

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 1월 2일 (02.01.2020)



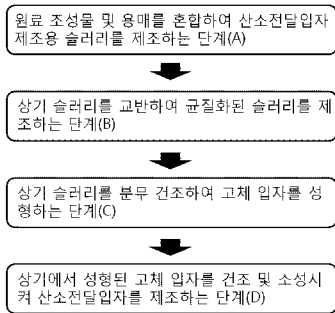
(10) 국제공개번호

WO 2020/004751 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 13/08* (2006.01) *F23C 10/01* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/000135
- (22) 국제출원일: 2019년 1월 4일 (04.01.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0072611 2018년 6월 25일 (25.06.2018) KR
- (71) 출원인: 한국전력공사 (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) [KR/KR]; 58322 전라남도 나주시 전력로 55, Jeollanam-do (KR).
- (72) 발명자: 김의식 (KIM, Ui Sik); 02100 서울시 중랑구 동일로123길 116, Seoul (KR). 백점인 (BAEK, Jeom In); 34022 대전시 유성구 배울1로 35, 402동 601호, Daejeon (KR). 엄태형 (EOM, Tae Hyoung); 30130 세종시 노을3로 14, 109동 701호, Sejong (KR). 이중범 (LEE, Joong Beom); 34033 대전시 유성구 배울1로 147, 208동 203호, Daejeon (KR). 조현근 (JO, Hyun Geun); 34053 대전시 유성구 전민로 71, 110동 702호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 아주 (AJU INTERNATIONAL LAW & PATENT GROUP); 06627 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: RAW MATERIAL COMPOSITION FOR MANUFACTURING OXYGEN TRANSFER PARTICLES, OXYGEN TRANSFER PARTICLES MANUFACTURED USING SAME, AND MANUFACTURING METHOD FOR OXYGEN TRANSFER PARTICLES

(54) 발명의 명칭: 산소전달입자 제조용 원료 조성물, 이를 이용하여 제조된 산소전달입자 및 산소전달입자 제조방법



- A ... Step of mixing raw material composition and solvent to prepare slurry for preparing oxygen transfer particles
- B ... Step of agitating slurry to prepare homogenized slurry
- C ... Step of spry-drying slurry to mold solid particles
- D ... Step of drying and burning molded solid particles to manufacture oxygen transfer particle.

(57) Abstract: The present invention relates to a raw material composition for manufacturing oxygen transfer particles, the raw material composition comprising: copper oxide; manganese oxide; magnesium oxide or copper oxide; manganese oxide; magnesium oxide or magnesium hydroxide; and sol- or powder-type alumina oxide. The raw material composition for manufacturing oxygen transfer particles of the present invention is manufactured into oxygen transfer particles by controlling the composition, the formulation of raw materials, and the homogenizing degree according to the manufacturing method for oxygen transfer particles, to be later described, and thereafter, oxygen transfer particles can be manufactured that have physical properties, such as a shape, a particle size, and a size distribution, which are suitable for a fluidized bed or high-rate fluidized bed process, and retain commercial-grade oxygen transfer performance and durability at a low burning temperature while not using a high-priced nickel-based oxide as in the prior art.

(57) 요약서: 본 발명은 구리 산화물; 망간 산화물; 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물; 및 졸 또는 분말형태의 알루미늄 산화물; 을 포함하는 산소전달입자 제조용 원료 조성물에 관한 것이다. 이러한 본 발명의 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 상기 조성 (composition), 원료의 배합비 (formulation) 및 균질화 (homogenizing) 정도를 조절하여 후술하는 산소전달입자 제조 방법에 따라 산소전달입자로 제조된 후, 유동층 또는 고속 유동층 공정에 적합한 형상 (shape), 입자 크기 (size) 및 입자 분포 (sizedistribution) 등의 물리적 특성을 지니고, 종래의 기술에 비해 고가인 니켈계 산화물을 사용하지 않으면서 낮은 소성온도에서 상용급의 산소전달성능과 내구성을 보유한 산소전달입자를 제조할 수 있다.

WO 2020/004751 A1

럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 산소전달입자 제조용 원료 조성물, 이를 이용하여 제조된 산소전달입자 및 산소전달입자 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 산소전달입자 제조용 원료 조성물, 이를 이용하여 제조된 산소전달입자 및 산소전달입자 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 대기 중의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 농도 증가에 따른 온실효과로 인해 지구의 평균기온이 상승하면서 기후변화의 피해가 지속적으로 나타나고 있다. 화력발전소는 인위적 이산화탄소 배출이 가장 많은 고정배출원이다. 화력발전소에서 이산화탄소 배출 저감은 이산화탄소 포집 및 저장(Carbon Capture and Storage: CCS)을 통해 달성할 수 있다. 하지만, 종래의 CCS 기술을 발전소에 적용할 경우 큰 폭의 발전효율 감소와 이에 따른 발전원가상승이 뒤따른다. 이에 따라 발전효율 감소를 최소화하고 CO<sub>2</sub> 포집 비용을 낮추기 위한 새로운 신기술이 요구되고 있다.
- [3] 케미컬루핑연소(Chemical Looping Combustion: CLC) 기술은 발전효율 저하를 줄이면서 CO<sub>2</sub>를 원천분리할 수 있는 기술로 주목받고 있다. CLC 기술은 공기 대신 금속산화물이 주성분인 고체 입자(산소전달입자)에 포함된 산소와 연료가 반응하여 연소가 일어나므로 배출되는 가스에는 수증기와 CO<sub>2</sub>만 포함되어 있다. 따라서 수증기를 응축 제거하면 CO<sub>2</sub>만 남게 되므로 CO<sub>2</sub> 원천분리가 가능하다. CLC 공정은 산소전달입자에 함유된 산소가 연료로 전달되면서 산소전달입자는 환원(reduction)이 되는 반응이 일어나는 연료반응기와 공기에 포함된 산소를 받아 환원된 산소전달입자가 다시 산화(oxidation)되면서 초기상태로 재생되는 공기반응기가 서로 연결된 조합으로 구성된다. 두 반응기는 유동층 반응기를 사용하며 전체 공정은 순환유동층공정(circulating fluidized-bed process)이 된다.
- [4] 이러한 CLC 공정에 적용되는 산소전달입자는 유동층 공정특성에 적합한 여러 가지 조건을 만족시켜야 한다. 우선 유동층 공정에 적합한 물성, 즉 충분한 강도, 유동에 적합한 형상과 충전밀도(packing density 또는 tapped density), 평균 입자크기 및 입자크기 분포를 지녀야 한다. 또한, 반응성 측면에서 높은 산소전달량(oxygen transfer capacity)을 지니고 있어 연료의 연소에 필요한 충분한 산소를 연료가 연료반응기를 통과하는 동안 공급할 수 있어야 한다.
- [5] 그러나, 종래의 산소전달입자는 대량생산에 부적합한 방법으로 제조되었거나, 형상, 강도, 밀도 등의 물성이 유동층 공정에 적용하기에 부적합하거나 개선이 필요하며, 금속산화물과 지지체 간의 상호작용 세기를 줄이기 위해 안정된 결정구조를 지닌 지지체를 사용함으로써 충분한 강도를 얻기 위한 소성온도 상승으로 산소전달성능이 감소하거나, 반응 중에 입자 간의 응집 현상으로 인해

유동화가 되지 않거나, 금속산화물의 함량이 낮아 산소전달량이 작은 문제점이 있다.

- [6] 특히 종래의 산소전달입자는 우수한 산소전달속도, 산소전달량 및 내구성 때문에 고가의 금속인 NiO계 산소전달입자가 주로 이용 되었다. 따라서 케미컬루핑 기술의 기술적·경제적·환경적 측면의 향상을 위해, NiO를 사용하지 않고 산소전달속도, 산소전달량 및 내마모도가 우수한 저가의 산소전달입자 개발이 요구되고 있다.
- [7] 따라서, 유동층 공정에 적합한 물성과 충분한 강도를 지니면서, 산화-환원 사이클 반응 동안 발생할 수 있는 입자 간의 응집현상을 억제하고, 고온 소성에서도 산소전달성능의 저하가 적으며, 소성온도를 낮출 수 있는 산소전달입자의 개발이 요구되고 있다.

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [8] 본 발명의 하나의 목적은 강도를 비롯한 물리적 특성이 유동층 공정에 적합하고, 종래의 기술에 비해 저가이고, 산소전달속도, 산소전달량 및 내마모도가 우수한 산소전달입자 제조용 원료 조성물을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 하나의 목적은 상기 원료 조성물을 사용하여 균질하게 분산된 안정한 유동성 콜로이드 슬러리 (colloidal slurry)를 제조하고 이를 이용하여 케미컬루핑연소 순환유동층 공정에 적합한 입자 형상(shape), 입자 크기(size), 입자 분포(size distribution), 강도(mechanical strength or attrition resistance)를 지니면서, 종래의 기술에 비해 저가이고, 산소전달속도, 산소전달량 및 내마모도가 우수한 산소전달입자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 하나의 목적은 상기 산소전달입자를 사용하여 연료를 효과적으로 연소시키면서 연소에 의해 발생하는 이산화탄소를 원천적으로 분리하여 포집하고, 케미컬루핑연소 공정에서의 입자 충전량 및 장시간 운전 시 발생하는 마모손실에 따른 보충량을 감소시키면서 이산화탄소 포집에 따른 시스템 열효율 저하를 방지하는 케미컬루핑연소 방법을 제공하는 것이다.

#### 과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 구현예는 구리 산화물 약 30 중량% 내지 약 50 중량%; 망간 산화물 약 20 중량% 내지 약 40 중량%; 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 졸 또는 분말형태의 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물 약 10 중량% 내지 약 30 중량%; 를 포함하는 산소전달입자 제조용 원료 조성물에 관한 것이다.
- [12] 상기 구리 산화물은 평균입자 크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 이고, 순도가 약 98% 이상일 수 있다.
- [13] 상기 망간 산화물은 평균입자 크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 이고, 순도가 약 98% 이상일 수 있다.

- [14] 상기 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물은 평균입자 크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 이고, 순도가 약 98% 이상일 수 있다.
- [15] 상기 졸 또는 분말형태의 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물은 평균입자 크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 이고, 순도가 약 95% 이상일 수 있다.
- [16] 본 발명의 다른 구현예는 전술한 산소전달입자 제조용 원료 조성물로부터 형성되고, 구리 산화물, 망간 산화물, 마그네슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 산소전달입자에 관한 것이다.
- [17] 상기 산소전달입자는 니켈 산화물을 포함하지 않는 산화니켈 비함유형 산소전달입자일 수 있다.
- [18] 상기 산소전달입자는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [19] [화학식 1]
- [20]  $\text{Cu}_a\text{Mn}_b\text{Mg}_c\text{Al}_d\text{O}_x$
- [21] 상기 화학식 1에서 a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 약 0.1 내지 약 2.7이고, a + b + c + d의 합은 약 3이며, x는 약 0 내지 약 4이다.
- [22] 상기 산소전달입자는 마모시험기를 이용하여 ASTM D5757-95에 따라 유량 10.00 l/min (273.15 K, 1 bar)에서 5 시간 동안 마모시험한 후, 하기 식 1로 표시되는 마모지수가 약 20% 이하일 수 있다.
- [23] [식 1]
- [24]  $\text{AI}(\%) = [(W2)/(W1)]$
- [25] 상기 식 1에서, W1는 시료의 마모시험 전 g 단위 무게이고, W2는 시료의 마모시험이 실시된 5 시간 동안 포집된 미세입자의 g 단위 무게이다.
- [26] 상기 산소전달입자는 형상이 비-블로홀(non-blowhole)인 구형이고, 평균 입자크기가 약 60  $\mu\text{m}$  내지 약 150  $\mu\text{m}$ 이고, 입자크기분포는 약 30  $\mu\text{m}$  내지 약 400  $\mu\text{m}$ 이며, 충전밀도가 약 1.5 g/mL 내지 약 4.0 g/mL일 수 있다.
- [27] 상기 산소전달입자는 산소전달량이 전체 산소전달입자의 무게 중 약 7 중량% 내지 약 15 중량%일 수 있다.
- [28] 본 발명의 또 다른 구현예는 (A) 전술한 산소전달입자 제조용 원료 조성물을 용매와 혼합하여 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계; (B) 상기 슬러리를 교반하여 균질화된 슬러리를 제조하는 단계; (C) 상기 슬러리를 분무 건조하여 고체 입자를 성형하는 단계; 및 (D) 상기 성형된 고체 입자를 건조 및 소성시켜 산소전달입자를 제조하는 단계;를 포함하는 산소전달입자의 제조 방법에 관한 것이다.
- [29] 상기 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계(A)에서 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물과 상기 용매는 약 15 내지 40 : 약 60 내지 85의 중량비로 혼합되고, 상기 용매는 물일 수 있다.
- [30] 상기 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계(A)에서 슬러리는 분산제, 소포제 및 유기결합제 중 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 것일 수 있다.
- [31] 상기 분산제는 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 양쪽성 계면활성제

- 및 비이온계 계면활성제 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [32] 상기 음이온계 계면활성제는 폴리카르복실산염 및 폴리카르복실산아민염 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [33] 상기 소포제는 실리콘계 소포제, 금속비누계 소포제, 아마이드계 소포제, 폴리에테르계 소포제, 폴리에스테르계 소포제, 폴리글라이콜계 소포제 및 알코올계 소포제 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [34] 상기 유기 결합제는 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글라이콜 및 메틸셀룰로오스 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [35] 상기 첨가제는 분산제, 소포제 및 유기결합제를 모두 포함하고, 상기 첨가제는 산소전달입자 제조용 원료조성물 100 중량부에 대하여 분산제 약 0.01 중량부 내지 약 5.0 중량부, 소포제 약 0.01 중량부 내지 약 1.0 중량부 및 유기결합제 약 1.0 중량부 내지 약 5.0 중량부의 함량으로 첨가될 수 있다.
- [36] 상기 슬러리를 교반하여 균질화된 슬러리를 제조하는 단계(B)는 교반 및 분쇄된 슬러리 중의 이물질을 제거하는 것을 더 포함할 수 있다.
- [37] 상기 슬러리를 분무 건조하여 고체 입자를 성형하는 단계(C)는 상기 균질화된 슬러리를 분무 건조기에 투입한 후, 입구온도는 약 260°C 내지 약 300°C, 출구온도는 약 90°C 내지 약 150°C를 유지하면서 분무하여 고체 입자로 성형하는 것을 포함할 수 있다.
- [38] 상기 성형된 고체 입자를 건조 및 소성시켜 산소전달입자를 제조하는 단계(D)는 성형된 고체 입자를 약 110°C 내지 약 150°C로 약 2 시간 내지 약 24 시간 동안 건조하고, 고온 소성로에 투입하여 약 1°C/min 내지 약 5°C/min의 속도로 약 1000°C 내지 약 1350°C으로 승온하여 약 2 시간 내지 약 10 시간 동안 소성하는 것을 포함할 수 있다.
- [39] 본 발명의 또 다른 구현예는 전술한 산소전달입자를 연료와 반응시켜 상기 산소전달입자를 환원시키고 연료를 연소시키는 단계, 및 상기 환원된 산소전달입자를 산소와 반응시켜 입자를 재생하는 단계를 포함하는 케미컬루핑연소 방법에 관한 것이다.

### 발명의 효과

- [40] 본 발명은 강도를 비롯한 물리적 특성이 유동층 공정에 적합하고, 종래의 기술에 비해 저가이면서도 산소전달속도, 산소전달량 및 내마모도가 우수한 산소전달 입자 제조용 원료 조성물 및 상기 원료 조성물을 사용하여 케미컬루핑연소 순환유동층 공정에 적합한 입자 형상(shape), 입자 크기(size), 입자 분포(size distribution), 강도(mechanical strength or attrition resistance) 지니면서, 우수한 내마모도, 장기 내구성 및 산소전달성능이 우수하여 종래의 기술에 비해 고가인 니켈계 산화물을 대체할 수 있는 산소전달입자 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있으며, 이러한 산소전달입자를 사용하여 케미컬루핑연소 공정에서의 입자 충전량 및 장시간 운전 시 발생하는 마모손실에 따른 보충량을

감소시키면서 이산화탄소 포집에 따른 시스템 열효율 저하를 방지할 수 있는 케미컬루핑 연소 방법을 제공할 수 있다. 특히, 저가의 원료로 제조된 산소전달입자는 케미컬루핑연소 공정의 운영비를 절감시킬 수 있으므로 케미컬루핑연소 공정의 경제성을 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산소전달입자 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [42] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산소전달입자 제조방법 중 (A) 및 (B) 단계를 나타낸 순서도이다.
- [43] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 산소전달입자 제조방법 중 (C) 단계를 나타낸 순서도이다.
- [44] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산소전달입자 제조방법 중 (D) 단계를 나타낸 순서도이다.
- [45] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 케미컬루프 연소 방법의 모식도이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [46] <산소전달입자 제조용 원료 조성물>
- [47] 본 발명의 일 구현예는 구리 산화물; 망간 산화물; 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물; 및 졸 또는 분말형태의 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물;을 포함하는 하기 산소전달입자 제조용 원료 조성물을 포함하는 산소전달입자 제조용 원료 조성물에 관한 것이다.
- [48] 이러한 본 발명의 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 상기 조성(composition), 원료의 배합비(formulation) 및 균질화(homogenizing) 정도를 조절하여 후술하는 산소전달입자 제조 방법에 따라 산소전달입자로 제조된 후, 유동층 또는 고속 유동층 공정에 적합한 형상(shape), 입자 크기(size) 및 입자 분포(sizedistribution) 등의 물리적 특성을 지니고, 종래의 기술에 비해 저가이면서도, 비교적 고가인 니켈계 산화물을 대체할 수 있고, 산소전달속도, 산소전달량 및 내마모도가 우수한 산소전달입자를 제조할 수 있다.
- [49] 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 구리 산화물; 망간 산화물; 마그네슘 수산화물; 및 졸 또는 분말형태의 알루미늄 수산화물; 을 포함하는 것일 수 있다.
- [50] 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 구리 산화물 약 30 중량% 내지 약 50 중량%; 망간 산화물 약 20 중량% 내지 약 40 중량%; 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 졸 또는 분말형태의 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물 약 10 중량% 내지 약 30 중량%; 포함할 수 있다.
- [51] 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물에 의해 제조된 산소전달입자는 고체 연료뿐만 아니라 천연가스, shale 가스, 합성가스와 같은 가스 연료에 산소를 전달하고, 다시 공기와 같은 산소를 함유한 가스로부터 산소를 얻어 빠르게 재생되는 특성이 우수하며, 연속적으로 반복하여 사용할 수 있다. 이에 따라,

상기 산소전달입자는 가스 연료 및/또는 고체 연료의 케미컬루핑연소 공정(CLC 공정)에 적용될 경우, 입자 충전량 및 장시간 운전 시 발생하는 마모손실에 따른 보충량을 감소시킬 수 있어 케미컬루핑연소 공정(CLC 공정)을 단순화(compact)하면서도 경제성을 향상시키는 효과가 있다. 특히, 저가의 원료로 제조된 산소전달입자는 케미컬루핑연소 공정의 운영비를 절감시킬 수 있으므로 케미컬루핑연소 공정의 경제성을 향상시킬 수 있다.

- [52] 본 발명의 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 활성물질 원료로 구리 산화물, 망간 산화물을 포함한다. 구리 산화물과 망간 산화물로 구성된 산소전달입자는 니켈 산화물이 없이도 케미컬 루핑 연소 반응 등에 적용 시 자신은 구리(Cu) 및 망간(Mn)으로 환원되면서 산소를 전달하고, 다시 공기 또는 수증기로부터 산소를 받아 재생되는 역할을 한다.
- [53] 상기 구리 산화물(CuO, Cu<sub>2</sub>O 등)은 평균입자크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인 상업용 구리 산화물일 수 있다. 상기 범위 내에서, 니켈 산화물과 유사하거나 향상된 수준의 산소전달속도 및 산소전달량을 가질 수 있다.
- [54] 상기 구리 산화물은 약 98 % 이상의 순도, 예를 들면, 약 99 % 이상의 순도를 가질 수 있다. 상기 범위 내에서, 산소전달입자속도 및 산소전달량이 더욱 향상될 수 있다.
- [55] 또한, 상기 망간 산화물(MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등)은 평균입자크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인 상업용 망간 산화물일 수 있다. 상기 범위 내에서, 내열성과 내구성이 우수한 산소전달입자를 제조할 수 있다.
- [56] 상기 망간 산화물을 약 98 % 이상의 순도, 예를 들면, 약 99 % 이상의 순도를 가질 수 있다. 상기 범위 내에서, 내마모도가 더욱 향상될 수 있다.
- [57] 본 발명의 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 활성물질 원료로 구리 산화물 및 망간 산화물의 혼합만을 사용할 수도 있고, 이외에 다른 금속 산화물을 일부 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [58] 상기 구리 산화물 및 망간 산화물과 혼합하여 사용가능한 금속산화물의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는 산화철(FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)등을 포함하는 철계 산화물 및 산화코발트(CaO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)등을 포함하는 코발트계 산화물 등을 예시할 수 있다.
- [59] 또한 본 발명의 산소전달입자 제조용 원료 조성물에서는 우수한 산소전달성능을 유지하면서도 마그네슘(Mg) 함량을 높일 수 있어 케미컬루핑연소의 산화 및 환원 사이클 반응 중에 나타날 수 있는 입자 간의 응집 현상 문제를 해결하는 효과가 있다.
- [60] 상기 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물(MgO, Mg(OH)<sub>2</sub> 등)은 평균입자크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인 상업용 마그네슘 산화물 또는 수산화물일 수 있다. 상기 범위 내에서, 산소전달입자의 응집 현상 문제를 해결할 수 있다.
- [61] 상기 마그네슘 산화물을 또는 수산화물은 98 % 이상의 순도, 예를 들면, 99%

이상의 순도를 가질 수 있다. 상기 범위 내에서, 응집 현상을 더욱 방지할 수 있다.

[62] 본 발명의 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 지지체 원료로 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물을 포함한다. 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물은 산소전달입자에서 무기결합체로서 사용되므로 유동층 공정에서 요구하는 충분한 강도를 제공해 줄 수 있다.

[63] 또한, 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물은 산소전달입자의 활성성분인 구리 산화물 및 망간 산화물이 산소전달입자 전체에 균일하게 분포되도록 지지하여 활성성분의 활용성을 높이고 산소전달성능을 촉진시킬 수 있다.

[64] 상기 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물은 졸 또는 분말형태로 평균입자크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인 상업용 알루미늄 산화물일 수 있다. 상기 범위 내에서, 산소전달입자에 내구성을 향상시키고 활성물질의 분산 정도를 균일하게 한다.

[65] 상기 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물은 약 95 % 이상의 순도, 예를 들면, 약 99 % 이상의 순도를 가질 수 있다. 상기 범위 내에서, 산소전달입자의 산소전달속도, 산소전달량 및 내마모도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[66] 일 구체예에서, 본 발명의 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 활성물질 원료로 구리 산화물 및 망간 산화물의 활성 성분과 상기 마그네슘 수산화물과 알루미늄 수산화물을 조합하여 사용함으로써, 활성 성분과 마그네슘 산화물 및/또는 알루미늄 산화물을 사용한 경우, 또는 마그네슘 화합물과 알루미늄 화합물 중 어느 하나만을 수산화물로 사용하는 경우에 비해, 산소전달입자의 산소전달량, 강도, 소결 방지 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.

[67]

[68] <산소전달입자>

[69] 본 발명의 다른 구현예는 전술한 산소전달입자 제조용 원료 조성물로부터 형성되고, 구리 산화물, 망간 산화물, 마그네슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 산소전달입자에 관한 것이다.

[70] 전술한 원료 조성물을 사용하여 산소전달입자를 제조함으로써 케미컬루핑연소 순환유동층 공정에 적합한 입자 형상(shape), 입자 크기(size), 입자 분포(size distribution), 강도(mechanical strength or attrition resistance) 지니면서, 우수한 내마모도, 장기 내구성 및 산소전달성능이 우수하여 종래의 기술에 비해 고가인 니켈계 산화물을 대체할 수 있는 산소전달입자 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[71] 상기 산소전달입자는 니켈 산화물을 포함하지 않는 산화니켈 비함유형 산소전달입자일 수 있다.

[72] 상기 산소전달입자는 하기 화학식 1로 표시되는 구조일 수 있다.

[73] [화학식 1]

[74]  $\text{Cu}_a\text{Mn}_b\text{Mg}_c\text{Al}_d\text{O}_x$

- [75] 상기 화학식 1에서 a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 약 0.1 내지 약 2.7이고, a + b + c + d의 합은 약 3이며, x는 약 0 초과 내지 약 4 이다. 구체예에서, 상기 a, b, c 및 d는 각각 예를 들면, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7이고, 상기 a + b + c + d의 합은 예를 들면, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3이고, 상기 x는 예를 들면, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4 일 수 있다.
- [76] 이를 통해, 본 발명의 산소전달입자는 성분 금속의 조성 및 구조적 특성에 의해 우수한 산소전달속도, 산소전달량 및 내마모도를 구현한다. 또한, 이러한 산소전달입자를 케미컬루핑연소 공정 및 장치에 적용하는 경우, 장시간 운전 시에 요구되는 입자충진량 및 마모손실을 저감할 수 있다.
- [77] 또한, 가스연료뿐만 아니라 고체 연료의 케미컬루핑연소에 사용하는 것이 가능하며, 연료의 부분 산화 (partially oxidation), 연료의 개질(reforming), 수소생산 등에서도 유효하게 사용될 수 있다.
- [78] 또한, 본 발명의 산소전달입자는 슬러리 상태에서 평균 약 5 $\mu$ m 이하, 예를 들면 평균 약 1 $\mu$ m 이하의 크기로 분쇄된 산소전달입자 고체 원료들이 안정하고 고르게 분산되어 있어, 분무 건조 후 소성된 최종 산소전달입자의 장기적인 내구성이 우수하며, 유동층 공정에 적합한 구형의 형상과 입자크기, 입자크기분포, 충진 밀도, 강도, 낮은 소성온도 및 우수한 산소전달성능을 갖는다.
- [79] 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 구리 산화물 약 30 중량% 내지 약 50 중량%, 예를 들면 30 중량%, 31 중량%, 32 중량%, 33 중량%, 34 중량%, 35 중량%, 36 중량%, 37 중량%, 38 중량%, 39 중량%, 40 중량%, 41 중량%, 42 중량%, 43 중량%, 44 중량%, 45 중량%, 46 중량%, 47 중량%, 48 중량%, 49 중량%, 50 중량%; 망간 산화물 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 예를 들면 20 중량%, 21 중량%, 22 중량%, 23 중량%, 24 중량%, 25 중량%, 26 중량%, 27 중량%, 28 중량%, 29 중량%, 30 중량%, 31 중량%, 32 중량%, 33 중량%, 34 중량%, 35 중량%, 36 중량%, 37 중량%, 38 중량%, 39 중량%, 40 중량%; 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 약 5 중량% 내지 약 20 중량%, 예를 들면 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량%, 9 중량%, 10 중량%, 11 중량%, 12 중량%, 13 중량%, 14 중량%, 15 중량%, 16 중량%, 17 중량%, 18 중량%, 19 중량%, 20 중량%; 졸 또는 분말형태의 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물 약 10 중량% 내지 약 30 중량%, 예를 들면 10 중량%, 11 중량%, 12 중량%, 13 중량%, 14 중량%, 15 중량%, 16 중량%, 17 중량%, 18 중량%, 19 중량%, 20 중량%, 21 중량%, 22 중량%, 23 중량%, 24 중량%, 25 중량%, 26 중량%, 27 중량%, 28 중량%, 29 중량%, 30 중량%; 포함할 수 있다.
- [80] 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 구리 산화물; 망간 산화물; 마그네슘

- 수산화물; 및 졸 또는 분말형태의 알루미늄 수산화물; 을 포함하는 것일 수 있다.
- [81] 이러한, 고성능의 산소전달입자를 케미컬루핑연소 공정(CLC 공정)에 적용할 경우, 종래의 연소방식에 비해 이산화탄소 포집에 따른 시스템 열효율 저하를 줄이면서 이산화탄소를 원천적으로 분리하여 포집할 수 있다.
- [82] 상기 산소전달입자는 마모시험기를 이용하여 ASTM D5757-95에 따라 유량 10.00 l/min (273.15 K, 1 bar)에서 5 시간 동안 마모시험한 후, 하기 식 1로 표시되는 마모지수가 20% 이하, 예를 들면, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%일 수 있다.
- [83] [식 1]
- [84]  $AI(\%) = [(W2)/(W1)]$
- [85] 상기 식 1에서, W1는 시료의 마모시험 전 g 단위 무게이고, W2는 시료의 마모시험이 실시된 5 시간 동안 포집된 미세입자의 g 단위 무게이다.
- [86] 상기 마모지수의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 0%에 근접할수록 좋다. 상기 범위 내에서, 산소전달입자를 케미컬루핑연소에 이용하는 경우 마모손실율이 더욱 저감되어, 공정 운전 중 보충해주어야 하는 산소전달입자의 양을 절감할 수 있으며, 공정 중 발생하는 미세분말 등의 생성물을 낮추어 순환유동층 공정 등에 적용하기에 더욱 유리한 특성을 갖는다.
- [87] 상기 산소전달입자는 형상이 비-블로홀(non-blowhole)인 구형이고, 평균입자크기가 약 60  $\mu\text{m}$  내지 약 150  $\mu\text{m}$ 이고, 입자크기분포는 약 30  $\mu\text{m}$  내지 약 400  $\mu\text{m}$  이며, 충전밀도가 약 1.5 g/mL 내지 약 4.0 g/mL일 수 있다. 이러한 경우, 산소전달입자를 케미컬루핑연소에 이용하는 경우 마모손실율이 더욱 저감되어, 공정 운전 중 보충해주어야 하는 산소전달입자의 양을 절감할 수 있으며, 공정 중 발생하는 미세분말 등의 생성물을 낮추어 순환유동층 공정 등에 적용하기에 더욱 유리한 특성을 갖는다.
- [88] 상기 비-블로홀(non-blowhole)은 덩플형, 중공형 등 블로홀을 포함하는 형상을 제외한 형태의 구형을 의미한다.
- [89] 상기 산소전달입자의 평균입자크기 및 입자크기분포는, 구체적으로 평균 입자크기가 약 60  $\mu\text{m}$  내지 약 150  $\mu\text{m}$ , 보다 구체적으로 약 70  $\mu\text{m}$  내지 약 130  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 입자 크기 분포가 약 30  $\mu\text{m}$  내지 약 400  $\mu\text{m}$ , 보다 구체적으로 약 38  $\mu\text{m}$  내지 약 350  $\mu\text{m}$  일 수 있다.
- [90] 상기 산소전달입자의 충전밀도는 구체적으로 약 1.5 g/mL 내지 약 3.0 g/mL, 구체적으로 약 2 g/mL 내지 약 2.5 g/mL 일 수 있다.
- [91] 상기 산소전달입자는 산소전달량이 전체 산소전달입자의 무게 중 약 7 중량% 내지 약 15 중량%, 구체적으로 약 9 중량% 내지 약 12 중량%, 예를 들면 7 중량%, 8 중량%, 9 중량%, 10 중량%, 11 중량%, 12 중량%, 13 중량%, 14 중량%, 15 중량%일 수 있다.
- [92]
- [93] <산소전달입자의 제조 방법>

- [94] 본 발명의 다른 구현에는 (A) 전술한 산소전달입자 제조용 원료 조성물을 용매와 혼합하여 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계; (B) 상기 슬러리를 교반하여 균질화된 슬러리를 제조하는 단계; (C) 상기 슬러리를 분무 건조하여 고체 입자를 성형하는 단계; 및 (D) 상기 성형된 고체 입자를 건조 및 소성시켜 산소전달입자를 제조하는 단계;를 포함하는 산소전달입자의 제조 방법에 관한 것이다.
- [95] 상기 산소전달입자 제조용 슬러리는 전술한 산소전달입자 제조용 원료 조성물을 용매에 혼합하여 제조되는 것일 수 있다.
- [96] 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물은 구리 산화물 약 30 중량% 내지 약 50 중량%; 망간 산화물 약 20 중량% 내지 약 40 중량%; 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 졸 또는 분말형태의 알루미늄 산화물 또는 수산화물 약 10 중량% 내지 약 30 중량%; 포함할 수 있다.
- [97] 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계 (A)에서 산소전달입자 제조용 슬러리는 전술한 본 발명의 산소전달입자 제조용 원료 조성물을 용매에 혼합하여 제조한다.
- [98] 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물과 상기 용매는 약 15 내지 40 : 약 60 내지 85의 중량비로 혼합될 수 있다. 상기 범위 내에서, 분무건조 시 증발되어야 할 용매의 양과 산소전달입자 제조용 원료 조성물의 고체 함량이 적절한 범위로 유지되어, 점도가 적정범위 내로 유지되어 유동성이 향상되고, 균질화 시 분쇄가 더욱 용이하며, 우수한 제조 효율을 구현할 수 있다.
- [99] 상기 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 이 분야에서 일반적으로 사용되는 용매를 사용할 수 있다. 구체적으로는 상기 용매로 물을 사용할 수 있다. 이러한 경우, 균질화 및 소성 공정에서의 작업성 및 제조 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [100] 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계(A)에서 슬러리는 분산제, 소포제 및 유기결합제 중 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [101] 구체적으로, 상기 첨가제는 전술한 용매에 미리 투입된 상태로 산소전달입자 제조용 원료 조성물과 혼합될 수도 있다. 이러한 경우, 산소전달입자 제조용 원료 조성물의 분산성 및 용매와의 혼합성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [102] 상기 분산제(dispersant)는 하기에 설명할 슬러리의 분쇄 시 산소전달입자 제조용 원료 조성물에 포함된 성분들이 서로 응집되는 현상을 방지할 수 있다. 또한, 균질화 과정에서 산소전달입자를 구성하는 원료 성분들의 입자 크기를 제어하는 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [103] 구체적으로, 분산제는 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제 및 비이온계 계면활성제 중 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 음이온계 계면활성제는 예를 들면, 폴리카르복실산암모늄염(Poly carboxylate ammonium salts) 또는 폴리카르복실산아민염(Poly carboxylate amine salts) 등을 일 수 있다. 이러한 경우, 분산제에 의한 입자 표면의 전하 조절, 분산 및 응집을 조절하는 기능을

더욱 향상시키고, 슬러리를 고농도화할 수 있다.

- [104] 또한, 분산제는 슬러리를 분무건조 시 생성되는 성형체(산소전달입자 조립체), 즉 생소지체(green body)의 형상이 도우넛형, 덩플형, 블로우형이 아닌 구형으로 제조되는 효율을 향상시킬 수 있다.
- [105] 상기 분산제의 함량은 산소전달입자 제조용 원료 조성물 100 중량부를 기준으로, 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부, 예를 들면 0.01 중량부, 0.05 중량부, 0.1 중량부, 0.5 중량부, 1 중량부, 1.5 중량부, 2 중량부, 2.5 중량부, 3 중량부, 3.5 중량부, 4 중량부, 4.5 중량부, 5 중량부일 수 있다. 상기 범위 내에서, 산소전달입자들의 분산 효과가 더욱 우수할 수 있다.
- [106] 상기 소포제(defoamer)는 분산제 및 유기결합제가 적용된 슬러리의 기포를 제거하기 위해 사용될 수 있다.
- [107] 구체적으로, 상기 소포제는 실리콘계 소포제, 금속비누계 소포제, 아마이드계 소포제, 폴리에테르계 소포제, 폴리에스테르계 소포제, 폴리글라이콜계 소포제 및 알코올계 소포제 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 소포제의 상용성이 더욱 우수하다.
- [108] 상기 소포제의 함량은 산소전달입자 제조용 원료 조성물 100 중량부를 기준으로, 약 0.01 중량부 내지 약 1.0 중량부, 예를 들면 0.01 중량부, 0.05 중량부, 0.1 중량부, 0.5 중량부, 1 중량부일 수 있다. 상기 범위 내에서, 슬러리 제조 과정 중에 기포가 발생하는 것을 저감하고, 분무 건조 시 구형의 산소전달입자를 제조하는 효율이 더욱 향상되며, 소성 후 잔여 회분의 함량을 저감하여 산소전달량을 더욱 향상시킬 수 있다. 소포제의 더욱 구체적인 함량은 기포 발생량에 따라 가감할 수 있다.
- [109] 상기 유기결합제(organic binder)는 슬러리 제조 단계에서 첨가되어 슬러리에 가소성(plasticity)과 유동성을 부여하고 궁극적으로는 분무건조 성형으로 조립된 산소전달입자에 강도를 부여함으로써 예비건조 및 소성 전에 조립체, 즉 생소지체(green body)의 취급을 용이하게 할 수 있다.
- [110] 구체적으로, 유기결합제의 종류는 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글라이콜 및 메틸셀룰로오스 중 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [111] 상기 유기결합제의 함량은 산소전달입자 제조용 원료 조성물 100 중량부를 기준으로, 약 1 중량부 내지 약 5 중량부, 예를 들면 1 중량부, 1.5 중량부, 2 중량부, 2.5 중량부, 3 중량부, 3.5 중량부, 4 중량부, 4.5 중량부, 5 중량부일 수 있다. 상기 범위 내에서, 분무건조에 의해 성형된 고체 입자의 결합력이 향상되어, 건조 및 소성 전까지 구형의 형상을 유지하는 특성이 향상될 수 있으며, 소성 후 잔여 회분의 함량을 저감하여 산소전달량을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [112] 일 구체예에서, 상기 첨가제는 분산제, 소포제 및 유기결합제를 모두 포함하고, 상기 첨가제는 산소전달입자 제조용 원료조성물 100 중량부에 대하여 분산제 약 0.01 중량부 내지 약 5.0 중량부, 유기결합제 약 1.0 중량부 내지 약 5.0 중량부,

소포제 약 0.01 중량부 내지 약 1.0 중량부로 슬러리 내에 첨가될 수 있다. 이러한 경우, 산소전달입자의 산소전달량을 더욱 향상시키면서도, 산소전달입자의 평균입자크기, 입자크기분포 및 형상을 제어하기에 유리하다.

- [113] 상기 슬러리는 유동성 콜로이드 슬러리일 수 있다. 이러한 경우, 균질화 및 소성 공정에서의 작업성 및 제조 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [114] 슬러리를 교반하여 균질화된 슬러리를 제조하는 단계(B)는 앞서 제조된 슬러리를 교반기를 사용하여 교반 및 분쇄한 후 균질화하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 슬러리의 균질화 특성, 슬러리의 농도, 점도, 안정성, 유동성과 분무건조 후 입자의 강도 및 밀도 등의 제어력이 더욱 향상될 수 있다.
- [115] 상기 교반은 혼합물에 포함되는 성분들을 첨가하는 과정 또는 포함되는 성분 모두가 첨가된 상태에서 이루어질 수 있다. 이 때, 교반은 예를 들면, 교반기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [116] 구체적으로, 상기 용매 및/또는 첨가제와 산소전달입자 제조용 조성물의 혼합이 완료되어 제조된 슬러리는 교반 후 분쇄기를 사용하여 분쇄함으로써 슬러리 중의 입자크기를 수 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 이하로 만들 수 있다. 이 과정에서 분쇄된 입자는 슬러리 내에 더욱 균질하게 분산되고, 슬러리 내 입자의 응집이 억제되므로 균질하고 안정한 슬러리가 제조될 수 있다.
- [117] 필요에 따라 분쇄 과정은 수회 반복할 수 있으며 각 분쇄 과정 사이에 분산제와 소포제가 첨가되면서 슬러리의 유동성을 조절할 수도 있다.
- [118] 예를 들면, 분쇄 방법으로 습식 분쇄(Wet milling) 방법을 사용할 수 있다. 이러한 경우, 분쇄효과를 향상시키고, 건식 분쇄 시 발생하는 입자의 날림 등의 문제를 해소할 수 있다. 한편, 원료 조성물 입자의 입경이 수 마이크로미터 이하인 경우에는 별도의 분쇄과정을 생략할 수도 있다.
- [119] 본 발명에서는 교반 및 분쇄된 슬러리 중의 이물질을 제거하는 것을 추가로 수행할 수 있다. 상기 단계를 통하여, 분무 성형 시 노즐 막힘 등의 원인이 될 수 있는 이물질 또는 덩어리진 원료를 제거할 수 있다. 상기 이물질의 제거는 예를 들면, 체거름을 통해 수행될 수 있다.
- [120] 상기 균질화된 슬러리의 유동성에 대한 특별한 제한은 없으며, 펌프로 이송이 가능하다면 어떤 점도도 가능하다.
- [121] 슬러리를 분무 건조하여 고체 입자를 성형하는 단계(C)는 상기 균질화된 슬러리를 분무 건조기에 투입한 후, 입구온도는 약 260°C 내지 약 300°C, 예를 들면 260°C, 270°C, 280°C, 290°C, 300°C, 출구온도는 약 90°C 내지 약 150°C, 예를 들면 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C를 유지하면서 분무하여 고체 입자로 성형하는 것을 포함할 수 있다.
- [122] 상기 슬러리의 성형은 분무건조기를 사용하여 수행할 수 있으며, 구체적으로 균질화된 슬러리를 펌프를 통해 분무건조기로 이송시킨 뒤, 상기 이송된 슬러리 조성물을 분무건조기 내로 분사함으로써 고체 입자를 성형할 수 있다.
- [123] 상기 슬러리의 성형은 유기결합제를 첨가하는 경우 분무 건조 시 입자 형상이

- 구형으로 유지되기에 더욱 유리할 수 있다.
- [124] 상기 분무건조기에서 산소전달입자를 성형하기 위한 상기 분무건조기의 형태 및 운전조건은 이 분야에서 일반적으로 사용되는 운전조건을 적용할 수 있다.
- [125] 더욱 구체적으로는 유동성의 균질화된 슬러리를 가압노즐을 사용하여 건조용 공기의 흐름과 반대 방향으로 분사하는 향류식 분무방식으로 분사하여 산소전달입자를 성형할 수 있다.
- [126] 이때, 분무 건조기의 입구온도는 260°C 내지 300°C, 출구온도는 90°C 내지 150°C로 유지될 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 구형의 산소전달입자를 제조하는 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [127] 성형된 고체 입자를 건조 및 소성시켜 산소전달입자를 제조하는 단계(D)는 성형된 고체 입자를 110°C 내지 150°C로 2 내지 24 시간 동안 건조하고, 고온 소성로에 투입하여 약 1°C/min 내지 약 5°C/min의 속도로 약 1050°C 내지 약 1350°C으로 승온하여 약 2 시간 내지 약 10 시간 동안 소성하는 것을 포함할 수 있다.
- [128] 상기 온도 및 시간 조건에서 건조를 수행하는 경우, 소성 시 입자 내 수분이 팽창하여 입자에 균열이 발생하는 현상을 방지할 수 있다. 이때, 건조는 공기 분위기에서 이루어질 수 있다.
- [129] 상기 건조가 완료되면, 건조된 입자를 고온 소성로에 넣고 약 1°C/min 내지 약 5°C/min, 예를 들면 1°C/min, 2°C/min, 3°C/min, 4°C/min, 5°C/min의 속도로 최종 소성 온도를 약 1050°C 내지 약 1350°C, 예를 들면 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C까지 올린 뒤, 약 2 시간 내지 약 10 시간, 예를 들면 2 시간, 3 시간, 4 시간, 5 시간, 6 시간, 7 시간, 8 시간, 9 시간, 10 시간 동안 소성시킬 수 있다. 상기 소성 시간 범위 내에서, 입자의 강도가 약해지거나, 소성비용이 과도하게 증가하는 것을 방지할 수 있다. 이러한 경우, 소성에 의해 슬러리의 제조 시 투입된 유기첨가제(분산제, 소포제 및 유기결합제)는 연소되고, 원료물질들 간의 결합이 이루어져 입자의 강도가 향상한다. 또한, 상기 소성 온도 범위 내에서, 소성 온도가 불충분하여 산소전달입자의 강도가 낮아지는 것을 방지하면서도 산소전달량을 충분히 향상시킬 수 있다.
- [130] 보다 구체적으로, 상기 소성은 최종 소성 온도에 이르기까지 2 단계 이상의 정체 온도에서 각 약 30 분 이상의 정체 구간을 부여하는 방법으로 수행될 수 있다. 이러한 경우, 제조되는 산소전달입자 내부의 수분 증발 및 유기첨가제 연소에 따라 발생하는 기체에 의한 입자 형상 파괴를 예방할 수 있다.
- [131] 상기 소성은 박스형로(muffle furnace), 튜브형로(tubular furnace) 또는 킬른(kiln) 등의 소성로를 사용함으로써 수행될 수 있다.
- [132]
- [133] 이하 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 따라 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해

제한되는 것은 아니다.

[134] 도 1은 본 발명에 따른 산소전달입자 원료 조성물을 이용한 산소전달입자의 제조 방법(S100)을 개략적으로 나타낸 순서도(공정도)이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 산소전달입자는 산소전달입자 제조용 원료 조성물을 용매에 첨가하여 혼합하는 단계(A), 혼합된 슬러리를 분쇄와 분산을 통해 균질화된 슬러리로 제조하는 단계(B), 균질화된 슬러리를 분무 건조시켜 고체 입자로 성형하는 단계(C) 및 성형 제조된 고체 입자(산소전달입자의 생소지체(green body))를 건조 및 소성시켜 최종 산소전달입자를 제조하는 단계(D)를 포함한다.

[135] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산소전달입자 제조방법 중 (A) 및 (B) 단계를 나타낸 순서도이다. 상기 도 2는 원료 조성물 및 물의 혼합물을 슬러리로 제조하는 예시적인 과정을 나타낸다. 도 2에 표시된 바와 같이, 슬러리의 제조는 첨가제를 물에 첨가하는 단계(S11), 고체원료를 물에 혼합하는 단계(S12), 유기첨가제를 혼합물에 첨가하는 단계(S21) 및 혼합된 슬러리를 분쇄 및 분산시켜 균질화하고 분산된 슬러리를 제조하는 단계(S22)를 포함하고, 슬러리에 포함된 이물질을 제거하는 단계(S23)를 더 포함할 수 있다.

[136] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 산소전달입자 제조방법 중 (C) 단계를 나타낸 순서도이다. 상기 도 3은 슬러리를 분무건조하여 산소전달입자를 성형하는 예시적인 과정을 나타낸다. 도 3에 표시된 바와 같이, 슬러리를 분무건조하여 산소전달입자를 성형하는 단계(S30)는 슬러리를 분무 건조기로 이송하는 단계(S31) 및 이송된 슬러리를 분무 건조기 내로 분사하여 산소전달입자를 성형하는 단계(S32)를 포함할 수 있다.

[137] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산소전달입자 제조방법 중 (D) 단계를 나타낸 순서도이다. 상기 도 4는 분무건조법으로 성형된 산소전달입자 생소지체를 건조 소성시켜 최종 산소전달입자로 제조하는 예시적인 과정을 나타낸다. 도 4에 표시된 바와 같이, 성형된 산소전달입자 생소지체는 예비 건조과정(S41)을 거친 후, 소성과정(S42)을 통해 최종 산소전달입자로 제조될 수 있다.

[138]

[139] <케미컬루핑연소 방법>

[140] 본 발명의 또 다른 구현예는 전술한 산소전달입자를 연료와 반응시켜, 연료를 연소시키고 상기 산소전달입자를 환원하는 것 및 환원된 산소전달입자를 산소와 반응시켜 재생하는 것을 포함하는 케미컬루핑연소 방법에 관한 것이다.

[141] 여기서 연료는 특별히 제한되지 않으며 고체상, 액체상, 기체상 모두 사용 가능하며 바람직하게는 기체연료일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 기체연료는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 수소, 일산화탄소, 알칸(alkane,  $C_nH_{2n+2}$ ), 천연가스(LNG) 및 합성가스(syngas)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[142] 이러한 본 발명의 케미컬루핑연소 방법에 대한 모식도를 첨부된 도 5에

나타내었다.

[143] 산소전달입자를 연료와 반응시키면, 산소전달입자는 산소를 연료로 전달하면서 환원이 되고, 이산화탄소와 물을 발생시킨다. 상기 환원된 산소전달입자를 산소와 반응시키면 산화되어 다시 재생된다. 본 발명의 케미컬루핑연소 방법에서는 상기와 같은 과정을 반복하게 된다. 또한, 환원된 산소전달입자로의 산소의 제공은 공기와 산소전달입자의 접촉을 통해 이루어질 수 있다.

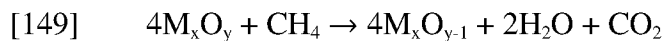
[144] 본 발명의 산소전달입자를 케미컬루핑연소 공정(CLC 공정)에 적용할 경우, 종래의 연소방식에 비해 이산화탄소 포집에 따른 시스템 열효율 저하를 줄이면서 이산화탄소를 원천적으로 분리하여 포집할 수 있다. 이와 더불어 케미컬루핑연소공정의 특성상 용액을 사용하여 이산화탄소를 포집하지 않기 때문에 물 사용량이 적고 폐수 발생이 거의 없다는 장점이 있다.

[145] 또한, 이러한 케미컬루핑연소 방법(CLC 공정)은 산소전달입자를 연료와 반응시켜 상기 산소전달입자를 환원시키고 연료를 연소시키는 연료반응기; 및 상기 환원된 산소전달입자를 산소와 반응시켜 산화시키는 공기반응기;를 포함하는 케미컬루핑연소장치를 통해 수행될 수 있다.

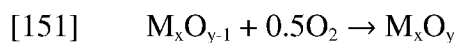
[146] 구체적으로, 연료반응기에서 산소전달입자 내의 금속 산화물( $M_xO_y$ )은 연료와 반응하여 환원상태의 금속 산화물( $M_xO_{y-1}$ )이 된다. 이때, 연료는 연소되어 환원된다. 환원된 산소전달입자는 공기반응기로 이동함으로써 공기 중의 산소와 반응하여 다시 산화된다. 상기 산화된 산소전달입자는 연료반응기로 순환되어 위의 과정을 반복하게 된다.

[147] 상기 연료반응기 및 공기반응기 내에서의 반응을 하기 반응식 1 및 2로 나타내었다. 하기 반응식 1은 연료반응기 내에서의 반응이며, 반응식 2는 공기반응기 내에서 일어나는 반응을 나타낸 것이다.

[148] <반응식 1>



[150] <반응식 2>



[152] 상기, 반응식 1 및 2에서, M은 금속을 나타내며, X 및 Y는 금속 산화물 분자 내의 각 원자가 차지하는 비율을 의미한다.

[153] 반응식 1 및 2에서는 금속산화물 한 분자에서 산소원자(O) 한 개가 전달되는 예를 나타내었으나 한 개 이하 또는 한 개 이상 전달될 수도 있으며 이 경우 반응식 1 및 2는 전달되는 산소의 개수에 맞추어 변경될 수 있다.

[154]

[155] 실시예

[156] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 예시 중 일부로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

- [157] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.
- [158]
- [159] 하기 실시예는 산소전달입자의 활성성분인 구리 산화물을 제공하기 위한 산화구리( $\text{CuO}$ ); 또 다른 활성성분인 망간 산화물을 제공하기 위한 산화망간( $\text{MnO}$ ); 산소전달입자의 응집현상을 방지하기 위한 마그네슘 산화물을 제공하기 위한 수산화마그네슘( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ); 활성물질의 분산(dispersion) 및 강도를 부여와 산소전달반응 증진을 위한 지지체 원료로 졸 형태의 보에마이트( $\text{AlOOH}$ );을 원료 조성물로 사용하는 산소전달입자 제조에 관한 예이다.
- [160] 상기 원료 조성물 중 수산화마그네슘( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )는 고온에서 소성하면 물( $\text{H}_2\text{O}$ )이 배출되면서 산화마그네슘이 된다.
- [161] 상기 원료 조성물 중 졸 형태의 보에마이트( $\text{AlOOH}$ )는 고온에서 소성하면 물( $\text{H}_2\text{O}$ )이 배출되면서 산화알루미늄이 된다.
- [162]
- [163] 보다 구체적으로, 실시예 1 내지 3의 산소전달입자는 하기와 같은 방법으로 제조되었다.
- [164]
- [165] **실시예 1**
- [166] 산소전달입자를 제조하기 위해 공업용  $\text{CuO}$ (순도 98 % 이상, 분말 형태),  $\text{MnO}$ (분말 형태, 순도 98 % 이상),  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (분말 형태, 평균입경  $4.5 \mu\text{m}$ , 순도 98. % 이상),  $\text{AlOOH}$ (졸 형태, 용매가 물인 졸 형태의  $\text{AlOOH}$ 는 졸 중의  $\text{AlOOH}$  함량이 졸을 건조 및 소성 했을 때 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 형태로 20 중량부, 분말 형태의  $\text{AlOOH}$ 는 순도 99% 이상, 용매에 분산된 상태에서의 입자 평균 크기가  $1 \mu\text{m}$ 이하)를 준비하였다.
- [167] 상기 각 물질을 고온 소성 후  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  기준으로 각각 40.5 중량부, 36.2 중량부, 10.3 중량부, 13 중량부가 되도록  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlOOH}$ 를 2.43 kg, 2.17 kg, 0.89 kg, 3.90 kg을 계량하고, 물 9 리터에 분산제(음이온계 계면활성제) 및 소포제(금속비누계)를 첨가하여 고체 원료 조성물을 교반기로 혼합하였다. 유기첨가제가 혼합된 물에 상기 고체 원료 조성물을 투입 후 교반기로 교반하면서 첨가하여 혼합 슬러리를 제조하였다.
- [168] 상기 혼합 슬러리를 고에너지볼밀(High Energy Ball Mill)로 1차 분쇄하였다. 분쇄를 원활히 진행하기 위하여 1차 분쇄 후 물과 분산제를 추가로 투입하였다. 2차 분쇄 후 폴리에틸렌글라이콜을 첨가하고 3차 분쇄를 진행하여 안정되고 균질한 유동성 콜로이드 슬러리(colloidal slurry)를 제조하였다. 분쇄를 마친 슬러리를 체거름을 통해 이물질을 제거하고 최종 슬러리 내 고체농도를 측정하였다. 총 투입된 첨가제의 양과 측정된 최종 슬러리 내 고체농도는 표 1에 나타낸 바와 같다.

[169] 상기 제조된 콜로이드 슬러리를 펌프로 분무건조기로 이송하고 분무건조하여 산소전달입자를 성형하였다. 이렇게 성형 제조된 산소전달입자 조립체, 즉 생소지체(green body)를 120°C의 공기분위기 환류 건조기에서 12시간 동안 예비 건조하고, 소성로에서 1100°C에서 5시간 소성시켜 산소전달입자를 제조하였다. 소성 온도에 도달하기 전 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 650°C, 800°C, 950°C에서 1시간 정도 체류하였고, 승온 속도는 약 5°C/min이었다.

[170]

[171] **실시예 2**

[172] 실시예 2도 실시예 1과 같은 방법으로 산소전달입자를 제조하였다. 실시예 1과 제조 방법상의 주요 차이점은 다음과 같다. 원료 물질을 고온 소성 후 CuO, MnO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기준으로 각각 35.9 중량부, 32.0 중량부, 9.1 중량부, 23 중량부가 되도록 CuO, MnO, Mg(OH)<sub>2</sub>, AlOOH를 2.15 kg, 1.92 kg, 0.79 kg, 6.90 kg을 계량하고, 물은 12 리터를 투입하여 제조하였다. 총 투입된 첨가제의 양과 측정된 최종 슬러리 내 고체농도는 표 1에 나타낸 바와 같다.

[173]

[174] **실시예 3**

[175] 실시예 3도 실시예 1과 같은 방법으로 산소전달입자를 제조하였다. 실시예 1과 제조 방법상의 주요 차이점은 다음과 같다. 원료 물질을 고온 소성 후 CuO, MnO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기준으로 각각 45.7 중량부, 27.1 중량부, 7.7 중량부, 19.5 중량부가 되도록 CuO, MnO, Mg(OH)<sub>2</sub>, AlOOH를 2.74 kg, 1.63 kg, 0.67 kg, 5.85 kg을 계량하고, 물은 10 리터를 투입하여 제조하였다. 총 투입된 첨가제의 양과 측정된 최종 슬러리 내 고체농도는 표 1에 나타낸 바와 같다.

[176]

[177] [표1]

산소전달입자 구성성분(단위, 중량부, 고체 시료 기준)	실시에 1	실시에 2	실시에 3
CuO	40.5	35.9	45.7
MnO	36.2	32.0	27.1
Mg(OH) <sub>2</sub>	10.3	9.1	7.7
MgO	0	0	0
AlOOH	13.0	23.0	19.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0
총 고체 함량	100	100	100
분산제	1.0	1.0	1.0
소포제	0.03	0.03	0.03
유기결합제	3.0	3.0	3.0
슬러리 고체 농도	33.3	27.3	29.6

[178] &lt;물성평가&gt;

[179] (1) 산소전달입자의 형상 측정

[180] 실시예 및 비교예에서 제조된 산소전달입자의 형상은 산업용 현미경을 이용하여 측정하였다.

[181] (2) 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포의 측정

[182] 산소전달입자의 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포는

미국재료시험협회(ASTM; American Society for Testing Materials)의 ASTM E-11에 기초하여 MEINZER-IIShaker와 표준체를 사용하여 10 g의 시료를 30분 동안 분류하여 계산하였다. 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[183] (3) 충전 밀도 측정

[184] 산소전달입자의 충전 밀도는 ASTM D 4164-88에 준한 AutoTap(Quantachrome) 충전밀도측정기를 사용하여 측정하였다. 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[185] (4) 내마모도 측정

[186] 산소전달입자의 내마모도는 ASTM D 5757-95에 따라 마모 시험기로 측정하였다. 마모지수(AI)는 상기 ASTM 방법에 기재된 대로 5시간에 걸쳐 10 stdL/분 (분당 표준부피)에서 결정하였으며, 상기 마모지수는 5시간에 걸쳐 발생된 미세분말(fine)의 비율을 나타낸다. 마모지수(AI)가 낮을수록 입자의 강도는 강하다는 것을 의미한다. 비교를 위해 동일 방법으로 측정된 정유회사에서 사용되고 있는 AkzoFCC (Fluid Catalytic Cracking) 촉매의 마모지수(AI)는 각각 22.5 %였다. 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[187] (5) 산소전달성능 측정

[188] 실시예에서 제조된 산소전달입자의 산소전달성능은 열중량

분석법(thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 평가하였다. 실시예 및 비교예에서 산소전달입자의 환원반응에 사용한 반응가스의 조성은 15 vol% CH<sub>4</sub>를 85 vol% CO<sub>2</sub>와 혼합하여 사용하였고 환원된 산소전달입자를 산화시키기 위한 반응가스는 공기를 사용하였다. 산화반응과 환원반응 사이에는 100% 질소를 공급하여 연료와 공기가 반응기 내에서 직접 접촉하지 않도록 하였다. 실험에 사용한 산소전달입자 샘플량은 약 30 mg이었다. 각 반응 가스의 유량은 300 ml/분(273.5K, 1bar 기준)이었고, 산소전달입자의 산화/환원 반응을 950 °C에서 최소 10회 이상 반복 실시하였다. 산화 환원 무게 차이로부터 산소전달량을 계산하였다. 산소전달량은 산소전달입자가 연료로 전달한 산소의 양으로, 산소전달입자의 완전산화상태 무게를 기준으로 산소전달입자의 환원반응이 종료되었을 때 측정된 산소전달입자 무게를 감하여 얻은 무게변화량을 산소전달입자의 완전산화상태 무게로 나누어 무게 백분율로 표시한 값이다. 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[189]

[190] [표2]

	소성온도(°C)	평균 입자 크기 (μm)	입자크기 분포(μm)	충진밀도 (g/ml)	마모지수 Al (%)	산소전달량 (wt%)
실시예 1	1100	97	37~302.5	2.5	2.4	11.8
실시예 2	1100	82	37~196	2.0	15.2	9.5
실시예 3	1100	98	37~302.5	2.44	2.2	10.9

[191] 실시예 1 내지 3의 산소전달입자는 활성물질 원료로 CuO, MnO, 지지체 원료로 AlOOH, 첨가제 원료로 Mg(OH)<sub>2</sub>를 사용하여 제조되었다. 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 실시예에 의한 조성물로 제조된 산소전달입자는 소성온도 1100°C에서 마모지수 3% 이하의 고강도 특성과 상용 유동층 촉매 기준(22.5%)보다 우수한 15.2%의 특성을 보유하고 있어 상업용 유동층 공정에 적합한 물성을 갖추고 있음을 알 수 있다.

[192] 또한, 산소전달입자의 형상은 구형이며, 평균 입자크기가 82 내지 98 μm이고, 입자크기 분포는 37 ~ 302.5 μm 범위 이내이며, 충진밀도는 약 2.5 g/ml이고, 마모지수는 5% 이하이다.

[193] 산소전달입자의 형상 측정 결과 실시예에 의해 제조된 산소전달입자는 구형의 형상을 지님을 확인하였다. 실시예 1 내지 3에서 제조된 산소전달입자의

산소전달량은 9.5 내지 11.8 중량부로 높게 나타났다.

[194]

[195] 상기 결과로부터 본 발명에서 제시하는 산소전달입자 원료조성물 및 이를 사용한 산소전달입자 제조방법을 이용하여 케미컬루핑연소기술에서 연료를 효과적으로 연소시킬 수 있는 유동층 공정에 적합한 형태의 고성능 및 저가의 산소전달입자를 제조할 수 있음을 보여주었다. 이러한 원료 조성물 및 제조 방법에 의한 산소전달입자는 대량제조가 용이하고 입자 성능향상에 따른 입자 사용량 감소와 공정규모 축소로 케미컬루핑연소 공정의 경제성 향상을 가져오므로 경쟁력 있는 기술이 될 수 있다.

[196]

[197] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 구성 및 작용을 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 기초로 설명하였으나, 본 발명은 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 해당분야 통상의 지식을 갖는 자라면 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[198]

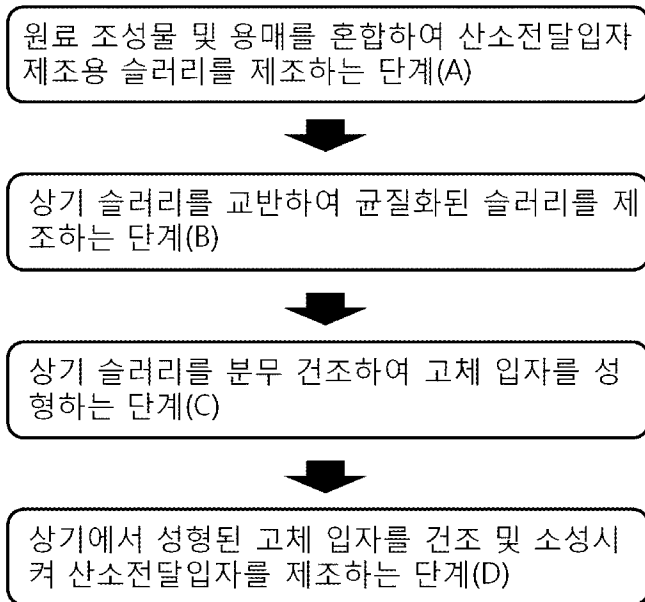
## 청구범위

- [청구항 1] 구리 산화물 약 30 중량% 내지 약 50 중량%;  
망간 산화물 약 20 중량% 내지 약 40 중량%;  
마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물 약 5 중량% 내지 약 20 중량%;  
및  
알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물 약 10 중량% 내지 약 30 중량%;  
를 포함하는 산소전달입자 제조용 원료 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 구리 산화물은 평균입자 크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인  
산소전달입자 제조용 원료 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 망간 산화물은 평균입자 크기가 약 0 초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인  
산소전달입자 제조용 원료 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 마그네슘 산화물 또는 마그네슘 수산화물은 평균입자 크기가 약 0  
초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인 산소전달입자 제조용 원료 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물은 평균입자 크기가 약 0  
초과 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 인 산소전달입자 제조용 원료 조성물.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한항에 따른 산소전달입자 제조용 원료  
조성물로부터 형성되고, 구리 산화물, 망간 산화물, 마그네슘 산화물 및  
알루미늄 산화물을 포함하는 산소전달입자.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,  
상기 산소전달입자는 니켈 산화물을 포함하지 않는 산화니켈 비함유형인  
산소전달입자.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,  
상기 산소전달입자는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 것인 산소전달입자:  
[화학식 1]  
 $\text{Cu}_a\text{Mn}_b\text{Mg}_c\text{Al}_d\text{O}_x$   
상기 화학식 1에서 a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 약 0.1 내지 약 2.7이고, a  
+ b + c + d의 합은 약 3이며, x는 약 0 초과 내지 약 4 이다.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,  
상기 산소전달입자는 마모시험기를 이용하여 ASTM D5757-95에 따라  
유량 10.00 l/min (273.15 K, 1 bar)에서 5 시간 동안 마모시험한 후, 하기 식  
1로 표시되는 마모지수가 약 20% 이하인 산소전달입자:  
[식 1]  
 $\text{AI}(\%) = [(W2)/(W1)]$

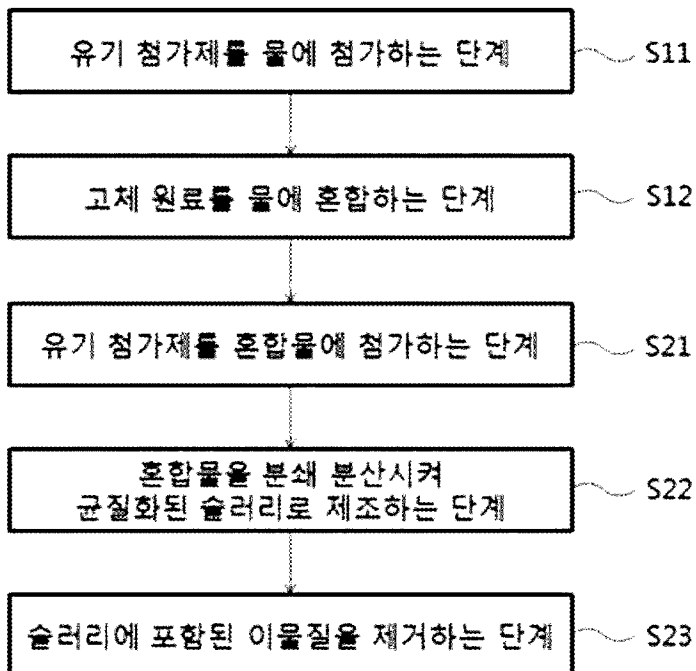
- 상기 식 1에서, W1는 시료의 마모시험 전 g 단위 무게이고, W2는 시료의 마모시험이 실시된 5 시간 동안 포집된 미세입자의 g 단위 무게이다.
- [청구항 10] 제6항에 있어서,  
상기 산소전달입자는 형상이 비-블로홀(non-blowhole)인 구형이고, 평균 입자크기가 약 60  $\mu\text{m}$  내지 약 150  $\mu\text{m}$ 이고, 입자크기분포는 약 30  $\mu\text{m}$  내지 약 400  $\mu\text{m}$  이며, 충전밀도가 약 1.5 g/mL 내지 약 4.0 g/mL 인 산소전달입자.
- [청구항 11] 제6항에 있어서,  
상기 산소전달입자는 산소전달량이 전체 산소전달입자의 무게 중 약 7 중량% 내지 약 15 중량%인 산소전달입자.
- [청구항 12] (A) 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 산소전달입자 제조용 원료 조성물을 용매와 혼합하여 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계;  
(B) 상기 슬러리를 교반하여 균질화된 슬러리를 제조하는 단계;  
(C) 상기 슬러리를 분무 건조하여 고체 입자를 성형하는 단계; 및  
(D) 상기 성형된 고체 입자를 건조 및 소성시켜 산소전달입자를 제조하는 단계;를 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,  
상기 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계(A)에서 상기 산소전달입자 제조용 원료 조성물과 상기 용매는 약 15 내지 40 : 약 60 내지 85의 중량비로 혼합되고, 상기 용매는 물인 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,  
상기 산소전달입자 제조용 슬러리를 제조하는 단계(A)에서 슬러리는 분산제, 소포제 및 유기결합제 중 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,  
상기 분산제는 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 비이온계 계면활성제 중 1종 이상을 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,  
상기 음이온계 계면활성제는 폴리카르복실산염 및 폴리카르복실산아민염 중 1종 이상을 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 17] 제14항에 있어서,  
상기 소포제는 실리콘계 소포제, 금속비누계 소포제, 아마이드계 소포제, 폴리에테르계 소포제, 폴리에스테르계 소포제, 폴리글라이콜계 소포제 및 알코올계 소포제 중 1종 이상을 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.

- [청구항 18] 제14항에 있어서,  
상기 유기 결합체는 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글라이콜 및 메틸셀룰로오스 중 1종 이상을 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 19] 제14항에 있어서,  
상기 첨가제는 분산제, 소포제 및 유기결합제를 모두 포함하고,  
상기 첨가제는 산소전달입자 제조용 원료조성물 100 중량부에 대하여 분산제 약 0.01 내지 약 5.0 중량부, 소포제 약 0.01 내지 약 1.0 중량부 및 유기결합제 약 1.0 내지 약 5.0 중량부의 함량으로 첨가되는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 20] 제12항에 있어서,  
상기 슬러리를 교반하여 균질화된 슬러리를 제조하는 단계(B)는 교반 및 분쇄된 슬러리 중의 이물질을 제거하는 것을 더 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 21] 제12항에 있어서,  
상기 슬러리를 분무 건조하여 고체 입자를 성형하는 단계(C)는 상기 균질화된 슬러리를 분무 건조기에 투입한 후, 입구온도는 약 260°C 내지 약 300°C, 출구온도는 약 90°C 내지 약 150°C를 유지하면서 분무하여 고체 입자로 성형하는 것을 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 22] 제12항에 있어서,  
상기 성형된 고체 입자를 건조 및 소성시켜 산소전달입자를 제조하는 단계(D)는 성형된 고체 입자를 약 110°C 내지 약 150°C로 약 2 시간 내지 24 약 시간 동안 건조하고, 고온 소성로에 투입하여 약 1°C/min 내지 약 5°C/min 의 속도로 약 1000°C 내지 약 1350°C으로 승온하여 약 2 시간 내지 약 10 시간 동안 소성하는 것을 포함하는 산소전달입자의 제조 방법.
- [청구항 23] 제6항에 따른 산소전달입자를 연료와 반응시켜 상기 산소전달입자를 환원시키고 연료를 연소시키는 단계, 및 상기 환원된 산소전달입자를 산소와 반응시켜 입자를 재생하는 단계를 포함하는 케미컬루핑연소 방법.

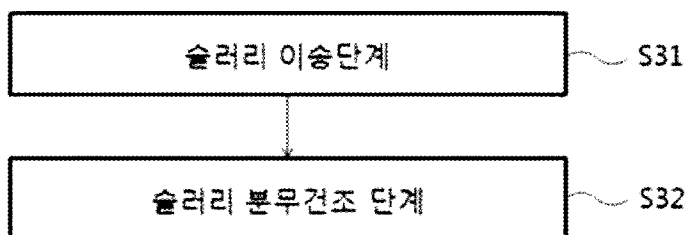
[도1]



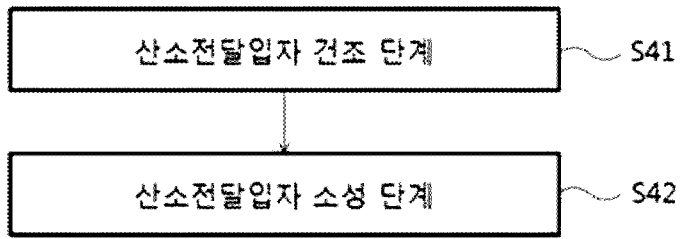
[도2]



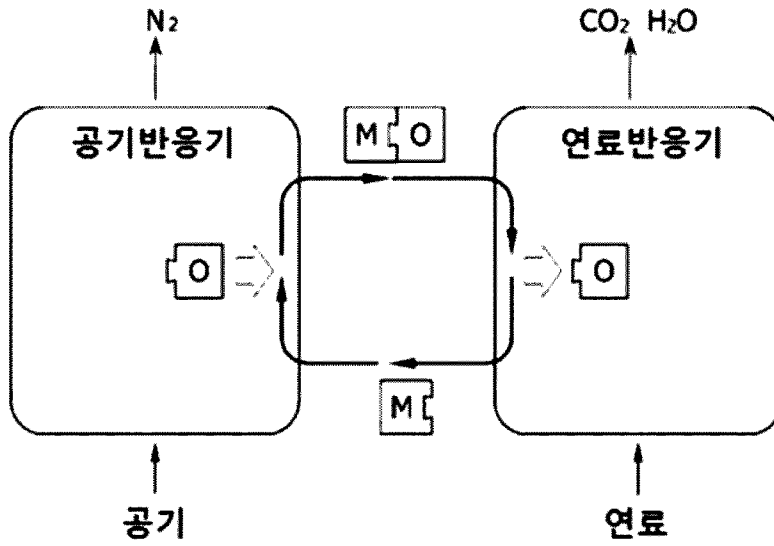
[도3]



[도4]



[도5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/000135

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C01B 13/08(2006.01)i, F23C 10/01(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)

C01B 13/08; B01J 2/04; C01B 13/02; C01B 32/00; C01F 5/02; C01G 53/04; C04B 35/01; F23C 10/01; F23C 13/08

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) &amp; Keywords: copper oxide, manganese oxide, magnesium oxide, aluminum oxide, oxygen transfer particle

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0033015 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 02 April 2018 See paragraphs [0044], [0081], [0085], [0088], [0096], [0102]-[0105]; claims 1, 4-7, 9-12, 15; and tables 1, 4.	1-23
Y	KR 10-2012-0013151 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 14 February 2012 See paragraphs [0037], [0039], [0061]-[0065], [0120]; claims 1, 8-13, 16, 19, 21, 23; and tables 1, 2.	1-23
Y	US 9797594 B1 (SIRIWARDANE, Ranjani V. et al.) 24 October 2017 See claims 1-5.	1-23
A	KR 10-2013-0035642 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 09 April 2013 See the entire document.	1-23
A	KR 10-2017-0016389 A (SAUDI ARABIAN OIL COMPANY) 13 February 2017 See the entire document.	1-23

 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

"T" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 APRIL 2019 (04.04.2019)

Date of mailing of the international search report

05 APRIL 2019 (05.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/000135**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0033015 A	02/04/2018	KR 10-1854255 B1 KR 10-1919300 B1 WO 2018-056766 A1	03/05/2018 16/11/2018 29/03/2018
KR 10-2012-0013151 A	14/02/2012	KR 10-1691899 B1 WO 2012-018156 A1	03/01/2017 09/02/2012
US 9797594 B1	24/10/2017	US 9557053 B1	31/01/2017
KR 10-2013-0035642 A	09/04/2013	None	
KR 10-2017-0016389 A	13/02/2017	CN 106604775 A EP 3151954 A1 JP 2017-519962 A JP 6302572 B2 US 2015-0343416 A1 US 2017-0259240 A1 WO 2015-187383 A1	26/04/2017 12/04/2017 20/07/2017 28/03/2018 03/12/2015 14/09/2017 10/12/2015

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>C01B 13/08(2006.01)i, F23C 10/01(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 13/08; B01J 2/04; C01B 13/02; C01B 32/00; C01F 5/02; C01G 53/04; C04B 35/01; F23C 10/01; F23C 13/08 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: 구리 산화물, 망간 산화물, 마그네슘 산화물, 알루미늄 산화물, 산소전달 입자		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0033015 A (한국전력공사) 2018.04.02 단락 [0044], [0081], [0085], [0088], [0096], [0102]-[0105]; 청구항 1, 4-7, 9-12, 15; 및 표 1, 4 참조.	1-23
Y	KR 10-2012-0013151 A (한국전력공사) 2012.02.14 단락 [0037], [0039], [0061]-[0065], [0120]; 청구항 1, 8-13, 16, 19, 21, 23; 및 표 1, 2 참조.	1-23
Y	US 9797594 B1 (SIRIWARDANE, RANJANI V. 등) 2017.10.24 청구항 1-5 참조.	1-23
A	KR 10-2013-0035642 A (한국전력공사) 2013.04.09 전체 문헌 참조.	1-23
A	KR 10-2017-0016389 A (사우디 아라비안 오일 컴퍼니) 2017.02.13 전체 문헌 참조.	1-23
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2019년 04월 04일 (04.04.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 04월 05일 (05.04.2019)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0033015 A	2018/04/02	KR 10-1854255 B1 KR 10-1919300 B1 WO 2018-056766 A1	2018/05/03 2018/11/16 2018/03/29
KR 10-2012-0013151 A	2012/02/14	KR 10-1691899 B1 WO 2012-018156 A1	2017/01/03 2012/02/09
US 9797594 B1	2017/10/24	US 9557053 B1	2017/01/31
KR 10-2013-0035642 A	2013/04/09	없음	
KR 10-2017-0016389 A	2017/02/13	CN 106604775 A EP 3151954 A1 JP 2017-519962 A JP 6302572 B2 US 2015-0343416 A1 US 2017-0259240 A1 WO 2015-187383 A1	2017/04/26 2017/04/12 2017/07/20 2018/03/28 2015/12/03 2017/09/14 2015/12/10