

CO 합성을 위한 저급석탄-CO₂ 촉매 가스화 반응

이호용* · 이종대*·†

*충북대학교 화학공학과

(2016년 7월 22일 접수; 2016년 9월 19일 수정; 2016년 9월 19일 채택)

Low Grade Coal-CO₂ Catalytic Gasification Reaction for CO gas Synthesis

Ho Yong Lee* · Jong Dae Lee*·†

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,*

1 Chungdearo, Seowongu Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

(Received July 22, 2016; Revised September 19, 2016; Accepted September 19, 2016)

요약 : 본 연구에서는 합성가스 CO를 생산하기 위해 저급 석탄-CO₂ 촉매 가스화 실험을 수행하였다. 제조된 CO가스 특성은 키테코 탄과 신화 탄에 KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃ 촉매들의 화학적 활성화 방법을 이용하여 조사되었다. CO 제조공정은 석탄과 화학약품 활성화 비율, 가스 유량, CO₂ 전환 반응온도와 같은 실험 변수 분석을 통해 최적화되었다. 제조된 합성 가스는 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 분석되었다. 실험조건 T = 950 °C, CO₂ 유량 100 cc/min에서, 20 wt% Na₂CO₃가 혼합된 키테코 탄에 대해 98.6%, 20 wt% KOH가 혼합된 신화탄에 대한 98.9% CO₂ 전환율을 얻었다. 또한, 저급 석탄-촉매 가스화 반응은 동일한 공급 비와 반응 조건에서 97.8%, 98.8%의 CO 선택도를 얻었다.

주제어 : 합성가스, CO₂ 전환율, CO 선택도, 저급석탄, 촉매

Abstract : In this study, the experiments on optimal CO gas synthesis were conducted using low grade coal-CO₂ catalyst gasification reaction. The characteristics of generated CO gas were investigated using the chemical activation method of KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃ catalysts with Kideco and Shewha coal. The preparation process has been optimized through the analysis of experimental variables such as ratio between activating chemical agents and coal, the flow rate of gas and reaction temperature during CO₂ conversion reaction. The produced CO gas was analysed by Gas Chromatography (GC). The 98.6% CO₂ conversion for Kideco coal mixed with 20 wt% Na₂CO₃ and 98.9% CO₂ conversion for Shenhua coal mixed with 20 wt% KOH were obtained at the conditions of T=950°C and CO₂ flow rate of 100 cc/min. Also, the low grade coal-CO₂ catalytic

†Corresponding author
(E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr)

gasification reaction showed the CO selectivities(97.8 and 98.8 %) at the same feed ratio and reaction conditions.

Keywords : Syngas, CO₂ conversion, CO selectivity, Low Grade Coal, Catalyst

1. 서론

석탄은 석유와 천연가스보다 SO_x, NO_x 및 CO₂ 등의 환경오염 물질을 많이 발생시키는 이유로 사용이 제한되어 왔다. 이러한 문제점을 극복하는 방안으로 화력 발전소인 석탄 가스화 복합 발전 (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) 기술수요가 증가하는 추세이다. IGCC는 고효율 발전과 에너지 절약에서 큰 효과가 기대된다[1-2].

석탄 가스화는 석탄 또는 찻(char)를 산화성 기체와 반응시켜 가스를 생성한 후 생성된 기체를 직접 연소시켜 사용하거나, 분리, 정제과정을 통해 화학물질 합성을 위한 기초 원료로 사용하는 것을 말한다. 크게 열분해와 찻(char) 가스화 반응으로 구분된다고 보고된다[2]. 열분해 과정은 탈 휘발분화 과정이라 불리며 탄소를 함유한 원료가 반응기내로 유입되면 고온가스에 의해 건조되어 수분이 추출되고, 원료 내에 존재하는 탄화수소 계열의 물질이 350~400°C에서 열분해되어 분리된다. 찻(char) 가스화 반응은 고상과 기상상의 이동간 반응으로 내부 기공구조 때문에 반응이 복잡하며 휘발분이 분리된 후 남은 탄소분은 반응가스에 의하여 연료로서 효용성이 있는 합성가스를 생산하게 된다[3-6].

일반적인 가스화 반응에서 촉매를 첨가하는 이유는 반응 온도와 반응 압력을 낮출 수 있다는 장점 때문이다. 하지만 석탄의 촉매 가스화에서 촉매는 높은 온도에서 석탄에 포함 되어있는 회분과 반응하여 활성을 잃는 단점을 가지고 있어 촉매 사용 시 유의해야 한다고 보고된다. 현재 석탄가스화 반응에서 Ni, Fe 등의 전이금속들과 Ca 등의 알칼리토금속 및 K, Na 등의 알칼리 금속 등의 촉매들에 대한 연구가 진행되고 있다 [7-10].

가스화 반응에 의해 생성된 합성가스 CO는 폴리케톤의 원료로써 에틸렌, 프로필렌을 공조합시켜 만드는 신소재이다. 폴리케톤은 기존 엔지니어링플라스틱 소재인 Nylon, PBT와 비교하였을 때

매우 우수한 충격 강도를 지니며, 반영구적인 소재로 부품 교체가 필요가 없다고 알려져 있다 [11-12].

본 연구에서는 저급 석탄과 이산화탄소의 촉매 가스화 반응에 의해 온실가스의 주범인 이산화탄소를 줄이는 효과를 얻음과 동시에 합성가스 CO를 효율적으로 제조하는 실험을 수행하였으며, 에너지 절감 효과를 위하여 반응 온도를 감소시키면서 반응 활성도를 높여주는 화학적 활성화 촉매 KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃를 사용하였다. 또한 석탄의 종류, 촉매 종류, 반응온도, CO₂ 유량을 변화시키면서 실험을 진행하였으며, CO₂ 전환율 및 CO 선택도 최적조건을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 장치

본 연구에서는 저급석탄-CO₂ 촉매 가스화 반응에 의한 합성가스 CO 제조를 위해 저급 석탄으로 알려진 키데코 탄과 신화 탄을 가스화 원료로 사용하였고, 반응 온도와 압력을 낮추기 위한 촉매로서 알칼리 금속 촉매인 KOH(potassium hydroxide 98%, SAMCHUN), K₂CO₃(potassium carbonate, anhydrous 99.5%, SAMCHUN), Na₂CO₃(sodium carbonate decahydrate 99.0%, JUNSED)를 사용하였다. 사용된 석탄의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

실험 장치를 살펴보면 키데코 탄과 신화 탄의 수분 제거를 위해 오븐 (FO-600M DRYING OVEN, JEIO TECH, Korea)을 사용하였다. 준비된 시료를 I자형 Quartz 반응기 (3/8" x 25 x 3/8", L:700mm, Dongsung Science, Korea)에 채운다음 글로브 박스에 고정된 튜브전기로 (T-830P, LAB HOUSE, Korea)를 통해 온도를 제어하며 CO₂ 가스(99.95%, TAEKYUNG CHEMICAL)를 흘려주었다. 반응 가스의 성분 분석을 위하여 Gas Chromatography (GC, ACME 6000, Younglin, Korea)를 사용하였으

Table 1. Components of the raw material

Material	Proximate Analysis (wt%)				Elementary Analysis (wt%)				
	M	V.M	Ash	F.C	C	H	N	O	S
Kideco	29.78	32.9	6.57	30.69	66.30	4.76	1.58	20.75	0.04
Shenhua	6.34	29.20	13.47	50.99	72.10	4.13	1.51	8.75	0.04

며, 실험 장치를 Fig. 1 로 도식화하였다.

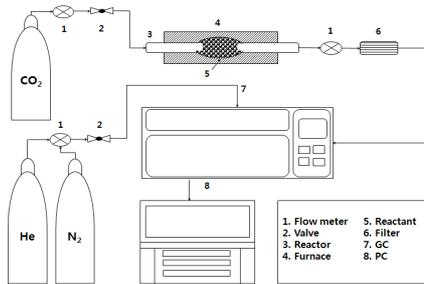


Fig. 1. The schematic diagram of low grade coal-CO₂ catalytic gasification reaction.

2.2. 실험방법

준비된 석탄의 수분을 제거하기 위해 오븐에 넣고 80°C, 24시간 건조한 후, 채를 이용하여 석탄의 입도를 균일하게 조절하였다. 입도가 조절된 석탄과 촉매 비율을 4 : 1로 하여 혼합한 다음, I 자형 Quartz 반응기 속에 일정량 넣어주었다. 글로브 박스에 고정된 소성 장치에 I자형 Quartz 반응기를 고정시킨 후 CO₂가스 유량을 100~500cc/min로 조절하면서 실험을 진행하였다. 반응기 온도는 15°C/min로 승온 시켰으며, 650~950°C에서의 반응 가스의 성분을 가스 크로마토그래피를 통해 측정하고, CO₂ 전환율 및 선택도를 계산하였다. CO₂의 전환율 및 선택도는 식 (1)과 (2)로 정의하였으며, 저급석탄-CO₂ 촉매 가스화 반응 실험과정을 Fig. 2로 도식화 하였다.

$$CO_2 \text{ Conversion}(\%) = \frac{\text{input } CO_2 - \text{output } CO_2}{\text{input } CO_2} \times 100 \quad (1)$$

$$CO \text{ Selectivity}(\%) = \frac{CO \text{ mole fraction}}{CO_2 \text{ mole fraction} + CO \text{ mole fraction}} \times 100 \quad (2)$$

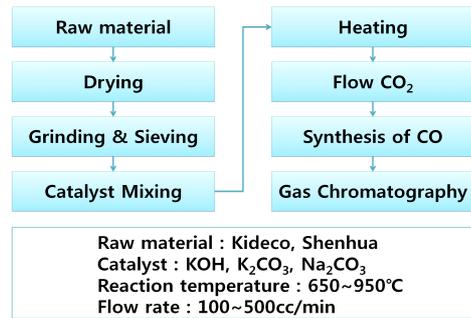


Fig. 2. Experimented procedures for CO synthesis.

3. 결과 및 토론

3.1. 무 촉매 저급석탄-CO₂ 가스화 반응

무 촉매 하에서 저급석탄-CO₂ 가스화 반응을 알아보기 위해 키데코 탄과 신화 탄으로 실험을 진행하였다. 반응온도를 650~950°C로 조절하여 실험을 진행하였으며, CO₂ 유량을 300cc/min의 속도로 일정하게 흘려주었다. 석탄 종류에 따른 GC 분석 결과를 Fig. 3, 4로 나타내었다. 650°C에서 각각 30%, 12%의 전환율을 얻었으며, 950°C에서 각각 68%, 62%의 낮은 전환율을 얻었다. Fig. 3, 4에 나타난 바와 같이 키데코 탄과 신화 탄 모두 온도가 증가 할수록 반응성이 증가하여 CO₂ 전환율이 증가하는 경향성을 얻었지만, 석탄과 CO₂가 충분히 반응하지 못하여 낮은 CO₂ 전환율을 보였다. 이를 통해 온도는 석탄-가스화 반응성에 가장 큰 영향을 미치는 인자이며 온도가 증가 할수록 반응속도가 증가함을 확인하였다[13]. 또한 석탄 종류에 따라 CO₂ 전환율의 차이를 보였는데 이는 Silveston 등[14]과 Yu 등[15]에 의해 보고된 바와 같이 가스화 반응은 주로 결정구조에 영향을 받으며, 활(char) 내의 탄소의 반응성 및 산소 기능기의 양에 따라 영향을 다르게 받기 때문으로 생각된다.

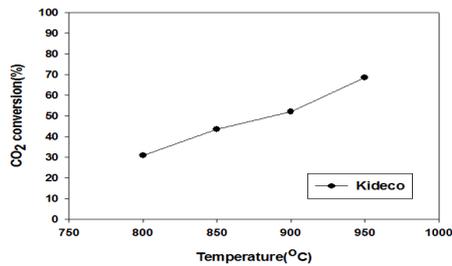


Fig. 3. Effect of temperature on Kideco coal-CO₂ gasification.

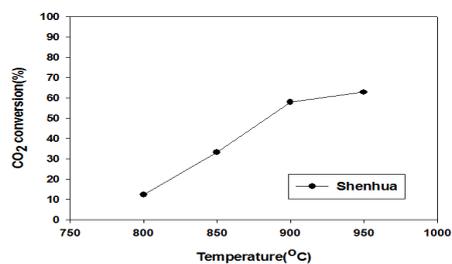


Fig. 4. Effect of temperature on Shenhua coal-CO₂ gasification.

3.2. 촉매 종류에 따른 저급석탄-CO₂ 가스화 반응

본 연구에서는 낮은 온도에서 반응성을 향상시키기 위하여 촉매종류를 달리하여 실험을 실시하였다[16]. 촉매는 KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃를 사용하였으며, CO₂유량은 300 cc/min로 일정하게 공급하였다. Lee 등[3]의 연구결과에서 아자각 차콜, 인도네시아 석탄과 활성화 촉매와의 함량 및 반응온도에 따른 실험결과 CO₂유량 300cc/min, 석탄:촉매=4:1 비율, 950°C에서 95%이상의 높은 CO₂ 전환율이 보고되었다. 이를 바탕으로 동일한 조건에서 아자각 차콜과 인도네시아 석탄에 촉매 KOH와의 실험을 실시한 결과 950°C에서 85.8, 91.7%의 CO₂ 전환율을 얻었으며, Na₂CO₃ 촉매를 사용한 경우 98.3%, 90.5%의 CO₂ 전환율을 얻었다. 이를 통해 석탄-CO₂ 가스화 반응에 20wt%의 촉매를 사용함으로써 반응성이 증가됨을 확인할 수 있었다.

동일 조건에서 저급 석탄인 키데코 탄과 신화 탄에 KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃ 촉매를 사용하여 650~950°C에서 반응 실험을 실시하였으며, 이에 따른 CO₂ 전환율을 Fig. 5~10 으로 나타내었다. 키데코 탄의 경우 촉매 KOH를 20wt% 첨가하였을 때 950°C에서의 CO₂ 전환율은 98.9%,

K₂CO₃의 경우 96.4%, Na₂CO₃를 사용하였을 때 850°C에서 85.0%를 보였다. 신화 탄의 경우 촉매 KOH를 20wt% 첨가하였을 때 950°C에서의 CO₂ 전환율은 91.9%, K₂CO₃의 경우 89.9%, Na₂CO₃의 경우 80.5%를 보였다.

촉매 종류에 상관없이 촉매를 첨가 하면 무 촉매 일 때 보다 CO₂ 전환율이 증가함을 확인하였는데, 이런 특성은 Rhee 등[17]에 의해 보고된 바와 같이 탄소 표면 침투성의 차이에 의해 나타나며, 탄소 표면에서 촉매와 석탄의 반응 때문에 탄소 입자의 미세기공 및 비표면적이 발달하여 활성화 에너지가 감소하기 때문에 전환율이 증가하는 것으로 생각된다. 촉매 종류에 따라 전환율 차이가 보였는데 이는 McKee 등[18]에 의해 보고된 바와 같이 금속 및 금속산화물들이 모든 가스화 분위기에서 나타내는 촉매 활성도가 다르고 Watkinson 등[19]과 Bi 등[20]의 연구결과에 나타난 것처럼 반응 온도 및 촉매 종류에 따라 석탄 결정구조가 달리 발달되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 석탄이 가지고 있는 회분의 함량이 다르기 때문에 똑같은 촉매를 사용하여도 석탄에 따라 성능에 차이가 발생하여 석탄-CO₂ 반응에 영향을 미치는 것으로 생각된다[15, 16].

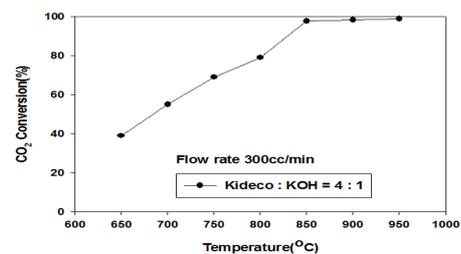


Fig. 5. CO₂ conversion of the Kideco coal-20wt% KOH under 300cc/min CO₂ flow rate.

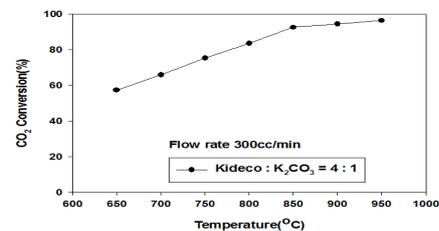


Fig. 6. CO₂ conversion of the Kideco coal-20wt% K₂CO₃ under 300cc/min CO₂ flow rate.

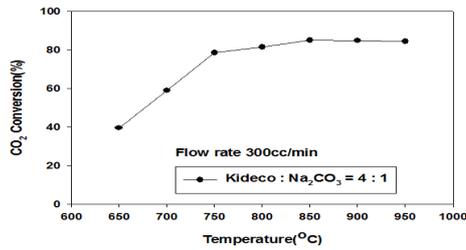


Fig. 7. CO₂ conversion of the Kideco coal-20wt% Na₂CO₃ under 300cc/min CO₂ flow rate.

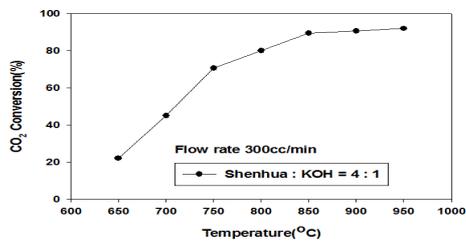


Fig. 8. CO₂ conversion of the shenhua coal-20wt% KOH under 300cc/min CO₂ flow rate.

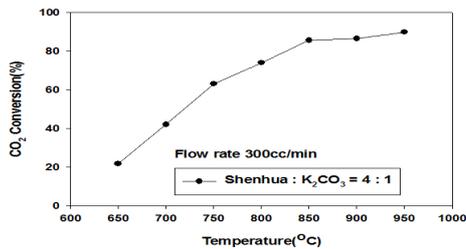


Fig. 9. CO₂ conversion of the Shenhua coal-20wt% K₂CO₃ under 300cc/min CO₂ flow rate.

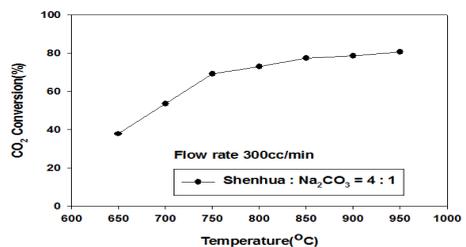


Fig. 10. CO₂ conversion of the Shenhua coal-20wt% Na₂CO₃ under 300cc/min CO₂ flow rate.

3.3. 유량에 따른 저급석탄-CO₂ 가스화 반응

850°C에서 유량을 100~500cc/min 으로 조절하여 저급석탄-CO₂ 가스화 반응 실험을 진행한 결과를 Table 2 으로 나타내었다. Table 2에서 보인바와 같이 850°C 에서의 유량에 따른 석탄-CO₂ 촉매 가스화 반응 결과 대부분 유량이 작을수록 높은 CO₂ 전환율과 CO 선택도를 나타내었다. 특히 키데코 탄과 신화 탄에 촉매 K₂CO₃ 를 사용한 결과 100cc/min의 CO₂를 흘려준 경우 94.2%, 96.7%의 높은 CO₂ 전환율 및 CO 선택도 93.9%, 94.6%를 얻었다.

유량에 따라 전환율에 차이가 나는 이유는 CO₂ 유량이 작을수록 CO₂가 반응기 내부에 체류하는 시간이 증가하여 석탄과 CO₂가 충분히 반응기 때문에 석탄-CO₂ 촉매 가스화 반응이 활발히 진행된 것으로 생각된다.

500cc/min의 CO₂를 흘려줬을 경우 950°C 에서의 CO₂ 전환율 및 CO 선택도를 Table 3 로 나타내었다. Table 2와 Table 3에서 보인바와 같이 850°C 와 950°C 에서의 CO₂ 전환율 및 CO 선택도를 비교해보면 850°C 이후 온도가 증가하면 CO₂ 전환율이 유사하거나 혹은 감소하는 경향이 확인되었다. 이는 Hill 등[7]과 Yu 등[21]에 의해 보고된 바와 같이 800°C 까지 탄소와 촉매에 포함된 알칼리 금속과의 결합이 강하게 형성되어 있다가 (-COM, -C_xM (M=K, Na)) 온도가 더 증가하면서 탄소와 알칼리 금속 결합이 끊어져 알칼리 금속이 빠르게 증발하여 촉매 기능을 하지 못하는 것으로 생각된다.

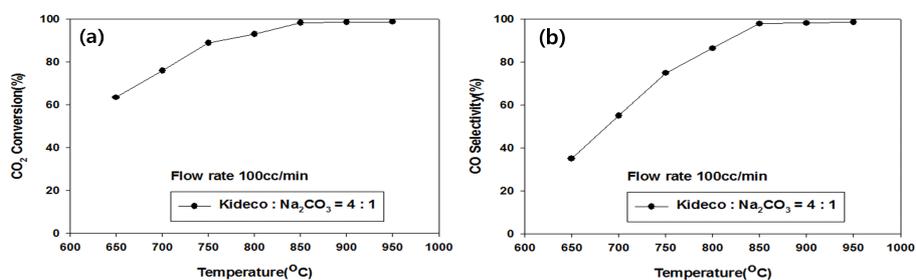
전환율 및 선택도가 높았던 키데코 탄-20wt% Na₂CO₃, 신화 탄-20wt% KOH, 유량 100cc/min, 650~950°C 에서의 CO₂ 전환율을 Fig. 11과 12로 나타내었으며, 950°C에서 98.6, 98.9%의 CO₂ 전환율 및 97.8, 98.8%의 CO 선택도를 얻었다. 촉매사용으로 화학적 활성도를 높여 석탄-CO₂ 가스화 반응을 활발히 하고 유량 조절을 통해 반응의 선택성을 높였기 때문에 위와 같은 저급석탄-CO₂ 가스화 반응 최적조건을 얻을 수 있었다.

Table 2. Effect of CO₂ flow rate of the low grade coals on conversion and selectivity at 850°C.

Flow rate	Coal	Catalyst	CO ₂ conversion(%)	CO selectivity(%)
100 cc/min	Kideco	KOH	89.4	88.9
		K ₂ CO ₃	94.2	93.9
		Na ₂ CO ₃	98.3	97.8
	Shenhua	KOH	98.9	98.8
		K ₂ CO ₃	96.7	94.6
		Na ₂ CO ₃	93.6	93.4
300 cc/min	Kideco	KOH	97.6	97.5
		K ₂ CO ₃	92.5	92.2
		Na ₂ CO ₃	85.0	84.5
	Shenhua	KOH	89.4	88.8
		K ₂ CO ₃	85.6	85.1
		Na ₂ CO ₃	77.4	77.3
500 cc/min	Kideco	KOH	85.2	84.6
		K ₂ CO ₃	75.7	74.6
		Na ₂ CO ₃	97.1	97.0
	Shenhua	KOH	78.4	77.6
		K ₂ CO ₃	64.4	62.9
		Na ₂ CO ₃	92.1	92.1

Table 3. CO₂ conversion and CO selectivity of the low grade coal under 500cc/min CO₂ flow rate at 950°C

Flow rate	Coal	catalyst	CO ₂ conversion(%)	CO selectivity(%)
500 cc/min	Kideco	KOH	57.8	56.2
		K ₂ CO ₃	71.3	69.9
		Na ₂ CO ₃	81.2	81.0
	Shenhua	KOH	55.5	53.9
		K ₂ CO ₃	59.7	58.0
		Na ₂ CO ₃	68.4	68.4

Fig. 11. Kideco gasification reaction under 100cc/min CO₂ flow rate (a) CO₂ conversion and (b) CO selectivity.

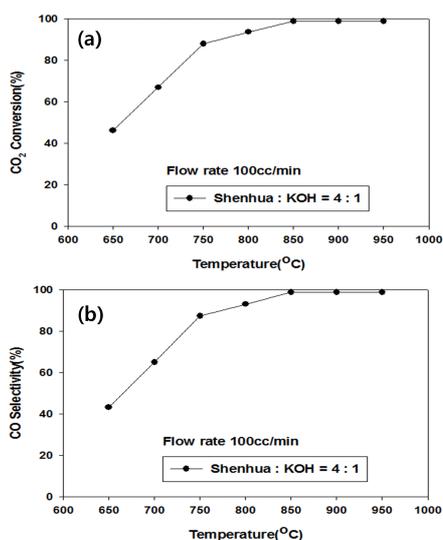


Fig. 12. Shenhua gasification reaction under 100cc/min CO₂ flow rate (a) CO₂ conversion and (b) CO selectivity.

4. 결론

본 연구에서는 저급석탄-CO₂ 촉매 가스화 반응에 의한 합성가스 CO 제조를 위해 촉매 종류 및 유량을 조절하여 CO₂ 전환율 및 CO 선택도를 향상을 위한 최적조건을 조사하였다. 촉매 사용 시 온도에 따른(650~950°C) 저급석탄-CO₂ 가스화 반응에 의한 CO₂ 전환율은 촉매 종류에 관계없이 증가하였다. 이는 온도가 증가하면서 촉매와 탄소간의 화학적 반응이 일어나 탄소 입자의 미세기공 발달 및 비표면적이 증가 등의 석탄 내부구조의 변화로 인해 화학적 활성도가 증가하고 반응 선택도가 높아져 CO₂ 전환율이 증가하였다고 생각된다.

또한 유량이 작을수록 CO₂가 반응기 내부에 체류하는 시간이 증가하여 석탄-CO₂ 촉매 가스화 반응의 완료시간이 더 짧아졌기 때문에 반응 성능이 개선되었다고 생각된다. 본 실험에서 유량 100cc/min에서 키데코 탄 - 20wt% Na₂CO₃, 반응온도 950°C 일 때 가장 높은 CO₂ 전환율 98.6%, CO 선택도 97.8% 을 얻었으며 신화 탄 - 20wt% KOH, 반응온도 950 °C일 때 가장 높은 CO₂ 전환율 98.9%, CO 선택도 98.8%을 얻었다.

References

1. J. B. Koo, J. S. Sin, J. M. Yang and J. D. Lee, "Autothermal Reforming Reaction at Fuel Process Systems of 1Nm³/h", *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(5), 802-807 (2012).
2. D. K. Lee, S. K. Kim, S. C. Hwang, S. H. Lee and Y. W. Rhee, "Reactivity Study on the Kideco Coal Catalytic Coal Gasification under CO₂ Atmosphere Using Gas-Solid Kinetic Models", *Clean Technology*, **21**(1) 53-61 (2015).
3. H. Y. Lee, J. Y. Park and J. D. Lee, "CO₂ conversion technology for CO gas synthesis using coal", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **32**(4), 363-371(2015).
4. S. T. Park, Y. T. Choi and J. M. Sohn, "The Study of CO₂ Gasification of Low Rank Coal Impregnated by K₂CO₃, Mn(NO₃)₂, and Ce(NO₃)₃", *Appl. Chem. Eng.*, **22**(3), 312-318 (2011).
5. J. M. Lee, Y. J. Kim, W. J. Lee and S. D. Kim "Coal Gasification Characteristics in a Fluidized Bed Reactor", *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(1), 121-128 (1997).
6. B. B. Hattingh, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, J. R. Bunt, "Assessing the catalytic effect of coal ash constituents on the CO₂ gasification rate of high ash, South African coal", *Fuel Process. Technol.*, **92**, 2048-2054 (2011).
7. J. Kopyscinski, M. Rahman, R. Gupta, C. A. Mims and J. M. Hill, "K₂CO₃ catalyzed CO₂ gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N₂ and CO₂ atmosphere", *Fuel*, **117**, 1181-1189 (2014).
8. L. S. Lobo and S. A. C. Carabineiro, "Kinetics and mechanism of catalytic carbon gasification", *Fuel*, **183**, 457-469 (2016).
9. Z. L. Liu and H. H. Zhu, "Steam gasification of coal char using alkali and alkaline-earth metal catalysts", *Fuel*, **65**, 1334-1338 (1986).

10. P. Lahijani, Z. A. Zainal, A. R. Mohamed, M. Mohammadi, "CO₂ gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts", *Bioresour. Technol.*, **144**, 288-295 (2013).
11. X. Q. Yang, H. Pan, L. J. Du and T. Zeng, "Synthesis and characterization of a novel bornadiene/carbon monoxide polyketone based on a renewable α -pinene derivative", *Mater. Lett.*, **102-103**, 68-71 (2013).
12. L. E. Govaert, P. J. de Vriesa, P. J. Fennis, W.F. Nijenhuis and J. P. Keustermans, "Influence of strain rate, temperature and humidity on the tensile yield behaviour of aliphatic polyketone", *Polymer*, **41**, 1959-962 (2000).
13. J. Ochoa, M. C. Cassanello, P. R. Bonelli and A. L. Cukierman, "CO₂ Gasification of Argentinean Coal Chars : A Kinetic Characterization", *Fuel*, **74**(3), 161-176 (2001).
14. K. Miura, K. Hashimoto and P. L. Silveston, "Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity," *Fuel*, **68**(11), 1461-1475 (1989).
15. W. Huo, Z. Zhou, X. Chen, Z. Dai and G. Yu, "Study on CO₂ gasification reactivity and physical characteristics of biomass, petroleum coke and coal chars", *Bioresour. Technol.*, **159**, 143-149 (2014).
16. S. Kasaoka, Y. Sakata and C. Tong, "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).
17. J. Y. Park, D. K. Lee, S. C. Hwang, S. K. Kim, S. H. Lee, S. K. Yoon, J. H. Yoo, S. H. Lee and Y. W. Rhee, "Comparative Modeling of Low Temperature Char-CO₂ Gasification Reaction of Drayton Coal by Carbon Dioxide Concentration", *CLEAN TECHNOLOGY*, **19**(3), 306~312 (2013).
18. D. W. McKee, "Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon", *Fuel*, **629**(2), 170-175 (1983).
19. J. Hayashia, A. Kazehaya, K. Muroyama and A. P. Watkinson, "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation", *Carbon*, **38**, 1873-1878 (2000).
20. J. Zhang, R. Zhang and J. Bi, "Effect of catalyst on coal char structure and its role in catalytic coal gasification", *Catal. Commun.*, **79**, 1-5 (2016).
21. L. Ding, Z. Dai, J. Wei, Z. Zhou, and G. Yu, "Catalytic effects of alkali carbonates on coal char gasification", *Journal of the Energy Institute*, **17**, 1-14 (2016).