

매체순환연소용 산소전달입자의 반응성에 미치는 H₂S의 영향

김하나¹ · 문종호¹ · 진경태¹ · 백점인² · 류호정^{1†}

¹한국에너지기술연구원, ²한국전력공사전력연구원

Effect of H₂S on Reactivity of Oxygen Carrier Particle for Chemical Looping Combustion

HANA KIM¹, JONG-HO MOON¹, GYOUNG-TAE JIN¹, JEOM-IN BAEK², HO-JUNG RYU^{1†}

¹Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129, Korea

²Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon, 34056, Korea

Abstract >> Effect of H₂S on reactivity of oxygen carrier was measured and discussed using fluidized bed reactor and SDN70 oxygen carrier. We could get 100% of fuel conversion and CO₂ selectivity even though H₂S containing simulated syngas was used as fuel for reduction. Absorbed sulfur was released during oxidation and N₂ purge step after oxidation as SO₂ form. We could get 100% of fuel conversion and CO₂ selectivity during cyclic reduction-oxidation tests up to 10th cycle. However, only 6~7% of sulfur can be removed during oxidation and N₂ purge step and 93~94% of sulfur was accumulated in the oxygen carrier. Therefore we could conclude that total removal of sulfur was not possible. SO₂ emission during oxidation decreased as the number of cycle increased. Therefore we could expect that the reactivity of oxygen carrier will be decreased with time.

Key words : CLC(매체순환연소), Oxygen carrier particle(산소전달입자), Reduction(환원), Oxidation(산화), H₂S(Hydrogen sulfide), Cyclic test(반복실험)

1. 서 론

매체순환연소(CLC, chemical looping combustion) 기술은 기존 연소 방식과는 달리 하나의 연소기를 두 개의 반응기(공기반응기, 연료반응기)로 분리하여 두 반응기 사이를 순환하는 산소전달입자(oxygen transfer particle)에 의해 산소를 전달하는 연소기술로서 기존 연소방식에 비해 NO_x 저감 및 CO₂ 원천분리가 가능한 장점을 갖고 있다¹⁾.

Fig. 1에는 매체순환연소기술의 기본 개념을 나타내었다. 전체 시스템은 공기반응기와 연료반응기로 구성되어 있으며 공기반응기에서는 산화반응이, 연료반응기에서는 환원반응이 이루어지고 두 반응기 사이를 산소전달입자가 순환하면서 공기반응기에서 얻은 산소를 연료반응기로 전달하게 된다. 공기반응기에서는 식 (1)과 같이 금속입자(M)가 공기 중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 연료반응기로 이동되며, 연료반응기에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO) 입자가 연료(CH₄, H₂, CO, C_nH_{2n+2}, 천연가스, 석탄, 바이오매스 등)와 반응하여 다시 금속입자를 형성하고 CO₂, H₂O

[†]Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

Received: 2016.7.8 in revised form: 2016.8.5 Accepted: 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

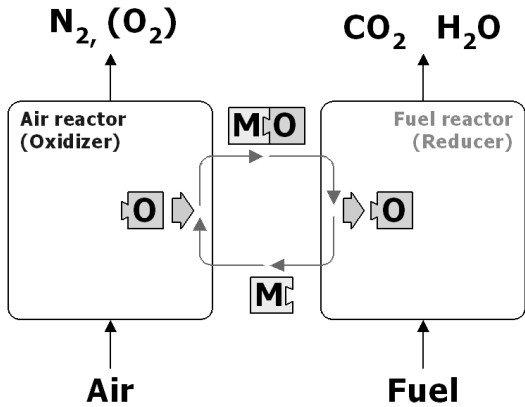
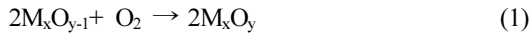


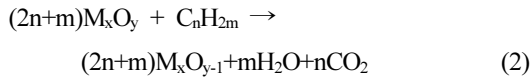
Fig. 1 Basic concept of chemical-looping combustion

만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 금속입자는 공기반응기로 재순환되어 위의 과정을 반복한다²⁾.

산화반응:



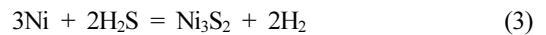
환원반응



이와 같이 별도의 반응기에서 산화-환원 반응을 수행할 경우 저 NO_x 연소가 가능하고, 고농도의 CO₂를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다³⁾.

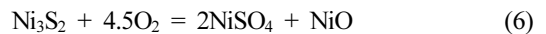
매체순환연소기의 연료로는 천연가스, 석탄합성가스와 같은 기체연료와 석탄, 바이오매스와 같은 고체연료 및 액체연료까지도 사용 가능하다. 한편, 석탄합성가스의 경우 200~8000 ppmv의 H₂S를 포함하고 있으며⁴⁾ 산소전달입자의 반응성을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 산소전달입자의 금속산화물로 Ni를 사용하는 경우 H₂S가 포함된 연료가 주입되면 다음의 식 (3)과 같은 반응에 의해 황 성분을 흡수할 수 있으며 식 (4)의 반응에 의해 산화반응 과정에서 SO₂ 형태로 황 성분을 배출하는 것으로 보고된 바 있다. 이와 같이 연료에 H₂S가 포함된 경우 공기반응기로 주입된 산소가 금속산화물의 산화에 사용되지 못하

므로 산소전달입자의 이용률이 저하될 수 있다. 한편 Wang 등⁵⁾은 4000 ppmv의 H₂S를 포함한 모사 합성가스를 연료로 사용하는 경우 열중량분석기에서는 반복횟수 변화에 따른 산소전달능력의 변화가 감지되지 않는 반면 유동층 반응기에서 실험한 경우 산화반응 동안 배출되는 SO₂가 반복횟수가 증가함에 따라 감소하며, 산소전달입자에 포함된 황 성분이 모두 제거되지 않으므로 장기적으로 사용할 경우 반응성이 저하될 것으로 예측하였다.

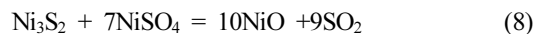
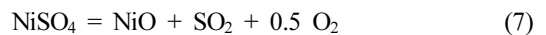


Dueso 등⁶⁾은 식 (3)의 반응에 의해 황 성분을 흡수한 산소전달입자(Ni₃S₂)가 산화되는 경우 식 (4)와는 달리 공기분위기에서는 식 (5) 및 (6)과 같이 반응하며, 질소분위기에서는 식 (7) 및 (8)과 같이 반응하는 것으로 보고하였다. 또한 연료반응기와 공기반응기에서 Ni₃S₂와 NiSO₄의 존재비가 각각 86:14, 16:84인 것으로 보고하였다. 그들은 산소전달입자가 황 성분을 흡수한 경우, 공기 분위기에서 배출할 수 있는 SO₂ 양보다 질소 분위기에서 배출할 수 있는 SO₂의 양이 많으며, 이를 모두 합쳐도 전체 주입된 황 성분의 양에 비해서 작기 때문에 산소전달입자에 포함된 황 성분을 완전히 제거하는 것은 불가능하다고 보고하였다.

Air atmosphere:



N₂ atmosphere:



기존 보고들에 의하면 H₂S를 포함한 기체연료를

사용하는 경우 산소전달입자의 성능저하를 살펴보기 위해 열중량분석기를 사용한 실험이 수행되었으나 열중량분석기에서 측정되는 산소전달능력과 반응속도는 H₂S가 포함된 연료를 이용한 환원-산화 반복실험 후에도 크게 변화되지 않는다고 보고되었다^{4,9)}. 결과적으로 H₂S에 의한 반응성 저하 여부를 확인하기 위해서는 배출기체의 분석에 의해 H₂S의 흡수정도, 환원반응성의 측정과 함께 환원, 산화반응 동안 배출되는 SO₂를 측정하여 흡수된 황 성분을 모두 배출할 수 있는지에 대한 확인이 필요하다.

본 연구에서는 H₂S가 산소전달입자의 반응성에 미치는 영향을 해석하기 위해 기체연료로 모사 합성 가스를 이용하고 H₂S를 포함하는 경우와 포함하지 않는 경우에 대해 소형 유동층 반응기를 이용하여 배출기체의 농도를 분석하였다. 이를 통해 환원반응성을 측정 및 비교하였고 환원 및 산화반응 동안 SO₂ 배출특성을 측정하였으며 환원-산화 10회 반복실험을 통해 반응성 저하 여부를 확인하였다.

2. 실험

2.1 산소전달입자

본 연구에서는 기존 연구¹⁰⁾에서 우수한 산소전달 입자로 선정된 SDN70 입자를 사용하였다. Fig. 2에는 본 연구에 사용된 산소전달입자의 사진을 나타내었다. 이 입자는 한전전력연구원에서 분무건조법에 의해 제조되었으며 Fig. 2에 나타난 바와 같이 입자의 모양은 구형을 나타내고 있다. SDN70 입자는 70wt.%의 NiO를 함유하고 있으며 체 분리를 통해 106~212 μm의 입자를 선별하여 사용하였으며 입자의 벌크밀도는 2285 kg/m³으로 측정되었다.

2.2 실험장치

모사 합성가스를 사용한 산소전달입자의 반응성

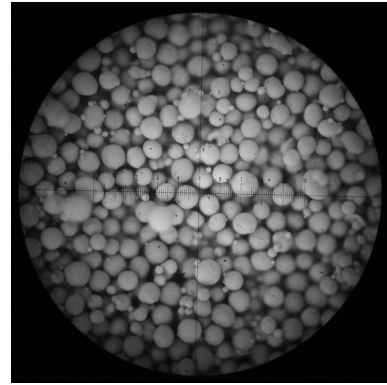


Fig. 2 Optical microscopic image of SDN70 particle

실험을 위해 소형 유동층 반응기를 사용하였으며 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 반응기는 기포 유동층으로 구성되었으며 기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 질량유량계 제어기(MFC controller), 반응기 온도제어를 위한 전기히터 및 온도조절기, 반응기 내부온도 측정을 위한 열전대와 온도표시기, 유동층 압력강하 측정을 위한 2개의 차압형 압력변환기와 압력표시기, 배출 기체에 포함된 수분의 응축제거를 위한 냉각장치, 배출 기체의 농도 분석을 위한 기체 분석기 등으로 구성되어 있다.

기포유동층은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.7 m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작되었다.

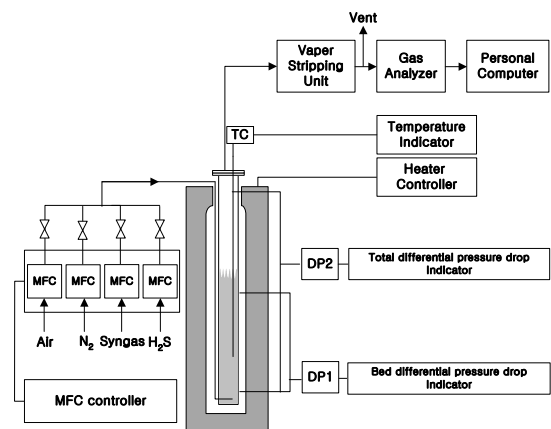


Fig. 3 Schematic of a fluidized bed reactor

기체분산관(sparger, 0.004m I.D.)은 반응기 하부로부터 0.015m 높이에 설치되었으며 유동층 내부 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 높이 0.1 m에서 측정하였다. 배출 기체의 농도는 전용 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advanced Optima)를 사용하여 측정하였으며 분석되는 CO, CO₂, H₂, H₂S, SO₂, O₂ 기체의 농도는 실시간으로 PC에 저장되었다. 기체분석기의 SO₂ 측정범위는 0~1000 ppm이며 정확도는 ±3%이다.

2.3 실험조건 및 방법

H₂S를 포함한 경우 및 포함하지 않는 경우에 대해 산소전달입자와 모사 합성가스와의 반응특성을 측정하기 위한 실험은 상압, 900°C 조건에서 수행하였다. 환원반응조건에서 반응기체로는 CO 65%, CO₂ 1.5%, H₂ 29.5%, N₂ 4%의 조성을 갖는 모사 합성가스와 질소를 혼합하여 사용하였다. 본 연구에서 사용된 모사 합성가스는 Shell 사의 석탄가스화기에서 배출되는 합성가스의 조성(CO : CO₂ : H₂ = 63.4 : 1.5 : 28.4)과 유사한 값으로 선정하였다¹¹⁾. 환원반응 조건에서는 모사 합성가스 0.65 Nl/min과 질소(또는 질소와 H₂S 혼합기체) 1.15 Nl/min을 혼합하여 총 1.8 Nl/min의 기체를 주입하였다. 산화반응 조건에서는 반응기체로 공기(2 Nl/min)를 사용하였다. 실험에서는 산소전달입자 1.79 kg을 장입하여 고체층 높이 0.4 m가 되도록 하였다.

모사 합성가스를 사용한 환원-산화 반복실험을 위해 유동층 반응기에 산소전달입자를 장입한 후 2 Nl/min의 공기를 흘려주면서 상온부터 900°C까지 온도를 상승시킨 후 질소에 의한 purge 과정을 수행하였다. 반응기 내부 온도가 900°C를 유지하고 기체 분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0임을 확인한 후 질소를 모사 합성가스로 전환하여 환원반응을 수행하였다. 환원반응은 약 10분 동안 진행하였으

며 환원반응 실험 후에는 반응기 내부 기체를 교환하기 위해 질소를 주입하였고 기체분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0이 되면 기체교환이 종료된 것으로 고려하였으며 기체를 공기로 전환하여 산화반응을 수행하였다. 산화반응은 분석기에서 측정되는 산소농도가 증가하여 공기 중의 산소농도인 21%에 도달한 경우에 산화반응이 종료된 것으로 고려하였다. 산화반응이 종료된 후에는 다시 질소를 사용하여 반응기 내부 기체를 교환하였으며 마찬가지로 분석기에서 측정되는 모든 기체의 농도가 0이 될 때까지 진행하였다. 이와 같이 환원-purge-산화-purge의 단계를 1회의 환원-산화 사이클로 고려하였으며 환원-산화 10회 반복실험을 수행하였다.

2.4 연료전환율 및 CO₂ 선택도

환원반응 과정에서 반응성을 비교하기 위해 연료전환율(fuel conversion)과 CO₂ 선택도(CO₂ selectivity)를 측정 및 해석하였다. 연료전환율은 주입된 연료기체 중 반응한 연료의 몰수를 의미하며 식 (9)와 같이 계산하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험조건에서 주입되는 기체의 농도를 이용하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중 CO₂와 CO의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전환율을 통해 반응기에 주입된 연료기체가 산소공여입자와 어느 정도 반응하였는지를 확인 할 수 있다¹²⁾.

CO₂ 선택도는 전체 주입된 연료기체 중에서 CO₂의 형태로 배출되는 기체의 분율을 의미하며 식(10)과 같이 계산하였으며 CO₂ 선택도가 높을수록 CO₂의 원천분리가 용이함을 의미한다¹²⁾.

$$\text{Fuel conversion} = \frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{CO}_2 \text{ selectivity} = \frac{\text{CO}_2 \text{ in output gas}}{\text{Total carbon in output gas}} \times 100 \quad (10)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에는 상압 900°C에서 환원반응 기체로 H₂S를 포함하지 않는 모사 합성가스(36%, N₂ balance) 1.8 Nl/min을 주입하였을 때 시간변화에 따른 CO, H₂, CO₂의 상대농도(N₂ 제외) 및 연료전화율, CO₂ 선택도의 변화를 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 환원반응 동안 CO₂의 상대농도는 100%를 나타내었으며 CO, H₂는 검출되지 않았다. 결과적으로 합성가스에 의한 환원반응 과정에서 CO와 H₂ 모두 산소전달입자에 포함된 산소와 반응하여 CO₂와 H₂O로 전환되었음을 알 수 있었으며 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 연료전화율과 CO₂ 선택도 모두 100%를 나타내었다.

Fig. 5에는 상압 900°C에서 환원반응 기체로 H₂S

를 포함하는 모사 합성가스(합성가스 36%, H₂S 2000 ppmv, N₂ balance) 1.8 Nl/min을 주입하였을 때 시간 변화에 따른 CO, H₂, CO₂ 상대농도 변화 및 연료전화율, CO₂ 선택도의 변화를 나타내었다. H₂S가 포함되지 않은 합성가스를 사용한 경우와 마찬가지로 환원반응 동안 CO₂의 상대농도는 100%를 나타내었으며 CO, H₂는 검출되지 않았다(Fig. 5(a)). 또한 Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 연료전화율과 CO₂ 선택도 모두 100%를 나타내었다.

환원반응 후에는 질소에 의한 purge 과정을 거쳤으며, 환원 후 purge 과정에서 H₂S 및 SO₂는 검출되지 않았다.

Fig. 6에는 H₂S를 포함한 합성가스에 의한 환원 및 purge 후 첫 번째 산화반응 동안 시간에 따라 배출된 O₂와 SO₂의 농도 변화를 나타내었다. Fig. 6(a)

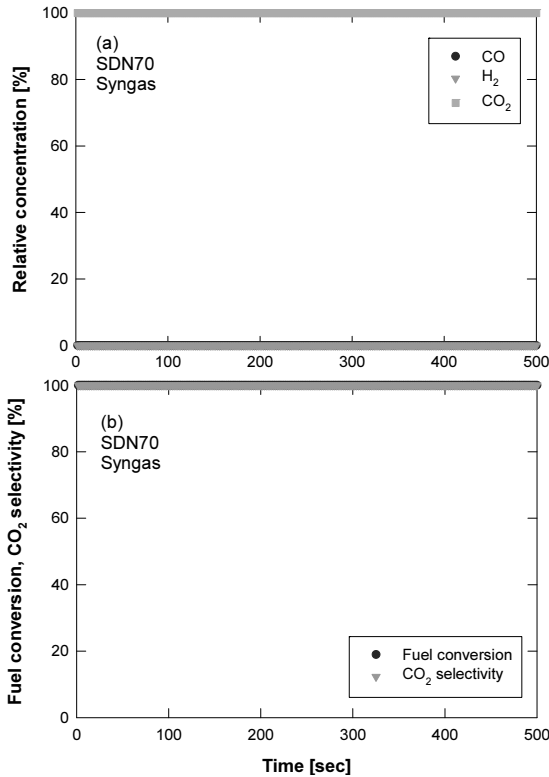


Fig. 4 Trends of relative concentration, fuel conversion and CO₂ selectivity (syngas without H₂S)

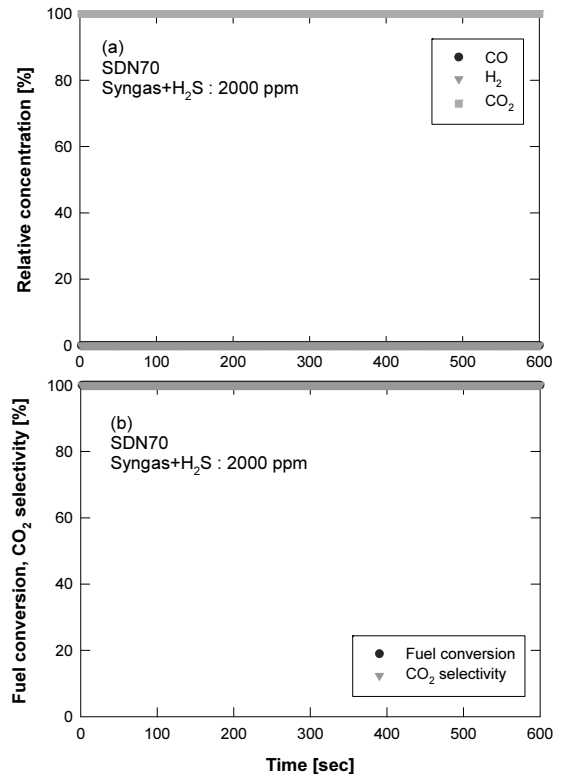


Fig. 5 Trends of relative concentration, fuel conversion and CO₂ selectivity (syngas with H₂S)

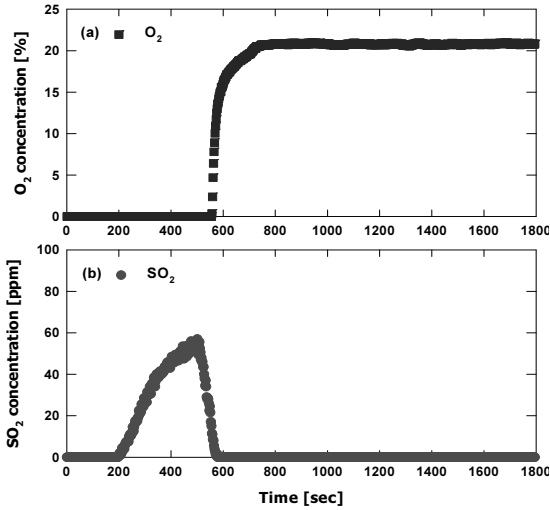


Fig. 6 Trends of O₂ and SO₂ concentration during oxidation after reduction with syngas containing H₂S

에 나타난 바와 같이 산화반응 초기에는 O₂가 검출되지 않다가 산화반응이 종료되면 O₂ 농도가 증가한 후 공기 중의 O₂ 농도(21%)와 같아지는 것으로 나타났다. 한편 SO₂의 경우, Fig. 6(b)와 같이 초기에는 배출되지 않았으며 일정시간 이후 SO₂가 발생하였다. 따라서 산화반응 과정에서 산소전달입자의 산화가 먼저 이루어지며 이후 환원반응 과정에서 흡수된 황 성분이 산화되어 SO₂가 발생하는 것으로 사료되었다.

Fig. 7에는 첫 산화반응 동안 및 산화반응 후 질소 purge 과정에서 측정된 SO₂ 및 O₂ 농도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 산화반응 동안 (공기 분위기) SO₂가 배출된 후 더 이상 배출되지 않는 경향을 나타내었다. 하지만 산소가 공급되지 않는 질소분위기의 purge 조건으로 기체를 변화시킨 경우 다시 SO₂가 배출되었으며 질소분위기에서 배출되는 SO₂ 양이 공기분위기에서 배출되는 SO₂ 양보다 많음을 알 수 있었으며, Dueso 등⁶⁾의 결과와 유사한 결과를 나타내었다. 결과적으로 질소분위기의 purge 조건에서 식(7)또는 (8)에 나타난 반응에 의해 SO₂가 배출되는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다.

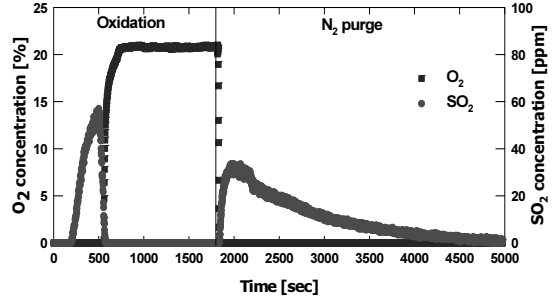


Fig. 7 Trends of O₂ and SO₂ concentration during oxidation and N₂ purge after reduction with syngas containing H₂S

Fig. 8에는 H₂S 2000 ppmv를 포함한 모사 합성가스를 사용한 경우에 환원-산화 10회 반복실험 동안 연료전화율 및 CO₂ 선택도의 변화를 나타내었다. 10회 환원-산화 반복 실험동안 환원반응 과정에서 H₂S와 SO₂는 검출되지 않아 주입된 황 성분이 모두 산소전달입자에 흡수되는 것을 알 수 있었으며 환원반응 후 질소 purge 과정에서는 H₂S와 SO₂가 검출되지 않는 반면 산화반응 및 산화반응 후 질소 purge 과정에서는 SO₂가 검출되는 경향을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 10회 동안의 환원-산화 반복실험 동안 연료전화율과 CO₂ 선택도는 모두 100%를 나타내어 10회의 환원-산화 반복실험 동안 연료전화율 및 CO₂ 선택도의 변화는 없는 것으로 나타났다. 하

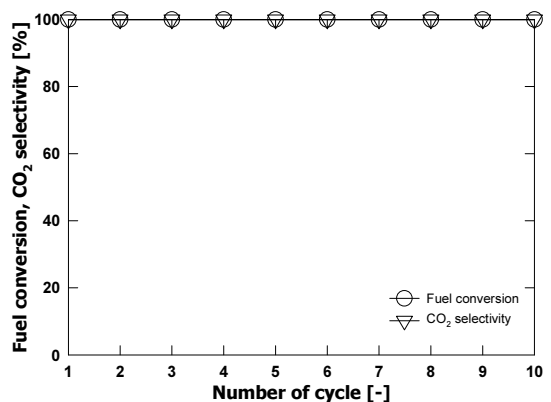


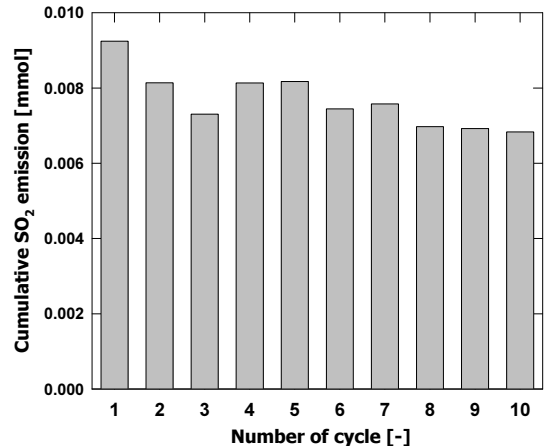
Fig. 8 Trends of fuel conversion and CO₂ selectivity during reduction reaction

Table 1 Comparison of sulfur emission during oxidation, sulfur emission during N₂ purge and sulfur accumulation

Number of cycle [-]	Sulfur emission during oxidation (air atmosphere) [%]	Sulfur emission during N ₂ purge (N ₂ atmosphere) [%]	Total sulfur emission (during oxidation +during N ₂ purge) [%]	Sulfur accumulation [%]
1	0.97	5.08	6.05	93.95
3	0.75	5.04	5.79	94.21
6	0.79	5.67	6.46	93.54
9	0.75	5.80	6.55	93.45

지만 H₂S에 의한 산소전달입자의 반응성 저하 여부를 확인하기 위해서는 환원-산화가 동시에 일어나는 조건에서 장기연속운전에 의한 추가적인 확인이 필요하다. 본 연구에서는 장기연속운전에 의해 반응성 저하 여부를 확인하는 방법 대신 환원반응 동안 흡수된 황 성분의 양과 산화 및 산화 후 질소 purge 과정에서 배출되는 황 성분의 양을 비교하여 황 성분의 축적(accumulation) 여부를 확인하는 방법을 사용하였다.

Table 1에는 환원반응 동안 주입된 황 성분의 양을 100%로 고려하였을 때 산화반응 동안 배출된 황 성분 및 질소 purge 과정에서 배출된 황 성분의 양을 비교하여 나타내었다. 그림에서는 대표적으로 1, 3, 6, 9회 반복실험 결과를 나타내었다. 환원반응 동안 배출되는 기체분석 결과 H₂S와 SO₂가 검출되지 않았으므로 주입된 황 성분(H₂S)은 모두 산소전달입자에 흡수된 것으로 고려하였으며 산화반응 및 산화반응 후 질소 purge 과정에서 검출되는 SO₂ 농도를 이용하여 배출되는 황 성분의 양을 계산하였고 주입된 황 성분의 양에서 배출된 황 성분의 양을 제외한 값을 축적되는 황 성분의 양으로 고려하였다. 표에 나타난 바와 같이 환원반응 동안 주입된 황 성분이 산화반응 또는 산화반응 후 질소 purge 과정에서 모두 배출되지 않았으며 6~7% 가량의 황 성분만이 배출되는 것으로 나타났고 이와 같은 경향은 Dueso 등⁶⁾

**Fig. 9** Cumulative SO₂ emission during oxidation versus number of cycle

의 결과와 유사하였다. 결과적으로 환원반응 동안 주입된 황 성분 중 93~94%는 배출되지 못하고 산소전달입자에 축적되는 것으로 나타났다.

실제 매체순환연소기의 경우 질소에 의한 purge 과정을 거칠 수 없으므로 Fig. 7 및 Table 1에 나타난 질소 purge 과정에서의 황 배출은 일어날 수 없으며 산화반응 과정에서 배출되는 SO₂ 양이 중요한 의미를 갖게 된다. Fig. 9에는 10회 반복실험 과정에서 산화반응 동안 배출되는 SO₂ 누적 몰수의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 반복횟수가 증가함에 따라 산화반응 과정에서 배출되는 SO₂ 양이 감소하는 경향을 나타내었으며 이와 같은 결과는 Wang 등⁵⁾의 결과와 유사하였다. 결과적으로 환원-산화 반복횟수가 증가함에 따라 산화반응 과정에서 배출되는 SO₂의 양은 감소하는 경향을 나타내며, 산소전달입자에 축적되어 있는 황 성분의 양은 증가하므로 장기연속운전을 수행할 경우 산소전달입자의 성능이 저하될 것을 예측할 수 있었다. 따라서 H₂S가 포함된 합성가스를 연료로 사용하는 경우 산소전달입자의 성능저하를 막기 위해서는 별도의 탈황 공정이 필요한 것으로 사료되었다.

4. 결 론

매체순환연소기에 적용하기 위해 개발한 산소전달입자의 반응성에 미치는 H₂S의 영향을 측정 및 고찰하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 합성가스를 연료로 사용하는 경우, H₂S를 함유하고 있는 경우와 그렇지 않은 경우 모두 연료전환율, CO₂ 선택도 100%를 얻을 수 있었다.
- 2) 환원반응 과정에서 산소전달입자에 흡수된 황 성분은 산화반응 과정에서 SO₂ 형태로 배출되었다. 산화반응 과정에서 주입된 산소는 먼저 산소전달입자의 산화에 사용되며, 이후 환원반응과정에서 흡수한 황 성분의 산화에 사용되는 것으로 나타났다. 또한 산화반응 후 질소 purge 과정에서 산화반응 과정보다 더 많은 양의 SO₂가 배출되었다.
- 3) 본 연구의 실험조건에서 10회 동안의 환원-산화 반복실험 동안 연료전환율과 CO₂ 선택도의 변화는 나타나지 않았으나 산소전달입자의 반응성 저하 여부를 확인하기 위해서는 장기연속운전에 의한 추가적인 규명이 필요하다.
- 4) 환원반응, 산화반응 및 산화 후 질소 purge 과정에 대해 황 성분의 물질수지를 검토하였다. 산화 및 산화 후 질소 purge를 통해 흡수된 황 성분을 모두 제거하는 것은 불가능하였으며 대부분의 황 성분이 산소전달입자에 축적되는 것으로 확인되었다.
- 5) 반복횟수가 증가함에 따라 산화반응에서 배출되는 황 성분의 양이 감소하는 경향을 나타내어 장기연속운전을 수행할 경우 산소전달입자의 성능이 저하될 것을 예측할 수 있었으며 H₂S가 포함된 합성가스를 연료로 사용하는 경우 별도의 탈황 공정이 필요한 것으로 사료되었다.

후 기

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(20152010201840).

References

1. H. J. Ryu, "CO₂-NO_x Free Chemical-looping Combustion Technology", KOSEN report, <http://www.kosen21.org>, 2003.
2. H. J. Ryu, S. S. Park, J. H. Moon, W. K. Choi, Y. W. Rhee, "Effects of Temperature, Pressure, and Gas Residence Time on Methane Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized bed Reactor", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 173-182.
3. H. J. Ryu, G. T. Jin, "Criteria for Selection of Metal Component in Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 42, No. 5, 2004, pp. 588-597.
4. H. Tian, T. Simonyi, J. Poston, R. Siriwardane, "Effect of Hydrogen Sulfide on Chemical Looping Combustion of Coal-Derived Synthesis Gas over Bentonite-supported Metal-Oxide Oxygen Carriers", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 48, 2009, pp. 8418-8430.
5. K. Wang, X. Tian, H. Zhao, "Sulfur Behavior in Chemical-Looping Combustion Using Copper Ore Carrier", Applied Energy, Vol. 166, 2016, pp. 84-95.
6. C. Dueso, M. T. Izquierdo, F. Garcia-Labiano, L. F. de Diego, A. Abad, "Effect of H₂S on the Behavior of an Impregnated NiO-based Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion (CLC)", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 126, 2012, pp. 186-199.
7. L. Shen, Z. Gao, J. Wu, J. Xiao, "Sulfur Behavior in Chemical Looping Combustion with NiO/Al₂O₃

- Oxygen Carrier”, *Combustion and Flame*, Vol. 137, 2010, pp. 853-863.
8. E. Ksepko, R. Siriwadane, H. Tan, T. Simonyi, M. Sciazko, “Comparative Investigation on Chemical Looping Combustion of Coal-Derived Synthesis Gas Containing H₂S over Supported NiO Oxygen Carriers”, *Energy and Fuels*, Vol. 24, 2010, pp. 4206-4214.
 9. E. Ksepko, R. Siriwadane, H. Tian, T. Simonyi, M. Sciazko, “Effect of H₂S on Chemical Looping Combustion of Coal-Derived Synthesis Gas Over Fe-Mn Oxides Supported on Sepiolite, ZrO₂ and Al₂O₃”, *Energy and Fuels*, Vol. 26, 2012, pp. 2461-2472.
 10. H. Kim, J. Park, J. I. Baek, H. J. Ryu, “Selection of Oxygen Carrier Candidates for Chemical Looping Combustion by Measurement of Oxygen Transfer Capacity and Attrition Loss”, *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 4, 2016, pp. 404-411.
 11. G. B. Han, N. K. Park, S. O. Ryu and T. J. Lee, “The Reactivity for SO₂ Reduction with CO and H₂ over Sn-Zr Based Catalysts”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 44, No. 4, 2006, pp. 356-362.
 12. H. J. Ryu, K. S. Kim, S. Y. Lee, Y. S. Park, M. H. Park, “Reduction Characteristics of Mass Produced Particle for Chemical Looping Combustor with Different Fuels”, *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 19, No. 4, 2008, pp. 348-358.