

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 4월 5일 (05.04.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/043904 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 23/80 (2006.01) C01B 3/48 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C01B 3/58 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/006680
- (22) 국제출원일: 2010년 9월 30일 (30.09.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0094739 2010년 9월 29일 (29.09.2010) KR
10-2010-0094731 2010년 9월 29일 (29.09.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국전력공사 (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) [KR/KR]; 서울특별시 강남구 삼성동 167번지, 135-791 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이중범 (LEE, Joong Beom) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 대우 푸르지오 208 동 203 호, 305-760 Daejeon (KR). 류청걸 (RYU, Chong Kul) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102 동 306 호, 305-728 Daejeon (KR). 백점인 (BAEK, Jeom In) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 문지동 한전전력연구원 녹색성장연구소, 305-760 Daejeon (KR). 엄태형 (EOM, Tae Hyoung) [KR/KR];

대전광역시 유성구 문지동 한전전력연구원 녹색성장연구소, 305-760 Daejeon (KR). 류정호 (RYU, Jeong Ho) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 문지동 한전전력연구원 녹색성장연구소, 305-760 Daejeon (KR). 최동혁 (CHOI, Dong Hyeok) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 문지동 한전전력연구원 녹색성장연구소, 305-760 Daejeon (KR).

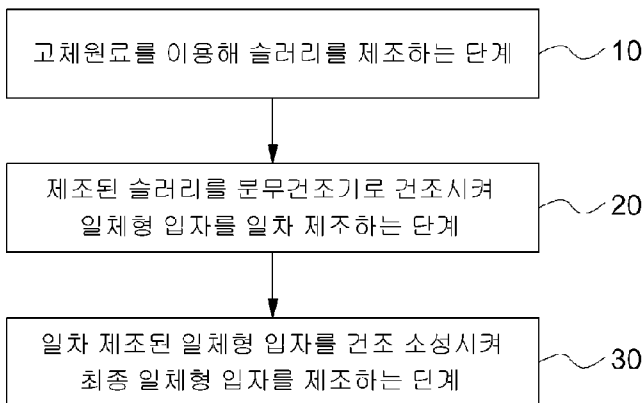
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 5층, 135-080 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HYBRID PARTICLE FOR FLUIDIZED BED SORPTION-ENHANCED WATER GAS SHIFT REACTION PROCESS AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 유동층 촉진수성가스전환반응 공정용 하이브리드 입자 및 그 제조 방법

[Fig. 1]



- 10 ... Step for preparing slurry using solid raw material
- 20 ... Step for preparing primary integrated particle by drying the prepared slurry using spray dryer
- 30 ... Step for preparing final integrated particle by dry-baking the prepared primary integrated particle

(57) Abstract: The present invention relates to an active ingredient for water gas shift reaction catalyst; and a hybrid particle composition having active ingredient for absorbing carbon dioxide and hybrid particle thereof. The hybrid particle of the present invention has excellent physical characteristics such as packing density and abrasion resistance, CO shift rate, CO₂ absorption capability, and regeneration performance, thereby enabling effective capturing and isolation of carbon dioxide. Also, the present invention enables easy mass production through the application of spray technology, and can be used as low-cost pre-combustion CO₂ recovery technology for integrated coal gasification combined cycle generation, fuel cell, coal liquefaction, and compound manufacturing process due to the high yield and low cost generation thereof.

(57) 요약서: 본 발명은 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분; 및 이산화탄소 흡수용 활성성분을 포함하는 하이브리드 입자 조성물 및 하이브리드 입자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 하이브리드 입자는 충전밀도 및 내마모도 등의 물리적 특성, CO 전환율, CO₂ 흡수능력 및 재생능력이 우수하여 이산화탄소를 효과적으로 포집, 분리할 수 있다. 또한, 분무기술을 적용함으로써 대량생산이 용이하고, 생산수율이 높아 비용발생이 적기 때문에 석탄가스화

복합발전, 연료전지, 석탄액화 공정, 화합물 생산공정 등에 저비용 연소전 CO₂ 회수기술로 사용할 수 있다.

WO 2012/043904 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

명세서

발명의 명칭: 유동층 촉진수성가스전환반응 공정용 하이브리드 입자 및 그 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분; 및 이산화탄소 흡수용 활성성분을 포함하는 하이브리드 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 지구온난화로 인한 기후변화의 발생에 따라 상기 기후변화에 대한 대응이 국제 및 국내의 최우선 의제로 부상하고 있다. 세계 각국은 기술개발을 통해 자국의 온실가스를 감축하는 방안을 확보하여 신 성장 동력 창출 및 세계시장 선점의 노력을 지속하고 있다. IEA(2006) 보고서에서는, 2050년 전세계 에너지 소비의 70% 이상이 화석연료이며, 향후 석유의 고갈에 따라 석탄의 비중이 지속적으로 증가할 것으로 예상하고 있다.

[4] 화석연료의 사용을 지속하면서 경제성장을 견인할 수 있는 대안으로는, 화석연료의 사용 시 발생하는 CO₂를 포집하여 저장하는 기술(CCS; Carbon Capture and Storage)이 있다. 2006년 IEA에서 발표한 대기 중 CO₂를 줄이기 위한 시나리오에 따르면, 상기 CCS 기술은 산업과 발전 부문에서 이산화탄소를 20% 이상 줄일 수 있는 기술로 평가하고 있으며, 현재 전세계적으로 CCS 기술개발이 추진되고 있다.

[5] 상기 CCS 기술에는 연소 전, 연소 중 및 연소 후 기술이 있으며, 이들 중 연소 전 CO₂ 포집 기술은 다양한 화석연료를 부분산화(가스화)시켜 수소 및 일산화탄소가 주성분인 합성가스를 제조하고, 수성가스전환반응을 통해 수소 및 이산화탄소로 전환한 후 상기 수소 및 이산화탄소를 분리하는 기술이다. 상기 기술은 합성가스를 다양한 응용분야(연료전지 기술, 석탄 액화 기술, 화학물 제조 등)에 이용하기 전에 이산화탄소를 포집하는 기술이다. 연소 전 이산화탄소 포집 기술은 석탄, 바이오 매스 및 유기 폐기물 등을 원료로 이용할 수 있어 석유고갈 및 고유가에 대비할 수 있으며, 생성물인 합성가스는 발전, 연료전지, 합성원료 생산 등 다양하게 활용할 수 있다. 또한, 고온, 고압에서 CO₂를 회수할 수 있어 기술 적용에 따른 효율저감을 줄일 수 있고, 압축비용을 낮출 수 있어 CO₂ 포집비용의 저감 잠재성이 큰 기술이다.

[6] 상기 연소 전 CO₂ 포집 기술에는 PSA 공정 및 Selexol, Rectisol과 같은 습식 물리흡수제를 이용하는 기술 및 막분리 기술이 있다. PSA 공정 및 Selexol, Rectisol 등의 물리흡수제를 이용하는 기술은, 낮은 온도에서 운전되기 때문에 열효율이 낮고 높은 재생에너지가 필요하여 에너지 소비가 높다는 문제점이 있다. 특히 기존 상용 습식공정은 2단 수성가스전환(WGS), 열교환, 저온 CO₂

흡수 등 최소 4단 이상의 공정 구성이 필요하고, 회수된 CO₂의 압력이 낮아 저장 등을 위해 2단 이상의 압축이 필요하다. 또한, CO₂가 제거된 연료가스의 온도가 낮아 가스터빈 전단에서 재 가열에 따른 비용 및 효율 손실이 크다.

- [7] 막분리 기술의 경우 고압에서 운전이 가능하여 에너지 효율이 높으나, 처리용량이 작아 대규모 산업공정에 적용하기엔 한계가 있다.
- [8] 가스화기에서 생성된 합성가스의 고온 고압 조건을 유지하면서 효과적으로 CO₂를 포집, 분리할 수 있는 기술로 촉진수성가스전환(SEWGS; Sorption Enhanced Water Gas Shift) 공정이 있다. 상기 기술은 수성가스전환(WGS) 반응과 동시공정으로 CO 전환율 향상을 촉진시킬 수 있으며, 재생 시 고농도의 CO₂만을 분리할 수 있어 무공해 청정에너지 사용을 목표로 하는 연소 전 CO₂ 포집 기술로 적용 가능하다.
- [9] 천연가스의 개질 후 CO₂를 회수하는 고정층 SEWGS 공정 개발이 유럽에서 진행되고 있으나, 최고 7단계의 공정으로 구성되어 있어 운전이 복잡하며, 연속 운전이 용이치 않아 IGCC와 같은 대규모 산업공정의 연소 전 이산화탄소 회수처리에는 한계가 있다.
- [10] 이에 비해 유동층 SEWGS 공정은 전환/흡수-재생 과정의 One-loop 공정이 가능하며, 대용량 CO₂ 회수처리에 적합하다.
- [11] 상기 유동층 촉진수성가스전환 기술은 유동층 반응기로 구성된 2개의 반응기 사이를 흡수제와 촉매가 연속적으로 순환하며, 첫 번째 반응기에서는 일산화탄소 전환반응과 동시에 이산화탄소 포집반응이 진행되어 고농도의 수소를 생산하고, 두 번째 반응기에서는 이산화탄소를 포집한 흡수제가 수증기와 추가의 열원에 의해 재생되어 고농도의 이산화탄소를 분리할 수 있다. 촉매와 흡수제는 두 반응기를 연속, 반복적으로 순환하므로 연속공정이 가능하여 석탄가스화 복합발전 등 대규모 산업공정에 적용하기 용이하다. 이 기술은 고체입자를 사용하므로 폐수가 거의 발생하지 않고, 부식문제가 적으며, 저가의 다양한 소재 사용이 가능하다. 또한, 흡수제는 재생하여 반복 사용 가능하므로 미래 저비용 이산화탄소 회수 및 수소생산 기술로도 활용 잠재성이 큰 기술이다.
- [12] 이러한 촉진수성가스전환 기술과 관련된 종래의 특허로, JP 378231에는 고정층 다단반응기에 사용할 목적으로 리튬 실리케이트와 산화철-산화크롬의 복합산화물을 포함하는 촉매를 제시하고 있으며 제법은 담지 등의 방법을 사용하고 있다. US 6692545 및 US 7354562는 탄산 칼륨, 마그네슘, 망간산화물, 란탄 산화물, 점토로 구성된 흡수제 및 고온 전환촉매인 철-크롬산화물 촉매를 제안하고 있으나, 상기 특허에서는 담지 등의 방법을 제안 한다. US 7083658은 촉매에 대한 언급 없이 고온에서 사용 가능한 칼슘산화물 흡수제를 제안하고 있으며, JP 2000-262837 및 JP 2005-041749에서는 다양한 리튬화합물 형태의 흡수제와 철-크롬 복합산화물 촉매를 제시하고 있다.
- [13] 이러한 촉진수성가스전환 기술과 관련된 최근 기술 논문으로는

ChemSusChem., 2008, 1. 643-650, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34, 2972-2978, Journal of New Materials for Electrochemicals Systems, 2009, 11, 131-136, Journal of Hydrogen Energy, 2007, 1, 170-179, Journal of Power Sources, 2008, 176, 312-319 등이 있다. 상기 논문에서는 촉매는 상업용 (Sud-chemie) 저온 또는 고온 전환촉매를 그대로 사용하고, 마그네슘과 알루미늄 조합의 hydrotalcite에 첨가제를 첨가한 흡수제를 사용하여, 다단 공정으로 구성된 SEWGS 공정을 최적화하는 연구를 수행하고 있다.

- [14] 상기의 특허 및 논문들은 주로 고정층용 상업촉매를 그대로 사용하거나 고정층에 사용가능한 제법을 이용하는 기술들을 제안하고 있으며, 흡수제의 경우 다양한 활성물질, 지지체, 첨가제들의 조합을 제안하고, 물리적 혼합에 의한 제조, 담지방법에 의한 제조 등 제조방법이 본 발명에서 제안하는 것과 상이하다. 또한 유동층 공정에 적당한 촉매 및 흡수제를 대량으로 제조하기에 적당하지 않으며, 촉매 및 흡수제가 유동층 공정으로 구성된 두 반응기 사이를 연속적으로 순환하면서 이산화탄소를 회수하는 공정에 적용하기에 부적당하다.
- [15] 특히, 유동층 공정에 사용할 수 있는 촉매기능과 흡수제의 기능이 통합된 하나의 입자에 대한 선행 특허 또는 연구는 아직 보고되지 않고 있다.

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 발명은 합성가스 중에 포함된 이산화탄소를 촉진수성가스전환반응 공정을 이용하여 효과적으로 포집, 분리하는데 사용할 수 있는 촉매의 기능과 흡수제의 기능이 통합된 하이브리드 입자에 관한 것이다. 하이브리드 입자는 유동층 공정의 요구 조건(입자크기, 입자분포, 강도 및 충전 밀도)을 만족할 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명에 따른 하이브리드 입자는 석탄가스화 복합발전, 연료전지, 석탄액화기술 및 수소와 같은 화합물의 합성 등에 활용할 수 있다.

[19]

과제 해결 수단

- [20] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분; 및
- [21] 이산화탄소 흡수용 활성성분을 포함하는 하이브리드 입자 조성물을 제공한다.
- [22]
- [23] 본 발명은 상기 과제를 해결하기위한 다른 수단으로서, 상기 하이브리드 입자 조성물을 함유하는 고체원료 및 용매를 포함하는 슬러리 조성물을 제공한다.
- [24]
- [25] 본 발명은 상기 과제를 해결하기위한 다른 수단으로서, (A) 전술한 슬러리 조성물을 건조시켜 고체 입자로 제조하는 단계; 및
- [26] (B) 상기 제조된 고체 입자를 건조 소성시켜 하이브리드 입자를 제조하는

단계를 포함하는 하이브리드 입자의 제조 방법을 제공한다.

[27]

[28] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분 및 이산화탄소 흡수용 활성성분이 지지체 상에 분포되어 있는 하이브리드 입자를 제공한다.

[29]

[30] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 촉매를 사용하여 일산화탄소를 이산화탄소 및 수소로 전환시키는 동시에 전환된 이산화탄소를 흡수체에 포집하는 제 1 단계; 및

[31] 상기 이산화탄소가 포집된 흡수체를 재생하는 제 2 단계를 포함하는 유동층 촉진수성가스전환 방법에 있어서, 상기 촉매 및 흡수체는 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분 및 이산화탄소 흡수용 활성성분이 지지체 상에 동시에 분포되어 있는 하이브리드 입자인 유동층 촉진수성가스전환 방법을 제공한다.

[32]

발명의 효과

[33] 본 발명에 따른 하이브리드 입자는 촉매 및 흡수체를 각각 개별적으로 제조하는 것에 비해 시간과 비용을 절감할 수 있다. 그리고, 구형의 형상, 충전밀도 및 내마모도 등의 물리적 특성, CO 전환율, CO₂ 흡수능력 및 재생능이 우수하여 화석연료의 합성가스에 포함된 이산화탄소를 효과적으로 포집, 분리할 수 있다. 또한, 분무기술을 적용함으로써 대량생산이 용이하고, 생산 수율이 높아 비용발생이 적기 때문에 석탄가스화 복합발전, 연료전지, 석탄액화 공정, 화합물 생산공정 등에 저비용 연소 전 CO₂ 회수기술로 사용할 수 있다. 아울러, 고온 및 고압의 합성가스 조건을 그대로 이용할 수 있어 CO₂ 회수에 따른 효율저감을 최소화 할 수 있고, 압축비용을 현저히 낮출 수 있으므로 저비용으로 CO₂를 회수할 수 있다.

[34]

도면의 간단한 설명

[35] 도 1은 본 발명에 따른 하이브리드 입자를 제조하는 과정을 나타낸 공정도이다.

[36] 도 2는 슬러리의 제조 과정을 나타낸 공정도이다.

[37] 도 3은 슬러리를 분무건조하여 고체 입자로 성형하는 과정을 나타낸 공정도이다.

[38] 도 4는 분무건조법으로 성형된 고체 입자를 건조 소성시켜 하이브리드 입자로 제조하는 과정을 나타낸 공정도이다.

[39] 도 5 및 도 6은 본 발명에 따른 하이브리드 입자의 SEM 사진이다.

[40] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 하이브리드 입자의 CO 전환율을 나타내는 그래프이다.

[41] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 6에 의해 제조된 하이브리드 입자의 이산화탄소

흡수 반응 평가를 나타내는 그래프이다.

[42] 도 9은 실시예 6에 의해 제조된 하이브리드 입자의 일산화탄소 전환율을 나타낸 그래프이다.

[43] 도 10은 실시예 12에 의해 제조된 입자의 일산화탄소 전환율을 나타낸 그래프이다.

[44] 도 11 및 도 12은 실시예 12에 의해 제조된 하이브리드 입자의 축진수성가스전환 반응 곡선을 나타내는 그래프이다.

[45]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] 본 발명은 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분; 및

[47] 이산화탄소 흡수용 활성성분을 포함하는 하이브리드 입자 조성물에 관한 것이다.

[48]

[49] 이하, 본 발명의 하이브리드 입자 조성물을 보다 상세하게 설명한다.

[50] 본 발명에서, 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분 및 이산화탄소 흡수용 활성성분은 합성가스에 포함된 일산화탄소와 물이 반응하여 효과적으로 수소와 이산화탄소로 전환함과 동시에 전환된 이산화탄소와 선택적으로 반응하여 이산화탄소를 효율적으로 포집 및 분리할 수 있는 물질이다.

[51] 본 발명에서 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분의 종류는 예를 들면, 전이금속 산화물, 전이금속 산화물 전구체 또는 질산화물을 사용할 수 있다. 여기서 전이금속 산화물 전구체는 전이금속 산화물로 전환될 수 있는 물질을 의미한다.

[52] 본 발명에서, 상기 전이금속 산화물의 구체적인 예로는, 산화구리(CuO , Cu_2O), 산화아연(ZnO), 이산화세리움(CeO_2) 산화니켈(NiO), 산화코발트(CaO , Co_3O_4), 산화철(FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), 산화크롬(Cr_2O_3 , CrO , CrO_2), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화텅스텐(WO_3) 및 알루미늄(Al_2O_3)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으며, 질산화물의 구체적인 예로는, 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 질산크롬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) 및 질산 알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[53]

[54] 본 발명에서 이산화탄소 흡수용 활성성분의 종류로는, 예를 들면, 알칼리 금속산화물, 알칼리 토금속산화물, 알칼리 금속탄산염, 알칼리 금속 중탄산염, 알칼리 토금속 탄산염, 알칼리 토금속 중탄산염, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 또는 탄산염 전구체를 사용할 수 있다. 여기서, 탄산염 전구체는 탄산염으로 전환될 수 있는 물질을 의미한다.

[55] 본 발명에서 상기 활성성분의 구체적인 예로는 탄산칼륨, 중탄산칼륨, 수산화칼륨, 탄산 칼슘, 산화 칼슘, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 수산화나트륨,

수산화칼슘, 산화 망간, 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 탄산마그네슘, 산화칼슘, 리튬 지르코네이트, 리튬 실리게이트, 수산화리튬, 산화리튬, 산화티탄 수산화탄산알루미늄마그네슘, 산화탈륨, 산화납, 산화베릴륨 및 수산화베릴륨 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[56] 본 발명의 조성물에서 상기 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분 및 이산화탄소 흡수용 활성성분의 총 함량은, 10 내지 80 중량부 일 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 70 중량부 일 수 있다. 여기서, 흡수제용 활성성분의 구성비율은 무게 중량비로 촉매용 활성성분에 대하여 0.2 내지 1 일 수 있다. 상기 함량이 10 중량부 미만이면, 이산화탄소의 포집 효율이 저하될 우려가 있으며, 70 중량부를 초과하면, 유동층 촉진수성전환반응 공정에서 요구하는 물리적 특성(ex, 내마모도 및 충전밀도 등)이 저하될 우려가 있다.

[57] 본 발명에서 상기 활성성분의 순도는 98% 이상인 것이 좋다.

[58]

[59] 본 발명의 하이브리드 입자 조성물은 지지체를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에서 상기 지지체는 활성성분을 하이브리드 입자 내에 잘 분포되게 하여 상기 활성성분의 활용성을 높이고, 반응에 필요한 기공 및 표면적을 제공하는 물질이다. 상기 지지체의 종류는 큰 비표면적을 가지면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 알루미늄, 수산화탄산 알루미늄 화합물, 하이드로탈사이트, 마그네시아, 실리카, 세라믹, 제올라이트, 규조토, 탄소체, 산화아연, 산화티탄 및 산화망간화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 및 하이드로탈사이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[60] 상기 지지체로 사용되는 물질의 순도는 99.8% 이상인 것이 좋으며, 비표면적은 100 내지 700 m²/g 일 수 있다. 특히, 상기 사용되는 알루미늄은 Al₂O₃의 함량이 약 99.8%이고, 비표면적이 150 내지 250m²/g 일 수 있으며, 또한, 하이드로탈사이트는 산화마그네슘(MgO)이 도핑된 알루미늄으로, 상기 하이드로탈사이트는 산화마그네슘(MgO)을 25 내지 90 중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 29 내지 80 중량%를 포함할 수 있다. 상기 하이드로탈사이트의 비표면적은 100 m²/g 이상일 수 있으며, 그 상한은 300 m²/g 일 수 있다.

[61] 본 발명에서 상기 지지체의 함량은, 예를 들면, 5 내지 70 중량부 일 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 30 중량부 일 수 있다. 상기 함량이 5 중량부 미만이면, 유동층 촉진수성전환반응 공정에서 요구하는 내마모도 및 충전밀도 등의 물리적 특성이 저하될 우려가 있으며, 70 중량부를 초과하면, 상대적인 활성성분의 감소로 성능이 저하될 우려가 있다.

[62]

[63] 본 발명의 하이브리드 입자 조성물은 무기결합제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에서 상기 무기결합제는 활성성분 및 지지체를 결합시켜 흡수체에 강도를 부여하고, 장기간 마모에 의한 손실 없이 흡수제를 사용할 수 있게 하는

물질이다. 본 발명에서 상기 무기결합체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 시멘트류, 점토류 및 세라믹류 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 점토류 및 세라믹류로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 이 때, 상기 점토류의 구체적인 종류로는 벤토나이트 또는 카올린 등을 들 수 있고, 세라믹류의 구체적인 종류로는 알루미나졸, 실리카졸 또는 보에마이트 등을 들 수 있으며, 시멘트류의 구체적인 종류로는 칼슘 실리케이트 또는 칼슘 알루미네이트 등을 들 수 있다.

[64] 본 발명에서 상기 무기결합체의 함량은, 예를 들면, 3 내지 70 중량부 일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 20 중량부 일 수 있다. 상기 함량이 3 중량부 미만이면, 원료물질 사이의 결합력 저하로 물성이 저하될 우려가 있으며, 70 중량부를 초과하면, 상대적인 활성성분의 함량저하로 촉매 및 흡수제로서의 성능이 저하될 우려가 있다.

[65]

[66] 본 발명에 따른 하이브리드 입자 조성물은 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에서 상기 첨가제는 입자의 성능을 향상시켜주고, 장기 사용에 따른 반응의 저하 없이 흡수반응과 재생반응을 반복하여 사용할 수 있게 해주는 물질이다. 상기 첨가제의 종류로는 예를 들면, 산화티탄(TiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 바륨티타니아(BaTiO_3), 산화몰리브데늄($\text{MoO}_2, \text{MoO}_3$), 산화니켈(NiO), 산화코발트($\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$), 산화철($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$), 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화세리움($\text{CeO}_2, \text{Ce}_2\text{O}_3$), 이트리아 안정화 지르코늄(Yttria-stabilized zirconia), 질산세리움, 산화텅스텐, 산화바나듐, 산화마그네슘, 산화아연, 귀금속($\text{Pt}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Rb}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ag}$) 화합물, B 화합물, Pb 화합물 및 Hg 화합물 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 이산화지르코늄(ZrO_2) 및 바륨티타니아(BaTiO_3)를 사용할 수 있다.

[67] 본 발명에서 상기 첨가제의 함량은, 예를 들면, 3 내지 70 중량부 일 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 25 중량부 일 수 있다.

[68]

[69] 또한, 본 발명은 상기 전술한 하이브리드 입자 조성물, 즉, 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분, 이산화탄소 흡수용 활성성분, 지지체, 무기결합체 및 첨가제를 함유하는 조성물을 고체원료로 하여, 상기 고체원료 및 용매를 포함하는 슬러리 조성물에 관한 것이다.

[70]

[71] 본 발명에서 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분, 이산화탄소 흡수용 활성성분, 지지체, 무기결합체 및 첨가제는 앞에서 전술한 종류를 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 함량도 전술한 양으로 사용할 수 있다.

[72] 본 발명에서 상기 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 이 분야에서

일반적으로 사용되는 용매를 사용될 수 있다. 구체적으로는 물, 또는 알코올을 사용할 수 있으며, 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[73] 또한, 본 발명에서 고체원료의 함량은 예를 들면, 용매 100 중량부에 대하여 15 내지 60 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 40 중량부로 포함될 수 있다. 상기 고체원료의 함량이 20 중량부 미만이면, 흡수제 제조용 슬러리의 양이 상대적으로 증가하여 이에 따른 제조 효율성이 저하될 우려가 있으며, 50 중량부를 초과하면, 농도 증가에 기인한 슬러리의 점도 증가로 유동성이 저하되어 분무 건조 시 펌프를 통한 수송이 어렵고 작업성이 저하될 우려가 있다.

[74] 본 발명에 따른 슬러리 조성물은 고체원료의 균질화, 슬러리의 농도, 점도, 안정성, 유동성과 강도 및 밀도 등을 제어를 위하여, 분산제, 소포제 및 유기결합제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 유기첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[75] 본 발명에서는 분산제, 소포제 및 유기결합제를 모두 사용하는 것이 좋다.

[76] 본 발명에서 분산제(dispersant)는 하기에 설명할 분쇄과정에서 입자끼리 응집되는 현상을 방지하기 위해 사용된다. 즉, 흡수제를 구성하는 고체원료들의 입자크기를 제어하기 위한 분쇄 과정에서, 분쇄된 미세 분말 입자들의 응집에 의한 분쇄효율의 저하를 방지하기 위해 상기 분산제를 사용할 수 있다.

[77] 본 발명에서 분산제의 종류로는, 예를 들면, 음이온계 분산제, 양이온계 분산제, 양쪽성 분산제 및 비이온계 분산제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 음이온계 분산제 및 비이온계 분산제를 사용할 수 있다. 상기 음이온계 분산제로는 폴리카르복실산, 폴리카르복실산 아민, 폴리카르복실산 아민염 또는 폴리카르복실산 소다염 등을 사용할 수 있으며, 비이온계 분산제로는 불소계 계면활성제를 사용할 수 있다.

[78] 상기 음이온계 분산제는 고체원료를 기준으로 0.1 내지 10 중량부를 사용할 수 있으며, 비이온계 분산제는 고체원료를 기준으로 0.001 내지 0.3 중량부를 사용할 수 있다. 상기 범위에서, 입자들의 분산 효과가 우수하다.

[79] 본 발명에서 소포제(defoager)는 분산제 및 유기결합제가 적용된 슬러리의 기포를 제거하기 위해 사용될 수 있다. 상기 소포제의 종류로는, 예를 들면, 실리콘계, 금속비누계, 아마이드계, 폴리에테르계, 폴리에스테르계, 폴리글라이콜계, 유기인산계 및 알코올계로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 금속비누계 및 폴리에스테르계의 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있다.

[80] 상기 소포제는 고체원료를 기준으로 0.001 내지 1.0 중량부를 사용할 수 있다.

[81] 본 발명에서 유기결합제(organic binder)는 슬러리에 가소성 및 유동성을 부여하고, 궁극적으로는 분무 건조 시 성형된 고체 입자에 강도를 부여함으로써, 건조 및 소성 전에 상기 입자의 취급을 용이하게 할 수 있다. 본 발명에서 상기 유기결합제의 종류로는, 예를 들면, 폴리비닐알코올계, 폴리글라이콜계 및

- 메틸셀룰로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [82] 본 발명에서 상기 유기결합체의 함량은, 예를 들면, 고체원료를 기준으로 0.5 내지 5 중량부를 사용할 수 있다. 상기 함량이 0.5 중량부 미만이면, 분무건조 성형된 고체 입자의 결합력 저하로 건조 및 소성전까지 구형의 형상을 유지하는 것이 어려워질 우려가 있으며, 5 중량부를 초과하면 소성 후 잔여 회분에 의해 최종물질의 성능이 저하될 우려가 있다.
- [83] 본 발명에서는 슬러리 조성물의 pH를 조절하기 위하여 pH 조절제는 추가로 사용할 수 있다. 상기 pH 조절제의 종류로는, 예를 들면, 유기아민 또는 암모니아수를 사용할 수 있다. 상기 pH 조절제는 고체원료에 대하여 0.01 내지 10 중량부를 사용할 수 있다.
- [84]
- [85] 본 발명에서 하이브리드 입자를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서는 예를 들면, (A) 슬러리 조성물을 건조시켜 고체 입자로 제조하는 단계; 및
- [86] (B) 상기 제조된 고체 입자를 건조 소성시켜 최종 하이브리드 입자를 제조하는 단계를 포함하는 방법으로 상기 하이브리드 입자를 제조할 수 있다.
- [87]
- [88] 본 발명에서 단계 (A)에서 상기 슬러리 조성물은 앞에서 기술한 고체원료를 용매에 혼합하여 제조할 수 있다.
- [89] 상기 고체원료는 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분, 이산화탄소 흡수용 활성성분, 지지체, 무기결합제 및 첨가제를 포함할 수 있고, 상기 활성성분, 지지체, 무기결합제 및 첨가제는 앞에서 기술한 종류를 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 함량도 앞에서 기술한 함량 범위 내에서 사용될 수 있다.
- [90] 본 발명에 따른 슬러리 조성물은, 용매 및 고체원료의 혼합물을 제조하는 단계;
- [91] 상기 혼합물에 분산제, 소포제 및 유기결합제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유기첨가제를 첨가하는 단계; 및
- [92] 상기 혼합물을 교반하고, 분쇄하는 단계로 제조될 수 있다.
- [93] 본 발명의 용매 및 고체원료의 혼합물을 제조하는 단계에서 용매의 종류는 기술한 종류를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 물을 사용할 수 있다.
- [94] 또한, 본 발명에서 고체원료의 함량은 용매 100 중량부에 대하여 20 내지 50 중량부일 수 있다.
- [95] 본 발명의 혼합물에 유기첨가제를 첨가하는 단계에서 유기첨가제로는 분산제, 소포제 및 유기결합제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 분산제, 소포제 및 유기결합제를 모두 사용하는 것이 좋으며, 상기 혼합물에 pH 조절제를 추가로 첨가할 수 있다.
- [96] 상기 분산제, 소포제 및 유기결합제는 앞에서 기술한 종류 및 함량으로 사용될 수 있다.
- [97] 본 발명에서 교반은 혼합물에 포함되는 성분들을 첨가하는 과정 또는/및 모두

첨가된 상태에서 이루어질 수 있으며, 교반기를 사용하여 수행할 수 있다. 상기 사용되는 교반기의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 일반적인 교반기(Mechanical stirrer), 이중나선 교반기(Double helix mixer), 고속 유화기, 균질기(Homogenizer), 혼합기(High shear blender) 또는 초음파 균질기(Ultrasonic homogenizer) 등을 사용할 수 있으며, 투입되는 원료의 양에 따라 선택적으로 사용할 수 있다.

- [98] 본 발명에서 분쇄를 수행함으로써, 고체원료 입자를 미세하게 분쇄하고, 균질하게 분산시킬 수 있다. 본 발명에서는 상기 분쇄 시 필요에 따라 추가의 소포제 및 분산제를 사용할 수 있으며, pH 조절제를 추가로 사용하여 안정된 슬러리를 제조할 수 있다.
- [99] 본 발명에서는 분쇄효과를 향상시키고, 건식 분쇄 시 발생하는 입자의 날림 등의 문제를 해결하기 위하여 습식 분쇄(Wet milling) 방법을 사용할 수 있다.
- [100] 본 발명에서는 분쇄기를 사용하여 분쇄를 수행하며, 이 때, 사용되는 분쇄기의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 롤러밀(Roller mill), 볼밀(Ball mill), 마모밀(Attrition mill), 프레너터리 밀(Planetary mill), 비드밀(Bead mill) 또는 고에너지 비드밀(High energy bead mill) 등을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 바람직하게 고에너지 비드밀을 사용할 수 있다.
- [101] 상기 고에너지 비드밀을 사용할 경우, 분쇄 및 균질화할 때 분쇄미드질인 비드(Bead)의 충전량은 분쇄용기의 부피 기준으로 60% 내지 80%가 바람직하다. 분쇄매질인 비드는 강도와 안정성이 뛰어난 이트리아 안정화 지르코늄 볼(Yttria stabilized zirconia bead)을 사용할 수 있다. 볼의 크기는 0.3 내지 1.25 mm 인 것이 좋다.
- [102] 본 발명에서 분쇄는 균질한 슬러리를 제조하기 위하여 2 번 이상 수행할 수 있다. 분쇄 후 다음의 분쇄를 수행하기 위하여 슬러리(혼합물)에 분산제 및 소포제를 첨가하여 슬러리의 유동성을 조절하여 펌프를 통한 이송을 용이하게 할 수 있다.
- [103] 또한, 최종 분쇄 전에는 유기결합제를 첨가하여 슬러리가 균일하게 혼합되도록 할 수 있다.
- [104] 분쇄가 완료된 후, 분쇄된 혼합물 내의 입자의 평균직경은 3 μm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 1 μm 이하일 수 있다.
- [105] 분쇄가 완료된 슬러리 조성물은 분산제, 소포제 또는 추가의 용매를 사용하여 농도 및 점도 등의 특성을 조절할 수 있다.
- [106] 한편, 고체원료 입자의 입경이 수 마이크론 이하이면, 분쇄과정을 생략할 수도 있다.
- [107] 본 발명의 슬러리 조성물의 제조는 슬러리 조성물을 제조한 뒤, 슬러리에 포함된 이물질을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 단계를 통하여, 분무 성형 시 노즐 막힘 등의 원인이 될 수 있는 이물질이나 덩어리진 원료를 제거할 수 있다. 상기 이물질의 제거는 체거름을 통해 수행될 수 있다.

- [108] 본 발명에 의해 제조된 최종 슬러리 조성물의 유동성에 대한 특별한 제한은 없으며, 펌프로 이송이 가능하다면 어떤 점도도 가능하다.
- [109]
- [110] 본 발명의 슬러리 조성물을 건조시켜 고체 입자로 제조하는 단계에서 슬러리 조성물의 건조는 분무 건조를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 분무 건조기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [111] 건조는 슬러리 조성물을 펌프를 이용해 분무 건조기로 이송시킨 뒤, 상기 이송된 슬러리를 펌프 등을 통해 분무 건조기 내로 분사하여 이루어지며, 상기 건조에 의해 고체 입자를 형성할 수 있다. 상기 펌프로 이송 가능한 슬러리의 점도는, 예를 들면, 300 cP 이상으로 하여 분사할 수 있다.
- [112] 본 발명에서 분무 건조기 내에서 하이브리드 입자를 성형하기 위한 분무 건조기의 운전조건은 이 분야에서 일반적으로 사용되는 운전조건을 적용할 수 있다.
- [113] 또한, 본 발명에서 상기 슬러리 조성물의 분무방식은, 예를 들면, 가압노즐을 사용하여 건조용 공기의 흐름과 반대 방향으로 분사하는 향류식 분무방식을 사용할 수 있다. 즉, 분무 건조기에서 입자의 평균입자크기를 제어하고, 건조기 내부에서 분사된 입자들의 체류시간을 증가시키기 위해 건조기 하부에 가압노즐을 설치한 향류식 분무 방식을 사용할 수 있다.
- [114] 슬러리 조성물의 농도, 점도, 분산 정도, 슬러리 조성물의 주입 압력, 주입 양, 분무 건조기의 건조용량 및 온도 등에 의해 하이브리드 입자의 형상, 입자크기, 입자분포 및 흡수제 조직 등이 영향을 받으므로, 상기 분무 건조기의 구조 및 분무 형태를 알맞게 조절하여 사용할 수 있다.
- [115] 본 발명에서 분무 건조기의 주입압력은 4 내지 15 kg/cm², 가압노즐의 내경은 0.4 내지 1.6 mm, 건조기의 입구온도는 240 내지 300°C 및 출구온도는 90 내지 180°C일 수 있다.
- [116] 상기 단계에서 제조되는 고체 입자의 입자 크기 분포는 30 내지 500 μm 인 것이 바람직하다.
- [117]
- [118] 본 발명에서 단계 (B)는 단계 (A)에서 제조된 고체 입자를 건조 소성시켜 하이브리드 입자를 제조하는 단계이다.
- [119] 상기 단계 (B)는 고체 입자를 건조한 후, 소성시켜 하이브리드 입자를 제조할 수 있다.
- [120] 본 발명에서 건조는 성형된 고체 입자를 100 내지 200°C의 환류 건조기에서 2시간 이상 건조하여 수행할 수 있다. 이 때, 건조는 공기 분위기에서 이루어진다.
- [121] 상기 건조가 완료되면, 건조된 입자를 고온 소성로에 넣고 0.5 내지 10°C/min의 속도로 최종 소성 온도를 350 내지 1000°C까지 올린 뒤, 2 시간 이상 동안 소성시킨다. 본 발명에서는 최종 소성 온도에 이르기까지 2 단계 이상의 정체

온도에서 각 30 분 이상의 정체 구간을 부여한 뒤 소성될 수 있다.

- [122] 본 발명에서 소성은 박스형로(muffle furnace), 튜브형로(tubular furnace) 또는 킬른(kiln) 등의 소성로를 사용할 수 있다.
- [123] 본 발명에서 상기 고체 입자의 소성 방법은 특별히 제한되지 않으며, 상기 고체 입자를 유동화시켜 소성하는 방법, 유동화 없이 소성하는 방법 또는 Rotary Kiln과 같은 원통형 소성로에 입자를 회전시켜 소성하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [124] 또한, 본 발명에서 소성은 공기, 질소, 헬륨, 수소, 수증기 또는 환원가스 분위기하에서 수행될 수 있으며, 이 때 분위기 가스의 유량은 소성로의 종류 및 크기에 따라 다양하게 적용될 수 있으며, 예를 들면, 60 ml/min 이상일 수 있다. 상기 유량의 상한은 특별히 제한되지 않는다.
- [125] 본 발명에서는 상기 소성에 의해 슬러리의 제조 시 투입된 유기첨가제(분산제, 소포제 및 유기결합제)는 연소되고, 원료물질들 간의 결합이 이루어져 입자의 강도가 향상하게 된다.
- [126]
- [127] 또한, 본 발명은 하이브리드 입자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 하이브리드 입자는 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분 및 이산화탄소 흡수용 활성성분을 포함하며, 바람직하게는 앞에서 전술한 지지체에 상기 활성성분이 분포된다.
- [128] 본 발명에서 상기 하이브리드 입자는 앞에서 전술한 무기결합제를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 무기결합제에 의해 상기 활성성분 및 지지체는 결합력을 가지게 된다
- [129] 본 발명에서 상기 하이브리드 입자의 형상은 구형일 수 있다. 상기 형상이 구형이 아닌 도우넛 형 또는 홈이 파인 형태일 경우, 입자의 마모손실이 커지게 된다.
- [130] 본 발명에서 하이브리드 입자의 입자크기 및 입자분포는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 각각 80 내지 180 μm 및 30 내지 500 μm 일 수 있다.
- [131] 본 발명의 하이브리드 입자의 충전밀도는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 0.8 내지 2.0 g/cc 일 수 있다.
- [132] 본 발명에서 내마모도는 마모지수(AI)로 표현되며, 상기 마모지수가 낮을수록 내마모도가 좋다는 것을 의미한다. 상기 하이브리드 입자의 내마모도는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 40%이하일 수 있 있으며, 바람직하게는 0.80% 내지 35%일 수 있다. 상기 내마모도가 40%를 초과하면, 미세분말 등이 많이 발생하여 유동층 촉진수성가스전환반응 공정 등에 사용하기 어려워질 수 있다.
- [133] 또한, 본 발명에서 200°C 이상에서의 하이브리드 입자의 일산화탄소 전환율은 30% 이상일 수 있으며, 바람직하게 300°C 이상에서의 하이브리드 입자의 일산화탄소 전환율은 80% 이상일 수 있다. 여기서, 일산화탄소 전환율은 일산화탄소가 물과 반응하여 이산화탄소 및 수소로 전환되는 비율을 의미한다.
- [134]

- [135] 또한, 본 발명은 촉매를 사용하여 일산화탄소를 이산화탄소 및 수소로 전환시키는 동시에 전환된 이산화탄소를 흡수제에 포집하는 제 1 단계; 및
- [136] 상기 이산화탄소가 포집된 흡수제를 재생하는 제 2 단계를 포함하는 유동층 촉진수성가스전환 방법에 있어서,
- [137] 상기 촉매 및 흡수제는 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분 및 이산화탄소 흡수용 활성성분이 지지체 상에 동시에 분포되어 있는 하이브리드 입자인 유동층 촉진수성가스전환 방법에 관한 것이다.
- [138]
- [139] 특히, 본 발명에서는 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분으로 산화철, 산화크롬 및 알루미늄 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용하고, 이산화탄소 흡수용 활성성분으로 산화망간, 리튬 지르코네이트, 리튬 실리게이트, 수산화리튬, 산화리튬, 산화칼슘, 탄산칼슘, 탄산칼륨, 산화티탄 및 수산화탄산알루미늄마그네슘 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 경우 상기 유동층 촉진수성가스전환 방법은 이산화탄소의 포집을 300 내지 600°C, 바람직하게는 350 내지 550°C에서 수행할 수 있다.
- [140] 또한, 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분으로 산화구리 및 산화아연 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용하고, 이산화탄소 흡수용 활성성분으로 탄산칼륨, 중탄산칼륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 수산화나트륨, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 탄산마그네슘 및 수산화탄산알루미늄마그네슘 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 경우 상기 유동층 촉진수성가스전환 방법은 이산화탄소의 포집을 200 내지 500°C, 바람직하게는 200 내지 400°C에서 수행할 수 있다.
- [141]
- [142] 가스화기 등에서 생성된 합성가스는 일산화탄소 및 수소를 주성분으로 포함한다.
- [143] 본 발명에서는 제 1 단계에서 합성가스 내의 일산화탄소는 물과 반응하여 하기 반응식 1과 같이 이산화탄소 및 수소로 전환되게 된다.
- [144] <반응식 1>
- [145] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- [146] 상기 일산화탄소의 전환은 하이브리드 입자의 촉매 역할에 의해 활성화 될 수 있다.
- [147] 상기 반응에 의해 생성된 이산화탄소는 상기 하이브리드 입자에 의해 포집될 수 있다. 상기 하이브리드 입자는 촉매 역할 외에 흡수제의 역할을 수행할 수 있으므로, 이산화탄소를 용이하게 포집할 수 있다.
- [148] 제 2 단계는 이산화탄소가 포집된 하이브리드 입자를 재생하는 단계로, 상기 재생은 상기 하이브리드 입자를 수증기와 반응시켜 수행될 수 있다.
- [149] 상기 하이브리드 입자에 수증기 및 추가의 열원을 공급하면 하이브리드 입자 내의 이산화탄소는 분리되고, 상기 하이브리드 입자는 재생되어 일산화탄소의

전환 및 이산화탄소의 포집에 재사용할 수 있다.

[150] 본 발명에서 재생된 하이브리드 입자는 이산화탄소를 포집하는 제 1단계의 공정을 재 수행할 수 있다.

[151]

발명의 실시를 위한 형태

[152] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 하이브리드 입자의 제조방법을 첨부한 도면을 따라 상세하게 설명한다.

[153] 도 1은 본 발명에 따른 하이브리드 입자를 제조하는 과정을 나타낸 공정도이다.

[154] 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 하이브리드 입자의 제조는 고체원료를 용매 등에 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계(10), 제조된 슬러리를 분무 건조시켜 고체 입자(일차 하이브리드 입자)로 제조하는 단계(20) 및 고체 입자를 건조 소성시켜 최종 하이브리드 입자를 제조하는 단계(30)를 포함할 수 있다.

[155]

[156] 본 발명의 도 2는 고체원료 및 용매의 혼합물을 슬러리로 제조하는 과정을 나타낸 공정도이다.

[157] 도 2에 나타난 바와 같이, 슬러리의 제조는 고체원료를 물(용매)에 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(11), 혼합물에 유기첨가제 등을 첨가하는 단계(12), 상기 혼합물을 교반하는 단계(13), 고체원료를 분쇄하고 균일화하는 단계(14) 및 슬러리에 포함된 이물질 제거하는 단계(15)로 이루어진다.

[158] 여기서, 유기첨가제로는 분산제, 소포제, 유기결합제 및 pH 조절제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 모두를 사용할 수 있다.

[159]

[160] 도 3은 슬러리를 분무건조하여 고체 입자로 성형하는 과정을 나타낸 공정도이다.

[161] 도 3에 나타난 바와 같이, 슬러리를 분무건조하여 고체 입자를 성형하는 단계는 슬러리를 분무 건조기로 이송하는 단계(21) 및 이송된 슬러리를 분무 건조기 내로 분사하는 단계(22)로 이루어진다.

[162]

[163] 도 4는 분무건조법으로 성형된 고체 입자를 건조 소성시켜 하이브리드 입자로 제조하는 과정을 나타낸 공정도이다.

[164] 도 4에 나타난 바와 같이, 분무 건조단계에서 1차 건조된 고체 입자는 건조과정(31)을 거친 후, 소성과정(32)을 통해 최종 하이브리드 입자로 제조된다..

[165]

[166] <실시예>

[167] 실시예 1

- [168] 총 질량이 8 kg이 되도록 활성성분으로 산화구리(CuO) 65 중량부, 산화아연(ZnO) 35 중량부 및 탄산칼륨(K₂CO₃) 27 중량부, 지지체로 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 20 중량부 및 MgO/Al₂O₃ 23 중량부, 무기결합제로 벤토나이트(Bentonite) 4 중량부 및 유사보에마이트 3 중량부 및 첨가제로 이산화지르코늄(ZrO₂) 10 중량부 및 바륨티타니아(BaTiO₃) 3 중량부를 사용하여 고체원료를 제조하였다.
- [169] 물에 고체원료를 교반기로 교반하면서 첨가하여 혼합 슬러리를 제조하였다. 여기서, 용매(물) 100 중량부에 대하여, 고체원료의 함량은 약 31 중량부였다. 분산제는 고체물질의 용이한 혼합과 분산을 위해 원료를 투입하기 전에 투입하거나, 원료의 순차적인 투입과정에서 혼합 슬러리의 점도, 교반의 정도에 따라 소량 투입하였다. 소포제는 분산제 투입후 또는 슬러리의 교반과정에서 발생하는 기포의 정도에 따라 소량 투입하였다.
- [170] 상기 슬러리를 고체원료 중 상대적으로 비중이 크거나 크기가 큰 입자들의 침강을 방지하기 위해 이중나선 교반기를 이용해 10000 rpm 내지 25000 rpm의 속도로 10분 이상 충분히 교반하였다.
- [171] 교반 뒤, 슬러리를 2회 이상 고에너지 비드밀을 이용하여 고체원료 입자를 분쇄하고 균질화하여 최종 슬러리를 제조하였다. 이 때, 슬러리의 점도, 고체원료의 농도 및 pH등 슬러리의 특성을 제어하거나 작업의 용이성을 위해 추가의 물, 분산제, 소포제 및 pH 조절제(유기 아민)을 첨가하였다. 유기결합제로 폴리에틸글리콜(Poly ethyl glycol)을 슬러리에 균질하게 분산되도록 최종 분쇄 전에 첨가하였다.
- [172] 상기와 같은 슬러리의 특성 제어를 통해 얻어진 최종 슬러리는 제조과정에서 유입될 수 있는 이물질들을 제거하기 위해서 체거름하였다.
- [173] 상기 제조된 슬러리를 공기분위기의 건조기에서 120°C로 2시간 이상 건조한 후, 박스형 소성로(Muffle Furnace)에서 최종 소성온도 500°C 내지 650°C 까지 0.5°C/min 내지 10°C/min의 승온 속도로 승온한 후 최종 온도에서 2시간 이상 유지하여 최종 하이브리드 입자를 제조하였다.
- [174] 슬러리 제조과정에서 첨가된 유기 첨가제와 유기 결합제를 효과적으로 제거하기 위하여 최종 소성온도 도달 전 200°C, 400°C 및 500°C에서 각 1시간씩 유지하였다.
- [175] 상기 하이브리드 입자의 제조에 사용된 성분들의 함량 및 슬러리 특성을 하기 표 1에 나타내었다.
- [176]
- [177] 실시예 2 내지 5
- [178] 실시예 1과 같은 방법으로 하이브리드 입자를 제조하되, 제조에 사용된 성분들의 함량 및 슬러리 특성을 하기 표 1에 나타내었다.
- [179]
- [180] 표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
CuO(중량부)	6.5	13	20	26	33
ZnO(중량부)	3.5	7	10	14	17
K ₂ CO ₃ (중량부)	27	22	17	11	6
γ-Alumina(중량부)	20	20	20	20	20
MgO/Al ₂ O ₃ (중량부)	23	18	13	9	4
벤토나이트(중량부)	4	4	4	4	4
유사보에마이트(중량부)	3	3	3	3	3
ZrO ₂ (중량부)	10	10	10	10	10
BaTiO ₃ (중량부)	3	3	3	3	3
총고체원료(중량부)	100	100	100	100	100
비이온계분산제(중량부)	0.01 ~ 0.1				
음이온계분산제(중량부)	0.1 ~ 3				
소포제(중량부)	0.01 ~ 0.1				
유기결합제(중량부)	1.0 ~ 5.0				
슬러리농도(중량부)	31	31	30	31.5	31.4
슬러리 pH	12.17	13.12	13.10	12.89	12.68
점도(cP)	2796	1823	646	676	1270

[181]

[182] 실시예 6

[183] 총 질량이 8 kg이 되도록 촉매 활성성분으로 산화철(Fe₂O₃) 9 중량부 및 산화크롬(Cr₂O₃) 1 중량부, 흡수제 활성성분으로 탄산칼륨(K₂CO₃) 23 중량부 및 수산화탄산알루미늄마그네슘 27 중량부, 지지체로 감마알루미나(γ-Al₂O₃) 20 중량부, 무기결합제로 벤토나이트(Bentonite) 4 중량부 및 유사보에마이트 3 중량부 및 증진제로 이산화지르코늄(ZrO₂) 10 중량부 및 바륨티타니아(BaTiO₃) 3 중량부를 사용하여 고체원료를 제조하였다.

[184]

물에 고체원료를 교반기로 교반하면서 첨가하여 혼합 슬러리를 제조하였다. 여기서, 용매(물) 100 중량부에 대하여, 고체원료의 함량은 약 26.2 중량부였다. 분산제는 고체물질의 용이한 혼합과 분산을 위해 원료를 투입하기 전에 투입하거나, 원료의 순차적인 투입과정에서 혼합 슬러리의 점도, 교반의 정도에 따라 소량 투입하였다. 소포제는 분산제 투입후 또는 슬러리의 교반과정에서 발생하는 기포의 정도에 따라 소량 투입하였다.

- [185] 상기 슬러리를 고체원료 중 상대적으로 비중이 크거나 크기가 큰 입자들의 침강을 방지하기 위해 이중나선 교반기를 이용해 10000 rpm 내지 25000 rpm의 속도로 10분 이상 충분히 교반하였다.
- [186] 교반 뒤, 슬러리를 2회 이상 고에너지 비드밀을 이용하여 고체원료 입자를 분쇄하고 균질화하여 최종 슬러리를 제조하였다. 이 때, 슬러리의 점도, 고체원료의 농도 및 pH등 슬러리의 특성을 제어하거나 작업의 용이성을 위해 추가의 물, 분산제, 소포제 및 pH 조절제(유기 아민)을 첨가하였다. 유기결합제로 폴리에틸글리콜(Poly ethyl glycol)을 슬러리에 균질하게 분산되도록 최종 분쇄 전에 첨가하였다.
- [187] 상기와 같은 슬러리의 특성 제어를 통해 얻어진 최종 슬러리는 제조과정에서 유입될 수 있는 이물질을 제거하기 위해서 체거름하였다.
- [188] 상기 제조된 슬러리를 공기분위기의 건조기에서 120°C로 2시간 이상 건조한 후, 박스형 소성로(Muffle Furnace)에서 최종 소성온도 550°C까지 0.5°C/min의 승온 속도로 승온한 후 최종 온도에서 2시간 이상 유지하여 최종 하이브리드 입자를 제조하였다.
- [189] 슬러리 제조과정에서 첨가된 유기 첨가제와 유기 결합제를 효과적으로 제거하기 위하여 최종 소성온도 도달 전 200°C, 300°C 및 400°C에서 각 1시간씩 유지하였다.
- [190] 상기 하이브리드 입자의 제조에 사용된 성분들의 함량 및 슬러리 특성을 하기 표 1에 나타내었다.
- [191]
- [192] 실시예 7 내지 13
- [193] 실시예 6과 같은 방법으로 하이브리드 입자를 제조하되, 제조에 사용된 성분들의 함량 및 슬러리 특성을 하기 표 2에 나타내었다.
- [194]
- [195] 표 2

	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
Fe ₂ O ₃ (중량부)	9	18	27	35	45	23	21	23
Cr ₂ O ₃ (중량부)	1	2	3	5	5	3	3	3
K ₂ CO ₃ (중량부)	23	18	13	9	4	15	15	15
수산화탄산알루 미늄마그네슘(중 량부)	27	22	17	11	6	15	15	15
γ-Alumina(중량 부)	20	20	20	20	20	20	20	20
벤토나이트(중량 부)	4	4	4	4	4	4	4	4
유사보에마이트 (중량부)	3	3	3	3	3	3	3	3
ZrO ₂ (중량부)	10	10	10	10	10	10	10	10
BaTiO ₃ (중량부)	3	3	3	3	3	3	3	3
CoO(중량부)						4	3	
MoO ₃ (중량부)							3	4
총고체원료(중량 부)	100	100	100	100	100	100	100	100
비이온계분산제(중량부)	0.1 ~ 0.5							
소포제(중량부)	0.03							
유기결합제(중량 부)	2.23					2.25		
슬러리농도(중량 부)	26.2	26.8	26.4	30.7	33.5	28.3	30.9	29.5
슬러리 pH	11.40	11.29	11.28	11.14	10.77	11.21	10.64	10.34
점도(cP)	60800	31860	31930	15150	29600	26400	2630	2720

[196]

[197] 실험예

[198] 1) 하이브리드 입자의 형상 측정

[199] 하이브리드 입자의 형상은 육안, 산업용 현미경 또는 전자주사 현미경(SEM)을

이용하여 측정하였다.

[200]

[201] 2) 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포의 측정

[202] 하이브리드 입자의 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포는 표준체 방법인 ASTM E-11에 따라 측정하였다. 이 때, 10g의 하이브리드 입자 시료를 시브셰이커(sieve shaker)에 30분 동안 체거름한 후 제시된 계산방법에 따라 평균입자 크기 및 크기분포를 계산하였다.

[203]

[204] 3) 충전 밀도 측정

[205] 하이브리드 입자의 충전 밀도는 표준 규격인 ASTM D 4164-88에서 제시한 장치 및 방법에 따라 측정하였다.

[206]

[207] 4) 내마모도(AI) 측정

[208] 하이브리드 입자의 내마모도는 ASTM D 5757-95를 준용하여 제작된 내마모 측정장치(3-hole attrition tester)를 이용하여 규격에서 제시하는 시험방법과 순서에 따라 측정하였다

[209] ASTM에서 제시한 방법에 따라 계산되는 마모 지수(AI)는 10 slpm (분당 표준 리터) 유량으로 5시간 동안 마모관에서 마모에 의해 발생되어 포집된 미분말의 초기 시료량(50g)의 비율로 나타낸 것이다. (유동층 또는 고속 유동층)공정의 요구 조건중 중요한 지표의 하나로 (유동층)공정에서는 30% 미만을 선호한다. 내마모도로 표현되는 마모지수(AI)는 그 값이 작을수록 마모강도가 높음을 나타낸다.

[210]

[211] 5) 일산화탄소 전환률 측정

[212] 상기 제조된 하이브리드 입자의 CO 전환반응은 베치 유동층(2 cm ID)반응기를 이용하였다. 20 bar 및 300 내지 420°C의 반응 조건에서 전환율을 측정하였다. 반응에 사용한 가스조성은 석탄가스화에 의해 생성된 합성가스를 모사한 것으로, 부피 백분율로 일산화탄소 29.8%, 수소 13.4%, 이산화탄소 4.9% 및 밸런스 가스인 질소 59.1%이며, 수성가스전환 반응을 위해 증기로서 물 및 일산화탄소의 부피비를 1:1 내지 5:1 까지 조정하기 위하여 증기로 물을 추가하여 시험하였다.

[213]

[214] 6) 이산화탄소 흡수능력 및 재생성능 측정

[215] 상기 제조된 하이브리드 입자의 흡수반응과 재생반응은 가압 열중량 분석법(Thermogravimetric analysis)을 이용하여 측정하였다.

[216] CO₂ 흡수반응은 200°C 및 20 bar에서 측정하였으며, 재생반응은 400°C 및 20 bar에서 측정하였다. 흡수반응에 사용된 가스 조성은 부피 백분율로 이산화탄소 37%, 증기로서 물 10% 및 밸런스 가스로서 질소 57%이다. 재생반응은 증기로서

물 10%를 포함하는 질소를 사용하였다.

[217]

[218] 상기 실시예 1 내지 13에 의해 제조된 하이브리드 입자의 물성을 측정하여 측정된 결과를 하기 표 3 및 표 4에 나타냈다.

[219]

[220] 표 3

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
형상	ss	ss	ss	ss	ss
입자크기 μm	122	125	116	118	109
입자분포 μm	40-250	40-250	40-250	40-250	40-250
충진밀도 g/cc	1.0	0.94	0.93	0.93	0.99
내마모도 %	0.84	3.70	25.5	34.8	31.8
최종 소성 온도	550	550	550	550	550
배치유동층 반응기에서 흡수능력(g CO ₂ /100g sorbent)	6.04	-	-	-	-

[221]

[222] 표 4

	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
형상	ss	ss	ss	ss	ss	ss	ss	ss
입자크기 μm	106	101	102	113	109	103	105	105
입자분포 μm	40-250	40-250	40-250	40-250	40-250	40-250	40-250	40-250
충진밀도 g/cc	1.03	0.95	0.92	0.95	0.96	0.99	0.94	0.92
내마모도 %	0.24	2.82	13.82	23.32	26.42	14.06	18.56	18.44
최종 소성 온도	550	550	550	550	550	550	550	550

[223]

[224] 도 5 및 도 6은 실시예에 의해 제조된 하이브리드 입자의 형상을 나타낸 것으로, (a)는 실시예 1, (b)는 실시예 2, (c)는 실시예 3, (d)는 실시예 4, (e)는 실시예 5, (f)는 실시예 6, (g)는 실시예 7, (h)는 실시예 8, (i)는 실시예 9, (j)는 실시예 10,

(k)는 실시예 11, (l)은 실시예 12 및 (m)은 실시예 13에 의해 제조된 하이브리드 입자의 형상을 나타낸다. 상기 도 5 및 도 6에 나타난 바와 같이, 하이브리드 입자의 형상은 구형이다.

- [225] 도 8는 본 발명에 따른 실시예 6에 의해 제조된 하이브리드 입자의 이산화탄소 흡수 반응 평가를 나타내는 그래프이다.
- [226] 도 7, 도 9 및 도 10은 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 6 및 실시예 12에 의해 제조된 하이브리드 입자의 일산화탄소 전환율을 나타낸 그래프이다. 상기에서, 증기로 물 및 일산화탄소 비를 3 : 1로 하고, 나머지 조건은 상기에서 설명한 실험 조건과 동일한 조건으로 실험하였다.
- [227] 상기 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 입자는 300°C 이상에서 일산화탄소 전환율이 0.80(80%) 이상으로 높은 값을 나타내고, 실시예 6의 입자는 350°C 이상에서 일산화탄소 전환율이 0.80(80%) 이상으로 높은 값을 나타내며, 실시예 12의 입자는 400°C 이상에서 일산화탄소 전환율이 0.90(90%) 이상으로 높은 값을 나타낸다. 즉, 본 발명에 따른 하이브리드 입자는 유동층 촉진수성가스전환 공정에 유용하게 사용할 수 있다.
- [228] 도 11 및 도 12은 실시예 12에 의해 제조된 하이브리드 입자의 촉진수성가스전환 반응 곡선을 나타낸다. 상기 도 11 및 도 12에 나타나듯이 촉진수성가스 전환 반응에 의하여 하이브리드 입자가 이산화탄소를 흡수하여 일산화탄소 전환율을 높이는 것을 알 수 있다.
- [229]
- [230] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 기초로 설명하였으나, 본 발명은 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 해당분야 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위 내에서 기재된 범주 내에서 변경할 수 있다.
- [231]

청구범위

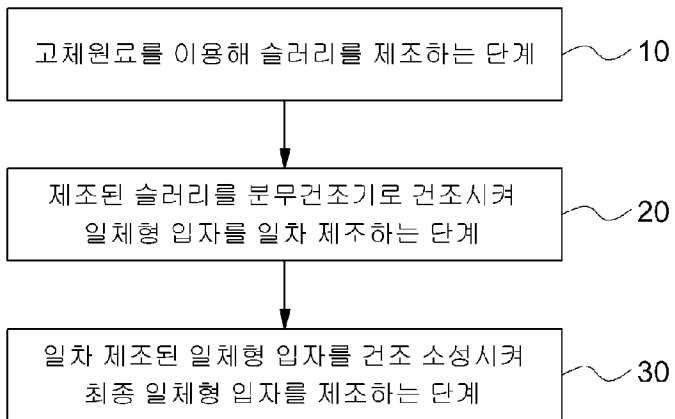
- [청구항 1] 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분; 및 이산화탄소 흡수용 활성성분을 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분은 전이금속 산화물, 전이금속 산화물 전구체 또는 질산화물을 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 전이금속 산화물은 산화구리, 산화아연, 이산화세리움, 산화니켈, 산화코발트, 산화철, 산화크롬, 산화몰리브데늄, 산화텅스텐 및 알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 질산화물은 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 질산크롬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) 및 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 이산화탄소 흡수용 활성성분은 알칼리 금속산화물, 알칼리 토금속산화물, 알칼리 금속탄산염, 알칼리 금속 중탄산염, 알칼리 토금속 탄산염, 알칼리 토금속 중탄산염, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물 또는 탄산염 전구체의 조합인 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 이산화탄소 흡수용 활성성분은 탄산칼륨, 중탄산칼륨, 수산화칼륨, 탄산 칼슘, 산화 칼슘, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼슘, 산화 망간, 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 탄산마그네슘, 산화칼슘, 리튬 지르코네이트, 리튬 실리케이트, 수산화리튬, 산화리튬, 산화티탄, 수산화탄산알루미늄마그네슘, 산화탈륨, 산화납, 산화베릴륨 및 수산화베릴륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 조합인 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분; 및 이산화탄소 흡수용 활성성분을 10 내지 80 중량부 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 알루미나, 수산화탄산 알루미늄 화합물, 하이드로탈사이트, 마그네시아, 실리카, 세라믹, 제올라이트, 규조토, 탄소체, 산화아연, 산화티탄 및 망간화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 지지체를 추가로 포함하는 하이브리드 입자

- 조성물.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,
지지체의 비표면적은 100 내지 700 m²/g인 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서,
하이드로탈사이트는 마그네시아(MgO)를 25 내지 90 중량% 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 10] 제 7 항에 있어서,
알루미나는 비표면적이 150 내지 250 m²/g 이고,
하이드로탈사이트는 비표면적이 100 m²/g 이상인 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 11] 제 7 항에 있어서,
지지체를 5 내지 70 중량부 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,
점토류, 시멘트류 및 세라믹류로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 무기결합제를 추가로 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
점토류는 벤토나이트 또는 카올린이고, 시멘트류는 칼슘 실리케이트 또는 칼슘 알루미네이트이며, 세라믹류는 알루미나졸, 실리카졸 또는 보에마이트인 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
무기결합제를 3 내지 70 중량부 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 15] 제 1 항에 있어서,
산화티탄, 산화지르코늄, 바륨티타니아, 산화몰리브데늄, 산화니켈, 산화코발트, 산화철, 산화구리, 산화아연, 산화세리움, 이트리아 안정화 지르코늄, 질산세리움, 산화텅스텐, 산화바나듐, 산화마그네슘, 산화아연, 귀금속(Pt, Au, Pd, Rb, Ru, Rh, Ir, Ag) 화합물, B 화합물, Pb 화합물 및 Hg 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서, 첨가제를 3 내지 70 중량부 포함하는 하이브리드 입자 조성물.
- [청구항 17] 고체원료로서 제 1 항 내지 제 16 항에 따른 하이브리드 입자 조성물 및 용매를 포함하는 슬러리 조성물.
- [청구항 18] 제 17 항에 있어서,
용매 100 중량부에 대하여 고체원료 15 내지 60 중량부 포함하는 슬러리 조성물.

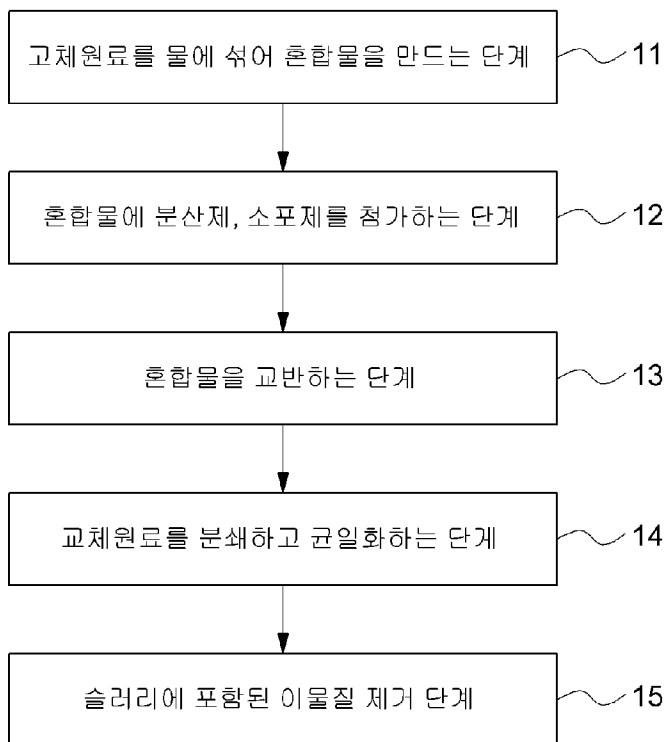
- [청구항 19] 제 17 항에 있어서,
분산제, 소포제 및 유기결합제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 유기첨가제를 추가로 포함하는 슬러리 조성물.
- [청구항 20] 제 19 항에 있어서, 분산제는 음이온계 분산제, 양이온계 분산제, 양쪽성 분산제 및 비이온계 분산제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 슬러리 조성물.
- [청구항 21] 제 19 항에 있어서, 소포제는 실리콘계, 금속비누계, 아마이드계, 폴리에테르계, 폴리에스테르계, 폴리글라이콜계, 유기인산계 및 알코올계로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 슬러리 조성물.
- [청구항 22] 제 19 항에 있어서, 유기결합제는 폴리비닐알코올계, 폴리글라이콜계 및 메틸셀룰로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 슬러리 조성물.
- [청구항 23] 제 17 항에 있어서, 유기 아민, 및 암모니아수로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 pH 조절제를 추가로 포함하는 슬러리 조성물.
- [청구항 24] (A) 제 14 항에 따른 슬러리 조성물을 건조시켜 고체 입자로 제조하는 단계; 및
(B) 상기 제조된 고체 입자를 건조 소성시켜 하이브리드 입자를 제조하는 단계를 포함하는 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 25] 제 17 항에 있어서, 슬러리 조성물은, 용매 및 고체원료의 혼합물을 제조하는 단계;
상기 혼합물에 분산제, 소포제 및 유기결합제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유기 첨가제를 첨가하는 단계; 및
상기 혼합물을 교반하고, 분쇄하는 단계로 제조되는 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 26] 제 25 항에 있어서, 분쇄된 혼합물 내의 입자의 평균직경은 3 μm 이하인 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 27] 제 25 항에 있어서, 교반 및 분쇄된 슬러리 조성물 중의 이물질을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 28] 제 24 항에 있어서, 단계 (A)의 슬러리 조성물은 분무 건조기를 사용하여 건조되는 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 29] 제 28 항에 있어서, 분무 건조기의 주입압력은 4 내지 15 kg/cm^2 , 가압노즐의 내경은 0.4 내지 1.6 mm, 건조기 입구온도는 240 내지 300°C 및 건조기 출구온도는 90 내지 180°C인 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 30] 제 24 항에 있어서, 소성은 350 내지 1000°C에서 2 시간 이상

- 수행되는 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 31] 제 24 항에 있어서, 단계 (B)의 건조는 공기 분위기 하에서 100 내지 200°C에서 수행되는 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 32] 제 24 항에 있어서, 소성은 공기, 질소, 헬륨, 수소, 수증기 또는 환원가스 분위기에서 이루어지며, 가스 유량은 60 ml/min 이상인 하이브리드 입자의 제조 방법.
- [청구항 33] 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분 및 이산화탄소 흡수용 활성성분이 지지체 상에 분포되어 있는 하이브리드 입자.
- [청구항 34] 제 33 항에 있어서, 무기결합제를 추가로 포함하는 하이브리드 입자.
- [청구항 35] 제 33 항에 있어서, 평균 입자크기는 80 내지 180 μm 이고, 입자분포는 30 내지 500 μm 이며 충전밀도는 0.8 내지 2.0 g/cc인 하이브리드 입자.
- [청구항 36] 제 33 항에 있어서, 내마모도는 40% 이하인 하이브리드 입자.
- [청구항 37] 제 33 항에 있어서, 300°C 이상에서의 일산화탄소 전환율은 80% 이상인 하이브리드 입자.
- [청구항 38] 촉매를 사용하여 일산화탄소를 이산화탄소 및 수소로 전환시키는 동시에 전환된 이산화탄소를 흡수제에 포집하는 제 1 단계; 및 상기 이산화탄소가 포집된 흡수제를 재생하는 제 2 단계를 포함하는 유동층 촉진수성가스전환 방법에 있어서, 상기 촉매 및 흡수제는 수성가스전환 반응 촉매용 활성성분 및 이산화탄소 흡수용 활성성분이 지지체 상에 동시에 분포되어 있는 하이브리드 입자인 유동층 촉진수성가스전환 방법.

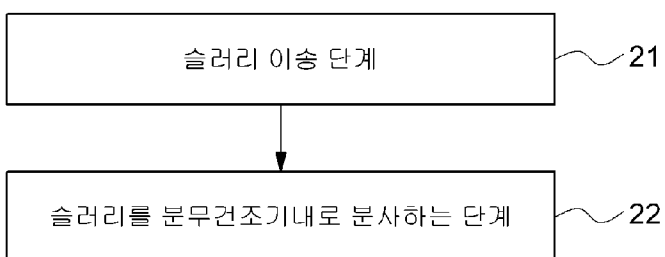
[Fig. 1]



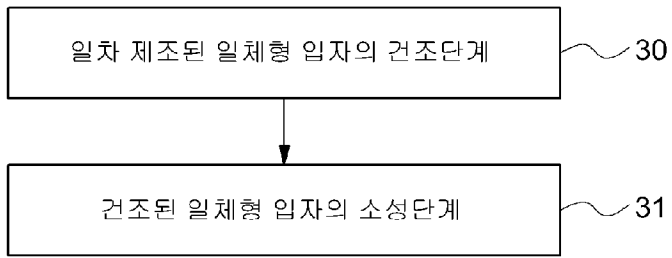
[Fig. 2]



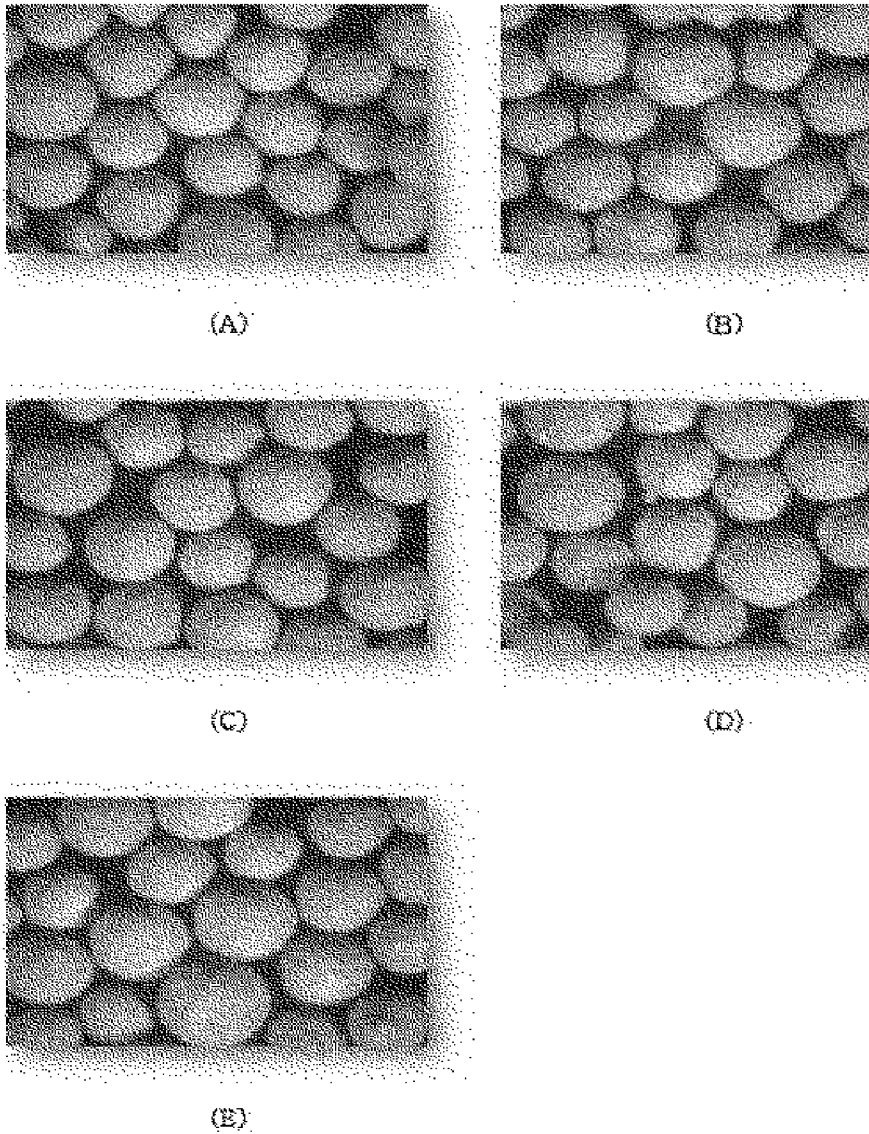
[Fig. 3]



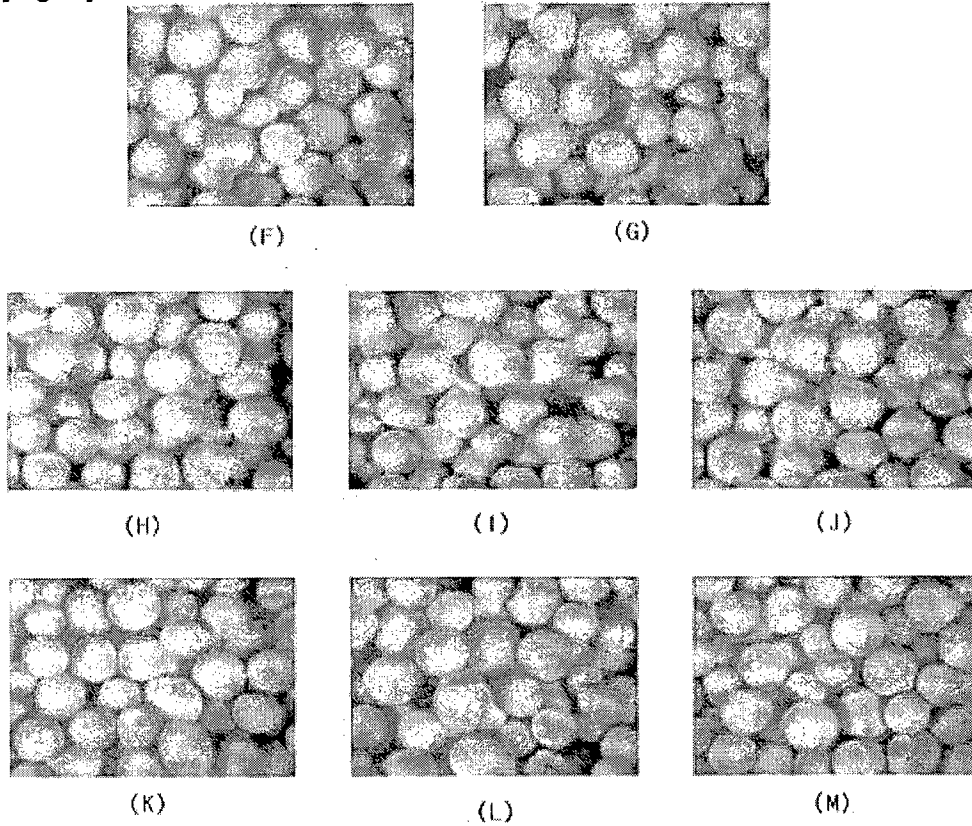
[Fig. 4]



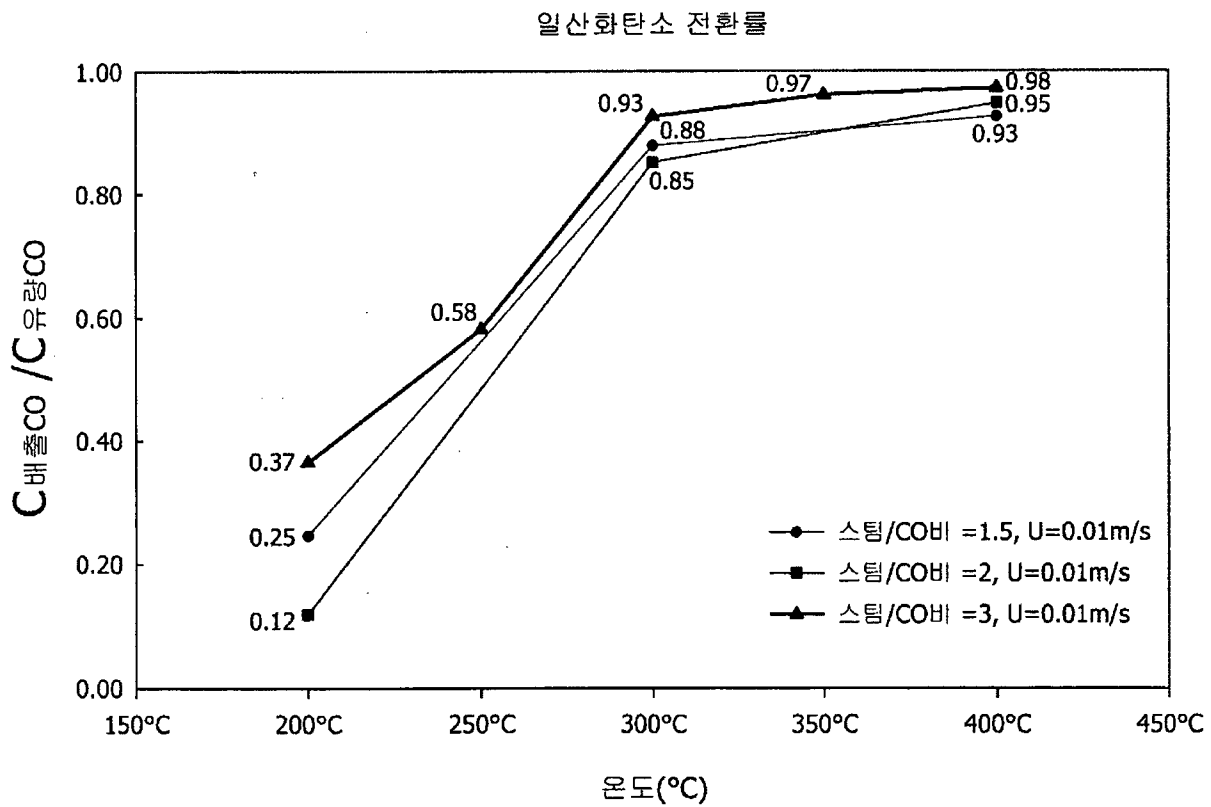
[Fig. 5]



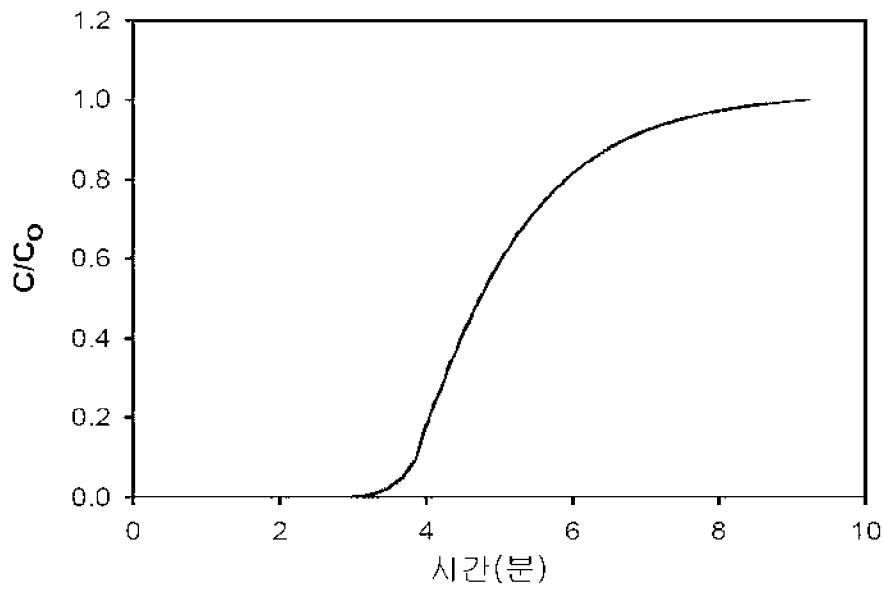
[Fig. 6]



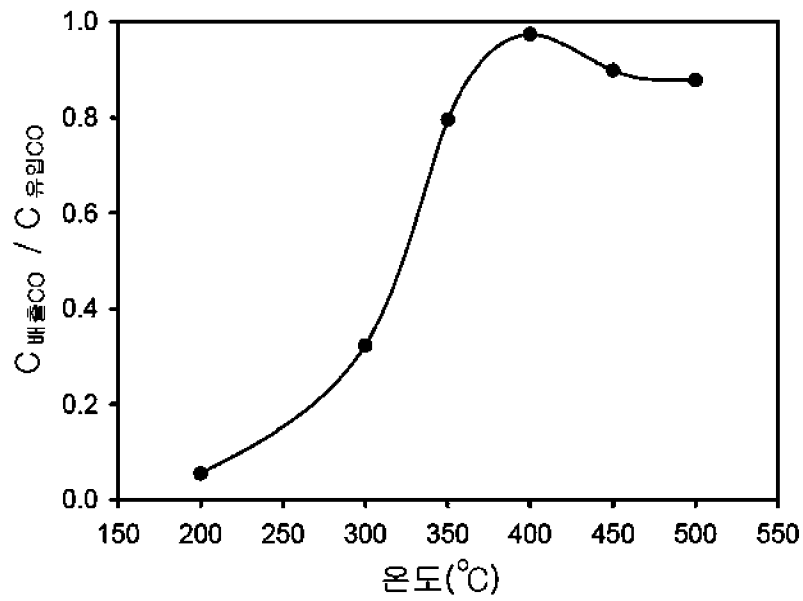
[Fig. 7]



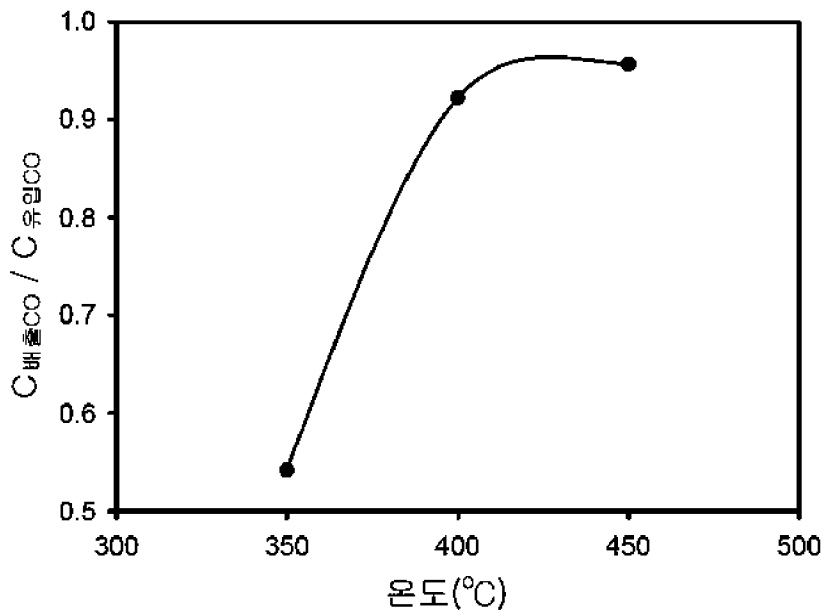
[Fig. 8]



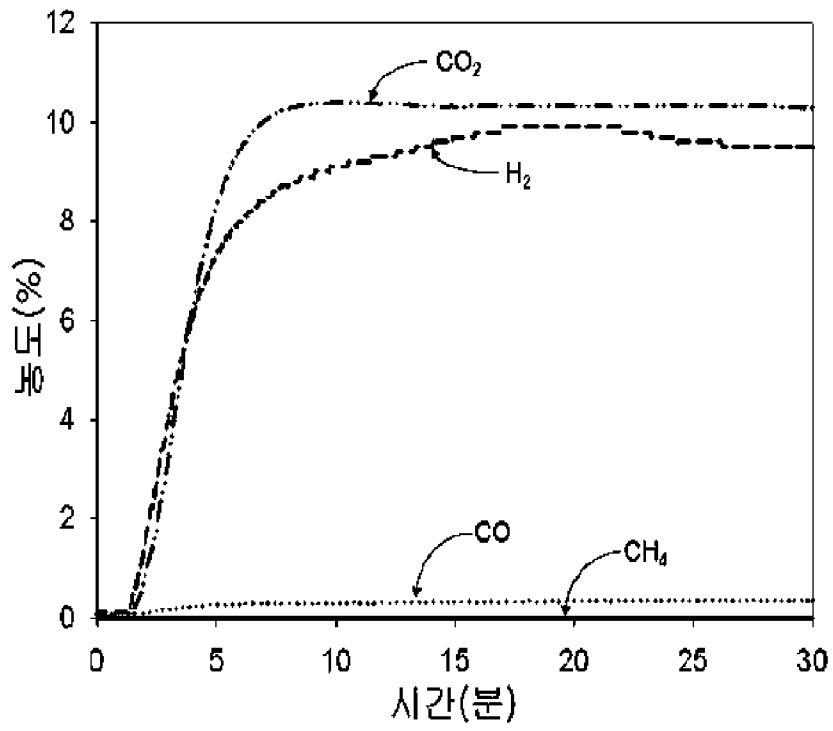
[Fig. 9]



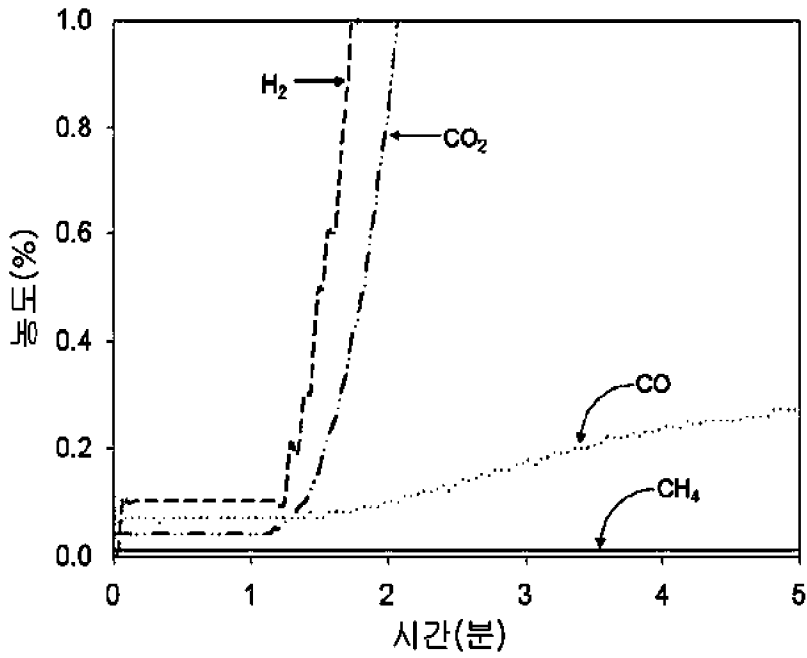
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/006680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/80(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, C01B 3/48(2006.01)i, C01B 3/58(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/80; C01B 3/24; B01D 53/62; C01K 1/00; C07C 27/06; B01J 23/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: water gas shift catalyst, carbon dioxide absorption

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005-0207958 A1 (ANCA FAUR-GHENCIU et al.) 22 September 2005 Abstract, paragraphs [27] -[53]	1-6,15,16,33,34
X	US 2005-0005520 A1 (FAUR-GHENCIU ANCA et al.) 13 January 2005 Abstract, paragraphs [28] -[53]	1-6,15,16,33,34
A	US 2004-0082669 A1 (WOLFGANG FRIEDRICH RUETTINGER et al.) 29 April 2004 Abstract, paragraphs [34] -[73]	1-38
A	US 2002-0147103 A1 (WOLFGANG F. RUETTINGER et al.) 10 October 2002 Abstract, paragraphs [46] -[102]	1-38

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 OCTOBER 2011 (26.10.2011)

Date of mailing of the international search report

28 OCTOBER 2011 (28.10.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/006680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2005-0207958 A1	22.09.2005	GB 0504443 D0	06.04.2005
		GB 2422615 A	02.08.2006
		GB 2422615 B	28.01.2009
		US 7238333 B2	03.07.2007
US 2005-0005520 A1	13.01.2005	GB 0415342 D0	11.08.2004
		GB 2406063 A	23.03.2005
		US 7824455 B2	02.11.2010
US 2004-0082669 A1	29.04.2004	AU 2003-279274 A1	25.05.2004
		AU 2003-279274 A8	25.05.2004
		CN 1717276 A	04.01.2006
		CN 1717276 C0	04.01.2006
		EP 1590081 A2	02.11.2005
		JP 2006-503703 A	02.02.2006
		JP 2006-503703 T	02.02.2006
		US 2004-0082471 A1	29.04.2004
		US 6903050 B2	07.06.2005
		WO 2004-039484 A2	13.05.2004
		WO 2004-039484 A3	15.07.2004
		WO 2004-039484 A3	13.05.2004
		WO 2005-035116 A1	21.04.2005
US 2002-0147103 A1	10.10.2002	AU 2001-291124 A8	08.04.2002
		AU 2001-91124 A1	08.04.2002
		AU 2002-364694 A1	30.06.2003
		AU 9112401 A	08.04.2002
		CA 2423477 A1	04.04.2002
		EP 1337459 A2	27.08.2003
		JP 2004-525047 A	19.08.2004
		JP 2004-525047 T	19.08.2004
		US 2002-0061277 A1	23.05.2002
		US 2002-0122764 A1	05.09.2002
		US 2002-0131915 A1	19.09.2002
		US 2002-0141938 A1	03.10.2002
		US 6913739 B2	05.07.2005
		WO 02-26619 A2	04.04.2002
		WO 02-26619 A3	23.01.2003
		WO 02-26619 A3	04.04.2002
WO 03-051493 A2	26.06.2003		
WO 03-051493 A3	26.06.2003		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/80(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, C01B 3/48(2006.01)i, C01B 3/58(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 23/80; C01B 3/24; B01D 53/62; C10K 1/00; C07C 27/06; B01J 23/72

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:수성가스전환 촉매, 이산화탄소 흡수

C. 관련 문헌

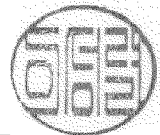
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2005-0207958 A1 (ANCA FAUR-GHENCIU 외 4명) 2005.09.22 요약서, 단락 [27] -[53]	1-6, 15, 16, 33, 34
X	US 2005-0005520 A1 (FAUR-GHENCIU ANCA 외 5명) 2005.01.13 요약서, 단락 [28] -[53]	1-6, 15, 16, 33, 34
A	US 2004-0082669 A1 (WOLFGANG FRIEDRICH RUETTINGER 외 2명) 2004.04.29 요약서, 단락 [34] -[73]	1-38
A	US 2002-0147103 A1 (WOLFGANG F. RUETTINGER 외 2명) 2002.10.10 요약서, 단락 [46] -[102]	1-38

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2011년 10월 26일 (26.10.2011)	국제조사보고서 발송일 2011년 10월 28일 (28.10.2011)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 이성렬 전화번호 82-42-481-5598
--	-----------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2005-0207958 A1	2005.09.22	GB 0504443 D0	2005.04.06
		GB 2422615 A	2006.08.02
		GB 2422615 B	2009.01.28
		US 7238333 B2	2007.07.03
US 2005-0005520 A1	2005.01.13	GB 0415342 D0	2004.08.11
		GB 2406063 A	2005.03.23
		US 7824455 B2	2010.11.02
US 2004-0082669 A1	2004.04.29	AU 2003-279274 A1	2004.05.25
		AU 2003-279274 A8	2004.05.25
		CN 1717276 A	2006.01.04
		CN 1717276 C0	2006.01.04
		EP 1590081 A2	2005.11.02
		JP 2006-503703 A	2006.02.02
		JP 2006-503703 T	2006.02.02
		US 2004-0082471 A1	2004.04.29
		US 6903050 B2	2005.06.07
		WO 2004-039484 A2	2004.05.13
		WO 2004-039484 A3	2004.07.15
		WO 2004-039484 A3	2004.05.13
		WO 2005-035116 A1	2005.04.21
US 2002-0147103 A1	2002.10.10	AU 2001-291124 A8	2002.04.08
		AU 2001-91124 A1	2002.04.08
		AU 2002-364694 A1	2003.06.30
		AU 9112401 A	2002.04.08
		CA 2423477 A1	2002.04.04
		EP 1337459 A2	2003.08.27
		JP 2004-525047 A	2004.08.19
		JP 2004-525047 T	2004.08.19
		US 2002-0061277 A1	2002.05.23
		US 2002-0122764 A1	2002.09.05
		US 2002-0131915 A1	2002.09.19
		US 2002-0141938 A1	2002.10.03
		US 6913739 B2	2005.07.05
		WO 02-26619 A2	2002.04.04
		WO 02-26619 A3	2003.01.23
		WO 02-26619 A3	2002.04.04
		WO 03-051493 A2	2003.06.26
WO 03-051493 A3	2003.06.26		