Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2016. 10), Vol. 27, No. 5, pp. 589~596
DOI: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2016.27.5.589
ISSN 1738-7264
eISSN 2288-7407

# 가압 기포유동층에서 산소전달입자들의 환원반응특성

윤주영[1] · 배달희[1] · 백점인[2] · 류호정[1†]
[1]한국에너지기술연구원, [2]한국전력공사전력연구원

# Reduction Characteristics of Oxygen Carriers in a Pressurized Bubbling Fluidized Bed

JOO-YOUNG YOON[1], DAL-HEE BAE[1], JEOM-IN BAEK[2], HO-JUNG RYU[1†]
[1]Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129, Korea
[2]Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon, 34056, Korea

**Abstract >>** Effects of pressure, temperature, gas velocity, and fuel flow rate on reduction of three oxygen carriers, SDN70, OC-1, OC-2, were measured and investigated in a pressurized bubbling fluidized bed reactor. Among three oxygen carriers OC-2 was selected as the best oxygen carrier in view of fuel conversion and $CO_2$ selectivity. However, all oxygen carriers showed good reactivity even at high pressure conditions. SDN70 particle showed maximum reactivity at 900°C and low reactivity at 950°C. However, reactivity decay of OC-1 and OC-2 particles at high temperature condition was negligible. The fuel conversion and the $CO_2$ selectivity slightly decreased as the gas velocity increased, whereas they are slightly increased as the fuel concentration increased.

**Key words :** CLC(매체순환연소), Oxygen carrier(산소전달입자), Reduction(환원), Pressurized fluidized bed(가압 유동층), $CH_4$(메탄), $CO_2$ selectivity($CO_2$ 선택도)

## 1. 서 론

온실가스를 포집하기 위한 여러 가지 기술 중에서 연소 후, 연소 전 포집기술은 $CO_2$ 포집을 위한 추가적인 설비가 필요한 반면, 연소 중 포집기술인 순산소 연소기술(oxy-combustion)은 자체에서 고농도의 $CO_2$를 원천분리할 수 있는 기술이다. 하지만 순산소 연소기술의 경우 공기 중에서 산소를 분리하기 위한 공기분리설비(ASU, Air Separation Unit)가 필요하며 공기분리설비의 설치, 운전비용이 전체 포집비용 중 가장 많은 부분을 차지한다. 이에 비해 순산소 연소기술의 하나인 매체순환연소(CLC, chemical looping combustion) 기술은 하나의 연소기를 공기반응기와 연료반응기로 분리하여 두 반응기 사이를 순환하는 산소전달입자(oxygen carrier)에 의해 산소를 전달하는 연소기술로서 기존 연소방식에 비해 $NO_x$ 저감 및 $CO_2$ 원천분리가 가능하고 순산소 연소기술과는 달리 공기분리설비(ASU, Air Separation Unit)가 필요하지 않은 장점이 있다[1].

Fig. 1에는 매체순환연소 기술의 개념을 나타내었다. 전체 공정은 공기반응기와 연료반응기로 구성되어 있으며 공기반응기에서는 산소전달입자의 산화반응이, 연료반응기에서는 산소전달입자의 환원반응이

†Corresponding author : hjryu@kier.re.kr
Received : 2016.8.5 in revised form : 2016.9.6 Accepted : 2016.10.30
Copyright ⓒ 2016 KHNES

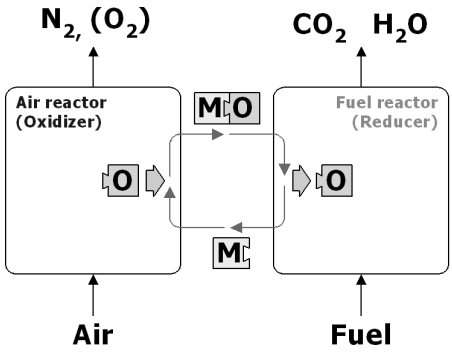


**Fig. 1** Basic concept of chemical-looping combustion

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($CH_4$, $H_2$, CO, $C_nH_{2n+2}$, 천연가스, 석탄, 바이오매스 등)와 반응하여 다시 금속입자를 형성하고 $CO_2$, $H_2O$만을 발생시킨다. 연료반응기에서 환원된 금속입자는 공기반응기로 재순환되어 위의 과정을 반복한다[2].

산화반응:

$$2M_xO_{y-1} + O_2 \rightarrow 2M_xO_y \quad (1)$$

환원반응:

$$(2n+m)M_xO_y + C_nH_{2m} \rightarrow (2n+m)M_xO_{y-1} + mH_2O + nCO_2 \quad (2)$$

이와 같이 분리된 반응기로 산화-환원 반응을 수행할 경우 저 NOx 연소가 가능하고, 고농도의 $CO_2$를 공정 내에서 원천적으로 분리할 수 있다[3].

매체순환식 연소기에서 산소전달입자는 두 반응기를 순환하면서 산소를 전달하는 산소전달매체 역할과 함께 공기반응기에서 얻은 열을 연료반응기로 전달하는 열전달매체의 역할도 함께 하고 있어 전체 시스템을 제어하는 가장 중요한 인자라고 할 수 있다. 이러한 산소전달입자의 성능을 해석 및 비교하기 위한 가장 간단한 방법으로 열중량분석기를 이용하여 산소전달입자와 연료와의 반응에 의한 무게감소량을 측정하는 방법이 널리 사용되고 있으며, 최대 무게감소량 및 무게감소속도를 이용하여 산소전달량 및 산소전달속도를 측정할 수 있다.

최근에 Kim 등[4]은 매체순환연소에 적용하기 위해 개발한 일곱 가지 산소전달입자 중 적절한 후보군을 선정하기 위해 열중량분석기에서 네 종류의 환원반응기체를 이용하여 산소전달량을 측정 및 해석하였으며 입자의 마모손실율을 비교하기 위해 ASTM D5757-95 방법에 의해 마모손실율을 측정하였고 결과를 종합적으로 비교하여 SDN70, OC-1, OC-2 입자를 후보군으로 선정한 바 있다. 하지만 열중량분석기에 의한 측정 방법은 고체입자의 전화율을 측정하는 방법이며, 환원반응 동안 연료전화율(fuel conversion), $CO_2$ 선택도($CO_2$ selectivity) 및 $CH_4$, CO, $H_2$ 배출농도 등에 대해서는 고려할 수 없는 한계가 있다[5].

이와 같은 한계를 극복하기 위해 Ryu 등[6]은 기포유동층에서 환원반응 동안 배출되는 기체의 농도분석을 통해 각 산소전달입자들의 연료전화율과 $CO_2$ 선택도를 비교하였으며 Kim 등[4]의 결과와 유사하게 SDN70, OC-1, OC-2 입자를 우수한 산소전달입자로 선정한 바 있다.

한편, 매체순환연소 기술의 발전효율 향상과 원천분리된 $CO_2$의 압축비용 저감, 컴팩트 시스템의 구현을 위해 가압 매체순환연소기술에 대한 연구개발이 진행되고 있다. 천연가스연소복합발전에 상압 매체순환연소기를 적용할 경우 스팀터빈을 구동하여 얻을 수 있는 발전효율은 40~42%인 반면 고압 조건에서 운전되는 매체순환연소기를 적용할 경우 스팀터빈과 가스터빈을 함께 구동할 수 있어 52~53%의 발전효율을 얻을 수 있는 것으로 보고된 바 있다[7].

가압 매체순환연소기의 개발을 위해서는 산소전달입자의 반응성을 상압뿐만 아니라 가압 조건에서도 확인하는 과정이 필요하며 산소전달입자의 반응성에 미치는 운전변수들의 영향에 대한 해석이 필수적이다. 본 연구에서는 기존 연구의 후속 연구로서 기존 연구에서 선정된 SDN70, OC-1, OC-2 입자에 대해 가압 기포유동층 반응기에서 환원반응기체로 천연가스의 주성분인 메탄을 사용하여 압력, 온도, 기체유속, 연료기체의 유량을 변화시키면서 환원반응 과정에서 배출되는 기체의 농도를 분석하였고, 이를 통해 환원반응 동안의 연료전화율, $CO_2$ 선택도, $CH_4$, CO, $H_2$ 배출농도를 측정 및 비교하였으며 세 종류의 산소전달입자들 중 가압 조건에서 우수한 산소전달입자를 선정하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 산소전달입자

본 연구에서는 기존 연구[4,6]에서 우수한 산소전달입자 후보군으로 선정된 세 종류의 산소전달입자(SDN70, OC-1, OC-2)를 사용하였다. Fig. 2 및 Table 1에는 본 연구에 사용된 산소전달입자의 사진 및 특성을 나타내었다. 세 종류의 산소전달입자 모두 한전전력연구원에서 분무건조법[8,9]에 의해 제조되었으며 구형을 나타내었다. SDN70, OC-1, OC-2 입자 모두 NiO가 주성분이다. 각 입자의 원료물질, 벌크밀도 및 입자크기를 Table 1에 함께 나타내었다.

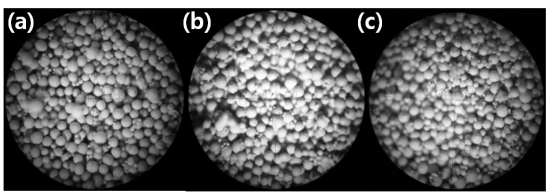


**Fig. 2** Photos of oxygen carrier particles, (a) SDN70, (b) OC-1, (c) OC-2

**Table 1** Summary of oxygen carrier properties

| Particle name | Raw materials | | Bulk density [kg/m$^3$] | Particle size [μm] |
|---|---|---|---|---|
| | Metal oxide [wt.%] | Support /Promoter [wt.%] | | |
| SDN70 | NiO [70%] | Alumina/ Magnesia | 2284 | 25~150 |
| OC-1 | NiO [70%] | Mainly alumina | 1983 | 106~212 |
| OC-2 | NiO [70%] | Alumina/ Magnesia | 2312 | 106~212 |

### 2.2 실험장치

주 반응기는 기포유동층 형태이며 내경 0.025 m, 총 높이 0.312 m의 SUS310S로 제작하였다. 유동화기체는 가스미터로 보정된 질량유량계를 통해 반응기 하부에서 0.005 m 높이에 삽입된 기체분사관(sparger)을 통해 주입하였으며 기체분사관에는 0.5 mm의 구멍이 4개 뚫려있다. 유동층 내부 온도는 반응기 상부로부터 열전대(K-type)를 삽입하여 반응기 바닥으로부터 높이 0.05, 0.10 m의 두 지점에서 측정하였다. 온도제어는 반응기 내부 2곳과 히터 외부온도 중 선택하여 운전할 수 있다. 반응기 상부에 설치된 압력탭에 압력변환기를 연결하여 유동층 내부의 압력을 측정하였으며 역압조정기(back pressure regulator)를 이용하여 압력을 제어하였다. 반응기 내부에서 산소전달입자와의 반응을 마친 기체는 응축기(condenser)와 필터, 역압조정기를 거친 후 일부는 기체분석기로 유입되고 여분의 기체는 대기로 배출되도록 하였다. 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 온라인 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advaned Optima)를 사용하였으며 CO, $CO_2$, $H_2$, $CH_4$, $O_2$의 농도를 실시간으로 측정 및 기록하였다. 반응기의 온도, 기체 유량, 압력 및 기체 분석기에서 분석되는 각 기체성분의 농도 값은 PLC를 거쳐 실시간으로 PC에 저장되었다. Fig. 3에는 본 연구에서 사용된 가압 기포유동층 반응기의 개략도를 나타내었다.

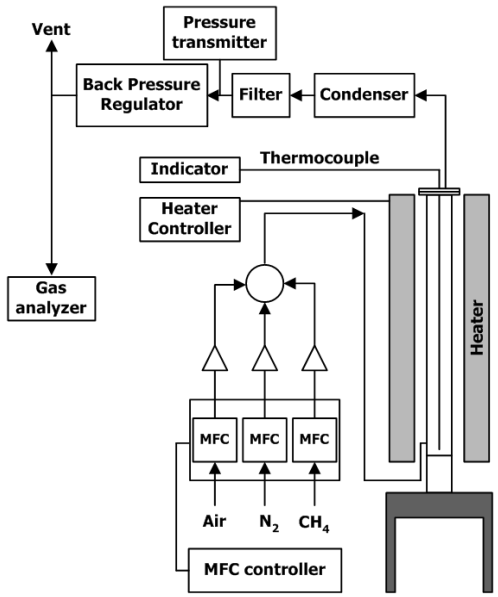


**Fig. 3** Schematic of a pressurized bubbling fluidized bed reactor

**Table 2** Summary of experimental conditions

| Notation | Pressure [bar-abs] | Temperature [°C] | Gas velocity [m/s] | $CH_4$ flow rate [Nl/min] |
|---|---|---|---|---|
| Case A | **3**<br>**4**<br>**5**<br>**6** | 900 | 0.058 | 0.2 |
| Case B | 6 | **800**<br>**850**<br>**900**<br>**950** | 0.058 | 0.2 |
| Case C | 6 | 900 | **0.039**<br>**0.044**<br>**0.049**<br>**0.054** | 0.2 |
| Case D | 6 | 900 | 0.058 | **0.3**<br>**0.4**<br>**0.5**<br>**0.6** |

## 2.3 실험조건 및 방법

환원반응기체로는 메탄($CH_4$)을 사용하였으며 산화반응기체로는 공기(air)를 사용하였다. 먼저 상압 조건의 기포유동층 반응기에 고체층 높이 0.2 m에 해당하는 산소전달입자를 장입한 후 공기를 흘려주면서 온도를 상승시켰다. 온도가 원하는 온도 부근에 도달하면 반응기 내부 압력을 상승시키기 위해 공기 유량을 증가시키면서 압력계에 지시되는 압력이 원하는 압력이 되도록 역압조정기를 조절하였다. 유속, 온도, 압력이 원하는 조건에 도달하면 유동화기체를 공기에서 질소로 교체하여 반응기 내부 기체가 교환되도록 하였으며 기체분석기에서 모든 기체의 농도가 0이 되는 것을 확인하는 방법을 통해 기체교환이 완료되었음을 확인하였다. 기체교환이 끝나면 질소 기체의 유량을 감소시키면서 $CH_4$의 유량을 증가시켜 산소전달입자와 $CH_4$의 환원반응이 시작되도록 하였다. 각 실험조건에서 환원반응은 약 5분 이상 수행하였으며 환원반응이 종료되면 $CH_4$를 질소로 교체한 후 반응기 온도와 압력을 낮추어 실험을 종료하였다. 본 연구에서는 매 실험 조건마다 새로운 산소전달입자를 장입하여 사용하였다. Table 2에는 본 연구의 실험변수 및 실험조건을 요약하여 나타내었으며, 주어진 조건에서 실험변수를 굵은 글씨로 표시하였다. 표에 표시된 바와 같이 900°C 조건에서 압력을 3~6 bar로 변화시켰으며(Case A), 6 bar 조건에서 온도를 800~950°C로 변화시키면서(Case B) 산소전달입자의 반응성에 미치는 압력과 온도의 영향을 각각 측정 및 해석하였다. 또한 6 bar, 900°C 조건에서 기체유속을 0.039~0.054 m/s로 변화시켰으며(Case C), 6 bar, 900°C 조건에서 $CH_4$의 유량을 0.3~0.6 Nl/min으로 변화시키는 실험(Case D)도 수행하였다. 표에 나타난 조건 중 Case A, B, C의 경우에는 압력, 온도, 기체유속이 변화할 때 $CH_4$의 유량은 변화시키지 않고 질소의 유량을 변경하는 방법을 사용하여 기체유속 조건을 만족하도록 하였으며, Case D의 경우에는 $CH_4$ 유량이 변함에 따라 질소의 유량을 함께 변경하여 기체유속이 동일하게 유지되도록 하였다.

### 2.4 연료전화율 및 $CO_2$ 선택도

산소전달입자의 환원 반응성을 비교하기 위해 연료전화율(fuel conversion)과 $CO_2$ 선택도($CO_2$ selectivity)를 측정 및 해석하였다. 연료전화율은 주입된 연료기체 중 반응한 연료의 몰수를 의미하며 식 (3)과 같이 계산하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험조건에서 주입되는 기체의 농도를 이용하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중 $CO_2$와 CO의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전화율을 통해 반응기에 주입된 연료기체가 산소전달입자와 어느 정도 반응하였는지를 확인 할 수 있다[2,5].

$CO_2$ 선택도는 전체 주입된 연료기체 중에서 $CO_2$의 형태로 배출되는 기체의 분율을 의미하며 식(4)와 같이 계산하였으며 $CO_2$ 선택도가 높을수록 $CO_2$의 원천분리가 용이함을 의미한다[2,5].

$$\text{Fuel conversion} = \frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100 \quad (3)$$

$$CO_2 \text{ selectivity} = \frac{CO_2 \text{ in output gas}}{\text{Total carbon in output gas}} \times 100 \quad (4)$$

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 4에는 대표적으로 산소전달입자로 OC-2 입자를 사용하고 6 bar, 850°C, 유속 0.058 m/s 조건에서 $CH_4$ 0.2 Nl/min을 주입할 때 시간에 따라 측정된 반응기 내부온도, 압력 및 온라인 기체분석기에서 측정된 CO, $CH_4$, $H_2$, $CO_2$의 농도변화를 나타내었다. Fig. 4(a)와 (b)에 나타난 바와 같이 환원반응 실험 동안 온도와 압력은 거의 일정하게 유지되었다. 또한 Fig. 4(c)에 나타난 바와 같이 연료기체($CH_4$)가 주입된 후부터 산소전달입자와 반응하여 $CO_2$가 배출되기 시작하였으며 1 몰의 $CH_4$가 산소전달입자와 반응하면 1몰의 $CO_2$를 배출하므로 배출되는 $CO_2$ 농도는 주입되는 $CH_4$의 농도와 유사한 값까지 증가한 후 일정한

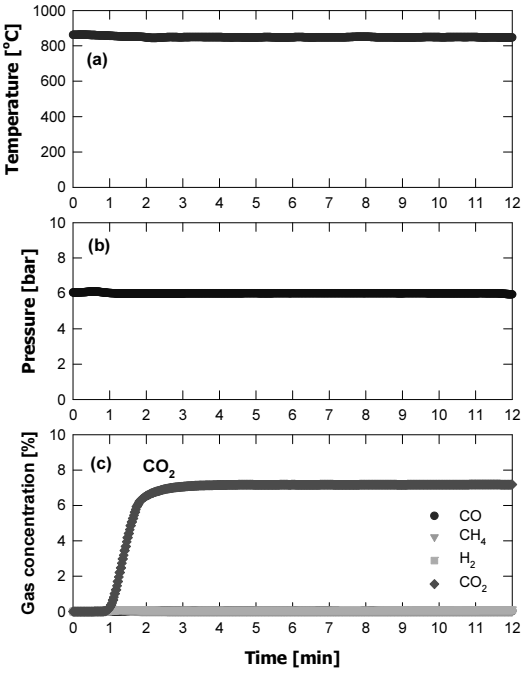


**Fig. 4** Trends of temperature, pressure and gas concentrations during reduction of OC-2 particle at 6 bar, 850°C, 0.058 m/s

값을 유지하였다. 환원반응 동안 $CH_4$, CO, $H_2$는 매우 낮은 값을 나타내었다. 본 연구에서 환원반응 동안의 연료전화율 및 $CO_2$ 선택도를 계산하기 위한 데이터는 Fig. 4(c)에 나타난 바와 같이 전체 환원반응 기간 중 $CO_2$ 농도가 증가한 후 일정하게 유지되는 동안의 데이터를 사용하였다.

Fig. 5에는 Table 2의 Case A에 해당하는 실험조건에서 세 종류의 산소전달입자에 대해 압력변화에 따라 측정된 연료전화율 및 $CO_2$ 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 세 가지 산소전달입자 모두 고압조건에서도 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 높게 나타났으며 압력 증가에 따른 변화는 크게 나타나지 않았다. 한편, 세 가지 산소전달입자 중 OC-2 입자의 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 다른 입자들에 비해 높게 나타났으며 OC-1, SDN70 입자 순으로 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6에는 Table 2의 Case B에 해당하는 실험조건에서 세 종류의 산소전달입자에 대해 온도변화에

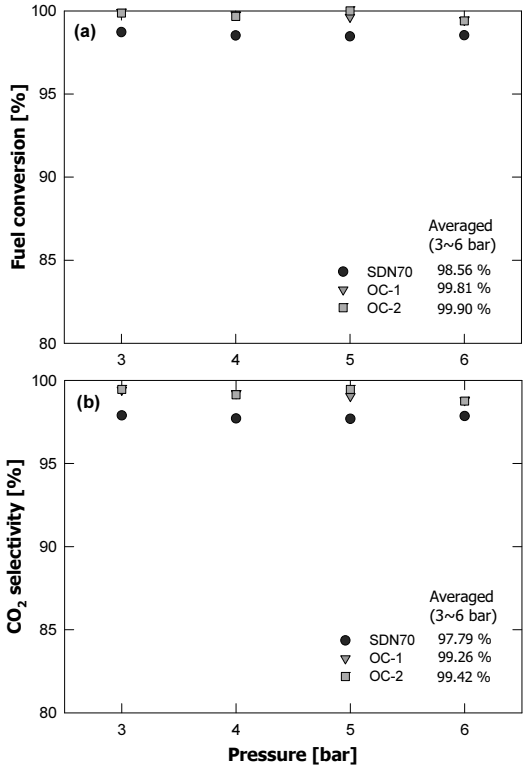


**Fig. 5** Fuel conversion and $CO_2$ selectivity versus pressure at 900°C, 0.058 m/s

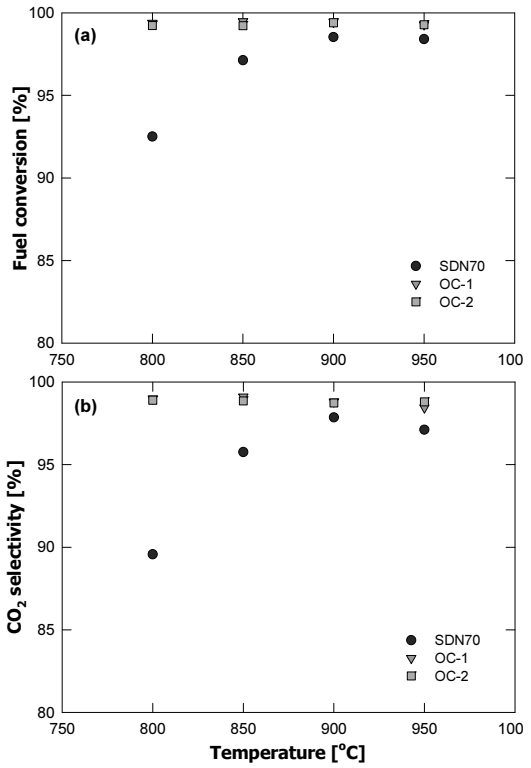


**Fig. 6** Fuel conversion and $CO_2$ selectivity versus temperature at 6 bar, 0.058 m/s

따라 측정된 연료전화율 및 $CO_2$ 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 SDN70 입자의 경우 900°C까지는 온도가 증가함에 따라 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 증가하였으나 950°C에서는 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 OC-1 입자와 OC-2입자의 경우 온도가 증가함에 따라 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 다소 감소하였으나 감소량은 크지 않았다. 이와 같이 고온조건에서 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 감소하는 원인은 Park 등[10]의 보고에 나타난 바와 같이 NiO 계열의 산소전달입자를 사용하였을 경우 900~1000°C의 온도범위에서 반응온도가 증가할수록 평형 CO 농도가 증가하기 때문으로 사료되었다. 즉, 온도가 증가함에 따라 평형상태에서 CO의 농도가 증가하므로 미반응 CO의 배출량이 증가하여 연료전화율이 감소하고, 배출기체 중 $CO_2$의 함량을 나타내는 $CO_2$ 선택도가 감소하는 것으로 해석할 수 있다[11].

Fig. 7에는 Table 2의 Case C에 해당하는 실험조건에서 SDN70 입자에 대해 기체유속 변화에 따라 측정된 연료전화율 및 $CO_2$ 선택도의 변화를 나타내었다. 기체유속이 증가함에 따라 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 다소 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 기체유속이 증가함에 따라 연료기체의 반응기 내 체류시간이 감소하므로 산소전달입자와 연료기체의 접촉시간이 짧아지기 때문으로 사료되었다.

Fig. 8에는 Table 2의 Case D에 해당하는 실험조건에서 SDN70 입자에 대해 전체 유동화기체 유량은 동일한 조건에서 $CH_4$의 유량을 변화시키면서 측정된 연료전화율 및 $CO_2$ 선택도의 변화를 나타내었다. $CH_4$의 유량이 증가함에 따라 연료전화율과 $CO_2$ 선

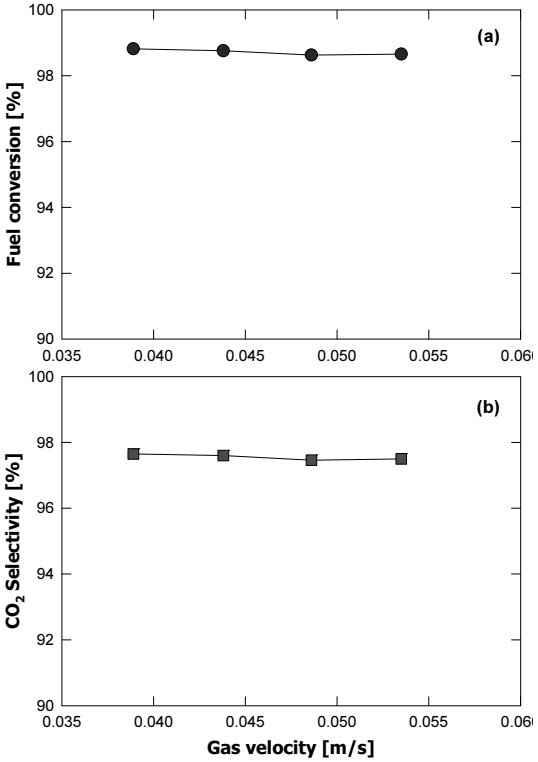


**Fig. 7** Fuel conversion and $CO_2$ selectivity versus gas velocity for SDN70 particle at 6 bar, 900°C

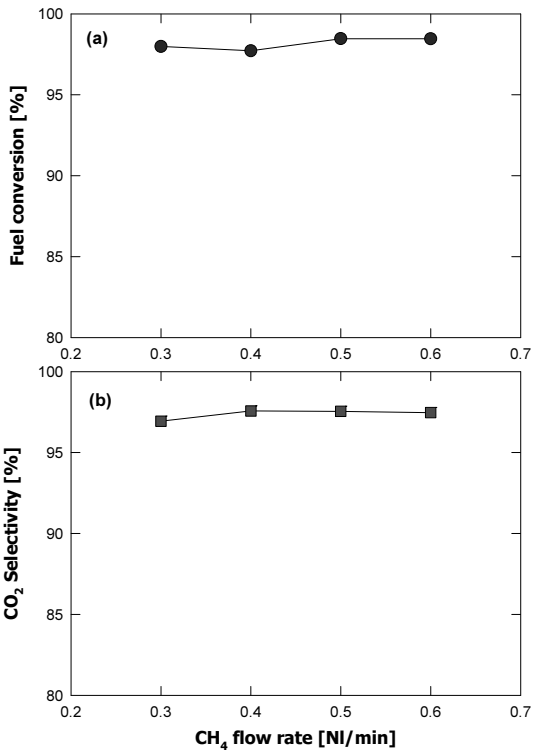


**Fig. 8** Fuel conversion and $CO_2$ selectivity versus $CH_4$ flow rate for SDN70 particle at 6 bar, 900°C

택도가 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 기체의 총 유량이 동일한 조건에서 $CH_4$의 유량이 증가함에 따라 $CH_4$ 농도가 증가하므로 반응물의 농도 증가에 의해 평형 이동이 생기기 때문으로 사료되었다.

## 4. 결 론

가압 매체순환연소기에 적용하기 위한 산소전달입자를 선정하고 산소전달입자의 반응성에 미치는 조업변수들의 영향을 측정 및 해석하기 위해 세 종류의 산소전달입자에 대해 가압 기포유동층 반응기에서 환원반응기체로 천연가스의 주성분인 메탄을 사용하여 압력, 온도, 기체유속, 연료기체의 유량을 변화시키면서 환원반응 과정에서 배출되는 기체의 농도를 분석하였고, 이를 통해 환원반응 동안의 연료전화율, $CO_2$ 선택도를 해석하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) SDN70, OC-1, OC-2 입자 모두 고압조건에서도 높은 연료전화율과 $CO_2$ 선택도를 나타내었으며 압력 변화에 따른 반응성의 변화는 크게 나타나지 않았다. 세 가지 산소전달입자 중에서 OC-2 입자가 가장 우수한 반응성을 나타내었으며 OC-1, SDN70 순으로 반응성이 감소하는 경향을 나타내었다.
2) 800~950°C의 온도범위에서 SDN70 입자의 경우 900°C까지는 온도가 증가함에 따라 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 증가하였으나 950°C에서는 감소하는 경향을 나타내었으며 OC-1, OC-2 입자의 경우 SDN70 입자에 비해 온도변화에 따른 반응성 변화가 크지 않았다.
3) 기체유속이 증가함에 따라 연료전화율과 $CO_2$ 선

택도가 다소 감소하는 경향을 나타내었으며 $CH_4$의 유량이 증가함에 따라 반응기체의 농도증가에 의해 연료전화율과 $CO_2$ 선택도가 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

4) 본 연구를 통해 OC-2 입자를 최적 산소전달입자로 선정할 수 있었으며 고압조건에서 산소전달입자의 반응성을 확인할 수 있었다. 한편 고온 조건(900℃ 이상)에서 산소전달입자의 반응성 저하를 최소화하기 위한 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

## 후 기

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

## References

1. H. J. Ryu, "$CO_2$-NOx 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. Kim, D. H. Lee,, 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, accepted, 2016.
5. H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, M. H. Park, "Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor in a Batch Type Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 151-160.
6. H. J. Ryu, Y. C. Park, S. Y. Lee, S. H. Jo, D. Shun, J. I. Baek, "$CH_4$ Combustion Characteristics of Oxygen Carriers in a Bubbling Fluidized Bed", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 5, 2016, pp. 581-588.
7. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan and L. F. de Diego, "Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming Technology", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 38, 2012, pp. 215-282.
8. J. I. Baek, S. R. Yang, T. H. Eom, J. B. Lee and C. K. Ryu, "Effect of MgO addition on the physical properties and reactivity of the spray dried oxygen carriers prepared with a high content of NiO and $Al_2O_3$", Fuel, Vol. 144, 2015, pp. 317-326.
9. J. I. Baek, C. K. Ryu, J. H. Lee, T. H. Eom, J. B. Lee, H. J. Ryu, J. Ryu, J. Yi, "The effects of using structurally less-stable raw materials for the support of a spray-dried oxygen carrier with high NiO content", Fuel, Vol. 102, 2012, pp. 106-114.
10. S. S. Park, D. H. Lee, W. K. Choi, H. J. Ryu, Y. W. Rhee, "Syngas Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 1, 2012, pp. 83-92.
11. H, J. Ryu, S. S. Park, D. H. Lee, W. K. Choi, Y. W. Rhee, "Method for Improvement of Reduction Reactivity at High Temperature in a Chemical-Looping Combustor". Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 5, 2012, pp. 843-849.