(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 4 월 5 일 (05.04.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/062952 A1

(51) 국제특허분류:
C07C 51/43 (2006.01) *B01D 3/00* (2006.01)
C07C 53/02 (2006.01) *B01D 9/00* (2006.01)
C07C 51/02 (2006.01) *C25B 3/04* (2006.01)
C01D 5/16 (2006.01) *C25B 9/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010997

(22) 국제출원일: 2017 년 9 월 29 일 (29.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0126172 2016 년 9 월 30 일 (30.09.2016) KR

(71) 출원인: 서강대학교산학협력단 **(SOGANG UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION)** [KR/KR]; 04107 서울시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교), Seoul (KR). **한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141 (장동), Daejeon (KR).

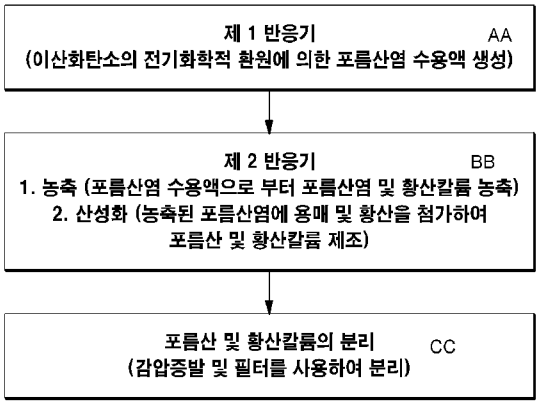
(72) 발명자: **신운섭 (SHIN, Woonsup)**; 04153 서울시 마포구 독막로 266, 107동 1204호 (대흥동, 대흥동태영아파트), Seoul (KR). **김범식 (KIM, Beom Sik)**; 34140 대전시 유성구 어은로 57, 115동 206호 (어은동, 한빛아파트), Daejeon (KR). **권순일 (KWON, Sunil)**; 34114 대전시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원 창조관 217호, Daejeon (KR). **박미정 (PARK, Mijung)**; 04007 서울시 마포구 희우정로20길 16, 303호 (망원동, 한독하이츠), Seoul (KR). **최명호 (CHOI, Myungho)**; 05507 서울시 송파구 올림픽로 435, 227동 203호 (신천동, 파크리오), Seoul (KR). **임정애 (LIM, Jung Ae)**; 34421 대전시 대덕구 동춘당로23번길 91 (송촌동), Daejeon (KR). **최지나 (CHOI, Ji Na)**; 34141 대전시 유성구 대학로 291, 카이스트 외국인교수아파트 A-401 (구성동), Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM)**; 06239 서울시 강남구 테헤란로8길 37, 8층 (역삼동, 한동빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

(54) Title: COMPLEX PROCESS FOR REDUCING CARBON DIOXIDE AND PRODUCING FORMIC ACID AND POTASSIUM SULFATE, AND APPARATUS FOR SAID COMPLEX PROCESS

(54) 발명의 명칭: 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정, 및 상기 복합 공정을 위한 장치



1. ... Concentration (concentration of formate and potassium sulfate from formate aqueous solution)
2. ... Acidification (production of formic acid and potassium sulfate by adding solvent and sulfuric acid to concentrated formate)
AA ... First reactor (formation of formate aqueous solution by electrochemical reduction of carbon dioxide)
BB ... Second reactor
CC ... Separation of formic acid and potassium sulfate (separation by means of reduced-pressure evaporation and filter)

(57) Abstract: The present application relates to a complex process for reducing carbon dioxide and producing formic acid and potassium sulfate and to an apparatus for said complex process.

(57) 요약서: 본원은, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정, 및 상기 복합 공정을 위한 장치에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/062952 A1

ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정, 및 상기 복합 공정을 위한 장치

기술분야

[1] 본원은, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정, 및 상기 복합 공정을 위한 장치에 관한 것이다.

배경기술

[2] 포름산은 가죽처리, 고무응고제, 염색조제, 모염제, 피혁탄닝, 의약, 에폭시 가소제용, 도금, 살균제, 향료, 전기도금, 염색 및 직물 산업, 유기용품 합성원료, 및 무기/유기화합물 제조 등 다양한 분야에서 사용되고 있는 화합물이다. 국내에서는 매년 2 만톤 정도 사용이 되고 있고, 주로 가죽제품을 생산하는 공정에서 사용되고 있으며, 전세계적으로는 BASF, Kemira, 및 중국 등에서 생산되어 연간 약 70 만톤이 소모되고 있다.

[3] 기존 포름산 제조 방법은 독일 BASF 사에서 개발한 포름산 나트륨(sodium formate) 기술, 포름산 메틸(methyl formate) 가수분해기술, 및 다가 알코올(polyhydric alcohol) 공정의 부산물로서의 생산 기술이 있으나, 투자비를 비롯한 경제적인 요인에 의해 제한이 있어왔고, 기존 포름산 생산 공정의 대부분은 메탄올 및 일산화탄소로부터 포름산 메틸을 합성하여 가수분해시키는 과정으로서 공정이 복잡 할 뿐만 아니라 80℃, 40 atm의 고온·고압조건에서 합성되어 위험성이 높고, 지속적으로 공정이 유지되어야 하는 문제가 있다. 또한, 유해한 일산화탄소의 지속적인 공급이 필요하고, 가수분해 시 대량의 물이 필요하므로 사용 후 폐수처리의 문제를 가지고 있다.

[4] 한편, 황산칼륨은 염화비료를 사용할 수 없는 작물에 칼륨비료로서 사용될 수 있고, 냄새가 거의 없어 각종 비료와 배합시킬 수 있다. 상기 황산칼륨을 비료로서 사용할 경우 비료 효과가 빨리 나타나며, 황산암모늄, 과산화인산 등과 함께 기본적인 비료로서 알려져 있다. 또한, 상기 황산칼륨은 상기 비료 외의 용도로서 칼륨백반, 브롬화칼륨의 제조원료나 의약품에 이용될 수 있고, 세계적으로 연간 4백만톤 이상 사용되고 있다.

[5] 기존의 황산칼륨 생산 공정에는 염화칼륨에 황산을 첨가하여 고온에서 가열하여 염산과 황산칼륨을 생성시키는 방법, 카이나이트 또는 키제르석 ($MgSO_4 \cdot H_2O$)에 염화칼륨을 가한 수용액으로부터 복분해로 결정을 석출시켜 만드는 방법, 및 염화칼륨 수용액에 황산을 가해 황산수소칼륨을 만들고 당량의 염화칼륨을 가해 결정화시킨 후 수용액에서 재결정하여 정제하는 방법 등이 있다. 상기 황산칼륨을 생성하는 공정 중 약 50% 정도를 차지하고 있는 공정은 염화칼륨에 황산을 첨가하여 고온(600℃ 내지 700℃)에서 가열하는 방법으로서, 황산칼륨을 생산하는 만하임 공정(Mannheim process)이다. 상기 만하임 공정의

경우 많은 에너지를 사용하기 때문에 생산 비용이 많이 들고, 소규모 공정만 가능하다는 문제를 가지고 있다.

[6] 본 발명자들은 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시켜 고농도의 포름산염(potassium formate, HCOOK)을 수득한 후, 상기 포름산염을 포름산으로 전환할 때 분리 및 산성화 과정을 효과적으로 진행하면, 고순도의 포름산과 황산칼륨을 동시에 수득할 수 있음을 발견하였다. 상기 신규한 공정은 상업적으로 포름산을 생성하는 기존 공정보다 친환경적이며 에너지소비가 적다. 이와 관련하여, 미국 등록특허 US 08562811호는 이산화탄소의 전기화학적 공정으로서 포름산을 생성하는 공정을 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본원은, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정, 및 상기 복합 공정을 위한 장치를 제공한다.

[8] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[9] 본원의 제 1 측면은, 황산칼륨을 포함하는 전해액 중에서 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의하여 포름산염을 제조하는 제 1 반응기; 상기 제 1 반응기와 연결되며, 상기 제 1 반응기에서 제조된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 포함하는 전해액을 농축하여 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체로 농축하는 농축기; 상기 농축기와 연결되며, 상기 농축기에서 수득된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체에 황산을 첨가하여 포름산과 황산칼륨 고체를 함유하는 용액을 제조하는 제 2 반응기; 및 상기 제 2 반응기와 연결되며, 상기 제 2 반응기에서 제조된 상기 포름산과 황산칼륨 고체를 함유하는 용액을 분리하여 포름산-함유 용액 및 황산칼륨 고체로 각각 분리하는 분리기를 포함하는, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치를 제공한다.

[10] 본원의 제 2 측면은, 제 1 반응기에서 황산칼륨을 포함하는 전해액 중에서 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의하여 포름산염을 수득하고, 상기 제 1 반응기로부터 수득된 상기 포름산염 및 상기 황산칼륨을 포함하는 전해액을 농축기로 전달하여 농축시켜 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체로 농축하고, 상기 농축기에서 분리된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체를 제 2 반응기 내로 전달하여 황산을 첨가하여 포름산 및 황산칼륨 고체를 포함하는 용액을 수득하며, 및 상기 제 2 반응기에서 수득된 상기 포름산 및 황산칼륨 고체를 포함하는 용액을 분리기로 전달하여 포름산-함유 용액 및 황산칼륨 고체로 각각 분리하는 것을 포함하는, 이산화탄소 환원과 포름산 및

황산칼륨 제조의 복합 공정을 제공한다.

발명의 효과

[11] 본원의 일 구현예에 의하여, 온실가스인 이산화탄소의 환원에 의하여 포름산염을 생성하고, 상기 포름산염을 포름산 및 황산칼륨으로 전환하는 복합 공정은 온실가스인 이산화탄소의 저감을 촉진시키고, 수용액 상에서 진행되는 공정이기 때문에 환경 친화적이며, 기존의 포름산 제조 공정 및 황산칼륨 제조 공정에 투입되는 에너지 비용에 비해 에너지 비용을 절감시킬 수 있다.

[12] 본원의 일 구현예에 의하여, 기존 포름산 제조 공정은 석유화학 기반으로 생성된 CO 및 H_2를 이용한 고온 공정인데 반해 본원의 복합 공정은 CO_2를 이용한 상온에서의 전기화학 공정으로서 환경친화적이며 온실가스를 줄일 수 있는 공정이다.

[13] 상기 복합 공정은 2 단계로 진행되기 때문에 1 단계에서 반응을 종결하여 포름산염만을 수득할 수 있고, 2 단계까지 반응을 진행하여 포름산 및 황산칼륨을 수득할 수도 있다. 본원의 일 구현예에 의하여, 상기 수득된 포름산 및 황산칼륨은 순도가 매우 높기 때문에 활용 가치가 크다.

도면의 간단한 설명

[14] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정을 나타낸 개략도이다.

[15] 도 2는, 본원의 일 구현예에 있어서, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정을 나타낸 공정도이다.

[16] 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 전기화학적 CO_2 전환을 위한 제 1 반응기 시스템이다.

[17] 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 제 1 반응기에서 금속 수산화물 공급 챔버를 나타낸 사진이다.

[18] 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 제 1 반응기의 CO_2 전환에서 K_2SO_4 시스템의 물질 밸런스이다.

[19] 도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 0.5 M K_2SO_4를 갖는 제 1 반응기에서 아말감 코팅된 폼형 구리 전극에 의한 CO_2의 전기분해를 나타낸 것이다.

[20] 도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, pH 피드백 시스템을 갖는 제 1 반응기(0.5 M K_2SO_4)에서 CO_2의 장-기간 전기분해를 나타낸 것이다.

[21] 도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 포름산을 용매로 하여 포름산염을 상기 용매에 녹여 황산과 산성화 반응을 진행한 결과를 나타낸 그래프이다.

[22] 도 9는, 본원의 일 실시예 및 비교예에 있어서, 실시예 및 비교예 각각의 포름산 제조 공정과 에너지 소모량을 나타낸 것이다.

[23] 도 10은, 본원의 일 실시예 및 비교예 각각의 황산칼륨 제조 공정과 상기 공정 조건을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[24] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[25] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[26] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[27] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[28] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[29] 본원의 제 1 측면은, 황산칼륨을 포함하는 전해액 중에서 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의하여 포름산염을 제조하는 제 1 반응기; 상기 제 1 반응기와 연결되며, 상기 제 1 반응기에서 제조된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 포함하는 전해액을 농축하여 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체로 농축하는 농축기; 상기 농축기와 연결되며, 상기 농축기에서 수득된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체에 황산을 첨가하여 포름산과 황산칼륨 고체를 함유하는 용액을 제조하는 제 2 반응기; 및 상기 제 2 반응기와 연결되며, 상기 제 2 반응기에서 제조된 상기 포름산과 황산칼륨 고체를 함유하는 용액을 포름산-함유 용액 및 황산칼륨 고체로 각각 분리하는 분리기를 포함하는, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치를 제공한다.

[30] 본원의 제 2 측면은, 제 1 반응기에서 황산칼륨을 포함하는 전해액 중에서 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의하여 포름산염을 수득하고, 상기 제 1 반응기로부터 수득된 상기 포름산염 및 상기 황산칼륨을 포함하는 전해액을

농축기로 전달하여 농축시켜 포름산염 및 황산칼륨 고체로 각각 분리하고, 상기 농축기에서 수득된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체를 제 2 반응기 내로 전달하여 황산을 첨가하여 포름산 및 황산칼륨 고체를 포함하는 용액을 수득하며, 및 상기 제 2 반응기에서 수득된 상기 포름산 및 황산칼륨 고체를 포함하는 용액을 분리기로 전달하여 포름산-함유 용액 및 황산칼륨 고체로 각각 분리하는 것을 포함하는, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정을 제공한다.

[31] 본원의 일 구현예에 있어서, 도 1 및 도 2를 참조하여 상기 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치 및 상기 복합 공정을 설명하면, 우선 상기 제 1 반응기(100)에서 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응을 통하여 고농도의 포름산염을 수득할 수 있다. 상기 제 1 반응기(100) 시스템에 대하여 자세히 설명하면, 상기 제 1 반응기는 황산칼륨을 포함하는 전해액, 환원전극부, 산화전극부, 및 상기 환원전극부와 상기 산화전극부를 분리하는 멤브레인을 포함하며, 상기 제 1 반응기 시스템은 상기 환원전극부에 연결되어 상기 환원전극부에 이산화탄소 및 환원전극부 용액을 공급하는 환원전극부 주입라인(160) 및 상기 환원전극부에 공급된 상기 물질들을 수거하는 환원전극부 수거라인(170)과 연결된 제 1 챔버(150), 상기 산화전극부에 연결되어 상기 산화전극부에 산화전극부 용액을 공급하는 산화전극부 주입라인(210) 및 상기 산화전극부에 공급된 용액을 수거하는 산화전극부 수거라인(220)과 연결된 제 2 챔버(200)를 포함한다. 상기 제 1 반응기(100)에서 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응을 통하여 상기 포름산염 및 황산칼륨을 포함하는 전해액이 수득되며, 상기 수득된 포름산염 및 황산칼륨을 포함하는 전해액은 농축기 주입라인(250)을 따라 농축기(300)에 주입된다. 상기 농축기(300)에서 상기 포름산염 및 황산칼륨을 포함하는 전해액을 농축시켜 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체로 수득되며, 상기 포름산염및 황산칼륨을 함유하는 고체는 제 2 반응기 주입라인(320)을 따라 제 2 반응기(350)에 주입된다. 상기 제 2 반응기(350) 시스템은 상기 제 2 반응기(350)에 황산 주입라인(410)에 의해 황산을 주입하는 제 3 챔버(400)를 포함하며, 상기 농축기(300)로부터 주입된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체가 상기 제 2 반응기(350) 내에서 상기 황산과 반응하여 포름산과 황산칼륨 고체를 함유하는 용액을 수득할 수 있다. 상기 포름산과 황산칼륨을 함유하는 용액은 분리기 주입라인(420)을 따라 분리기(450)에 주입되며, 상기 분리기(450)에서 상기 포름산과 황산칼륨 고체를 함유하는 용액을 포름산-함유 용액 및 황산칼륨 고체로 각각 분리하고, 상기 분리된 황산칼륨 고체는 제 2 황산칼륨 수거라인(460)을 따라 수거되며, 상기 분리된 포름산-함유 용액은 포름산 수거라인(470)을 따라 각각 수거된다.

[32] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 농축은 증류에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[33] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포름산 및 상기 황산칼륨 각각의 순도는 서로 독립적으로 약 85% 이상의 고순도일 수 있다. 예를 들어, 상기 포름산 및 상기 황산칼륨 각각의 순도는 독립적으로 약 85% 내지 약 99.9%, 약 86% 내지 약 99.9%, 약 87% 내지 약 99.9%, 약 88% 내지 약 99.9%, 약 89% 내지 약 99.9%, 약 90% 내지 약 99.9%, 약 91% 내지 약 99.9%, 약 92% 내지 약 99.9%, 약 93% 내지 약 99.9%, 약 94% 내지 약 99.9%, 약 95% 내지 약 99.9%, 약 96% 내지 약 99.9%, 약 97% 내지 약 99.9%, 약 98% 내지 약 99.9%, 약 99% 내지 약 99.9%, 약 99.1% 내지 약 99.9%, 약 99.2% 내지 약 99.9%, 약 99.3% 내지 약 99.9%, 약 99.4% 내지 약 99.9%, 약 99.5% 내지 약 99.9%, 약 99.6% 내지 약 99.9%, 약 99.7% 내지 약 99.9%, 약 99.8% 내지 약 99.9%, 약 85% 내지 약 99.8%, 약 85% 내지 약 99.7%, 약 85% 내지 약 99.6%, 약 85% 내지 약 99.5%, 약 85% 내지 약 99.4%, 약 85% 내지 약 99.3%, 약 85% 내지 약 99.2%, 약 85% 내지 약 99.1%, 약 85% 내지 약 99%, 약 85% 내지 약 98%, 약 85% 내지 약 97%, 약 85% 내지 약 96%, 약 85% 내지 약 95%, 약 85% 내지 약 94%, 약 85% 내지 약 93%, 약 85% 내지 약 92%, 약 85% 내지 약 91%, 약 85% 내지 약 90%, 약 85% 내지 약89%, 약 85% 내지 약88%, 약 85% 내지 약 87%, 또는 약 85% 내지 약 86%일 수 있다.

[34] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 반응기는 황산칼륨을 포함하는 전해액, 산화전극부와 환원전극부를 포함하는 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응기로서, 상기 환원전극부에 이산화탄소를 공급하고, 상기 산화전극부에 금속 수산화물을 지속적으로 공급하고, 및 상기 환원전극부와 상기 산화전극부에 전압 또는 전류를 인가하여 상기 이산화탄소를 환원시켜 포름산염이 지속적으로 수득되도록 한다.

[35] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원전극부 용액 및 상기 산화전극부 용액에 포함되는 전해질은 K_2SO_4, $KHCO_3$, KCl, KOH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질로서 $KHCO_3$를 사용할 경우, 전도도를 높이기 위하여 보조 전해질로서 KCl을 함께 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전해질로서 $KHCO_3$ 및 KCl을 사용할 경우, 안정적인 전류 효율을 가지며 장시간 이산화탄소를 전환할 수 있으나, 장시간 동안 전기분해의 수행시, Cl^- 이온이 산화전극부로 넘어가 염소(Cl_2)가 발생할 수 있다. 상기 염소의 발생에 의해 금속 부식 또는 튜브가 녹는 문제 등이 발생할 수 있다.

[36] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질로서 $KHCO_3$ 만을 사용하는 경우, 전도도가 감소하기 때문에 효율이 약 10% 감소할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질로서 K_2SO_4를 사용할 경우, 전해질로서 $KHCO_3$ 및 KCl을 사용할 때보다 약 5% 내지 약 10%의 효율이 증가하며, 염소가 발생하지 않기 때문에, 부식 등의 문제를 해결할 수 있다. 그러나, 상기 환원전극부 용액에 포함된 전해질로서 K_2SO_4를 사용하여 약 0.5 M 이상의 포름산염을 수득할 경우,

상기 K_2SO_4가 석출될 수 있다. 이로 인해, CO_2 가스를 공급해주는 유리 프릿 내부에 K_2SO_4가 석출되어 CO_2가 제대로 공급되지 않거나 또는 결정으로 인해 용액이 순환되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 0.5 M 이하의 K_2SO_4를 사용함으로써 상기 K_2SO_4의 석출문제를 해소할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[37] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 수산화물은 알칼리금속의 수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[38] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 수산화물은 KOH, NaOH, LiOH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[39] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포름산염의 농도는 약 5% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 포름산염의 농도는 약 5% 내지 약 30%, 약 10% 내지 약 30%, 약 15% 내지 약 30%, 약 20% 내지 약 30%, 약 25% 내지 약 30%, 약 5% 내지 약 25%, 약 5% 내지 약 20%, 약 5% 내지 약 15%, 또는 약 5% 내지 약 10%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[40] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화전극부에 상기 금속 수산화물을 지속적으로 공급함으로써 이산화탄소의 환원에 의하여 약 0.5 M 이상의 고농도의 포름산염이 지속적으로 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[41] 본원의 일 구현예에 있어서, 장시간 전기분해시 포름산염이 일정 농도 이상 생성되었을 경우, 전압이 급격히 변할 수 있으며, 이는 상기 산화전극부 용액의 pH가 급격히 변하는 것에 기인할 수 있다. 상기 pH가 급격히 변하는 것은 상기 산화전극부 용액에서 생성된 수소이온이 분리막을 통해 환원전극부 용액으로 과잉 공급됨에 따라 환원전극부 용액의 완충 시스템이 깨지는 것에 기인한다. 따라서, 상기 산화전극부 용액에 상기 금속 수산화물을 지속적으로 넣어줄 경우, 생성된 수소이온을 중화시켜 상기 산화전극부 용액의 pH 및 전압을 일정하게 유지시켜 과잉 공급되는 수소이온의 양을 조절할 수 있어, 장시간 전기분해가 가능해질 수 있다. 또한, 상기 금속 수산화물을 지속적으로 공급함에 따라, 상기 금속 수산화물의 금속 양이온 또한 지속적으로 공급된다. 이에 따라 약 0.5 M 이상의 고농도 포름산염을 장시간 동안 지속적으로 수득할 수 있다.

[42] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원전극부와 상기 산화전극부에 전압 인가에 의한 전류 밀도는 약 350 mA/cm^2 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전류 밀도는 약 2 mA/cm^2 내지 약 350 mA/cm^2, 약 2 mA/cm^2 내지 약 300 mA/cm^2, 약 2 mA/cm^2 내지 약 250 mA/cm^2, 약 2 mA/cm^2 내지 약 200 mA/cm^2, 약 2 mA/cm^2 내지 약 150 mA/cm^2, 약 2 mA/cm^2 내지 약 100 mA/cm^2, 약 2 mA/cm^2 내지 약 50 mA/cm^2, 약 2 mA/cm^2 내지 약 10 mA/cm^2, 약 10 mA/cm^2 내지 약 350 mA/cm^2, 약 50 mA/cm^2 내지 약 350 mA/cm^2, 약 100 mA/cm^2 내지 약 350 mA/cm^2, 약 150 mA/cm^2 내지 약 350 mA/cm^2, 약 200 mA/cm^2 내지 약 350

mA/cm^2, 약 250 mA/cm^2 내지 약 350 mA/cm^2, 또는 약 300 mA/cm^2 내지 약 350 mA/cm^2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[43] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원전극부는 주석, 수은, 납, 인듐, 또는 아말감 전극을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[44] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아말감 전극은 기재 전극의 표면에 Hg과, Ag, In, Sn, Pb, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 혼합물, 복합체, 또는 합금이 형성된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[45] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아말감 전극은 치과용 아말감을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 치과용 아말감은 수은에 의한 독성을 무시할 수 있는 안전한 아말감 전극을 제공할 수 있다.

[46] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아말감 전극은 약 35 중량부 내지 약 55 중량부의 Hg, 약 14 중량부 내지 약 34 중량부의 Ag, 약 7 중량부 내지 약 17 중량부의 Sn, 및 약 4 중량부 내지 약 24 중량부의 Cu를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[47] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재 전극은 다공성, 판형, 로드형, 또는 폼(foam)형을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다공성을 가지는 기재 전극은 그래뉼라(granular) 집합체, 표면처리에 의한 다공성화 전극, 또는 메쉬(mesh)형 금속 전극을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[48] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재 전극은 구리, 주석, 니켈, 탄소, 유리탄소, 은, 금, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[49] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아말감 전극은 아말감메이터를 이용하거나 또는 전착(electroplating)에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[50] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포름산염-함유 용액에 첨가되는 상기 황산의 함량은 상기 포름산염-함유 용액 100 중량부에 대하여 약 40 중량부 내지 약 75 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 포름산염-함유 용액에 첨가되는 상기 황산의 함량은 상기 포름산염-함유 용액 100 중량부에 대하여 약 40 중량부 내지 약 75 중량부, 약 45 중량부 내지 약 75 중량부, 약 50 중량부 내지 약 75 중량부, 약 55 중량부 내지 약 75 중량부, 약 60 중량부 내지 약 75 중량부, 약 65 중량부 내지 약 75 중량부, 약 70 중량부 내지 약 75 중량부, 약 40 중량부 내지 약 70 중량부, 약 40 중량부 내지 약 65 중량부, 약 40 중량부 내지 약 60 중량부, 약 40 중량부 내지 약 55 중량부, 약 40 중량부 내지 약 50 중량부, 또는 약 40 중량부 내지 약 45 중량부일 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[51] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기

실시예에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[52] [실시예]

[53] **<이산화탄소의 전기화학적 환원 방법 및 장치를 이용한 고농도의** 포름산염 제조>

[54] 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정을 나타낸 도 1 및 도 2를 참조하면, 우선 고농도의 포름산염 생산을 위해 플로우 셀(flow cell)(제 1 반응기)을 활용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 전환하는 실험을 수행하였다. 작업전극으로서 각각 아말감이 코팅된 로드형 전극, 아말감이 코팅된 폼(foam)형 전극, 또는 아말감이 코팅된 판형 전극을 사용하였고, 상대전극으로는 IrOx가 코팅된 티타늄 메쉬 DSA 전극을 사용하였으며, 정전류를 걸어주고 양단 전압을 측정하였다. 환원전극부에 환원전극부 용액을 공급하였고 산화전극부에 산화전극부 용액을 공급하였으며 사용된 이산화탄소의 전환 시스템(제 1 반응기 시스템)의 형태는 도 3과 같다.

[55] 일반적으로 장시간 전기분해시 산화전극부와 환원전극부의 pH가 지속적으로 변화하여 효율이 낮아지는 문제가 있었다. 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 실시예에서는 산화전극부에 5 M 수산화칼륨(KOH) 용액을 지속적으로 첨가(도 4)하여 산화전극부 전해질의 pH를 일정하게 유지시켜주면, 환원전극부 또한 일정하게 pH가 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이때 황산칼륨을 전해질로 사용한 경우 이산화탄소의 전환 시스템 내 전해질의 이온균형 형태를 도 5에 나타냈다. 상기 황산칼륨 전해질을 사용하여 실험한 결과 80% 내지 90%의 효율을 나타내었다(도 6). 너무 낮은 농도의 K_2SO_4를 사용할 경우, 이온의 농도가 낮아 전도도가 상대적으로 낮아져 셀 전압이 증가하고 효율이 낮아지는 현상이 나타났을 뿐만 아니라, 용액의 K^+ 이온 농도가 낮기 때문에 이온이 모두 소모될 경우 pH 와 전압이 급격하게 변하는 현상도 확인할 수 있었다.

[56] 전기분해를 위해 일정 전위기(EG&G, 273A)와 정전류기(KS RnD, CO_2_10A)를 사용하였다. 이 경우 작업전극은 폼형 전극(3 cm x 3 cm, 0.5 cm 두께)을 사용하였고, 전해질 부피는 100 mL 내지 1,000 mL의 다양한 범위를 사용하였으나, 주로 100 mL 내지 200 mL 범위를 사용하였다. 산화전극부의 전해질과 환원전극부의 전해질은 Nafion®117 멤브레인으로 분리하여 사용하였다. 환원전극부의 전해질에는 유리 프릿(glass-frit)을 이용하여 초고순도 이산화탄소(순도 99.99%)를 지속적으로 공급하였으며, 산화전극부의 전해질에는 초고순도 아르곤(순도 99.99%)을 지속적으로 공급하거나, 기체를 주입하지 않고 전기분해를 수행하였다. 용액을 순환시키기 위한 펌프는 다이아프램 펌프와 연동식 펌프(peristaltic pump)를 사용하였다. 생성물인 포름산염은 액체크로마토그래피로 정량 분석하였다.

[57] **<고순도의 포름산 및 황산칼륨의 제조>**

[58] 상기 실시예 1에서 황산칼륨을 전해질로 사용하여 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응에 의하여 수득한 고농도 포름산염(1.6 M)은 상기 황산칼륨(0.2 M) 용액에 용해되어 있기 때문에 농축에 의하여 상기 포름산염을 분리하였다. 상기 황산칼륨 용액에서 상기 포름산염의 용해도는 3,400 g/L이고, 상기 황산칼륨의 용해도는 120 g/L이며, 상기 실시예 1에서와 같이 고농도의 포름산염이 상기 황산칼륨 용액에 용해되어 있을 경우, 상기 황산칼륨의 용해도는 더욱 감소하므로, 농축에 의하여 상기 포름산염은 액체로 상기 황산칼륨은 고체로 각각 쉽게 분리할 수 있었다. 실제 공정에서는 다중효용증발기를 사용하도록 설계되었으나, 본 실시예에서는 실험실 수준에서 실험을 진행하기 위하여 상기 고농도 포름산염이 용해된 상기 황산칼륨 용액을 감압증발시켜 고체 포름산염을 수득할 수 있었다. 그 후, 상기 포름산염을 포름산에 녹인 후 황산을 당량비로 첨가하여 포름산 및 황산칼륨을 포함하는 혼합 용액을 제조하였다. 상기 포름산염과 황산의 반응식은 하기 반응식 1과 같이 나타낼 수 있다.

[59] <반응식 1>

[60] $2HCOOK + H_2SO_4 \rightarrow 2HCOOH + K_2SO_4$

[61] 상기 산처리 실험을 위하여 Metrohm 사의 888 시리즈 적정(titration)을 사용하였으며, 상기 황산은 삼전화학의 순도 95% 용액을 사용하였다. 도 8은 포름산을 용매로 하여 상기 용매에 포름산염을 녹여 상기 황산과 산성화 반응을 진행한 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 8의 그래프에서 나타난 바와 같이 상기 반응이 안정적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다. 상기 반응을 통하여 수득한 상기 포름산 및 황산칼륨을 포함하는 혼합 용액을 증류시켜 상기 황산칼륨은 고체로, 상기 포름산은 액체로 각각 분리할 수 있었다. 상기 수득한 포름산은 98%, 상기 황산칼륨은 97%의 순도로서 각각 수득할 수 있었고, 상기 포름산의 순도를 확인하기 위하여 한국화학융합시험연구원에 의뢰한 결과 하기 표 1과 같은 결과(순도: 98.2%)를 얻을 수 있었다. 또한, 상기 황산칼륨의 순도를 한국화학연구원 화학분석센터에 의뢰하여 하기 표 2와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 하기 표 2의 분석은 Metrohm Ion Chromatograph C를 이용하여 수행하였으며, 100% K_2SO_4 중 SO_4^{2-} 이론적 함량 55.17%를 기준으로 환산하면 하기 분석시료 1은 97.92% SO_4^{2-}를 포함하고, 하기 분석시료 2는 97.86% SO_4^{2-}를 포함함을 확인할 수 있었다.

[62] [표1]

시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
HCOOH	%	-	98.2	KS M 8260 : 2015

[63] [표2]

분석항목/시료명	$HCOO^-$ 함량(%, w/w)	SO_4^{2-} 함량(%, w/w)
K_2SO_4 Sample 1-1	-	52.41
K_2SO_4 Sample 1-2	-	52.17
K_2SO_4 Sample 1-3	-	57.49
K_2SO_4 Sample 1 평균	-	54.02
K_2SO_4 Sample 2-1	3.97	58.3
K_2SO_4 Sample 2-2	2.85	54.24
K_2SO_4 Sample 2-3	3.14	49.42
K_2SO_4 Sample 2 평균	3.32	53.99

[64] **<전극을 이용한 전류 밀도의 증가>**

[65] 수은 45%, 주석 24%, 은 17%, 및 구리 14%를 포함하는 로드형 아말감 전극을 사용하여 10 $mA \cdot cm^{-2}$의 전류 밀도로 전기분해한 결과, 약 -1.9 V (vs. Ag/AgCl)로 전압을 유지하며 10 시간 이상 70% 이상의 효율을 나타내는 것을 확인하였다. 이로써 아말감 전극으로도 안정적으로 전기분해가 가능함을 확인하였고, 아말감이 코팅된 폼형 전극을 활용하여 약 -1.9 V의 정전압으로 전기분해한 결과 10 시간 이상 약 80%의 효율을 나타내는 것을 확인하였고, 상기 아말감이 코팅된 폼형 전극의 경우, 30 $mA \cdot cm^{-2}$의 전류 밀도로 전기분해가 진행되어 로드형일 때보다 더 높은 전류 밀도로 전기분해가 가능한 것을 확인할 수 있었다.

[66] 전류 밀도를 증가시키기 위한 방법으로 동일한 겉보기 면적을 가지는 아말감이 코팅된 폼형 전극의 두께를 증가시킴으로써 전류 밀도를 증가시킬 수 있는지 확인해보았다. 실험결과 5 mm 두께의 폼형 기재 전극에 코팅된 아말감 전극의 경우는 전류 밀도가 100 $mA \cdot cm^{-2}$ 이상일 때, 10 mm 두께의 폼형 기재 전극에 코팅된 아말감 전극의 경우는 150 $mA \cdot cm^{-2}$ 이상일 때, 및 20 mm 두께의 폼형 기재 전극에 코팅된 아말감 전극의 경우는 200 $mA \cdot cm^{-2}$ 이상일 때 전류효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 효율이 급격히 감소하기 전까지의 전류 밀도를 '한계 전류 밀도'라고 정하였다. 상기 실험결과, 전극 두께를 증가시켜 전류 밀도를 증가시키는 것이 가능하다는 것을 확인할 수 있었으나, 두께 대비 전류 밀도가 선형적으로 증가하지 않고 증가량이 점차 감소하는 경향이 관찰되었다. 이로써 단순히 두께를 증가시키는 것만으로는 전류 밀도를 증가시키는데 한계가 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

[67] 전류 밀도를 증가시키기 위한 다른 방법으로서 동일한 두께와 겉보기 면적을 가지는 아말감이 코팅된 폼형 전극의 기공도를 높여 실제 표면적을 증가시킴으로써 전류 밀도가 증가하는지를 확인하였다. 실험 결과 기존에 사용하던 20 ppi(pores per inch) 전극의 경우 전류 밀도가 100 $mA \cdot cm^{-2}$ 이상

증가할 때, 효율이 감소하는 현상이 나타난 반면, 30 ppi 전극의 경우는 350 $mA \cdot cm^{-2}$ 이상으로 증가할 때, 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해, 다공도 증가에 따라 표면이 조밀해져 동일한 겉보기 면적에서 실제 표면적을 증가시키면 전극의 한계전류 밀도를 증가시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[68] **<고농도의 포름산염 수득>**

[69] 본 실시예에서 제시된 실험 방법 및 장치를 활용하여 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응을 진행하였다. 더불어, 산화전극부에 수산화칼륨(KOH)을 지속적으로 첨가하는 것에 의한 산화전극부의 pH 유지 효과 및 환원전극부에서의 고농도 포름산염 생성 등에 대해서 확인하였다.

[70] 실험 결과, 동일한 조건에서 산화전극부에 KOH를 지속적으로 첨가하지 않은 경우 5 시간 이후 전압과 pH가 급격히 변하며 환원전극부에서 포름산염으로의 전환효율이 낮아져 8 시간 후 40% 대로 감소된 반면, 산화전극부에 KOH를 지속적으로 넣어준 경우에는 10 시간 이상 전기분해를 진행해도 전압과 pH가 일정하게 유지되었고, 환원전극부에서의 포름산염으로의 전환효율도 떨어지지 않고 안정되게 유지되었다.

[71] 도 7은 본 실시예에 있어서, 산화전극부에 KOH를 지속적으로 첨가하여 장기간 전기분해하여 수득한 그래프이다. 산화전극부에 KOH를 지속적으로 공급하며 34시간 이상 전기분해한 경우, pH 및 포텐셜이 안정하게 유지되며 환원전극부에서 80% 이상의 전류효율로 1 M 이상의 포름산염이 생성됨을 확인할 수 있었다. 더 장기간 전기분해를 진행할 경우, 상기 포름산염이 2 M 정도까지도 전류효율이 80% 이상으로 유지됨을 확인할 수 있었다.

[72] **<기존 포름산 제조 공정과 본원의 신규 복합 공정의 소모 에너지 비교>**

[73] 기존의 포름산 제조 공정과 본원의 신규 복합 공정의 소모 에너지 비교(도 9)를 위해 기존 포름산 제조 공정과 본 실시예에 따른 에너지절감량을 환산하기 위해 각 단위공정에 따른 에너지사용량을 추정하였다. 기존 공정의 경우 공정에 사용되는 에너지량을 스위스 EcoInvent LCI DB를 이용하여 산출하였고(http://www.ecoinvent.org), 포름산 메틸을 제조하기 위한 일산화탄소는 크루드 오일(crude oil)에서 발생된 중유(heavy oil)로부터 생산되는 것을 기준으로 계산하여 산출하였으며(Ecoinvent), MF 가수분해 시 발생되는 메탄올은 전량 리사이클(recycle)을 통해 100% 재사용되는 것으로 가정하여 산출하였다. 본 실시예에서는 각 단계별 부가가치가 있는 부산물 생성은 무시하고 전기화학공정, 농축, 산성화, 및 정제공정에 사용되는 모든 에너지를 검토하였고, 산출근거는 실험실의 시험 결과와 아스펜 플러스 시뮬레이션(Aspen Plus Simulation)을 통해 산출하였다. 상기 산출 결과 기존공정은 13.1 MWh/ton FA, 본 실시예는 11.9 Mwh/ton로서 약 1.2 MWh/ton(약 10%)의 에너지절감 효과를 확인할 수 있었다.

[74] **<기존 황산칼륨 제조 공정과 본원의 신규 복합 공정의 공정 조건 비교>**

[75] 기존의 황산칼륨 제조 공정과 본원의 신규 복합 공정의 소모 에너지 비교(도

10)를 위해 기존 황산칼륨 제조 공정과 개발공정에 따른 에너지절감량을 환산하기 위해 각 단위공정에 따른 에너지사용량을 추정하였다. 기존 공정의 경우 고온(Mannheim furnace: 550℃)에서 반응을 진행하지만, 본 실시예의 경우 상온·상압에서 반응을 진행하기 때문에 경제성 및 안정성 측면에서 기존 공정에 비해 월등히 우월하다 볼 수 있었다. 또한, 본 실시예에서는 전기화학적 전환을 통해 포름산염이 생성되고 상기 포름산염의 황산화 처리를 통해 포름산 및 황산칼륨을 제조하며, 감압증발을 통해 포름산을 고순도로 생산함과 동시에 황산칼륨 역시 고체 부산물로서 생산되어 황산칼륨을 생산하기 위한 별도의 비용을 요하지 않았다.

[76] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 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.

[77] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[78] **[부호의 설명]**

[79] 100: 제 1 반응기

[80] 150: 제 1 챔버

[81] 160: 환원전극부 주입라인

[82] 170: 환원전극부 수거라인

[83] 200: 제 2 챔버

[84] 210: 산화전극부 주입라인

[85] 220: 산화전극부 수거라인

[86] 250: 농축기 주입라인

[87] 300: 농축기

[88] 310: 제 1 황산칼륨 수거라인

[89] 320: 제 2 반응기 주입라인

[90] 350: 제 2 반응기

[91] 400: 제 3 챔버

[92] 410: 황산 주입라인

[93] 420: 분리기 주입라인

[94] 450: 분리기

[95] 460: 제 2 황산칼륨 수거라인

[96] 470: 포름산 수거라인

청구범위

[청구항 1] 황산칼륨을 포함하는 전해액 중에서 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의하여 포름산염을 제조하는 제 1 반응기;
상기 제 1 반응기와 연결되며, 상기 제 1 반응기에서 제조된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 포함하는 전해액을 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체로 농축하는 농축기;
상기 농축기와 연결되며, 상기 농축기에서 수득된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체에 황산을 첨가하여 포름산과 황산칼륨 고체를 함유하는 용액을 제조하는 제 2 반응기; 및
상기 제 2 반응기와 연결되며, 상기 제 2 반응기에서 제조된 상기 포름산과 황산칼륨 고체를 함유하는 용액을 포름산-함유 용액 및 황산칼륨 고체로 각각 분리하는 분리기
를 포함하는, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 포름산 및 상기 황산칼륨 각각의 순도는 85% 이상의 고순도인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 포름산염의 농도는 5% 이상인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1 반응기는 황산칼륨 용액을 포함하는 전해액, 산화전극부와 환원전극부를 포함하는 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응기로서,
상기 환원전극부에 이산화탄소를 공급하고, 상기 산화전극부에 금속 수산화물을 지속적으로 공급하고, 상기 환원전극부와 상기 산화전극부에 전압 또는 전류를 인가하여 상기 이산화탄소를 환원시켜 포름산염이 지속적으로 수득되는 것인,
이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치.

[청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 금속 수산화물은 KOH, NaOH, LiOH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 수산화물을 포함하는 것인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치.

[청구항 6] 제 4 항에 있어서,
상기 환원전극부는 기재 전극의 표면에 Hg과, Ag, In, Sn, Pb, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 혼합물, 복합체, 또는 합금이 형성된 것을 포함하는 아말감 전극을 포함하는 것인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치.

[청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 기재 전극은 다공성 기재, 판형 기재, 로드형 기재, 또는 폼(foam)형 기재를 포함하는 것인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정용 장치.

[청구항 8] 제 1 반응기에서 황산칼륨을 포함하는 전해액 중에서 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의하여 포름산염을 수득하고,
상기 제 1 반응기로부터 수득된 상기 포름산염 및 상기 황산칼륨을 포함하는 전해액을 농축기로 전달하여 농축시켜 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체로 농축하고,
상기 농축기에서 수득된 상기 포름산염 및 황산칼륨을 함유하는 고체를 제 2 반응기 내로 전달하여 황산을 첨가하여 포름산 및 황산칼륨 고체를 포함하는 용액을 수득하며, 및
상기 제 2 반응기에서 수득된 상기 포름산 및 황산칼륨 고체를 포함하는 용액을 분리기로 전달하여 포름산-함유 용액 및 황산칼륨 고체로 각각 분리하는 것
을 포함하는, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 포름산 및 상기 황산칼륨 각각의 순도는 서로 독립적으로 85% 이상의 고순도인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정.

[청구항 10] 제 8 항에 있어서,
상기 포름산염의 농도는 5% 이상인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정.

[청구항 11] 제 8 항에 있어서,
상기 제 1 반응기는 황산칼륨 용액을 포함하는 전해액, 산화전극부와 환원전극부를 포함하는 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응기로서,
상기 환원전극부에 이산화탄소를 공급하고, 상기 산화전극부에 금속 수산화물을 지속적으로 공급하고, 상기 환원전극부와 상기 산화전극부에 전압 또는 전류를 인가하여 상기 이산화탄소를 환원시켜 포름산염이 지속적으로 수득되는 것인,
이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정.

[청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 금속 수산화물은 KOH, NaOH, LiOH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 수산화물을 포함하는 것인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정.

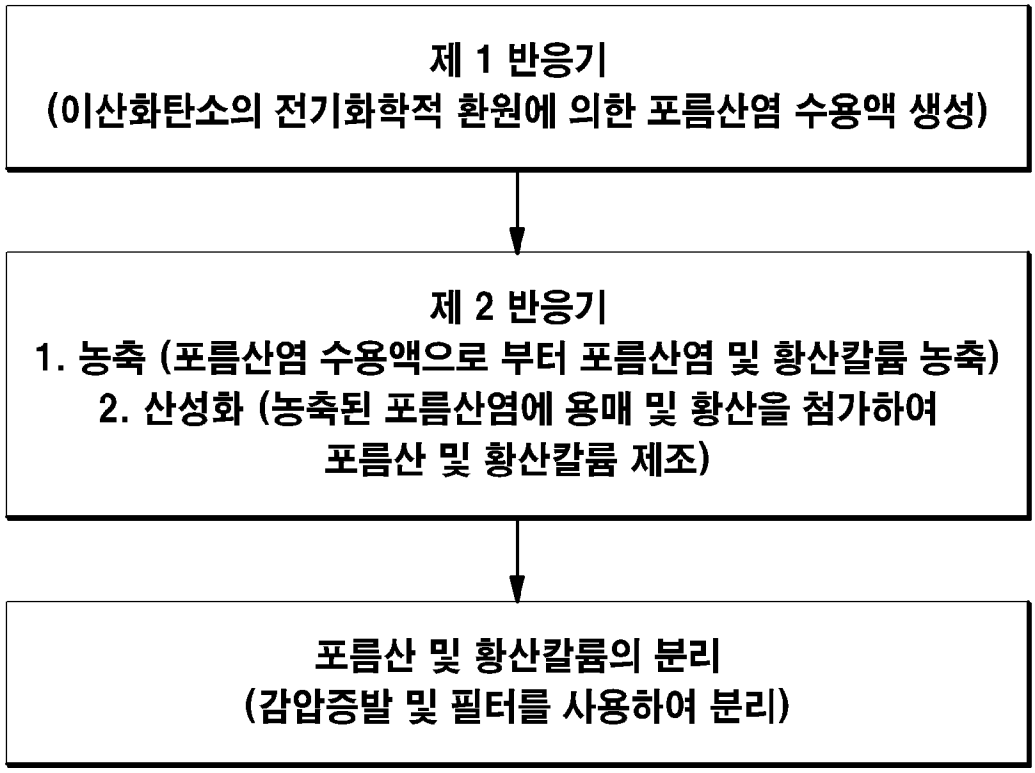
[청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 환원전극부는 기재 전극의 표면에 Hg과, Ag, In, Sn, Pb, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 혼합물,

복합체, 또는 합금이 형성된 것을 포함하는 아말감 전극을 포함하는 것인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정.

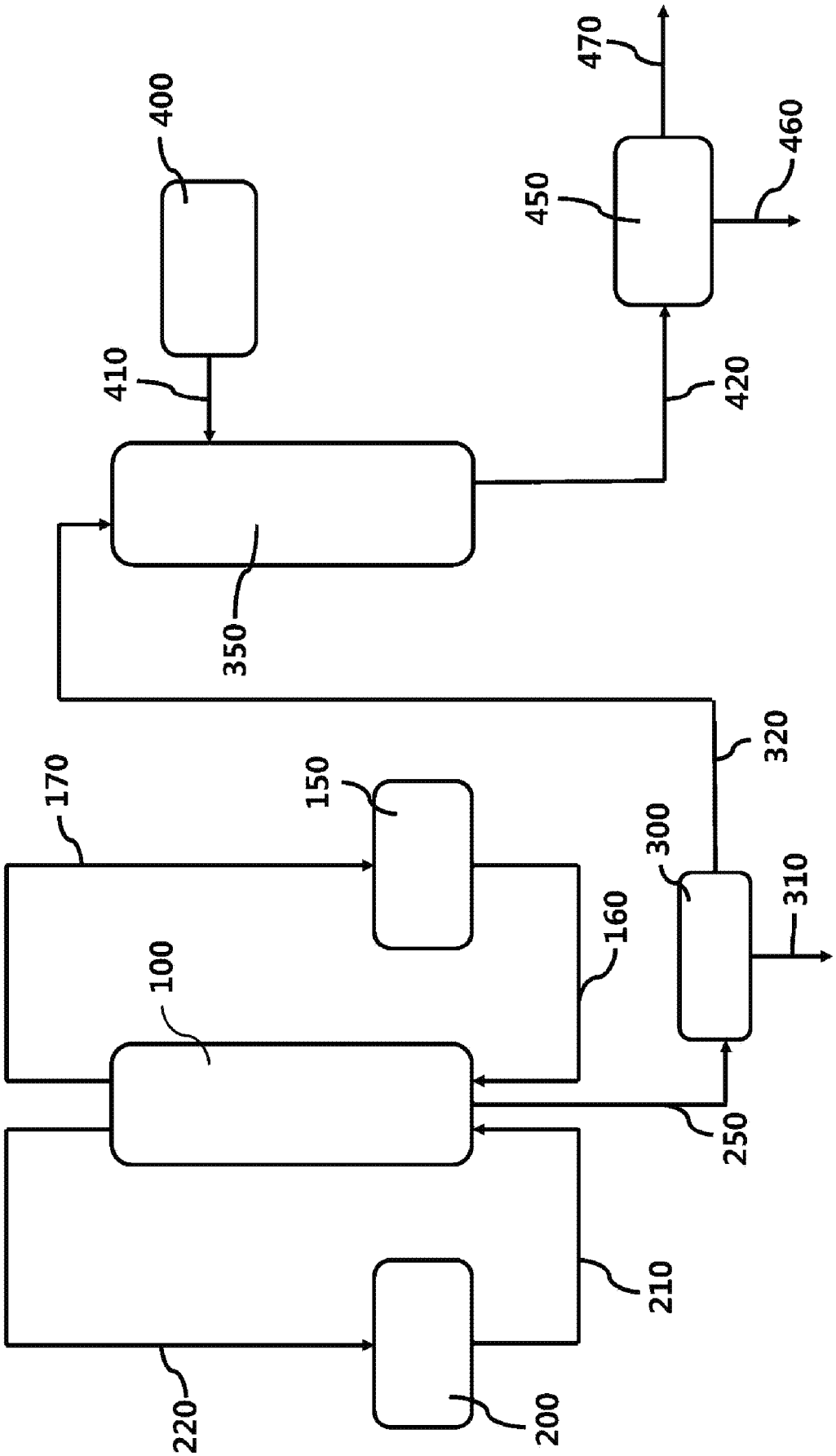
[청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 기재 전극은 다공성 기재, 판형 기재, 로드형 기재, 또는 폼(foam)형 기재를 포함하는 것인, 이산화탄소 환원과 포름산 및 황산칼륨 제조의 복합 공정.

WO 2018/062952 PCT/KR2017/010997

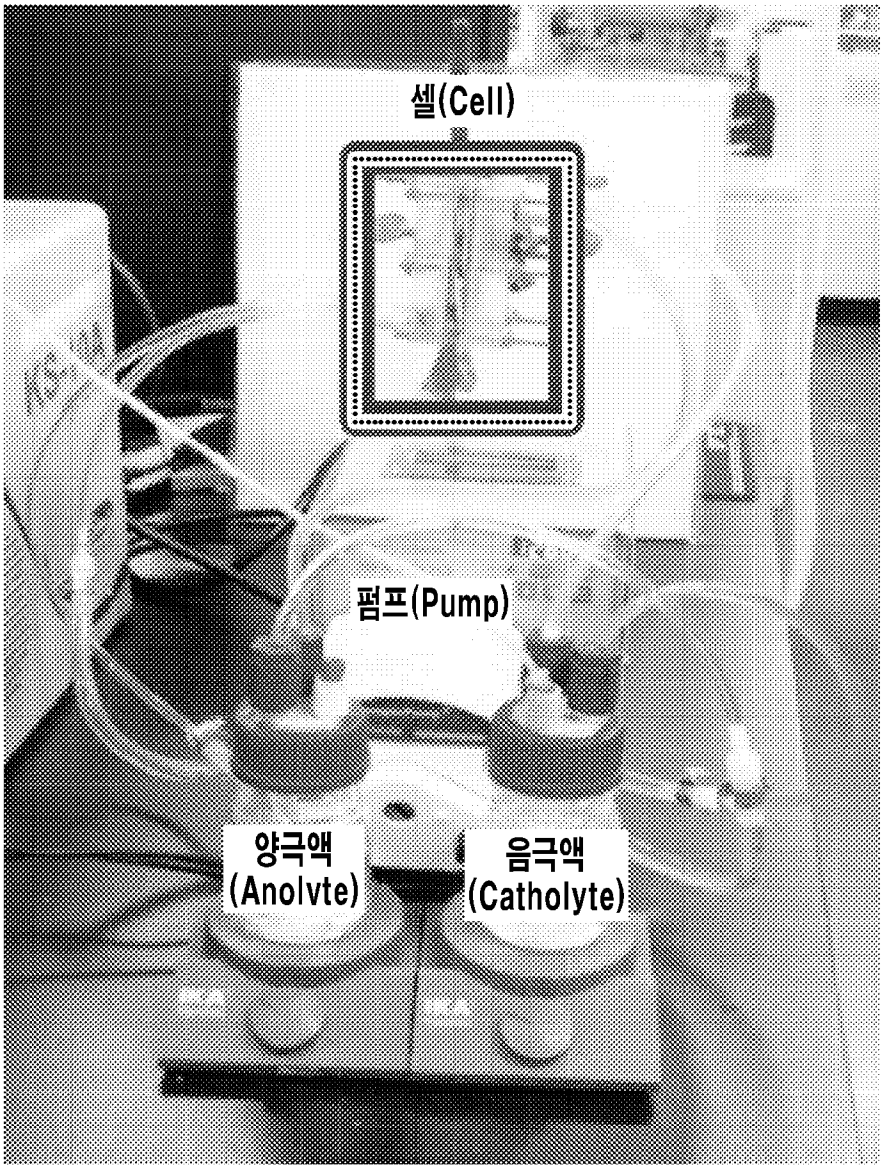
[도1]



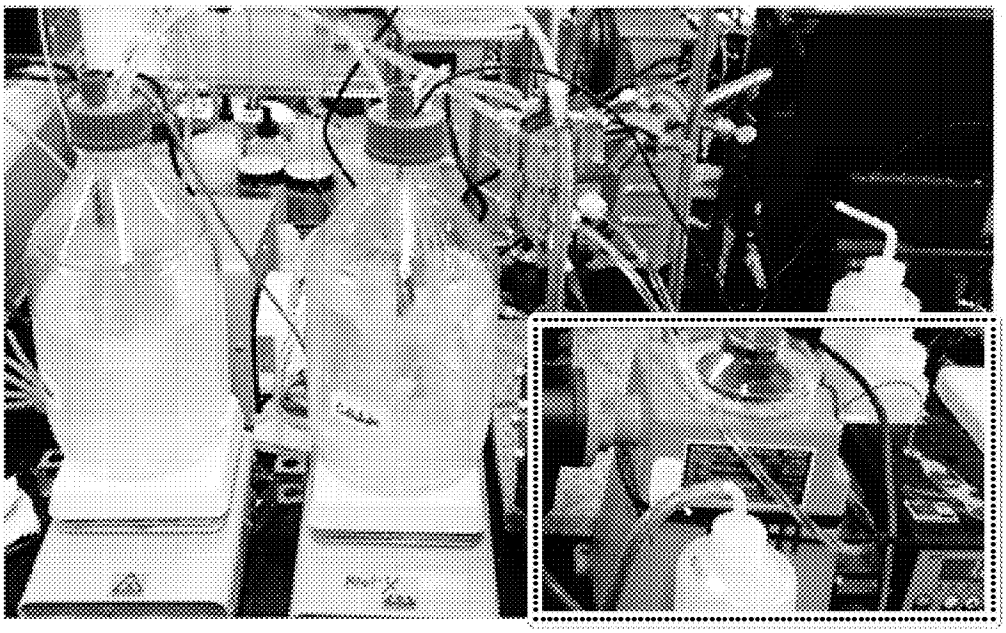
[도2]


400
470
460
450
410
420
350
320
170
150
300
310
160
100
250
210
220
200

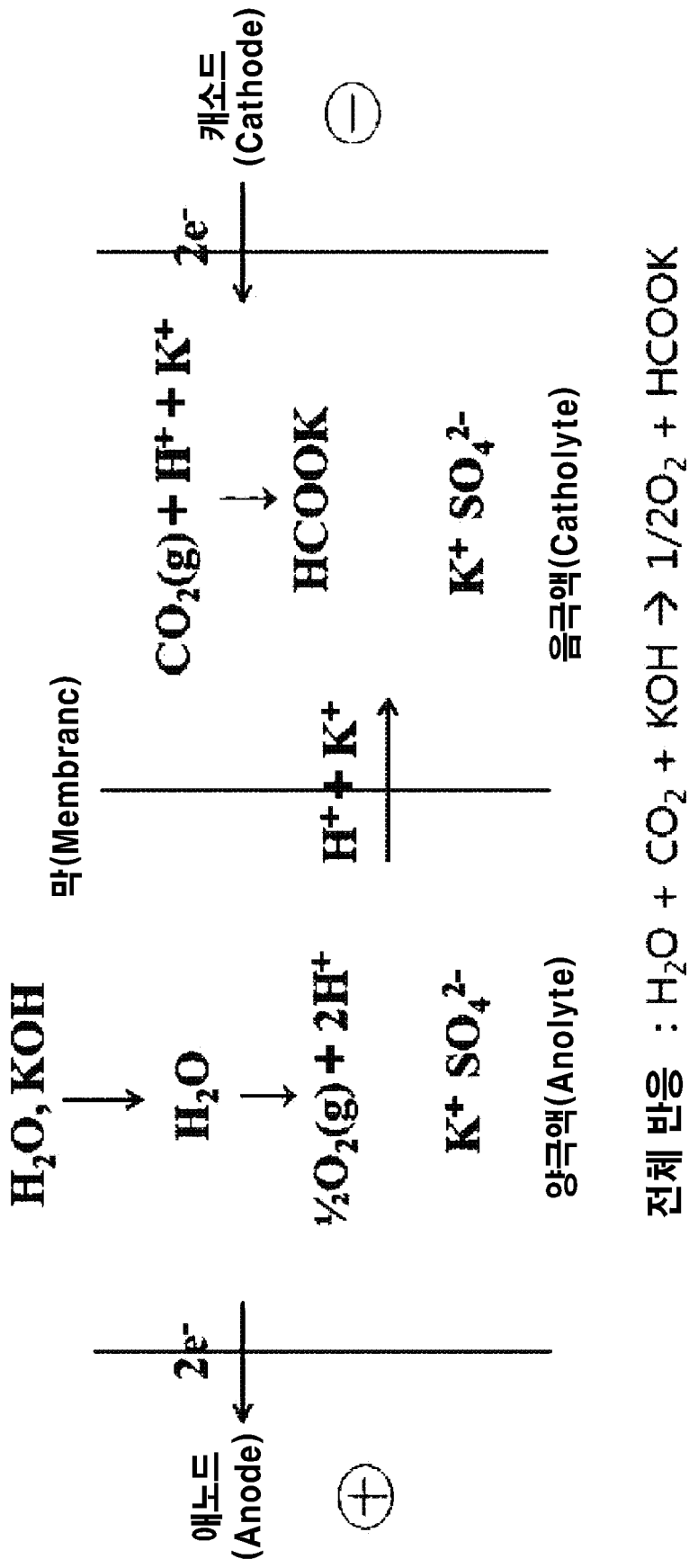
[도3]



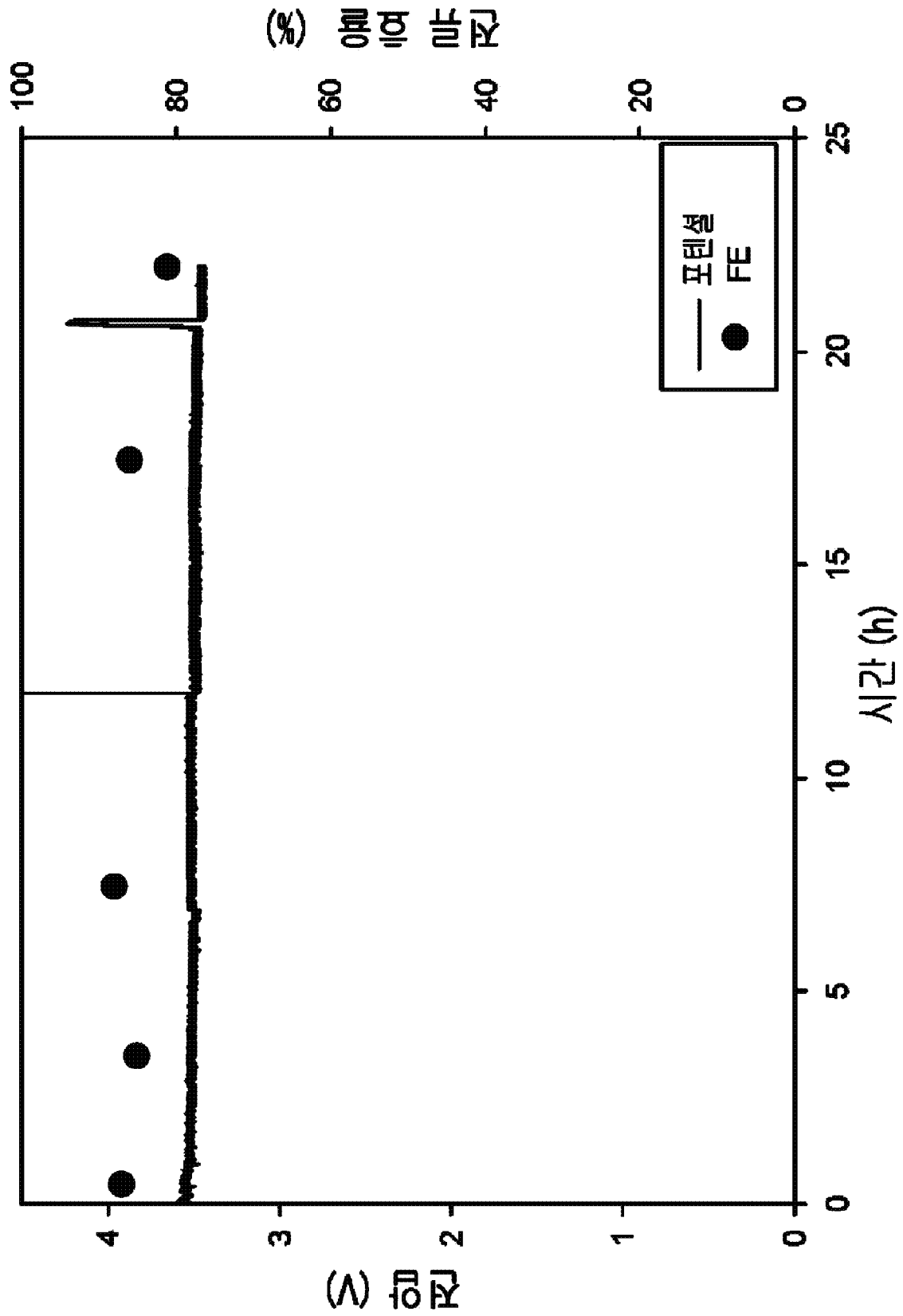
[도4]



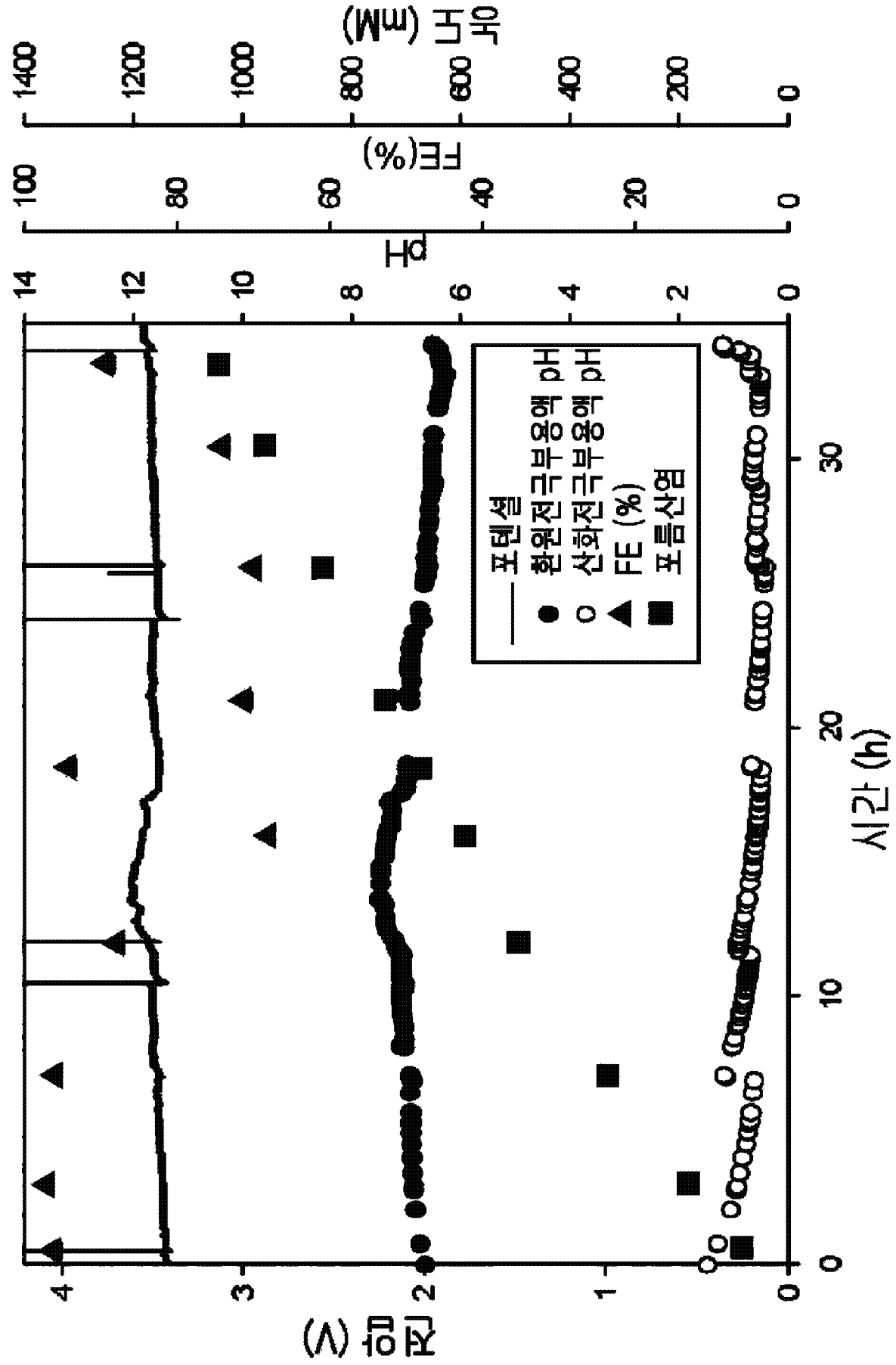
[도5]


캐소드
(Cathode)
⊖
2e⁻
CO₂(g) + H⁺ + K⁺
HCOOK
K⁺ SO₄²⁻
음극액(Catholyte)
막(Membranc)
H⁺ + K⁺
H₂O, KOH
H₂O
½O₂(g) + 2H⁺
K⁺ SO₄²⁻
양극액(Anolyte)
2e⁻
애노드
(Anode)
⊕
전체 반응 : H₂O + CO₂ + KOH → 1/2O₂ + HCOOK

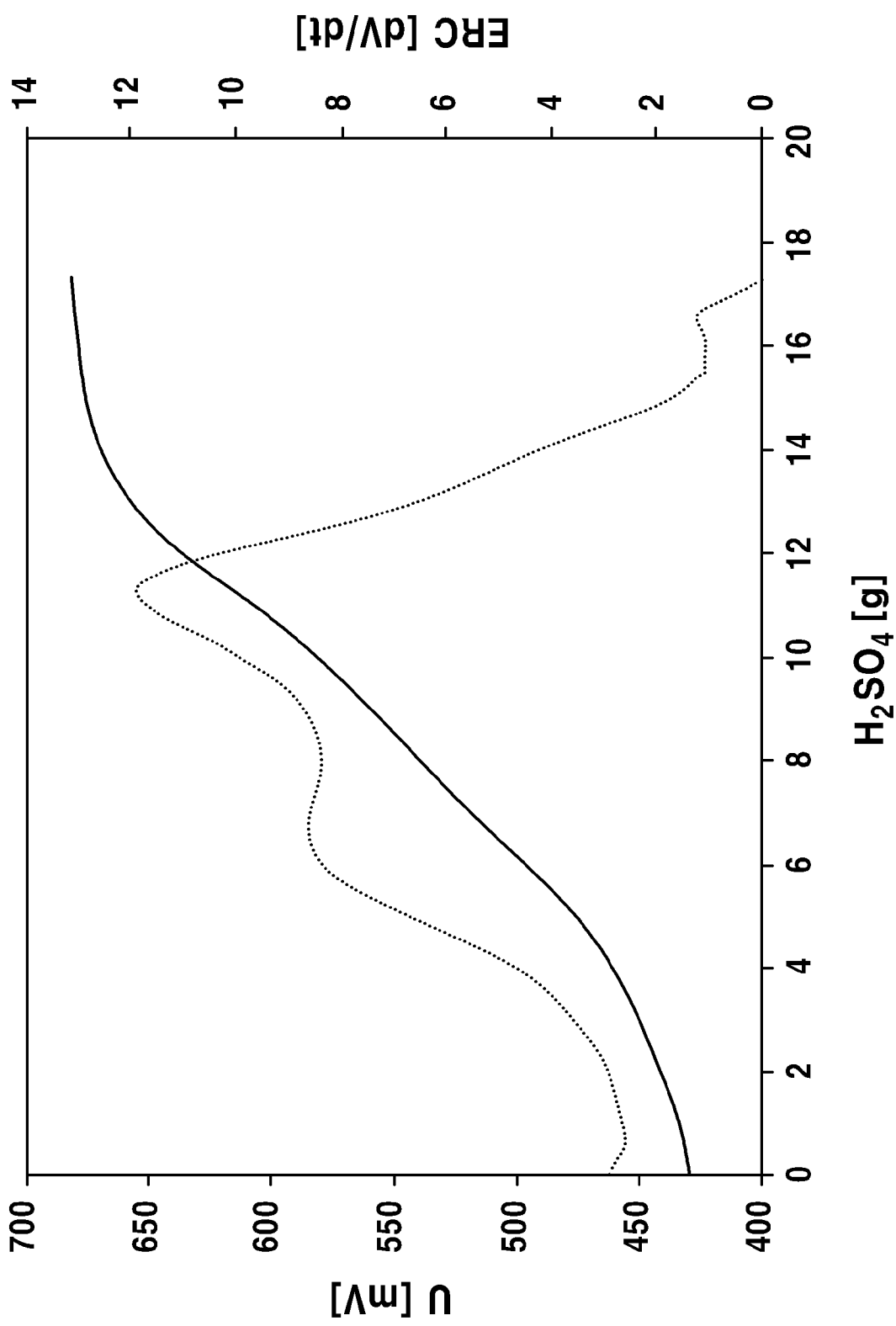
[도6]



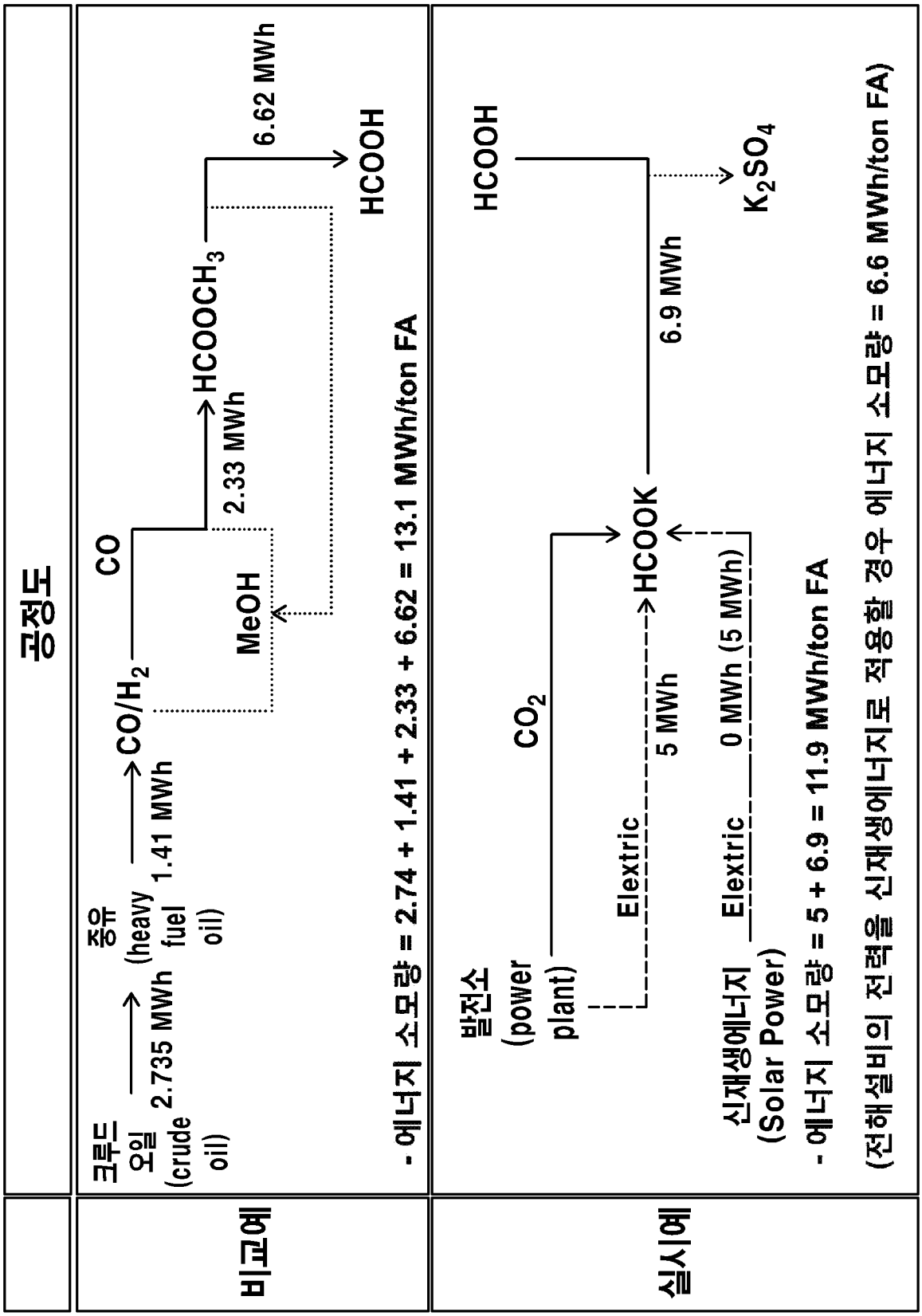
[도7]



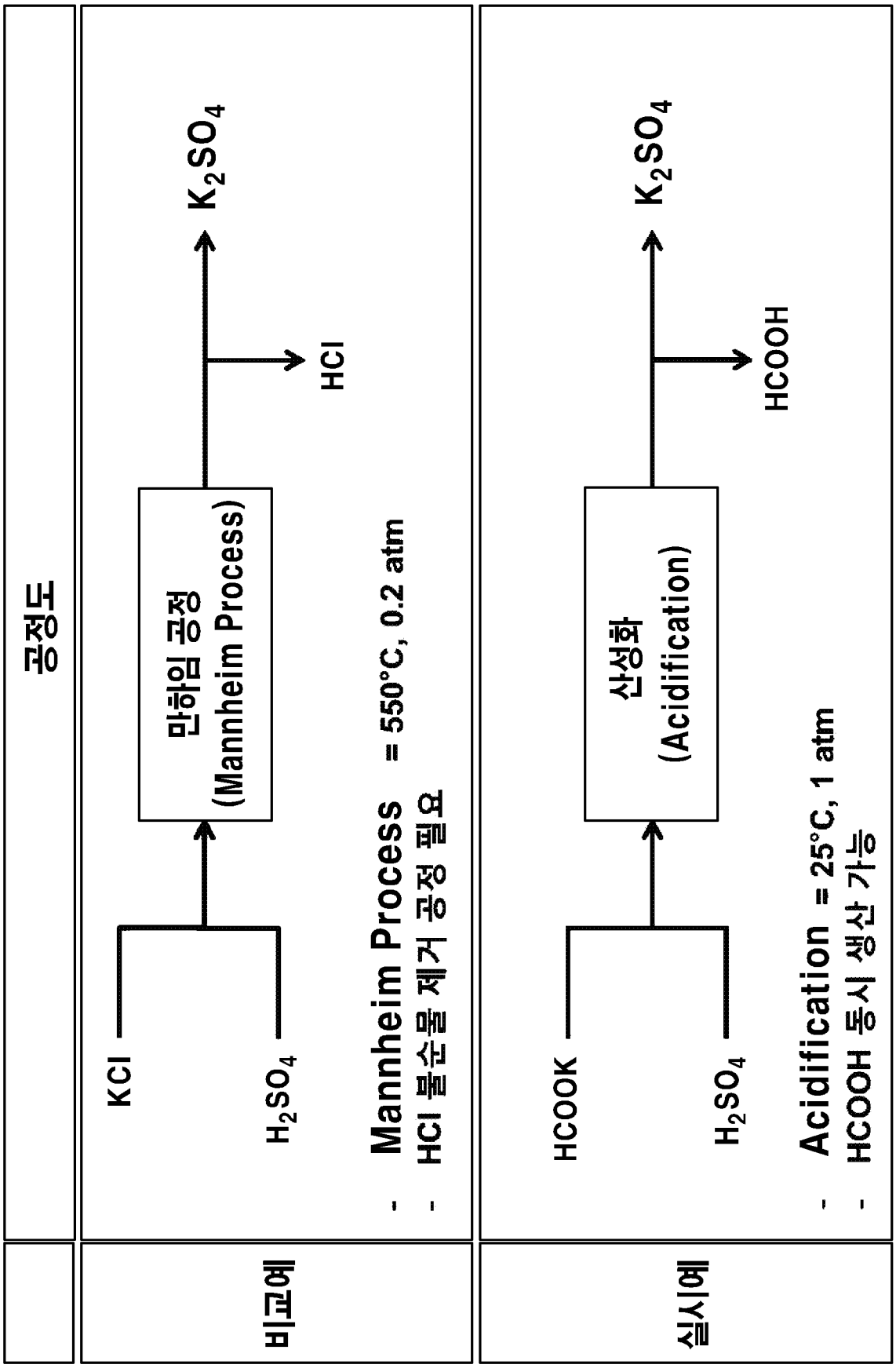
[도8]


ERC [dV/dt]
14
12
10
8
6
4
2
0
U [mV]
700
650
600
550
500
450
400
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
H_2SO_4 [g]

[도9]


공정도
비교예
크루드 오일 (crude oil)
2.735 MWh
중유 (heavy fuel oil)
1.41 MWh
CO
CO/H2
2.33 MWh
HCOOCH3
6.62 MWh
HCOOH
MeOH
- 에너지 소모량 = 2.74 + 1.41 + 2.33 + 6.62 = 13.1 MWh/ton FA
실시예
발전소 (power plant)
CO2
Elextric
5 MWh
HCOOK
6.9 MWh
HCOOH
신재생에너지 (Solar Power)
Elextric
0 MWh (5 MWh)
K2SO4
- 에너지 소모량 = 5 + 6.9 = 11.9 MWh/ton FA
(전해설비의 전력을 신재생에너지로 적용할 경우 에너지 소모량 = 6.6 MWh/ton FA)

[도10]


공정도
비교예
KCl
H_2SO_4
만하임 공정
(Mannheim Process)
K_2SO_4
HCl
- Mannheim Process = 550°C, 0.2 atm
- HCl 불순물 제거 공정 필요
실시예
HCOOK
H_2SO_4
산성화
(Acidification)
K_2SO_4
HCOOH
- Acidification = 25°C, 1 atm
- HCOOH 동시 생산 가능

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/010997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 51/43(2006.01)i, C07C 53/02(2006.01)i, C07C 51/02(2006.01)i, C01D 5/16(2006.01)i, B01D 3/00(2006.01)i, B01D 9/00(2006.01)i, C25B 3/04(2006.01)i, C25B 9/06(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)

C07C 51/43; C25B 3/04; C07C 68/04; C25B 11/03; C25B 3/00; C25B 11/00; C07C 51/00; C07C 69/04; C25B 15/00; C07C 53/02; C07C 51/02; C01D 5/16; B01D 3/00; B01D 9/00; C25B 9/06

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: potassium sulfate, carbon dioxide, formic acid, potassium formate, reduction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0055033 A (LIQUID LIGHT, INC.) 20 May 2015 See paragraphs [0010], [0017], [0022], [0023], [0082], [0083]; figures 1-3.	1-13
A	KR 10-2016-0097177 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION et al.) 17 August 2016 See claim 5; paragraph [0027].	1-13
A	KR 10-2013-0112037 A (DET NORSKE VERITAS AS.) 11 October 2013 See the entire document.	1-13
A	US 2012-0228147 A1 (SIVASANKAR, N. et al.) 13 September 2012 See the entire document.	1-13
A	US 2016-0068974 A1 (MANTRA ENERGY ALTERNATIVES LTD.) 10 March 2016 See the entire document.	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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 JANUARY 2018 (18.01.2018)	**18 JANUARY 2018 (18.01.2018)**

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/010997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0055033 A	20/05/2015	AU 2013-316029 A1	19/03/2015
		AU 2013-318500 A1	26/03/2015
		AU 2013-318500 A8	10/08/2017
		AU 2013-318500 B2	20/07/2017
		AU 2013-318500 B8	10/08/2017
		AU 2013-318501 A1	26/03/2015
		AU 2013-318502 A1	26/03/2015
		AU 2013-318506 A1	26/03/2015
		AU 2013-318507 A1	26/03/2015
		CA 2883127 A1	20/03/2014
		CA 2883367 A1	27/03/2014
		CA 2883437 A1	27/03/2014
		CA 2883744 A1	27/03/2014
		CA 2883748 A1	27/03/2014
		CA 2883752 A1	27/03/2014
		CA 2883900 A1	27/03/2014
		CA 2895253 A1	26/06/2014
		CA 2950294 A1	03/12/2015
		CN 104619886 A	13/05/2015
		CN 104640814 A	20/05/2015
		CN 104640815 A	20/05/2015
		CN 104640816 A	20/05/2015
		CN 104641019 A	20/05/2015
		CN 104641021 A	20/05/2015
		CN 104718156 A	17/06/2015
		CN 104919088 A	16/09/2015
		EP 2895642 A2	22/07/2015
		EP 2897899 A2	29/07/2015
		EP 2897907 A1	29/07/2015
		EP 2897908 A1	29/07/2015
		EP 2897910 A2	29/07/2015
		EP 2898117 A1	29/07/2015
		EP 2898117 B1	25/10/2017
		EP 2898118 A2	29/07/2015
		EP 2900847 A2	05/08/2015
		EP 2935654 A1	28/10/2015
		EP 3149228 A1	05/04/2017
		EP 3157897 A1	26/04/2017
		JP 2015-533944 A	26/11/2015
		JP 2015-533947 A	26/11/2015
		JP 2015-534609 A	03/12/2015
		JP 2015-535825 A	17/12/2015
		JP 2015-535884 A	17/12/2015
		JP 2015-535885 A	17/12/2015
		JP 2017-521555 A	03/08/2017
		KR 10-2015-0056627 A	26/05/2015
		KR 10-2015-0056628 A	26/05/2015
		KR 10-2015-0056629 A	26/05/2015
		KR 10-2015-0056634 A	26/05/2015

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/010997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		KR 10-2015-0056635 A	26/05/2015
		US 2013-0105304 A1	02/05/2013
		US 2013-0105330 A1	02/05/2013
		US 2013-0116474 A1	09/05/2013
		US 2013-0118909 A1	16/05/2013
		US 2013-0118910 A1	16/05/2013
		US 2013-0118911 A1	16/05/2013
		US 2013-0134048 A1	30/05/2013
		US 2013-0134049 A1	30/05/2013
		US 2013-0137898 A1	30/05/2013
		US 2013-0140187 A1	06/06/2013
		US 2013-0175181 A1	11/07/2013
		US 2013-0180863 A1	18/07/2013
		US 2013-0230435 A1	05/09/2013
		US 2013-0292257 A1	07/11/2013
		US 2014-0034506 A1	06/02/2014
		US 2014-0124379 A1	08/05/2014
		US 2014-0158547 A1	12/06/2014
		US 2014-0194641 A1	10/07/2014
		US 2014-0206894 A1	24/07/2014
		US 2014-0206895 A1	24/07/2014
		US 2014-0206896 A1	24/07/2014
		US 2014-0221684 A1	07/08/2014
		US 2014-0357904 A1	04/12/2014
		US 2014-0367273 A1	18/12/2014
		US 2014-0367274 A1	18/12/2014
		US 2015-0267309 A1	24/09/2015
		US 2016-0017503 A1	21/01/2016
		US 2016-0355931 A1	08/12/2016
		US 2017-0121831 A1	04/05/2017
		US 8444844 B1	21/05/2013
		US 8641885 B2	04/02/2014
		US 8647493 B2	11/02/2014
		US 8691069 B2	08/04/2014
		US 8692019 B2	08/04/2014
		US 8821709 B2	02/09/2014
		US 8845875 B2	30/09/2014
		US 8845876 B2	30/09/2014
		US 8858777 B2	14/10/2014
		US 9080240 B2	14/07/2015
		US 9085827 B2	21/07/2015
		US 9175407 B2	03/11/2015
		US 9175409 B2	03/11/2015
		US 9267212 B2	23/02/2016
		US 9303324 B2	05/04/2016
		US 9708722 B2	18/07/2017
		WO 2014-042781 A2	20/03/2014
		WO 2014-042781 A3	08/05/2014
		WO 2014-042782 A1	20/03/2014
		WO 2014-042783 A1	20/03/2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/010997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2014-043651 A2	20/03/2014
		WO 2014-043651 A3	08/05/2014
		WO 2014-046790 A1	27/03/2014
		WO 2014-046791 A1	27/03/2014
		WO 2014-046792 A1	27/03/2014
		WO 2014-046793 A1	27/03/2014
		WO 2014-046794 A2	27/03/2014
		WO 2014-046794 A3	16/07/2015
		WO 2014-046795 A2	27/03/2014
		WO 2014-046795 A3	09/10/2014
		WO 2014-046796 A2	27/03/2014
		WO 2014-046796 A3	06/11/2014
		WO 2014-046797 A2	27/03/2014
		WO 2014-046797 A3	22/05/2014
		WO 2014-046798 A2	27/03/2014
		WO 2014-046798 A3	26/06/2014
		WO 2014-100828 A1	26/06/2014
		WO 2014-160529 A1	02/10/2014
		WO 2015-184388 A1	03/12/2015
		WO 2015-195149 A1	23/12/2015
KR 10-2016-0097177 A	17/08/2016	KR 10-1714601 B1	09/03/2017
KR 10-2013-0112037 A	11/10/2013	BR 112013006922 A2	12/07/2016
		CA 2807178 A1	29/03/2012
		CA 2810894 A1	29/03/2012
		CN 103038291 A	10/04/2013
		CN 103119017 A	22/05/2013
		CN 103119017 B	08/07/2015
		EP 2619168 A2	31/07/2013
		EP 2619273 A2	31/07/2013
		EP 2619273 B1	01/07/2015
		JP 2013-544957 A	19/12/2013
		JP 2014-502001 A	23/01/2014
		KR 10-1778342 B1	13/09/2017
		US 2013-0133920 A1	30/05/2013
		US 2013-0186771 A1	25/07/2013
		US 2015-0354070 A1	10/12/2015
		US 2017-292196 A1	12/10/2017
		US 9145615 B2	29/09/2015
		WO 2012-040180 A2	29/03/2012
		WO 2012-040180 A3	10/05/2012
		WO 2012-040503 A2	29/03/2012
		WO 2012-040503 A3	28/06/2012
		WO 2012-040503 A9	10/05/2012
US 2012-0228147 A1	13/09/2012	US 2014-0021059 A1	23/01/2014
		US 8562811 B2	22/10/2013
US 2016-0068974 A1	10/03/2016	AU 2006-301857 A1	19/04/2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/010997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CA 2625656 A1	19/04/2007
		CA 2625656 C	09/12/2014
		CN 101657568 A	24/02/2010
		CN 101657568 B	08/05/2013
		EP 1951933 A1	06/08/2008
		JP 2009-511740 A	19/03/2009
		US 2008-223727 A1	18/09/2008
		US 2014-0299482 A1	09/10/2014
		WO 2007-041872 A1	19/04/2007

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/010997

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 51/43(2006.01)i, C07C 53/02(2006.01)i, C07C 51/02(2006.01)i, C01D 5/16(2006.01)i, B01D 3/00(2006.01)i, B01D 9/00(2006.01)i, C25B 3/04(2006.01)i, C25B 9/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07C 51/43; C25B 3/04; C07C 68/04; C25B 11/03; C25B 3/00; C25B 11/00; C07C 51/00; C07C 69/04; C25B 15/00; C07C 53/02; C07C 51/02; C01D 5/16; B01D 3/00; B01D 9/00; C25B 9/06

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: 황산칼륨, 이산화탄소, 포름산, 포름산염, 환원

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0055033 A (리퀴드 라이트 인코포레이티드) 2015.05.20 단락 [0010], [0017], [0022], [0023], [0082], [0083]; 도면 1-3 참조.	1-13
A	KR 10-2016-0097177 A (서강대학교산학협력단 등) 2016.08.17 청구항 5; 단락 [0027] 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0112037 A (데트 노르스키 베리타스 에이에스) 2013.10.11 전체 문헌 참조.	1-13
A	US 2012-0228147 A1 (SIVASANKAR, N. 등) 2012.09.13 전체 문헌 참조.	1-13
A	US 2016-0068974 A1 (MANTRA ENERGY ALTERNATIVES LTD.) 2016.03.10 전체 문헌 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

"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	국제조사보고서 발송일
2018년 01월 18일 (18.01.2018)	2018년 01월 18일 (18.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김선희
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/010997

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0055033 A	2015/05/20	AU 2013-316029 A1	2015/03/19
		AU 2013-318500 A1	2015/03/26
		AU 2013-318500 A8	2017/08/10
		AU 2013-318500 B2	2017/07/20
		AU 2013-318500 B8	2017/08/10
		AU 2013-318501 A1	2015/03/26
		AU 2013-318502 A1	2015/03/26
		AU 2013-318506 A1	2015/03/26
		AU 2013-318507 A1	2015/03/26
		CA 2883127 A1	2014/03/20
		CA 2883367 A1	2014/03/27
		CA 2883437 A1	2014/03/27
		CA 2883744 A1	2014/03/27
		CA 2883748 A1	2014/03/27
		CA 2883752 A1	2014/03/27
		CA 2883900 A1	2014/03/27
		CA 2895253 A1	2014/06/26
		CA 2950294 A1	2015/12/03
		CN 104619886 A	2015/05/13
		CN 104640814 A	2015/05/20
		CN 104640815 A	2015/05/20
		CN 104640816 A	2015/05/20
		CN 104641019 A	2015/05/20
		CN 104641021 A	2015/05/20
		CN 104718156 A	2015/06/17
		CN 104919088 A	2015/09/16
		EP 2895642 A2	2015/07/22
		EP 2897899 A2	2015/07/29
		EP 2897907 A1	2015/07/29
		EP 2897908 A1	2015/07/29
		EP 2897910 A2	2015/07/29
		EP 2898117 A1	2015/07/29
		EP 2898117 B1	2017/10/25
		EP 2898118 A2	2015/07/29
		EP 2900847 A2	2015/08/05
		EP 2935654 A1	2015/10/28
		EP 3149228 A1	2017/04/05
		EP 3157897 A1	2017/04/26
		JP 2015-533944 A	2015/11/26
		JP 2015-533947 A	2015/11/26
		JP 2015-534609 A	2015/12/03
		JP 2015-535825 A	2015/12/17
		JP 2015-535884 A	2015/12/17
		JP 2015-535885 A	2015/12/17
		JP 2017-521555 A	2017/08/03
		KR 10-2015-0056627 A	2015/05/26
		KR 10-2015-0056628 A	2015/05/26
		KR 10-2015-0056629 A	2015/05/26
		KR 10-2015-0056634 A	2015/05/26

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/010997

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		KR 10-2015-0056635 A	2015/05/26
		US 2013-0105304 A1	2013/05/02
		US 2013-0105330 A1	2013/05/02
		US 2013-0116474 A1	2013/05/09
		US 2013-0118909 A1	2013/05/16
		US 2013-0118910 A1	2013/05/16
		US 2013-0118911 A1	2013/05/16
		US 2013-0134048 A1	2013/05/30
		US 2013-0134049 A1	2013/05/30
		US 2013-0137898 A1	2013/05/30
		US 2013-0140187 A1	2013/06/06
		US 2013-0175181 A1	2013/07/11
		US 2013-0180863 A1	2013/07/18
		US 2013-0230435 A1	2013/09/05
		US 2013-0292257 A1	2013/11/07
		US 2014-0034506 A1	2014/02/06
		US 2014-0124379 A1	2014/05/08
		US 2014-0158547 A1	2014/06/12
		US 2014-0194641 A1	2014/07/10
		US 2014-0206894 A1	2014/07/24
		US 2014-0206895 A1	2014/07/24
		US 2014-0206896 A1	2014/07/24
		US 2014-0221684 A1	2014/08/07
		US 2014-0357904 A1	2014/12/04
		US 2014-0367273 A1	2014/12/18
		US 2014-0367274 A1	2014/12/18
		US 2015-0267309 A1	2015/09/24
		US 2016-0017503 A1	2016/01/21
		US 2016-0355931 A1	2016/12/08
		US 2017-0121831 A1	2017/05/04
		US 8444844 B1	2013/05/21
		US 8641885 B2	2014/02/04
		US 8647493 B2	2014/02/11
		US 8691069 B2	2014/04/08
		US 8692019 B2	2014/04/08
		US 8821709 B2	2014/09/02
		US 8845875 B2	2014/09/30
		US 8845876 B2	2014/09/30
		US 8858777 B2	2014/10/14
		US 9080240 B2	2015/07/14
		US 9085827 B2	2015/07/21
		US 9175407 B2	2015/11/03
		US 9175409 B2	2015/11/03
		US 9267212 B2	2016/02/23
		US 9303324 B2	2016/04/05
		US 9708722 B2	2017/07/18
		WO 2014-042781 A2	2014/03/20
		WO 2014-042781 A3	2014/05/08
		WO 2014-042782 A1	2014/03/20
		WO 2014-042783 A1	2014/03/20

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2014-043651 A2	2014/03/20
		WO 2014-043651 A3	2014/05/08
		WO 2014-046790 A1	2014/03/27
		WO 2014-046791 A1	2014/03/27
		WO 2014-046792 A1	2014/03/27
		WO 2014-046793 A1	2014/03/27
		WO 2014-046794 A2	2014/03/27
		WO 2014-046794 A3	2015/07/16
		WO 2014-046795 A2	2014/03/27
		WO 2014-046795 A3	2014/10/09
		WO 2014-046796 A2	2014/03/27
		WO 2014-046796 A3	2014/11/06
		WO 2014-046797 A2	2014/03/27
		WO 2014-046797 A3	2014/05/22
		WO 2014-046798 A2	2014/03/27
		WO 2014-046798 A3	2014/06/26
		WO 2014-100828 A1	2014/06/26
		WO 2014-160529 A1	2014/10/02
		WO 2015-184388 A1	2015/12/03
		WO 2015-195149 A1	2015/12/23
KR 10-2016-0097177 A	2016/08/17	KR 10-1714601 B1	2017/03/09
KR 10-2013-0112037 A	2013/10/11	BR 112013006922 A2	2016/07/12
		CA 2807178 A1	2012/03/29
		CA 2810894 A1	2012/03/29
		CN 103038291 A	2013/04/10
		CN 103119017 A	2013/05/22
		CN 103119017 B	2015/07/08
		EP 2619168 A2	2013/07/31
		EP 2619273 A2	2013/07/31
		EP 2619273 B1	2015/07/01
		JP 2013-544957 A	2013/12/19
		JP 2014-502001 A	2014/01/23
		KR 10-1778342 B1	2017/09/13
		US 2013-0133920 A1	2013/05/30
		US 2013-0186771 A1	2013/07/25
		US 2015-0354070 A1	2015/12/10
		US 2017-292196 A1	2017/10/12
		US 9145615 B2	2015/09/29
		WO 2012-040180 A2	2012/03/29
		WO 2012-040180 A3	2012/05/10
		WO 2012-040503 A2	2012/03/29
		WO 2012-040503 A3	2012/06/28
		WO 2012-040503 A9	2012/05/10
US 2012-0228147 A1	2012/09/13	US 2014-0021059 A1	2014/01/23
		US 8562811 B2	2013/10/22
US 2016-0068974 A1	2016/03/10	AU 2006-301857 A1	2007/04/19

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/010997

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CA 2625656 A1	2007/04/19
		CA 2625656 C	2014/12/09
		CN 101657568 A	2010/02/24
		CN 101657568 B	2013/05/08
		EP 1951933 A1	2008/08/06
		JP 2009-511740 A	2009/03/19
		US 2008-223727 A1	2008/09/18
		US 2014-0299482 A1	2014/10/09
		WO 2007-041872 A1	2007/04/19