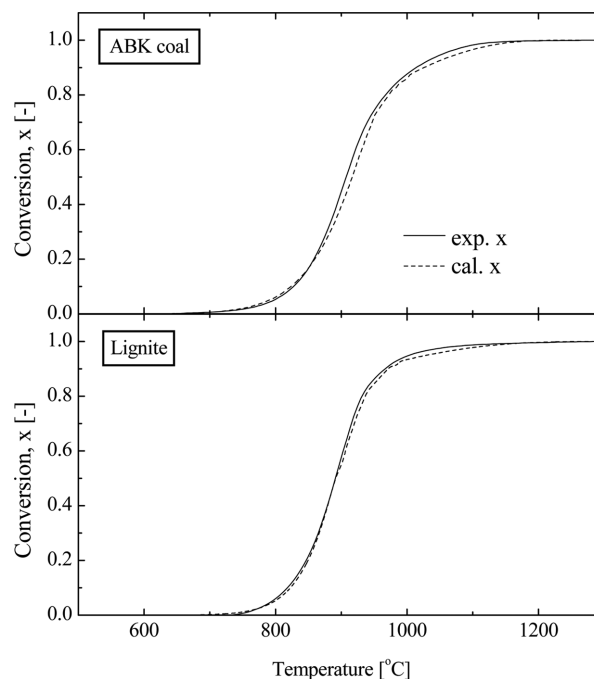


Fig. 8. Comparison of experimental and fitted values with modified shrinking core model for char-CO<sub>2</sub> gasification.

Table 5. Kinetic data for CO<sub>2</sub> gasification of coal-char

Authors	Coal	Activation energy E (kJ/mol)	Frequency factor A (1/min)	Reaction order n(-)	Model
Ochoa et al. [6]	Sub-bituminous	35.5		0.57	Random capillary Random pore
		37.3		0.56	
	High volatile bituminous	37.3		0.56	
		39.4		0.58	
Ye et al. [7]	Australian low-rank	91.0	1,327	1/3	Heterogeneous
Sun et al. [9]	Bituminous	239.0	-	2/3	Shrinking core
Zhang et al. [14]	Chinese anthracite	151.5	$9.170 \times 10^3$	2/3	Shrinking core
		165.1	$2.676 \times 10^4$		
		198.0	$8.785 \times 10^5$		
		146.4	$4.512 \times 10^3$		
		152.2	$7.760 \times 10^3$		
		201.2	$9.783 \times 10^5$		
Ahn et al. [9]	Sub-bituminous	71.5	2,902	2/3	Non-reacted core
This work	ABK (sub-bituminous) Lignite	189.1	$2.0 \times 10^7$	2/3	Shrinking core
		260.5	$7.0 \times 10^{10}$		

에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 한편, 수축 핵 모델을 Fig. 8과 같이 실험값과 계산값의 비교로부터 검증할 수 있는데, 그림에서와 같이 CO<sub>2</sub> 가스화반응은 700 °C에서 1,100 °C의 온도범위에서 진행되었으며, 높은 온도에서 약간의 차이는 있지만 비교적 잘 묘사되었음을 확인할 수 있었다.

Table 5에는 본 연구의 결과와 문헌에 보고된 석탄-촉의 CO<sub>2</sub> 가스화반응에 대한 결과들을 비교하여 나타내었다. 석탄의 종류는 다르지만 대부분이 수축 핵 모델을 적용하였으며, 전반적으로 활성화 에너지는 본 연구에서 사용한 ABK탄과 갈탄이 높은 값을 나타내었으며, 빈도인자와 더불어 Zhang[14] 등의 무연탄에 대한 결과와 유사함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

저급탄의 휘발분에 대한 열분해와 촉-CO<sub>2</sub> 가스화반응에 대한 속도론적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 두 저급탄의 열분해에서 활성화에너지는 Kissinger 법으로 쉽게 얻을 수 있었는데, ABK 탄(73.5 kJ/mol)에 비해 휘발분의 함량이 높은 중국갈탄(188.1 kJ/mol)의 값이 더 높은 값을 보였다.

(2) 상기의 석탄의 열분해에서 Kissinger 법을 변형한 2단계 모델에 적용하여 두 단계의 반응으로 묘사한 결과 실험값과 잘 상관이었으며, 두 석탄의 휘발분 함량이 다르므로 열분해 단계가 진행되면서 상반된 활성화에너지와 빈도인자로부터 열분해속도는 역전되었다.

(3) 수축 핵 모델을 적용한 촉의 CO<sub>2</sub> 가스화반응에서도 열분해와 유사하게 고정탄소의 함량이 높은 ABK탄의 활성화에너지가 낮은 값을 보였으며, 이 모델은 실험 결과와 잘 묘사되었다.

(4) 촉의 CO<sub>2</sub> 가스화반응에 대한 활성화에너지에 대하여 문헌의 결과와 비교한 결과, 석탄의 종류나 적용 모델에 영향을 받았으며, 추가로 본 연구의 결과로부터 석탄의 휘발분, 고정탄소, 회재 등의 함량에 따라서도 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2009T100-100675).

#### 사용기호

- A : pre-exponential factor[ $\text{min}^{-1}$ ]
- E : apparent activation energy[KJ/mol]
- n : apparent reaction order[-]
- R : gas constant[J/mol K]
- T : temperature[K]
- t : time[min]
- V\* : total volatiles in coal[m<sup>3</sup>]
- V : emitted volatiles[m<sup>3</sup>]
- x : fractional conversion[-]
- β : heating rate[K/min]

#### 참고문헌

- IEA, World energy outlook, International Energy Agency, 2007.
- Garcia, G. O., Douglas, P., Croiset, E. and Zheng, L., "Techno-economic Evaluation of IGCC Power Plants for CO<sub>2</sub> Avoidance," *Energy Conv. Manag.*, **47**, 2250(2006).
- Higman, C. and Burgt, M. V. D., Gasification, USA, Elsevier Science, 2003.
- Damen, K., Troost, M. V., Faaij, A. and Turkenberg, W., "A Comparison of Electricity and Hydrogen Production Systems with CO<sub>2</sub> Capture and Storage. Part A: Review and Selection of Promising Conversion and Capture Technologies," *Progress Energy Combust. Sci.*, **32**, 215(2006).
- Gnanapragasam, N., Reddy, B. and Rosen, M., "Reducing CO<sub>2</sub> Emissions for an IGCC Power Generation System: Effect of Variations in Gasifier and System Operating Conditions," *Energy Conv. Manag.*, **50**, 1915(2009).
- Ochoa, J., Cassanello, M. C., Bonelli, P. R. and Cukierman, A. L., "CO Gasification of Argentinean Coal Chars: A Kinetic Characterization," *Fuel Process. Technol.*, **74**, 161(2001).
- Ye, D. P., Agnew, J. B. and Zhang, D. K., "Gasification of a South Australian Low-rank Coal with Carbon Dioxide and Steam: Kinetics and Reactivity Studies," *Fuel*, **77**, 1209(1998).
- Trommer, D. and Steinfeld, A., "Kinetic Modeling for the Combined Pyrolysis and Steam Gasification of Petroleum Coke and

- Experimental Determination of the Rate Constants by Dynamic Thermogravimetry in the 500-1520 K Range," *Energy & Fuels*, **20**, 1250(2006).
9. Sun, Z. Q., Wu, J. H. and Zhang, D., "CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Gasification Kinetics of a Coal Char in the Presence of Methane," *Energy Fuels*, **22**, 2160 (2008).
10. 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 Kinetics of Waste Polystyrene," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 634(2003).
11. Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, **29**, 1702(1957).
12. Mthlen, H.-J., Sowa, F. and van Heek, K. H., "Comparison of the Gasification Behaviour of a West and East German Brown Coal," *Fuel Process. Technol.*, **36**, 185(1993).
13. Molina, A. and Mondragón, F., "Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO<sub>2</sub>," *Fuel*, **77**, 1831(1998).
14. Zhang, L., Huang, J., Fang, Y. and Wang, Y., "Gasification Reactivity and Kinetics of Typical Chinese Anthracite Chars with Steam and CO<sub>2</sub>," *Energy Fuels*, **20**, (2006).
15. Ahn, D. H., Gibbs, B. M., Ko, K. H. and Kim, J. J., "Gasification Kinetics of An Indonesian Sub-bituminous Coal-char with CO<sub>2</sub> at Elevated Pressure," *Fuel*, **80**, 1651(2001).