J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 62-66

실험실 규모의 고정층 가스화기에서 오일샌드 코크스의 수증기 가스화 특성

윤상준 · 최영찬 · 이시훈 · 이재구†

한국에너지기술연구원 가스화연구센터
(2008년 10월 23일 접수, 2008년 12월 1일 채택)

Steam Gasification Characteristics of Oil Sand Coke in a Lab-Scale Fixed Bed Gasifier

Sang Jun Yoon, Young-Chan Choi, See-Hoon Lee, and Jae Goo Lee†

Gasification Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received October 23, 2008; accepted December 1, 2008)

지속적인 연료비용의 상승 및 가채매장량의 한계로 인하여 비재래형 연료 및 공정 부산물의 연료적 가치에 대한 관심이 증가하고 있으며, 그중 대표적인 것이 오일샌드 및 이의 부산물인 코크스의 이용기술이다. 본 연구에서는 오일샌드 코킹 공정에서 발생되는 오일샌드 코크스의 에너지화 이용을 위하여 실험실 규모의 고정층 가스화 시스템을 이용한 연구를 수행하였다. TGA를 이용하여 오일샌드 역청 및 코크스의 연소 반응특성을 확인하였으며, 실험실 규모의 가스화기를 이용하여 산소/연료 비율, 온도 및 스팀주입량에 따른 가스화 후 생성되는 합성가스의 특성을 파악하였다. 오일샌드 코크스는 높은 탄소함량, 발열량 및 황 함량 특성을 보인 반면 낮은 회재함량과 반응성의 특성을 보였다. 오일샌드 코크스 가스화의 경우 일반적으로 온도, 스팀주입량 증가 및 산소주입량 감소에 따라 H_2 생성량은 증가하였으며 CO_2 생성량은 감소하는 경향을 보였다. 합성가스 발열량은 2100 kcal/Nm^3 정도의 값을 보여 오일샌드 코크스의 수소원료 및 연료로서 이용 가능성을 확인하였다.

Utilization and interest of unconventional fuel and process residue such as oil sand and its residue, oil sand coke, have been increased because of the continuous rise of fuel price and conventional fuel availability. In this study, the gasification of oil sand coke produced from coking process of oil sand was performed to utilize as an energy resource using lab-scale fixed bed gasification system. The combustion characteristics of oil sand bitumen and oil sand coke were investigated by using TGA and lab-scale gasification system was applied to reveal the characteristics of produced syngas composition with oxygen/fuel ratio, temperature and steam injection rate. Oil sand coke shows a high carbon content, heating value and sulfur content and low ash content and reactivity. In case of oil sand coke gasification, generally with increasing temperature, the amount of steam introduced and decreasing oxygen injection rate, H_2 content in product gas increased while the CO_2 content decreased. The calorific value of syngas shows about 2100 kcal/Nm^3 and this result indicates that the oil sand coke can be used as a resource of hydrogen and fuel.

***Keywords**: gasification, fixed bed, oil sand, coke, hydrogen*

1. 서　　론

최근 유가 급변 및 에너지 확보, 경질원유 생산량 및 부존량 감소로 인하여 대체 석유자원의 개발에 대한 연구 및 관심이 급증하고 있다. 특히 기존에 채굴 및 이용의 어려움으로 관심밖에 있던 중질원유 및 비재래형 연료유인 오일샌드, 오일쉐일 등에 대한 효율적인 이용기술 개발이 활발히 진행되고 있다[1-6]. 이러한 중질유 및 비재래형 연료유는 전세계 경질원유 매장량의 2배 이상에 달하는 것으로 보고되고 있으며, 효과적인 이용을 위해서는 경질화(upgrading) 과정을 거쳐야 하는데, 현재 가장 많은 오일샌드 매장량을 갖고 있는 캐나다의 경우 대부분 공정의 안정성 및 편리성이 확보된 코킹 기술을 이용하여 경질화하고 있다[5-8]. 그러나 코킹공정의 경우 10% 이상의 탄소성분이 농축된 코크스가 부산물로 발생하게 되며, 이러한 코크스는 발열량은 높은 반면 황함량이 많고 반응성이 낮아서 이용의 어려움이 있다. 또한 오일샌드의 경질화 및 Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD)와 같은 직접채굴 방식의 경우 상당량의 수소 및 스팀이 요구되는데, 현재 이용되고 있는 천연가스로는 경제성면에서 상당한 제약을 받고 있다[9,10]. 따라서 향후 건설되는 오일샌드 채굴 및 고도화 공정에서는 코킹 공정에서 발생되는 오일샌드 코크스의 효율적인 이용을 위하여 가스화 공정을 포함하는 시설이 검토되고 있는 것으로 알려지고 있다. 대표적인 오일샌드 제조사인 Suncor Energy사는 오일샌드 코크스 가스화 시설을 기존 설비와 연계시키기 위한 중장기 계획을 세웠다고 밝혔다. 2008년까지 350000 배럴/일 규모의 생산을 목표로 하고 있으며, 현재 하루에 3백만톤 정도 발생되는 코크스의 양도 보다 높아질 것으로 예상된다. 또한 Opti-Nexen의 Joint Venture는 대략 50억 배럴의 역청 자원 개발을 위한 Long Lake 프로젝트를 진행중에 있는데, Opti-Nexen의 기술은 Suncor의 가스화 기술과는 달리 천연가스 대체를 위하여 1차 경질화에

† 교신저자 (e-mail: jaegoo@kier.re.kr)

Table 1. Demonstration and Operation Plan of Gasification Plant Using Petroleum Residue

Year	Plant Name/Owner	Country	Feedstock	Product	MWth Output	Technology
2006	Agip IGCC	Italy	Petroleum	Power	457	Shell
2007	Long Lake Integrated Upgrading Project	Canada	Petroleum	Gaseous fuels	1025	Shell
2007	Fujian Refinery Ethylene Project	China	Petroleum	Power, Chemicals	868	Shell
2008	Lotos Refinery Gdansk	Poland	Petroleum	Power	620	Shell
2010	Paradip Gasification	India	Petcoke	H_2, Chemicals, Power	889	Shell

Table 2. Proximate, Ultimate and Calorific Value Analysis of Oil Sand Bitumen and Oil Sand Coke

Fuel	Proximate analysis (wt%)				Ultimate analysis (wt%)					Calorific value (kcal/kg)
	Moist.	VM	Ash	FC	C	H	N	O	S	
Oil sand bitumen	0.57	90.09	0.08	9.26	82.42	9.54	0.34	2.34	5.28	9690
Oil sand coke	0.71	11.33	0.45	87.51	85.15	4.47	1.63	0.79	7.51	8560

서 나오는 역청 중에서 하부 액체 상태의 아스팔트와 같은 중질유를 가스화할 예정이다. 이러한 방법으로 천연가스 사용량을 줄임으로써 특히 직접채굴 방법에서는 기존의 다른 설비보다 배럴당 대략 5~9 $ 정도의 조업비용을 줄일 수 있을 것으로 평가되고 있다. 오일샌드 생산이나 경질화 공정에서 문제가 되는 것은 역청유 생산을 위한 에너지 공급과 수소화 처리를 위한 수소공급원의 확보가 가장 중요한 문제점으로 대두될 것이다. 이것은 아직은 천연가스가격이 괜찮은 편이지만 점차 모자라는 추세로 합성원유(Synthetic Crude Oil)공정에서 필요한 천연가스는 현재 캐나다 알버타와 미국으로부터 각각 50% 정도로 공급되고 있는데, 향후 가격이 증가할 것으로 예상되며, bitumen 60 $/bbl, SCO 75 $/bbl일 때 생산비의 20%는 천연가스 사용으로 인한 요인으로 평가된다.

가스화란 탄화수소 물질이 고온, 고압 반응장치에서 부족한 산소 조건으로 수증기와 반응하여 일부는 연소되어 자체 열원으로 이용되고, 나머지는 합성가스인 H_2와 CO로 전환되는 과정을 말한다. 이때 H_2와 CO의 생성비는 개질 및 전환 반응에 의해 조절할 수 있으며, 과량의 수증기와 함께 수성가스 전환반응을 통해 추가적인 H_2의 생성이 가능하다[11]. 합성가스를 이용하여 암모니아, 메탄올, 산업용가스 등과 같은 화학물질에서부터 청정연료가스, 전력과 같은 유틸리티에 걸쳐 매우 다양하게 응용이 가능하며, CO_2, 스팀과 같은 부산물을 얻을 수도 있다[12]. 현재 가스화기술 시장은 화학원료(45%), F-T연료(28%), 전력(19%) 및 가스연료(8%) 생산용으로 이용되고 있으며, 화학원료 및 합성연료 제조시에 사용되는 것은 H_2와 CO가스이다. 또한 가스화 사용 연료로는 석탄(50%), 잔사유 등 석유계물질(33%)과 석유코크스 및 바이오매스 등(12%)이 차지하고 있는데, 2007년 기준 가장 활발하게 사용되고 있는 가스화 공정기술로는 Sasol Lurgi (34%), GE (31%), Shell (28%) 공정이며, Shell 공정기술은 2004년도에 19%를 차지하였으나, 최근 중국시장의 활발한 진출로 증가하게 되었다. 오일샌드 경질화 공정에서 발생하는 중질탄소분 중 가스화 대상물질은 수소화분해공정에서의 잔사유와 코킹공정에서 생산되는 오일샌드 코크스가 연료로 사용될 수 있다. 최근 Canada Long Lake 프로젝트를 비롯한 정유부산물의 가스화 플랜트 추진 현황을 Table 1에 보였다[13]. 가스화를 이용하여 경질화를 하게 되면 잔사나 코크스를 이용하여 수소를 만드는 연료로 사용하므로 수소를 만들기 위한 천연가스를 구입할 필요가 없게 되어 경질화 비용이 절감된다. 또한 코킹공정에서 따로 처리해야만 했던 코크스 부산물의 문제점과 천연가스 사용에 따른 비용부담을 가스화 방식으로 전환함으로써 합성원유의 판매 이익을 증대시킬 수 있다. 따라서 현존하는 경질화 공정의 대부분은 메탄의 수증기 개질(Methane Steam Reforming) 방식을 통하여 수소를 공급하고 있으나 향후에 계획중인 경질화 공정의 상당부분이 가스화 방식을 채택하고 있다.

본 연구에서는 오일샌드 코킹 공정에서 발생되는 부산물인 코크스를 수소 및 스팀 생산이 가능한 가스화 공정을 이용하기 위한 실험실적 연구를 수행하였다. 열천칭 분석기(TGA)를 이용하여 연소 반응특성을 확인하였으며, 실험실 규모의 고정층 가스화기를 이용하여 산소/연료 비율, 온도 및 스팀주입량에 따른 가스화 후 생성되는 합성가스의 특성을 파악하였다.

2. 시료 및 실험방법

오일샌드는 Suncor사의 Athabasca 지역에서 채굴된 것으로서 역청으로 추출된 상태로 공급받았다. 또한 오일샌드 역청 고품위화 기술로 가장 널리 이용되고 있는 딜레이드 코킹 공정을 이용하여 475 ℃의 온도조건에서 코킹 후 생성된 오일샌드 코크스를 이용하였으며, 이의 생성 공정은 선행연구에 자세히 설명되어 있다[14]. 본 연구에서 이용된 오일샌드 역청 및 코크스의 기본 물성을 Table 1에 나타내었다. 오일샌드 역청과 코크스의 경우 9690 kcal/kg과 8560 kcal/kg의 높은 발열량 값을 보였으며, 0.08 wt%와 0.45 wt%의 매우 낮은 회분함량을 나타내었다. 또한 각각 5.41 wt%와 7.51 wt%의 높은 황 함량을 보였다.

오일샌드 역청 및 코크스의 반응 특성을 파악하기 위하여 TGA (SETARAM TG/DTA 92-18) 분석기를 이용하였다[15]. 초기 TGA basket 내 시료의 무게는 평균 19~20 mg을 충진하였으며, 이러한 범위에서 시료무게에 대한 변수는 TGA결과에 영향을 주지 않았다. 사용된 저울과 온도측정의 정밀도는 0.01 mg과 0.01 ℃까지 측정이 가능하다. TGA 실험온도는 가스화 실험에 적용되는 온도범위인 1200 ℃ 이내에서 수행되었으며, 승온속도 및 산소의 유량은 모든 실험조건에서 동일하게 15 ℃/min, 100 mL/min으로 고정하였다. 또한 시료의 무게변화는 전자식 저울과 컴퓨터를 이용하여 2.6 sec의 일정한 시간 간격으로 측정하면서 data를 저장하였다. 오일샌드 역청 및 코크스의 발화온도 및 시간을 측정하기 위하여 일정량의 시료를 15 ℃/min의 승온속도로 1200 ℃까지 공기를 주입하며 연소 특성을 확인, 비교하였다.

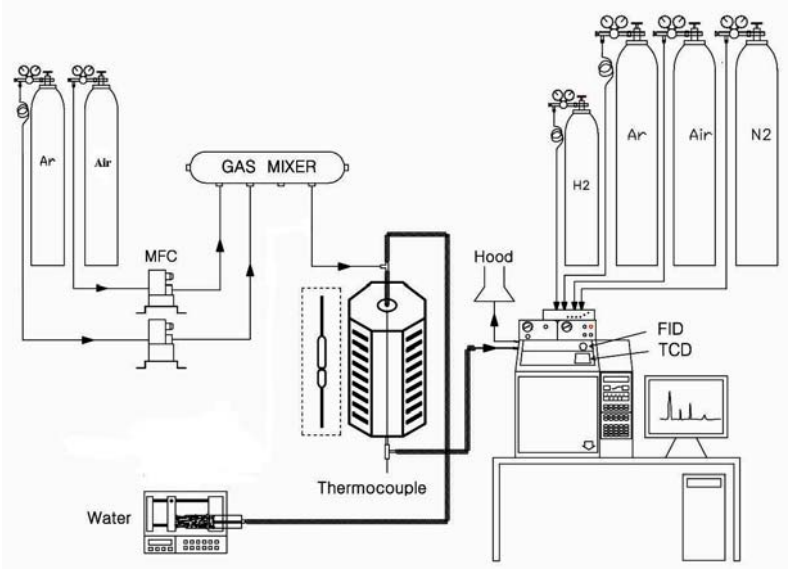

Figure 1. Schematic diagram of lab-scale gasification system.

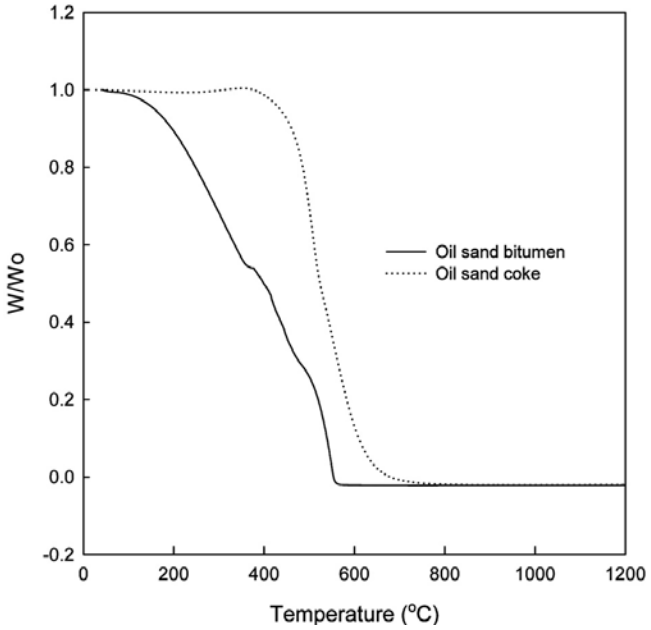

Figure 2. Combustion characteristics of oil sand bitumen and oil sand coke.

오일샌드 코크스의 가스화를 통해 생성되는 합성가스의 특성을 비교, 확인하기 위하여 실험실 규모의 가스화 시스템을 제작하였으며 Figure 1에 보였다. 실험에 이용된 가스화 시스템은 등온 유지가 가능한 furnace와 총 길이 520 mm, 중간의 반응부분 직경 30 mm와 반응영역 이외 상하 1/4 inch로 좁아지는 형태를 갖는 quartz 반응기, 가스화 후 생성된 가스 분석을 위한 GC로 구성되어 있다. Quartz 반응기에 오일샌드 코크스를 0.045~0.5 mm 크기로 분쇄한 후 5 g 정도를 채우고, furnace에 설치하여 원하는 실험온도조건으로 승온시킨다. 반응기 내의 온도는 시료 근처에 접해 있는 K-type 온도센서로 확인되며, 실험온도조건이 안정화되면 미세하게 정량적으로 주입이 가능한 피스톤 펌프를 이용하여 물을 주입시켜주었다. 이때 주입 라인을 밴드히터로 100 ℃ 이상의 온도까지 승온시켜 스팀상태로 furnace 내 반응기로 MFC로 정량 조절되는 공기와 함께 주입시켜준다. 반응기에서 가스화 후 생성되는 가스는 furnace 하부의 라인을 통하여 전량 GC로 주입되며 10 port valve로 일부 sampling하여 TCD (Carbosphere 80/100 Packed, Alltech)와 FID (BP5 Capillary, SGE) 컬럼을 이용하여 분석된다. GC에서 분석된 결과는 연결된 컴퓨터를 통하여 실시간으로 저장되며, GC에서 배출되는 기체는 cold trap을 거쳐서 후드로 배출되도록 하였다. 공기가 주입되는 시점부터 생성기체의 분석이 시작되며, 조건별로 3회 이상 측정된 결과를 평균하였고, 생성 가스의 조성이 급격히 변하는 시점에서 실험을 종료하였다.

3. 결과 및 고찰

오일샌드 역청 및 코크스의 발화온도와 연소 특성을 파악하기 위하여 일정량의 시료를 15 ℃/min의 승온속도로 1200 ℃까지 공기를 주입하여 연소시 온도에 따른 무게감량비 변화 결과를 Figure 2에 나타내었다. 여기서 W/Wo는 초기 시료 무게를 측정 시간의 무게로 나눈 질량비이다. 공기 분위기에서 오일샌드 역청 연소의 경우 100 ℃ 부근까지 매우 소량의 수분함량으로 인하여 무게감량이 거의 없다가 이후 휘발분의 연소로 무게가 감소되기 시작되어 550 ℃ 부근까지 지속되었으며, 이후 주입된 시료가 거의 대부분 타 없어졌다. 따라서 앞서 공업분석에서와 같이 오일샌드 역청의 경우 대부분 휘발분으로 이루어져 있으며, 회재 함량이 거의 없음을 알 수 있다. 오일샌드 코크스 연소의 경우 400 ℃ 이전까지 매우 적은 휘발분 및 수분함량으로 무게변화가 거의 없다가 이후 연소가 시작되어 700 ℃ 부근에서 모두 타 없어져서 연소가 종료된다. 이때 역청과 달리 대부분 고정탄소가 연소되는 코크스의 경우 연소로 인한 무게변화가 더욱 급격함을 보였다. 연소 종료 후 W/Wo 값이 거의 0의 값으로 초기 시료가 완전히 타 없어졌으며, 오일샌드 역청과 같이 오일샌드 코크스 내 회재 성분이 거의 없음을 나타낸다. 이러한 TGA 결과를 통하여 오일샌드 코크스의 경우 700 ℃ 이상의 온도조건에서는 거의 모든 가연성 탄화수소 성분들이 연소됨

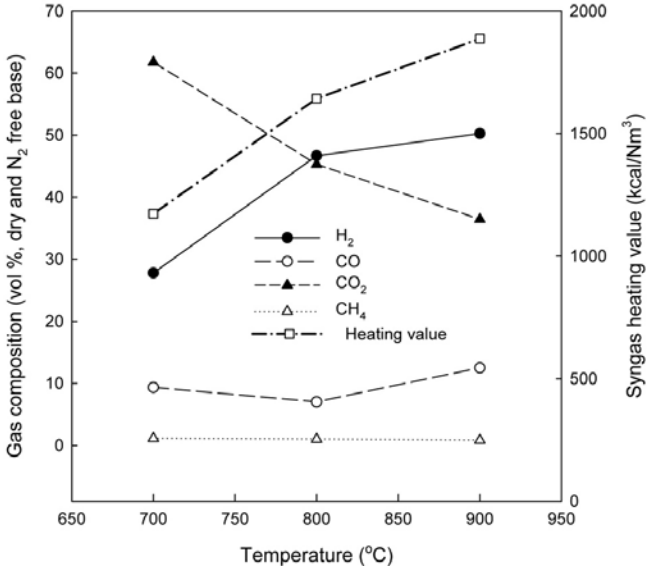

Figure 3. Variation of gas composition and heating value with temperature.

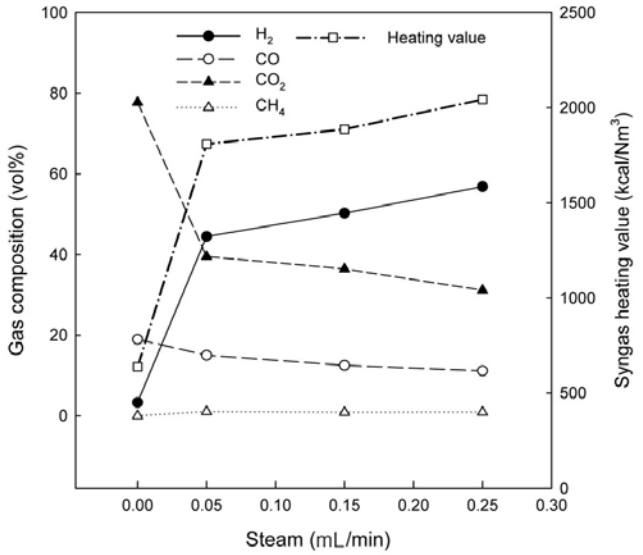

Figure 4. Variation of gas composition and heating value with steam amount.

을 알 수 있으며, 이후 가스화 실험은 이러한 700 ℃ 이상의 온도조건에서 수행하였다.

Figure 3～5에는 475 ℃의 온도조건에서 오일샌드 역청의 코킹 후 생성된 오일샌드 코크스의 가스화 조건별 생성되는 합성가스의 조성 및 발열량을 dry, N_2 free base로 정량화하여 나타내었다. 스팀 및 공기 주입량을 각각 0.15 mL/min, 50 mL/min으로 일정하게 유지한 조건에서 700, 800, 900 ℃의 온도조건에 따른 오일샌드 코크스의 가스화 후 생성되는 합성가스 조성과 이의 발열량을 Figure 3에 보였다. 온도가 증가함에 따라 가연성 가스인 H_2와 CO의 생성량은 증가하였으며, CO_2의 발생량은 감소, CH_4는 매우 소량 생성되는 특성을 보였다. 700 ℃에서 800 ℃로 반응 온도가 증가함에 따라 H_2 생성량은 27%에서 46%로 급격히 증가하였으며, 900 ℃의 조건에서는 50% 정도로 상대적으로

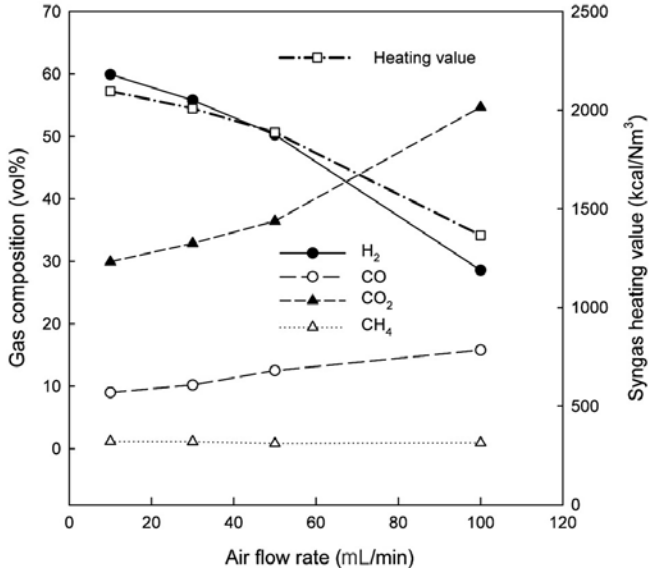

Figure 5. Variation of gas composition and heating value with air amount.

소폭 증가하는 경향을 보였으며, CO_2의 경우 이와 반대의 특성을 보였다. 이의 결과로 계산된 합성가스의 발열량은 온도가 증가함에 따라 가연성 가스 생성량의 증가로 인하여 상승하였으며 900 ℃에서는 1900 kcal/Nm^3 정도의 값을 보였다. 이러한 결과를 통하여 반응온도가 상승함에 따라 가스화 반응이 더욱 활성화됨을 확인할 수 있다. 본 실험에서 적용된 고정층 가스화 시스템의 온도범위는 일반적인 분류층 가스화기에서의 온도보다 낮은 조건임에도 불구하고 상당량의 가연성 합성가스 및 발열량을 보였으며, 이는 곧 상대적으로 온도가 낮은 가스화 조건 및 고정층 가스화기를 이용하여도 반응성이 낮은 오일샌드 코크스의 에너지화 활용이 가능함을 나타낸다. 결과에서 온도에 따라 가연성 가스의 생성 및 발열량이 증가하는 경향으로 볼 때 시설의 규모 및 금액을 고려하여 고온에서 반응이 이루어지는 분류층 가스화 시스템을 이용하는 경우 더욱 높은 가스화 효율 및 전환율을 얻을 수 있는 가능성을 확인하였다. 또한 Figure 3의 결과로 볼 때 오일샌드 경질화 공정에 필요한 수소 공급을 위하여 오일샌드 코크스를 가스화 하는 경우 높은 가스화 온도조건을 적용하여야 함을 알 수 있다.

Figure 4에는 900 ℃의 온도와 50 mL/min으로 일정하게 공기를 주입하는 조건에서 스팀 주입량을 변화시켰을 때의 가스화 후 생성된 합성가스의 조성 및 발열량을 나타내었다. 스팀이 주입되지 않는 경우 생성가스 내 80% 정도로 다량의 CO_2가 발생하였으며, H_2 및 CH_4는 거의 생성되지 않았고, CO의 경우 20% 정도의 비율을 보였다. 스팀 주입량을 0.05 mL/min으로 소량 주입한 경우 H_2의 생성량은 45% 정도로 급격히 상승하였으며 이후 스팀 주입량 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. 이와는 반대로 CO_2의 경우 스팀의 주입에 따라 오일샌드 코크스의 가스화 반응이 활발해지면서 40%까지 급격히 감소 후 30% 정도로 감소되는 경향을 보였다. CO의 생성량도 스팀량에 따라 서서히 감소하는 경향을 보였으며, CH_4는 거의 생성되지 않았다. 곧, 스팀이 주입되지 않는 경우 대부분의 오일샌드 코크스가 연소되어 가스화 반응은 거의 일어나지 않았으며, 스팀 주입량이 증가함에 따라 수소의 생성량이 증가하는 경향을 보였다. 생성되는 가스의 발열량은 H_2의 생성특성과 같이 연소반응 분위기에서는 매우 낮은 값을 보이다가 스팀량이 증가하면서 2000 kcal/Nm^3 이상의 값으로 일반적인 석탄과 유사한 열량

의 합성가스 특성을 보였다[12].

가스화 반응매체로서 주입되는 산소의 양에 따른 합성가스 생성특성을 파악하기 위하여 900 ℃의 온도조건과 스팀 주입량을 0.15 mL/min으로 일정하게 유지된 조건에서 실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 공기 주입량이 10～100 mL/min으로 증가함에 따라 수소의 발생량은 60%에서 30% 정도로 감소하였으며, 이때 CO_2 및 CO 생성량은 증가하는 경향을 보였다. 특히 50 mL/min에서 100 mL/min으로 공기 주입량을 증가시킨 경우 H_2의 감소폭과 CO_2 증가폭이 급격해짐을 보여 50 mL/min 이상의 공기량 조건에서는 auto-thermal 조건 이상으로 연소반응이 활발해짐을 알 수 있다. 이러한 결과를 통하여 산소 주입량이 증가할수록 부분산화 조건인 가스화 반응보다 오일샌드 코크스의 연소반응이 우세해짐으로써 다량의 CO_2가 발생되었다고 할 수 있다. 생성된 가스의 발열량은 공기 주입량이 증가함에 따라 CO의 생성량이 증가하기는 하지만 H_2의 감소폭이 더 커서 2100 kcal/Nm^{3}에서 1400 kcal/Nm^3 정도로 감소하는 경향을 보였다. 곧, O_2/fuel ratio가 적을수록, 공급되는 공기와 코크스가 반응하여 가스화 온도를 유지해 줄 수 있는 auto-thermal 한계조건에서 가스화 반응으로 인하여 다량의 H_2 가스를 생성시킬 수 있을 것이다.

4. 결 론

고유황, 초중질의 오일샌드 역청으로부터 생성된 고열량의 오일샌드 코크스 에너지화를 위하여 본 연구에서는 TGA와 실험실 규모 가스화기를 이용하여 다양한 조건에서의 가스화 특성을 확인하였다. 오일샌드 코크스의 경우 채굴 출처 및 방법, 구성물의 종류에 그 특성이 많은 영향을 받게 되나, 원소, 공업분석 및 TGA 결과를 보면 소량의 휘발성분으로 인하여 400 ℃ 이후 연소가 시작되어 700 ℃가 되어서야 모든 가연성분의 연소가 종료됨으로써 오일샌드 코크스의 에너지화 이용을 위해서는 상대적으로 높은 온도에서 이용되어야 함을 확인할 수 있었다. 실험실 규모의 비연속식 고정층 가스화 시스템을 이용하여 온도, 스팀 및 산소 주입량에 따른 가스화 특성 실험을 수행하였다. 700～900 ℃로 온도를 변화시키며 오일샌드 코크스를 가스화하는 경우 온도가 증가함에 따라 H_2 및 CO의 생성량은 증가하였으며, CO_2 생성량은 감소하였다. 스팀 주입량을 0～0.25 mL/min으로 변화시키는 경우 H_2 생성량은 증가하였으며, CO, CO_2 생성량은 감소하였다. 또한 공기 주입량을 10～100 mL/min으로 증가시킬수록 연소반응이 우세해지면서 H_2의 생성량은 감소하였으며, CO, CO_2 생성량은 증가하는 특성을 보였다. 실험 조건에서 생성가스의 발열량은 최대 2100 kcal/Nm^3 정도의 값을 얻을 수 있었으며, 이러한 결과를 통하여 일반적으로 분류층 가스화에서 적용되는 온도보다 낮은 조건에서도 오일샌드 코크스의 효과적인 이용이 가능함을 확인하였다. 결론적으로, 가스화 오일샌드의 경질화를 위한 수소 생산을 위해서는 높은 온도, 스팀량 및 auto-thermal 조건을 유지하기 위한 최소의 공기 주입량 조건으로 가스화 조건을 조절해 주어야 한다.

참 고 문 헌

1. B. Soderbergh, F. Robelius, and K. Aleklett, *Energy. Policy*, **35**, 1931 (2007).
2. M.-L. Gentes, C. Waldner, Z. Papp, and J. E. G. Smits, *Environ. Pollut.*, **142**, 24 (2006).
3. Q. Liu, Z. Cui, and T. H. Etsell, *Fuel*, **85**, 807 (2006).
4. J. Czarnecki, B. Radoev, L. L. Schramm, and R. Slavchev, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **114**, 53 (2005).
5. A. Mejean and C. Hope, *Energy. Policy*, **36**, 4205 (2008).
6. J. Chang, Y. Fu, Y. Shibata, M. Yoshimoto, K. Fujimoto, and N. Tsubaki, *Fuel*, **84**, 1661 (2005).
7. J. Rodriquez, J. W. Tierney, and I. Wender, *Fuel*, **73**, 1863 (1994).
8. S. R. Kelemen, M. Siskin, M. L. Gorbaty, D. T. Ferrughelli, P. J. Kwiatek, L. D. Brown, C. P. Eppig, and R. J. Kennedy, *Energy. Fuels*, **21**, 927 (2007).
9. E. Furimsky, *Energy. Fuels*, **17**, 1541 (2003).
10. D. Stonehouse and D. Jaremko, Bitumen busters-upgrading oil sands adds value, creates new market, Alberta's Heavy Oil and Oil Sands, Alberta Gorverment, Canada (2006).
11. C. Higman and M. Burgt, Gasification, Elsevier, New York (2003).
12. S. J. Yoon, Y. C. Choi, J. C. Hong, H. W. Ra, and J. G. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 561 (2008).
13. Gasification World Database (2007) (http:/www.netl.doe.gov/technologies/coal-power/gasification/database/database.html).
14. S. H. Lee, S. J. Yoon, J. G. Lee, and J. H. Kim, *J. Korean Inst. of Resources Recycling*, **17**, 35 (2008).
15. S. J. Yoon, Y. C. Choi, S. H. Lee, and J. G. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 512 (2007).