

고정층 반응기에서의 저등급 석탄 혼합촉매가스화 반응특성

인승호 · 박지윤 · 진경태* · 이영우†

충남대학교 에너지과학기술대학원
 34134 대전광역시 유성구 대학로 99
 *한국에너지기술연구원
 34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2016년 9월 21일 접수, 2016년 10월 5일 수정본 접수, 2016년 10월 7일 채택)

Low-rank Coal Char Gasification Research with Mixed Catalysts at Fixed Reactor

Seung Ho An, Ji Yun Park, Jin Gyoung Tae* and Young Woo Rhee†

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

*Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

(Received 21 September 2016; Received in revised form 5 October 2016; accepted 7 October 2016)

요 약

본 연구에서는 인도네시아 저등급 석탄인 Kideco탄을 이용하여 질소 분위기 하에 등온상태에서 찰(char)을 생성한 후 반응가스(스팀, 이산화탄소)를 주입하여 합성가스를 생성하는 가스화를 진행하였다. 온도가 반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 850 °C 이하의 운전온도(700, 750, 800, 850 °C)에서 반응을 진행하였다. 촉매가 미치는 영향을 알아보기 위해 알칼리계 촉매인 탄산칼륨과 금속촉매인 니켈을 이용하였으며 두가지 촉매의 혼합비율(1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1)을 다르게 하여 연구를 수행하였다. 탄산칼륨은 물리적 혼합을 통해 니켈은 이온교환법을 통해 준비하였다. 기-고체 반응 특성을 알아보기 위해 열중량분석기와 가스크로마토그래피를 통해 얻은 실험결과를 shrinking core model (SCM), volumetric reaction model (VRM), random pore model (RPM) and modified volumetric reaction model (MVRM)에 적용하여 비교하였다.

Abstract – In this study, mixed catalytic char gasification of Indonesia low-rank coal Kideco was investigated under nitrogen atmosphere and isothermal conditions at a fixed reactor. The effects of the temperature were investigated at various temperature (700, 750, 800, 850 °C). The effects of blend ratio of catalysts (K_2CO_3 , Ni) were investigated with different blend ratios (1:9, 3:7, 5:5, 7:3 and 9:1). The sample was prepared by mixing with K_2CO_3 physically and by ion-exchange method with Ni. The data from thermogravimetric analyzer and gas chromatography were applied to four gas-solid reaction kinetic models including shrinking core model, volumetric reaction model, random pore model and modified volumetric reaction model.

Key words: Low-rank Coal, Char, Catalysts, Gasification, Gas-solid reaction, Syngas

1. 서 론

석유의 발견과 과학기술의 발달로 인해 인류는 그 어느 때보다 윤택하고 편리한 삶을 누리게 되었다. 그러나 그 이면에는 에너지 고갈 문제, 환경문제 에너지를 둘러싼 갈등 등이 존재하고 있으며, 이를 해결하기 위해 신재생 에너지, CCS (carbon capture & storage) 등의 연구들이 진행되고 있다. 이러한 노력에도 불구하고 기술력의 부재, 가격 문제, 지리적 문제 등으로 인하여 한동안은 현재와 같은

화석연료에 기반한 사회가 지속될 전망이다. 특히 한국의 경우 OECD 국가 중 신재생에너지 비율이 제일 낮은 국가로써, 에너지 수입율이 97%에 달하고 있다. 또한 기후변화협약과 같은 환경규제가 심각해지면서 한국과 같이 화석연료 의존도가 큰 나라들은 이산화탄소 배출을 줄이기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 이를 타개하기 위한 신재생에너지 중 석탄가스화 복합 발전(integrated coal gasification combined cycle, IGCC)이 하나의 대안으로 주목받고 있다[1,2].

IGCC에 사용되는 석탄은 다른 화석연료와 비교하여 분포지역이 고르고 가격이 저렴하며 가채년수 또한 200년으로 풍부하다. 그러나 현재 사용되는 석탄은 대부분 고등급 석탄인 역청탄으로, 중국, 인도 등 개발도상국들의 인구 증가와 기술발전에 따른 에너지 수요 증가로 인해 수급이 어려워지고 있으며, 가격 또한 점점 오르고 있어

†To whom correspondence should be addressed.

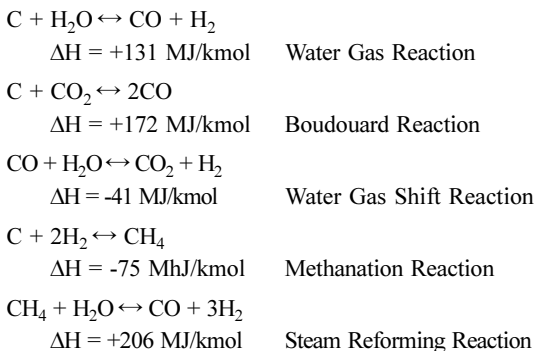
E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

새로운 에너지원이 필요한 시점이다. 새로운 에너지원 개발의 일환으로 석탄 매장량의 40%를 차지하고 있어 풍부하고 수급이 용이, 또한 가격이 상대적으로 저렴한 저등급 석탄의 활용에 대한 많은 연구들이 진행되어 왔다[3,4]. 그러나 고등급 석탄에 비해 휘발분, 수분, 회분함량이 높아 발열량이 떨어진다는 문제점이 있다. 또한 기존의 석탄가스화 공정은 1200 °C 이상의 고온에서 진행되기 때문에 에너지 효율이 좋지 않다.

이러한 기존 가스화 공정의 단점을 극복하기 위해 촉매 석탄가스화 공정이 연구되고 있으며, 이 공정은 발전효율을 기존의 산업화된 고등급 석탄가스화 공정에 견줄 만큼 높일 수 있다[5-8]. 촉매의 사용은 활성화 에너지를 낮춤으로써 공정의 반응온도를 낮추어 공정의 효율을 높이고 합성가스의 수율을 높이는 역할을 한다. 칼륨은 탄소표면에서 분산도와 침투성이 좋아 높은 촉매 활성을 띄지만, 석탄 중의 실리카나 알루미늄에 등과 반응하여 활성을 잃는다. 알칼리 금속염 외에 철족 금속염은 상대적으로 적은 양으로도 촉매로서의 역할을 보여주나, 비활성화가 빠르다는 단점이 있다. 촉매 활성에 상승효과와 수율의 향상을 위해 두 가지 이상의 촉매를 혼합한 시스템 연구가 시도되고 있다[9-12].

석탄 가스화 공정은 두 가지 공정으로 나뉜다. 첫 번째 공정은 수분과 휘발물질들이 분해되고 날아가 화(char)가 생성되는 열분해 공정이다. 두 번째 공정은 고상인 화(char)와 기상인 반응가스의 이종간 반응으로 매우 복잡하고 반응속도가 느린 가스화 공정이다. 가스화 공정은 다음과 같은 반응을 수반한다[13,14].



본 연구에서는 반응온도와 촉매가 가스화반응 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 열중량분석기와 가스 크로마토그래피를 이용하여 인도네시아 저등급 석탄인 Kideco탄의 탄산칼륨과 니켈 혼합촉매 가스화 반응실험을 수행하였다. 또한 기-고체 반응모델인 shrinking core model (SCM), volumetric reaction model (VRM), random pore model (RPM), modified volumetric reaction model (MVRM)을 적용하여 반응특성을 비교하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료

본 연구에서는 국내에서 사용되고 있는 저등급탄인 인도네시아 Kideco석탄을 시료로 선정하였다. 시료의 원소 분석(ASTM D3176)과

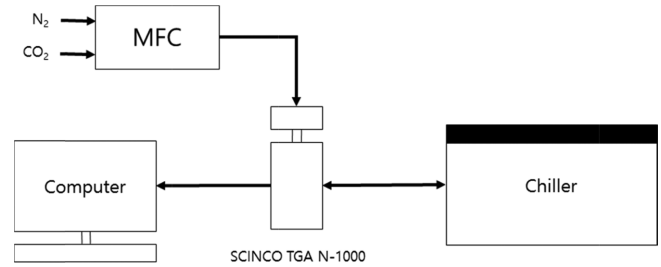


Fig. 1. Schematic diagram of TGA experiment.

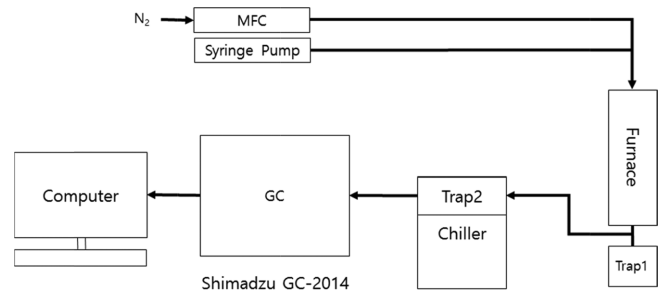


Fig. 2. Schematic diagram of GC experiment.

공업 분석(ASTM D388-84) 결과를 Table 1에 나타내었다. 체를 이용하여 200 mesh 이하 크기의 석탄시료를 사용했으며, 석탄의 수분을 제거하기 위해 진공오븐을 사용하여 110 °C에서 24시간 건조하였다. 시료 1은 7 wt% 탄산칼륨을 첨가하여 준비하였고, 시료 2는 니켈을 같은 몰비로 하여 첨가량이 7 wt%가 되도록 이온 교환법을 이용하여 담지하여 준비하였다[15-17]. 혼합촉매 시료는 시료 1과 시료 2를 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1로 혼합하여 준비하였다.

2-2. 실험 장치

반응특성을 알아보기 위해 Scinco사의 열중량분석기 TGA-N1000가 사용되었고, 이 장치는 질량유량계, 열중량분석기, 항온조 그리고 컴퓨터로 구성되어 있으며, 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

합성가스를 분석하기 위해 Shimadzu의 GC-2014가 사용되었으며, 이 장치는 질량유량계 가스 크로마토그래피, 시린지 펌프, 가열로 및 석영 반응기, 항온조 그리고 컴퓨터로 구성되어 있으며, 개략도는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다.

2-3. 실험방법

2-3-1. TGA 실험방법

준비된 시료 20 mg을 TGA를 이용하여 분석하였다. 열중량분석기를 유량 50 ml/min의 질소로 퍼지시켜 질소 분위기를 만든 후, 상온에서 최종온도(700, 750, 800, 850 °C)까지 30 °C/min으로 승온시킨 후, 무게변화가 거의 없는 화(char)상태로 판단되는 승온완료 60분 후에 이산화탄소를 공급하여 반응을 진행하였다[15-19].

2-3-2. GC 실험방법

준비된 시료 50 mg을 GC를 이용하여 분석하였다. GC 시스템을

Table 1. Proximate and ultimate analysis and higher heating value of Kideco coal

Proximate analysis (wt%), as received				Ultimate analysis (wt%), moisture ash free coal					HHV maf (kJ/kg)
Fixed carbon	Volatile matter	Water	Ash	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulfur	
50.6	38.6	5.8	5.0	75.6	5.0	12.2	0.8	0.4	6,561

유량 100 ml/min의 질소로 퍼지시켜 질소 분위기를 만든 후, 상온에서 최종온도(700, 750, 800, 850 °C)까지 30 °C/min으로 승온시킨 후, TGA 실험과 같은 조건이 승온완료 60분 후에 스팀을 공급하여 반응을 진행하였다.

2-4. 기초이론

TGA를 이용한 고정 탄소전환율 X 는 식 (1)과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_{ash}} \quad (1)$$

W_0 = 촉(char)의 초기질량

Wash = 회분의 무게

W = 시간 t 에서의 촉(char)의 무게

GC로 측정된 가스화 반응의 전환율 X 는 식 (2)와 같이 정의할 수 있다[20].

$$X = \frac{\text{일정시간 동안 생성된 가스의 양}}{\text{반응완료시 생성된 가스량의 총합}} \quad (2)$$

가스화 반응을 비교 분석하기 위해 많은 연구자들이 다양한 기-고체 모델을 사용하였다. 본 연구에서는 Wen[21]이 제시한 SCM과 Ishida와 Wen[22]이 제시한 VRM 그리고 Kasoaka[23] 등에 의해 제안된 MVRM, Bhatia와 Perlmutter[24]가 제시한 RPM을 반응 평

가 모델로 선정하였다.

SCM은 반응가스가 촉(char)의 표면에서 만나 반응이 시작하여, 촉(char) 내부로 들어가 non-reacted core 표면에서 반응한다고 가정한다. 이에 대한 반응 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3}, \quad 3[1-(1-X)^{1/3}] = kt \quad (3)$$

VRM은 반응이 내부와 내부 어느 한쪽에서부터 시작하는 것이 아닌 내외부에서 모두 일어나며, 반응이 진행되어도 촉(char)의 크기는 변하지 않으며 밀도가 감소한다고 가정한다. 이에 대한 반응식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X), \quad -\ln(1-X) = kt \quad (4)$$

MVRM은 VRM을 기본으로 촉(char)의 가스화 반응속도를 분석하여 반응성을 정량적으로 계산하는 방법이다. 이에 대한 반응식은 다음과 같다.

$$\alpha t^3 = -\ln(1-X),$$

$$k_s(X) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} = \alpha^{1/\beta} [-\ln(1-X)]^{(\beta-1)/\beta} \quad (5)$$

RPM은 가스화 반응이 일어날 때 촉(char)의 기공 표면이 불규칙적으로 변화한다고 가정한다. 이에 대한 식은 다음과 같다.

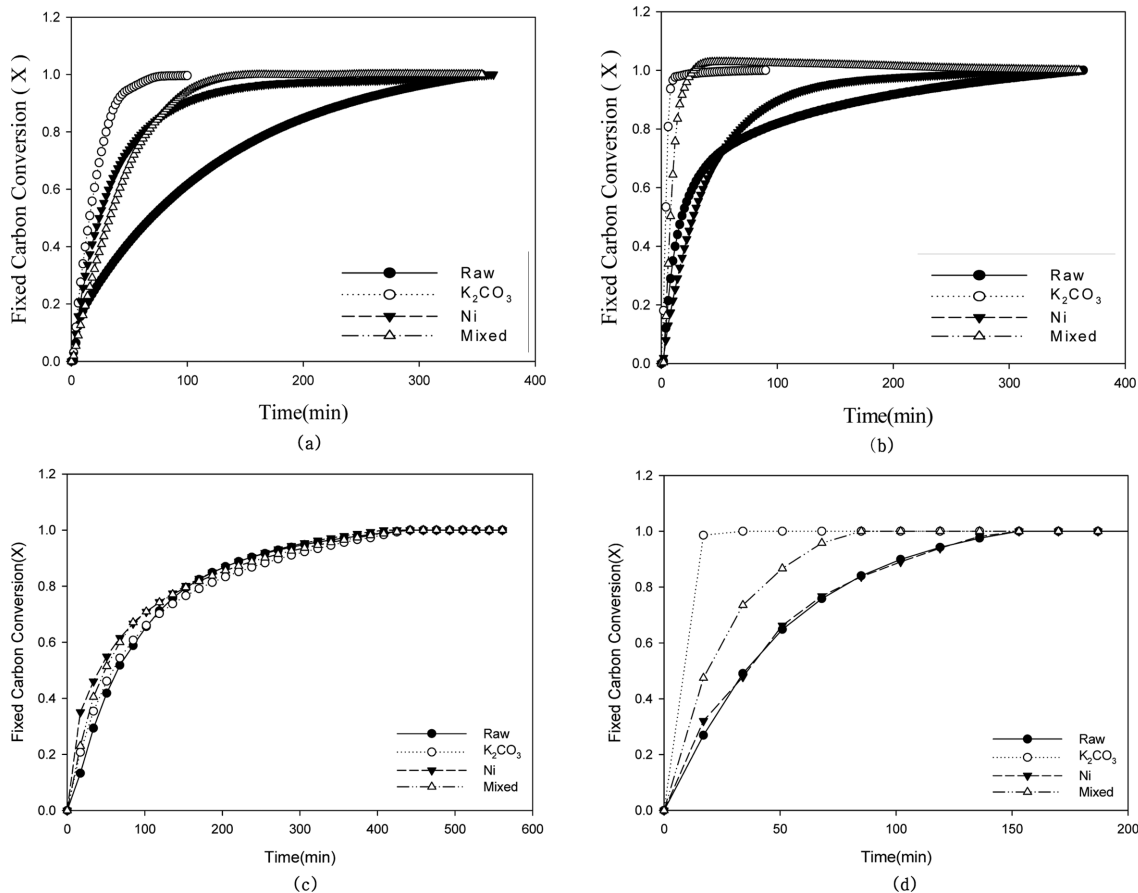


Fig. 3. Effect of catalysts on mixed catalytic gasification. (a) Carbon conversion (X) vs time at 700 °C with CO_2 , (b) Carbon conversion (X) vs time at 850 °C with CO_2 , (c) Carbon conversion (X) vs time at 700 °C with steam, (d) Carbon conversion (X) vs time at 850 °C with steam.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)\sqrt{1-\Psi\ln(1-X)} \quad (6)$$

식에 사용된 k 는 속도 상수이며 Ψ , α , β 는 char 의 물리화학적 성질, 온도, 가스화제 등에 관련된 무차원 상수이며, 시간-전환율 데이터로부터 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 영향

반응특성에 미치는 촉매의 영향을 알아보기 위해 탄산칼륨 및 니켈 두 촉매를 이용한 촉매 이산화탄소/스팀 촉매석탄가스화반응을 700 °C와 850 °C에서 진행하여 서로 다른 촉매를 이용한 가스화반응의 탄소전환율을 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 700 °C에서의 이산화탄소 가스화, (b)는 850 °C에서의 이산화탄소 가스화, (c) 700 °C에서의 스팀 가스화, (d)는 850 °C에서의 스팀 가스화반응의 시간에 따른 전환율을 나타내었다. 탄산칼륨은 모든 온도에서 좋은 활성을 나타내었으며 온도가 높아질수록 활성이 좋아졌다. Nahas[25]는 칼륨을 이용한 촉매가스화에서 칼륨이 활성이 좋은 촉매라고 보고하였고, Spiro[26] 등은 이산화탄소 가스화에서 알칼리 금속 촉매가 좋은 활성을 보인다고 보고하였다. (a)와 (c)를 비교하면 (c)에서 촉매에 따라 전환 속도가 크게 차이가 나지 않아 보이며 이는 (a)보다 (c)실험에서의 시료량이 더 많아 분석 시간이 길어졌기 때문으로 사료된다. (a)와 (b)를 보면 니켈은 700 °C에서 전환율 50%까지는 좋은

활성을 보여주다 급격하게 활성이 저하되었고, (b)와 (d)를 보면 850 °C에서 니켈이 전환율 50% 전까지는 촉매로서의 활성을 보여주었으나 전체적으로 원탄과 비교했을 때 촉매로서의 기능을 거의 보여주지 못하였다. 니켈은 온도가 높아짐에 따라 활성변화가 크게 나타나지 않았다. Youssef[27] 등은 니켈을 첨가한 경우 가스화반응 향상에 도움을 준다고 보고하였고, Chan[28] 등은 니켈이 첨가된 석탄 가스화의 효율 향상에 대해 보고하였다. Song[29]와 Lee[11]는 저온에서 니켈이 다른 금속촉매보다 좋은 활성을 보인다고 보고하였다. 혼합촉매의 영향을 알아보기 위해 탄산칼륨 및 니켈 두 촉매의 혼합비율을 ($\text{K}_2\text{CO}_3:\text{Ni}$) 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1로 다르게 하여 850 °C에서 가스화를 진행하여 Fig. 4에 나타내었다. (a)와 (c)는 850 °C에서의 촉매 비율별 이산화탄소, 스팀 가스화반응의 시간에 따른 전환율을 나타낸 그래프이고, (b)와 (d)는 시간에 따른 전환율 미분값을 나타낸 그래프이다. (a)와 (c)에 나타낸 바와 같이 탄산칼륨의 함량이 높아질수록 전환율이 100%에 도달하는 시간이 감소하였고, (b)와 (d)에서 보는 바와 같이 탄산칼륨의 함량이 높을수록 초기 반응속도가 빨랐다. 탄산칼륨과 니켈의 비율이 9:1일 때와 1:9일 때를 비교해 보면 탄산칼륨과 니켈의 비율이 9:1일 때 탄소전환율이 1:9일 때보다 반응속도가 약 5배 이상 빠른 것을 확인하였다. 이는 온도가 높아짐에 따라 활성을 잃은 니켈이 촉매로서의 역할을 못하여 촉매로써 활성을 지닌 탄산칼륨의 함량이 높아짐에 따라 상대적으로 반응속도가 빨라졌기 때문이다. Li[30] 등은 탄산칼륨이 가스화공정에 좋은 촉매임을 보고하였다.

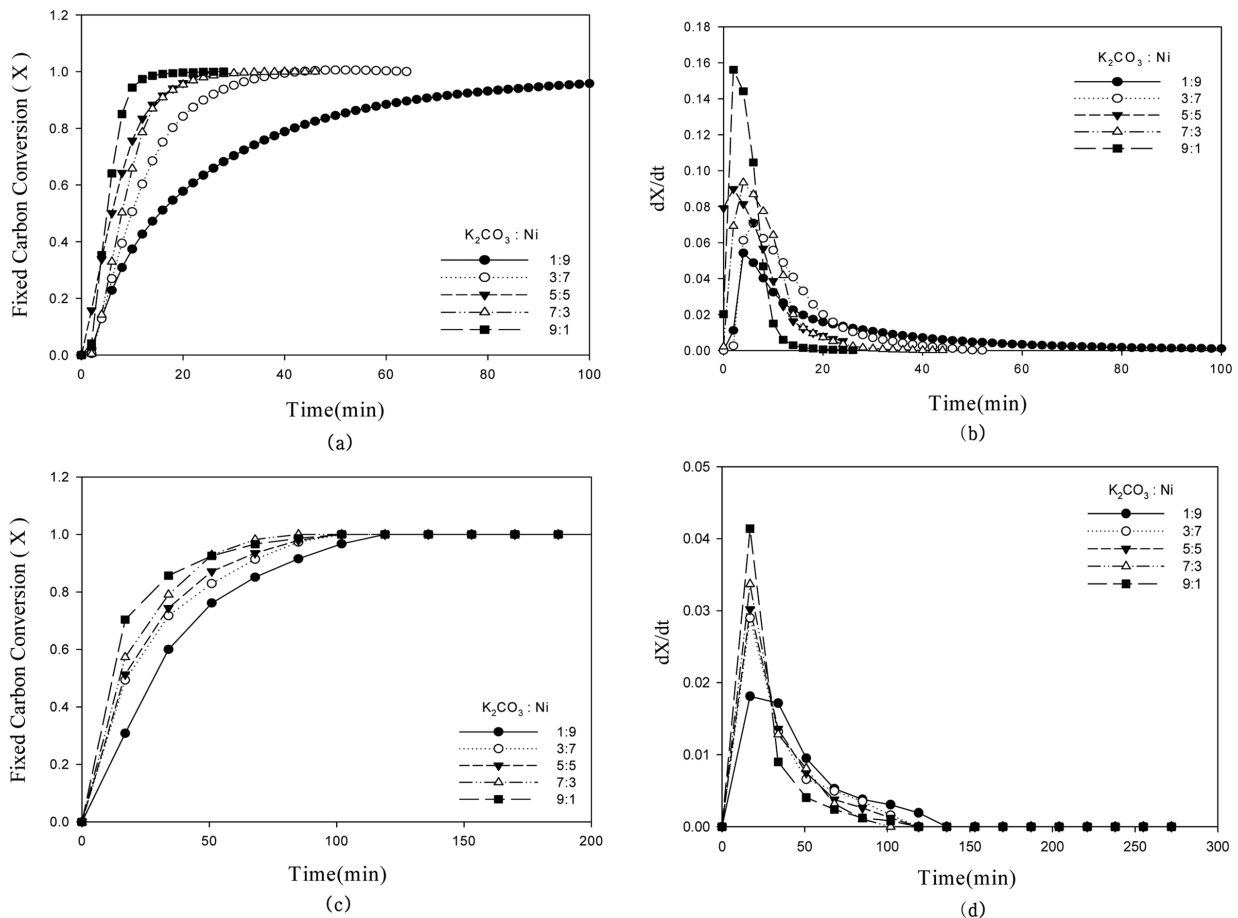


Fig. 4. Effect of blend ratio on mixed catalytic gasification at 850 °C. (a) Carbon conversion (X) vs time with CO_2 , (b) dX/dt vs time with CO_2 , (c) Carbon conversion (X) vs time with steam, (d) dX/dt vs time with steam.

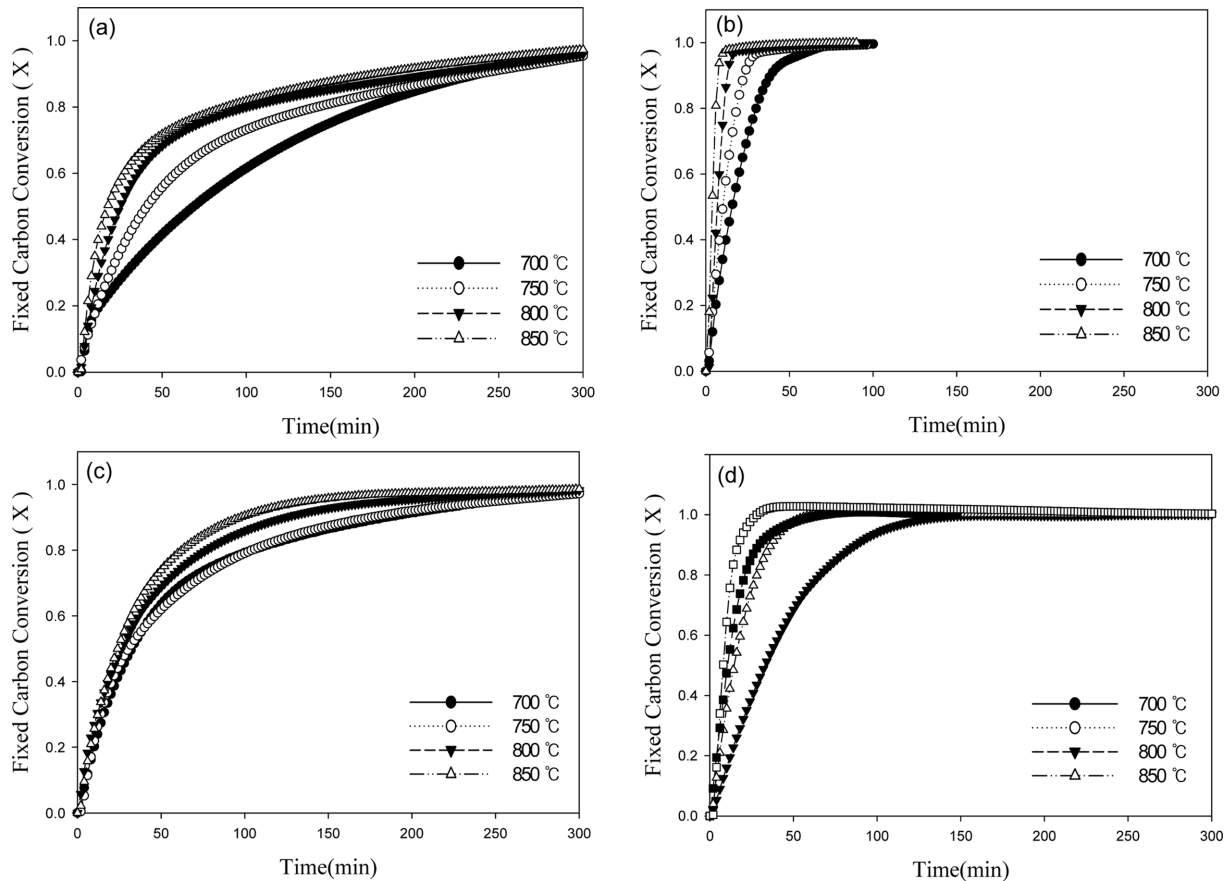


Fig. 5. Effect of temperatures on mixed catalytic gasification at 700–850 °C. (a) Raw coal carbon conversion (X) vs time, (b) Coal + K_2CO_3 carbon conversion (X) vs time, (c) Coal + Ni carbon conversion (X) vs time, (d) Coal + K_2CO_3 /Ni Carbon conversion (X) vs time.

3-2. 온도의 영향

반응특성에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위해 탄산칼륨과 니켈 두 가지 촉매를 이용하여 촉매 석탄가스화반응을 700, 750, 800, 850 °C에서 진행하였다. Fig. 5에 원탄, 탄산칼륨+석탄, 니켈+석탄 그리고 혼합촉매+석탄 각각의 가스화반응 탄소전환율을 나타내었다. 촉매의 유무에 상관없이 온도가 높아짐에 따라서 탄소전환율이 100%에 도달하는 시간이 감소하며, 반응온도 850 °C에서 가장 빠른 탄소전환율을 보였다[31,32]. 탄소전환율이 100%에 도달하는 시간은 촉매가 유무에 따라 촉매가 있을 시 시간이 더 감소함을 확인하였다. 탄산칼륨이 첨가된 시료가 모든 온도에서 100%에 도달하는 시간이 가장 짧았으며, 혼합촉매 시료 또한 100%에 도달하는 시간이 상대적으로 짧았다. 니켈을 사용한 시료의 경우 온도에 영향을 적게 받았으며, 이는 니켈이 저온에서는 높은 활성을 보이거나 온도가 높아짐에 따라 활성을 잃기 때문이다. Irfan[33] 등은 이산화탄소 분위기에서 가스화 반응은 온도가 반응속도를 제어하는데

있어 가장 절대적인 변수임을 보고하였다.

3-3. 반응모델 비교

700, 750, 800, 850 °C에서 진행한 가스화반응 탄소전환율을 네 가지 기-고체 모델에 적용하여 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다. 데이터를 그대로 모델링에 적용할 경우 전환율이 100%에 가까울수록 전환속도가 느려져 오차가 발생할 수 있다. 이를 피하기 위해 전환율 98%까지의 데이터를 각각의 온도에 따라 적용하여 얻은 Fig. 6, 7, 8을 통해 얻은 상관계수를 Table 2에 나타내었다. 상관계수는 값이 1에 가까울수록 그 반응모델이 가스화반응특성을 잘 묘사한다고 판단할 수 있다. 탄산칼륨의 경우 모든 모델이 700 °C에서 높은 상관관계를 나타내었으며, 온도가 높아질수록 낮은 상관관계를 나타내었다. Ni의 경우 700 °C에서 가장 낮은 상관관계를 나타내었으며, 750 °C에서 가장 높은 상관관계를 나타내었다. 혼합 촉매의 경우 모든 온도에서 다른 촉매와 비교했을 때 가장 좋은 값을 보여주었다.

Table 2. Comparison of correlation coefficient of four models

Sample	Correlation coefficient(R^2)															
	700 °C				750 °C				800 °C				850 °C			
	SCM	VRM	MVRM	RPM	SCM	VRM	MVRM	RPM	SCM	VRM	MVRM	RPM	SCM	VRM	MVRM	RPM
Raw	0.9965	0.9636	0.9353	0.9913	0.9612	0.9568	0.9847	0.9588	0.9194	0.9528	0.9313	0.9258	0.9318	0.9726	0.8849	0.9442
K_2CO_3	0.9741	0.9949	0.9927	0.9865	0.7818	0.8942	0.8742	0.7449	0.6761	0.7833	0.7933	0.7154	0.6940	0.8012	0.8467	0.7341
Ni	0.8106	0.9242	0.9562	0.8515	0.9478	0.9821	0.9375	0.9568	0.9431	0.9867	0.9258	0.9549	0.8882	0.9749	0.9925	0.9189
Mixed	0.9980	0.9772	0.9980	0.9988	0.9991	0.9727	0.9972	0.9992	0.9559	0.9975	0.9965	0.9721	0.9904	0.9735	0.9039	0.9944

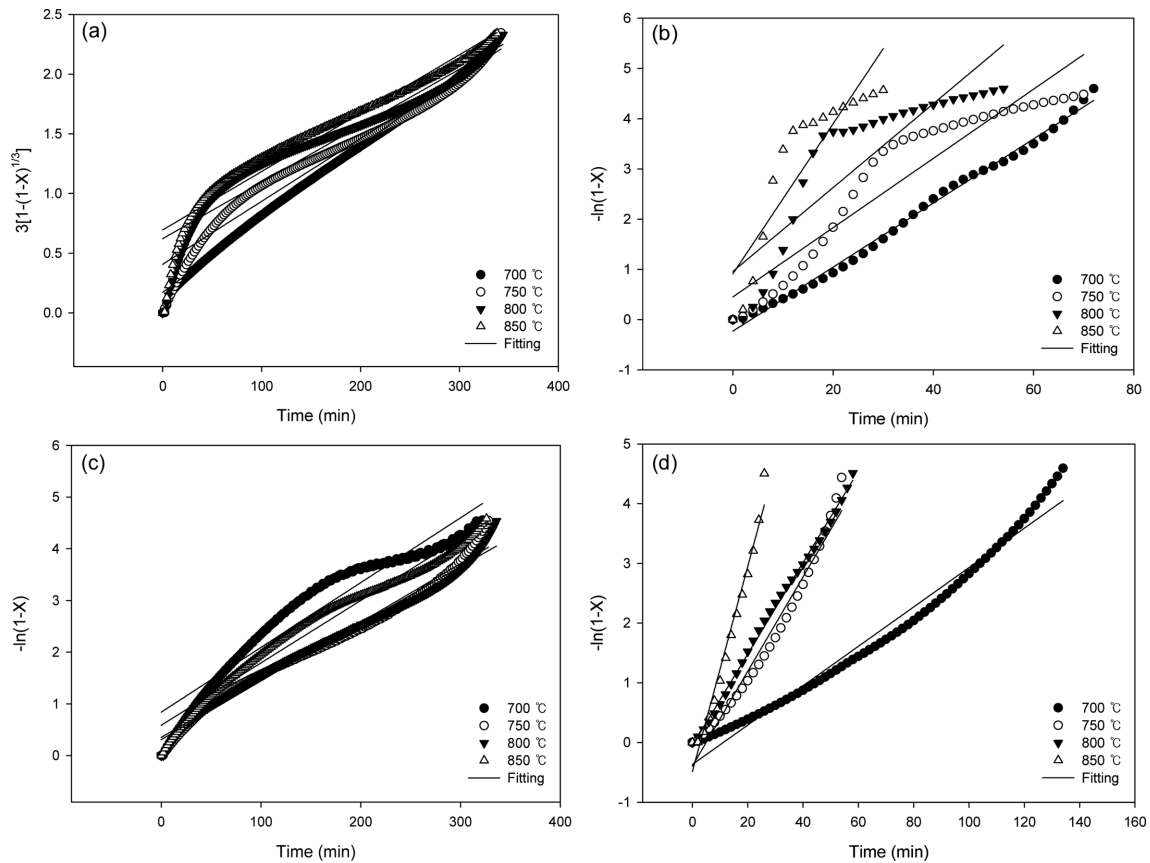


Fig. 6. Kinetic study of coal gasification at 700–850 °C using VRM. (a) raw coal, (b) K_2CO_3 + coal, (c) Ni + coal, (d) Coal + K_2CO_3 /Ni Carbon conversion (X) vs time.

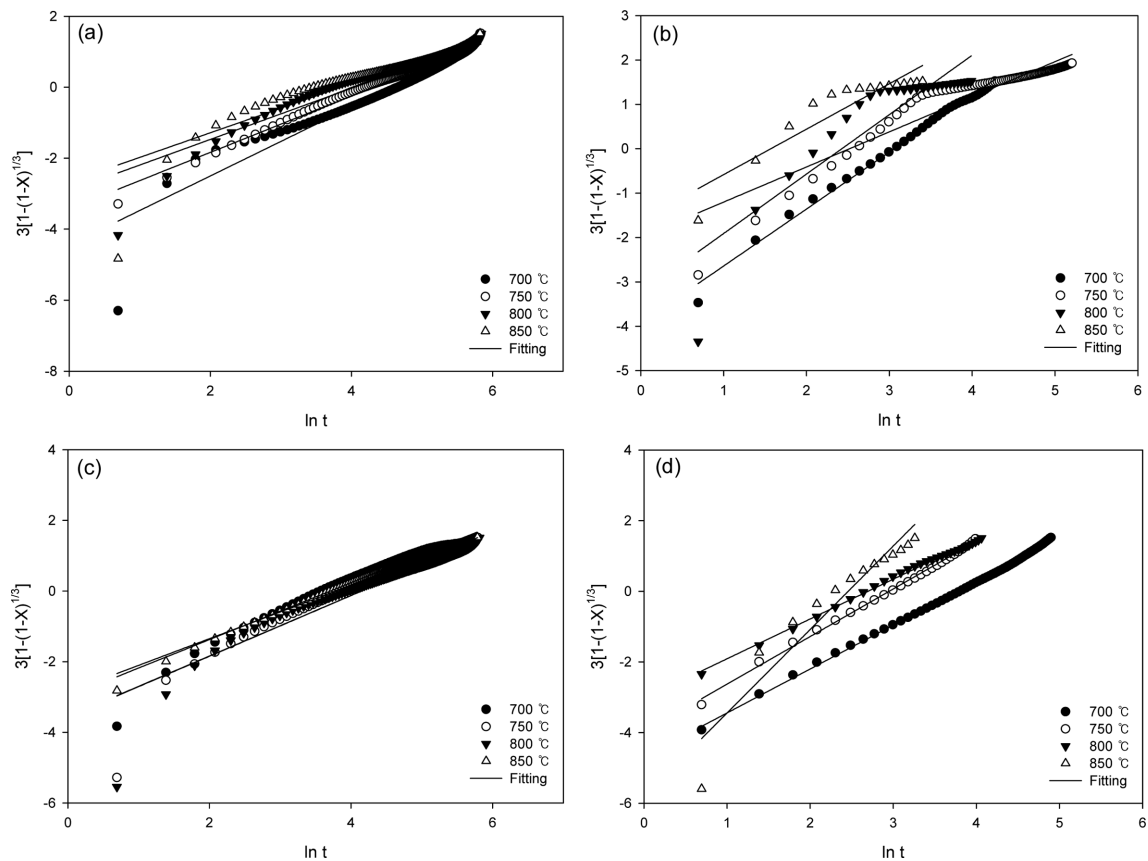


Fig. 7. Kinetic study of coal gasification at 700–850 °C using MVRM. (a) raw coal, (b) K_2CO_3 + coal, (c) Ni + coal, (d) K_2CO_3 /Ni + coal.

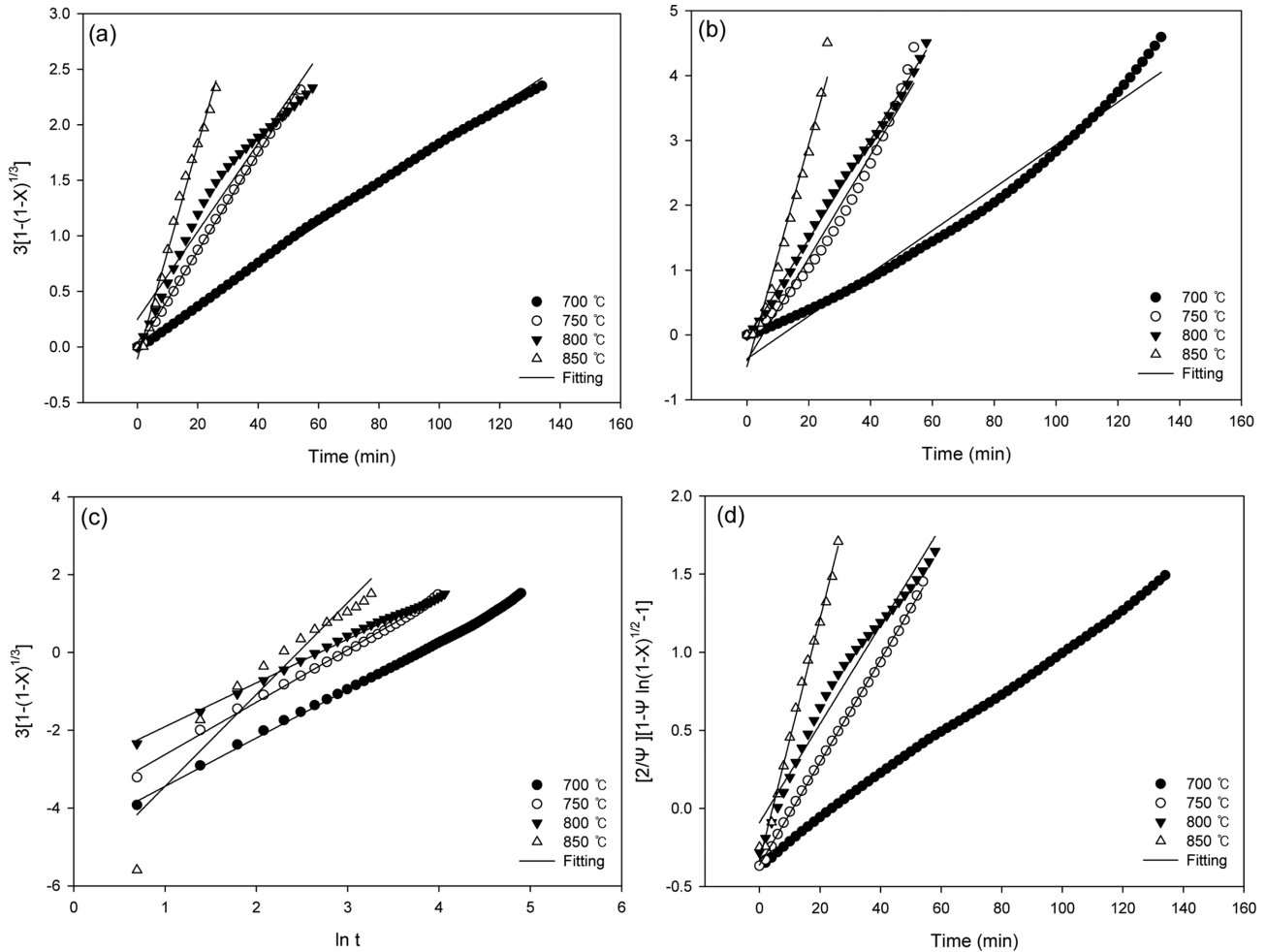


Fig. 8. Kinetic models at 700~850 °C for mixed catalytic gasification. (a) SCM, (b) VRM, (c) MVRM, (d) RPM.

상관계수의 평균을 보면 VRM(0.94426)>MVRM(0.9344)>RPM(0.9068)>SCM(0.9043) 순으로 VRM과 MVRM이 모든 온도에서 높은 상관관계를 나타내는 것을 확인하였다. 따라서 VRM이 혼합촉매 가스화반응 거동특성을 가장 잘 묘사하였다고 판단된다. Fig. 6과 Fig. 7을 보면 VRM과 MVRM이 모든 온도와 시료에 대해 높은 상관관계를 보여주었으며, Fig. 8에 나타낸 바와 같이 혼합촉매시료가 모든 모델에 대해 가장 1에 가까운 값을 보여주었다. 석탄 가스화반응인 경우 MVRM은 다른 모델에 비해 반응특성을 잘 묘사한다는 연구 결과가 있다[34-36].

4. 결 론

인도네시아 저등급 Kideco탄을 이용하여 반응온도 및 촉매가 가스화반응에 미치는 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 탄산칼륨은 모든 온도에서 촉매로서 좋은 활성을 보였다. Ni의 경우 저온에서는 좋은 활성을 보였으나 온도가 높아짐에 따라 활성을 잃음을 보였다. 혼합촉매는 800 °C 이상의 고온에서는 큰 효과가 없으나 저온에서 비교적 좋은 활성을 보였다.

(2) 기-고체 반응모델을 비교해본 결과 가스화반응 거동을 묘사하는데 있어 VRM과 MVRM이 우수한 것으로 확인되었다. 4가지 모델 모두 혼합촉매를 사용한 가스화반응 거동을 잘 묘사함을 확인

하였다.

(3) 저등급석탄의 혼합촉매 가스화 반응에서 촉매와 온도는 탄소 전환율과 반응속도에 큰 영향을 끼치므로 가스화 반응에 매우 중요한 변수임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업의 일환(KIER B6-2439)으로 수행되었습니다.

References

1. British Petroleum, "BP Statistical Review of World Energy 2013".
2. International Energy Agency, "Energy Policies of IEA Countries - The Republic of Korea 2012 Review".
3. Zhang, D. X., Liu, P., Lu, X. L., Wang, L. L., and Pan, T. Y., "Upgrading of Low Rank Coal by Hydrothermal Treatment: Coal Tar Yield during Pyrolysis," *Fuel Process Technol.*, **141**(1), 117-122(2015).
4. Zhuang, Q. L., Biondi, M., Yan, S. H., Bhagat, K., Vansickle, R., Chen, C., Tan, H., Zhu, Y., You, W. and Xia, W., "An Advanced Gasification Technology to Utilize Low Rank Coals for Power,"

- Fuel*, **152**, 103-109(2015).
5. Lee, S. H. and Kim, S. D., "Technology for the Preparation of Ash-free Coal from Low Rank Coal (LRC)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 443-450(2008).
 6. Park, D. K., Kim, S. D., Lee, S. H. and Lee, J. G., "Co-pyrolysis Characteristics of Sawdust and Coal Blend in TGA and a Fixed Bed Reactor," *Bioresource Technology*, **101**(15), 6151-6156(2010).
 7. Umar, D. F., Usui, H. and Komoda, Y., "Effect of Dispersing and Stabilizing Additives on Rheological Characteristics of the Upgraded Brown Coal Water Mixture," *Fuel*, **90**(4), 611-615(2009).
 8. Tristantini, D., Supramono, D. and Suwignjo, R. K., "Catalytic Effect of K_2CO_3 in Steam Gasification of Lignite Char on Mole Ratio of H_2/CO in Syngas," *IJTech.*, **6**(1), 22-30(2015).
 9. Song, B. H., Kang, S. K. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca Mixtures on Char-Steam Gasification," *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(6), 749-759(1992).
 10. Song, B. H. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of Alkali and Iron Salt Mixtures for Steam-Char Gasification," *Fuel*, **72**(6), 797-803(1993).
 11. Lee, W. J. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of Alkali and Transition Metal Salt Mixtures for Steam-Char Gasification," *Fuel*, **74**(9), 1387-1393(1995).
 12. McKee, D. W., "Mechanism of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon," *Fuel*, **62**, 170(1983).
 13. Williams, A., Kashania, M., and Jones, M., "Combustion of Pulverised Coal and Biomass," *Progress in Energy and Combustion Science*, **27**(6), 587-610(2001).
 14. Lee, S. H., Hyun, J. S., Rhim, Y. J., Park, Y. Y., and Kim, S. C., "Coal/Biomass Co-firing in Utility Boilers," *Energy Eng.*, **4**(5), 197-200(2003).
 15. Park, C. Y., Park, J. Y., Lee, S. H., Rhu, J. H., Han, M. H. and Rhee, Y. W., "Kinetic Studies of the Catalytic Low Rank Coal Gasification under CO_2 Atmosphere," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(6), 1086-1092(2012).
 16. Park, Ji. Y., Lee, D. K., Hwang, S. C., Kim, S. K., Lee, S. H., Yoon, S. K., Yoo, J. H. Lee, S. H., and Rhee, Y. W., "Comparative Modeling of Low Temperature Char- CO_2 Gasification Reaction of Drayton Coal by Carbon Dioxide Concentration," *Clean Technol.*, **19**(3), 306-312(2013).
 17. Hwang, S. C., Kim, S. K., Park, J. Y., Lee, D. K., Lee, S. H. and Rhee, Y. W., "Kinetic study on Low-rank Coal Including K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$ and Dolomite Gasification under CO_2 Atmosphere," *Clean Technol.*, **20**(1), 64-71(2014).
 18. Park, S. T., Choi, Y. T., and Sohn, J. M., "The Study of CO_2 Gasification of Low Rank Coal Impregnated by K_2CO_3 , $Mn(NO_3)_2$, and $Ce(NO_3)_3$," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(3), 312-318(2011).
 19. Zhu, W., Song, W. and Lin, W., "Catalytic Gasification of Char from Co-Pyrolysis of Coal and Biomass," *Fuel Process. Technol.*, **89**(9), 890-896(2008).
 20. Kong, Y. J., Lim, J. H., Rhim, Y. J., Chun, D. H., Lee, S. H., Yoo, J. H. and Rhee, Y. W., "Comparative Studies on K_2CO_3 -based Catalytic Gasification of Samhwa Raw Coal and Its Ash-free Coal," *Clean Technol.*, **20**(3), 218-225(2014).
 21. Wen, C. Y., "Noncatalytic Heterogeneous Solid-fluid Reaction Models," *Ind. & Eng. Chem.*, **60**(9), 34-54(1968).
 22. Shida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-gas Reactions," *AIChE J.*, **14**(2), 311-317(1968).
 23. Asaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., "Kinetic Evaluation of the Reactivity of Various Coal Chars for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam," *Int. Chem. Eng.*, **25**(1), (1985).
 24. Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D., "A Random Pore Model for Fluid-solid Reaction: I Isothermal, Kinetic Control," *AIChE J.*, **23**(3), 379-386(1980).
 25. Nahas, N. C., "Exxon Catalytic Coal Gasification Process: Fundamentals to Flowsheets," *Fuel*, **62**(2), 239-241(1983).
 26. Spiro, C. K., McKee, D. W., Kosky, P. G., Lamby, E. H. and Maylotte, D. H., "Significant Parameters in The Catalyzed CO_2 Gasification of Coal Chars," *Fuel*, **62**(3), 323-330(1983).
 27. Youssef, E. A., Chowdhury, M. B. I., Nakhla, G. and Chapentier, P. A., "Effect of Nickel Loading on Hydrogen Production and Chemical Oxygen Demand (COD) Destruction from Glucose Oxidation and Gasification in Supercritical Water," *Hydrogen Energy*, **35**(10), 5034-5042(2010).
 28. Chan, F. L. and Tanksale, A., "Review of Recent Developments in Ni-based Catalysts for Biomass Gasification," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **38**, 428-438(2014).
 29. Song, B. H., Jang, Y. W. and Byoun, Y. S., "Steam Gasification of a Bituminous Char Catalyzed by A Salt Mixture of Potassium Sulfate and Nickel Nitrate," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(3), 349-356(2003).
 30. Li, S. and Cheng Y., "Catalytic Gasification of Gas-Coal Char in CO_2 ," *Fuel*, **74**(3), 456-458(1995).
 31. Seo, H. K., Park, S., Lee, J., Kim, M., Chung, S. W., Chung, J. H. and Kim, K., "Effects of Operating Factors in the Coal Gasification Reaction," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(9), 1851-1858(2011).
 32. Sawettaporn, S., Bunyakiat, K. and Kitiyanan, B., " CO_2 Gasification of Thai Coal Chars: Kinetics and Reactivity Studies," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(4), 1009-1015(2009).
 33. Irfan, M. F., Usman, M. R., and Kusakabe, K., "Coal Gasification in XO_2 Atmosphere and Its Kinetics Since 1948: A Brief Review," *Energy*, **36**(1), 12-40(2011).
 34. Zhang, L., Huang, J., Fang, Y. and Wang, Y., "Gasification Reactivity and Kinetics of Typical Chinese Anthracite Chars with Steam and CO_2 ," *Energy & Fuels*, **20**(3), 1201-1210(2006).
 35. Tangsathikulchai, C., Junpirom, S. and Katesa, J., "Comparison of Kinetic Models for CO_2 Gasification of Coconut-Shell Chars: Carbonization Temperature Effects on Char Reactivity and Porous Properties of Produced Activated Carbons," *Ind. Crops Prod.*, **17**(1), 13-28(2012).
 36. Song, B. H. and Kim, S. D., "Catalytic Activity of Alkali and Iron Salt Mixtures for Steam-char Gasification," *Fuel*, **72**(6), 797-803(1993).