

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 10월 20일 (20.10.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/167485 A1

- (51) 국제특허분류:
C01B 33/26 (2006.01) C01F 5/02 (2006.01)
C01F 7/02 (2006.01) B01J 20/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002845
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 22일 (22.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0053608 2015년 4월 16일 (16.04.2015) KR
- (71) 출원인: 전남대학교산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 61186 광주시 북구 용봉로 77, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 조성준 (CHO, Sung June); 61033 광주시 북구 설죽로 595 101 동 1702 호, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 하나 (HANA IP LAW FIRM); 06235 서울시 강남구 테헤란로 20길 10 6층, 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.

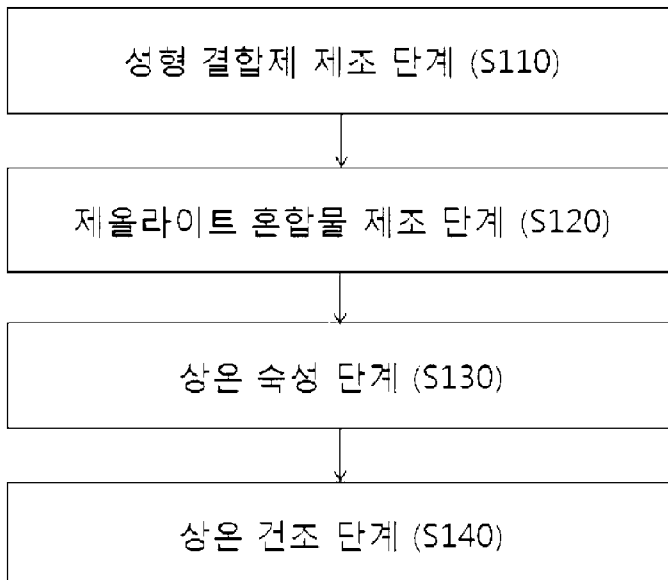
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ZEOLITE-SHAPED PARTICLES, AND ZEOLITE-SHAPED PARTICLES MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 제올라이트 성형입자의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 제올라이트 성형입자



S110 ... Step for manufacturing shaping binder
S120 ... Step for manufacturing zeolite mixture
S130 ... Step for aging at room temperature
S140 ... Step for drying at room temperature

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing zeolite-shaped particles and, more particularly, to a method for manufacturing zeolite-shaped particles that enables aging and drying at room temperature using a shaping binder, thereby minimizing effects on the strength and acid site of zeolite particles, and simplifying processing and manufacturing equipment; and zeolite-shaped particles manufactured by the manufacturing method.

(57) 요약서: 본 발명은 제올라이트 성형입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 성형 결합제를 이용하여 상온에서 숙성 및 건조가 가능하여, 제올라이트 입자의 강도와 산점에의 영향을 최소화하고 공정 및 제조설비가 간단한 제올라이트 성형입자의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 제올라이트 성형입자에 관한 것이다.

WO 2016/167485 A1

명세서

발명의 명칭: 제올라이트 성형입자의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 제올라이트 성형입자

기술분야

- [1] 본 발명은 제올라이트 성형입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산화알루미늄 및 산화마그네슘을 포함하는 성형 결합제를 이용하여 상온에서 숙성 및 건조가 가능하여 제올라이트 입자의 강도와 산점에의 영향을 최소화하고, 공정 및 제조설비가 간단한 제올라이트 성형입자의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 제올라이트 성형입자에 관한 것이다.

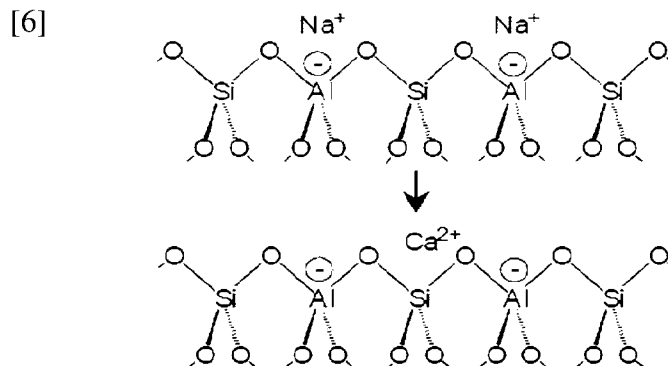
[2]

배경기술

- [3] 제올라이트는 분자출입이 가능한 세공들이 규칙적으로 분포된 3차원적인 알루미늄 실리케이트 광물로, 1960년에 들어서면서 석유화학 산업에 있어서 중요한 크래킹 촉매로서의 활성이 높다는 사실이 밝혀지게 되었다. 그와 함께 매장된 제올라이트의 탐사가 시작되었고, 제올라이트의 구조 및 특성에 대한 연구가 활발해졌다.

- [4] 제올라이트 골격은 $(\text{SiO}_4)^+$ 와 $(\text{AlO}_4)^5-$ 으로 구성된 정사면체단위가 산소가 교를 통해 연결되어 있고, 이는 하기 [구조식 1]과 같은 구조를 지니고 있다.

[5] 구조식 1



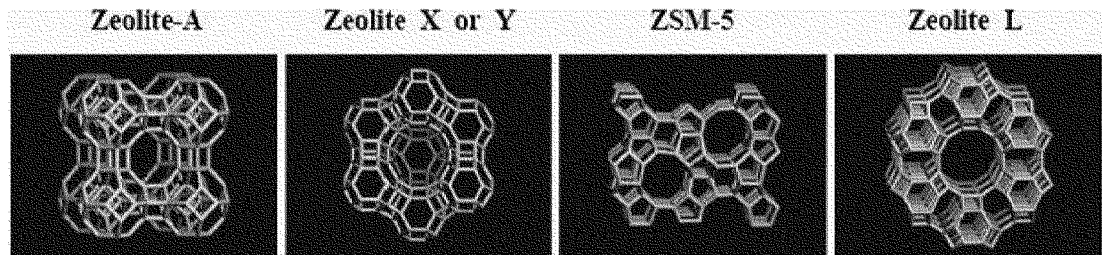
- [7] 상기 [구조식 1]에서 나타낸 바와 같이, 제올라이트 골격은 Al이 위치한 곳마다 음전하를 한 개씩 수용하고 있으며, 전하 상쇄를 위해서 양이온들이 존재하는데, 상기 양이온들은 세공 내부에 위치하고 나머지 공간들은 물분자들로 채워져 있다. 이러한 물분자들은 상기 제올라이트에 열을 가하면 제올라이트 결정 내부에 존재하는 세공 내부에 채워져 있는 물분자들이 대기중으로 빠져 나와 세공 내부가 비게 되는 특성이 있다.

- [8] 이러한 제올라이트는 현재 약 200여 종 이상 알려져 있고, 그 일 예로 제올라이트 A, ZSM-5, Zeolite-X, Zeolite-Y, 제올라이트-L의 구조를 하기 [구조식

2]에 나타내었다.

[9] 구조식2

[10]



[11] 천연 제올라이트는 여름에는 벽이 습기를 흡수하여 쾌적함을 유지할 수 있고 겨울에는 함유하고 있는 습기를 방출하여 실내 온도를 높이는 특성이 있다는 점에서 건축 자재로 사용되고, 가축의 성장 발육을 촉진시킨다는 점에서 가축의 사료에 섞어 주거나, 농작물의 수확을 증대할 수 있다는 점에서 토양에 섞어 주는데 이용되고 있다. 그 외에도, 중금속으로 오염된 토양 주위에 매설하여 중금속이 지하수 등으로 유입되는 현상을 차단하는데도 사용되며, 원자력 발전소에서 생성되는 방사능을 띤 이온들을 농축시키는데도 사용되므로 핵발전소의 운전에도 필수적으로 사용되고 있다.

[12] 한편, 성형된 제올라이트는 크래킹 외에도 다양한 반응의 촉매로 사용될 수 있음이 밝혀졌는 바, 이는 제올라이트 세공의 크기보다 사이즈가 큰 반응물은 세공 내부로 들어가지 못해 반응에 참여하지 못하고 세공 속에서 생성된 여러 가지 생성물 중에서도 세공을 빠져나오는 생성물만이 최종 생성물로 얻어지는 형상선택성(shape-selective) 촉매반응 때문임으로 밝혀졌다.

[13] 그러나, 이와 같이 목적에 맞게 제조되는 성형된 제올라이트는 제조 후 입자의 강도와 제올라이트의 산점이 변동되는 현상이 발생하여 의도한 제올라이트의 물성을 나타내도록 제어하기가 매우 어려웠다. 이는 국제 공개 특허 제WO2008-066275호에서 나타낸 바와 같이 종래에 고온에서 소성 또는 하소를 거쳐서 제조한 방법으로부터 기인한 필연적 결과이다.

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 성형 전 제올라이트 입자의 강도 및 산점 등 물성이 유지되는 동시에 공정 및 제조설비가 간단한 새로운 제올라이트 성형입자 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 제올라이트 성형입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[16]

과제 해결 수단

[17] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은,

- [18] 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계;
- [19] 상기 성형 결합제와 제올라이트를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조하는 단계;
- [20] 상기 제올라이트 혼합물을 숙성하는 단계; 및
- [21] 상기 숙성된 제올라이트 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [22] 일 실시예에 있어서, 상기 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계에서는 상기 성형 결합제는 상기 마그네슘산화물 100 중량부 당 상기 알루미늄산화물이 10 내지 50 중량부의 비율로 혼합되는 것인 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [23] 일 실시예에 있어서, 상기 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계에서는 상기 성형 결합제는 상기 알루미늄산화물과 상기 마그네슘산화물의 혼합물을 400 내지 600°C 조건에서 1초 내지 1시간 동안 열처리되는 것인 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [24] 일 실시예에 있어서, 상기 제조된 성형 결합제의 수분 함량이 5 내지 15% 인 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [25] 일 실시예에 있어서, 상기 성형 결합제와 제올라이트를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조하는 단계에서는 상기 제올라이트 100 중량부 당 상기 성형 결합제 5 내지 50 중량부를 혼합하는 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [26] 일 실시예에 있어서, 상기 성형 결합제와 제올라이트를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 원료로 사용되는 제올라이트는 Si/Al 몰비가 20 내지 100 인 것인 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [27] 일 실시예에 있어서, 상기 제올라이트 혼합물은 직경이 500 μ m 내지 10mm 의 범위로 성형되는 것인 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [28] 일 실시예에 있어서, 상기 숙성하는 단계는 상기 제올라이트 성형 입자를 15 내지 25°C 및 절대습도 50 내지 70%의 조건에서 5 내지 50 시간 동안 숙성되는 것인 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [29] 일 실시예에 있어서, 상기 건조하는 단계는 15 내지 25°C 및 절대습도 1 내지 30%의 조건에서 5 내지 50 시간 동안 수행되는 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공한다.
- [30] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 또 다른 일 측면은, 상기 제조방법에 의해 제조되는 제올라이트 성형입자를 제공한다.
- [31] 일 실시예에 있어서, 상기 제조된 제올라이트 성형입자는 Si/Al 몰비가 20 내지 100 인 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명에 의한 제조방법에 의해 제조되는 제올라이트 성형입자는 재료로 사용되는 제올라이트의 Si/Al 몰비가 유지되는 것을 특징으로 한다.

[32]

발명의 효과

[33]

본 발명에 의한 제올라이트 성형입자의 제조방법에 의하면 성형 전 제올라이트 입자의 강도 및 산점 등 물성이 유지되는 제올라이트 성형입자를 제조할 수 있다.

[34]

또한, 본 발명에 의한 제올라이트 성형입자의 제조방법에 의하면 제올라이트에 대한 고온 소성 또는 하소 조건이 불필요하고 제올라이트 성형입자를 상온에서 숙성 및 건조할 수 있어, 공정 및 제조설비가 간단하다.

[35]

본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[36]

도면의 간단한 설명

[37]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 제올라이트 성형입자의 제조방법을 도식화한 것이다.

[38]

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 제올라이트 성형입자의 주사전자현미경사진(SEM)을 나타낸 것이다.

[39]

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 제올라이트 성형입자의 파쇄강도를 나타낸 것이다.

[40]

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 제올라이트 성형입자의 암모니아 승온탈착 곡선을 나타낸 것이다.

[41]

발명의 실시를 위한 형태

[42]

이하에서는 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[43]

[44]

상기 기술한 바와 같이, 종래 성형된 제올라이트는 제조 전 제올라이트와 제조 후 입자의 강도와 산점이 변동되는 현상이 발생하여 제올라이트의 물성을 원하는대로 제어하기가 매우 어려웠다. 구체적으로, 제올라이트 산점은 골격의 조성($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비), 양이온의 종류와 교환 정도, 세공내 상태, 또는 첨가제 유무 등에 따라 달라지고, 제올라이트 촉매 반응이 약한 산점에서 진행될 수 있으면 강한 산점에서는 부반응을 진행시켜 오히려 선택성을 낮출 수도 있다는 점에서 산점의 변동으로 인해 목적에 부합하는 성형된 제올라이트를 제조하기가 매우 어려웠다. 따라서, 본 발명의 발명자들은 제올라이트 성형 전, 후 제올라이트 산점의 변동을 수반하지 않으면서도 목적에 부합한 강도를 나타내는 제올라이트 성형입자를 제조하기 위해 관련된 실험을 반복하였다.

- [45]
- [46] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은
- [47] 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계;
- [48] 상기 성형 결합제와 제올라이트를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조하는 단계;
- [49] 상기 제올라이트 혼합물을 상온에서 숙성하는 단계; 및
- [50] 상기 숙성된 제올라이트 혼합물을 상온에서 건조하는 단계;를 포함하는 제올라이트 성형입자의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [51]
- [52] 1. 성형 결합제 제조 단계
- [53] 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서, 상기 성형 결합제가 상기 마그네슘산화물 100 중량부 당 상기 알루미늄산화물이 10 내지 50 중량부의 비율로 혼합되어 제조되는 것을 특징으로 한다. 상기 마그네슘산화물과 상기 알루미늄산화물의 혼합 방법으로는 고상 혼합 또는 액상 혼합 어느 것이든 선택적으로 적용할 수 있으며, MgO로 표시될 수 있는 상기 마그네슘 산화물 100 중량부 당 Al_2O_3 로 표시될 수 있는 상기 알루미늄 산화물이 10 중량부 미만 또는 50 중량부 초과인 경우 본 발명에서 제조한 상기 성형 결합제의 결합력이 감소할 수 있다.
- [54] 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서, 상기 제조되는 성형 결합제의 종류는 특별히 한정되지 않으나, $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_{3.3} \cdot 5H_2O$, $Mg_5Al_{1.5}(OH)_{12.5}CO_{3.3} \cdot 5H_2O$, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, $Mg_{4.2}Al_2(OH)_{12.4}CO_{3.3} \cdot 5H_2O$, $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_{3.3} \cdot 5H_2O$, $Mg_{4.2}Al_2(OH)_{12.4}CO_{3.2} \cdot 5H_2O$, $Mg_{4.2}Al_2(OH)_{12.4}CO_3 \cdot H_2O$, $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_{3.3} \cdot 5H_2O$, $Mg_{2.5}Zn_2Al_2(OH)_{13}CO_{3.3} \cdot 5H_2O$, 등을 사용할 수 있다. 즉, 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서, 상기 제조되는 성형 결합제는 알루미늄 산화물 및 마그네슘 산화물 외에 아연 산화물 등이 추가로 혼합될 수 있다.
- [55] 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서, 상기 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계에서는 상기 알루미늄산화물과 상기 마그네슘산화물의 혼합물이 400 내지 600°C 조건에서 1초 내지 1시간 동안 열처리 되고, 제조된 상기 성형 결합제의 수분 함량이 5 내지 15% 인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서, 제조되는 성형 결합제의 수분 함량이 5 내지 15% 범위 내일 때 이후 제올라이트와의 혼합 과정에서 성형 결합제로서의 우수한 성능을 발휘할 수 있다.
- [56]
- [57] 2. 제올라이트 혼합물 제조 단계
- [58] 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서, 제올라이트 100 중량부 당 제조한 상기 성형 결합제를 5 내지 50 중량부를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조할 수 있다.
- [59] 상기 재료로 혼합되는 제올라이트는 Si/Al 몰비가 20 내지 100 일 수 있고, 상기 제올라이트의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 MWW type

zeolite(예를 들어, MCM-22, MCM-49, MCM-36), Zeolite A, Zeolite X, Zeolite L, Zeolite α , Zeolite β , silicalite-1 Zeolite, PST-6, ITQ-39, MFI type zeolite(ZSM-5)를 사용할 수 있다.

[60] 상기 제올라이트 혼합물 제조시 혼합 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며 고상 혼합 또는 액상 혼합 모두 가능하나, 바람직하게는 액상혼합 방법에 의할 수 있다. 상기 액상 혼합에 의할 때, 상기 제올라이트 혼합물 100 중량부 당 물을 50 내지 70 중량부를 첨가하여 페이스트(paste) 형태의 혼합물을 제조할 수 있다.

[61] 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서, 상기 제올라이트 혼합물은 이후 숙성 및 건조 되기 전에 원하는 형태로 성형될 수 있으며, 구체적으로는 직경이 500 μ m 내지 10mm 가 되도록 구형으로 제조할 수 있다. 상기 제올라이트 혼합물을 원하는 형태로 성형하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 분무 건조 기타 당업자에게 자명한 수동적인 방법 또는 장치를 이용하는 방법을 선택적으로 차용할 수 있다. 상기 장치를 이용하는 방법에 의할 때, 로터(rotor)에 블레이드(blade)가 형성되어 회전하며 마찰과 전단응력을 가해주는 구상화 장치, 예를 들어 핀밀을 이용할 수 있으나, 목적하는 물성을 달성할 수 있으면서 경제성을 고려할 때 수동적인 방법에 의함이 바람직하다.

[62]

[63] 3. 제올라이트 성형입자 제조 단계

[64] 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서, 상기과 같이 성형된 제올라이트 혼합물을 상온에서 숙성할 수 있으며, 구체적으로 15 내지 25°C 및 절대습도 50 내지 70%의 조건에서 5 내지 50 시간 동안 숙성 공정을 수행할 수 있다. 상기 숙성 시간이 5시간 미만일 경우 제조된 제올라이트 성형입자의 강도가 지나치게 낮을 수 있고, 50시간 초과일 경우 공정의 경제성이 문제될 수 있다.

[65] 이후, 상기 숙성된 제올라이트 혼합물을 상온에서 절대습도 1 내지 30% 조건에서 30분 내지 50시간 동안 건조하는 공정을 수행할 수 있다. 상기 건조 시간은 제올라이트 성형입자의 크기에 따라 적절하게 제어할 수 있고, 건조 조건은 온풍 또는 열풍에 의한 급속 건조가 아닌 자연건조 조건을 차용하는 것이 제올라이트 성형입자의 강도를 향상시킨다는 점에서 바람직하다.

[66] 본 발명의 경우 제올라이트 혼합물을 상온 숙성 및 건조 공정을 거치도록 함으로써, 종래 기술과 상이하게 제올라이트를 혼합 후 열처리 단계가 불필요하여, 제올라이트 성형입자 제조시 목적하는 제올라이트 성형입자의 물성(예를 들어 제올라이트 성형입자의 강도 또는 산점)의 변화가 수반되지 않도록 하였다. 즉, 종래에 제올라이트 성형입자 제조시 입자 간 결합력 및 강도를 향상시키기 위해 가열조건을 필수적으로 거치도록 한 반면, 본 발명은 고온 열처리 조건에서 성형 결합제를 제조하고, 상온에서 제조된 성형 결합제를 제올라이트와 혼합하여 제올라이트 성형입자를 제조함으로써 공정 및 제조설비가 간단한 제올라이트 성형입자 제조방법을 제공할 수 있다.

[67] 본 발명에 있어서, 상기과 같이 숙성 및 건조에 의하여 제조된 제올라이트 성형

입자를 400 내지 600°C 조건에서 1초 내지 1시간 동안 추가적인 열처리를 하는 것이 가능하다. 상기 추가적인 열처리 온도가 400°C 미만인 경우 추가적인 열처리에 따른 효과를 얻을수 없으며, 얻어지더라도 시간이 지나치게 오래 소요되어 실용적이지 못할 수 있고, 600°C 초과인 경우 강도는 증가할 수 있으나 결정구조가 붕괴 또는 변형되어 비표면적이 지나치게 감소하거나 결착력이 감소할 수 있다.

[68]

[69] 4. 제조된 제올라이트 성형입자의 충격강도 및 산도 분석

[70] 본 발명은 또한 상기 제조방법에 의해 제조된 충격 강도 및 산도가 개선된 제올라이트 성형입자를 제공할 수 있다.

[71] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 제올라이트 성형입자가 촉매 등에 사용될 수 있는 1N 이상의 충격강도(impact strength)를 지니도록 할 수 있다. 도 3에서 나타낸 바와 같이, 성형 결합제의 포함 비율이 증가할수록 이를 포함하여 제조되는 상기 제올라이트 성형입자의 강도가 증가하는 결과를 확인할 수 있다.

[72] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 제올라이트 성형입자에 있어서, 성형 결합제의 포함량이 증가하여도 상기 제올라이트 성형입자의 산점이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[73] 산의 산성도를 정량적으로 나타내기 위해 또는 산촉매의 촉매활성이나 선택성을 산성도와 관련짓기 위해, 산의 세기에 따른 산점의 양을 먼저 측정할 수 있다. 산의 세기는 브뢴스테드 산점에서는 얼마나 쉽게 양성자를 줄 수 있는가로, 루이스 산점에서는 얼마나 용이하게 전자쌍을 받아 들일 수 있는가로 정의될 수 있으며, 고체산 촉매에서의 산량은 표면에 존재하는 산점의 수로서 흡착되는 염기에 양성자를 주거나 염기로부터 비공유 전자쌍을 받을 수 있는 양으로 정의될 수 있다.

[74] 상기 산점의 세기와 양은 적외선 분광법을 이용한 염기 흡착상태 조사법, 지시약 적정법, 염기의 흡착열 측정법, 염기의 승온탈착법 등에 의해 측정될 수 있고, 제올라이트산점의 정성적인 세기 판단과 개략적인 비교를 위하여 비교적 간단한 방법으로 수행될 수 있다는 점에서 염기의 승온탈착법이 바람직하다.

[75] 상기 염기의 승온탈착법에 있어서, 산점의 세기는 염기의 흡착열이나 탈착을 위한 활성화에너지 등으로 비교할 수 있으며, 반응열의 크기는 산점의 성질에 의해 결정된다[Drago(R. Drago, J. Wayland, and B. Bradford, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3571(1965)), 한(S. R. Ki and C. S. Han: M. S. Dissertation, Chonnam National Univ., KwangJu, Korea(1991))].

[76] 특히, 산점은 촉매반응에서 중요한 요소가 되며, 상기 촉매반응이 약한 산점에서 진행될 경우 강한 산점에서는 오히려 부반응을 진행시켜 선택성을 낮추는 결과를 가져올 수 있다.

[77] 제올라이트 성형입자의 산점은 골격의 조성 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비), 양이온의 종류와

교환 정도, 세공내 상태, 첨가제 유무에 따라 달라질 수 있으나, 본 발명의 경우 제올라이트 혼합물을 상온 조건에서 숙성 및 건조함으로써 목적하는 제올라이트 물성을 나타낼 수 있도록 하였다.

[78]

[79] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[80]

[81] <실시예 1> 성형 결합제 5중량부가 포함된 제올라이트 성형입자 제조[82] Al_2O_3 와 MgO 의 중량비가 1:1이 되도록 혼합하여 고상 혼합물을 제조 후, 이를 500°C 로 가열된 소성로에 10초 동안 열처리 하여, 수분 함량이 10% 인 성형 결합제를 제조하였다.

[83] 이후, 상기 성형 결합제 2 중량부, 전형적인 MFI 제올라이트 결정체 38 중량부, 물 50 중량부를 반응 용기에 혼합하여 MFI 제올라이트 100 중량부 당 성형 결합제 5 중량부가 포함되도록 하였고, 고상 혼합물을 제조 후 수동적인 방법으로 직경이 2 내지 3mm의 구형 제올라이트 혼합물을 제조하였고, 제조시간은 1시간 이내로 제어하였다.

[84] 상기 제올라이트 혼합물을 습도가 60%로 제어된 반응 용기(8001, ULTRA TEC KOREA 社)에 투입 후 상온(20°C)에서 24시간 동안 숙성하였고, 이후 상온(20°C) 및 자연건조 조건에서 20시간 동안 숙성하여 제올라이트 성형입자를 제조하였다.

[85]

[86] <실시예 2> 성형 결합제 10중량부가 포함된 제올라이트 성형입자 제조

[87] 상기 실시예 1에서 상기 성형 결합제 4 중량부, 전형적인 MFI 제올라이트 결정체 36 중량부, 물 50 중량부를 반응 용기에 혼합하여 MFI 제올라이트 100 중량부 당 성형 결합제 10 중량부가 포함되도록 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 제올라이트 성형입자를 제조하였다.

[88]

[89] <실시예 3> 성형 결합제 20중량부가 포함된 제올라이트 성형입자 제조

[90] 상기 실시예 1에서 상기 성형 결합제 8 중량부, MFI 제올라이트 결정체 32 중량부, 물 50 중량부를 반응 용기에 혼합하여 MFI 제올라이트 100 중량부당 성형 결합제 20 중량부가 포함되도록 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 제올라이트 성형입자를 제조하였다.

[91]

[92] <비교예> 고온 소성 및 건조 공정에 의한 제올라이트 성형입자 제조[93] Al_2O_3 와 MgO 의 중량비가 1:1이 되도록 혼합하여 고상 혼합물을 제조 후, 이를 500°C 로 가열된 소성로에 10초 동안 열처리하여, 수분 함량이 10% 인 성형 결합제를 제조하였다.

[94] 이후, 상기 성형 결합제 2 중량부, MFI 제올라이트 38 중량부, 물 50 중량부를 반응 용기에 혼합하여 MFI 제올라이트 100 중량부 당 성형 결합제 5 중량부가

포함되도록 하였고, 수동적인 방법으로 2 내지 3mm의 고상 구형 제올라이트 혼합물을 제조하였고, 제조시간은 1시간 이내로 제어하였다.

- [95] 상기 제올라이트 혼합물을 상온 숙성 및 건조 공정 없이 고압 반응솥에 투입하고 200°C까지 승온하여 12시간 동안 반응시켰고, 이후 전기로에서 550°C에서 소성한 후 파쇄하여 제올라이트 성형입자를 제조하였다.

[96]

[97] **<실험예 1> SEM 측정**

- [98] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 제올라이트 성형입자에 대한 SEM(scanning electron microscope, 주사전자현미경) 사진을 측정하였다.

- [99] 상기 실시예 1에서 제조한 제올라이트 성형입자에 대한 결과를 도 2(a) 및 도 2(b)에 나타내었고, 상기 실시예 2, 3에서 제조한 제올라이트 성형입자에 대한 결과를 각각 도 2(c) 및 도 2(d)에 나타내었다.

- [100] 도 2(b) 내지 (d)에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 제올라이트 성형입자는 구형 입자로서 사이즈가 500 μ m 내지 5mm 범위임을 확인할 수 있었다.

[101]

[102] **<실험예 2> 충격강도 측정**

- [103] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 제올라이트 성형입자에 대하여, ASTM D256(Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic) 규격에 준하여 측정용 시편을 제작하고 아이조드 충격 시험기(Izod Impact Tester)를 사용하여, 충격강도(Impact Strength)를 측정하였고, 이를 도 3에 나타내었다.

- [104] 도 3에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 제올라이트 성형입자는 성형 결합체의 혼합량이 증가할수록 입자의 충격 강도가 향상됨을 확인할 수 있었다.

[105]

[106] **<실험예 3> 산점 측정**

- [107] 비교예, 제올라이트 자체 및 실시예 1, 2, 3에서 제조한 제올라이트 성형입자에 대하여, Micromeritics 2900 TPD 장치에서 암모니아 승온탈착 실험(NH₃-TPD)을 수행하여 이를 각각 도 4에 (a), (b), (c), (d), (e) 로 나타내었다.

- [108] 구체적으로, 샘플을 실온으로부터 550°C 까지 분당 15°C의 가열속도로 헬륨 흐름(50 ml/min) 조건하에서 퍼지하였다. 550°C에서 1시간 동안 유지한 후 100°C로 냉각하였고, 온도를 유지시키면서 암모니아를 30분 동안 흡착시킨 후 2시간 동안 헬륨을 흘려서 물이 흡착된 암모니아를 제거하였다. 이후, 분당 15°C의 승온 속도로 550°C까지 온도를 증가시키면서 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기(TCD)로 측정하였다.

- [109] 도 4에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 3에 의하여 제조한 제올라이트 성형입자(도 4(c), 도 4(d), 도 4(e))는 성형 결합체의 혼합량에 무관하게 재료로서 사용된 제올라이트의 산점(b)와 유사하게 산점이 유지되는데

비해, 비교예로 제조된 도 4(a)의 경우 제올라이트의 산점(b)과 비교해 볼때 산점이 변화하는 것을 확인할 수 있었다.

[110]

[111] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[112] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의해 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[113]

산업상 이용가능성

[114] 본 발명에 의한 제올라이트 성형입자의 제조방법에 의하여 성형 전 제올라이트 입자의 강도 및 산점 등 물성이 유지되는 제올라이트 성형입자를 제조할 수 있으며, 제올라이트에 대한 고온 소성 또는 하소 조건이 불필요하고 제올라이트 성형입자를 상온에서 숙성 및 건조할 수 있어, 공정 및 제조설비가 간단하다.

청구범위

- [청구항 1] 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계;
상기 성형 결합제와 제올라이트를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조하는 단계;
상기 제올라이트 혼합물을 상온에서 숙성하는 단계; 및
상기 숙성된 제올라이트 혼합물을 상온에서 건조하는 단계;를 포함하는 제올라이트 성형입자의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계에서는 상기 마그네슘산화물 100 중량부 당 상기 알루미늄산화물이 10 내지 50 중량부의 비율로 혼합되어 상기 성형 결합제가 제조되는 제올라이트 성형입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계에서 상기 성형 결합제는 상기 알루미늄산화물과 상기 마그네슘산화물의 혼합물이 400 내지 600°C 조건에서 1초 내지 1시간 동안 열처리 되어 제조되는 제올라이트 성형입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 알루미늄산화물과 마그네슘산화물을 혼합하여 성형 결합제를 제조하는 단계에서 제조된 상기 성형 결합제는 수분 함량이 5 내지 15% 인 제올라이트 성형입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 성형 결합제와 제올라이트를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조하는 단계에서는 상기 제올라이트 혼합물 100 중량부 당 상기 성형 결합제 5 내지 50 중량부가 혼합되는 것인 제올라이트 성형입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 성형 결합제와 제올라이트를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 제올라이트는 Si/Al 몰비가 20 내지 100 인 것인 제올라이트 성형입자의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 성형 결합제와 제올라이트를 혼합하여 제올라이트 혼합물을 제조하는 단계에서는 상기 제올라이트 혼합물을 500 μ m 내지 10mm의 구형 입자로 제조하는 것인 제올라이트 성형입자의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제올라이트 성형 입자를 숙성하는 단계는 15 내지 25°C 및 절대습도

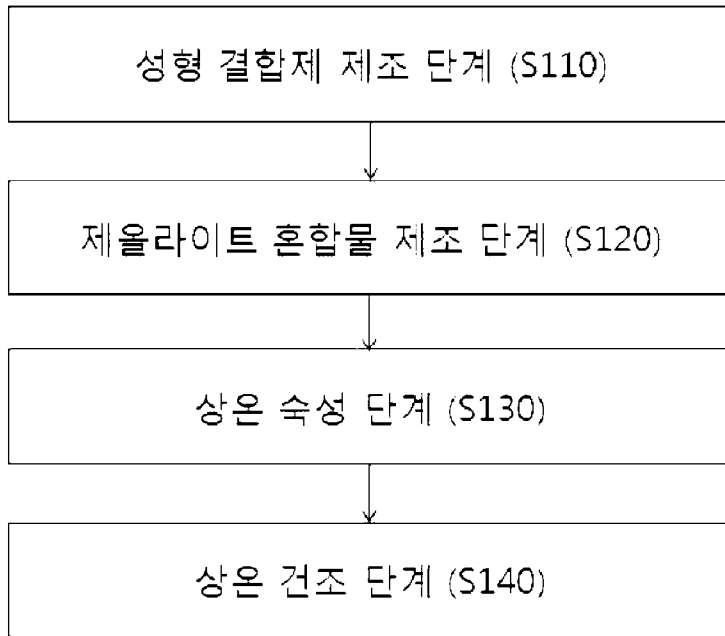
50 내지 70%의 조건에서 5 내지 50 시간 동안 수행되는 제올라이트
성형입자의 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제올라이트 성형 입자를 건조하는 단계는 15 내지 25°C 및 절대습도
1 내지 30%의 조건에서 5 내지 50 시간 동안 수행되는 제올라이트
성형입자의 제조방법.

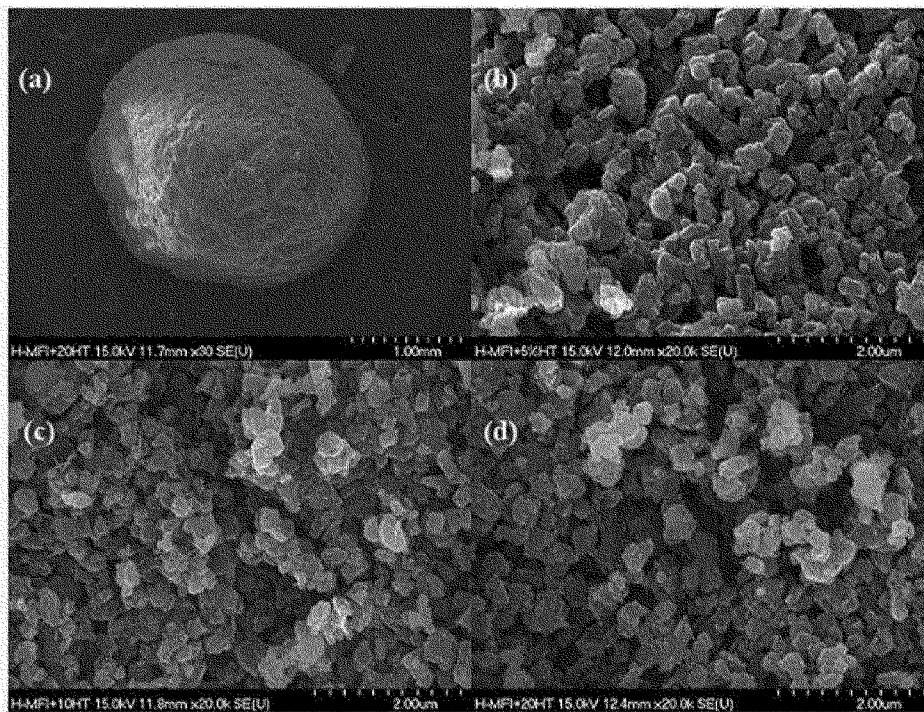
[청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 제올라이트
성형입자.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 제올라이트 성형입자는 Si/Al 몰비가 20 내지 100 인 것을 특징으로
하는 제올라이트 성형입자.

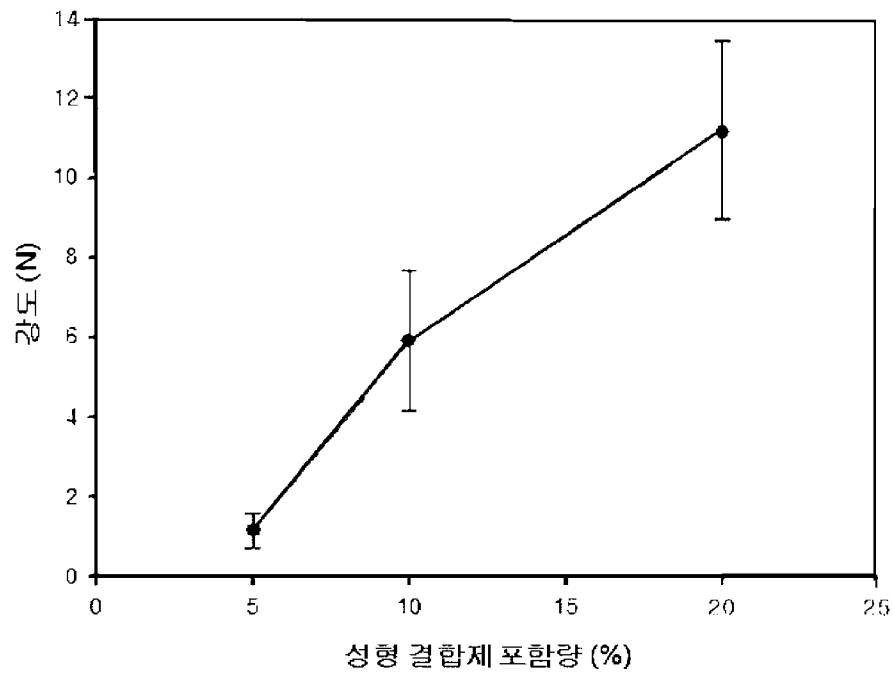
[도1]



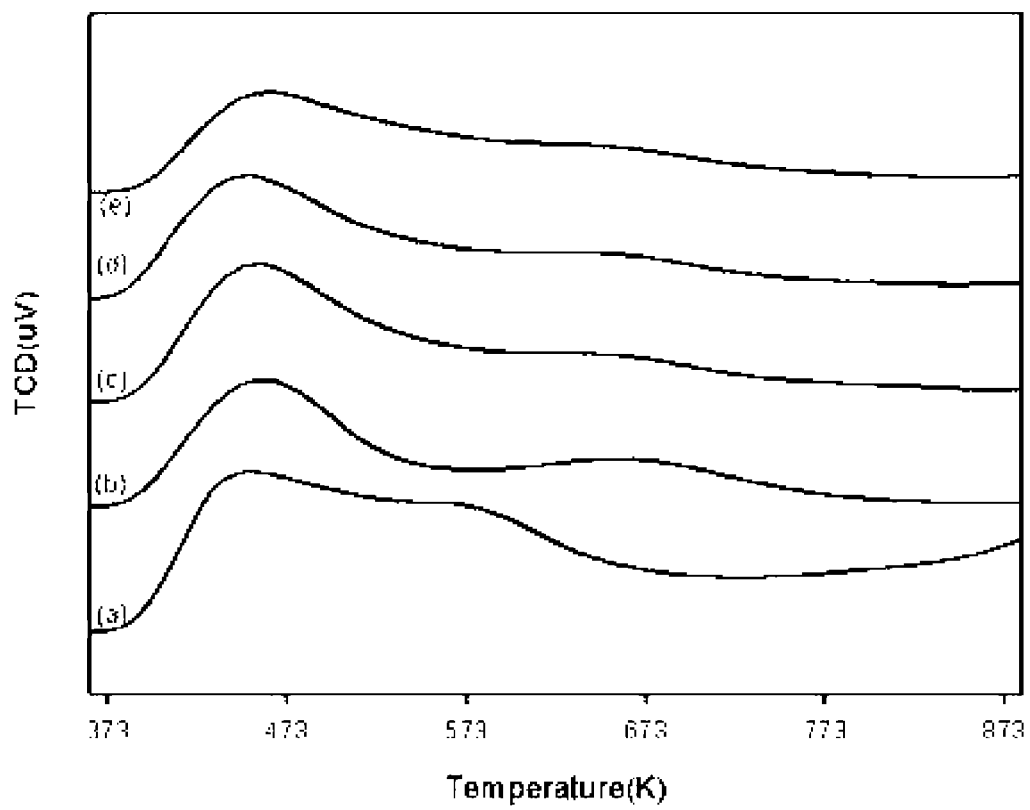
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/002845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/26(2006.01)i, C01F 7/02(2006.01)i, C01F 5/02(2006.01)i, B01J 20/16(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 33/26; B01J 29/40; B01J 21/04; C01F 7/02; C01F 5/02; B01J 20/16

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: zeolite, molding coupling agent, ordinary temperature aging, ordinary temperature drying, magnesium oxide, aluminum oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHIJIAN, Zhou et al., "Synthesis of MgO-Al ₂ O ₃ /ZSM-5 by Solid State Reaction for Propane Dehydrogenation", China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2013, vol. 15, no. 3, pages 50-56 See page 51, right column, lines 1-11; page 53, right column, lines 1-23; diagram 1; and figure 4.	1-11
A	KR 10-2005-0038626 A (ALBEMARLE NETHERLANDS B.V.) 27 April 2005 See examples 1 and 2.	1-11
A	BAGNASCO, G. et al., "DSC Characterization of ZSM-5/MgO/Al ₂ O ₃ Catalysts", Journal of Thermal Analysis, 1985, vol. 30, no. 6, pages 1253-1257 See abstract; and page 4, line 1-page 5, line 15.	1-11
A	KIM, Young Hoon et al., "Analysis of CO ₂ Adsorption Characteristic of Differently Manufactured Zeolite 13X", The Journal of Energy & Climate Change, 2008, vol. 3, no. 1, pages 34-40 See abstract; and page 36, lines 1-15.	1-11
A	ABOU-SEKKINA, Morsy M. et al., "Phase Constitution of Kaolin-based Refractory Concrete Castables Containing Spinel or Mullite (Preformed and Insitu) Additives", Elixir Applied Chemistry, 2011, vol. 34, pages 2398-2403 See abstract; and page 2398, right column, lines 1-20.	1-11



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 JUNE 2016 (21.06.2016)

Date of mailing of the international search report

22 JUNE 2016 (22.06.2016)

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/KR2016/002845

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0038626 A	27/04/2005	AU 2003273799 A1	19/03/2004
		BR 0313746 A	19/07/2005
		CA 2496899 A1	11/03/2004
		CN 1320960 C	13/06/2007
		CN 1678393 A	05/10/2005
		EP 1531932 A1	25/05/2005
		JP 2005-536342 A	02/12/2005
		WO 2004-020092 A1	11/03/2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 33/26(2006.01)i, C01F 7/02(2006.01)i, C01F 5/02(2006.01)i, B01J 20/16(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 33/26; B01J 29/40; B01J 21/04; C01F 7/02; C01F 5/02; B01J 20/16 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: 제올라이트, 성형 결합제, 상온 숙성, 상온 건조, 마그네슘산화물, 알루미늄산화물																				
C. 관련 문헌 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">카테고리*</th> <th style="width: 70%;">인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th style="width: 20%;">관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>SHIJIAN, ZHOU 등, "Synthesis of MgO-Al₂O₃/ZSM-5 by solid state reaction for propane dehydrogenation," China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2013년, 15권, 3호, 페이지 50-56 페이지 51, 오른쪽 컬럼, 라인 1-11; 페이지 53, 오른쪽 컬럼, 라인 1-23; 도식 1; 및 도면 4 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>KR 10-2005-0038626 A (알베마를 네덜란드 비.브이.) 2005.04.27 실시에 1 및 2 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>BAGNASCO, G. 등, "DSC characterization of ZSM-5/MgO/Al₂O₃ catalysts," Journal of Thermal Analysis, 1985년, 30권, 6호, 페이지 1253-1257 요약; 및 페이지 4, 라인 1 - 페이지 5, 라인 15 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>김영훈 등, "제올라이트 13X의 입상화 방법에 따른 CO₂ 흡착특성 해석," 에너지 기후 변화 학회지, 2008년, 3권, 1호, 페이지 34-40 요약; 및 페이지 36, 라인 1-15 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>ABOU-SEKKINA, MORSY M. 등, "Phase constitution of kaolin-based refractory concrete castables containing spinel or mullite (preformed and insitu) additives," Elixir Applied Chemistry, 2011년, 34권, 페이지 2398-2403 요약; 및 페이지 2398, 오른쪽 컬럼, 라인 1-20 참조.</td> <td style="text-align: center;">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	SHIJIAN, ZHOU 등, "Synthesis of MgO-Al ₂ O ₃ /ZSM-5 by solid state reaction for propane dehydrogenation," China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2013년, 15권, 3호, 페이지 50-56 페이지 51, 오른쪽 컬럼, 라인 1-11; 페이지 53, 오른쪽 컬럼, 라인 1-23; 도식 1; 및 도면 4 참조.	1-11	A	KR 10-2005-0038626 A (알베마를 네덜란드 비.브이.) 2005.04.27 실시에 1 및 2 참조.	1-11	A	BAGNASCO, G. 등, "DSC characterization of ZSM-5/MgO/Al ₂ O ₃ catalysts," Journal of Thermal Analysis, 1985년, 30권, 6호, 페이지 1253-1257 요약; 및 페이지 4, 라인 1 - 페이지 5, 라인 15 참조.	1-11	A	김영훈 등, "제올라이트 13X의 입상화 방법에 따른 CO ₂ 흡착특성 해석," 에너지 기후 변화 학회지, 2008년, 3권, 1호, 페이지 34-40 요약; 및 페이지 36, 라인 1-15 참조.	1-11	A	ABOU-SEKKINA, MORSY M. 등, "Phase constitution of kaolin-based refractory concrete castables containing spinel or mullite (preformed and insitu) additives," Elixir Applied Chemistry, 2011년, 34권, 페이지 2398-2403 요약; 및 페이지 2398, 오른쪽 컬럼, 라인 1-20 참조.	1-11
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
A	SHIJIAN, ZHOU 등, "Synthesis of MgO-Al ₂ O ₃ /ZSM-5 by solid state reaction for propane dehydrogenation," China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2013년, 15권, 3호, 페이지 50-56 페이지 51, 오른쪽 컬럼, 라인 1-11; 페이지 53, 오른쪽 컬럼, 라인 1-23; 도식 1; 및 도면 4 참조.	1-11																		
A	KR 10-2005-0038626 A (알베마를 네덜란드 비.브이.) 2005.04.27 실시에 1 및 2 참조.	1-11																		
A	BAGNASCO, G. 등, "DSC characterization of ZSM-5/MgO/Al ₂ O ₃ catalysts," Journal of Thermal Analysis, 1985년, 30권, 6호, 페이지 1253-1257 요약; 및 페이지 4, 라인 1 - 페이지 5, 라인 15 참조.	1-11																		
A	김영훈 등, "제올라이트 13X의 입상화 방법에 따른 CO ₂ 흡착특성 해석," 에너지 기후 변화 학회지, 2008년, 3권, 1호, 페이지 34-40 요약; 및 페이지 36, 라인 1-15 참조.	1-11																		
A	ABOU-SEKKINA, MORSY M. 등, "Phase constitution of kaolin-based refractory concrete castables containing spinel or mullite (preformed and insitu) additives," Elixir Applied Chemistry, 2011년, 34권, 페이지 2398-2403 요약; 및 페이지 2398, 오른쪽 컬럼, 라인 1-20 참조.	1-11																		
☐ 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 "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 2016년 06월 21일 (21.06.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 06월 22일 (22.06.2016)																			
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 																			

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2016/002845

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2005-0038626 A

2005/04/27

AU 2003273799 A1

2004/03/19

BR 0313746 A

2005/07/19

CA 2496899 A1

2004/03/11

CN 1320960 C

2007/06/13

CN 1678393 A

2005/10/05

EP 1531932 A1

2005/05/25

JP 2005-536342 A

2005/12/02

WO 2004-020092 A1

2004/03/11