

가압 DTF를 이용한 석탄 좌-CO₂ 가스화 반응상수 도출

손근* · 예인수* · 라호원** · 윤성민** · 류창국**

*성균관대학교 기계공학부

**한국에너지기술연구원 청정연료연구실

Deriving the Rate Constants of Coal Char-CO₂ Gasification using Pressurized Drop Tube Furnace

Geun Sohn*, Insoo Ye*, Howon Ra**, Sungmin Yoon** and Changkook Ryu**

*School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

**Clean Fuel Department, Korea Institute of Energy Reasearch

(Received 21 November 2016, Received in revised form 7 April 2017, Accepted 22 November 2017)

ABSTRACT

This study investigates the gasification of coal char by CO₂ under high pressures in a drop tube furnace(DTF). The rate constants are derived for the shrinking core model using the conventional method based on the set reactor conditions. The computational fluid dynamic(CFD) simulations adopting the rate constants revealed that the carbon conversion was much slower than the experimental results, especially under high temperature and high partial pressure of reactants. Three reasons were identified for the discrepancy: i) shorter reaction time because of the entry region for heating, ii) lower particle temperature by the endothermic reaction, and iii) lower partial pressure of CO₂ by its consumption. Therefore, the rate constants were corrected based on the actual reaction conditions of the char. The CFD results updated using the corrected rate constants well matched with the measured values. Such correction of reaction conditions in a DTF is essential in deriving rate constants for any char conversion models by H₂O and O₂ as well as CO₂.

Key Words : Carbon conversion, Char, Coal gasification, Shrinking core model

기 호 설 명

A	: area, m ²	R	: universal gas constant
	frequency factor, s ⁻¹	n	: reaction order
Ash	: ash mass fraction, wt.%	P	: pressure, Mpa
C	: carbon mass fraction, wt.%	T	: temperature, K
	specific heat, J/(kg·K)	t	: time, sec
D	: reactor diameter, m	X	: carbon conversion
d	: particle diameter, m	ε	: emissivity
E	: activation Energy, kJ/mol	Θ	: dimensionless temperature
h	: heat transfer coefficient	σ	: Stefan-Boltzmann constant
L	: length, m		
m	: mass, kg	Subscript	
MW	: molecular weight, g/mol	eff	: effective

† Corresponding Author, cryu@me.skku.ac.kr

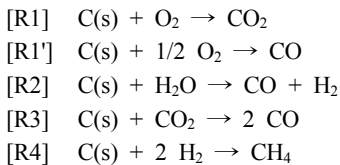
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

f	: final	p	: particle
g	: gas	R	: reactor target value
i	: gas species	sp	: specific surface area
o	: initial	w	: wall

1. 서론

석탄 가스화 기술은 고체연료인 석탄을 합성가스로 전환하여 복합발전(IGCC)뿐 아니라, 수소/연료전지, 합성천연가스(SNG), 액체수송연료 등의 다양한 연료 및 에너지 생산에 활용할 수 있다[1]. 또한 플라스틱이나 비료의 원료가 되는 아세틸렌이나 암모니아의 생산에 이용된다[1]. 국내의 경우 태안 IGCC[2] 및 광양 SNG 플랜트[3]가 상용 운영을 눈앞에 두고 있으며, 에너지기술연구원의 CTL 기술 역시 10톤/일급의 파일럿 규모에서 상당한 진전을 보이고 있다[4]. 가스화기는 건식/습식, 회분의 슬래깅 방식에 따라 다양하므로 가스화기의 투입 대상 석탄을 결정하는데 있어 석탄의 탈휘발 및 좌 가스화 반응 특성, 회분의 거동 등 연료 특성에 대한 상세한 분석이 요구된다. 특히, 상용 가스화기는 20-60 기압의 고압에서 운전되어 휘발분 조성, 좌의 반응속도 등 주요 특성이 상업에서의 결과와 다르게 되므로 연료 특성 분석 과정에서 이를 고려해야 한다[5].

좌의 가스화는 고체-기체의 반응으로서 반응속도가 느리기 때문에 높은 탄소전환율과 냉가스효율을 달성하기 위해서는 대상 석탄에 대한 반응속도의 분석이 필수적이다. 좌의 거시적인 전환반응은 아래의 네 반응으로 이루어진다[6].



고온에서의 전형적인 연소 조건 하에서는 [R1']이 지배적인 반면에, 가스화기에서는 흡열반응인 [R2]와 [R3]이 중요하게 된다. 따라서, 제한적인 산소를 공급하여 석탄의 휘발분과 일부의 좌를 산화([R1]반응)시켜 고온 분위기를 형성 후 두 가스화 반응을 통하여 좌를 CO와 H₂로 전환하게 된다. 반면 [R4]의 경우는 그 반응속도가 매우 낮아 일반적인 가스화기에서는 중요하게 작용하지 않는다. 실제 좌 전환반응에는 반응성 뿐 아니라, 가스의 확산효과, 구조적 변화(직경, 밀도 및 기공현상)를 비롯하여 복잡하게 되는데, 이를 설명하기 위한 모델로는 Shrinking core model(SCM), Random pore model(RPM), Char burn-

out kinetics(CBK) 등 여러 가지 모델이 있다.

고체 연료인 석탄 좌의 산화나 가스화 특성 분석에 사용되는 Drop tube furnace(DTF)는 온도와 가스(O₂, CO₂, H₂O)의 분압, 가스의 유량(체류시간)을 고정하여 상단부에서 좌를 투입하여 반응 후 하부에서 그 입자를 포집하는 장치이다. DTF 실험을 통해 다양한 탄종에 대하여 석탄 특성 분석과 반응 상수도출은 많은 연구에 의해 보고 된 바 있다[7-15].

그러나, 실제 좌 입자의 반응 시간 및 온도, 가스 조성 이력은 설정한 반응 조건과 차이가 있어 반응상수도출에 오차를 가져 올 수 있다. 따라서, 이 연구는 DTF를 이용한 좌-CO₂ 가스화 실험에서 도출된 반응상수의 타당성을 CFD를 통해 평가하고, 실제 반응조건을 고려하여 반응상수를 보정하는 방식을 고찰하였다. 좌 전환 모델은 SCM을 적용하였으나, 이는 모델의 한 예일 뿐이며 반응조건을 분석하고 반응상수를 보정하는 방식은 다른 모델들에도 동일하게 적용된다.

2. 연구방법

2.1. 실험 장치

Fig. 1은 좌 가스화 실험에 사용된 Pressurized DTF

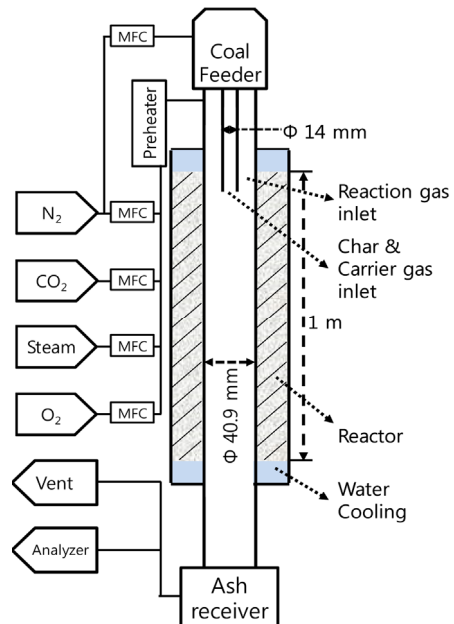


Fig. 1. Schematic of the pressurized drop tube furnace.

(PDTF)를 나타낸 것이다[16]. 상온의 화 입자는 feeder를 통해 반응기 상부의 중앙에서 이송가스와 함께 공급되고, 그 주위로는 반응가스가 주입된다. 화 입자는 반응기에서 반응한 뒤, 하부의 냉각 구간을 지나 포집된다. 이 때 생성된 가스는 추가적인 냉각을 거친 후 가스 분석기를 이용하여 조성을 분석하였다.

본 연구에서 사용된 화는 Table 1에 나타낸 Whitehaven 석탄을 상압, 1200℃의 질소분위기에서 별도의 DTF 장치를 이용하여 생성하였다. 생성된 화 입자의 크기는 45-75 μm 범위이다. 탈휘발 후 생성된 화의 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 화 가스화 조건

화-CO₂ 가스화 실험은 Table 2에 나타낸 바와 같이 분압별, 온도별로 각각 수행하였다. 온도별 실험은 CO₂ 분압을 0.8 bar로 고정하고 1000-1300℃ 범위에서 실시하였고, 분압별 실험은 온도를 1200℃로 고정하고 CO₂ 분압을 0.4-2.4 bar 범위를 대상으로 하였다. 이때, 총 압력은 4 bar_{abs}이며, 분위기 가스는 질소이다. 반응기 내 주입하는 가스는 질량 유량 제어기를 통하여 5 L/min을 분압에 맞추어 주입하였다.

Table 1. Fuel properties of coal and char

Parameters		Whitehaven	
		Coal	Char
Proximate Analysis [wt%ad]	Moisture	2.37	3.02
	Volatile matter	27.11	4.28
	Fixed carbon	58.23	76.21
	Ash	12.29	16.49
Ultimate Analysis [wt%db]	C	74.40	79.85
	H	3.95	0.65
	O	7.37	1.02
	N	1.63	1.66
	S	0.36	0.33
HHV[MJ/kg]		27.50	27.84

Table 2. Test conditions of char gasification by CO₂ in PDTF

Parameters	Set #1	Set #2
T _w [℃]	1000, 1100, 1200, 1300	1200
Partial pressure [bar]	0.8	0.4, 0.8, 1.6, 2.4
Average residence time [sec]	2.49, 2.64, 2.80, 2.99	2.64

2.3. 가스화 반응 상수 도출

화의 전환율은 아래의 식과 같이 회분 트레이스법을 이용하여 구하였다.

$$X_f = 1 - \frac{C/Ash}{C_o/Ash} \quad (1)$$

이때, X_f는 탄소 전환율, C는 반응 전, 후의 화의 탄소양(wt%), Ash는 반응 전, 후의 회분의 양(wt%)이다.

적용한 화 전환 모델인 SCM[17]은 화의 표면 반응에 의해 탄소 코어가 점진적으로 수축하는 것을 고려한 것으로, 반응 속도는 아래와 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1 - X_f)^{\frac{2}{3}} \cdot P_i^n \quad (2)$$

특정 체류시간까지의 반응속도를 고려하기 위해 위 식을 적분형태로 변환하여 사용하였다.

$$3 \cdot (1 - (1 - X_f)^{\frac{1}{3}}) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot P_i^n \cdot t_f \quad (3)$$

여기에서 A, E, n은 반응상수이고 t_f는 반응기 내의 화 입자의 체류시간을 의미한다. 이때, 체류시간은 반응기 길이를 각 조건별 온도와 유량을 이용하여 가스의 평균속도와 중력에 따른 입자의 중단 속도를 더한 입자의 속도로 나누어 구하였다.

Fig. 2는 분압별, 온도별 실험에서 얻은 화 전환율을 선형 함수로 회귀분석한 것으로서, 설정된 반응 조건(before correction)으로부터, 세 반응상수를 도출하였다. 그 결과는 Table 3에 보정 전 값으로 나타내었다.

2.4. CFD 해석

도출한 가스화 반응 상수의 검증을 위해 상용 code인 ANSYS FLUENT ver 16.0[18]을 이용해 PDTF의 실험조건에 대한 CFD 해석을 수행하였다. 격자는 반응기의 1/4 형상에 대해 80,000개의 육면체 셀로 구성하였다. 유동 및 연소의 해석은 질량, 운동량, 에너지 보존과 함께 입자 거동, 난류, 복사, 가스반응 등을 고려하였다. 화 입자의 거동은 총 12,000개 개별입자에 대하여 Lagrangian method를 이용하여 추적하고, 화 가스화 반응은 SCM을 User defined function으로 별도로 코딩하여 적용하였다. 난류모델은 Realizable k-ε model[19], 복사열전달은 구분종좌법[20]을 사용

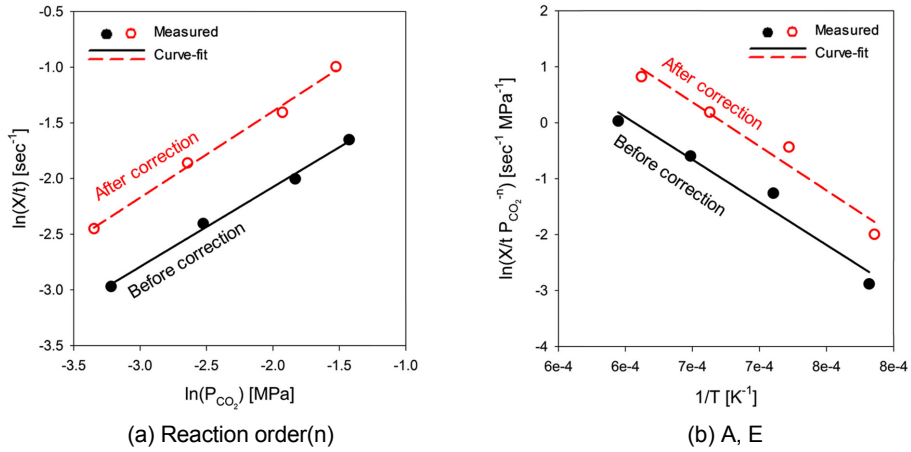


Fig. 2. Linear regression of char gasification rate for different (a) pressures and (b) temperatures.

Table 3. Rate constants derived before and after correction of reaction conditions

	Before correction	After correction
n	0.716	0.775
A	2.205e + 5	9.507e + 5
E [kJ/mol]	158.505	163.842

하였다. 가스의 흡수계수는 회색기체가중합법[21]을 이용하여 고려하였고 입자의 방사율은 0.9로 설정하였다. DTF 벽면의 경계 조건은 설정된 실험온도로 고정하였다.

3. 결과 분석

3.1. CFD 해석과 실험 결과 비교

Fig. 3은 Whitehaven 좌의 결정된 반응상수를 적용하여 온도별, 분압별 탄소전환율을 CFD 해석결과

와 실험 결과를 비교한 것이다. 이때, SCM의 경향선은 엑셀을 이용하여 별도로 계산한 것이다. CFD 해석 결과 탄소전환율이 실험 결과에 비해 과소 예측되었다. 특히 탄소전환율이 높은 고온 또는 높은 분압인 경우 그 차이가 크게 증가하였다.

이와 같이 CFD 해석결과가 과소 예측되는 오차 요인은 크게 세 가지로 분석되었다. 첫 번째 요인은 입자의 반응시간으로, 투입된 좌 입자는 승온 구간으로 인하여 설정한 체류시간에 비해 반응시간이 짧아지기 때문이다. 두 번째 요인은 입자 온도로 흡열 반응인 가스화 반응이 진행되면서 설정된 반응 온도(반응기온도)에 비해 낮아지기 때문이다. 세 번째 요인은 가스화 반응이 진행되면서 반응가스의 소모 및 생성가스의 발생으로 인해 가스의 분압이 입구에서 투입된 값에서 서서히 감소하기 때문이다.

위 세 가지 요인은 공통적으로 CFD를 통해 계산된 반응속도가 실험 결과에 비해 감소하는 방향으로 기여하게 된다. 입자 온도와 분압의 영향은 Fig. 3에

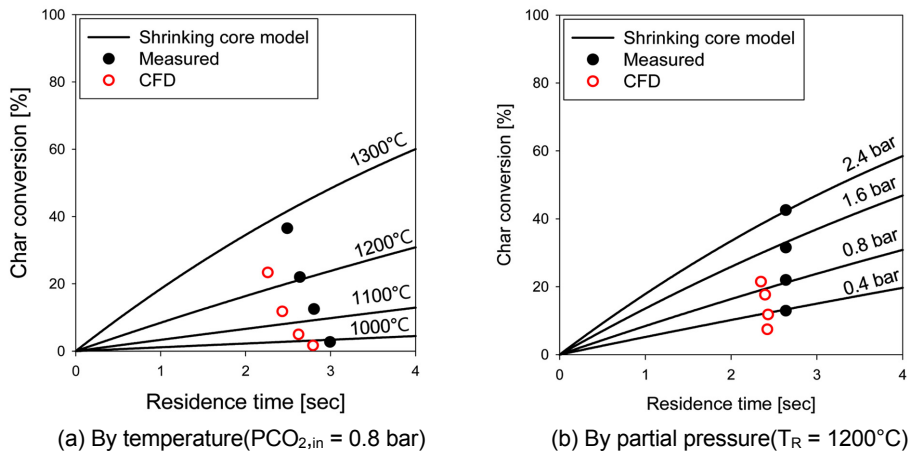


Fig. 3. Comparison of measured and predicted char conversion before correction of reaction conditions.

서 탄소 전환율이 큰 조건일수록 CFD 해석 결과를 해당 체류시간에서의 SCM 경향선보다 더 낮다는 점에서 확인할 수 있다.

따라서, 입자 반응시간, 입자 온도 및 가스 분압의 오차에 대한 상세 분석과 이를 고려한 반응 상수의 보정이 필요하다.

3.2. 가스화 조건 보정

첫 번째 오차요인인 실제 입자 반응시간을 보정하기 위해 반응기 내 승온구간을 예측하는 모델을 수립하여 실제 유효반응구간(L_{eff})을 계산하였다. 승온구간은 입자와 가스의 온도가 특정 온도에 도달하는 것을 기준으로 하였다. 유속이 느리고 입구영역에서 벽면과 가스의 온도차가 크므로 승온모델의 벽면 열전달 계산에서 혼합대류를 고려하였다[22-25].

$$(\dot{m}_p + C_p + \dot{m}_g C_g) dT \quad (4)$$

$$[h_{conv}(T_w - T) + \varepsilon \alpha_{sp}(T_w^4 - T^4)] \pi D dy \quad (5)$$

$$h_{conv} = Nu_{mixed} k_g / D, Nu_{Mixed}^3 = Nu_{Natural}^3 - Nu_{forced,entry}^3 \quad (6)$$

$$Nu_{forced,entry} = 3.66 + \frac{0.104Gz}{1 + 0.016Gz^{0.8}} \quad (7)$$

$$Nu_{natural} = 4.36 \left(1 + \frac{Gr^{0.468}}{750 + 0.24Re} \right) \quad (8)$$

$$Gz \equiv \frac{D}{y \cdot Re Pr}, Gr \equiv \frac{g\beta(T_w - T_{avg})D^3}{\mu^2} \quad (9)$$

이때, 기준이 되는 온도는 반응온도에 근접하는 $\theta = 95\%$ 로 하였다.

$$y_{\theta=0.95} = -\ln(1-0.95)/K, \quad (10)$$

$$L_{eff} = L_R - y_{\theta=0.95} \quad (11)$$

Fig. 4는 $T_R = 1200^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 0.8$ 인 경우에서 CFD 해석과 승온모델로 계산한 높이별 입자온도 및 $y_{\theta=0.95}$ 를 비교한 그림이다. CFD 결과와 모델링 결과가 $1152^\circ\text{C}(\theta = 95\%)$ 에 도달하는 $y_{\theta=95\%}$ 의 값은 약 0.36 m로서, 위의 예측방식으로 결정한 값이 적절한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5(a)는 대표 조건에 대해 CFD로 예측한 높이별 가스온도를 나타낸 것이다. 벽 근처의 가스 온도는 벽면으로부터 직접적인 열전달로 인해 중앙 영역 보

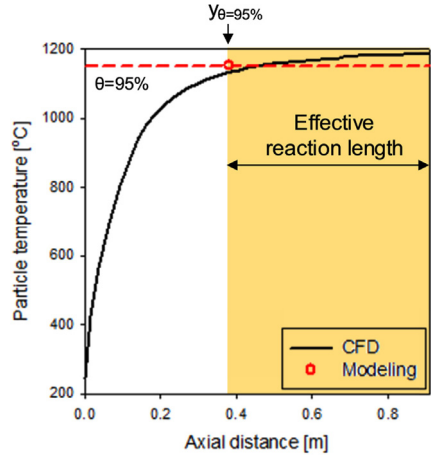


Fig. 4. History of particle temperature in the axial direction at $P_{\text{CO}_2,\text{in}} = 0.8$ bar and $T_R = 1200^\circ\text{C}$.

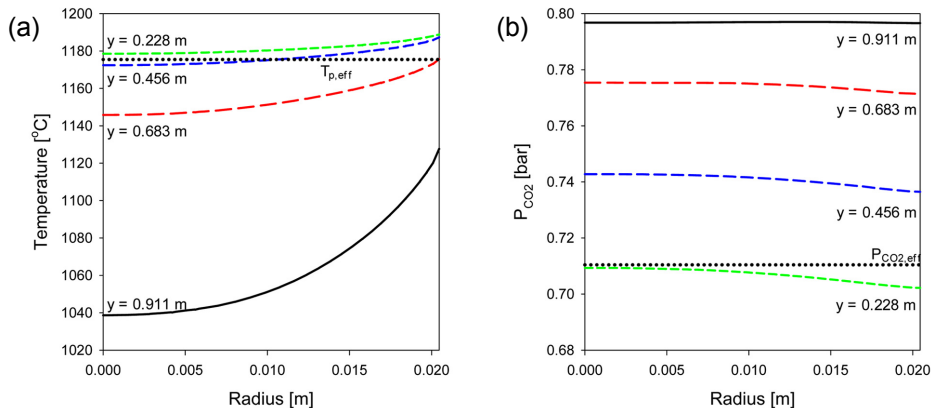


Fig. 5. Profile of (a) gas temperature and (b) partial pressure of CO₂ on selected cross-sections predicted using CFD for the case of $P_{\text{CO}_2,\text{in}} = 0.8$ bar and $T_R = 1200^\circ\text{C}$.

다 더 빠르게 증가하였고, 촉 가스화 반응속도가 빨라 중양영역에 비해 P_{CO_2} 가 낮게 나타났다. 높은 벽면 온도로 인해 이 부분의 반응 속도가 증가하고, 그 결과로 P_{CO_2} 가 중앙부에 비해 다소 감소하였다. 또, 반응기 속 온도는 지속적인 촉- CO_2 가스화 흡열 반응으로 인하여 설정온도($1200^\circ C$)에 도달하지 못하였다. 이를 보정하기 위해 열전달 및 에너지 보존식에 기반하여 측정된 촉 전환율과 반응 조건만을 이용하여 유효입자온도($T_{p,eff}$)를 계산 하였다.

$$0 = \varepsilon_p \sigma A_p (T_w^4 - T_{p,eff}^4) + \frac{\Delta m_p}{\tau_{p,eff}} \Delta h_r \quad (12)$$

Fig. 5(b)는 대표조건에서 CFD로 해석된 높이에 따른 가스분압의 변화를 나타낸 그림으로, 촉 가스화 반응이 진행되면서, 반응 가스(CO_2)가 소모되고 생성 가스(CO)가 발생되면서 CO_2 분압이 점차 감소함을 볼 수 있다. 반응상수 도출을 보정하기 위해 실험에서 측정된 탄소전환율을 기반으로 $P_{i,out}$ 을 계산하였다.

$$P_{i,eff} = (1 - \alpha)P_{i,in} + \alpha P_{i,out} \quad (13)$$

$$\dot{m}_{i,out} = \dot{m}_{i,in} - \frac{MW_i}{12} \Delta \dot{m}_{char} \quad (14)$$

이때, α 는 $P_{CO_2,out}$ 의 가중치이고, 본 연구에서는 $\alpha = 1.0$ 을 사용하였다. 이는 $P_{CO_2,eff}$ 에 $P_{CO_2,out}$ 이 사용되었음을 의미하며, 해당 값에서 탄소전환율의 측정값과 예측값의 일치율이 높아 선택하였다.

Table 4는 설정한 반응조건과 보정 입자 반응조건을 비교한 것이다. 유효반응시간($t_{p,eff}$)은 입자가 승온 후 실제로 반응하는 시간으로 평균 체류시간에 비해 상당히 감소하였다. 그에 비하여, 유효입자온도($T_{p,eff}$),

Table 4. Comparison of corrected reaction conditions

Reactor conditions			Effective reaction conditions		
$P_{CO_2,in}$ [bar]	T_R [$^\circ C$]	t_R [sec]	$P_{CO_2,eff}$ [bar]	$T_{p,eff}$ [$^\circ C$]	$t_{p,eff}$ [sec]
0.8	1000	2.99	0.79	995	1.46
0.8	1100	2.80	0.75	1083	1.51
0.8	1200	2.64	0.71	1175	1.54
0.8	1300	2.49	0.65	1266	1.55
0.4	1200	2.64	0.35	1186	1.58
1.6	1200	2.64	1.45	1162	1.46
2.4	1200	2.64	2.17	1145	1.38

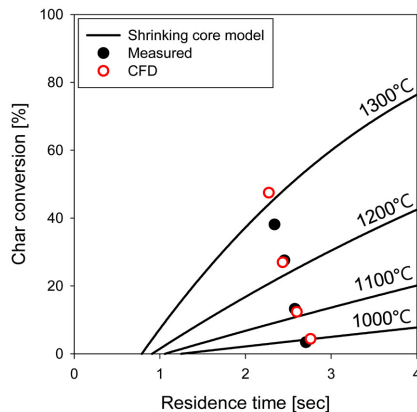
유효가스분압($P_{CO_2,eff}$)은 상대적으로 그 차이가 적었다.

보정된 반응조건을 이용하여 재 계산한 반응 상수는 Table 3에 보정전의 값과 함께 제시하였다. 보정 전후의 값을 비교할 때 반응차수(n)과 활성화에너지(E)의 차이는 크지 않다. 이는 유효입자온도와 유효 가스분압의 편차가 설정된 값에 비해 상대적으로 작기 때문이다. 하지만, 체류시간의 경우 유효반응 시간을 사용하며 크게 감소하였기 때문에 속도상수(A)의 경우 크게 증가하였음을 알 수 있다.

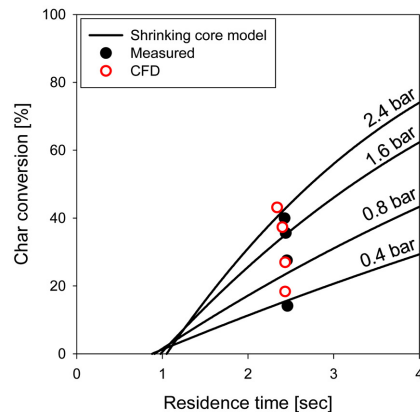
3.3. 보정된 반응상수의 평가

Fig. 6은 보정된 반응상수를 이용하여 새로이 CFD 해석을 수행한 뒤 얻은 탄소전환율을 실험값과 비교한 것이다. 이 때 실험값의 탄소전환율은 동일하지만 체류시간은 보정된 값으로 표시하였다. 이를 Fig. 3의 기존 결과와 비교하면, 실험 값과 해석 값의 차이가 크게 감소하였음을 알 수 있다.

따라서, DTF 실험을 통한 가스화 반응상수 도출에서 설정된 반응 조건이 아니라 입자의 실제 가스화 반응 조건을 고려하는 것이 필수적임을 알 수 있다.



(a) By temperature ($P_{CO_2,in} = 0.8$ bar)



(b) By partial pressure ($T_R = 1200^\circ C$)

Fig. 6. Comparison of measured and predicted char conversion ratio after correction of reaction conditions.

4. 결론

본 연구에서는 가압 DTF를 이용하여 석탄 좌의 가스화 반응 상수를 도출하는 과정에서 오차 요인을 CFD를 통하여 상세 분석하고, 이를 보정하는 방식을 제시하였다. 주요 결론은 다음과 같다.

1) DTF 반응기 속 좌 입자의 승온 구간이 존재함으로 인해 체류시간에 비해 실제 반응시간은 상당히 짧게 된다.

2) 입자 온도는 흡열반응인 가스화 반응의 결과로 설정된 온도에 비해 낮게 되며, 가스의 분압 역시 감소하게 된다. 설정된 값과의 차이는 좌 전환율이 높을수록 증가하게 된다.

3) Shrinking core model을 대상으로 이와 같은 오차 요인을 보정하지 않은 반응상수를 적용하여 좌 가스화 반응을 예측하는 경우 반응속도가 크게 과소 예측됨을 확인하였다.

4) 입자 반응시간, 입자 온도, 가스 분압을 보정한 결과 실험과 CFD해석 결과의 오차를 크게 줄였다. 사용한 좌 전환 모델인 Shrinking core model은 하나의 예로 사용한 것으로 외 다양한 좌 전환반응 모델에도 동일하게 적용할 뿐 아니라 좌-H₂O 가스화 반응, 좌-O₂ 산화반응에도 적용 가능하다.

향후에는 다양한 탄종에 대하여 반응상수를 도출하고, 기존 문헌에 보고된 가스화 반응상수에 대한 검토와 고찰할 예정이다.

사 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업 (B7-2432)을 재원으로 수행한 연구입니다. 이 논문은 한국 연소학회 2016 추계학술대회에 발표한 “고압 가스화 조건에서 CO₂, H₂O에 의한 석탄 좌의 반응 상수 도출 연구”를 보완한 것입니다.

References

[1] D. Heguy, V. Rai, Technology Development and Learning: Coal Gasification in China and the United States, *J. The Electricity*, 27(6) (2014) 69-85.

[2] D.S. Kim, Construction and operation status of 300MW IGCC Plant in Korea western power CO., *J. of Electrical World*, 11 (2013) 42-47.

[3] S.H. Kim, D.J. Go, Synthetic natural gas(SNG) manufacturing technology, *News & Information for Chemical Engineers*, 31(1) (2013) 65-68.

[4] H.J. Kim, H. Jung, H.T. Lee, D.H. Cheon, C.G. Lee, J.G. Lee, The Status and Prospect of Technical

Development of CTL(Coal-to-Liquid) in Korea, The Korean Society for New and Renewable Energy, 2007, 461.

- [5] G.M. Kim, J.H. Kim, K.Y. Lisandy, R.G. Kim, G.B. Kim, C.H. Jeon, Impact of Internal/External Diffusion on Gasification Reaction Rate Analysis of Coal Char in High Temperatures and Elevated pressures, *J. Korean Soc. Combust.*, 21(4) (2016) 23-29.
- [6] C. Higman, M. van der Birgt, *Gasification*, 2e, Elsevier, 2008.
- [7] S.Y. Kim, B.H. Lee, H. Lim, D.Y. Yu, J.H. Song, C.H. Jeon, A Study on the Characteristics of Char Gasification for Three Different Sub-bituminous Coals in Drop Tube Furnace, 43th KOSCO Symposium, 2011, 193-198.
- [8] K.Y. Lisandy, R.G. Kim, C.W. Hwang, C.H. Jeon, Reaction Rate Analysis of CO₂ Gasification for Indonesian Coal Char at High Temperature and Elevated Pressure, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, 38(9) (2014) 781-787.
- [9] D.H. Ahn, B.M. Gibbs, K.H. Ko, J.J. Kim, Gasification kinetics of an Indonesian sub-bituminous coal-char with CO₂ at elevated pressure, *Fuel*, 80 (2001) 1651-1658.
- [10] S. Kajitani, Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace, *Fuel*, 81(5) (2002) 539-546.
- [11] J. Ballester, S. Jimenez, Kinetic parameters for the oxidation of pulverized coal as measured from drop tube tests, *Combust. Flame.*, 142 (2005) 210-222.
- [12] S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa, S. Hara, CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier, *Fuel*, 85(2) (2006) 163-169.
- [13] L. Kelebopile, R. Sun, H. Wang, X. Zhang, S. Wu, Pore development and combustion behavior of gasified semi-char in a drop tube furnace, *Fuel Processing Technology*, 111 (2013) 42-54.
- [14] L. Ding, Z. Zhou, W. Huo, G. Yu, Comparison of steam-gasification characteristics of coal char and petroleum coke char in drop tube furnace, *Chinese J. Chemical Engineering*, 23 (2015) 1214-1224.
- [15] C.Y. Li, S. Appari, L.X. Zhang, A. N. Huang, H. P. Kuo, S. Kudo, J. I. Hayashi, K. Norinaga, Modeling of gas/particle flow in coal conversion with a drop tube reactor using a lumped kinetic model accounting volatiles-char interaction, *Fuel Processing Technology*, 138 (2015) 588-594.

- [16] S.M. Yoon, H.W. Ra, M.W. Seo, T.Y. Moon, S.J. Yun, J.H. Kim, Y.G. Kim, S.K. Park, J.G. Lee, Gasification Rate of Char Using a Pressurized Drop Tube Reactor, *The Korean Society for New and Renewable Energy*, 2015, 47-47.
- [17] M. Grabner, *Industrial Coal Gasification Technologies Covering Baseline and High-Ash Coal*, WILEY-VCH, 2015, 59-65
- [18] ANSYS FLUENT 12.1 User Guide, Canonsburg, 2009.
- [19] T.H. Shih, W.W. Liou, A. Shabbir, Z. Yang, J. Zhu, A new k- ϵ eddy-viscosity model for high Reynolds number turbulent flows - model development and validation, *Computers & Fluids*, 24(3) (1995) 227-238.
- [20] R. Siegel, J.R. Howell, *Thermal radiation heat transfer 3rd ed.*, Washington, DC:Hemisphere, 1992.
- [21] T.F. Smith, Z.F. Shen, J. N. Friedman, Evaluation of coefficients for the weighted sum of gray gases model, *J. Heat Transfer*, (1982) 602-608.
- [22] B. Metis, ERG. Eckert, Forced, mixed and free convection regimes, *J. Heat Transfer*, 86(2) (1964) 295-296.
- [23] A. Behzadmehr A, N. Galanis, A. Laneville, Low Reynolds number mixed convection in vertical tubes with uniform wall heat flux, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 46(25) (2013) 4823-4833.
- [24] S. Kakac, Y. Yenser, A. Pramuanjaroenkij, *Convective heat transfer*, United States: CRC press, (2013) 355-368.
- [25] ELI. Ruckenstein, RAJ. Rajagopalan, A simple algebraic method for obtaining the heat or mass transfer coefficients under mixed convection, *Chem Eng Commun*, 4(1-3) (1980) 15-39.