

이산화탄소 농도에 따른 드레이톤 탄의 저온 차-이산화탄소 가스화반응 모델링 비교

박지윤[†], 이도균[†], 황순철, 김상겸, 이상헌[†], 윤수경^{†*}, 유지호[§], 이시훈[§], 이영우^{*}

충남대학교 일반대학원 바이오응용화학과

305-764 대전광역시 유성구 대학로 99

[†]충남대학교 녹색에너지기술전문대학원

305-764 대전광역시 유성구 대학로 99

[‡]한양대학교 공과대학

133-791 서울시 성동구 왕십리로 222

[§]한국에너지기술연구원 청정연료연구단

305-343 대전광역시 유성구 가정로 152

(2013년 5월 7일 접수; 2013년 5월 31일 수정본 접수; 2013년 6월 5일 채택)

Comparative Modeling of Low Temperature Char-CO₂ Gasification Reaction of Drayton Coal by Carbon Dioxide Concentration

Ji Yun Park[†], Do Kyun Lee[†], Soon Cheol Hwang, Sang Kyum Kim, Sang Heon Lee[†]
Soo Kyung Yoon^{†*}, Ji Ho Yoo[§], Si Hyun Lee[§], and Young Woo Rhee^{*}

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

[†]Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

[‡]Department of College of Engineering, Hanyang University

222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

[§]Clean Coal Center, Korea Institute of Energy Research

152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Deajeon 305-343, Korea

(Received for review May 7, 2013; Revision received May 31, 2013; Accepted June 5, 2013)

요 약

드레이톤 탄으로부터 제조된 차(char)의 850 °C 등온조건 가스화 반응에서 반응기체인 이산화탄소-질소 혼합기체의 이산화탄소 농도가 반응속도에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 저온 가스화 반응성을 높이기 위해 탄산칼륨을 사용하였다. 이산화탄소의 농도가 증가할수록 차-이산화탄소(char-CO₂) 가스화 반응성은 좋으며 전환율 증가 속도는 고농도에서는 일정하게 유지되었다. 가스화 반응성은 증가하였으며, 70% 이상의 고농도 조건에서는 일정하게 유지되었다. 기-고체 반응모델 중에서 shrinking core model (SCM)과 shrinking core model (SCM), modified volumetric reaction model (MVRM)을 비교하였다. 선형 회귀를 통해 얻은 상관계수 값은 저농도에서는 SCM이 VRM보다 높은 반면, 고농도에서는 VRM이 SCM보다 높은 값을 보였다. 모든 농도에서 MVRM의 상관계수 값은 다른 모델들 보다 가장 높은 값을 보였다.

주제어 : 저온 가스화, 이산화탄소, 차(char) 가스화, 가스화 모델

Abstract : We investigated the effects of the concentration of carbon dioxide on the char-CO₂ gasification reaction under isothermal conditions of 850 °C using the Drayton coal. Potassium carbonate was used to improve the low-temperature gasification reactivity. The enhancement of carbon dioxide concentration increased the gasification rate of char, while gasification rate reached a saturated value at the concentration of 70%. The best CO₂ concentration for gasification is determined to be 70%. We compared the shrinking core model (SCM), volumetric reaction model (VRM) and modified volumetric reaction model (MVRM) of

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: skyoon@hanyang.ac.kr, ywrhee@cnu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2013.19.3.306

the gas-solid reaction models. The correlation coefficient values, by linear regression, of SCM are higher than that of VRM at low concentration. While the correlation coefficients values of VRM are higher than that of SCM at high concentration. The correlation coefficient values of MVRM are the highest than other models at all concentration.

Keywords : Low-temperature gasification, CO₂ gasification, Char gasification, Gasification model

1. 서론

석탄은 매우 풍부한 천연자원이고 에너지를 만들기 위한 중요한 가치를 지니고 있다. 그러나 석유와 천연가스의 개발과 함께 사용의 불편함으로 인해 사용이 점점 줄어드는 추세이다. 그러나 현재 석유와 천연가스의 고갈로 인해 전 세계적으로 고유가 시대에 접어들면서 석탄은 다시 중요한 에너지자원으로 부각되고 있다[1].

최근 석탄의 고청정 또는 고효율 활용과 동시에 온실가스를 줄이기 위한 이산화탄소 포집 및 저장의 역할이 강조되면서 이산화탄소 활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 회수한 이산화탄소를 석탄의 기류 수송이나 가스화기에 일부를 순환시켜 가스화반응을 시키는 방안이 진행되고 있지만, 대부분이 실험실 규모이기 때문에 이에 대한 연구가 절실히 요구되어진다[2-5].

가스화 반응은 주로 석탄 혹은 차(char) 내의 탄소의 본질적 반응성, 무기 물질의 촉매 작용, 기공구조 등에 의해 영향을 받는다[6,7]. 탄종에 따른 물리 화학적인 성질은 반응성과 반응 생성물을 다양하게 변화시킨다[8,9]. 한편 동일 시료에 있어서도 가스화 속도가 반응이 진행됨에 따라 달라져서[10], 반응조건을 고려한 반응속도의 모델[11,12]들이 제시되었다. 그러나 이들 연구결과는 일반화하여 적용하기가 어렵기 때문에 현재 국내·외적으로 가스화 공정의 기초 반응기구와 반응속도 식에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

가스화 반응은 대부분 고온에서 진행되고 있다. 고온에서 반응이 진행되기 때문에 에너지 효율측면에서 불리하다. 그러나 촉매를 사용할 경우 반응 속도증가, 합성가스 질의 향상, 가스화 반응 온도 감소, 운전비용 절감 등을 취할 수 있다 [13-16].

가스화 온도가 낮을수록 일산화탄소와 수소가 감소하고 메탄의 생성이 증가되는 경향을 갖는다. 높은 농도의 메탄을 얻기 위해서는 가스화 온도를 낮추는 것이 바람직하지만, 낮은 온도에서 가스화 반응성이 저하되어 가스화 반응을 촉진시키는 방안이 필요하다[17].

석탄 가스화에 사용되는 촉매는 반응의 선택성을 높여주어 특정한 가스화 생성물을 목적으로 조업 할 경우에 사용된다. 가스화 반응에 사용되는 촉매는 석탄 내에 존재하는 고유금속 성분과 인위적으로 첨가된 전이금속 산화물 또는 알칼리금속 탄화물 등이 알려져 있으며, 반응속도의 상승효과 및 촉매 반응에 관한 연구가 활발히 진행 중이다[18-20]. 이런 특성은 탄소 표면에서 발립성과 침투성의 차이에 의해 나타나며, 또한 탄소 표면에서 촉매 염이 녹아 탄소 입자의 응집을 증가시키기 때문에 나타난다. 이러한 촉매의 영향은 반응의 활성화 에너지를 감소시키는 결과를 만들어 낸다[21]. 그러나 촉매를 10

wt.% 이상 사용하게 되면 탄소질 표면의 미세구멍을 막아 반응성을 떨어뜨린다는 보고도 있다[22]. 이러한 이유로 본 연구에서는 반응성을 떨어뜨리지 않으며 촉매의 영향을 최소화시키기 위해 촉매의 양을 탄에 대해 7 wt.%만을 첨가하여 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 저온 가스화 반응 속도를 향상시키기 위해 탄산칼륨을 드레이톤 탄에 혼합하였고, 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 이용하여 이산화탄소 가스화 반응특성을 분석하였다. 차(char)와 반응하는 이산화탄소의 농도를 조절하여 그에 따른 가스화 반응속도에 미치는 영향에 대해 조사하였으며, 대표적인 가스화 모델을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 물 질

본 실험에서는 고급탄인 호주 역청탄(bituminous coal)인 드레이톤(Drayton) 탄을 사용하였으며, 미국 재료시험협회(american society for testing and materials, ASTM)에 따른 석탄의 공업 분석(ASTM D388-84)과 원소 분석(ASTM D3176) 결과를 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 석탄은 곱게 갈아 체(sieve)를 이용하여 74 μm 이하 범위의 입자크기로 분류하였고, 가스화 반응속도를 높이기 위하여 탄산칼륨(Junsei Chemical Co., Ltd.)을 7 wt.%를 첨가하였다. 사용된 질소와 이산화탄소는 순도 99.999%와 99.9%로 스페셜가스사에서 얻었다. Char-CO₂ 가스화 반응의 무게변화를 분석하기 위해 Scinco사의 TGA N-1000을 사용하여 실험을 수행하였다.

2.2. 차(char) 제조

열중량분석기에 공급되는 가스의 유량은 질량유량계(mass flow controller, MFC)를 이용하여 정량적으로 공급하였다. 질소를 충분히 흘려주어 질소분위기로 만든 후 상온에서 850 °C 까지 30 °C/min으로 승온시켰다. 더 이상 무게 변화가 없을 때까지 등온상태로 유지하여 차(char)를 제조하였다.

Table 1. Proximate and ultimate Analysis and higher heating value of Drayton coal

Proximate analysis, % mass as received				HHV maf (kJ/g)
Water	Volatile matter	Ash	Fixed Carbon	
2.9	32.6	12.3	52.2	27.3
Ultimate analysis, % mass on moisture ash free coal				
C	H	N	O	S
73.5	5.1	1.6	6.3	0.5

2.3. 차(char)-이산화탄소 반응

제조된 차(char)와 이산화탄소와의 반응성을 측정하기 위해 이산화탄소의 농도를 조절하였다. 반응 가스의 농도는 질량유량계를 이용하여 주입가스의 전체 유량을 일정하게 유지한 채 질소와 이산화탄소의 유량비 변화를 통해 이산화탄소의 농도(10~90%)를 조절하였다. 차-이산화탄소 반응이 일어나는 동안 시간에 따른 무게변화를 기록하였다. 기록된 무게변화로 부터 전환율과 반응속도를 구하여 이산화탄소의 농도에 따른 트레이톤 탄의 차-이산화탄소 가스화 반응성을 분석하였다. 전환율 X는 다음과 같이 정의할 수 있다.

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

여기서 W_0 는 차(char) 시료의 초기무게, W_{ash} 는 시료를 완전 연소시켜 남은 회분의 무게 그리고 W는 시간 t에서의 시료의 무게이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 영향

Figure 1은 무촉매와 탄산칼륨을 첨가한 시료를 차(char)로 만든 후 이산화탄소 90%를 주입시켜 차-이산화탄소 가스화 반응성을 비교한 자료이다. 무촉매 시료의 경우에는 가스화 반응이 잘 일어나지 않는 반면 탄산칼륨을 첨가한 시료의 경우에는 반응이 급격히 촉진됨을 알 수 있다. 10%의 전환율($X = 0.1$)을 얻기 위한 탄산칼륨을 첨가한 시료의 반응시간은 무촉매 시료보다 12.8배 더 짧으며 탄산칼륨을 첨가한 시료의 반응은 180분에 완료된 반면, 무촉매 시료의 반응은 $X = 0.13$ 에 아직 반응이 진행 중임을 알 수 있다. 따라서 차-이산화탄소 가스화 반응에서 탄산칼륨이 우수한 성능의 촉매로서 작용하는 것을 알 수 있다.

탄산칼륨을 이용한 촉매가스화 반응 메커니즘에 대해서는 다양한 가설들이 제시되어 왔다[24,25]. 일반적으로 탄산칼륨

은 석탄의 탄소와 반응하여 표면에서 얇은 필름형태의 산화물을 형성하고 다시 기상의 물이나 이산화탄소와 산화환원 반응을 통해 가스화반응을 진행시킨다. 그러므로 탄산칼륨을 사용하는 이유는 산화물을 직접 사용하는 것보다 석탄표면 위에 필름형의 산화물을 형성하기가 유리하고 반응성을 높일 수 있기 때문이다[25,26]. Kim et al.[27]과 Choi et al.[28]은 여러 가지 석탄의 수증기 가스화반응에서 대표적인 촉매인 탄산칼륨의 촉매 활성을 조사하였는데, 탄산칼륨은 역시 뛰어난 활성을 보여주었으며 촉매함량이 20 wt%를 넘을 때까지도 활성이 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다.

3.2. 이산화탄소의 농도에 의한 영향

Figure 2는 반응시간에 따른 이산화탄소 농도별 전환율과 반응속도의 경향을 보여주는 자료이다. 이산화탄소의 농도가 70%까지 증가할수록 반응완료시간은 짧아지고 반응속도는 빨라지고 있다. 그러나 90%의 이산화탄소 농도에서의 반응 완료시간과 반응속도는 70%의 이산화탄소 농도와 유사한 경향을 보이며 반응속도 증가량도 감소하였다.

Dutta et al.[34]과 Ergun[35]은 차-이산화탄소 반응 메커니즘을 사용하여 이산화탄소가 낮은 분압을 가지는 경우 1차 반응으로, 이산화탄소가 높은 분압의 경우 0차 반응이 되는 것을 설명하였다. 따라서 본 연구에서 시행한 실험을 위와 같은 참고문헌을 통해 비교해본 결과 이산화탄소의 농도가 저농도에서 고농도로 증가할 때 반응은 1차 반응으로 진행되고, 70%의 이산화탄소 농도 이상에서는 0차 반응을 하는 것으로 설명할 수 있다.

Figure 3은 전환율에 따른 이산화탄소 농도별 전환율 속도를 나타내었다. 모든 이산화탄소 농도에서 전환율에 따른 전환율 속도는 10~20%의 전환율 범위에서 피크를 형성하여 전환율 속도가 증가하다 감소하였다. 반응속도는 초기에 급격히 증가한 후 감소하였는데, 반응속도의 최대점은 5~19%의 전환율 사이에서 나타났고 다른 연구자들의 결과와 유사하였다 [29-31].

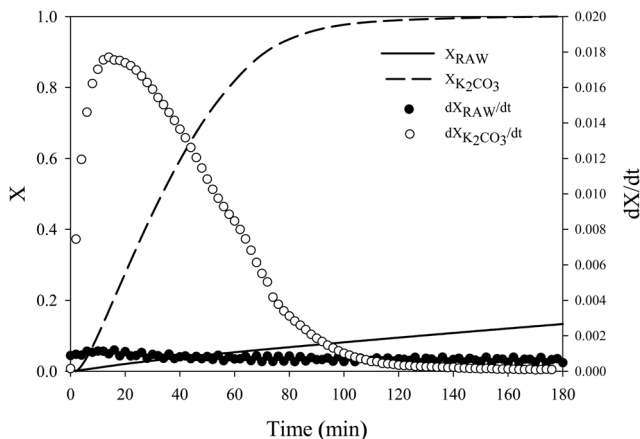


Figure 1. Comparison of Char-CO₂ reactivity with or without potassium carbonate.

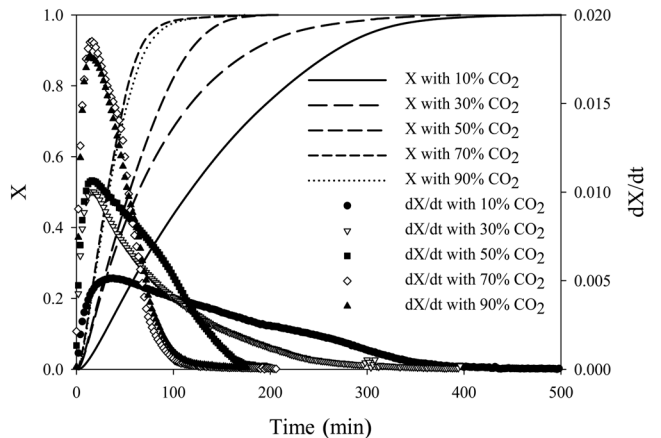


Figure 2. Comparison of the carbon conversion and carbon conversion rate of the specific volume of carbon dioxide with the reaction time.

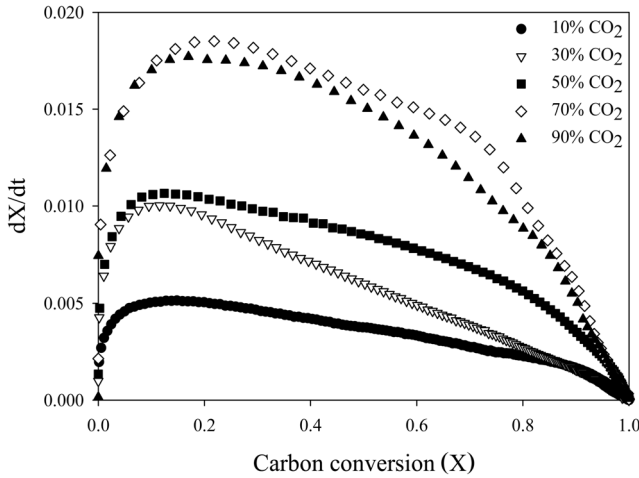


Figure 3. Comparison of conversion change rate as functions of carbon conversion.

이와 같이 반응속도가 초기에 증가하다가 최고점을 보인 후, 반응 후반으로 갈수록 감소하는 것은 총 반응 표면적의 변화에 기인한다. 이것은 반응 개시 점에서 이미 최대 세공 표면적을 가질 만큼의 세공 활성화가 이루어졌다고 가정하는 Bhatia and Perlmutter[33]의 해석 방법을 통해 설명할 수 있다. 즉, 반응 초기에는 시료 내의 미세구조 속으로 반응물이 들어가면서 반응에 참여하는 반응 표면적이 증가하다가, 반응이 어느 정도 진행되면서 탄소의 가스화로 인해 총 표면적은 감소하게 된다[31,32].

3.3. 가스화 모델링

수분과 휘발분이 제거된 차(char)는 가스화 반응을 통해 물, 산소, 이산화탄소 등과 같은 산화제와 반응하여 일산화탄소와 수소를 발생한다. 석탄 차-이산화탄소 가스화반응에는 많은 요소 반응이 존재하지만 일산화탄소 전환반응과 메탄화 반응을 제외하면 전체적으로 기체와 고체 사이의 반응이라는 공통점으로 해석할 수 있다. 국내·외의 많은 연구자들이 석탄가스화에 대한 속도론적 접근을 고찰하여 보고하였다. 기존 연구자들은 가스화 반응을 설명하기 위해 여러 가지 모델을 개발하였으며, 본 연구에서는 shrinking core model (SCM)과 volumetric reaction model (VRM), modified volumetric reaction model (MVRM)을 기준으로 반응성을 설명하였다.

Wen[11]에 의한 SCM 모델은 반응가스가 기공이 없는 차(char)의 표면에서 반응을 하고 점차 기공을 이루고 반응가스가 기공 안으로 들어가면서 반응한다고 가정한다. 이때 반응식은 아래와 같다.

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

Ishida and Wen[23]에 의한 VRM은 반응이 일어나는 동안 입자 표면적이 일정하게 감소하는 균질반응으로 가정하여 반응을 단순화한 모델이다. 이 때 반응식은 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X), -\ln(1-X) = kt \quad (3)$$

MVRM은 Kasoaka et al.[7]에 의해 제안되었다. 차(char)의 가스화 반응속도를 분석하고, 정량적으로 반응성을 계산하기 위해 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$\alpha t^\beta = -\ln(1-X) \quad (4)$$

상수값 α 와 β 는 최소자승법을 이용하여 전환율 실험 데이터로부터 얻을 수 있다. 가스화 반응속도는 전환율에 따라 변하며 다음과 같이 유도된다.

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

k 는 가스화반응속도 $k_s(X)$ 를 모든 전환율 구간에서 적분하여 구할 수 있다.

$$k = \int_0^1 k_s(X) dX \quad (6)$$

3.4. 차(char) 반응 모델

일반적으로 SCM이 VRM에 비해 실제 반응을 좀 더 잘 묘사한다고 알려져 있지만 연구결과에 다소 차이가 있다[36-38]. 본 연구에서도 차(char)-반응 모델에 따른 이산화탄소 농도별 그래프(Figure 4)를 통해 이산화탄소의 농도에 따라 모델 적합성에 차이가 존재한다는 것을 확인하였으며, 모델에 대한 적합성을 비교하기 위해서 선형회귀 그래프의 상관계수(R)값을 Table 2에 나타내었다.

상관계수를 통해 얼마나 직선에 가까운가를 나타낼 수 있으며, 절대값이 1에 가까울수록 높은 상관관계를 가진다. SCM의 경우 이산화탄소의 농도가 70~90%일 때 보다 10~50%일 때가 높은 상관계수 값을 보였으며, 반면 VRM의 경우 이산화탄소의 농도가 10~50%일 때 보다 70~90%일 때가 높은 상관계수 값을 보였다. MVRM의 경우 모든 농도에서 가장 높은 상관계수 값을 보이며 선형에 가까운 것을 보여주었으며, 다른 모델보다 실제 전환율 데이터를 가장 잘 표현하고 있다. 이는 식 (4)에서 보듯이 이 모델이 두 개의 상수를 포함하고 있기 때문으로 판단된다.

많은 연구자들의 연구에 따르면 석탄의 수증기 가스화 반응과 이산화탄소 가스화 반응은 화학반응이 유속단계이며 SCM이 잘 맞다고 제시되고 있다[39-41]. Souza-Santos et al.[42]과 Ye et al.[3]은 입자크기가 크면 반응이 차(char) 표면에서부터 내부로 순차적으로 진행되고 Ash의 저항을 받기 때문에 SCM이 적합하며, 입자크기가 작고 입자에 균열이 있을 경우 VRM이 더 적합하다고 하였다. 또한, Song et al.[43]은 석탄 가스화 반응인 경우에 MVRM이 전환율 거동을 비교적 잘 묘사한다고 제시하기도 하였다.

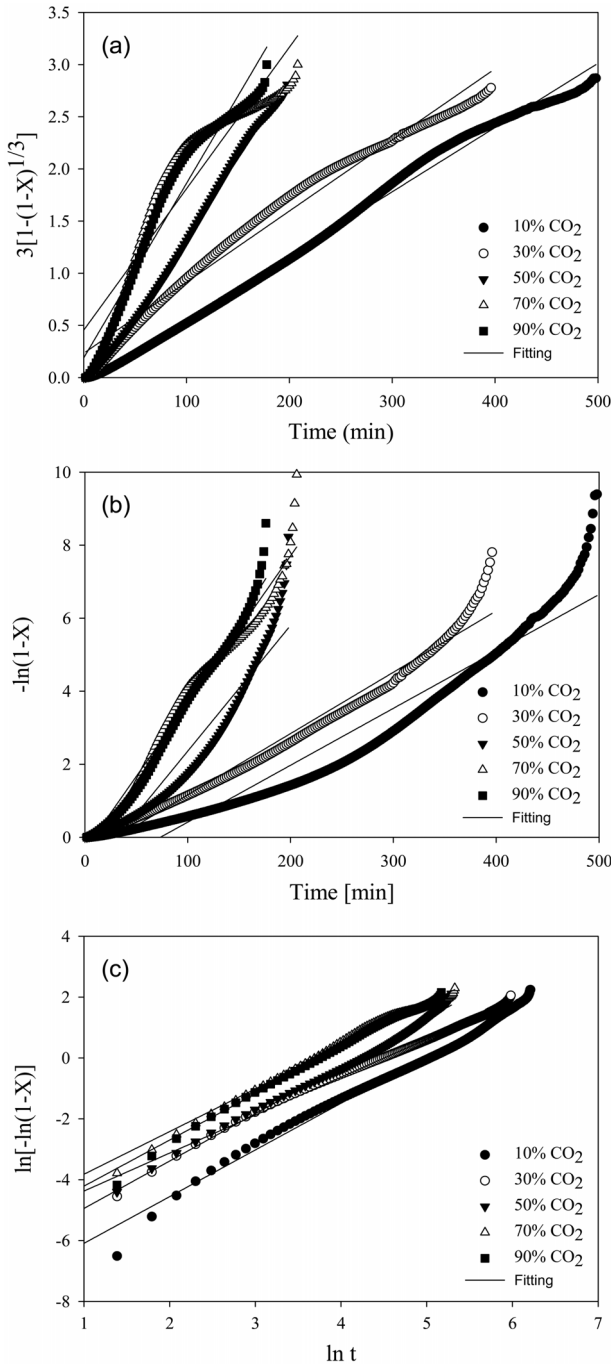


Figure 4. Comparison of linearity of each models; (a) shrinking core model, (b) volumetric reaction model and (c) modified volumetric reaction model.

Table 2. Comparison of correlation coefficient of shrinking core model, volumetric reaction model and modified volumetric reaction model

	SCM	VRM	MVRM
10%	0.9973	0.9627	0.9954
30%	0.9890	0.9860	0.9974
50%	0.9986	0.9543	0.9959
70%	0.9369	0.9886	0.9919
90%	0.9733	0.9929	0.9971

4. 결론

역청탄인 드레이톤 탄을 850 °C의 등온조건하에서 반응성을 높이기 위해 탄산칼슘을 첨가하여 이산화탄소의 농도가 가스화 반응에 미치는 영향에 대해 열중량분석기 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

저온 반응성을 높이기 위해 첨가한 탄산칼슘은 촉매로써 반응속도를 높이고 반응 완료시간을 줄이는 우수한 성능을 보였다.

이산화탄소의 농도는 저농도에서 고농도로 증가할수록 차-이산화탄소 가스화 반응속도는 빨라지며 반응완료시간을 단축시켜 반응성을 높이는 경향이 있었으며, 고농도의 이산화탄소에서는 차-이산화탄소 가스화 반응속도의 증가량은 줄어들게 되어 최적의 이산화탄소 비는 70%이다.

기-고체 반응모델을 적용하여 시간에 따른 전환율 곡선을 예측한 결과 차-이산화탄소 반응은 화학반응이 율속단계임을 알 수 있었다. 선형 회귀로부터 얻은 상관계수 값을 통해 저농도의 이산화탄소에서는 SCM이 VRM보다 높은 상관계수 값을 보여 SCM이 VRM보다 선형에 더 가까운 것을 알 수 있었다. 반면 고농도에서는 VRM이 SCM보다 높은 상관계수 값을 보여 VRM이 SCM보다 우수한 직선성을 보인 것을 알 수 있었다. 또한 모든 농도에서 MVRM은 다른 모델보다 0.99 이상의 가장 높은 정확도를 가지고 있어 실제 전환율과 가장 유사하였다.

감사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업의 일환(B3-2423-01)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. IEA, "World Energy Outlook," International Energy Agency, (2011).
2. Ochoa, J. Cassanello, M. C, Bonelli, P. R., and Cukierman, A. L., "CO₂ Gasification of Argentinean Coal Chars: a Kinetic Characterization," *Fuel Process Technol.*, **74**(3), 161-176 (2001).
3. 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**, 1209-1219 (1998).
4. Trommer, D., and Steinfeld, A., "Kinetic Modeling for the Com-bined 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**(3), 1250-1258 (2006).
5. Sun, Z. Q., Wu, i. H., and Zhang, D., "CO₂ and H₂O Gasification Kinetics of a Coal Char in the Presence of Methane," *Energy Fuels*, **22**(4), 2160-2165 (2008).
6. Miura, K., Hashimoto, K., and Silveston, P. L., "Factors Affecting the Reactivity of Coal Chars During Gasification, and

- Indices Representing Reactivity,” *Fuel*, **68**(11), 1461-1475 (1989).
7. Kasaoka, 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), 160-175 (1985).
 8. Fujikawa, K., Hayashi, A., Tanaka, H., Kanazuka, T., Kanno, T., and Kodera, T., “Catalytic Gasification of Carbon: Method for the Determination of the Activity of Alkali Metal Catalysts in the Gasification of Highly Pure Amorphous and Graphitic Carbons with Steam,” *Appl. Catal.*, **50**(1), 199-210 (1989).
 9. Hashimoto, K., Miura, K., Xu, J. J., Watanabe, A., and Masukami, H., “Relation Between the Gasification Rate of Carbons Supporting Alkali Metal Salts and the Amount of Oxygen Trapped by the Metal,” *Fuel*, **65**(4), 489-494 (1986).
 10. Sha, X. Z., Kyotani, T., and Tomita, A., “Rate Retardation Phenomenon During Gasification of Wandoan Coal Char,” *Fuel*, **69**(12), 1564-1567 (1990).
 11. Wen, C. Y., “Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models,” *Ind. Eng. Chem.*, **60**(9), 34-54 (1968)
 12. Gavalas, G. R., “A Random Capillary Model with Application to Char Gasification at Chemically Controlled Rates,” *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **26**(4), 577-585 (1980).
 13. 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 J. Chem. Eng.*, **30**(6), 749-759 (1992).
 14. Guzman, G. L., and Wolf, E. E., “Kinetics of the Potassium Carbonate-catalyzed Steam Gasification of Carbon and Coal,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**(1), 25-29 (1982).
 15. 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).
 16. Mochida, I., and Sakanishi, K., “Catalysts for Coal Conversions of the Next Generation,” *Fuel*, **79**, 221-228 (2000).
 17. Probst, R. F., and Hicks, R. E., *Synthetic fuels*, Dover Publications: Incorporated, 2006.
 18. Spiro, C. L., McKee, D. W., Kosky, P. G., and Lamby, E. J., “Catalytic CO₂-gasification of Graphite Versus Coal Char,” *Fuel*, **62**(2), 180-184 (1983).
 19. Walker, P. L., Jr., Shelef, M., and Anderson, R. A., In *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker, Jr., Ed., Vol. 4, Marcel Dekker, New York, N.Y., 1968, pp. 287-383.
 20. McKee, D. W., “Gasification of Graphite in Carbon Dioxide and Water Vapor—the Catalytic Effects of Alkali Metal Salts,” *Carbon*, **20**(1), 59-66 (1982).
 21. Sams, D. A., Talverdian, T., and Shadman, F., “Kinetics of Catalyst Loss During Potassium-catalysed CO₂ Gasification of Carbon,” *Fuel*, **64**(9), 1208-1214 (1985).
 22. Li, S., and Cheng, Y., “Catalytic Gasification of Gas-coal Char in CO₂,” *Fuel*, **74**(3), 456-458 (1995).
 23. Ishida, M., and Wen, C. Y., “Comparison of Kinetic and Diffusional Model for Solid-gas Reactions,” *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **14**(2), 311-317 (1968)
 24. Wen, W. Y., “Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite,” *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **22**(1), 1-28 (1980).
 25. Wood, B. J., Fleming, R. H., and Wise, H., “Reactive Intermediate in the Alkali-Carbonate-Catalysed Gasification of Coal Char,” *Fuel*, **63**(11), 1600-1603 (1984).
 26. McKee, D. W., “Mechanisms of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon,” *Fuel*, **62**(2), 170-175 (1983).
 27. Kim, J. R., Kwon, T. W., and Kim, S. D., “Effect of Catalyst on Lignite Char-steam Gasification Reaction,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **25**(4), 379-385 (1987).
 28. Choi, Y. K., Moon, S. H., Lee, H. I., Lee, W. Y., and Rhee, H. K., “Kinetics of Non-catalytic Steam Gasification of Various Coal Chars under Isothermal Condition,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(3), 292-302 (1992)
 29. Lee, I. C. “Reactivity of Coal-steam Gasification at High Temperature,” *Korean J. of Chem. Eng.*, **4**(2), 194-200 (1987).
 30. Hippo, E. J., Jenkins, R. G., and Walker, P. L., “Enhancement of Lignite Char Reactivity to Steam by Cation Addition,” *Fuel*, **58**(5), 338-344 (1979).
 31. Choi, Y. K., Moon S. H., Lee H. I., Lee W. Y., and Rhee H. K., “Kinetics of Non-catalytic Steam Gasification of Various Coal Chars under Isothermal Condition,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(3), 292-302 (1992)
 32. Bak, Y. C., Yang, H. S., and Son, J. E., “Isothermal Coal Char Combustion and Char-steam Gasification Reactivity,” *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **29**(3), 323-335 (1991).
 33. Bhatia, S. K., and Perlmutter, D. D., “A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control,” *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **26**(3), 379-385 (1980).
 34. Dutta, S., Wen, C. Y., and Belt, R. J., “Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide Atmosphere,” *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**(1), 20-30 (1977).
 35. Ergun, S., “Kinetics of the Reaction of Carbon with Carbon Dioxide,” *J. Phys. Chem.*, **60**(4), 480-485 (1956).
 36. Ahn, D. H., Gibbs, B. M., Ko, K. H., and Kim, J. J., “Gasification Kinetics of an Indonesian Sub-bituminous Coal-char with CO₂ at Elevated Pressure,” *Fuel*, **80**(11), 1651-1658 (2001).
 37. Zhang, L., Huang, J., Fang, Y., and Wang, Y., “Gasification Reactivity and Kinetics of Typical Chinese Anthracite Chars with Steam and CO₂,” *Energy Fuels*, **20**(3), 1201-1210 (2006).
 38. Yasyerli, N., Dogu, T., Dogu, T., and Ar, I., “Deactivation Model for Textural Effects of Kinetics of Gas-solid Noncatalytic Reactions “Char Gasification with CO₂,” *Chem. Eng. Sci.*, **51** (11), 2523-2528 (1996).
 39. Zhang, L., Huang, J., Fang, Y., and Wang, Y., “Gasification Reactivity and Kinetics of Typical Chinese Anthracite Chars

- with Steam and CO₂,” *Energy Fuels*, **20**(3), 1201-1210 (2006).
40. Choi, Y. K., Moon, S. H., Lee, H. I., Lee, W. Y., and Rhee, H. K., “Kinetics of Non-catalytic Steam Gasification of Various Coal Chars under Isothermal Condition,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **30**(3), 292-302 (1992)
41. Fung, D. P. C., and Kim, S. D., “Gasification Kinetics of Coals and Wood,” *Korean J. Chem. Eng.*, **7**(2), 109-114 (1990).
42. Souza-Santos, M. L., “Comprehensive Modelling and Simulation of Fluidized Bed Boilers and Gasifiers,” *Fuel*, **68**(12), 1507-1521 (1989).
43. 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).