



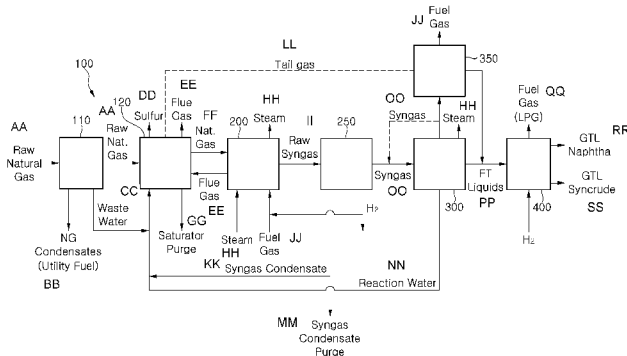
- (51) 국제특허분류:
C10G 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006771
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 24일 (24.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0087867 2013년 7월 25일 (25.07.2013) KR
10-2014-0059690 2014년 5월 19일 (19.05.2014) KR
- (71) 출원인: 대우조선해양 주식회사 (DAEWOO SHIP-BUILDING & MARINE ENGINEERING CO., LTD.) [KR/KR]; 100-180 서울시 중구 남대문로 125, Seoul (KR).

- (72) 발명자: 권혁 (KWON, Hyuk); 426-770 경기도 안산시 상록구 화랑로 510, 401 동 108 호 (성포동, 주공 4 단지 아파트), Gyeonggi-do (KR). 김현진 (KIM, Hyun Jin); 502-774 광주시 서구 내방로 240 번길 10, 102 동 703 호 (쌍촌동, 현대아파트), Gwangju (KR). 김원석 (KIM, Won Seok); 135-824 서울시 강남구 논현로 121 길 26, 401 호 (논현동), Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인에이아이피 (AIP PATENT & LAW FIRM); 135-935 서울시 강남구 테헤란로 14 길 30-1, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR GTL PRODUCTION IN FPSO

(54) 발명의 명칭: FPSO의 GTL 생산 공정 및 시스템



AA ... Raw Natural Gas/Raw Nat. Gas
BB ... NG Condensates (Utility Fuel)
CC ... Waste Water
DD ... Sulfur
EE ... Flue Gas
FF ... Nat. Gas
GG ... Saturator Purge
HH ... Steam
II ... Raw Syngas
JJ ... Fuel Gas
KK ... Syngas Condensate
LL ... Tail Gas
MM ... Syngas Condensate Purge
NN ... Reaction Water
OO ... Syngas
PP ... FT Liquids
QQ ... Fuel Gas (LPG)
RR ... GTL Naphtha
SS ... GTL Syncrude

(57) Abstract: A method and a system for GTL production in FPSO are disclosed. The method for gas-to-liquid (GTL) production in FPSO according to the present invention comprises: 1) a preprocessing step for preprocessing natural gas produced at an offshore gas field; 2) a reforming step for producing synthesis gas containing hydrogen and carbon monoxide by subjecting the preprocessed natural gas to a reaction in the presence of a catalyst; 3) a synthesis step for producing liquid hydrocarbon by supplying the synthesis gas to a Fischer-Tropsch reactor and subjecting the supplied synthesis gas to a reaction in the Fischer-Tropsch reactor; and 4) an upgrading step for separating the liquid hydrocarbon into gas, naphtha, and synthetic crude oil and carrying out hydrofinishing by supplying hydrogen.

(57) 요약서: FPSO의 GTL 생산 공정 및 시스템이 개시된다. 본 발명의 FPSO의 GTL 생산 공정은, FPSO에서 GTL(Gas To Liquid)을 생산하기 위한 공정에 있어서, 1) 해상의 가스전에서 생산된 천연가스를 전처리하는 단계; 2) 전처리된 상기 천연가스를 촉매하에서 반응시켜 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 개질 단계; 3) 상기 합성가스를 피셔-트롭스 반응기에 공급하고 반응시켜 액상 탄화수소를 생성하는 합성 단계; 및 4) 상기 액상 탄화수소를 가스, 나프타 및 합성원유로 분리하고 수소를 공급하여 하이드로피니싱(hydrofinishing)하는 업그레이딩 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.



(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, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (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 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: FPSO의 GTL 생산 공정 및 시스템

기술분야

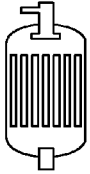
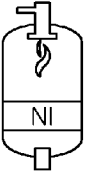
- [1] 본 발명은 FPSO의 GTL 생산 공정 및 시스템에 관한 것으로, 전처리된 천연가스의 개질 단계와, 개질 단계로 생성된 합성가스로 액상 탄화수소를 생성하는 합성 단계와, 액상 탄화수소를 하이드로피니싱(hydrofinishing)하는 업그레이딩 단계를 거쳐 GTL을 생산하는 생산 공정 및 시스템과, 공기분리장치(ASU: Air Separation Units)를 제거하여 데크 공간을 추가 확보하고 이에 소요되는 비용을 절감할 수 있는 FPSO 상의 GTL 생산 공정 및 시스템에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 석유 자원의 고갈에 따라 수송유, 연료유, 석유화학 제품을 생산할 수 있는 대체 자원의 활용이 요구되고 있다. 이러한 요구에 부합할 수 있는 대표적인 탄화수소 물질로는 그 매장량이 풍부한 석탄과 천연 가스가 있으며, 지구 온난화방지를 위한 CO₂ 저감이란 측면에서 바이오매스(Biomass)나 폐기물 등 친환경적인 대체 탄화수소원이 있다. 이러한 대체 탄화 수소원으로부터, 가솔린이나 디젤과 같은 수송유와, 알콜, 왁스, 윤활기유, 올레핀 등의 화학제품을 생산할 수 있는 방법은 석탄의 간접 액화(CTL, Coal-to-Liquid), 천연가스로부터 합성 유분 생산(GTL), 바이오매스의 간접 액화(Biomass-to-Liquid) 공정이 잘 알려져 있다.
- [3] GTL(Gas To Liquid)이란, 천연가스를 가공하여 액체상태의 합성석유를 생산하는 기술 및 그 생성물을 의미한다. 지속적인 고유가 현상과 친환경 에너지에 대한 요구에 따라, 천연가스로부터 수송용 연료인 디젤 등의 액체연료를 만드는 GTL에 대한 관심이 높아지고 있다. GTL은 천연가스를 탈황하는 공정을 거쳐 생산되므로, 대기오염물질인 황 성분을 거의 포함하지 않기 때문에 청정연료로 분류될 수 있기 때문이다.
- [4] GTL 기술의 핵심 공정인 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 합성법은 1923년 독일의 화학자인 Fischer와 Tropsch가 석탄 가스화에 의한 합성가스로부터 합성연료를 제조하는 기술을 개발하면서 시작되었다.
- [5] GTL 공정은 천연가스의 개질 반응, 합성가스의 F-T 합성반응 및 생성물의 개질 반응이라는 주요 3 단계의 공정으로 구성된다.
- [6] 우선 천연가스로부터 합성 가스를 생성하는 개질 반응 단계는 천연가스의 주성분인 메탄의 개질 반응을 통하여 이루어지는데, 개질 반응법은 크게 수증기 개질법, 부분산화법, 자열산화법 및 수증기 이산화탄소 개질법 등이 대표적이다. (표 1 참조)

[7] 표 1

[Table 1]

	SMR (Steam Methane Reforming)	POX (Partial Oxidation)	ATR (Auto-Thermal Reforming)	SCR (Steam Carbon Reformer)
반응기 구조				
반응	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$
H ₂ /CO ratio	>3	1.7-1.8	-2.0	-2.0 (adjustable by feed CO ₂)
촉매	Ni-Based	Non-Catalytic	Ni-Based	Ni-Based

[8] 개질 반응을 통해 생성된 합성 가스는, F-T 합성반응을 거쳐 선형 파라핀계 탄화수소를 생성하는데, F-T 반응기는 고정층(fixed bed)→순환 유동층(circulating fluid bed)→고정 유동층(fixed fluid bed)→슬러리(slurry) 순서로 발전하고 있다. F-T 합성반응은 다음과 같은 4개의 주요 반응으로 이루어진다.

[9] ① FT synthesis (chain growth)

[10] $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \Delta\text{H}(227^\circ\text{C}) = -165 \text{ kJ/mol}$

[11] ② Methanation

[12] $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Delta\text{H}(227^\circ\text{C}) = -215 \text{ kJ/mol}$

[13] ③ Water gas shift

[14] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \Delta\text{H}(227^\circ\text{C}) = -40 \text{ kJ/mol}$

[15] ④ Boudouard reaction

[16] $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \Delta\text{H}(227^\circ\text{C}) = -134 \text{ kJ/mol}$

[17] F-T 합성반응을 통해 생성된 고비점의 왁스 생성물은 개질 반응(upgrading)을 거쳐 저비점의 연료로 정제되어 사용될 수 있다.

[18]

[19] 대한민국 공개특허공보 제2012-0054632호에 기재된 이러한 기술의 일 예에서는, 탈황 가스성 탄화수소 공급원료로부터 합성가스 혼합물을 제조하는 복합 개질 방법으로, 상기 공급원료가 제1 공급원료 스트림 및 제2 공급원료 스트림으로 나뉘고, 상기 제1 공급원료 스트림은 스팀과 혼합되어 연속 작동되는 가스 가열식 개질기(GHR) 및 스팀 메탄 개질기(SMR)로 공급되고,

상기 제2 공급원료 스트림은 SMR로부터 나오는 개질된 가스와 혼합되고 산소와 함께 비-촉매식 부분 산화 개질기(POX)로 공급되는 복합 개질 방법에 대해 개시되어 있다.

[20]

[21] 이와 같은, GTL 기술은 수송용 연료에 대한 환경 규제에 따라 수소 연료의 상용화 이전까지는 경제성 있는 유일한 청정연료 제조기술이 될 것으로 기대된다. 그러나, GTL 기술은 선발업체들이 시장을 선점하고 있으며, 진입 장벽이 높아 자체 기술개발이 필요한 분야이고, 이에 따라 국산 GTL 기술에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[22] 최근 해양 가스전의 개발이 활발히 진행되고 있어, 해양의 가스전에서 생산된 천연가스에 GTL 기술을 적용하는 해양 플랜트가 경쟁력 있는 기술이 될 것으로 기대된다.

[23] 그러나, 육상의 GTL 플랜트 기술은, 해양 환경으로 인한 다양한 변수들로 인해 그대로 해양 플랜트화하기는 어렵다.

[24] 해양 플랜트는 한정된 공간 활용, 조류 등에 의한 움직임에 대한 안정성, 플랜트의 무게와 무게 중심을 고려하여 설계되어야 하고, 필요한 원료나 장비 부품을 즉시 공급받지 못할 수 있다는 점이 고려되어야 한다. 따라서, 가능한 만큼 공정의 수를 줄일 수 있도록 설계하여, 공정을 단순화하고 플랜트를 컴팩트하게 하여야 한다.

[25] 예를 들어, 공기 분리 장치(ASU)는 매우 큰 공간이 필요하고, 냉각장치의 높이는 매우 높다. 이들 장비는 FPSO에 바람직하지 않다. 또한, 그들이 생산하는 순수한 산소는 제한된 공간에서 큰 화재 및 폭발 위험을 가진다.

[26] 따라서 종래의 기술에서 FPSO 개념은 순수한 산소를 사용하는 대신, 공기를 사용하여 합성가스를 제조함으로써, ASU의 필요성을 회피한다. 이러한 접근은 실질적으로 장치의 크기가 증가하면서, 설치 면적이 증가하고, 설치투자 비용이 증가할 수 있다. 또한, 미반응 가스 재순환이 없고, 단일 패스로 이루어진 F-T 반응기가 요구된다.

[27] 한편, 도 1에는 종래의 GTL 생산 공정에서 개질된 합성가스의 F-T 합성 반응과 업그레이딩 공정의 흐름을 개략적으로 도시하였다.

[28] 도 1에 도시된 것과 같이, 개질된 합성가스(Syngas)가 F-T 합성 반응기(FT)로 도입되어 FT Liquid가 합성된다. F-T 합성 반응기의 생성물은 세퍼레이터를 거쳐 하이드로크래킹(HCK) 및 하이드로트리팅(HDT)을 통해 업그레이드된다.

[29] 공정 중, 미전환된 H_2 와 CO는 세퍼레이터에서 분리되어 F-T 합성 반응기(FT)로 재도입된다. 하이드로크래킹(HCK)은 왁스(wax)의 중질 n-파라핀을 경질 n-파라핀이나 iso-파라핀으로 전환하는 공정이며, 하이드로트리팅(HDT)은 선형

파라핀 및 올레핀을 수소화 및 이성화하는 공정이다.

[30] 이러한 업그레이딩 공정은 공정이 복잡하여, 필요한 장비의 수가 많고, 공정 후 생성되는 GTL의 종류가 다양하여 이들을 저장하기 위한 여러 개의 탱크가 마련되어야 한다. 업그레이딩 공정에 많은 장비가 필요하고 탱크의 수가 많아짐에 따라 해양 플랜트화하기에는 설비의 배치가 비효율적이다.

[31] 또한 업그레이드를 위해 다량의 수소가 필요하여 수소플랜트가 필수적 구성요소로 필요하며, 육상 플랜트의 경우 업그레이딩 공정에서의 비용이 전체 플랜트 시설비의 10 %에 달할 정도로 비중이 컸다.

[32]

[33] 본 발명은 상술한 바와 같은 문제를 해결할 수 있는, 해양 플랜트에 적합한 GTL 공정과 장치를 제안하고자 한다.

과제 해결 수단

[34] 본 발명의 일 측면에 따르면, FPSO의 GTL(Gas To Liquid) 공정에 있어서,

[35] 1) 해상의 가스전에서 생산된 천연가스를 전처리하는 단계;

[36] 2) 전처리된 상기 천연가스를 촉매하에서 반응시켜 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 개질 단계;

[37] 3) 상기 합성가스를 피셔-트롭시 반응기에 공급하고 반응시켜 액상 탄화수소를 생성하는 합성 단계; 및

[38] 4) 상기 액상 탄화수소를 가스, 나프타 및 합성원유로 분리하고 수소를 공급하여 하이드로피니싱(hydrofinishing)하는 업그레이딩 단계를 포함하는 FPSO의 GTL 생산 공정이 제공된다.

[39] 바람직하게는 상기 업그레이딩 단계는,

[40] 1) 상기 합성 단계에서 생성된 상기 액상 탄화수소를 탄소수 1 내지 4의 가스, 나프타 및 합성원유로 분리하는 분리 단계; 및

[41] 2) 분리된 나프타에 수소를 공급하여 올레핀을 포화시키는 하이드로피니싱 단계를 포함할 수 있다.

[42] 바람직하게는, 상기 하이드로피니싱 단계에서 생성되는 응축물(condensate)은 분리되어, 상기 분리 단계에서 분리된 합성원유에 혼합되며,

[43] 상기 하이드로피니싱 단계를 통해, 저장 및 운송 중에 상기 나프타 및 합성원유 중 적어도 하나에 포함된 올레핀의 검(gum) 형성 및 중합 반응(polymerization)이 방지될 수 있다.

[44] 바람직하게는, 상기 분리 단계에서 분리된 탄소수 1 내지 4의 가스는 상기 FPSO의 연료로 공급될 수 있다.

[45] 바람직하게는, 상기 하이드로피니싱 단계는 250 내지 290 °C의 온도, 15 내지 30 bar의 압력인 상대적으로 낮은 온도 및 압력 조건하에서 수행될 수 있다.

[46] 바람직하게는, 상기 개질 단계에서 개질 후 생성된 합성가스를, 상기 합성 단계의 피셔-트롭시 반응기로 공급하기 전에 컨디셔닝(conditioning)하는

- 컨디셔닝 단계를 더 포함하며, 컨디셔닝 중 발생하는 수소의 적어도 일부는 상기 업그레이딩 단계로 공급될 수 있다.
- [47] 바람직하게는, 상기 개질 단계는 상기 천연가스에 수증기 및 이산화탄소를 공급하고 촉매하에서 반응시키는 스팀 이산화탄소 개질기(Steam CO₂ Reformer, SCR)로 이루어지고, 상기 합성 단계의 피셔-트롭시 반응기는 슬러리 상 반응기(Slurry Phase Reactor, SPR)로 이루어질 수 있다.
- [48] 바람직하게는, 상기 스팀 이산화탄소 개질기는 콤팩트 리포머(Compact Reformer)일 수 있다.
- [49] 바람직하게는, 상기 콤팩트 리포머에서는 이산화탄소가 수성 가스 전환(water gas shift reaction)의 역반응으로 상기 합성가스의 생성반응에 참여할 수 있다.
- [50] 바람직하게는, 상기 슬러리 상 반응기에서 미반응된 상기 합성가스는 회수되어 상기 합성 단계로 재도입될 수 있다.
- [51] 바람직하게는, 상기 합성 단계 및 개질 단계에서 발생하는 스팀은 상기 FPSO에 마련된 스팀 터빈 발전기에 공급되어 발전할 수 있다.
- [52] 바람직하게는 상기 컨디셔닝 단계에서는, 개질 후 생성된 상기 합성가스에서 다단으로 H₂O를 분리하고, 상기 피셔-트롭시 반응기에서의 요구조건에 충족하도록 수소를 분리하되, 상기 피셔-트롭시 반응기로 공급되는 H₂/CO의 비율(SN)이 1~2.5를 만족하도록 H₂가 회수될 수 있다.
- [53] 바람직하게는, 상기 컨디셔닝 단계에서 회수된 수소의 적어도 일부는 상기 개질 단계의 연료로서 공급될 수 있다.
- [54] 바람직하게는, 상기 개질 단계는 상기 천연가스를 상기 컨디셔닝 단계에서 공급된 수소와 반응시키는 스팀 메탄 개질기(Steam Methane Reforming, SMR)로 이루어질 수 있다.
- [55]
- [56] 본 발명의 다른 측면에 따르면, FPSO의 GTL 생산 시스템에 있어서,
- [57] 해상의 가스전에서 생산된 천연가스가 탈황처리를 포함하여 전처리되는 전처리 유닛;
- [58] 상기 전처리 유닛으로부터 상기 천연가스를 공급받아 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 개질기;
- [59] 상기 개질기로부터 상기 합성가스를 공급받아 액상 탄화수소를 생성하는 피셔-트롭시 반응기; 및
- [60] 수소 및 상기 피셔-트롭시 반응기로부터의 상기 액상 탄화수소를 공급받아 하이드로피니싱하여 나프타 및 합성원유를 생산하는 업그레이딩 유닛을 포함하는 FPSO의 GTL 생산 시스템이 제공된다.
- [61] 바람직하게는, 상기 개질기에서 생성된 상기 합성가스를 상기 피셔-트롭시 반응기로 도입되기에 앞서 컨디셔닝하는 컨디셔닝 유닛을 더 포함하며, 상기 컨디셔닝 유닛에서 생성된 수소는 상기 업그레이딩 유닛으로 공급될 수 있다.
- [62] 바람직하게는 상기 개질기는, 상기 천연가스를 공급받아 수증기 및

이산화탄소를 공급하고 촉매하에서 반응시켜 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 스팀 이산화탄소 개질기(SCR)이고, 상기 피셔-트롭시 반응기는 슬러리 상 반응기(SPR)일 수 있다.

- [63] 바람직하게는, 상기 업그레이딩 유닛은 상기 액상 탄화수소에 수소를 공급하여 하이드로피니싱하여 상기 나프타 및 합성원유 중 적어도 하나에 포함된 올레핀을 포화시켜, 상기 나프타 및 합성원유 중 적어도 하나의 저장 및 이송 중 상기 올레핀의 검(gum) 형성 및 중합 반응(polymerization)이 방지될 수 있다.
- [64] 바람직하게는, 상기 피셔-트롭시 반응기 및 상기 업그레이딩 유닛에서 생성된 탄소수 1 내지 4의 화합물은 상기 FPSO의 복합발전 시스템의 연료로 공급될 수 있다.
- [65] 바람직하게는 상기 컨디셔닝 유닛은, 상기 합성가스에서 다단으로 H₂O를 분리하는 제1 내지 제3 분리기와, 상기 제3 분리기에서 분리된 수소와 일산화탄소에서 수소를 회수하는 추출기를 포함할 수 있다.
- [66] 바람직하게는 상기 개질기는, 전처리된 천연가스, H₂O 및 CO₂를 상기 추출기에서 회수된 수소에 의해 연소가스와 수소, CO 및 H₂O로 개질하는 스팀 메탄 개질기(Steam Methane Reforming, SMR)일 수 있다.
- [67] 바람직하게는, 상기 추출기에는 상기 수소의 통과량을 조절할 수 있는 멤브레인이 마련될 수 있다.
- [68] 바람직하게는, 상기 멤브레인에 의해 회수된 수소는 상기 개질기 및 업그레이딩 유닛으로 공급될 수 있다.
- [69] 상기 컨디셔닝 유닛에서 상기 피셔-트롭시 반응기로 공급되는 H₂/CO의 비율(SN)은 1~2.5일 수 있다.

발명의 효과

- [70] 본 발명의 FPSO의 GTL 생산 공정 및 시스템은 해상의 가스전에서 생산된 천연가스를 전처리하여, 전처리된 천연가스의 개질 단계와, 개질 단계로 생성된 합성가스로 액상 탄화수소를 생성하는 합성 단계와, 액상 탄화수소를 하이드로피니싱(hydrofinishing)하는 업그레이딩 단계를 거쳐 GTL을 생산한다.
- [71] 본 발명은 GTL 생산 공정을 해양 플랜트 환경에 최적화하고, 특히 업그레이딩 공정을 단순화시킴으로써, FPSO의 한정된 상부 공간(Topside)에 효과적으로 배치할 수 있는 GTL 생산 공정 및 시스템을 제공할 수 있다.
- [72] 본 발명의 GTL 생산 공정 및 시스템으로 생산되는 GTL은 동일한 하역 장비를 공유하여 텐덤 방식 하역(Tandem Offloading)할 수 있어 FPSO에 탑재되는 컴팩트한 해양 플랜트를 구현하는데 특히 적합하다.
- [73] 또한 본 발명은, 순수산소에 대한 필요를 제거함으로써 FPSO에서의 안전을 확보할 수 있고, 산소공급장치를 제거함으로써, FPSO 상의 데크 공간과 설치 비용을 절감할 수 있다는 효과를 얻을 수 있다.
- [74] 또, 본 발명에 의하면, SMR 반응기를 통해 생산한 높은 H₂:CO 비율의

합성가스를 FT 반응기에 적합한 $H_2:CO$ 비율로 생성할 수 있고, 합성가스에서 분리된 H_2 는 FT 생성물의 처리와 개질기의 온도를 높이는 연료로 사용할 수 있어 GTL FPSO에서의 운영비용을 절감할 수 있는 효과도 거둘 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [75] 도 1은 종래의 GTL 생산 공정에서 개질된 합성가스의 F-T 합성 반응과 업그레이딩 공정의 흐름을 개략적으로 도시한다.
- [76] 도 2는 본 발명의 제1 실시예에 따른 GTL 생산 공정의 흐름을 개략적으로 도시하고, 도 3은 세부적인 공정 흐름을 도시한다.
- [77] 도 4는 본 발명의 제1 실시예에서 업그레이딩 단계의 공정 흐름을 별도로 도시한다.
- [78] 도 5는 본 발명의 제1 실시예에 따른 GTL 생산 공정이 적용된 플랜트가 topside에 마련된 FPSO를 개략적으로 도시한다.
- [79] 도 6은 본 발명의 제2 실시예에 따른 SMR을 이용한 FPSO 상의 FT GTL 장치의 블록도이다.
- [80] 도 7는 도 6의 주요 유닛의 결합관계를 설명하기 위한 구성도이다.
- [81] 도 8은 본 발명의 제2 실시예에 따른 SMR을 이용한 FPSO 상의 FT GTL 방법을 설명하기 위한 공정도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [82] 본 발명과 본 발명의 동작상의 이점 및 본 발명의 실시예에 의하여 달성되는 목적을 충분히 이해하기 위해서는 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 첨부도면 및 첨부도면에 기재된 내용을 참조하여야만 한다.
- [83] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써, 본 발명을 상세히 설명한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [84]
- [85] 천연가스를 이용한 제품화(monetization)는 크게 4가지로 분류할 수 있다. 가장 일반적인 천연가스의 액화를 통한 ①LNG 생산을 비롯하여, 천연가스 개질, 합성, 분리 및 정제를 통한 ②DME 생산, ③메탄올 생산, ④GTL 생산이 있는데, 본 발명은 그 중 석유 디젤을 대체하여 수송용 청정 연료로 이용될 수 있는 GTL의 생산 공정에 관한 것이다.
- [86] 도 2는 본 발명의 제1 실시예에 따른 GTL 생산 공정의 흐름을 개략적으로 도시하는데, 본 실시예의 공정은 천연가스에 산소, 물, 이산화탄소를 공급하여 개질하고(Reforming), 개질로 생성된 합성가스를 반응기에 넣어 액상의 탄화수소를 합성하고(Synthesis), 이를 업그레이드하는 단계로 나프타와 합성원유를 포함하는 GTL을 생산한다. 도 3에는 본 실시예의 보다 세부적인 공정 흐름을 도시하였다.
- [87] 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제1 실시예에 따른 GTL 생산

공정은 FPSO(Floating Production, Storage and Offloading)에서의 GTL 생산을 위한 공정으로서, 1) 해상의 가스전에서 생산된 천연가스를 전처리하는 단계(100), 2) 전처리된 천연가스에 수증기 및 이산화탄소를 공급하고 촉매하에서 반응시켜 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 개질 단계(200), 3) 합성가스를 피셔-트롭시 반응기에 공급하고 반응시켜 액상 탄화수소를 생성하는 합성 단계(300), 4) 생성된 액상 탄화수소를 가스, 나프타 및 합성원유로 분리하고 수소를 공급하여 하이드로피니싱(hydrofinishing)하는 업그레이딩 단계(400)를 포함하여 생산된다.

- [88] 전처리 단계는 해상의 가스전에서 생산된 천연가스를 안정화하는 단계(Gas Inlet Stabilization, 110), 탈황(Sulfur Removal Saturator, 120) 처리 단계 및 전개질(Pre-Reformer) 단계 등을 포함할 수 있다. 전처리를 거쳐 대부분의 성분이 메탄으로 이루어지게 된 천연가스가 개질 단계(200)로 공급된다.
- [89] 본 실시예에서 개질 단계(200)는 스팀 이산화탄소 개질기(Steam CO₂ Reformer, SCR)로, 합성 단계(300)의 피셔-트롭시 반응기는 슬러리 상 반응기(Slurry Phase Reactor, SPR)로 이루어질 수 있다.
- [90] 본 실시예의 스팀 이산화탄소 개질기로는, 예를 들어 DPT의 컴팩트 리포머(Compact Reformer)가 적용될 수 있다. 일반적으로 스팀 이산화탄소 개질기에서의 주요 반응식은 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$ 이며, 개질기를 거쳐 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스가 생성된다.
- [91] 이와 같은, 일반적인 스팀 이산화탄소 개질기에서의 이산화탄소가 참여하는 합성가스 합성반응($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$)은, 이산화탄소의 개질 반응에서 부생반응인 코킹 현상(coking reaction)으로 인해 촉매의 활성이 저하되어 전환율이 낮아질 수 있다.
- [92] 여기서 Compact Reformer를 적용하면, Feed gas 중 이산화탄소는 $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 의 수성 가스 전환(water gas shift reaction)의 역반응에 의해 합성가스의 합성반응에 참여하게 된다. 따라서 이와 같은 Compact Reformer를 적용할 경우, $\text{R Ratio} = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2) \approx 2.1$ 을 만족할 수 있어 코킹 현상을 방지할 수 있으므로 촉매의 수명이 길고 전환율도 높일 수 있다.
- [93] 한편, 이와 같은 스팀 이산화탄소 개질기는 CO₂ tolerance가 높아서, CO₂가 많은 한계 유전(Numerous stranded gas fields)에 적용할 수 있고, 이산화탄소 함량이 30%까지의 고이산화탄소 천연가스(high CO₂ natural gas)에도 활용하여 운영할 수 있다. 특히 Compact Reformer와 같은 스팀 이산화탄소 개질기는 산소분리장치(ASU)가 필요 없는 공정으로, Safety Concern이 낮으며, 상대적으로 ATR(Autothermal Reactor) 또는 POX(Partial Oxidation Reactor)보다 요구하는 Space, Weight, Height, 전기소모량 등이 적다. 또한 GTL 공정을 위해 필요한 Target이 되는 약 2.0의 H₂/CO ratio를 맞출 수 있다.
- [94] 또한, Compact Reformer는 다른 개질기와 비교하여, Ship motion effects가 상대적으로 작고, 열교환기 형태의 반응기 구조로 크기가 작아 설치를 위해

필요한 공간이 상대적으로 작으므로 해양 플랜트에 특히 적합하다.

- [95] 스팀 이산화탄소 개질기에서 개질 단계(200)를 거쳐 개질 후 생성된 합성가스는, 컨디셔닝 단계(250)를 거쳐 컨디셔닝(conditioning)한 후, 합성 단계(300)의 피셔-트롭시 반응기로 공급될 수 있다. 컨디셔닝은 합성가스의 성분을 조정하는 과정으로, 합성가스의 컨디셔닝 중 발생하는 수소의 적어도 일부는 상술한 업그레이딩 단계(400)의 하이드로피니싱을 위해 공급될 수 있다.
- [96] 본 실시예에서는 피셔-트롭시 반응기로 슬러리 상 반응기(Slurry Phase Reactor)를 적용하는데, 예를 들어 Sasol SPR (Slurry Phase Reactor)이 적용될 수 있다. SPR (Slurry Phase Reactor)는 Ship Motion Effects가 작고, 총 필요 공간 및 장치 무게가 비교적 작아 해양 플랜트에 적용하기에 적합하다. 또한, 촉매가 부유 및 순환하는 구조로서, MTFB(Multi-Tubular Fixed Bed) Reactor와 같은 다른 반응기에 비해 촉매의 교체가 수월하여 장비 등의 교체나 공급이 원활하지 못할 수도 있는 해양 플랜트에 효과적이다.
- [97] 도 4에는 업그레이딩 단계(400)의 공정 흐름만을 별도로 도시하였다.
- [98] 도 4에 도시된 바와 같이, 본 실시예의 업그레이딩 단계(400)는, 1) 합성 단계(300)에서 생성된 액상 탄화수소를 탄소수 1 내지 4의 가스, 나프타 및 합성원유로 분리하는 분리 단계(410)와, 2) 분리된 나프타에 수소를 공급하여 올레핀을 포화시키는 하이드로피니싱 단계(420)를 포함하고, 하이드로피니싱 단계(420)에서 생성되는 응축물(condensate)은 분리되어, 상술한 분리 단계에서 분리된 합성원유에 혼합된다(430).
- [99] 피셔 트롭시 반응기에서 생성되어 분리 단계(410)에서 분리된 합성원유(도면 4의 wax)와 하이드로피니싱 단계(420)에서 생성된 응축물은 혼합되어(430) 함께 합성원유(Syscrude)로서 선적하여 운송된다.
- [100] 본 실시예의 하이드로피니싱 단계(420)는 250 내지 290 °C의 온도, 15 내지 30 bar의 압력인 상대적으로 낮은 온도 및 압력 조건하에서 수행되는데, 이와 같은 하이드로피니싱 단계를 통해, 저장 및 운송 중에 나프타 및 합성원유 중 적어도 하나에 포함된 올레핀의 검(gum) 형성 및 중합 반응(polymerization)이 방지된다.
- [101] 피셔-트롭시 반응기를 거쳐 생성된 액상 탄화수소의 업그레이드 공정(400)은 생산될 최종 생성물의 종류에 따라 여러 가지 공정으로 설계할 수 있다. 육상 플랜트에서와 같이 하이드로크래킹과 하이드로트리팅 공정을 포함하여 full upgrading하는 경우 다양한 생성물을 생산할 수 있어 육상 플랜트에는 바람직할 수 있으나, 해양 플랜트에 적용할 경우 공정의 설계가 복잡해지고, 생성물의 종류별로 탱크를 마련하여 저장해야 하므로 탱크의 수가 많아져 설치공간 및 비용이 높아지며 효율적으로 배치되기 어렵다. 생성물을 하역할 때에도 종류에 따라 다른 하역 설비를 거쳐야 하므로 배관 배치가 복잡해진다.
- [102] 본 실시예에서는 하이드로피니싱 단계(420)를 통해 나프타 또는 합성원유에 포함된 올레핀을 수소화하여, 올레핀의 저장 및 운송 과정에서의 검(gum) 형성 및 중합 반응(polymerization)을 방지하는 Simplified Upgrading Process를 거쳐

업그레이드한다.

- [103] 본 실시예에서는 이처럼 나프타와 합성원유만을 GTL 제품으로 생산하도록 공정을 설계하고 상대적으로 낮은 압력 및 온도 조건에서 운전할 수 있는 하이드로피니싱만으로 액상 탄화수소를 업그레이드시킨다. 따라서 업그레이드 단계(400)의 공정이 단순해지고 공정에 필요한 수소의 양이 적어 장비의 수가 적어지므로 한정된 FPSO의 공간에 적용하기에 적합하다.
- [104] 상술한 합성 단계(300)의 슬러리 상 반응기에서 미반응된 합성가스는 회수되어 합성 단계의 슬러리 상 반응기 전단으로 재도입될 수 있다(도 4의 합성단계(300) 부분 참조).
- [105] 본 실시예에서, 분리 단계(410)에서 분리된 탄소수 1 내지 4의 가스는 FPSO의 연료로 공급될 수 있고, 합성 단계(300) 및 개질 단계(200)에서 발생하는 스팀은 FPSO에 마련된 스팀 터빈 발전기에 공급되어 발전할 수 있다.
- [106] 분리 단계(410)에서 분리된 가스는 대부분 경질 올레핀으로 구성되며, 저장해두었다가 이송하기에는 비교적 소량이므로 FPSO에서 연료로 소비하는 것이 바람직하기 때문이며, 합성 단계(300) 및 개질 단계(200)의 스팀을 스팀 터빈 발전기에 공급하여 발전함으로써 FPSO에 필요한 전기도 생산하고 에너지 효율도 높일 수 있다.
- [107] 도 5에는 본 실시예에 따른 GTL 생산 공정이 적용되어 각각의 공정 단계를 위한 설비들(100, 200, 300, 400, 500)이 FPSO의 topside에 마련된 모습과, 공정 단계의 흐름을 개략적으로 도시하였다.
- [108] 이상에서 살펴본 바와 같은 제1 실시예의 구현을 위해서, FPSO의 GTL 생산 시스템은, 해상의 가스전에서 생산된 천연가스가 탈황처리를 포함하여 전처리되는 전처리 유닛; 전처리 유닛으로부터 천연가스를 공급받아 수증기 및 이산화탄소를 공급하고 촉매하에서 반응시켜 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 스팀 이산화탄소 개질기(SCR); 스팀 이산화탄소 개질기로부터 합성가스를 공급받아 액상 탄화수소를 생성하는 슬러리 상 반응기(SPR); 및 수소 및 슬러리 상 반응기로부터의 액상 탄화수소를 공급받아 하이드로피니싱하여 나프타 및 합성원유를 생산하는 업그레이딩 유닛을 포함하게 된다.
- [109] 본 시스템은 바람직하게는, 스팀 이산화탄소 개질기에서 생성된 합성가스를 슬러리 상 반응기로 도입되기에 앞서 컨디셔닝하는 컨디셔닝 유닛을 더 포함하며, 컨디셔닝 유닛에서 생성된 수소는 상기 업그레이딩 유닛으로 공급될 수 있다.
- [110] 본 시스템에서, 업그레이딩 유닛은 상기 액상 탄화수소에 수소를 공급하여 하이드로피니싱하여 나프타 및 합성원유 중 적어도 하나에 포함된 올레핀을 포화시켜, 나프타 및 합성원유 중 적어도 하나의 저장 및 이송 중 올레핀의 점(gum) 형성 및 중합 반응(polymerization)이 방지될 수 있다.
- [111] 본 시스템에서 바람직하게는, 슬러리 상 반응기 및 업그레이딩 유닛에서

생성된 탄소수 1 내지 4의 화합물은 FPSO의 복합발전 시스템의 연료로 공급될 수 있다.

[112] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명 제1 실시예의 FPSO의 GTL 생산 공정 및 시스템은 해상의 가스전에서 생산된 천연가스를 전처리하여, 전처리된 천연가스를 스팀 이산화탄소 개질기로 개질하고, 개질 단계로 생성된 합성가스를 슬러리 상 반응기로 액상 탄화수소를 합성한 후, 합성된 액상 탄화수소를 하이드로피니싱(hydrofinishing)하는 업그레이딩 단계를 거쳐 GTL을 생산한다. 이를 통해 본 실시예는 해양 플랜트 환경에 최적화된 GTL 생산 공정 및 생산 시스템을 제공한다.

[113] 특히 본 제1 실시예에서는 합성된 액상 탄화수소의 업그레이딩 공정을 하이드로피니싱으로 단순화시킴으로써, 복잡한 업그레이드에 따른 장비들을 요하지 않아 FPSO의 한정된 상부 공간(Topside)에 효과적으로 배치할 수 있고, 장비의 설치 및 유지 보수가 간편해진다. 또한 기존의 육상 플랜트의 복잡한 업그레이드에서와 같은 다량의 수소를 요하지 않아, 대형화된 수소 플랜트가 필요하지 않고, 업그레이딩 공정의 시설 및 운영비를 절감할 수 있다.

[114] 또한 본 제1 실시예의 GTL 생산 공정 및 시스템은 나프타, 합성원유 및 하이드로피니싱 중 생성된 응축물(condensate)의 세 가지 GTL만을 생산하므로, GTL을 저장하기 위한 탱크의 종류를 간단해지고 탱크 및 이송용 배관의 배치도 단순화할 수 있다. 본 제1 실시예로 생산되는 GTL은 동일한 하역 장비를 공유하여 탠덤 방식 하역(Tandem Offloading)할 수 있어 하역 설비도 단순화할 수 있으므로, FPSO에 탑재되는 컴팩트한 해양 플랜트를 구현하는데 특히 적합하다.

[115]

[116] 다음으로 먼저 본 발명의 제2 실시예에 대한 개념을 설명한다.

[117] 본 발명 제2 실시예에서 SMR을 사용하는 개념은 합성가스의 $H_2:CO$ 비율이 3.0~4.5(SMR에 들어가는 원료의 조성에 따라 다름)로 생산되며, 이것은 피셔-트롭시 반응기(요구하는 $H_2:CO$ 비율= 2.0)에서 요구하는 수치보다 높으므로, $H_2:CO$ 비율 2.0을 맞추기 위해서 과도한 수소를 제거하기 위해 H_2 를 회수하는 멤브레인(membrane)을 사용하는 것이다.

[118] 상기 멤브레인에서 분리된 수소는 메탄-스팀 개질기(Steam Methane Reformer, SMR)를 위한 버너의 연료로서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면 FT 생성물 향상을 위해 필요한 수소를 확보하면서, FT 외부 순환 및 배출 비율을 SMR 운영 변수로 정하는 것이 포함한다.

[119] 또한 초과된 수소(FT 반응기에서 직접 필요한 것 이상)는 FT GTL 생성물의 처리에 공급할 수 있음으로써, 별도의 수소생산시스템에 필요한 공간과 비용을 저감할 수 있다.

[120] 즉, SMR은 피셔-트롭시 반응기(FT 반응기)에서 요구하는 $H_2:CO$ 비율보다 높게 생산한다. 그러나, 본 실시예에 따르면, 수소 회수 멤브레인을 마련하는 것에 의해 부가적인 수소 생산 장비를 설치할 필요를 제거하면서, FT 반응기에 적당한

조건의 H_2/CO 비율로 공급할 수 있고, 초과된 수소를 FT 생성물의 처리에 사용할 수 있다.

- [121] 이하, 본 발명 제2 실시예의 구성을 도면에 따라서 설명한다.
- [122] 도 6은 본 발명의 제2 실시예에 따라 SMR을 적용한 FPSO 상의 GTL 시스템의 블록도이다.
- [123] 본 제2 실시예에 따른 SMR을 적용한 FPSO 상의 GTL 시스템은 도 6에 도시된 바와 같이, FPSO에서 단일 합성원유 생산을 위한 FT GTL 시스템으로서, 생산된 가스를 주입받는 가스 주입 안정화 유닛(1010), 탈황 유닛(1020), 천연가스 포화 및 예비 개질(Pre-Reforming) 유닛(1030), 소형의 개질(Reforming) 유닛(1040), 컨디셔닝(conditioning) 유닛(1050), FT합성 유닛(1060), 잔류가스(Tail gas) 분리 유닛(1070), 제품처리(Production treatment)를 위한 업그레이딩 유닛(1080)을 포함한다. 상기 가스 주입 안정화 유닛(1010)은 생산된 조 천연가스(RAW NG)에 대해 안정화를 실행하여 천연가스 콘덴세이트(NG condensate)와 물(H_2O)을 생성하고, 상기 천연가스 콘덴세이트는 탈황 유닛(1020)으로 공급된다.
- [124] 상기 탈황 유닛(1020)은 천연가스에 포함된 황을 제거하고, 천연가스 포화 및 예비 개질 유닛(1030)으로 조 천연가스를 공급한다. 천연가스 포화 및 예비 개질 유닛(1030)에서 예비 처리된 조 천연가스의 일부는 연료용 가스로 사용되고, 나머지의 천연가스는 스팀에 의해 가열되어 개질 유닛(1040)으로 공급되며, 포화기로 배출된다.
- [125] 상기 개질 유닛(1040)은 천연가스 포화 및 예비 개질 유닛(1030)에서 스팀을 통과하여 공급된 천연 가스를 조 합성가스(RAW SYNGAS)로 개질된다. 또한 상기 개질 유닛(1040)에서 처리되지 않은 가스는 연료가스로서 천연가스 포화 및 예비 개질 유닛(1030)으로 공급된다.
- [126] 상기 개질 유닛(1040)에서 처리된 조 합성가스는 컨디셔닝 유닛(1050)에서 합성가스(SYNGAS)로 생성되고, 이 과정에서 발생한 수소(H_2)는 연료가스로서 개질 유닛(1040)과 업그레이딩 유닛(1080)에 공급된다. 또한 컨디셔닝 유닛(1050)에서 생성된 합성가스 콘덴세이트는 천연가스 포화 및 예비 개질 유닛(1030)으로 공급되거나 배출된다.
- [127] 상기 컨디셔닝 유닛(1050)에서 공급된 합성가스는 FT합성 유닛(1060)을 거쳐 FT 나프타와 FT 중질유의 제1 혼합물과 FT 왁스로 분리되어 업그레이딩 유닛(80)에 공급된다.
- [128] 상기 잔류가스 분리 유닛(1070)은 FT합성 유닛(1060)에서 공급된 합성가스에서 잔류가스를 분리하고, 잔류가스는 일부 배출되거나, 상기 천연가스 포화 및 예비 개질 유닛(1030)으로 공급되어 리사이클 된다.
- [129] 상기 업그레이딩 유닛(1080)은 상기 FT합성 유닛(1060)에서 공급된 제1 혼합물과 FT 왁스를 혼합하여 연료가스(LPG 및 H_2)와 합성원유(syncrude)제품(FT 나프타, FT 중질유, FT 왁스)으로 배출 및 저장한다.
- [130] 한편 상기 개질 유닛(1040)과 컨디셔닝 유닛(1050)에는 스팀을 형성하기 위한

보일러 급수(BFW)가 공급된다.

- [131] 다음에 본 실시예의 주요 특징인 개질 유닛(1040), 컨디셔닝 유닛(1050), 업그레이딩 유닛(1080)의 구성에 대해 도 7에 따라 설명한다.
- [132] 도 7은 도 6의 주요 유닛의 결합관계를 설명하기 위한 구성도이다.
- [133] 상기 개질 유닛(1040)은 도 7에 도시된 바와 같이, 생산된 천연가스에 상기 컨디셔닝 유닛(1050)에서 생성된 H_2 를 부가하여 조 합성가스(RAW SYNGAS)로 개질하도록 H_2 , CO, H_2O 의 혼합가스와 연소 가스를 생성한다. 이를 위해 상기 개질 유닛(1040)은 천연가스에 함유된 CH_4 , H_2O 및 CO_2 을 상기 컨디셔닝 유닛(1050) 공급된 H_2 에 의해 연소가스와 H_2 , CO 및 H_2O 로 개질하는 소형의 개질기(1041)를 포함한다.
- [134] 상기 컨디셔닝 유닛(1050)은 상기 개질 유닛(1040)에서 공급된 H_2 , CO, H_2O 의 혼합 가스에서 다단으로 H_2O 를 분리하고, FT합성 유닛(1060)에서의 요구 조건에 충족하도록 H_2 와 H_2O 를 분리한다. 이를 위해 상기 컨디셔닝 유닛(1050)은 상기 혼합가스에서 다단으로 H_2O 를 분리하는 제1 내지 제3 분리기(1051~1053) 및 상기 제3 분리기(1053)에서 분리된 H_2 와 CO에서 H_2 를 회수하는 추출기(54)를 포함하며, 상기 추출기(54)에서 상기 FT합성 유닛으로 공급되는 H_2 /CO의 비율(SN)은 1~2.5로 유지된다.
- [135] 바람직하게는 상기 H_2 /CO의 비율(SN)은 2.0으로 유지된다.
- [136] 즉, 상기 컨디셔닝 유닛(50)에서는 도 7에 도시된 바와 같이, 상기 개질 유닛(1040)에서 공급된 H_2 , CO, H_2O 의 혼합 가스가 제1 열교환기(1055)를 거쳐 제1 분리기(1051)에서 1차로 H_2O 가 분리되고, 상기 제1 분리기(1051)에서 분리되지 않은 혼합 가스가 제2 열교환기(1056)를 거쳐 제2 분리기(1052)에서 2차로 H_2O 가 분리되고, 상기 제2 분리기(1052)에서 분리되지 않은 혼합 가스가 압축기(1057) 및 제3 열교환기(1058)를 거쳐 제3 분리기(1053)에서 3차로 H_2O 가 분리되어 합성가스 콘덴세이트로 배출된다.
- [137] 상기 제3 분리기(1053)에서 H_2O 로 분리되지 않은 H_2 , CO는 제4 열교환기(1059)를 거쳐 추출기(1054)로 공급되며, 상기 추출기(1054)에는 H_2 의 통과량을 조절할 수 있는 멤브레인이 마련된다. 즉, H_2 를 회수하는 상기 멤브레인에 의해 상기 FT합성 유닛(1060)으로 공급되는 H_2 /CO의 비율(SN)은 1~2.5로 유지된다. 한편 상기 멤브레인에 의해 회수된 H_2 는 상기 개질기(1041)에 연료로 공급되고, FT합성 유닛(1060)에서 공급되는 FT 왁스를 처리하기 위해 업그레이딩 유닛(1080)으로 공급된다.
- [138] 상기 업그레이딩 유닛(1080)은 상기 FT합성 유닛(1060)에서 공급된 FT 왁스와 상기 컨디셔닝 유닛(1050)의 추출기(1054)에서 공급된 H_2 를 혼합하여 FT 나프타, FT 중질유와 FT 왁스가 혼합된 합성원유 혼합물을 생성한다.
- [139] 즉 도 7에 도시된 바와 같이, 상기 추출기(1054)에서 회수된 H_2 는 제2 압축기(1081)와 제5 열교환기(1082)를 거쳐 FT 왁스에 대해 수소화 분해반응 또는 순한 수소첨가 이성질화 반응을 통해 혼합물을 생성하는 반응기(1083)에

공급된다.

- [140] 상술한 바와 같이, 추출기(1054)에서 H_2 를 회수하여 상기 개질 유닛(1040)과 업그레이딩 유닛(1080)에 공급하는 것에 의해 추가적인 수소 생산 장비를 설치할 필요가 없고, FT 반응기에 H_2/CO 의 비율(SN)을 1~2.5로 공급할 수 있고, 회수된 수소를 FT 생성물의 처리에 사용할 수 있다.
- [141] 다음에, 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같은 SMR을 이용한 FPSO 상의 FT GTL 장치에 의해 실현되는 수소 회수의 과정에 대해 도 8에 따라 설명한다.
- [142] 도 8은 본 발명 제2 실시예에 따른 SMR을 적용한 GTL 생산 방법을 설명하기 위한 공정도이다.
- [143] 본 발명 제2 실시예에 따른 SMR을 이용한 FPSO 상의 FT GTL 방법은 FPSO 상의 FT GTL FPSO에서 공정에서 필요한 수소 요구량을 SMR에 의해 공급하는 방법으로서, 먼저 가스 주입 안정화 유닛(1010)에서 조 천연가스를 안정화 처리하고, 탈황 유닛(1020)에서 조 천연가스에 포함된 황이 제거되고, 천연가스 포화 및 예비 개질 유닛(1030)을 통해 천연가스가 생성된다(S10).
- [144] 상기 개질 유닛(1040)에서는 천연가스에서 H_2 , CO, H_2O 의 혼합가스를 생성한다(S20).
- [145] 다음에 컨디셔닝 유닛(1050)에서는 상기 단계 S20에서 생성된 혼합가스에서 다단으로 H_2O 를 분리하고, FT합성 유닛(1060)에서의 요구 조건에 충족하도록 H_2 를 분리하여 H_2 를 회수한다(S30).
- [146] 상기 단계 S30에서 회수된 H_2 는 개질 유닛(1040)과 업그레이딩 유닛(1080)에 공급된다(S40). 또한 상기 단계 S30에서 H_2 의 회수는 추출기(1054)에 마련된 멤브레인에 의해 FT 합성 유닛으로 공급되는 H_2/CO 의 비율(SN)이 1~2.5를 만족하도록 실행된다. 또한 상기 개질 유닛(1040)으로 공급된 H_2 는 연료로 사용된다.
- [147] 상기 업그레이딩 유닛(1080)에서는 상기 FT합성 유닛(1060)에서 공급된 FT 왁스와 상기 컨디셔닝 유닛(1050)에서 공급된 H_2 를 혼합하여 합성원유 혼합물을 생성한다(S50).
- [148] 상기 단계 S50은 왁스 수소화 분해반응 또는 순한 수소첨가 이성질화 반응을 실행하는 반응기(1083)에 의해 실행된다.
- [149]
- [150] 본 발명은 상기 실시 예들에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 요지를 벗어나지 아니하는 범위 내에서 다양하게 수정 또는 변형되어 실시될 수 있음은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명한 것이다.
- [151]

청구범위

[청구항 1]

FPSO의 GTL(Gas To Liquid) 공정에 있어서,

- 1) 해상의 가스전에서 생산된 천연가스를 전처리하는 단계;
- 2) 전처리된 상기 천연가스를 촉매하에서 반응시켜 수소와 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 개질 단계;
- 3) 상기 합성가스를 피셔-트롭시 반응기에 공급하고 반응시켜 액상 탄화수소를 생성하는 합성 단계; 및
- 4) 상기 액상 탄화수소를 가스, 나프타 및 합성원유로 분리하고 수소를 공급하여 하이드로피니싱(hydrofinishing)하는 업그레이딩 단계를 포함하는 FPSO의 GTL 생산 공정.

[청구항 2]

제 1항에 있어서, 상기 업그레이딩 단계는

- 1) 상기 합성 단계에서 생성된 상기 액상 탄화수소를 탄소수 1 내지 4의 가스, 나프타 및 합성원유로 분리하는 분리 단계; 및
- 2) 분리된 나프타에 수소를 공급하여 올레핀을 포화시키는 하이드로피니싱 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 공정.

[청구항 3]

제 2항에 있어서,

상기 하이드로피니싱 단계에서 생성되는 응축물(condensate)은 분리되어, 상기 분리 단계에서 분리된 합성원유에 혼합되며, 상기 하이드로피니싱 단계를 통해, 저장 및 운송 중에 상기 나프타 및 합성원유 중 적어도 하나에 포함된 올레핀의 검(gum) 형성 및 중합 반응(polymerization)이 방지되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 공정.

[청구항 4]

제 2항에 있어서,

상기 분리 단계에서 분리된 탄소수 1 내지 4의 가스는 상기 FPSO의 연료로 공급되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 공정.

[청구항 5]

제 2항에 있어서,

상기 하이드로피니싱 단계는 250 내지 290 °C의 온도, 15 내지 30 bar의 압력인 상대적으로 낮은 온도 및 압력 조건하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 공정.

[청구항 6]

제 1항에 있어서,

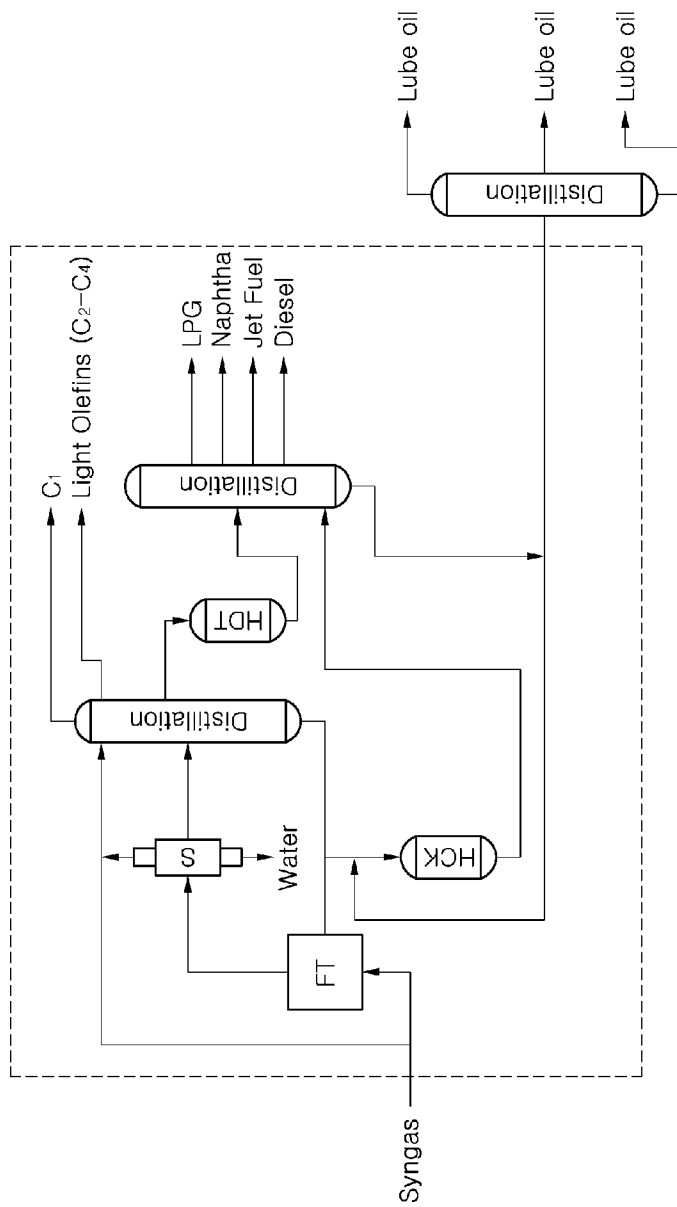
상기 개질 단계에서 개질 후 생성된 합성가스를, 상기 합성 단계의 피셔-트롭시 반응기로 공급하기 전에 컨디셔닝(conditioning)하는 컨디셔닝 단계를 더 포함하며, 컨디셔닝 중 발생하는 수소의 적어도 일부는 상기 업그레이딩 단계로 공급되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 공정.

- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 개질 단계는 상기 천연가스에 수증기 및 이산화탄소를
공급하고 촉매하에서 반응시키는 스팀 이산화탄소 개질기(Steam
CO₂ Reformer, SCR)로 이루어지고,
상기 합성 단계의 피셔-트롭시 반응기는 슬러리 상 반응기(Slurry
Phase Reactor, SPR)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 FPSO의
GTL 생산 공정.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 스팀 이산화탄소 개질기는 콤팩트 리포머(Compact
Reformer)인 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 공정.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 콤팩트 리포머에서는 이산화탄소가 수성 가스 전환(water gas
shift reaction)의 역반응으로 상기 합성가스의 생성반응에
참여하는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 공정.
- [청구항 10] 제 7항에 있어서,
상기 슬러리 상 반응기에서 미반응된 상기 합성가스는 회수되어
상기 합성 단계로 재도입되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL
생산 공정.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 합성 단계 및 개질 단계에서 발생하는 스팀은 상기 FPSO에
마련된 스팀 터빈 발전기에 공급되어 발전하는 것을 특징으로
하는 FPSO의 GTL 생산 공정.
- [청구항 12] 제 6항에 있어서, 상기 컨디셔닝 단계에서는
개질 후 생성된 상기 합성가스에서 다단으로 H₂O를 분리하고,
상기 피셔-트롭시 반응기에서의 요구조건에 충족하도록 수소를
분리하되,
상기 피셔-트롭시 반응기로 공급되는 H₂/CO의 비율(SN)이 1~2.5를
만족하도록 H₂가 회수되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산
공정.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 컨디셔닝 단계에서 회수된 수소의 적어도 일부는 상기 개질
단계의 연료로서 공급되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산
공정.
- [청구항 14] 제 13항에 있어서,
상기 개질 단계는 상기 천연가스를 상기 컨디셔닝 단계에서
공급된 수소와 반응시키는 스팀 메탄 개질기(Steam Methane
Reforming, SMR)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL
생산 공정.

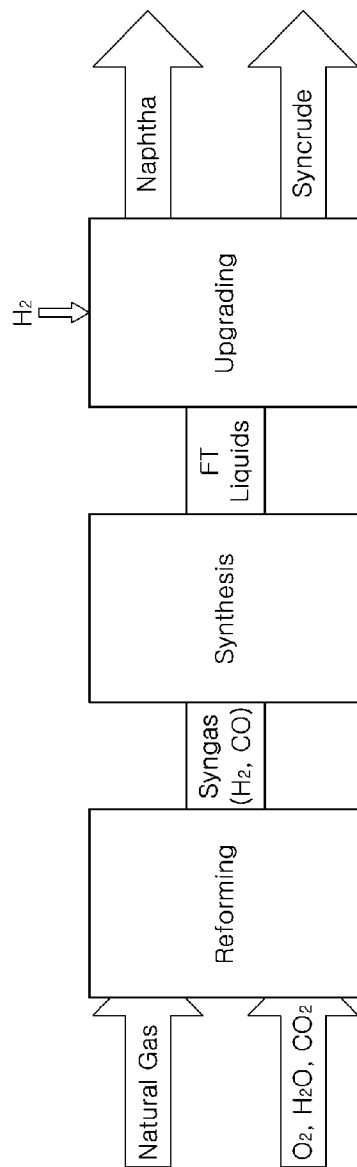
- [청구항 15] FPSO의 GTL 생산 시스템에 있어서,
해상의 가스전에서 생산된 천연가스가 탈황처리를 포함하여
전처리되는 전처리 유닛;
상기 전처리 유닛으로부터 상기 천연가스를 공급받아 수소와
일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 개질기;
상기 개질기로부터 상기 합성가스를 공급받아 액상 탄화수소를
생성하는 피셔-트롭시 반응기; 및
수소 및 상기 피셔-트롭시 반응기로부터의 상기 액상 탄화수소를
공급받아 하이드로피니싱하여 나프타 및 합성원유를 생산하는
업그레이딩 유닛을 포함하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.
- [청구항 16] 제 15항에 있어서,
상기 개질기에서 생성된 상기 합성가스를 상기 피셔-트롭시
반응기로 도입되기에 앞서 컨디셔닝하는 컨디셔닝 유닛을 더
포함하며,
상기 컨디셔닝 유닛에서 생성된 수소는 상기 업그레이딩 유닛으로
공급되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.
- [청구항 17] 제 15항에 있어서,
상기 개질기는, 상기 천연가스를 공급받아 수증기 및
이산화탄소를 공급하고 촉매하에서 반응시켜 수소와
일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성하는 스팀 이산화탄소
개질기(SCR)이고,
상기 피셔-트롭시 반응기는 슬러리 상 반응기(SPR)인 것을
특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.
- [청구항 18] 제 15항에 있어서,
상기 업그레이딩 유닛은 상기 액상 탄화수소에 수소를 공급하여
하이드로피니싱하여 상기 나프타 및 합성원유 중 적어도 하나에
포함된 올레핀을 포화시켜, 상기 나프타 및 합성원유 중 적어도
하나의 저장 및 이송 중 상기 올레핀의 검(gum) 형성 및 중합
반응(polymerization)이 방지되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL
생산 시스템.
- [청구항 19] 제 15항에 있어서,
상기 피셔-트롭시 반응기 및 상기 업그레이딩 유닛에서 생성된
탄소수 1 내지 4의 화합물은 상기 FPSO의 복합발전 시스템의
연료로 공급되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.
- [청구항 20] 제 16항에 있어서, 상기 컨디셔닝 유닛은
상기 합성가스에서 다단으로 H₂O를 분리하는 제1 내지 제3
분리기; 및
상기 제3 분리기에서 분리된 수소와 일산화탄소에서 수소를

- 회수하는 추출기를 포함하는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.
- [청구항 21] 제 20항에 있어서,
상기 개질기는, 전처리된 천연가스, H_2O 및 CO_2 를 상기 추출기에서 회수된 수소에 의해 연소가스와 수소, CO 및 H_2O 로 개질하는 스팀 메탄 개질기(Steam Methane Reforming, SMR)인 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.
- [청구항 22] 제 20항에 있어서,
상기 추출기에는 상기 수소의 통과량을 조절할 수 있는 멤브레인이 마련되는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.
- [청구항 23] 제 22항에 있어서,
상기 멤브레인에 의해 회수된 수소는 상기 개질기 및 업그레이딩 유닛으로 공급될 수 있는 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.
- [청구항 24] 제 22항에 있어서,
상기 컨디셔닝 유닛에서 상기 피셔-트롭시 반응기로 공급되는 H_2 /CO의 비율(SN)은 1~2.5인 것을 특징으로 하는 FPSO의 GTL 생산 시스템.

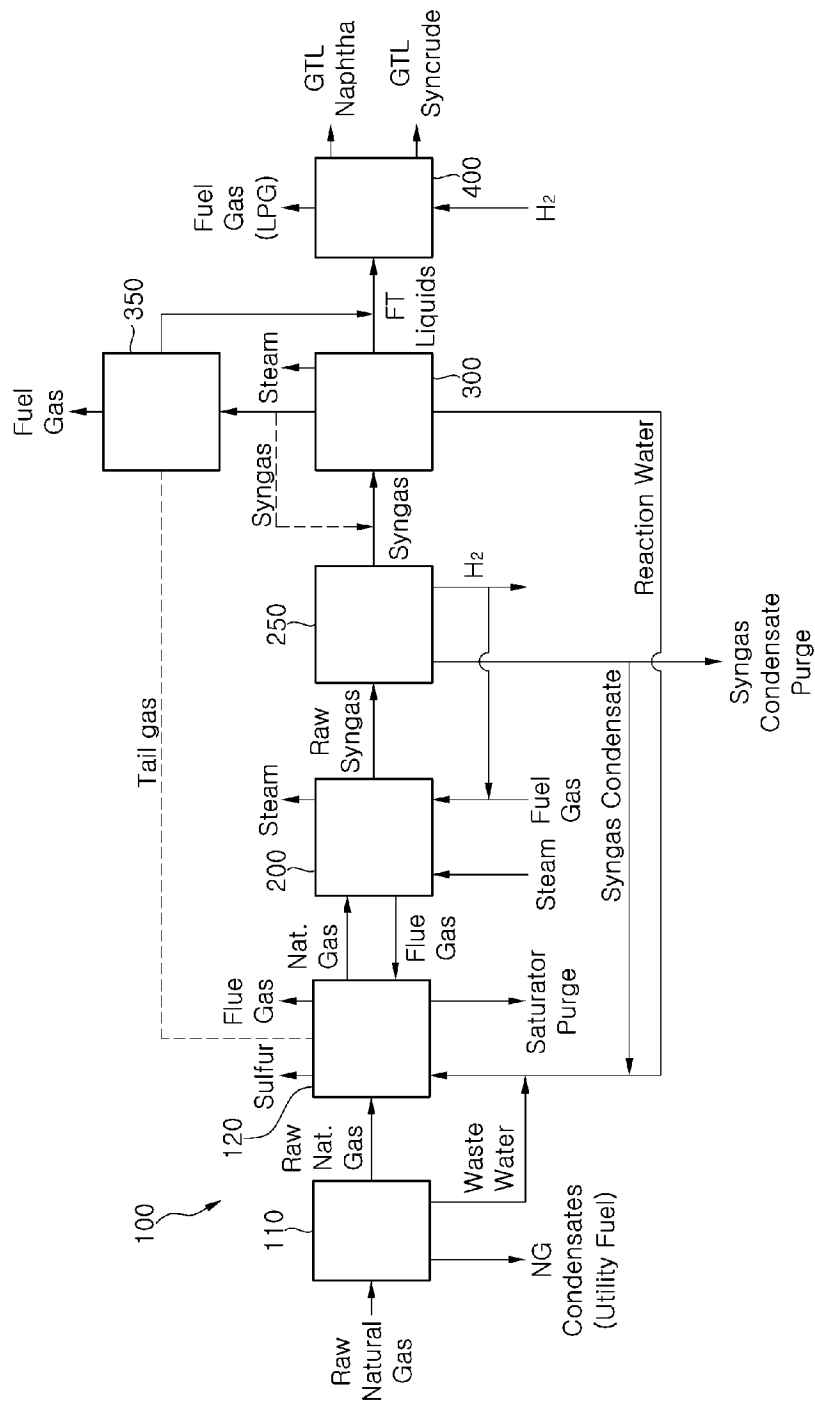
[Fig. 1]



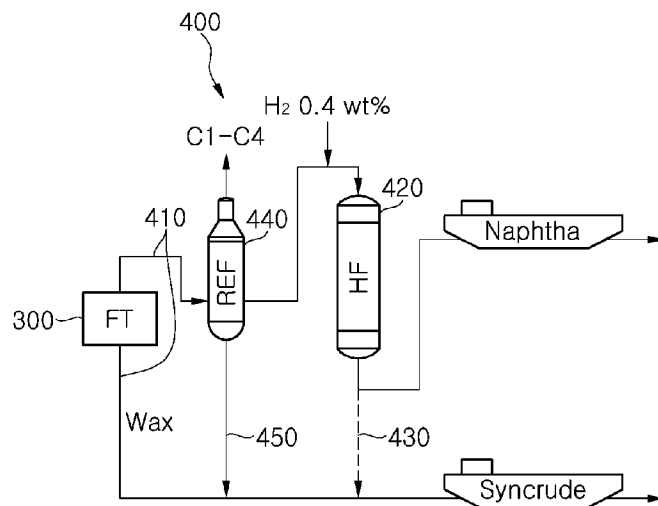
[Fig. 2]



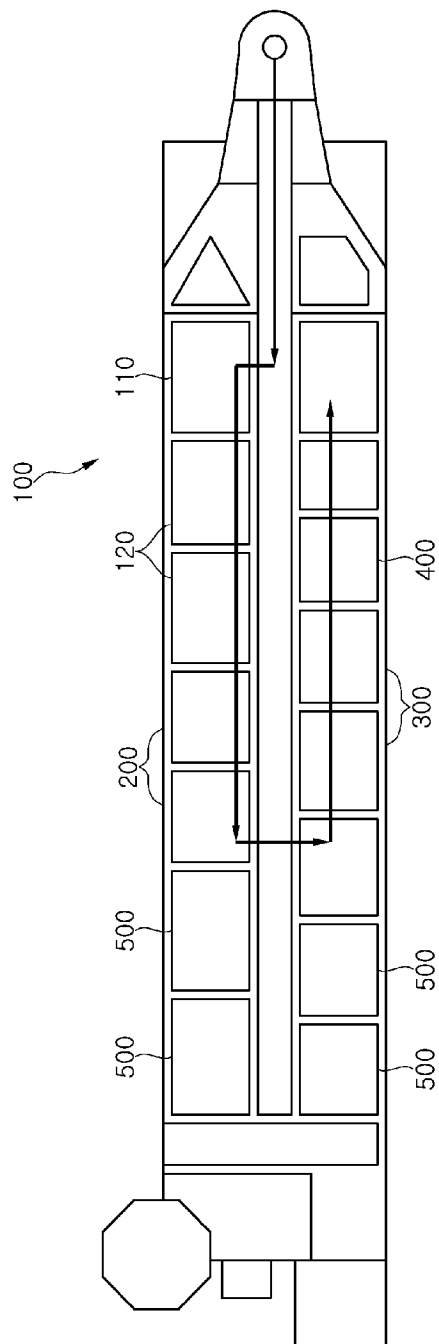
[Fig. 3]



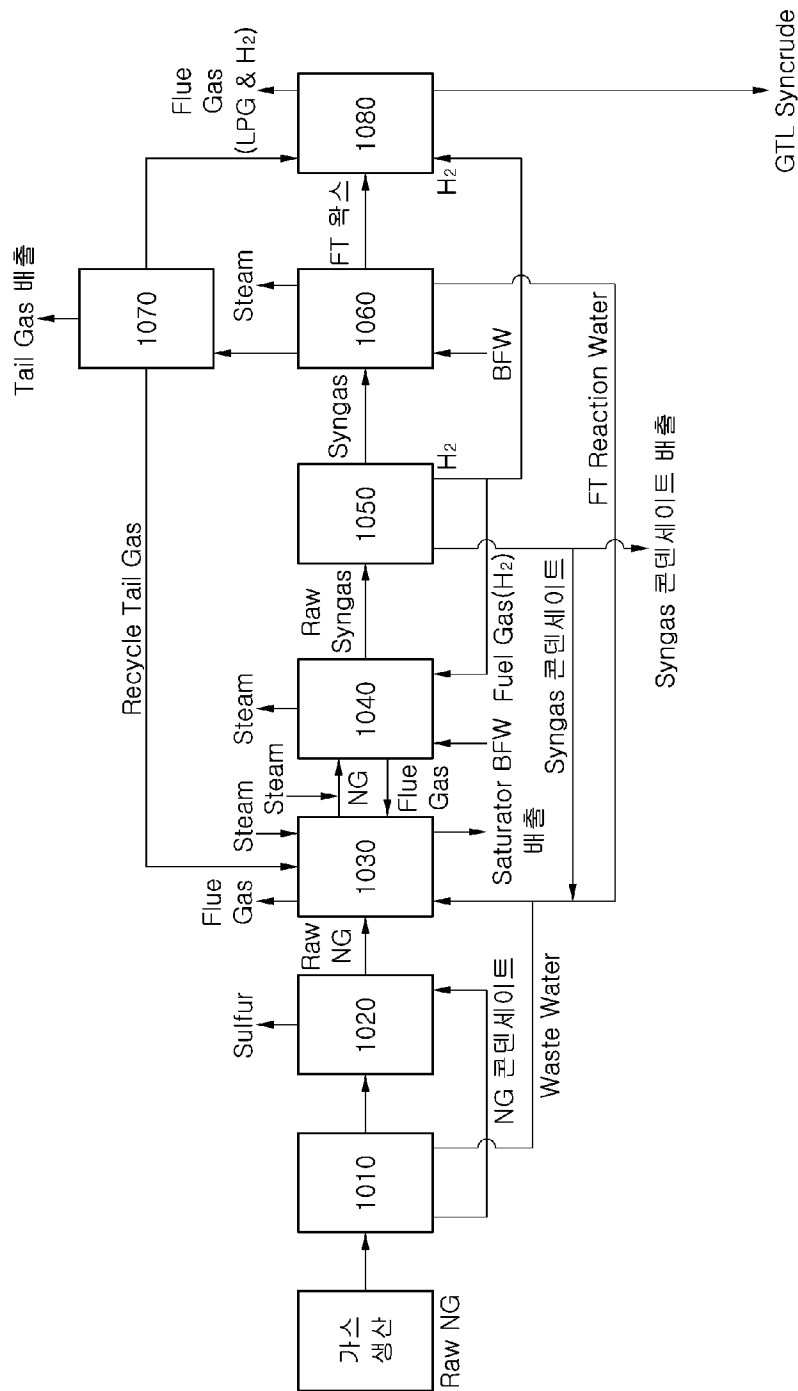
[Fig. 4]



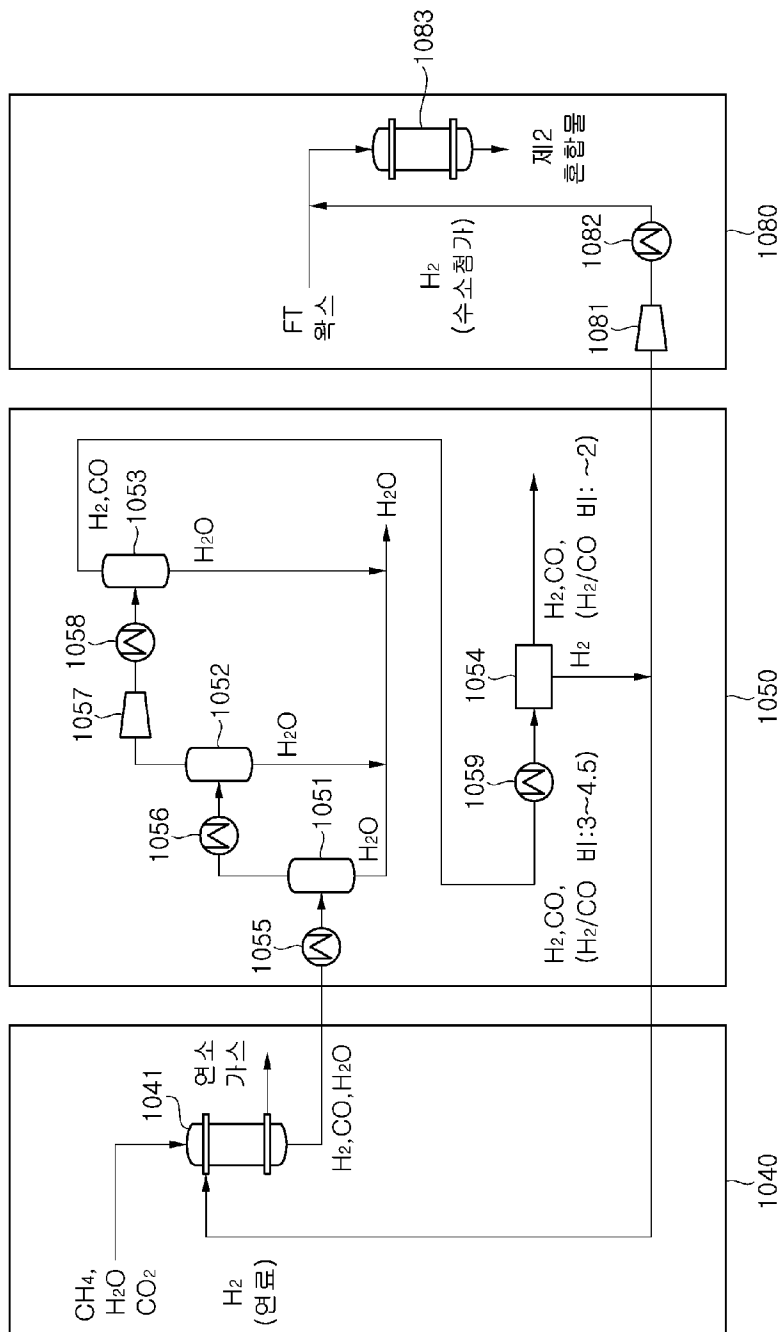
[Fig. 5]



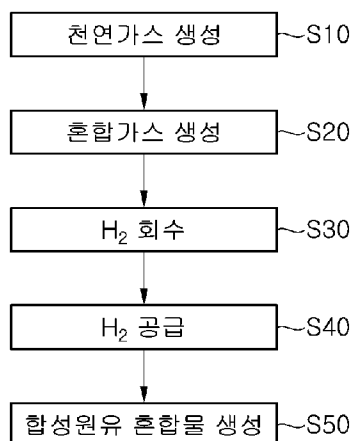
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/006771**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C10G 5/00(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)

C10G 5/00; C07C 27/26; F25J 3/08; F25J 3/00; B01J 10/00; B63B 35/44; C07C 27/06

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: FPSO, GTL, pretreatment, modification, Fischer-Tropsch, synthesis, hydrofinishing, upgrading**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0059306 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 June 2011 See abstract; paragraphs [0045] - [0067], [0077], [0088], [0106], [0107], [0114], [0115]; and claims 1, 11.	1-24
A	US 2011-0174016 A1 (CARNELL, Peter John Herbert et al.) 21 July 2011 See abstract; paragraph [0041]; and claims 1, 2, 16.	1-24
A	US 2011-0015282 A1 (YAGI, Fuyuki et al.) 20 January 2011 See abstract; paragraphs [0001], [0008], [0009], [0068] - [0070]; claim 1; and figure 1.	1-24
A	US 2005-0137270 A1 (TIJM, Peter Jacobus Adrianus et al.) 23 June 2005 See abstract; paragraphs [0003], [0017], [0036], [0037]; and claims 1, 3 - 5, 8, 10 - 12, 15.	1-24
A	US 2005-0106086 A1 (TOMLINSON, H. Lynn et al.) 19 May 2005 See abstract; paragraphs [0004], [0012], [0020] - [0022]; and claims 1, 6, 24.	1-24



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

07 NOVEMBER 2014 (07.11.2014)

Date of mailing of the international search report

07 NOVEMBER 2014 (07.11.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 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/KR2014/006771

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0059306 A	02/06/2011	KR 10-1152666 B1	15/06/2012
		US 2011-0130474 A1	02/06/2011
		US 2013-0131197 A1	23/05/2013
US 2011-0174016 A1	21/07/2011	AU 2009-269819 A1	14/01/2010
		AU 2009-269819 B2	24/10/2013
		CN 102083746 A	01/06/2011
		CN 102083746 B	02/01/2013
		DK 2303772T3	03/12/2012
		EP 2303772 A1	06/04/2011
		EP 2303772 B1	15/08/2012
		GB 0812699 D	20/08/2008
		JP 05325295 B2	23/10/2013
		JP 2011-527371 A	27/10/2011
		KR 10-2011-0031455 A	28/03/2011
		WO 2010-004300 A1	14/01/2010
US 2011-0015282 A1	20/01/2011	AU 2009-232664 A1	08/10/2009
		AU 2009-232664 B2	15/12/2011
		CA 2718960 A1	08/10/2009
		CA 2718960 C	02/07/2013
		CN 101980951 A	23/02/2011
		CN 101980951 B	06/11/2013
		EA 018431 B1	30/07/2013
		EA 201071143 A1	29/04/2011
		EP 2261172 A1	15/12/2010
		EP 2261172 A4	04/07/2012
		JP 05424569 B2	26/02/2014
		JP 2009-242154 A	22/10/2009
		US 8354456 B2	15/01/2013
		WO 2009-123247 A1	08/10/2009
US 2005-0137270 A1	23/06/2005	CA 2468004 A1	23/06/2005
		US 2006-0167118 A1	27/07/2006
		US 7087653 B2	08/08/2006
US 2005-0106086 A1	19/05/2005	CN 101076476 A	21/11/2007
		EP 1827959 A1	05/09/2007
		US 2005-0043418 A1	24/02/2005
		US 2006-0189702 A1	24/08/2006
		US 2008-0188576 A1	07/08/2008
		WO 2006-057664 A1	01/06/2006
		WO 2006-058107 A1	01/06/2006
		WO 2007-095570 A2	23/08/2007
		WO 2007-095570 A3	17/04/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C10G 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C10G 5/00; C07C 27/26; F25J 3/08; F25J 3/00; B01J 10/00; B63B 35/44; C07C 27/06

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: FPSO, GTL, 전처리, 개질, 피셔-트롭시, 합성,
하이드로피니싱, 업그레이딩

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0059306 A (한국과학기술연구원) 2011.06.02 요약; 단락 [0045] - [0067], [0077], [0088], [0106], [0107], [0114], [0115]; 및 청구항 1, 11 참조.	1-24
A	US 2011-0174016 A1 (CARNELL, PETER JOHN HERBERT 외 1명) 2011.07.21 요약; 단락 [0041]; 및 청구항 1, 2, 16 참조.	1-24
A	US 2011-0015282 A1 (YAGI, FUYUKI 외 1명) 2011.01.20 요약; 단락 [0001], [0008], [0009], [0068] - [0070]; 청구항 1; 및 도면 1 참조.	1-24
A	US 2005-0137270 A1 (TIJM, PETER JACOBUS ADRIANUS 외 2명) 2005.06.23 요약; 단락 [0003], [0017], [0036], [0037]; 및 청구항 1, 3 - 5, 8, 10 - 12, 15 참조.	1-24
A	US 2005-0106086 A1 (TOMLINSON, H. LYNN 외 2명) 2005.05.19 요약; 단락 [0004], [0012], [0020] - [0022]; 및 청구항 1, 6, 24 참조.	1-24

☐ 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 이후
에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신
규성 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 발명
은 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

2014년 11월 07일 (07.11.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 11월 07일 (07.11.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

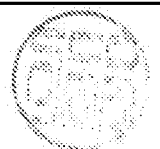
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0059306 A	2011/06/02	KR 10-1152666 B1 US 2011-0130474 A1 US 2013-0131197 A1	2012/06/15 2011/06/02 2013/05/23
US 2011-0174016 A1	2011/07/21	AU 2009-269819 A1 AU 2009-269819 B2 CN 102083746 A CN 102083746 B DK 2303772T3 EP 2303772 A1 EP 2303772 B1 GB 0812699 D JP 05325295 B2 JP 2011-527371 A KR 10-2011-0031455 A WO 2010-004300 A1	2010/01/14 2013/10/24 2011/06/01 2013/01/02 2012/12/03 2011/04/06 2012/08/15 2008/08/20 2013/10/23 2011/10/27 2011/03/28 2010/01/14
US 2011-0015282 A1	2011/01/20	AU 2009-232664 A1 AU 2009-232664 B2 CA 2718960 A1 CA 2718960 C CN 101980951 A CN 101980951 B EA 018431 B1 EA 201071143 A1 EP 2261172 A1 EP 2261172 A4 JP 05424569 B2 JP 2009-242154 A US 8354456 B2 WO 2009-123247 A1	2009/10/08 2011/12/15 2009/10/08 2013/07/02 2011/02/23 2013/11/06 2013/07/30 2011/04/29 2010/12/15 2012/07/04 2014/02/26 2009/10/22 2013/01/15 2009/10/08
US 2005-0137270 A1	2005/06/23	CA 2468004 A1 US 2006-0167118 A1 US 7087653 B2	2005/06/23 2006/07/27 2006/08/08
US 2005-0106086 A1	2005/05/19	CN 101076476 A EP 1827959 A1 US 2005-0043418 A1 US 2006-0189702 A1 US 2008-0188576 A1 WO 2006-057664 A1 WO 2006-058107 A1 WO 2007-095570 A2 WO 2007-095570 A3	2007/11/21 2007/09/05 2005/02/24 2006/08/24 2008/08/07 2006/06/01 2006/06/01 2007/08/23 2008/04/17