

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016년 9월 15일 (15.09.2016)



(10) 국제공개번호  
WO 2016/144104 A1

- (51) 국제특허분류:  
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002366
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 9일 (09.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0032684 2015년 3월 9일 (09.03.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤광우 (YOON, Kwang Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김옥신 (KIM, Ogsin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박현우 (PARK, Hyun Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 오유진 (OH, Eugene); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김옥영 (KIM, Uk Yeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 손승용 (SON, Seungyong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

조동현 (CHO, Dong Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 06211 서울시 강남구 테헤란로 322 동관 1301 호, Seoul (KR).

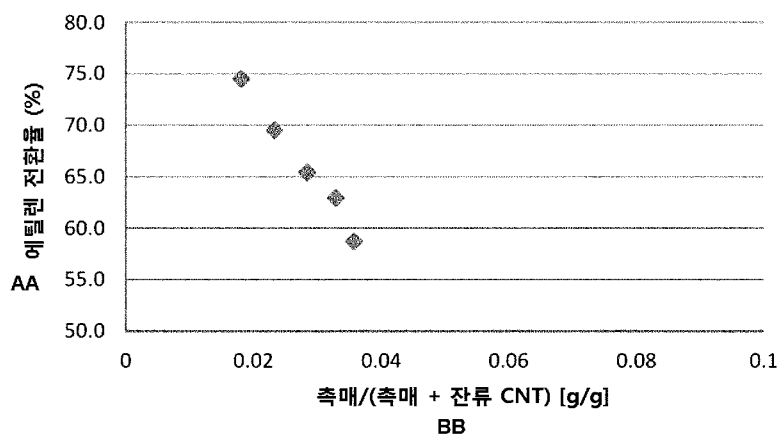
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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), 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CARBON NANOSTRUCTURE PREPARATION METHOD AND CARBON NANOSTRUCTURE PREPARED BY MEANS OF SAME

(54) 발명의 명칭: 탄소 나노구조물의 제조방법, 이에 의해 제조된 탄소 나노구조물



AA ... Transformation rate of ethylene [%]  
BB ... Catalyst/(catalyst + remaining CNT) [g/g]

(57) Abstract: The present invention provides a carbon nanostructure preparation method in which a fluidized bed reactor is used. The method enables efficient preparation of a carbon nanostructure by enabling continuous preparation by having a part of a synthesized carbon nanostructure remain and using same as a fluidized material for enhancing the fluidity inside the reactor, thereby optimizing the fluidity of the fluidized material and a catalyst inside the reactor.

(57) 요약서: 본 발명은 유동층 반응기를 이용하는 탄소 나노구조물 제조방법에 있어서, 합성된 탄소 나노구조물의 일부를 잔류시켜 반응기내 유동성을 향상시키는 유동재료로서 이용하여 연속 제조공정이 가능하게 하고, 반응기내 촉매와 유동재료의 유동성을 최적화 시킴으로써 효율적으로 탄소 나노구조물을 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

WO 2016/144104 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

# 발명의 명칭: 탄소 나노구조물의 제조방법, 이에 의해 제조된 탄소 나노구조물

### 기술분야

- [1] 본 출원은 2015.03.09.자 한국 특허출원 제10-2015-0032684호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 반응기에서 제조된 탄소 나노구조물의 일부를 유동재료로서 이용하는 탄소 나노구조물의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

- [3] 유동층 반응기는 다양한 다중상(multiphase) 화학 반응을 수행하도록 이용될 수 있는 반응기 장치이다. 이와 같은 유동층 반응기에서는 유체 (기체 또는 액체)가 미립자 상태의 고체 물질과 반응하게 되는데, 통상적으로 상기 고체 물질은 작은 구 형상을 가지는 촉매이고, 유체는 고체 물질을 부유시키기에 충분한 속도로 유동함으로써 고체 물질이 유체와 유사하게 거동하게 된다.
- [4] 일반적으로 탄소 나노구조물(carbon nanostructures, CNS)은 나노튜브, 나노파이버, 풀러렌, 나노콘, 나노호른, 나노로드 등 다양한 형상을 갖는 나노 크기의 탄소구조물을 지칭하며, 여러 가지 우수한 성질을 나타내기 때문에 다양한 기술분야에서 활용도가 높은 것으로 알려져 있다.
- [5] 대표적인 탄소 나노구조물인 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNT)는 서로 이웃하는 탄소 원자가 육각형의 벌집 구조로 결합되어 탄소 평면을 형성하고, 상기 탄소 평면이 원통형으로 말려서 튜브의 형상을 가지는 소재이다. 이와 같은 탄소 나노튜브는 구조에 따라서, 즉 튜브 내 육각형의 방향성에 따라 금속 성질을 나타내거나 반도체 성질을 나타내는 특성이 있으며, 다양한 기술 분야에서 광범위하게 응용될 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소나노튜브는 이차 전지, 연료 전지 또는 슈퍼 커패시터(super capacitor)와 같은 전기 화학적 저장 장치의 전극, 전자파 차폐체, 전계 방출 디스플레이, 또는 기체 센서 등에 적용될 수 있다.
- [6] 상기 탄소나노튜브는 아크 방전법, 레이저 증발법, 화학 기상 증착법 등의 공정을 통하여 제조할 수 있다. 상기 열거된 제조 방법 중 화학 기상 증착법에서는 통상적으로 고온의 유동층 반응기 안에서 금속 촉매 입자와 탄화수소 계열의 원료 기체를 분산 및 반응시킴으로써 탄소 나노구조물이 생성된다. 즉, 금속 촉매는 원료 기체에 의해 유동층 반응기 안에서 부유하면서 원료 기체와 반응하여 탄소 나노구조물을 성장시킨다.
- [7] 상기 유동층 반응기를 이용한 탄소 나노구조물의 제조 방법은 예를 들어 한국 특허출원공개 10-2009-0073346호 및 10-2009-0013503호 등에 개시되어 있다.

이와 같은 유동층 반응기를 이용하는 경우에는 반응기 내에서 기체를 일정하게 분포시키고, 촉매와 같은 분체가 상부에서 하부로 통과하지 못하도록 분산판을 이용한다. 분산판으로는 다공성 플레이트(perforated plate), 버블 캡(bubble cap), 써브(sieve) 또는 노즐(nozzle)을 이용하여 구성하는 것이 일반적이다.

- [8] 상기 유동층 반응기에서 기체는 분산판 하부로부터 상부의 방향으로 상향 유동하여 분산판 상의 입자층이 유동 상태로 부유하게 한다. 그러나 기체의 상승 유동만으로는 분체와 기체의 혼합이 잘 이루어지지 않거나, 입자의 반응기 내 체류시간이 짧아지게 된다. 이 경우 탄소 나노구조물 자체의 강한 반테르발스 인력으로 인해 탄소 나노구조물 입자끼리 응집하여 분산판의 상면에 가라앉게 되며, 가라앉은 응집체들 위로 촉매가 지속적으로 퇴적하고 성장하면서 탄소 나노구조물의 퇴적물의 크기가 점점 증가하여 반응기 전체의 유동성이 크게 저하된다는 문제가 있다. 그 결과 탄소 나노구조물로써의 성장이 원활하지 않아 조업시간이 길어지거나 제품 수율이 나빠지며, 또한 미반응 촉매가 분산판에 침적되거나 분산판의 세공을 막는 클로깅(clogging) 현상으로 인해 반응기체의 균일한 주입을 방해받고, 압력 저하(pressure drop)가 발생하므로 안정적인 유동층 조업이 어렵다는 문제점이 있다.

- [9] 또한 배치(batch) 타입의 생산방법에는 회수공정 이후 냉각공정을 거쳐 반응기의 온도를 낮춘 뒤 촉매를 투입하기 때문에 반응기 냉각 후 온도 상승에 의한 시간적 비용적 손실이 크며, 반응원료와 촉매의 접촉시간이 짧고, 유동 재료 부재로 인해 균일한 반응이 힘들다는 등의 문제점이 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [10] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 반응기 상에서 반응기체와 촉매의 원활하고 균일한 접촉을 유도하여 보다 균질한 탄소 나노구조물을 제조하는 방법 및 상기 제조 방법으로 제조된 탄소 나노구조물을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,  
 [12] 유동층 반응기에서 탄소원을 포함하는 반응가스와 촉매를 유동시켜 탄소 나노구조물을 합성하는 것을 포함하며,  
 [13] 합성된 탄소 나노구조물을 회수함에 있어서 일부를 유동층 반응기에 잔류시켜 유동 재료로 사용하고,  
 [14] 상기 반응기에 투입되는 촉매의 양은 하기 수학적 식 1을 만족하도록 하는 것인 탄소 나노구조물 제조방법을 제공한다.  
 [15] [수학적 식 1]  
 [16] 
$$b/(a+b) < 0.1$$
  
 [17] 상기 식에서, a는 유동층 반응기에 잔류하는 탄소 나노구조물의 질량(g)이고, b는 공급되는 촉매의 질량(g)이다.

- [18] 일 구현예에 따르면, 촉매 공급율(y)과 탄소원의 전환율(x)이 하기 관계식을 만족할 수 있다.
- [19] [수학식 2]
- [20]  $y = p \cdot x + q$
- [21] 상기 식에서 p는 -900 ~ -600, q는 70 ~ 100 의 상수임
- [22] 일 구현예에 따르면, 합성된 탄소 나노구조물의 회수 및 촉매 공급 공정이 연속공정으로 진행될 수 있다.
- [23] 또한, 합성된 탄소 나노구조물의 회수 주기 및 촉매 공급 주기는 합성된 탄소나노구조물이 상기 반응기 내부에 충전되는 정도를 기준으로 결정될 수 있다.
- [24] 일 구현예에 따르면, 상기 반응 가스는 환원성 가스 및 불활성 가스 중 하나 이상을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [25] 일 구현예에 따르면, 상기 합성된 탄소 나노구조물 회수공정시 불활성 가스를 공급하여 유동시킴으로써 회수하는 것일 수 있다.
- [26] 일 구현예에 따르면, 상기 합성된 탄소 나노구조물의 회수공정 중에도 탄소원을 포함하는 반응가스가 공급됨으로써 탄소 나노구조물 합성 반응이 계속 진행되도록 할 수 있다.
- [27] 일 구현예에 따르면, 상기 회수공정 이후에도 반응기에 지속적으로 불활성 가스를 주입함으로써, 잔류하는 탄소 나노구조물이 유동상을 형성하도록 할 수 있다.
- [28] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소원의 전환률이 50% 이상일 수 있다.
- [29] 일 구현예에 따르면, 상기 반응기는, 촉매가 공급되는 촉매공급관; 탄소원을 포함하는 반응가스가 공급되는 반응가스 공급관; 및 상기 반응기의 하부에 위치하며, 생성된 탄소 나노구조물이 회수되는 생성물 배출관을 구비할 수 있다.
- [30] 일 구현예에 따르면, 상기 반응기는 화학기상증착 반응기일 수 있다.
- [31] 또한, 상기 탄소 나노구조물은 탄소 나노튜브일 수 있다.
- [32] 본 발명 또한, 상기 제조방법에 따라 제조된 탄소 나노구조물을 제공한다.
- [33] 일 실시예에 따르면, 상기 제조된 탄소 나노구조물의 벌크밀도는 10 내지 300 kg/m<sup>3</sup>일 수 있다.

### 발명의 효과

- [34] 본 발명에 따른 탄소 나노구조물의 제조방법은 제조된 탄소 나노구조물의 일부를 잔류시켜 유동재료로서 사용함으로써 연속공정이 가능하며, 투입되는 촉매와 유동재료로 사용되는 탄소 나노구조물의 최적비율을 제공함으로써, 탄소원과 촉매의 접촉시간의 증대 및 유동물질의 흐름이 최적화 되어 탄소원의 전환효율을 향상시킬 수 있다. 생성물과 동일한 탄소 나노구조물을 유동재료로 사용함으로써 인해, 추후 유동재료의 분리공정이 별도로 필요하지 않아 시간 단축에 의한 공정상의 효율이 높아질 수 있음과 동시에 고순도의 탄소

나노구조물을 얻을 수 있는 제조방법이다.

### 도면의 간단한 설명

- [35] 도 1은 탄소 나노구조물 제조용 유동층 반응기의 일례에 대한 개략적인 구성도이다.
- [36] 도 2는 종래기술에 따른 유동층 반응기의 문제점을 보여주는 개략도이다.
- [37] 도 3은 일 실시예에 따라 촉매공급율을 변화시켰을 때 에틸렌 가스의 전환율을 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 이하, 본 발명을 첨부된 도면에 도시된 본 발명의 실시예들을 참조하여 보다 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정 실시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 기술사상 및 범위에 포함되는 변형물, 균등물 또는 대체물을 모두 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [39] 각 도면에서 유사한 참조부호는 유사한 구성요소에 대하여 사용하였다.
- [40] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 “연결되어” 있다거나 “접속되어” 있다고 언급된 때에는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결 또는 접속되어 있거나 또는 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 한다.
- [41] 단수의 표현은 달리 명시하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다.
- [42] 본 명세서에 기재된 “구비한다”, “포함한다” 또는 “가진다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 수치, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합이 존재함을 지칭하는 것이고, 언급되지 않은 다른 특징, 수치, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합이 존재하거나 부가될 수 있는 가능성을 배제하지 않는다.
- [43] 유동층 반응기는 내부에서 촉매가 고르게 분포하여 촉매와 반응가스의 접촉이 우수하며 발열 반응시 열의 확산이 용이하고 반응기 내에서 촉매 및 목적 생산물인 탄소 나노구조물의 체류시간 확보가 가능하여 고수율(촉매 대비 탄소 나노구조물 생성비율)의 탄소 나노구조물 제조가 가능하다. 또한 반응기 볼륨 대비 생산성이 뛰어나고 탄소 나노구조물의 대량생산이 용이한 효과가 있다.
- [44] 상기 유동층 반응기에서 기체는 분산판 하부로부터 상부의 방향으로 상향 유동하여 분산판 상의 입자층이 유동 상태로 부유하게 한다. 그러나 도 2에 도시한 바와 같이 기체의 상승 유동만으로는 분체와 기체의 혼합이 잘 이루어지지 않거나, 입자의 반응기 내 체류시간이 짧아지게 된다. 이 경우 탄소 나노구조물 자체의 강한 반데르발스 인력으로 인해 탄소 나노구조물 입자끼리 응집하여 분산판의 상면에 가라앉게 되며, 가라앉은 응집체들(31) 위로 촉매가 지속적으로 퇴적하고 성장하면서 탄소 나노구조물의 퇴적물의 크기가 점점 증가하여 반응기 전체의 유동성이 크게 저하될 수 있다.
- [45] 본 발명에 따른 탄소 나노구조물의 제조방법은 합성된 탄소 나노구조물을 전량 회수하지 않고 일정량 잔류시켜 유동층 반응의 유동성을 향상시키는

유동재료로서 사용함으로써 보다 효율적인 탄소 나노구조물의 제조방법을 제공하고자 한다.

- [46] 본 발명에 따른 탄소 나노구조물의 제조방법은,
- [47] 유동층 반응기에서 탄소원을 포함하는 반응가스와 촉매를 유동시켜 탄소 나노구조물을 합성하는 것을 포함하며,
- [48] 합성된 탄소 나노구조물을 회수함에 있어서 일부를 유동층 반응기에 잔류시켜 유동 재료로 사용하고,
- [49] 상기 반응기에 투입되는 촉매의 양은 하기 수학식 1과 같이 정의될 수 있으며, 이때,  $b/(a+b)$ 는 촉매공급율이다. 본 발명에 따른 촉매공급율은 0 초과 0.1 미만인 되도록 하는 것을 특징으로 한다.
- [50] [수학식 1]
- [51]  $b/(a+b) < 0.1$
- [52] 여기서,  $a$ 는 유동층 반응기에 잔류하는 탄소 나노구조물의 질량( $g$ )이고,  $b$ 는 반응기에 공급되는 촉매의 질량( $g$ )이다.
- [53] 바람직하게는, 상기 촉매 공급율이 0.08 이하, 또는 0.05 이하일 수 있다.
- [54] 반응기에 투입되는 촉매의 양 및 반응기에 잔류하는 유동재료의 양은 촉매의 순환에 영향을 줄 수 있으며, 이는 탄소원과 촉매의 접촉시간에 중요한 인자로 작용한다. 촉매 공급율이 0.1을 초과하면 유동층의 유동성이 저하될 수 있으며, 이로 인해 촉매의 순환이 원활하지 못하여 탄소원 가스와 촉매의 접촉시간이 감소되고 따라서 탄소원의 전환율이 감소할 수 있다. 따라서, 상기 촉매 공급율은 유동물질에 의한 유동성을 확보하면서 촉매 투입량에 따른 탄소원의 전환율이 최적화 될 수 있는 비율을 나타낸다.
- [55] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 나노구조물의 잔류 질량은 반응기 하단과 반응기 상단의 압력차이에 의해 산출될 수 있다. 구체적으로 반응기 하단은 반응기의 분산판 하부 지점을 의미하며, 반응기 상단은 반응기 내부에 쌓인 CNT의 최종 높이의 상부 지점을 의미하는데, 양 지점에서 압력은 반응기 내부의 CNT 질량과 비례하기 때문에 차이가 발생하므로, 그 압력 차이를 구하면 잔류 질량을 구할 수 있다.
- [56] 일 구현예에 따르면, 촉매 공급율( $y$ )과 탄소원의 전환율( $x$ )이 하기 수학식 2를 만족할 수 있다.
- [57] [수학식 2]
- [58]  $y = p x + q$
- [59] 상기 식에서  $p$ 는 -900 ~ -600,  $q$ 는 70 ~ 100의 상수임.
- [60] 다양한 구현예에 따르면, 상기  $p$ 는 -800 내지 -600, 또는 -900 내지 -700, 또는 -800 내지 -700의 상수일 수 있으며,  $q$ 는 70 내지 90, 또는 80 내지 100 또는 80 내지 90의 상수일 수 있다.
- [61] 본 발명자들의 연구에 따르면 촉매 공급율과 탄소원의 전환율은 선형적 반비례 관계에 있음을 알 수 있다.

- [62] 또한, 최적화된 촉매 공급율로부터 촉매와 원료가스간의 순환이 원활히 이루어짐으로써, 촉매의 쏠림 현상 또는 촉매와 탄소원 가스의 급격한 반응에 의한 부피팽창과 같은 불균일한 반응을 감소시킬 수 있어, 보다 균일한 탄소 나노구조물을 생산할 수 있다.
- [63] 일 구현예에 따르면, 합성된 탄소 나노구조물의 회수 및 촉매 공급 공정이 연속공정으로 진행될 수 있다.
- [64] 배치(batch) 타입의 생산방법에는 회수공정이 후 냉각공정을 거쳐 반응기의 온도를 낮춘 뒤 유동재료 또는 촉매를 투입하는 방법인데 반해, 본 발명은, 반응기 내에 회수 공정 이후에도 일부 탄소 나노구조물이 존재하고 상기 탄소 나노구조물을 다음 공정에 유동물질로서 사용함으로써, 따라서, 탄소 나노구조물의 회수 후 공(空) 반응기에 의한 냉각공정 없이 연속적인 제조공정이 가능한 방법을 제공할 수 있다. 따라서, 종래의 배치공정의 단점이었던 반응기 냉각 후 온도상승에 의한 시간적 에너지 효율성 저하 부분을 개선시킨 제조방법을 제공할 수 있다.
- [65] 또한, 합성된 탄소 나노구조물의 회수 주기 및 촉매 공급 주기는 합성된 탄소나노구조물이 상기 반응기 내부에 충전되는 정도를 기준으로 결정될 수 있다.
- [66] 예를 들면, 생성된 탄소 나노구조물이 목표로 하는 일정 충전량을 만족하게 되면 반응이 종료되고, 상기 합성된 탄소 나노구조물은 배출구 라인에 위치한 밸브를 개방함으로써 회수되며, 상기 탄소 나노구조물을 일부 남긴 후 상기 반응기에 잔류하는 탄소 나노구조물에 촉매를 투입하는 방법으로 연속적인 제조공정이 진행될 수 있다. 이때 촉매 투입량은 수학식 1의 촉매 공급율에 따른다.
- [67] 상기 충전량의 기준은 반응기 내부의 탄소 나노구조물의 높이 또는 중량을 기준으로 할 수 있으며, 예를 들면, 반응로의 여러 높이들에 위치되는 멀티포인트 프로브에 의해 제어되고, 일정 레벨의 위치에 도달하면 반응로가 충분히 충전된 것으로 간주하는 방식으로 구동되는 결정방법일 수 있다.
- [68] 또한, 상기 탄소 나노구조물의 회수시점은 잔여가스 검출 등에 의한 방법으로도 결정될 수 있으며, 예를 들면, 잔여 가스들을 검출하기 위한 디바이스들이 구비되어 가스들의 레벨을 검출함으로써, 상기 레벨 값이 소정의 값에 도달할 때마다 합성의 종료가 결정되는 방법으로 회수시점이 결정될 수 있다.
- [69] 일 구현예에 따르면, 상기 유동층 반응기에 공급되는 반응 가스는 탄소원 가스 이외에도 환원성 가스 및 불활성 가스 중 하나 이상을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [70] 회수공정 이후 반응기 내부에 잔류하는 탄소 나노구조물은 지속적으로 유동상을 형성하고 있을 수 있으며, 상기 유동물질의 유동성은 불활성 가스를 주입함으로써 형성될 수 있다. 유동상이 미리 형성된 반응기 내부에 촉매 및 탄소원을 포함하는 반응가스를 주입함으로써, 탄소 나노구조물의 합성 반응이

시작될 수 있다.

[71] 본 발명에 따르면, 상기 회수 공정시 원활한 회수를 위해 불활성 가스와 같은 유동가스가 지속적으로 유입될 수 있으며, 또는, 상기 탄소원을 포함하는 반응가스를 함께 투입함으로써, 상기 회수공정이 진행되는 시점에도 반응을 지속적으로 진행될 수 있다.

[72] 일 구현예에 따르면, 탄소 나노구조물 회수 단계와 촉매 및 반응가스의 투입 단계는 순차적으로 이루어질 수 있으며, 예를 들면, 반응기의 배출구에 설치된 밸브의 순차적인 개방에 의해 제조된 탄소 나노구조물의 순차적인 회수가 이루어질 수 있다. 회수가 이루어지는 시점 즉, 밸브가 개방되는 시점에는 원료가스의 공급이 중단되고, 밸브가 폐쇄되는 시점에는 다시 공급되는 방식으로 회수공정과 동시에 탄소 나노구조물 합성 반응이 지속적으로 진행될 수 있다.

[73] 일 실시예에 따르면, 상기 회수 공정에서 총 생산된 탄소 나노구조물에 대해서 회수되는 탄소 나노구조물의 양은 총 생산된 중량에 대해 10 내지 90 중량%로 회수될 수 있고, 바람직하게는 30 내지 60 중량%로 회수될 수 있다. 즉, 반응기에 잔류하는 탄소 나노구조물은 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%일 수 있다.

[74] 일 실시예에 따르면, 상기와 같은 방법의 탄소 나노구조물 제조방법에 의한 탄소원의 전환율은 50% 이상일 수 있다.

[75] 일 구현예에 따르면, 상기 반응기에서 생성되고 후 공정시 유동재료로 사용되는 탄소 나노구조물은 10 내지 300 kg/m<sup>3</sup>, 바람직하게는 25 내지 100 kg/m<sup>3</sup>의 벌크밀도를 가질 수 있다.

[76] 상기 탄소 나노구조물은 상기 탄소 나노구조물의 정체 및 퇴적을 억제하기 위해 소정 크기를 갖는 것이 보다 바람직하며, 이때의 크기는 약 200 내지 500 $\mu$ m 또는 약 270 내지 420 $\mu$ m의 평균입경을 예시할 수 있다. 상기 평균입경은 상기 탄소 나노구조물을 증류수에 넣고 3시간 방치 후 Microtrac 입도 분석기를 이용하여 흡광 모드에서 90% 기준하에 측정한 부피 평균 입경을 의미한다.

[77] 상기 탄소 나노구조물의 제조에 사용되는 유동층 반응기는 탄소 나노구조물의 제조에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 예를 들어, 탄소 나노구조물이 합성되는 반응기; 촉매가 공급되는 촉매공급관; 및 상기 반응기의 하부에 위치하며, 생성된 탄소 나노구조물이 회수되는 생성물 배출관을 구비하는 것이 바람직할 수 있다.

[78] 본 발명에 따르면, 반응로의 최하부에 회수관이 있는 것은 유동상 반응기를 이용한 탄소 나노구조물의 연속공정에 유리할 수 있는데, 반응이 거의 종료된 응집물들은 중력에 의해 맨아래로 떨어지게 되며, 따라서 반응로의 가열을 중지하지 않으면서 합성이 종료된 생성물을 회수할 수 있으며, 동시에 합성이 종료되지 않은 상층의 물질에 대해서는 계속적인 합성공정이 진행될 수 있으며, 통상의 배치(batch)공정과 달리 반응기의 냉각공정 필요 없이 가열된 상태에서도

- 쉽게 회수할 수 있어 시간적 경제적으로 효율적인 공정을 진행할 수 있다.
- [79] 즉, 반응로 하부에 위치하는 배출구를 구비하는 유동층 반응로는 탄소 나노구조물을 회수하기 위한 밸브 폐쇄 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 밸브 시스템은 순차적인 회수 공정을 구현하기 위한 장치일 수 있다. 상기 시스템은 반응로의 배출구에 배치되고 생성된 탄소 나노구조물을 합성 반응 온도에서도 순차적으로 회수할 수 있다.
- [80] 상기 배출구에 설치되는 밸브의 폐쇄 시스템은 온도 조절용 장치가 설치된 기계적 밸브 또는 L-밸브들 또는 J-밸브들과 같은 비기계적 밸브들에서 선택될 수 있다. 바람직 하게는 L-밸브들 또는 J-밸브들과 같은 비기계적 밸브가 이용될 수 있다.
- [81] 도 1 에는 통상적인 유동층 반응기의 구성이 개략적으로 도시되어 있으며, 이러한 유동층 반응기는 예를 들어 탄소 나노구조물의 제조에 이용될 수 있지만, 탄소 나노구조물의 제조에만 한정된 것은 아니다.
- [82] 도면을 참조하면, 유동층 반응기(1)는 반응기 본체(10)를 구비하며, 반응기 본체(10)의 하부는 테이퍼 영역(10a)으로 형성되어 있다. 반응기 본체(10)를 고온으로 가열하기 위해, 가열기(19)가 반응기 본체(10)의 외부에 구비되는 것이 바람직스럽다.
- [83] 유동층 반응기(1)의 저부에 원료 기체 공급부(12)가 구비된다. 원료 기체는 예를 들어 탄소 나노구조물을 제조하기 위한 탄화 수소 계열의 기체일 수 있다. 원료 기체는 원료 기체 공급부(12)에 연결된 원료 기체 공급관(21)을 통해 반응기 본체(10)의 내부로 공급된다. 원료 기체는 반응기 본체(10)의 내부로 공급되기 전에 예열기(17)에서 예열될 수 있다. 반응기 본체(10)의 내부에 형성된 반응 공간의 하측에 분산판(13)이 배치됨으로써, 분산판(13)을 통하여 반응기 본체(10)내의 반응 공간으로 원료 기체가 분산된다.
- [84] 반응기 본체(10)의 상부에는 신장부(11)가 구비된다. 신장부(expander, 11)에는 예를 들어 반응기 본체(10)로부터의 촉매와 반응 생성물(예를 들어, 탄소 나노구조물)이 외부로 배출되는 것을 막기 위한 분리기(미도시)등이 구비될 수 있다. 신장부(11)에는 여과기(18)가 연결되며, 상기 여과기(18)에서 여과된 성분 기체는 이송관(23)을 통해 이송된다. 한편, 신장부(11)에는 재순환 배관(22)이 연결되어, 신장부(11)에서 배출된 혼합 기체의 일부를 재순환 배관(22)을 통해 원료 기체 공급관(21)으로 재순환시킨다.
- [85] 반응기 본체(10)의 상부 일측에는 배관(24)을 통하여 분리기(14)가 연결되어 있다. 상기 분리기(14)는 반응기 본체(10)로부터 배출된 혼합 기체로부터 생성물을 분리하기 위한 것으로서, 예를 들어 탄소 나노구조물과 혼합 기체를 분리하기 위한 것이다. 분리기(14)의 일측에는 탄소 나노구조물과 같은 생성물을 회수하기 위한 회수기(15)가 연결되며, 분리기(14)는 배관(15)을 통해 반응기 본체(10)의 하부 일측에 연결된다. 한편, 촉매 공급기(16)는 배관(26)에 연결됨으로써 촉매가 배관(26)을 통해 반응기 본체(10)의 내부로 공급될 수 있다.

도면에 도시되지 않았으나, 배관(26)에는 송풍기(blower)가 구비됨으로써, 분리기(14)에서 분리된 혼합 기체와 촉매 공급기(16)에서 공급되는 촉매를 반응기 본체(10) 안으로 압송시킬 수 있다.

- [86] 본 발명에서 사용되는 반응기는 화학기상증착 반응기(chemical vapor deposition reactor)일 수 있고, 바람직하게는 유동층 반응기이다.
- [87] 화학기상증착(CVD) 방식에 의해 탄소 나노구조물을 합성하기 위해서는 반응가스와 촉매의 반응 시간이 최소 10분 이상 필요하여 반응기 내에서 생산하고자 하는 탄소 나노구조물과 촉매의 체류시간이 탄소 나노구조물의 순도 및 수율에 중요한 영향을 미친다.
- [88] 본 발명에 따르면, 상기 반응기(1)에는 탄소 나노구조물이 구비된 탄소 반응기 내부에 카본원(carbon source), 환원성 가스(reducing gas), 불활성 가스(inert gas) 등을 반응가스 공급관(21)을 통해 반응기(10) 하부에서 상부로 공급하여 반응을 진행시키게 된다. 반응이 진행되면 반응기 상부 측면으로 생성물을 배출시켜 분리기(14)에서 탄소 나노구조물을 분리하게 된다.
- [89] 상기 반응가스 공급관(21)은 통상적으로 탄소 나노구조물의 제조장치에 사용될 수 있는 것인 경우 특별히 제한되지 않고, 구체적으로 가스 분배기(gas distributor) 등일 수 있다.
- [90] 상기 촉매가스 공급관(25)은 통상적으로 탄소 나노구조물의 제조장치에 사용될 수 있는 것인 경우 특별히 제한되지 않고, 구체적으로 호퍼(hopper), 정량 공급관(feeder), 스크류 공급관(screw feeder), 로타리 에어락 밸브(Rotary airlock valve)로 구성된 촉매 공급장치 등일 수 있다.
- [91] 상기 유동층 반응기의 운전방식은 반응기 내에 유동층을 형성시키고, 이 유동층 안에서 촉매가 반응가스와 접촉하여 반응이 일어나며, 반응이 진행됨에 따라 촉매의 활성금속 상에서 탄소나뉬브 구조물이 성장하여 생성물의 벌크밀도(bulk density)가 낮아지게 되면 반응기의 상부 측면의 배출관을 통해 밖으로 방출되는 것일 수 있다.
- [92] 상기 유동층 반응기 내에서 형성되는 유동층의 유동속도는 0.03 내지 100 cm/s가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 70 cm/s이다.
- [93] 상기 유동층 반응기 내의 유동층의 최소 유동속도(minimum fluidization velocity)는 0.03 내지 15 cm/s가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 cm/s이다.
- [94] 상기 유동층 반응기는 촉매가 공급되는 촉매공급관(25); 카본원(carbon source), 환원성 가스 및 불활성 가스가 공급되는 반응가스 공급관(21); 및 생성된 탄소 나노구조물과 반응 부산물 가스가 포함된 혼합가스가 배출되는 생성물 배출관(24);이 연결될 수 있다.
- [95] 상기 촉매는 탄소 나노구조물 제조에 통상적으로 사용될 수 있는 활성금속과 담지체의 복합구조로 이루어진 불균일계(heterogeneous) 촉매일 수 있고, 보다 구체적으로는 담지촉매, 공침촉매 등일 수 있다. 바람직한 촉매 형태로서

담지촉매가 사용되는 경우 촉매 자체의 부피밀도(bulk density)가 공침촉매에 비해 높고, 공침촉매와 달리 10 마이크로(micron) 이하의 미분이 적어 미세 입자의 뭉침(agglomeration) 현상 발생을 억제 할 수 있고, 유동화 과정에서 발생할 수 있는 마모(attrition)에 의한 미분 발생 가능성을 줄일 수 있으며, 촉매 자체의 기계적 강도도 우수하여 반응기 운전을 안정하게 할 수 있는 효과가 있다.

- [96] 바람직한 촉매 형태로서 공침촉매를 사용하는 경우, 촉매의 제조 방법이 간단하고, 촉매 원료로 바람직한 금속염들의 가격이 낮아 제조원가상 유리한 측면이 있으며, 비표면적이 넓어 촉매활성이 높은 장점이 있다.
- [97] 본 발명에서 사용하는 촉매 금속은 탄소 섬유의 성장을 촉진시키는 물질이면 특별히 제한되지 않는다. 이러한 촉매 금속으로서는 예를 들면, IUPAC이 1990년에 권고한 18족형 원소 주기율표의 3 내지 12족으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 들 수 있다. 그 중에서도 3, 5, 6, 8, 9, 10족으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속이 바람직하며, 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 및 희토류 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 금속이 특히 바람직하다. 또한, 이들 촉매로서 작용하는 금속 원소를 함유하는 화합물, 즉 촉매 금속 전구체로서는 촉매 금속의 질산염, 황산염, 탄산염 등의 무기염류, 초산염 등의 유기염, 아세틸아세톤 착체 등의 유기 착체, 유기 금속 화합물 등 촉매 금속을 함유하는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다.
- [98] 이들 촉매 금속 및 촉매 금속 전구체 화합물을 2종 이상 사용함으로써 반응 활성을 조절하는 것은 널리 알려져 있다. 예를 들어, 철(Fe), 코발트(Co) 및 니켈(Ni)로부터 선택되는 원소와 티타늄(Ti), 바나듐(V) 및 크롬(Cr)으로부터 선택되는 원소와 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 원소를 조합한 것을 예시할 수 있다.
- [99] 상기 탄소 나노구조물 생성 단계에서 사용되는 촉매는 구체적으로 촉매활성금속 전구체인  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  또는  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  등을 증류수에 용해시킨 다음, 이를  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  또는  $\text{MgO}$  등의 담체에 습식 함침(wet impregnation)시켜 제조한 것일 수 있다.
- [100] 또한, 상기 촉매는 구체적인 예로 촉매활성금속 전구체와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  또는 콜로이드 실리카(colloidal silica) 등의 담체를 함께 초음파로 처리하여 제조된 것일 수 있다.
- [101] 또한, 상기 촉매는 물에 촉매활성금속 전구체가 원활하게 용해될 수 있도록 시트르산(citric acid), 타르타르산(tartaric acid) 등의 킬레이트 에이전트를 사용하여 졸겔법으로 제조된 것이거나, 물에 잘 용해되는 촉매활성금속 전구체를 공침(co-precipitation)시켜 제조된 것일 수 있다.
- [102] 일반적으로 촉매 금속 전구체 화합물은 산화 상태에 있는 경우가 있기 때문에 탄소 함유 화합물과 접촉시키기 전에 환원성의 가스와 접촉시킴으로써 촉매

금속으로 환원하는 공정을 수행할 수 있다.

- [103] 상기 카본원은 가열 상태에서 분해될 수 있는 탄소 함유 가스이고, 구체적인 예로 지방족 알칸, 지방족 알켄, 지방족 알킨(alkyne), 방향족 화합물 등이며, 보다 구체적인 예로 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 일산화탄소, 프로판, 부탄, 벤젠, 시클로헥산, 프로필렌, 부텐, 이소부텐, 톨루엔, 자일렌, 쿠멘, 에틸벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 아세틸렌, 포름알데히드, 아세트알데히드 등이고, 바람직하게는 메탄( $\text{CH}_4$ ), 에탄( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 일산화탄소( $\text{CO}$ ), 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 에틸렌( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 프로필렌( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), 프로판( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), 부탄( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) 및 혼합물인 액화석유가스(LPG) 등일 수 있다.
- [104] 상기 환원성 가스는 수소 가스를 함유하는 가스를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [105] 상기 불활성 가스는 캐리어 가스로 이용되며, 질소 가스, 이산화탄소 가스, 헬륨 가스, 아르곤 가스, 크립톤 가스 또는 이들의 혼합 가스를 사용할 수 있다. 그러나 공기 등의 산소 분자(즉, 분자 상태의 산소:  $\text{O}_2$ )를 함유하는 가스는 촉매를 열화시키기 때문에 적합하지 않다.
- [106] 상술한 탄소원은 상온에서 액체 또는 고체인 것은 가열하여 기화시켜 탄소 함유 가스로서 도입하는 것이 바람직하다. 이들 탄소원 가스의 공급량은 사용하는 촉매, 탄소 함유 화합물, 반응 조건에 따라 다르기 때문에 일의적으로는 결정할 수 없지만 일반적으로 바람직한 범위는 (탄소 함유 가스 유량)/(캐리어 가스 유량 + 탄소 함유 가스 유량)이 10 내지 90vol%이며, 30 내지 70vol%가 더욱 바람직하다.
- [107] 본 발명의 방법에 있어서 상기 담지 촉매와 탄소 함유 화합물을 가열 하에 접촉시키는 바, 사용하는 탄소 함유 화합물 등에 따라 다르지만 일반적으로 400 내지 1100°C이며, 바람직하게는 500 내지 800°C이다. 온도는 너무 낮아도 너무 높아도 카본나노튜브의 생성량이 현저하게 낮아질 수 있다.
- [108] 상기 분리기(14)는 탄소 나노구조물과 혼합가스를 분리할 수 있는 수단, 기구 또는 장치인 경우 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 싸이클론(cyclone)일 수 있다. 상기 혼합가스는 상기 반응기에서 생성된 부산물 가스인 것일 수 있다.
- [109] 상기 여과기는 상기 반응기 상부 신장부(expander)의 하나 또는 둘 이상이 연결된 분리기로부터 배출된 혼합가스에서 미반응 카본원, 환원성 가스 및 불활성 가스를 각각 분리하여 선택적으로 필요한 양 만큼 상기 재순환배관으로 이송시키는 가스분리유닛일 수 있다.
- [110] 상기 환원성 가스는 수소일 수 있다.
- [111] 상기 가스분리유닛은 상기 반응기 상부 신장부(expander)의 하나 또는 둘 이상이 연결된 분리기로부터 배출된 혼합가스에서 일정량의 환원성 가스를 제거시키고, 여과된 혼합가스는 재순환배관으로 이송시키는 금속 멤브레인 타입일 수 있다.
- [112] 상기 금속 멤브레인 타입의 가스분리유닛은 600°C 미만의 온도에서 수소를

선택적으로 분리할 수 있다.

- [113] 상기 금속 멤브레인은 Pd, Ir, Rh, Pd-Ni 합금, Pd-Ag 합금 및 Pd-Cu 합금으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있으며, 그 중에서 Pd와 Pd계 합금이 바람직하게 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [114] 상기 금속 멤브레인은 1 이상 사용될 수 있고, 분리하고자 하는 기체의 분리효율을 얻기 위해 최소한의 면적 확보가 필요하다. 대면적의 금속 멤브레인의 제조가 가능할 경우 하나의 멤브레인으로 원하는 플럭스(flux)를 얻을 수 있으나 현재 치밀화 박막 멤브레인을 100mm\*100mm 이상으로 제조할 수 없어 최대 크기의 멤브레인을 적층하여 표면적을 확보할 수도 있다.
- [115] 상기 금속 멤브레인 유닛을 하나 이상 사용하여 반응에서 부생되는 수소가스만을 선택적으로 제거하여 연속 공정, 흡착량 조절 및 재순환 공급 조성 제어 등에 유리한 효과를 갖는다. 그러나 Pd와 Pd계 합금과 같이 분리 효율이 높은 경우에는 단일 멤브레인에서도 분리가 가능하며, 분리 유닛을 통하여 압력 및 공급량 제어가 가능하다. 금속 멤브레인을 이용한 수소가스의 선택적 분리 반응은 반응에 사용된 탄소원, 불활성 가스에 대한 수소의 선택도가 무한대에 가까우며 압력과 온도에 따라 금속 멤브레인의 수소분리 flux ( $\text{H}_2 \text{ mol/M}^2.\text{sec}$ )가 증가하는 경향을 나타낸다. 대면적의 멤브레인(membrane)을 제조 가능할 경우 금속 멤브레인을 적층할 필요가 없으나, 현재 기술로 100mm\*100mm를 초과하는 고효율의 금속 멤브레인의 제조에는 한계가 있어, 최대의 크기를 지니는 멤브레인을 적층하거나 시리즈로 연결하여 시스템을 구성할 수 있다. 금속 멤브레인은 봉 형상, 시트 형상 등 다양한 형태를 사용 가능하다.
- [116] 참고로, 상기 반응기에서 제조된 탄소 나노구조물 입자와 혼합가스를 사이클론을 이용하여 탄소 나노구조물 입자와 혼합가스를 분리함으로써 탄소 나노구조물 입자는 반응기 상부 측면의 탄소 나노구조물 배출라인을 통해 회수하고, 혼합가스는 수소분리유닛을 통과시킨 다음 재순환시킨 경우 열교환기의 장착 없이 탄소 나노구조물 생산량 대비 에틸렌 투입량을 20 내지 30 %, 수소 투입량을 99 %, 질소 투입량을 98 % 절감되는 것을 확인하였다.
- [117] 상기 가스분리유닛은 금속 멤브레인이 1개 이상 포함되어 이루어지는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 제작 가능한 최대 크기의 금속멤브레인을 적층하거나 병렬 또는 직렬로 연결하여 원하는 수소 투과 플럭스를 확보하는 형태로 이루어지는 것인데, 이 경우 멤브레인 주입 압력을 변화시켜 반응에서 부생된 수소가스만을 제거할 수 있어 재순환 피드(recycle feed) 조성 제어 등에 유리한 효과가 있다. 그러나 분리 효율이 높은 경우 하나의 멤브레인에서도 분리가 가능하며 분리 유닛에서 압력 및 피드량 제어를 통해 분리가 이루어진다.
- [118] 상기 특정가스는 필요에 따라, 특히 여과된 혼합가스에 특정가스가 부족한 경우, 그 일부(예를 들면 일부  $\text{H}_2$ )가 재순환배관으로 공급될 수 있다.
- [119] 상기 혼합가스에 포함된 미반응 카본원은 반응기로 공급된 카본원의 2 내지 30 %로 조절되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 25 %로 조절되는

것이다.

- [120] 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 촉매와 상기 반응기에서 소모된 카본원만을 투입하는 것으로 항상 거의 동일한 반응물 조성비와 양을 갖는 이상적인 공정 운전이 가능한 특징이 있다.
- [121] 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 종래 플레어 스택(flare stack) 또는 소각로 등을 이용하여 소각 또는 방출시켰던 미반응 카본원, 불활성 가스 및 부산물 가스 등을 포함하는 혼합가스를 탄소 나노구조물 생성에서 부생된 환원성 가스인 수소( $H_2$ )만을 선택적으로 제거 후 재순환시켜 불활성 가스의 추가 주입 없이 98 % 이상의 카본원 전환율을 확보할 수 있어 CNT 생산원가를 획기적으로 절감시키고, 소각처리가 필요 없어 이산화탄소의 대기 방출 문제가 없는 친환경 공정이다.
- [122] 또한, 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 저에너지 소비 장치로 용량(capacity) 대비 유동층 반응기의 크기를 줄일 수 있어, 600 내지 1000 °C에서 운전되는 유동층 반응기의 에너지 비용(cost)을 크게 절감시킬 수 있다.
- [123] 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 PSA(Pressure swing adsorption), 고분자 분리막을 사용하여 혼합가스를 분리 시 반응가스의 냉각을 위해 필수적으로 요구되는 열교환기(heat exchanger)가 필요 없어 설비 투자비의 절감 및 반응 시스템의 크기도 줄일 수 있는 compact한 탄소 나노구조물 제조 공정이다. 또한 냉각 없이 고온의 반응가스를 재순환 배관을 통해 재순환시킴으로써 예열기의 필요열량 절감 및 크기를 줄일 수 있다.
- [124] 상기 반응기와 상기 분리기 사이의 의미는 상기 반응기의 내부도 포함하고, 미세입자를 분리하는 필터도 유동층 반응기 상부의 신장부(expander)에 배치될 수 있다.
- [125] 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 상기 반응기에 공급되는 반응가스의 양과 상기 여과기에서 제거되는 성분가스의 양을 조절하는 제어수단을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [126] 상기 제어수단은 상기 반응기에 공급되는 환원성 가스의 양과 상기 여과기를 통과하는 환원성 가스의 양을 조절하는 제어수단일 수 있다.
- [127] 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 상기 분리기와 상기 여과기 사이에 필터, 스크러버(scrubber) 또는 이들 모두를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [128] 상기 필터는 분리기에 의해 분리된 혼합가스에 남아 있는 탄소 나노구조물 입자를 회수하고, 상기 스크러버는 분리기에 의해 분리된 혼합가스에 존재하는 할로젠화물 등과 같은 유해물질을 제거할 수 있다.
- [129] 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 반응가스를 반응기에 투입하기 전에 예열시키는 예열기(pre-heater)를 더 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [130] 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 상기 반응기 사이즈가 커질수록, 많은 양의 불활성 가스가 필요하고, 또한 카본원과 동일 또는 그 이상의 양으로 환원성 가스가 주입되어야 하므로, 생산비용이 절감되는 효과가 현저히 상승한다.

- [131] 상기 탄소 나노구조물 제조장치는 플레어 스택(flare stack) 또는 소각로 등과 같은 폐가스 소각수단을 포함하지 않을 수 있다.
- [132] 상기 탄소 나노구조물의 제조방법은 상기 여과된 혼합가스에 상기 탄소 나노구조물의 합성 반응에서 소비된 양 만큼의 탄소원(carbon source)을 투입하는 단계를 포함할 수 있다.
- [133] 상기 탄소 나노구조물 제조방법은 폐가스를 소각하는 단계가 제외될 수 있다.
- [134] 본 발명에서 탄소 나노구조물은 탄소 나노튜브, 나노파이버, 풀러렌, 나노콘, 나노호른, 나노로드 등 다양한 형상을 갖는 나노 크기의 탄소구조물을 지칭한다.
- [135] 도 1에서는 본 발명을 설명하기 위해 필요한 장치만을 묘사하였으며, 방법을 수행하기 위해 필요한 다른 자명한 장치, 예를 들면 펌프, 부가적인 밸브, 배관, 제어장치, 가압을 위한 boosting 장비 등은 도면에서 생략되었다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [136] 이하, 본 발명의 실시예를 이용하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다.
- [137] <제조예>
- [138] A. 금속촉매 전구체 수용액 제조
- [139] Co의 전구체 물질로서  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및 V의 전구체 물질로서  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 를 20ml 물에 용해시킨 플라스크 A에 시트르산을 투입하였다. Co:V의 물비가 10:1이 되도록 하였다. 제조된 금속 수용액은 침전 없이 맑은 용액 상태로 관찰되었다.
- [140]
- [141] B. 지지체 준비
- [142] 알루미늄계 지지체로서 수산화알루미늄(Aluminum-tri-hydroxide,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; WH-50)을  $400^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소성하여 얻어진 ATH400 2.5g을 플라스크 B에 준비하였다. XRD 분석에 의하면 소성 후 지지체는  $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 40 중량% 이상 함유하는 것으로 나타났다.
- [143]
- [144] C. 담지촉매 제조
- [145] 플라스크 B에 상기 플라스크 A 용액을 첨가하여, 촉매 금속 전구체를 충분히 ATH400에 담지시킨 후, 60 항온조에서 5분간 교반하여 숙성시켰다. 이를 상기 온도를 유지하면서 150 rpm으로 회전시키며, 진공 건조하에 30 분간 건조시켰다. 건조된 촉매를 120에서 1시간 동안 소성시켜 균질한 담지 촉매를 제조하였다.
- [146]
- [147] D. CNT 합성
- [148] 상기 제조된 CNT 합성용 담지 촉매를 이용하여 Pilot 규모의 유동층 반응기에서 CNT 합성을 시험하였다. 구체적으로 상기 C에서 제조된 CNT 합성용 촉매를 질소 분위기에서  $670^\circ\text{C}$ 의 CNT 유동물 2kg이 존재하는 350 mm 반응기에 공급하고, 촉매 주입 후 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피

혼합비를 동일 비율로 시간당 10 m<sup>3</sup> 흘리면서 1시간 동안 합성하여 CNT 집합체를 합성하였다.

[149]

[150] &lt;실시예&gt;

[151] 반응기 상단과 하단의 압력차를 구하여 다음 표1과 같은 대응관계로부터 CNT 잔류율을 산출하였다.

[152] [표1]

| 압력차 (kPa) | 잔류율(중량%) |
|-----------|----------|
| 0.458     | 15       |
| 0.368     | 30       |
| 0.326     | 40       |
| 0.273     | 45       |
| 0.24      | 50       |
| 0.17      | 60       |
| 0.138     | 65       |
| 0.124     | 70       |
| 0.108     | 75       |
| 0.0915    | 80       |

[153]

[154] 실시예 1

[155] 상기 제조예에서 합성된 CNT의 총 중량에 대해 28.5 중량% 회수(잔류율 71.5 중량%)하고 반응기의 온도는 670°C를 유지했다. 반응기에 남은 CNT를 비활성기체를 주입시켜 유동층을 형성한 뒤 촉매공급율이 0.02가 되는 양의 담지 촉매를 투입하고 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율로 시간당 10 m<sup>3</sup> 흘리면서 1시간 동안 합성하여 소정량의 CNT 집합체를 합성하였다.

[156]

[157] 실시예 2

[158] 상기 제조예에서 합성된 CNT의 총 중량에 대해 33.3 중량% 회수(잔류율 66.7 중량%)하고 반응기의 온도는 670°C를 유지했다. 반응기에 남은 CNT를 비활성기체를 주입시켜 유동층을 형성한 뒤 촉매공급율이 0.025가 되는 양의 담지 촉매를 투입하고 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율로 시간당 10 m<sup>3</sup> 흘리면서 1시간 동안 합성하여 소정량의 CNT 집합체를 합성하였다.

[159]

[160] 실시예 3

[161] 상기 제조예에서 합성된 CNT의 총 중량에 대해 37.5 중량% 회수(잔류율 62.5 중량%)하고 반응기의 온도는 670°C를 유지했다. 반응기에 남은 CNT를 비활성기체를 주입시켜 유동층을 형성한 뒤 촉매공급율이 0.03가 되는 양의 담지 촉매를 투입하고 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율로 시간당 10 m<sup>3</sup> 흘리면서 1시간 동안 합성하여 소정량의 CNT 집합체를 합성하였다.

[162]

[163] 실시예 4

[164] 상기 제조예에서 합성된 CNT의 총 중량에 대해 41.2 중량% 회수(잔류율 58.8 중량%)하고 반응기의 온도는 670°C를 유지했다. 반응기에 남은 CNT를 비활성기체를 주입시켜 유동층을 형성한 뒤 촉매공급율이 0.035가 되는 양의 담지 촉매를 투입하고 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율로 시간당 10 m<sup>3</sup> 흘리면서 1시간 동안 합성하여 소정량의 CNT 집합체를 합성하였다.

[165]

[166] 실시예 5

[167] 상기 제조예에서 합성된 CNT의 총 중량에 대해 44 중량% 회수(잔류율 56 중량%)하고 반응기의 온도는 670°C를 유지했다. 반응기에 남은 CNT를 비활성기체를 주입시켜 유동층을 형성한 뒤 촉매공급율이 0.04가 되는 양의 담지 촉매를 투입하고 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율로 시간당 10 m<sup>3</sup> 흘리면서 1시간 동안 합성하여 소정량의 CNT 집합체를 합성하였다.

[168]

[169] 비교예 1

[170] 상기 제조예에서 합성된 CNT의 총 중량에 대해 70 중량% 회수(잔류율 30 중량%)하고 반응기의 온도는 670°C를 유지했다. 반응기에 남은 CNT를 비활성기체를 주입시켜 유동층을 형성한 뒤 촉매공급율이 0.1이 되는 양의 담지 촉매를 투입하고 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율로 시간당 10 m<sup>3</sup> 흘리면서 1시간 동안 합성하여 소정량의 CNT 집합체를 합성하였다.

[171]

[172] 비교예 2

[173] 상기 제조예에서 합성된 CNT의 총 중량에 대해 85 중량% 회수(잔류율 15 중량%)하고 반응기의 온도는 670°C를 유지했다. 반응기에 남은 CNT를 비활성기체를 주입시켜 유동층을 형성한 뒤 촉매 공급율이 0.2이 되는 양의 담지 촉매를 투입하고 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율로 시간당 10 m<sup>3</sup> 흘리면서 1시간 동안 합성하여 소정량의 CNT 집합체를

합성하였다.

[174]

[175] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 촉매공급을 변화에 따른 에틸렌 전환율을 비교한 결과를 도 3 및 표 2에 나타내었다.

[176] [표2]

| 구 분   | 촉매공급율 | 전환율(%) |
|-------|-------|--------|
| 실시예 1 | 0.02  | 74.5   |
| 실시예 2 | 0.025 | 69.5   |
| 실시예 3 | 0.03  | 65.4   |
| 실시예 4 | 0.035 | 62.9   |
| 실시예 5 | 0.04  | 58.7   |
| 비교예 1 | 0.1   | 32.2   |
| 비교예 2 | 0.2   | 27.6   |

[177]

[178] 도 3으로부터 실시예 1 내지 5의 실험에서 모두 에틸렌 전환율이 55%를 초과하였고 촉매 공급율이 낮을수록 에틸렌 전환율이 높아지는 것을 알 수 있다. 구체적으로 촉매 공급율(y)과 에틸렌 전환율(x)은 하기 관계식을 만족함을 알 수 있다.

[179]  $y = -764x + 89.1$

[180] 이로부터 유동층 반응기에서 합성된 CNT의 일부를 잔류시켜 유동재료로 사용하는 경우 안정적인 연속 공정이 가능함을 확인할 수 있다.

[181]

### 산업상 이용가능성

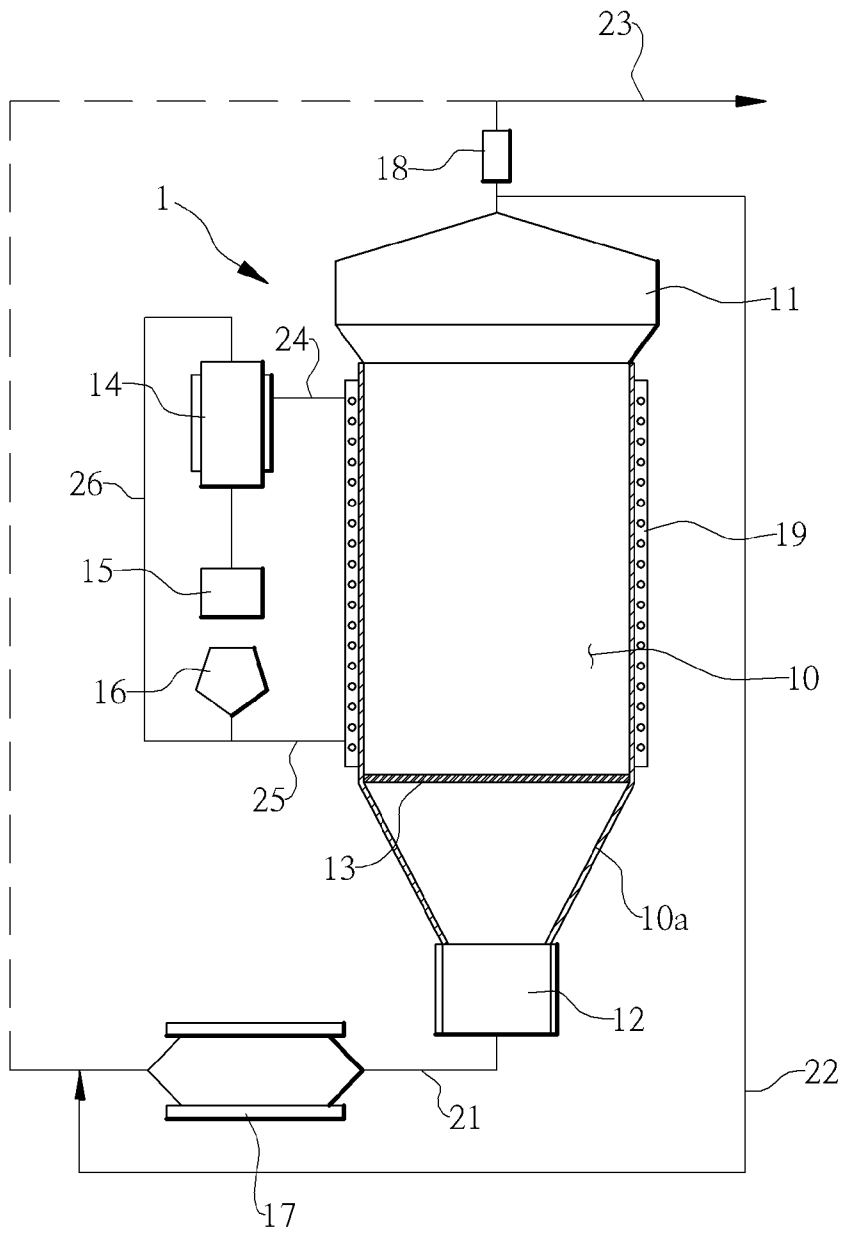
[182] 생성물과 동일한 탄소 나노구조물을 유동재료로 사용함으로써 인해, 추후 유동재료의 분리공정이 별도로 필요하지 않아 시간 단축에 의한 공정상의 효율이 높아질 수 있음과 동시에 고순도의 탄소 나노구조물을 얻을 수 있는 제조방법이다.

## 청구범위

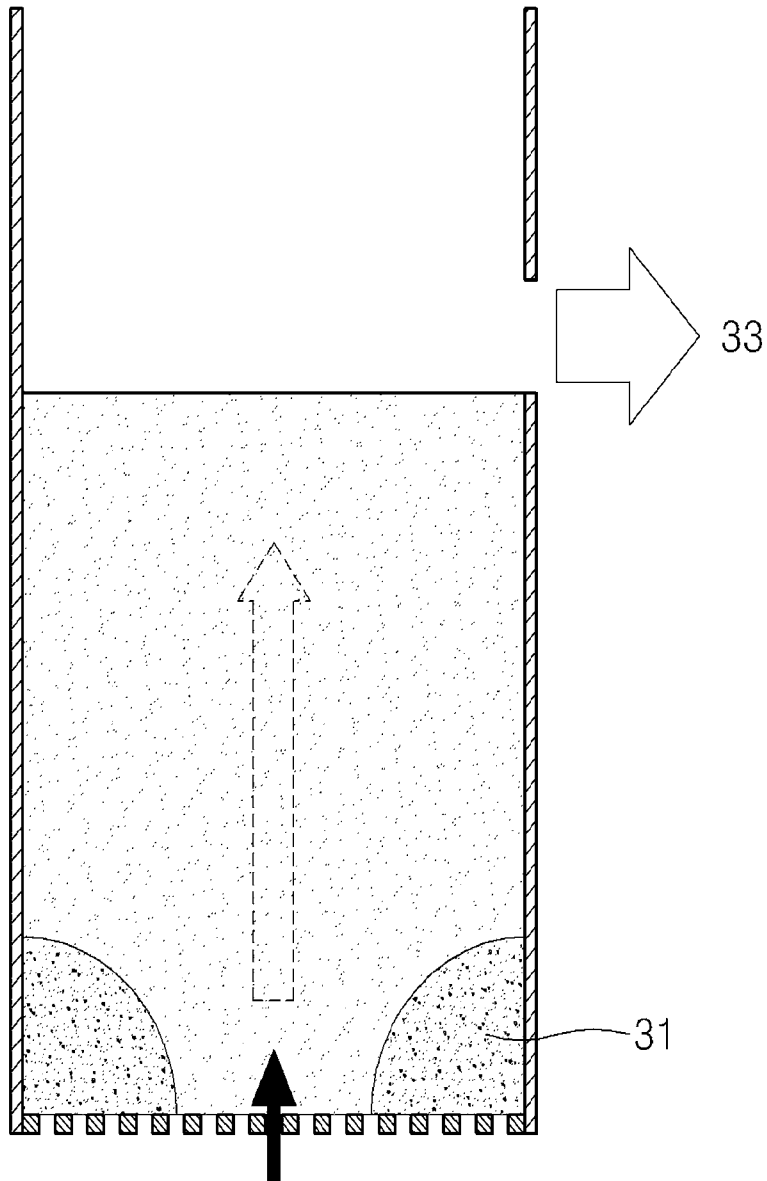
- [청구항 1] 유동층 반응기에서 탄소원을 포함하는 반응가스와 촉매를 유동시켜 탄소 나노구조물을 합성하는 것을 포함하며,  
합성된 탄소 나노구조물을 회수함에 있어서 일부를 유동층 반응기에 잔류시켜 유동 재료로 사용하며,  
상기 반응기에 공급되는 촉매의 양은 하기 수학적 1을 만족하도록 하는 것인 탄소 나노구조물 제조방법:  
[수학적 1]  
$$\text{촉매공급율} = b/(a+b) < 0.1$$
  
상기 식에서,  $a$ 는 유동층 반응기에 잔류하는 탄소 나노구조물의 질량(g)이고,  $b$ 는 반응기에 공급되는 촉매의 질량(g)이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
촉매 공급율( $y$ )과 탄소원의 전환율( $x$ )이 하기 관계식을 만족하는 것을 특징으로 하는 탄소나노구조물 제조 방법:  
$$y = p \cdot x + q$$
  
상기 식에서  $p$ 는  $-900 \sim -600$ ,  $q$ 는  $70 \sim 100$ 의 상수임.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
합성된 탄소 나노구조물의 회수 및 촉매 공급 공정이 연속공정으로 진행되는 것인 탄소 나노구조물의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
합성된 탄소 나노구조물의 회수 주기 및 촉매 공급 주기는 합성된 탄소나노구조물이 상기 반응기 내부에 충전되는 정도를 기준으로 결정되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노구조물의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 반응 가스는 환원성 가스 및 불활성 가스 중 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노구조물의 제조방법
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 합성된 탄소 나노구조물 회수공정시 불활성 가스를 공급하여 유동시킴으로써 회수하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노구조물의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 합성된 탄소 나노구조물의 회수공정 중에도 탄소원을 포함하는 반응가스가 공급됨으로써 탄소 나노구조물 합성 반응이 계속 진행되도록 하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노구조물의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 회수공정 이후에도 반응기에 지속적으로 불활성 가스를 주입함으로써, 잔류하는 탄소 나노구조물이 유동상을 형성하도록 하는

- 것을 특징으로 하는 탄소 나노구조물의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 탄소원의 전환률이 50% 이상인 탄소 나노구조물의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 반응기가,  
촉매가 공급되는 촉매공급관;  
탄소원을 포함하는 반응가스가 공급되는 반응가스 공급관; 및  
상기 반응기의 하부에 위치하며, 생성된 탄소 나노구조물이 회수되는  
생성물 배출관을 구비하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노구조물의  
제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 반응기가 화학기상증착 반응기인 것을 특징으로 하는 탄소  
나노구조물의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 탄소 나노구조물이 탄소나노튜브인 탄소 나노구조물의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,  
상기 제조된 탄소 나노구조물의 벌크밀도가 10 내지 300 kg/m<sup>3</sup>인 것을  
특징으로 하는 탄소 나노구조물의 제조방법.

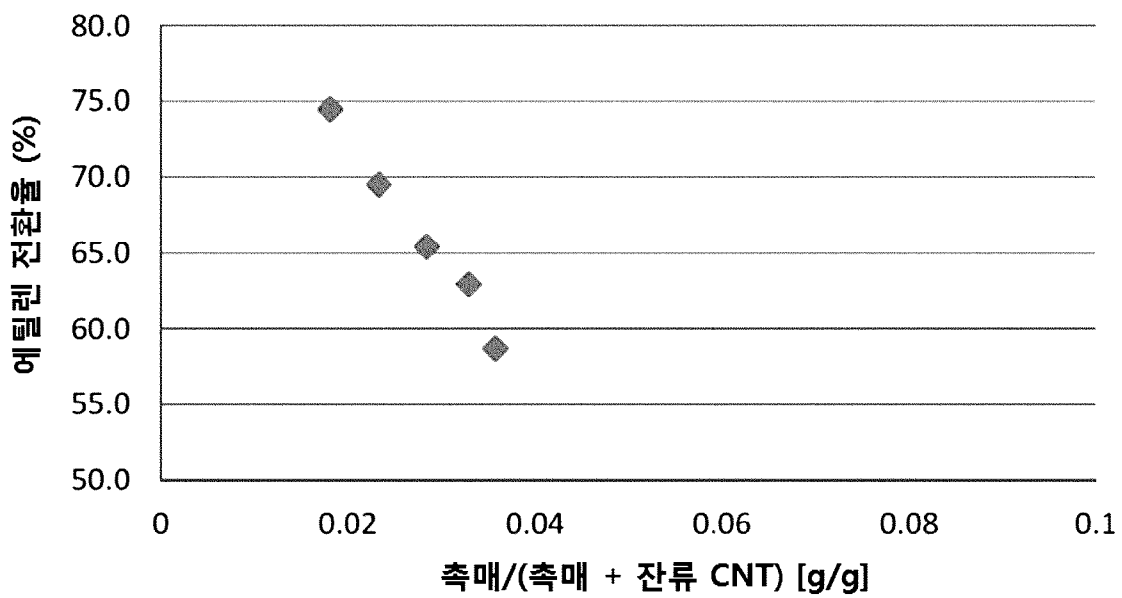
[도1]



[도2]



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/002366

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C01B 31/02(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 31/02; B82Y 40/00; B82B 3/00; B01J 35/02

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: fluidized bed reactor, carbon nanotube, flowing material, flow, reuse, recycling, residual

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2011-0027715 A (SHOWA DENKO K.K.) 16 March 2011<br>See paragraph [0069], and claims 1, 8.                                                                                                                        | 1-13                  |
| A         | YU, Hao et al., "Growth of Branch Carbon Nanotubes on Carbon Nanotubes as Support,"<br>Diamond and Related Materials, 2006, vol. 15, no. 9, pages 1447-1451<br>See abstract; and experiment test.                      | 1-13                  |
| A         | WANG, Yao et al., "Agglomerated Carbon Nanotubes and Its Mass Production in a<br>Fluidized-bed Reactor," Physica B: Condensed Matter, 2002, vol. 323, nos. 1-4,<br>pages 327-329<br>See abstract; and experiment test. | 1-13                  |
| A         | KR 10-2004-0030718 A (INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE)<br>09 April 2004<br>See abstract; and claims 1, 24-28.                                                                                              | 1-13                  |
| A         | JP 2008-188565 A (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.) 21 August 2008<br>See abstract; and claims 1-9.                                                                                                                          | 1-13                  |



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

14 JUNE 2016 (14.06.2016)

Date of mailing of the international search report

15 JUNE 2016 (15.06.2016)

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/KR2016/002366**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2011-0027715 A                      | 16/03/2011          | CN 102076605 A          | 25/05/2011          |
|                                           |                     | EP 2307311 A1           | 13/04/2011          |
|                                           |                     | JP 2010-030887 A        | 12/02/2010          |
|                                           |                     | JP 5567294 B2           | 06/08/2014          |
|                                           |                     | US 2011-0158892 A1      | 30/06/2011          |
|                                           |                     | WO 2010-002025 A1       | 07/01/2010          |
| KR 10-2004-0030718 A                      | 09/04/2004          | AT 284839 T             | 15/01/2005          |
|                                           |                     | CA 2455086 A1           | 09/01/2003          |
|                                           |                     | CN 1301900 C            | 28/02/2007          |
|                                           |                     | CN 1549792 A            | 24/11/2004          |
|                                           |                     | DE 60202290 T2          | 08/12/2005          |
|                                           |                     | EP 1399384 A2           | 24/03/2004          |
|                                           |                     | EP 1399384 B1           | 15/12/2004          |
|                                           |                     | ES 2235083 T3           | 01/07/2005          |
|                                           |                     | FR 2826646 A1           | 03/01/2003          |
|                                           |                     | FR 2826646 B1           | 21/05/2004          |
|                                           |                     | JP 2004-532180 A        | 21/10/2004          |
|                                           |                     | JP 4033833 B2           | 16/01/2008          |
|                                           |                     | MX PA03011876 A         | 26/03/2004          |
|                                           |                     | RU 2004-101769 A        | 27/03/2005          |
|                                           |                     | RU 2299851 C2           | 27/05/2007          |
|                                           |                     | US 2004-0234445 A1      | 25/11/2004          |
|                                           |                     | WO 03-002456 A2         | 09/01/2003          |
|                                           |                     | WO 03-002456 A3         | 20/03/2003          |
| JP 2008-188565 A                          | 21/08/2008          | NONE                    |                     |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**C01B 31/02(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/02; B82Y 40/00; B82B 3/00; B01J 35/02

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: 유동층 반응기, 탄소 나노튜브, 유동제, 유동, 재사용, 재순환, 잔류

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                        | 관련 청구항 |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | KR 10-2011-0027715 A (쇼와 덴코 가부시기가이샤) 2011.03.16<br>단락 [0069]; 및 청구항 1, 8 참조.                                                                                                      | 1-13   |
| A     | YU, HAO 등, "Growth of branch carbon nanotubes on carbon nanotubes as support," Diamond and Related Materials, 2006년, 제15권, 제9호,<br>페이지 1447-1451<br>요약; 및 실험 참조.                  | 1-13   |
| A     | WANG, YAO 등, "Agglomerated carbon nanotubes and its mass production in a fluidized-bed reactor," Physica B: Condensed Matter, 2002년, 제323권,<br>제1-4호, 페이지 327-329<br>요약; 및 실험 참조. | 1-13   |
| A     | KR 10-2004-0030718 A (엔스머뛰 나씨오날 뽐리페끄니끄 드 뽐루즈) 2004.04.09<br>요약; 및 청구항 1, 24-28 참조.                                                                                                | 1-13   |
| A     | JP 2008-188565 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD.) 2008.08.21<br>요약; 및 청구항 1-9 참조.                                                                                                      | 1-13   |

☐ 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

2016년 06월 14일 (14.06.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 06월 15일 (15.06.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 공개일                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2011-0027715 A  | 2011/03/16 | CN 102076605 A<br>EP 2307311 A1<br>JP 2010-030887 A<br>JP 5567294 B2<br>US 2011-0158892 A1<br>WO 2010-002025 A1                                                                                                                                                                                                              | 2011/05/25<br>2011/04/13<br>2010/02/12<br>2014/08/06<br>2011/06/30<br>2010/01/07                                                                                                                                                                         |
| KR 10-2004-0030718 A  | 2004/04/09 | AT 284839 T<br>CA 2455086 A1<br>CN 1301900 C<br>CN 1549792 A<br>DE 60202290 T2<br>EP 1399384 A2<br>EP 1399384 B1<br>ES 2235083 T3<br>FR 2826646 A1<br>FR 2826646 B1<br>JP 2004-532180 A<br>JP 4033833 B2<br>MX PA03011876 A<br>RU 2004-101769 A<br>RU 2299851 C2<br>US 2004-0234445 A1<br>WO 03-002456 A2<br>WO 03-002456 A3 | 2005/01/15<br>2003/01/09<br>2007/02/28<br>2004/11/24<br>2005/12/08<br>2004/03/24<br>2004/12/15<br>2005/07/01<br>2003/01/03<br>2004/05/21<br>2004/10/21<br>2008/01/16<br>2004/03/26<br>2005/03/27<br>2007/05/27<br>2004/11/25<br>2003/01/09<br>2003/03/20 |
| JP 2008-188565 A      | 2008/08/21 | 없음                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                          |