石炭ガス化におけるカルシウムの触媒ガス化反応に 関する拡張 RPM を用いた解析

Analysis of Catalytic Gasification with Calcium in Coal Gasification Process by Extended Random Pore Model

池田 敦^{a*}, P. N. van Esdonk^b, 梅本 賢^a, 丹野 賢二^a, 梶谷 史朗^a

Atsushi Ikeda, P. N. van Esdonk, Satoshi Umemoto, Kenji Tanno, Shiro Kajitani

Received 26 August 2015; Accepted 11 November 2015

Gasification is a promising technology for the effective utilization of low-rank solid fuels such as lignite. Char gasification, a rate-limiting step, has been studied using several kinetic models, one of which is the random pore model (RPM). Although catalytic gasification is an effective method to accelerate the char gasification rate, the RPM is sometimes not applicable to catalytic gasification due to rapid acceleration of the gasification rate with catalysts. Therefore, in our previous study, an extended RPM was applied for the CO₂ gasification for catalyst-loaded char, and the model-predicted results were compared with the experimental results. The model prediction was in good agreement with the experimental results, and the applicability of the extended RPM for CO₂ gasification with catalyst was thus established. In order to analyze the catalytic effect of calcium present in raw coal and the loaded calcium, CO₂ gasification and steam gasification of raw coal char and calcium-loaded coal char were evaluated by dividing the extended RPM into a non-catalytic reaction term and a catalytic reaction term. It was clarified that the first term was constant regardless of the presence or absence of the loaded calcium. The second term successfully described the catalytic effect of calcium. Further unlike in the case of CO₂ gasification, in steam gasification, deactivation of calcium present in raw coal was slower than that of the loaded calcium.

Keywords: Coal gasification, Calcium catalyst, Random pore model, Carbon dioxide, Steam

1. 緒 言

褐炭は、発熱量が小さく、水分を多く含む低品位な炭素原料であるが、低コストであるため、有効に利用するための技術開発が進められている。ガス化技術は、CO₂, H₂O, O₂ などのガス化剤を用いて低品位な炭素原料を H₂, CO, CH₄ などの有用なガスに転換する技術であり、生成されたガスによって高効率な発電や化学製品の生産

を行うことができることから、これまでに数多くの研究がなされている。

ガス化炉内で進行する反応プロセスは2つの主要な過程に分類される。軽質なガスが揮発する熱分解過程と、固体として残ったチャー粒子のガス化過程であり、後者がガス化炉内の反応プロセスの律速段階である。そのため、チャー粒子のガス化過程を評価することは重要であり、これまでにチャー粒子のガス化反応速度を予測するため、Volumetric Model¹⁾, Shrinking Model^{2,3)}, Random Pore Model (RPM)⁴⁾ など様々なモデルが提唱された。Zhang ら⁵⁾ は、これら3つのモデルの比較を行った結果、RPM は他の2つのモデルよりも、実験値を表現するための適用範囲が広いモデルであると結論づけている。RPM は、チャー粒子が細孔構造を持ち、ガス化反応の進行に伴い、細孔径が変化することによる細孔表面積や

a 一般財団法人 電力中央研究所
(〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1)
Energy Engineering Research Laboratory, Central Research
Institute of Electric Power Industry
(2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, Japan)

b Department of Mechanical Engineering, Eindhoven University
of Technology
(PO Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands)

* 責任著者連絡先 a-ikeda@criepi.denken.or.jp

細孔容積の変化を考慮して導出された理論式である。

ガス化炉内で達成できる炭素転換率はチャー粒子のガス化反応速度に依存するため、チャー粒子のガス化反応速度を上昇させることは、効率的なガス化プロセスを設計する上で重要である。その方法として、触媒を添加してガス化反応速度を上昇させる方法が挙げられる⁵⁻¹⁶⁾。触媒として用いられる材料はナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、カルシウムなどのアルカリ土類金属、ニッケル、鉄などの遷移金属と様々であり、ガス化反応への触媒作用についても金属の種類により異なることが知られている^{6, 11, 17)}。また、触媒を添加することにより、チャー粒子のガス化反応速度を上昇させ、ガス化反応温度の低温化^{5, 8, 9)}を図ることでエクセルギー損失を低減できることが知られている。

チャー粒子の触媒ガス化反応においては、表面積の変化に加え、上記のような金属による触媒作用が影響を与えるため^{18, 19)}、表面積の変化のみを表現する RPM は有用であるものの、触媒の影響が大きいガス化反応速度に関しては、RPM で表現することができないことがある²⁰⁾。そのため、触媒ガス化の反応性を評価するモデルがこれまでにいくつか提案されている^{5, 17, 20)}。Zhang ら⁵⁾は、触媒作用を考慮したガス化反応性評価を行うために、拡張 RPM を提案し、カルシウム、およびカリウムを担持したチャーの CO₂ ガス化反応実験の結果を基に、その適用性を検討した。拡張 RPM は、これらの触媒作用によるガス化反応速度の上昇を良く表現できたことから、触媒を添加した場合のガス化反応速度の評価に用いることができることが示された。

そこで本研究では、カルシウムを担持した石炭から調製したチャーと、無担持の石炭から調製したチャーの CO₂ ガス化および水蒸気ガス化実験を行い、それぞれに拡張 RPM を適用してガス化反応速度を解析し、カルシウムのガス化反応への寄与を定量的に検討した。

2. 実験方法

2.1 ガス化反応実験で用いるチャーの調製

本研究では前報³⁾の結果との直接的な比較を行うため、前報³⁾で用いた石炭と同一の、カルシウムを多く含むインドネシア産の褐炭を用いた。石炭の性状は前報⁵⁾に示す通りである。石炭中に含まれる灰分は 4.2 mass %_{db} であり、灰中のカルシウム分は酸化物基準で 17.72 mass %_{db} である。

まず、石炭へのカルシウム担持を行った。44.5 mg の酢酸カルシウム一水和物（和光純薬工業㈱製）を純水 1 mL に溶かし、得られた溶液に 0.5 g の微粉炭を入れ、

攪拌した後、メタノール（関東化学㈱製）1 mL を混ぜ、5 分間超音波洗浄器を用いて十分混合した後に自然乾燥させ、その後オープンにて 380K、2 時間乾燥させ、カルシウムを担持した微粉炭を得た。処理後の微粉炭質量に対し、石炭由来のカルシウムは 0.521 mass %、添加したカルシウムは 1.98 mass % である。

次に、チャー調製のため、100 mg の無担持の微粉炭、もしくはカルシウムを担持した微粉炭を、赤外線加熱炉を用い、Ar を流しながら加熱速度 10 K/s、温度 1173K、1 分間保持の条件で熱分解を行い、それぞれ無担持石炭チャー（KD）、カルシウム担持石炭チャー（Ca/KD）を得た。

2.2 チャーのガス化反応実験

上記の熱分解実験にて得られたチャーについて、Fig. 1 に示す赤外線加熱式の上皿式差動型示差熱天秤（TGA；R-TG-DTA2000SA-VB22，ブルカー AXS ㈱製）を用いてガス化反応実験を行い、ガス化反応性を評価した。ガス化剤には、Ar で希釈した 50 vol% CO₂、または 50 vol% 水蒸気を用いた。ガス化反応実験で用いるチャーの質量は 5 mg、ガス流量は 450 mL/min、反応温度は 1023K とした。サンプルを熱天秤にセットし、Ar 雰囲気下で反応温度まで上昇させて定常状態になった後、ガスを切り替え、ガス化剤を流入させてガス化反応を進行させた。その後、天秤の質量変化が見られなくなった時点で実験終了とした。

2.3 拡張 RPM による解析

Zhang ら⁵⁾によって提案された拡張 RPM の式を以下

Fig. 1 Schematic of thermogravimetric analyzer (TGA)
(T/C: Thermocouple)

に示す。

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_p(1-x)\sqrt{1-\Psi\ln(1-x)} \cdot (1+\theta^p) \\ \theta &= cx \text{ or } c(1-x)\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、 x は炭素転換率、 t は時間、 k_p は反応速度定数、 Ψ は初期のチャーの細孔構造を表す無次元パラメータ ($\Psi \geq 0$) である。また、 c と p は RPM を触媒ガス化に適用するために新たに加えられたパラメータである。前報⁵⁾ より、カルシウムを担持した場合は、炭素転換率が小さい領域（反応前期）で触媒活性が大きくあらわれ、炭素転換率が大きい領域（反応後期）で触媒活性が低下する。一方、カリウムを担持した場合は、反応後期でも触媒活性が大きくあらわれる。この違いが生じる原因として、それぞれの金属の触媒作用メカニズムや触媒活性が低下するメカニズムが異なることが考えられる。そのため、反応後期で反応速度の上昇が著しいチャーでは $\theta = cx$ 、反応前期で反応速度の上昇が著しいチャーでは $\theta = c(1-x)$ のように、 θ を使い分ける必要がある。本研究で対象とするカルシウムの触媒活性は、反応前期において顕著に見られることから、Eq. (1) において $\theta = c(1-x)$ を用いることが適切である。したがって、カルシウムの触媒作用を表すために適用される拡張 RPM は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_p(1-x)\sqrt{1-\Psi\ln(1-x)} \\ &\quad + (1-x)^p C k_p(1-x)\sqrt{1-\Psi\ln(1-x)}\end{aligned}\quad (2)$$

ここで、 $C = c^p$ とする。Eq. (2) より、拡張 RPM は Bhatia ら⁴⁾ の RPM（右辺第一項）と、 C と p が関わる経験式（右辺第二項）の和を意味する。触媒作用の影響が見られるガス化反応性を評価するためのモデルとして、無触媒反応を表す式と触媒反応を表す式との和で構成されたモデルがこれまでも提唱されており^{10, 21~23)}、Eq. (2) の右辺についても、無触媒反応を表す第一項と触媒反応を表す第二項の和であると解釈できる。

拡張 RPM で用いられるパラメータの物理的意味を把握するため、 C と p を変化させた場合にモデル値がどのように変化するか検討を行った。Eq. (2) の右辺第二項 $(1-x)^p C k_p(1-x)\sqrt{1-\Psi\ln(1-x)}$ において、 p を定数とし、 C の値のみを変化させた際の値を Fig. 2 に、 C を定数とし、 p の値のみを変化させた際の値を Fig. 3 にそれぞれ示す。 C の値のみを増加させた場合は、反応前期において Eq. (2) の右辺第二項の値が C に比例して増大する。 p の値のみを増加させた場合は、Eq. (2) の

Fig. 2 Tendency of value of second term in extended RPM (Eq. (2)) in changing C ($p=3.5$, $k_p=6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Psi=15^{(5)}$) (These parameters are based on the previous result⁵⁾.)

Fig. 3 Tendency of value of second term in extended RPM (Eq. (2)) in changing p ($C=3.8$, $k_p=6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Psi=15^{(5)}$) (These parameters are based on the previous result⁵⁾.)

右辺第二項のピーク値が炭素転換率の小さい方向に移行しながら減少すると共に、Eq. (2) の右辺第二項の値が 0 に早く収束する。以上のことから、 C の変化はカルシウムがガス化反応に与える触媒作用の大きさを表し、 p の変化はガス化反応の進行に伴うカルシウムの触媒活性が低下する挙動の変化を表すといえる。

拡張 RPM を用いてガス化反応性を解析するにあたり、担持したカルシウムが初期のチャーの細孔構造に与える影響は小さいことが分かっている⁵⁾ ため、すべての実験条件において、初期のチャーの細孔構造を表す Ψ は前

報³⁾と同一であると仮定し、 $\Psi=15$ を用いた。同様の理由で、カルシウム担持の有無によらず、Eq. (2) の右辺第一項が表す無触媒反応の反応速度パラメータは同一であると仮定した。つまり、同温度、同ガス化剤の条件では同一の k_p の値として、無担持石炭チャーの反応速度の実験結果を基に、反応後期でRPMが実験値を良く表す値を用い、任意の炭素転換率においてEq. (2) の右辺第一項の値が、カルシウム担持の有無によらず同一になるようにした。その後、無担持石炭チャー、カルシウム担持石炭チャーそれぞれのガス化反応速度に対し、反応前期を含めた反応速度挙動を良く表す C と p の値を定めた。

3. 結果と考察

3. 1 CO₂ ガス化反応におけるカルシウムのガス化反応への寄与

無担持石炭チャー、カルシウム担持石炭チャーのCO₂ガス化反応実験を行い、拡張RPMを用いて解析した結果をFig. 4に示す。無担持石炭チャーとカルシウム担持石炭チャーで Ψ 、 k_p が同一であると仮定し、ガス化反応性を前報³⁾よりも詳細に解析した結果、カルシウム担持の有無によらず、無触媒反応が支配的となる反応後期において、モデルが実験値を精度良く表現できることが示された。したがって、Eq. (2) の右辺第一項が表す無触媒反応は、カルシウム担持の有無に関係なく同一であるという仮定は妥当であると考えられる。

一方、無担持石炭チャーとカルシウム担持石炭チャーのガス化反応速度の違いはEq. (2) の右辺第二項が表す触媒反応の反応速度の違いに起因するといえる。カルシウムを担持したことによるカルシウムの触媒作用の上昇は、Eq. (2) の右辺第二項の値が反応前期において大幅に上昇していることにより表現できた。

以上のことから、カルシウムの触媒作用はEq. (2) の右辺第二項にて表現可能であり、拡張RPMは第一項と第二項を分離することにより、カルシウム担持石炭チャーのみならず、無担持石炭チャーの場合でもカルシウムによるガス化反応への寄与を解析できることが示された。

3. 2 水蒸気ガス化反応におけるカルシウムのガス化反応への寄与

無担持石炭チャー、カルシウム担持石炭チャーの水蒸気ガス化反応実験を行い、拡張RPMを用いて解析した結果をFig. 5に示す。CO₂ガス化と同様に、無担持石炭チャーとカルシウム担持石炭チャーで Ψ 、 k_p が同一であると仮定して解析した結果、水蒸気ガス化において

Fig. 4 Gasification rate of CO₂ gasification and extended RPM (Eq. (2)) with $k_p=1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\Psi=15$ at 1023K
a) KD $C=3.5$, $p=4.8$, b) Ca/KD $C=17$, $p=4.8$

も、カルシウム担持の有無によらず、無触媒反応が支配的となる反応後期において、モデルが実験値を精度良く表現できることが示された。さらに、無担持石炭チャーとカルシウム担持石炭チャーのガス化反応速度の違いは、Eq. (2) の右辺第二項の値が反応前期において大幅に上昇していることにより表現できた。

以上のことから、水蒸気ガス化においても、カルシウムの触媒作用はEq. (2) の右辺第二項にて表現可能であり、拡張RPMの分離によって、カルシウム担持石炭チャーのみならず、無担持石炭チャーの場合でもカルシウムによるガス化反応への寄与を解析できることが示された。

3. 3 CO₂ ガス化と水蒸気ガス化におけるカルシウムのガス化反応への寄与の違い

CO₂ガス化と水蒸気ガス化におけるカルシウムの触媒作用の違いについて検討するため、拡張RPMの C と p の値をFig. 6に示す。 C の値に関して、CO₂ガス化反応、水蒸気ガス化反応いずれにおいても、カルシウムを担持することによって上昇することが示された。この結

Fig. 5 Gasification rate of steam gasification and extended RPM (Eq. (2))
with $k_p = 6.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\Psi = 15$ at 1023K
a) KD $C = 4.7$, $p = 2.9$, b) Ca/KD $C = 10$, $p = 4.9$

果は、カルシウムを担持したことにより、カルシウムの触媒作用が増大したことに一致する。さらに、無担持石炭チャーに対するカルシウム担持石炭チャーの C の増加率は、水蒸気ガス化において CO_2 ガス化より小さい傾向が見られた。このことより、担持されたカルシウムの触媒作用は、 CO_2 ガス化よりも水蒸気ガス化の方が小さいことが示された。一方、 p の値に関しては、 CO_2 ガス化においては無担持石炭チャーとカルシウム担持石炭チャーの値が同じであり、水蒸気ガス化におけるカルシウム担持石炭チャーの値とほぼ同じであったが、水蒸気ガス化の無担持石炭チャーの p の値のみ小さいことが示された。この結果より、 CO_2 ガス化と水蒸気ガス化で、カルシウムの触媒作用が異なり、特に、担持されたカルシウムと石炭に含有されるカルシウムの触媒作用については、 CO_2 ガス化においては両者が同様の触媒作用を示すのに対し、水蒸気ガス化においては、石炭に含有されるカルシウムは担持されたカルシウムに比べ、触媒活性が低下しにくい可能性が示された。この原因として、例えば担持されたカルシウムと石炭に含有されるカルシ

Fig. 6 Comparisons of C and p between KD and Ca/KD in CO_2 gasification and steam gasification at 1023K
a) C , b) p

ウムの形態が異なる可能性が考えられる。Liu ら¹³⁾ は、チャー中に含まれるカルシウム塩の種類は複数存在し、その塩の種類が無添加の石炭チャーとカルシウムを添加した石炭チャーで異なることを報告している。また、ガス化剤の違いによってカルシウムが関わる反応が異なる例として、Tanner ら²⁴⁾ は、硫化カルシウムがガス化反応の進行に伴い、酸化カルシウムに変化する過程が、 CO_2 と水蒸気で異なることを示している。 CO_2 雰囲気下においては以下の反応機構により変化する。

一方、水蒸気雰囲気下においては以下の反応機構により変化する。

硫化カルシウムが酸化カルシウムを経由して触媒作用を発現する過程を考えた場合に、ガス化剤によって硫化カルシウムが酸化カルシウムに変化する過程が異なることから、石炭チャーに複数存在し得るカルシウムの中には、 CO_2 ガス化と水蒸気ガス化で活性が異なるカルシ

ム塩が存在することが考えられる。以上のことから、担持されたカルシウムと石炭に含有されるカルシウムの塩の種類が異なり、水蒸気ガス化においてのみ、それらの触媒作用に違いが生じ、水蒸気ガス化の無担持石炭チャーの p の値が小さくなった可能性が考えられる。以上の結果より、 p の差が生じた原因を明らかにするためには、石炭に含有されるカルシウム、および担持したカルシウムの塩の種類を明らかにし、それらの触媒作用メカニズムを今後明らかにする必要がある。

4. 結 言

触媒ガス化に適用するモデルとして提案した拡張RPMに関して、カルシウムを多く含む石炭チャーおよびカルシウムをさらに担持した石炭チャーの CO_2 ガス化実験および水蒸気ガス化実験を行い、拡張RPMを用いてガス化反応速度を解析した。カルシウム担持石炭チャーのみならず、無担持石炭チャーの場合において

も、拡張RPMを、無触媒反応を表す第一項と触媒反応を表す第二項に分離することで、ガス化反応速度を詳細に解析することができた。拡張RPMの第一項が表す無触媒反応は、カルシウム担持の有無によらず同一であることが分かり、拡張RPMの第二項によって、カルシウムのガス化反応への寄与を表すことができたことから、拡張RPMは触媒作用のメカニズムを考える上で有用なツールになり得ることが示された。また、カルシウムがガス化反応に与える触媒作用の大きさを表す C の値と、ガス化反応の進行に伴うカルシウムの触媒活性が低下する挙動を表す p の値の定量的な比較によって、拡張RPMは CO_2 ガス化と水蒸気ガス化へのカルシウムの触媒作用の違いを示すモデルであることが示された。水蒸気ガス化の場合では、石炭に含有されるカルシウムは担持されたカルシウムに比べてガス化反応に伴う触媒活性の低下が少ない傾向が示された。

Nomenclature

C : constant in Eq. (2)	[—]	t : time	[s]
c : empirical constant in Eq. (1)	[—]	x : conversion ratio	[—]
k_p : reaction rate constant	[s ⁻¹]	θ : variable function in Eq. (1)	[—]
p : empirical constant in Eq. (1) and (2)	[—]	Ψ : initial pore structure parameter	[—]

References

- 1) Lacey, D. T., J. H. Bowen and K. S. Basden : “Theory of Noncatalytic Gas-Solid Reactions”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**, 275-281 (1965)
- 2) Calvelo, A. and R. E. Cunningham : “Kinetics of Gas-Solid Reactions Influence of Surface Area and Effective Diffusivity Profiles”, *J. Catal.*, **17**, 1-9 (1970)
- 3) Szekeely, J. and J. W. Evans : “A Structural Model for Gas-Solid Reactions with a Moving Boundary”, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1091-1107 (1970)
- 4) Bhatia, S. K. and D. D. Perlmutter : “A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions : I. Isothermal, Kinetic Control”, *AIChE J.*, **26**, 379-386 (1980)
- 5) Zhang, Y., S. Hara, S. Kajitani and M. Ashizawa : “Modeling of Catalytic Gasification Kinetics of Coal Char and Carbon”, *Fuel*, **89**, 152-157 (2010)
- 6) Marchand, D. J., E. Schneider, B. P. Williams, Y. L. Joo, J. Kim, G. T. Kim and S. H. Kim : “Physical and Chemical Changes of Coal during Catalytic Fluidized Bed Gasification”, *Fuel Process. Technol.*, **130**, 292-298 (2015)
- 7) Li, C.-Z. : “Importance of Volatile-Char Interactions during the Pyrolysis and Gasification of Low-Rank Fuels - A Review”, *Fuel*, **112**, 609-623 (2013)
- 8) Xiao, X., J. Cao, X. Meng, D. D. Le, L. Li, Y. Ogawa, K. Sato and T. Takarada : “Synthesis Gas Production from Catalytic Gasification of Waste Biomass Using Nickel-Loaded Brown Coal Char”, *Fuel*, **103**, 135-140 (2013)
- 9) Ohtsuka, Y. and K. Asami : “Highly Active Catalysts from Inexpensive Raw Materials for Coal Gasification”, *Catal. Today*, **39**, 111-125 (1997)
- 10) Kim, H. S., S. Kudo, K. Tahara, Y. Hachiyama, H. Yang, K. Norinaga and J.-i. Hayashi : “Details Kinetic Analysis and Modeling of Steam Gasification of Char from Ca-Loaded Lignite”, *Energy Fuels*, **27**, 6617-6631 (2013)
- 11) Nzihou, A., B. Stanmore and P. Sharrock : “A Review of Catalysts for the Gasification of Biomass Char, with Some Reference to Coal”, *Energy*, **58**, 305-317 (2013)
- 12) Valenzuela-Calahorra, C., C. Fernández-González, A. Bernalte-García and V. Gómez-Serrano : “Catalysis by Alkali and Alkaline Earth Metals of the Gasification in CO_2 and in Steam of Chars from a Bituminous Coal with High Inorganic Matter Content”, *Thermochim. Acta*, **125**, 79-88 (1988)
- 13) Liu, L., H. Liu, M. Cui, Y. Hu and J. Wang : “Calcium-Promoted Catalytic Activity of Potassium Carbonate for Steam Gasification of Coal Char : Transformations of Sulfur”, *Fuel*, **112**, 687-694 (2013)
- 14) Murakami, K., M. Sato, N. Tsubouchi, Y. Ohtsuka and K. Sugawara : “Steam Gasification of Indonesian Subbituminous Coal with Calcium Carbonate as a Catalyst Raw Material”, *Fuel Process. Technol.*, **129**, 91-97 (2015)
- 15) Hüttinger, K. J. and R. Mingos : “Influence of the Catalyst Precursor Anion in Catalysis of Water Vapour Gasification of Carbon by Potassium I. Activation of the Catalyst Precur-

- sors”, *Fuel*, **65**, 1112-1121 (1986)
- 16) Hüttinger, K. J. and R. Minges : “Influence of the Catalyst Precursor Anion in Catalysis of Water Vapour Gasification of Carbon by Potassium 2. Catalytic Activity as Influenced by Activation and Deactivation Reactions”, *Fuel*, **65**, 1122-1128 (1986)
 - 17) Umeki, K., A. Moilanen, A. Gómez-Barea and J. Kontinen : “A Model of Biomass Char Gasification Describing the Change in Catalytic Activity of Ash”, *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 616-624 (2012)
 - 18) Li, X., R. Ashida, M. Makino, A. Nishida, H. Yao and K. Miura : “Enhancement of Gasification Reactivity of Low-Rank Coal through High-Temperature Solvent Treatment”, *Energy Fuels*, **28**, 5690-5695 (2014)
 - 19) Sekine, Y., K. Ishikawa, E. Kikuchi, M. Matsukata and A. Akimoto : “Reactivity and Structural Change of Coal Char during Steam Gasification”, *Fuel*, **85**, 122-126 (2006)
 - 20) Zhang, Y., M. Ashizawa, S. Kajitani and K. Miura : “Proposal of a Semi-Empirical Kinetic Model to Reconcile with Gasification Reactivity Profiles of Biomass Chars”, *Fuel*, **87**, 475-481 (2008)
 - 21) Kitsuka, T., B. Bayarsaikhan, N. Sonoyama, S. Hosokai, C.-Z. Li, K. Norinaga and J-i. Hayashi : “Behavior of Inherent Metallic Species as a Crucial Factor for Kinetics of Steam Gasification of Char from Coal Pyrolysis”, *Energy Fuels*, **21**, 387-394 (2007)
 - 22) Bai, L., Karnowo, S. Kudo, K. Norinaga, Y-g. Wang and J-i. Hayashi : “Kinetics and Mechanism of Steam Gasification of Char from Hydrothermally Treated Woody Biomass”, *Energy Fuels*, **28**, 7133-7139 (2014)
 - 23) Kajita, M., T. Kimura, K. Norinaga, C.-Z. Li and J-i. Hayashi : “Catalytic and Noncatalytic Mechanisms in Steam Gasification of Char from the Pyrolysis of Biomass”, *Energy Fuels*, **24**, 108-116 (2010)
 - 24) Tanner, J, M. Blasing, M. Müller and S. Bhattacharya : “The Temperature-Dependent Release of Volatile Inorganic Species from Victorian Brown Coals and German Lignites under CO₂ and H₂O Gasification Conditions”, *Fuel*, **158**, 72-80 (2015)