

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 12월 19일 (19.12.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/258224 A1

(51) 국제특허분류:

C01F 11/02 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

강남구 테헤란로8길 37, 8층 (역삼동, 한동빌딩), Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/008175

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의

(22) 국제출원일:

2024년 6월 14일 (14.06.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0077530 2023년 6월 16일 (16.06.2023) KR

(71) 출원인:

서강대학교산학협력단 (SOGANG

UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) [KR/KR]; 04107 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교), Seoul (KR).

(72) 발명자: 허남희 (HUR, Nam-Hwi); 06587 서울특별시

서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배렉슬), Seoul (KR). 박희선 (PARK, Hee Sun); 07064 서울특별시 동작구 여의대방로10길 14, 103동 1802호 (신대방동, 경남교수아파트), Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLEC-

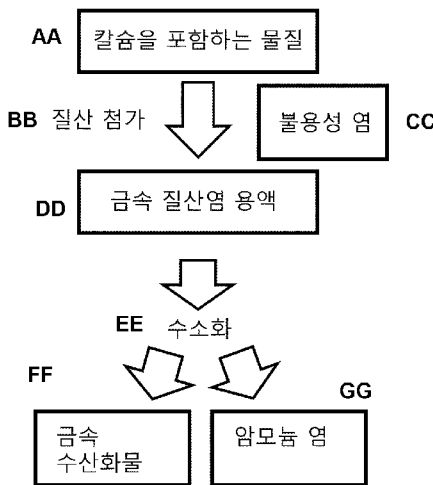
TUAL PROPERTY LAW FIRM); 06239 서울특별시

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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CALCIUM HYDROXIDE FROM LIMESTONE OR CALCIUM COMPOUND

(54) 발명의 명칭: 석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법



AA ... Material containing calcium
BB ... Insoluble salt
CC ... Nitric acid addition
DD ... Metal nitrate solution
EE ... Hydrogenation
FF ... Metal hydroxide
GG ... Ammonium salt

(57) Abstract: The present application relates to a method for producing calcium hydroxide from limestone or a calcium compound. The method for producing calcium hydroxide according to embodiments of the present application can implement an eco-friendly process that does not discharge carbon dioxide compared to a conventional method. Also, the method can implement an economical process with low energy costs since the method does not employ a high-temperature heat treatment process for producing calcium oxide (CaO) and thus is performed at a low temperature compared to a conventional method for producing calcium hydroxide.

(57) 요약서: 본원은 석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법은 종래의 방법과 비교하여 이산화탄소를 배출하지 않는 친환경적인 공정을 구현할 수 있으며, 산화칼슘(CaO)을 생성하기 위한 고온의 열처리 공정을 거치지 않으므로 종래의 수산화 칼슘 제조 방법과 비교하여 낮은 온도에서 수행되어 에너지 비용이 적은 경제적인 공정을 구현할 수 있다.



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법

기술분야

- [1] 본원은 석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)은 강한 염기성을 띠는 염기성 물질로서, 친환경적이고 인체에 무해한 원소이기 때문에 건축, 제철, 수처리, 농업, 식품 등 산업계 전반에서 다양하게 사용되고 있다. 일례로서, 수산화 칼슘은 산업폐기물을 안전하게 처리하기 위해서 사용되며, 산성의 산업 폐기물을 직접 매립할 경우 토양을 오염시키는 치명적인 환경 재해를 일으키기 때문에, 수산화 칼슘은 제강 및 금속 제련 공정에서 발생하는 대량의 폐산수 처리 공정의 중화제로서 사용된다. 최근에는 반도체 공정 폐수 처리시, 인산(H_3PO_4) 또는 불산(HF)을 포함하는 고농도 산성 폐수의 중화제로서 사용되고 있다.
- [3] 순도가 낮은 수산화 칼슘은 산성 폐수의 중화 처리제, 상하수 처리 시 무기 응집제, 및 호수나 강물의 수질환경 개선 시 정화제로서 사용된다. 한편, 순도가 90% 이상인 수산화 칼슘 미립자 분말은 대기오염 저감용으로 사용되며, 환경오염 물질인 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소 등 공해물질을 현저히 감소시키는 역할을 한다. 순도가 95% 이상이며, 색도 및 분말 형상이 좋은 고품위 수산화 칼슘은 식품 첨가물; 또는 제당 또는 원당 정제용으로 사용되고 있다.
- [4] 종래의 수산화 칼슘의 제조 방법은, 하기 반응식 1과 같이, 산화 칼슘(CaO)과 물을 반응시키는 비교적 용이한 공정이나, 수산화 칼슘의 제조 원료인 산화 칼슘은 석회석(CaCO_3)을 900°C 이상의 고온에서 열처리하여 제조되기 때문에, 에너지 비용이 크다. 또한, 종래의 수산화 칼슘의 제조 방법은 하기 반응식 2와 같이 대량의 이산화탄소를 배출하는 공정이므로 온실 가스의 배출량이 크다는 문제점을 가지고 있다.
- [5] [반응식 1]
- [6] $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
- [7] [반응식 2]
- [8] $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- [9] 또한, 수산화 칼슘의 원료 광석인 석회석은 탄산칼슘(CaCO_3) 이외에 다른 불순물을 포함하고 있다. 따라서, 석회석을 분쇄하여 분리 과정 없이 그대로 사용하는 종래의 수산화 칼슘 제조 공정의 경우, 생성물로서 불순물이 포함된 순도가 낮은 산화 칼슘이 수득된다. 수산화 칼슘 제조시 물을 첨가하더라도 부산물로 생

성된 불순물은 잔류하기 때문에, 고품위 수산화 칼슘을 제조하기 위해서는 불순물을 제거하는 추가적인 공정이 반드시 필요하다.

[10] 따라서, 고온의 열처리 과정을 거치지 않고 고순도의 수산화 칼슘을 제조하는 경제적이고 친환경적인 저온 제조 공정 기술의 개발이 필요한 실정이다.

[11] [선행기술문헌]

[12] (특허문헌 1) 대한민국공개특허공보 제10-2013-7025562호.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본원은 석회석 또는 칼슘 화합물로부터 수산화 칼슘을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[14] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[15] 본원의 제 1 측면은, 석회석 또는 칼슘 화합물; 질산; 및 수소를 촉매 반응시켜 수산화 칼슘 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 수산화 칼슘의 제조 방법을 제공한다.

[16] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 I로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매를 제공한다:

[17] [화학식 I]

[18] H_xRuO_2 ;

[19] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

발명의 효과

[20] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법은 산화칼슘(CaO)을 생성하기 위한 고온의 열처리 공정을 거치지 않으므로 종래의 수산화 칼슘 제조 방법과 비교하여 낮은 온도에서 수행되어 에너지 비용이 적은 경제적인 공정을 구현할 수 있다.

[21] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법은 종래의 방법과 비교하여 이산화탄소를 배출하지 않는 친환경적인 공정을 구현할 수 있다.

[22] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법은 부수적으로 고가의 암모니아 화합물을 제조할 수 있다.

[23] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법을 이용하여 수득할 수 있는 수산화 칼슘의 수득 비율은 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 96% 이상, 또는 약 97% 이상일 수 있다.

[24] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 반응이 수행될 수 있고, 반응 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있으므로, 경제적이다.

[25] 본원의 구현예들에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는 촉매는 반응 활성이 우수하고, 높은 수율로 수산화 칼슘을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄산칼슘(CaCO_3)을 포함하는 질산 및 수소를 촉매 반응시켜 수산화 칼슘(Ca(OH)_2) 및 암모니아 화합물을 수득하는 반응의 모식도이다.

[27] 도 2는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 Ca(OH)_2 의 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction; PXRD) 그래프이다.

[28] 도 3은, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 NH_4NO_3 의 분말 X-선 회절분석 그래프이다.

[29] 도 4는, 본원의 실시예 5의 반응물인 석회석의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

[30] 도 5는, 본원의 실시예 5에 따라 제조된 Ca(OH)_2 의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

[32] 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.

[33] 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.

[34] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[35] 본 명세서에서 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.

- [36] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [37] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”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.
- [38] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는, “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [39] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [40] 본원의 제 1 측면은, 석회석 또는 칼슘 화합물; 질산; 및 수소를 촉매 반응시켜 수산화 칼슘 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 수산화 칼슘의 제조 방법을 제공한다.
- [41] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 석회석은 탄산 칼슘(CaCO_3)을 주성분으로 하는 광석으로서 다른 성분들이 포함될 수 있고, 본 발명이 적용될 수 있는 범위에서 확장될 수 있다. 예를 들어, 상기 석회석은 탄산 칼슘을 포함하는 대리석, 방해석, 선석, 석회석, 백악, 빙주석, 조개껍데기, 난각(egg shell), 및 산호가 포함될 수 있다.
- [42] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼슘 화합물은 칼슘을 포함하는 공정 부산물, 폐기물 및 염에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [43] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공정 부산물 또는 상기 폐기물은 슬래그 및 펄콘크리트에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [44] 본원의 일 구현예에 있어서, 본 발명이 적용될 수 있는 한, 상기 염은 칼슘을 포함하는 염을 의미하며, 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염은, 칼슘을 포함하는, 염화염, 산화염, 황화염, 탄산염, 질산염, 인산염, 황산염, 규산염 및 이들의 수화물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 비제한적인 예로서 염화물(예. CaCl_2), 질산화물(예. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), 산화물(예. CaO), 규산화물(예. 규산칼슘), 또는 황산화물(예. CaSO_4) 일 수 있다.
- [45] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도는 약 0.1 M 내지 약 16 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도는 약 0.1 M 내지 약 16 M, 약 0.1 M 내지 약 14 M, 약 0.1 M 내지 약 12 M, 약 0.1 M 내지 약 10 M, 약 0.1 M 내지 약 8 M, 약 0.1 M 내지 약 6 M, 약 0.1 M 내지 약 5 M, 약 0.1 M 내지 약 4 M, 약 0.1 M 내지 약 3 M, 약 0.1 M 내지 약 2 M, 약 0.1 M 내지 약 1 M, 약 1 M 내지 약 16 M, 약 1 M 내지 약 14 M, 약 1 M 내지 약 12 M, 약 1 M 내지 약 10 M, 약 1 M 내지 약 8 M, 약 1 M 내지 약 6 M, 약 1 M 내지 약 5 M, 약 1 M 내지 약 4 M, 약 1 M 내지 약 3 M, 약 1 M 내지 약 2 M, 약 2 M 내지 약

16 M, 약 2 M 내지 약 14 M, 약 2 M 내지 약 12 M, 약 2 M 내지 약 10 M, 약 2 M 내지 약 8 M, 약 2 M 내지 약 6 M, 약 2 M 내지 약 5 M, 약 2 M 내지 약 4 M, 약 2 M 내지 약 3 M, 약 3 M 내지 약 16 M, 약 3 M 내지 약 14 M, 약 3 M 내지 약 12 M, 약 3 M 내지 약 10 M, 약 3 M 내지 약 8 M, 약 3 M 내지 약 6 M, 약 3 M 내지 약 5 M, 약 3 M 내지 약 4 M, 약 4 M 내지 약 16 M, 약 4 M 내지 약 14 M, 약 4 M 내지 약 12 M, 약 4 M 내지 약 10 M, 약 4 M 내지 약 8 M, 약 4 M 내지 약 6 M, 약 4 M 내지 약 5 M, 약 5 M 내지 약 16 M, 약 5 M 내지 약 14 M, 약 5 M 내지 약 12 M, 약 5 M 내지 약 10 M, 약 5 M 내지 약 8 M, 약 5 M 내지 약 6 M, 약 6 M 내지 약 16 M, 약 6 M 내지 약 14 M, 약 6 M 내지 약 10 M, 약 6 M 내지 약 8 M, 약 6 M 내지 약 7 M, 약 8 M 내지 약 16 M, 약 8 M 내지 약 14 M, 약 8 M 내지 약 12 M, 약 8 M 내지 약 10 M, 약 10 M 내지 약 16 M, 약 10 M 내지 약 14 M, 약 10 M 내지 약 12 M, 약 12 M 내지 약 16 M, 약 12 M 내지 약 14 M, 또는 약 14 M 내지 약 16 M인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도가 약 0.1 M 미만인 경우에는 수산화 칼슘의 생성 속도가 느려지고, 상기 질산의 농도가 약 16 M 초과인 경우에는 높은 산성도로 인하여 수산화 칼슘의 수득 비율이 감소할 수 있다.

[46] 본원의 일 구현예에 있어서, 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 인듐(In), 주석(Sn), 인(P), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것일 수 있다.

[47] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 것일 수 있다:

[48] [화학식 I]

[49] H_xRuO_2 ,

[50] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

[51] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경이 약 10 nm 이하인 경우, 반응 활성이 증진될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경은 약 10 nm 이하, 약 8 nm 이하, 약 6 nm 이하, 또는 약 4 nm 이하일 수 있다.

[52] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 동안 반응이 수행될 수 있다.

[53] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응이 완료된 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있다.

[54] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 상기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 촉매를 사용하는 것이 활성 및/또는 안정성 측면에서 바람직하나, 보조 촉매로서 다른 금속 또는 금속염을 추가적으로 사용할 수 있다.

- [55] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 9 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 7 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 9 중량부, 약 1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 1 중량부 내지 약 7 중량부, 약 1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 2 중량부 내지 약 10 중량부, 약 2 중량부 내지 약 9 중량부, 약 2 중량부 내지 약 8 중량부, 약 2 중량부 내지 약 7 중량부, 약 2 중량부 내지 약 6 중량부, 약 2 중량부 내지 약 5 중량부, 약 2 중량부 내지 약 4 중량부, 약 2 중량부 내지 약 3 중량부, 약 3 중량부 내지 약 10 중량부, 약 3 중량부 내지 약 9 중량부, 약 3 중량부 내지 약 8 중량부, 약 3 중량부 내지 약 7 중량부, 약 3 중량부 내지 약 6 중량부, 약 3 중량부 내지 약 5 중량부, 약 3 중량부 내지 약 4 중량부, 약 4 중량부 내지 약 10 중량부, 약 4 중량부 내지 약 9 중량부, 약 4 중량부 내지 약 8 중량부, 약 4 중량부 내지 약 7 중량부, 약 4 중량부 내지 약 6 중량부, 약 4 중량부 내지 약 5 중량부, 약 5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 5 중량부 내지 약 9 중량부, 약 5 중량부 내지 약 8 중량부, 약 5 중량부 내지 약 7 중량부, 약 5 중량부 내지 약 6 중량부, 약 6 중량부 내지 약 10 중량부, 약 6 중량부 내지 약 9 중량부, 약 6 중량부 내지 약 8 중량부, 약 6 중량부 내지 약 7 중량부, 약 7 중량부 내지 약 10 중량부, 약 7 중량부 내지 약 9 중량부, 약 7 중량부 내지 약 8 중량부, 약 8 중량부 내지 약 10 중량부, 약 8 중량부 내지 약 9 중량부, 또는 약 9 중량부 내지 약 10 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 상기 촉매가 약 0.1 중량부 이하로 사용되는 경우, 상기 수소화 반응의 반응 시간이 길어지거나 및/또는 반응이 완결되지 않을 수 있고, 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 상기 촉매가 약 10 중량부 이상으로 사용되는 경우, 상기 수소화 반응의 속도가 빨라질 수 있으나, 생성물과 촉매를 분리하는 과정에서 분리 효율이 감소할 수 있다.
- [56] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20°C 내지 약 200°C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20°C 내지 약 200°C, 약 20°C 내지 약 190°C, 약 20°C 내지 약 180°C, 약 20°C 내지 약 170°C, 약 20°C 내지 약 160°C, 약 20°C 내지 약 150°C, 약 20°C 내지 약 140°C, 약 20°C 내지 약 130°C, 약 30°C 내지 약 200°C, 약 30°C 내지 약 190°C, 약 30°C 내지 약 180°C, 약 30°C 내지 약 170°C, 약 30°C 내지 약 160°C, 약 30°C 내지 약 150°C, 약 30°C 내지 약 140°C, 약 30°C 내지 약 130°C, 약 40°C 내지 약 200°C, 약 40°C 내지

약 190°C, 약 40°C 내지 약 180°C, 약 40°C 내지 약 170°C, 약 40°C 내지 약 160°C, 약 40°C 내지 약 150°C, 약 40°C 내지 약 140°C, 약 40°C 내지 약 130°C, 약 50°C 내지 약 200°C, 약 50°C 내지 약 190°C, 약 50°C 내지 약 180°C, 약 50°C 내지 약 170°C, 약 50°C 내지 약 160°C, 약 50°C 내지 약 150°C, 약 50°C 내지 약 140°C 또는 약 50°C 내지 약 130°C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 60°C 내지 약 120°C의 온도 범위에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[57] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것일 수 있다.

[58] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 5 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 4 MPa, 또는 약 1.5 MPa 내지 약 3 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력이 약 0.1 MPa 이하인 경우에는 반응 진행 속도가 매우 느릴 수 있고, 상기 수소의 압력이 약 10 MPa 이상에서는 반응이 원활하게 진행되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 2 MPa인 것이 가장 바람직할 수 있다.

[59] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수산화 칼슘은 상기 용액의 침전물로서 여과를 통하여 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아는 상기 용액에 이산화탄소 또는 산을 첨가하여 암모니아 화합물 형태로 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[60] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수산화 칼슘의 제조 반응 후, 상기 촉매를 분리하는 것을 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 반응 후 상기 촉매 및 상기 수산화 칼슘을 포함하는 침전물을 분리하는 것을 추가 포함할 수 있다.

[61] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소화 반응의 생성물에 무기산을 첨가하여 암모늄염을 수득하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기산은 황산, 질산, 염산, 또는 아세트산일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모늄염은 황산암모늄 ((NH₄)₂SO₄), 황산수소암모늄 (NH₄HSO₄), 질산암모늄 (NH₄NO₃), 염산암모늄 (NH₄Cl), 또는 아세트산암모늄 (NH₄CH₃CO₂)일 수 있으며, 상기 암모늄염은 상기 무기산의 종류에 따라 달라지는 것일 수 있다. 여기서, 추가적으로 무기산을 첨가하여

수득되는 상기 암모늄염의 무게를 통하여 암모늄 이온의 수득률을 계산할 수 있으나, 이는 질산 이온에서 암모니아를 생성한 후에 실제 암모늄 이온의 분리 및 사용을 위한 암모늄염을 수득하는 과정에서 실험적으로 확인되는 부가적인 수치인 것일 수 있다.

[62] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 I로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매를 제공한다:

[63] [화학식 I]

[64] H_xRuO_2 ;

[65] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

[66] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[67] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에서, x (수소의 원자비)는 0 초과 4 이하, 0 초과 약 3.5 이하, 0 초과 약 3 이하, 0 초과 약 2.5 이하, 0 초과 약 2 이하, 0 초과 약 1.5 이하, 0 초과 약 1.2 이하, 약 0.1 내지 약 4, 약 0.1 내지 약 3.5, 약 0.1 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 2.5, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 1.2, 약 0.2 내지 약 3.5, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 2.5, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.2 내지 약 1.5, 약 0.2 내지 약 1.2, 약 0.3 내지 약 3.5, 약 0.3 내지 약 3, 약 0.3 내지 약 2.5, 약 0.3 내지 약 2, 약 0.3 내지 약 1.5, 약 0.3 내지 약 1.2, 약 0.4 내지 약 3.5, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 2.5, 약 0.4 내지 약 2, 약 0.4 내지 약 1.5, 또는 약 0.4 내지 약 1.2일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에서, x 는 약 0.4 내지 약 1.2 일 수 있다.

[68] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에서, x (수소의 원자비)가 약 1에 가까울수록 상기 단사정계 구조의 루테튬 산화물을 생성하기 용이할 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 I에서, 상기 수소의 비율이 약 0.6 내지 약 1.4이면, 상기 단사정계 구조의 루테튬 산화물을 생성하기 더 용이할 수 있다. 여기에서, 상기 화학식 I에서 x 가 0이면, 정방정계 금홍석 (rutile) 구조의 루테튬 산화물로의 구조 전이가 일어날 수 있어, 수소 함량을 유지하는 것이 바람직하다.

[69] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에 포함된 수소의 원자비는 열 무게 분석 (thermo-gravimetric analysis; TGA)에 의해 계산될 수 있다. 구체적으로, 상기 열 무게 분석을 이용한 분석에서, 고체 시료를 백금 용기에 넣은 후 온도를 올려 주면서 무게 변화를 측정할 수 있다. 상기 단사정계 루테튬 산화물 (H_xRuO_2)에 포함된 수소는 모두 제거되고, 정방정계 루테튬 산화물 (RuO_2)로 전환된다. 온도에 따른 무게 변화로부터 수소의 양을 정량적으로 분석할 수 있다.

[70] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물 촉매는 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 결정되는 입사각 (2θ)이 $18.38^\circ < 2\theta < 18.42^\circ$, $25.45^\circ < 2\theta < 25.51^\circ$, $26.26^\circ < 2\theta < 26.32^\circ$, $33.45^\circ < 2\theta < 33.51^\circ$, $35.28^\circ < 2\theta < 35.34^\circ$, $36.24^\circ < 2\theta$

$<36.30^\circ$, $37.32^\circ < 2\theta < 37.38^\circ$, $39.55^\circ < 2\theta < 39.61^\circ$, $40.61^\circ < 2\theta < 40.67^\circ$, $41.46^\circ < 2\theta < 41.52^\circ$, $49.17^\circ < 2\theta < 49.23^\circ$, $52.31^\circ < 2\theta < 52.37^\circ$, $54.03^\circ < 2\theta < 54.09^\circ$, $54.70^\circ < 2\theta < 54.76^\circ$, $55.95^\circ < 2\theta < 56.01^\circ$, $59.97^\circ < 2\theta < 60.03^\circ$, $60.40^\circ < 2\theta < 60.46^\circ$, $61.92^\circ < 2\theta < 61.98^\circ$, $63.94^\circ < 2\theta < 64.00^\circ$, $65.79^\circ < 2\theta < 65.85^\circ$ 및 $69.13^\circ < 2\theta < 69.19^\circ$ 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물 촉매는 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 결정되는 입사각 (2θ)은 18.40° , 25.48° , 26.29° , 33.48° , 35.31° , 36.27° , 37.35° , 39.58° , 40.64° , 41.49° , 49.20° , 52.34° , 54.06° , 54.73° , 55.98° , 58.00° , 60.43° , 61.95° , 63.97° , 65.82° 및 69.16° 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다.

[71] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물 촉매는 단사정계의 공간군 P2₁/c, C2/m, P2/c, C2/c, P2/m, 또는 P2₁/m의 구조일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[72] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물 촉매의 단사정계 결정 구조의 단위 격자 (unit cell)는 격자 상수 a 내지 c, 및 모서리 각도 베타(β)로서 정의될 수 있다.

[73] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, $5 \text{ \AA} \leq a \leq 6 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA} \leq b \leq 6 \text{ \AA}$, 및 $5 \text{ \AA} \leq c \leq 6 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° 인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 a 내지 c는 각각, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$ 또는 약 $5.35 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$ 일 수 있으며, 상기 b는 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.2 \text{ \AA}$ 또는 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.1 \text{ \AA}$ 일 수 있으며, 상기 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° , 약 112° 내지 약 120° , 약 114° 내지 약 120° , 약 110° 내지 약 118° , 약 112° 내지 약 118° , 약 114° 내지 약 118° , 약 110° 내지 약 116° , 약 112° 내지 약 116° 또는 약 114° 내지 약 116° 일 수 있다.

[74] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, $a=5.3533 \text{ \AA}$, $b=5.0770 \text{ \AA}$, $c=5.3532 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 115.9074° 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[75] 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

[76] 실시예 1

- [77] 0.2 g의 CaCO_3 (2.00 mmol), 20 mg의 H_xRuO_2 (0.15 mmol), 및 2.0 M의 HNO_3 2 mL를 수열반응기에 넣고, 상기 수열반응기의 내부를 2.0 MPa의 수소 압력으로 채운 후, 100°C에서 10 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 상기 수열반응기를 상온으로 냉각하고 생성된 침전물과 잔류 용액을 분리하였다.
- [78] 상기 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 수산화 칼슘(Ca(OH)_2)으로 확인되었다 (도 2). 수득된 Ca(OH)_2 의 질량은 0.145 g(1.96 mmol)이며, CaCO_3 를 기준으로 계산한 Ca(OH)_2 의 수득 비율은 97.9%이다.
- [79] 반응 후 잔류 용액을 자외선 가시광선 분광법(ultraviolet-visible spectroscopy)으로 분석한 결과, 질소 산화물 이온(NO_3^- 및 NO_2^-)은 확인되지 않았으며, 이를 통하여 질산 이온은 모두 암모니아 또는 질소로 환원된 것을 확인하였다. 상기 잔류 용액에 질산을 첨가하고 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절법을 통하여 질산암모늄(NH_4NO_3)으로 확인되었다 (도 3). 상기 수득한 NH_4NO_3 의 질량은 0.301 g(3.76 mmol)이며, HNO_3 를 기준으로 계산한 수득 비율은 94.1%이다.
- [80] **실시예 2**
- [81] 5.0 MPa의 수소 압력에서 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 Ca(OH)_2 으로 확인되었다. 수득된 Ca(OH)_2 의 질량은 0.139 g(1.88 mmol)이며, CaCO_3 를 기준으로 계산한 Ca(OH)_2 의 수득 비율은 93.8%이다.
- [82] 반응 후 잔류 용액에 질산을 첨가하고 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절법을 통하여 질산암모늄(NH_4NO_3)으로 확인되었다. 수득된 NH_4NO_3 의 질량은 0.313 g(3.91 mmol)이며, HNO_3 를 기준으로 계산한 수득 비율은 97.8%이다.
- [83] **실시예 3**
- [84] 증류수 2 mL를 추가로 넣고 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 Ca(OH)_2 으로 확인되었다. 수득된 Ca(OH)_2 의 질량은 0.125 g(1.69 mmol)이며, CaCO_3 를 기준으로 계산한 Ca(OH)_2 의 수득 비율은 84.3%이다.
- [85] 반응 후 잔류 용액에 질산을 첨가하고 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절법을 통하여 질산암모늄(NH_4NO_3)으로 확인되었다. 수득된 NH_4NO_3 의 질량은 0.294 g(3.67 mmol)이며, HNO_3 를 기준으로 계산한 수득 비율은 91.9%이다.
- [86] **실시예 4**
- [87] 60°C에서 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통

하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 으로 확인되었다. 수득된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 질량은 0.087 g(1.17 mmol)이며, CaCO_3 를 기준으로 계산한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 수득 비율은 58.7%이다.

- [88] 반응 후 잔류 용액에 질산을 첨가하고 증발시켜 결정을 수득하였으며, 상기 결정은 X-선 분말 회절법을 통하여 질산암모늄(NH_4NO_3)으로 확인되었다. 수득된 NH_4NO_3 의 질량은 0.183 g(2.29 mmol)이며, HNO_3 를 기준으로 계산한 수득 비율은 57.2%이다.

[89] **실시예 5**

- [90] 반응물로서 탄산 칼슘 대신 상용 석회석 (도 4) 0.2 g을 질산에 용해시킨 후, 용해되지 않은 고체를 분리한 용액을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 침전물은 건조된 후, X-선 분말 회절 분석법을 통하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 으로 확인되었다 (도 5). 수득된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 질량은 0.107 g(1.44 mmol)이다.

[91] **실시예 6**

- [92] 촉매로서 루테튬 분말(7.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 수득 비율은 5% 미만으로서, 매우 소량이 수득되었다.

[93] **실시예 7**

- [94] 촉매로서 백금 분말(14.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 질량은 0.115 g(1.55 mmol)이며, CaCO_3 를 기준으로 계산한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 수득 비율은 77.6%이다. 수득된 NH_4NO_3 의 질량은 0.232 g(2.88 mmol)이며, HNO_3 를 기준으로 계산한 수득 비율은 72.5%이다.

[95] **실시예 8**

- [96] 촉매로서 팔라듐 분말(8.0 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 질량은 0.120 g(1.62 mmol)이며, CaCO_3 를 기준으로 계산한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 수득 비율은 81.0%이다. 수득된 NH_4NO_3 의 질량은 0.256 g(3.20 mmol)이며, HNO_3 를 기준으로 계산한 수득 비율은 80.0%이다.

[97] **실시예 9**

- [98] 촉매로서 니켈 분말(7.1 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 수득 비율은 5% 미만으로서, 매우 소량이 수득되었다.

- [99] 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 수도 있다.

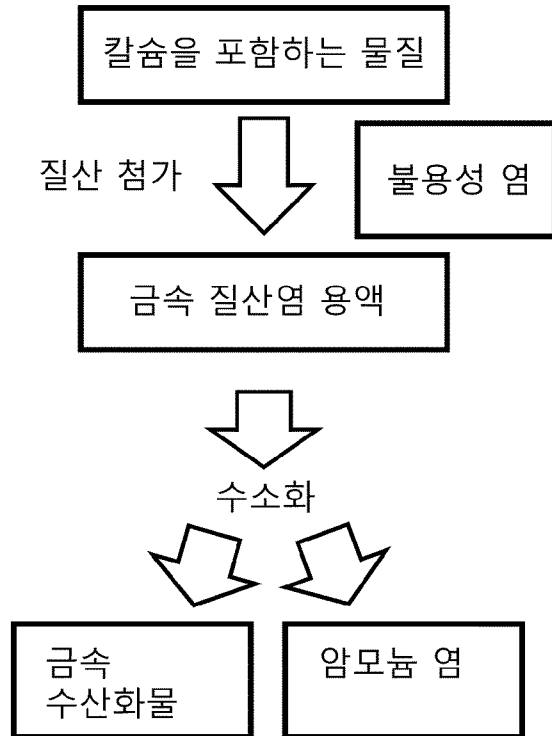
청구범위

- [청구항 1] 석회석 또는 칼슘 화합물; 질산; 및 수소를 촉매 반응시켜 수산화 칼슘 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 석회석은 탄산 칼슘을 포함하는 대리석, 방해석, 선석, 석회석, 백악, 빙주석, 조개껍데기, 난각(egg shell), 및 산호를 포함하는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 칼슘 화합물은 칼슘을 포함하는 공정 부산물, 폐기물 및 염에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서, 상기 공정 부산물 또는 상기 폐기물은 슬래그 및 폐콘크리트에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 염은 칼슘을 포함하는, 염화염, 산화염, 황화염, 탄산염, 질산염, 인산염, 황산염, 규산염 및 이들의 수화물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브데넘(Mo), 인듐(In), 주석(Sn), 인(P), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법:
[화학식 I]
 H_xRuO_2 ;
상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 상기 석회석 또는 상기 칼슘 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 사용되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 촉매 반응은 20°C 내지 200°C의 온도 범위에서 수행되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,

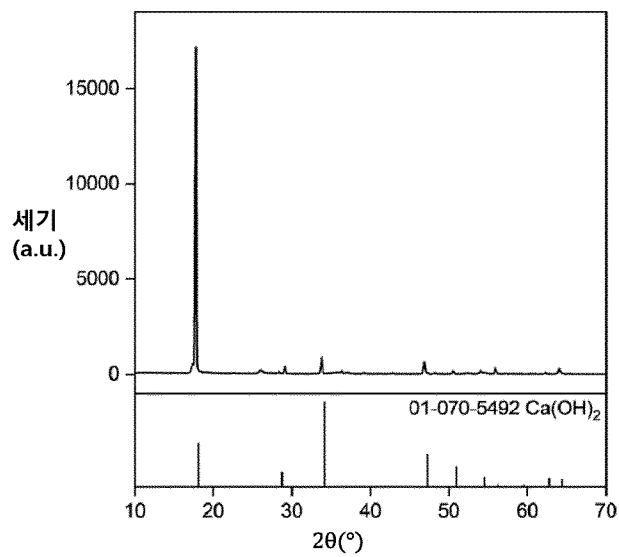
- 상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 수소의 압력은 0.1 MPa 내지 10 MPa인 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 질산의 농도는 0.1 M 내지 16 M인 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매 반응은 용매를 포함하는 용액 조건에서 수행되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 용매는 증류수, 메탄올, 및 에탄올에서 선택되는 것인, 수산화 칼슘의 제조 방법.
- [청구항 14] 하기 화학식 I로서 표시되며,
단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서,
제 1 항에 따른 수산화 칼슘의 제조 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매:
[화학식 I]
 H_xRuO_2 ;
상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 루테튬 산화물 촉매는 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 입사각 (2θ)이 $18.38^\circ < 2\theta < 18.42^\circ$, $25.45^\circ < 2\theta < 25.51^\circ$, $26.26^\circ < 2\theta < 26.32^\circ$, $33.45^\circ < 2\theta < 33.51^\circ$, $35.28^\circ < 2\theta < 35.34^\circ$, $36.24^\circ < 2\theta < 36.30^\circ$, $37.32^\circ < 2\theta < 37.38^\circ$, $39.55^\circ < 2\theta < 39.61^\circ$, $40.61^\circ < 2\theta < 40.67^\circ$, $41.46^\circ < 2\theta < 41.52^\circ$, $49.17^\circ < 2\theta < 49.23^\circ$, $52.31^\circ < 2\theta < 52.37^\circ$, $54.03^\circ < 2\theta < 54.09^\circ$, $54.70^\circ < 2\theta < 54.76^\circ$, $55.95^\circ < 2\theta < 56.01^\circ$, $59.97^\circ < 2\theta < 60.03^\circ$, $60.40^\circ < 2\theta < 60.46^\circ$, $61.92^\circ < 2\theta < 61.98^\circ$, $63.94^\circ < 2\theta < 64.00^\circ$, $65.79^\circ < 2\theta < 65.85^\circ$ 및 $69.13^\circ < 2\theta < 69.19^\circ$ 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것인, 루테튬 산화물 촉매.
- [청구항 16] 제 14 항에 있어서,
상기 루테튬 산화물 촉매는 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, $C2/m$, $P2/c$, $C2/c$, $P2/m$, 또는 $P2_1/m$ 의 구조인 것인, 루테튬 산화물 촉매.
- [청구항 17] 제 14 항에 있어서,
상기 단사정계 구조에서,
 $5 \text{ \AA} \leq a \leq 6 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA} \leq b \leq 6 \text{ \AA}$ 및 $5 \text{ \AA} \leq c \leq 6 \text{ \AA}$ 이고,
베타(β) 각은 110° 내지 120° 인 것인, 루테튬 산화물 촉매.
- [청구항 18] 제 14 항에 있어서,
상기 단사정계 구조에서,

$a=5.3533 \text{ \AA}$, $b=5.0770 \text{ \AA}$, $c=5.3532 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 115.9074° 인 것인,
루테튬 산화물 촉매.

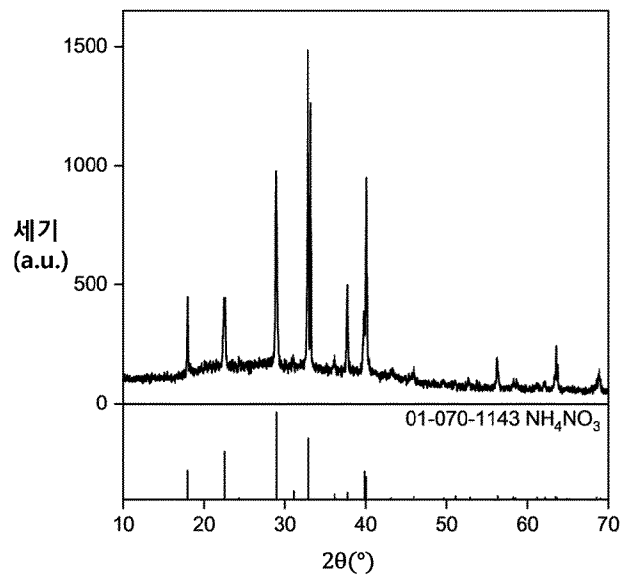
[도1]



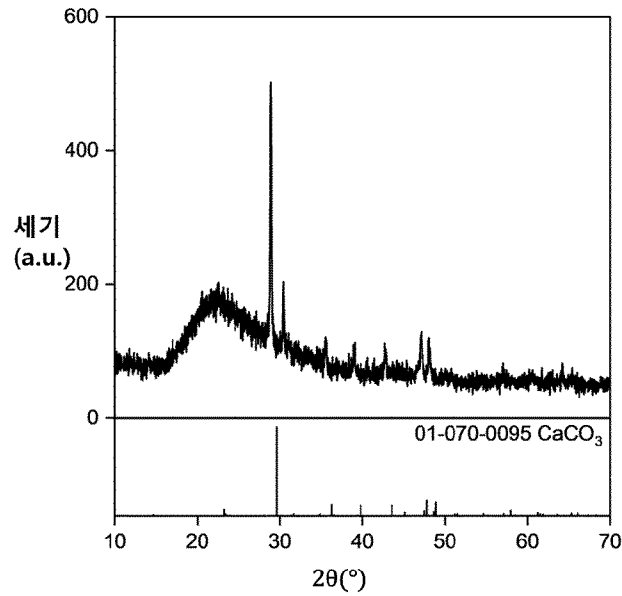
[도2]



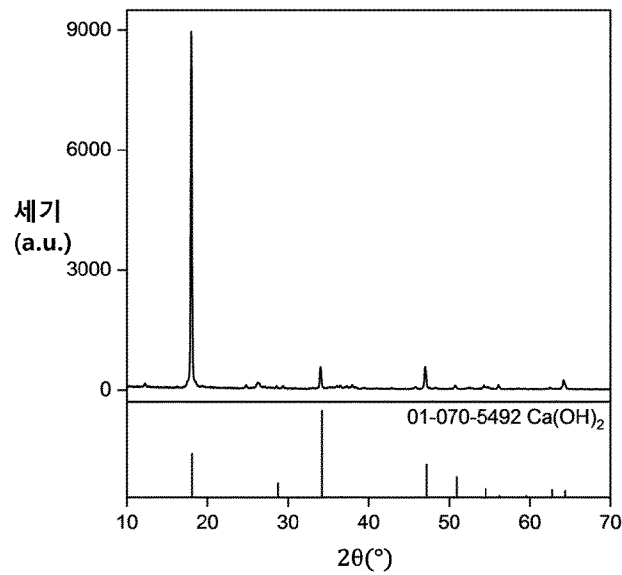
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/008175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01F 11/02(2006.01)i; B01J 23/46(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)

C01F 11/02(2006.01); B01J 23/00(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 23/58(2006.01); C01B 3/04(2006.01);
C01C 1/04(2006.01); C01G 55/00(2006.01)

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: 수산화 칼슘(calcium hydroxide), 탄산 칼슘(calcium carbonate), 루테튬(ruthenium),
촉매(catalyst)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CASTANO, S. V. et al. A pilot-process for calcium hydroxide production from iron slag by low-temperature precipitation. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022, vol. 10, document no. 107722, pp. 1-13. See abstract; and page 2.	1-18
A	KR 10-2022-0011076 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 27 January 2022 (2022-01-27) See claims 1-16.	1-18
A	KR 10-2304406 B1 (WONIK MATERIALS CO., LTD.) 23 September 2021 (2021-09-23) See claims 1 and 5.	1-18
A	US 10322940 B2 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY et al.) 18 June 2019 (2019-06-18) See claims 1-11.	1-18
A	JP 2000-007329 A (TOCHIGI PREFECTURE et al.) 11 January 2000 (2000-01-11) See claims 1-9.	1-18



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

24 September 2024

Date of mailing of the international search report

25 September 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/008175

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0011076	A	27 January 2022	US	2023-0182118	A1	15 June 2023
				WO	2022-019588	A1	27 January 2022
KR	10-2304406	B1	23 September 2021	KR	10-2021-0052938	A	11 May 2021
US	10322940	B2	18 June 2019	BR	112017011731	A2	26 December 2017
				BR	112017011731	B1	27 April 2021
				CN	107206363	A	26 September 2017
				DK	3228386	T3	06 July 2020
				EP	3228386	A1	11 October 2017
				EP	3228386	A4	01 August 2018
				EP	3228386	B1	22 April 2020
				JP	2017-088896	A1	05 October 2017
				JP	6670754	B2	25 March 2020
				US	2017-0355607	A1	14 December 2017
				WO	2016-088896	A1	09 June 2016
JP	2000-007329	A	11 January 2000	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01F 11/02(2006.01)i; B01J 23/46(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01F 11/02(2006.01); B01J 23/00(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 23/58(2006.01); C01B 3/04(2006.01); C01C 1/04(2006.01); C01G 55/00(2006.01)

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: 수산화 칼슘(calcium hydroxide), 탄산 칼슘(calcium carbonate), 루테늄(ruthenium), 촉매(catalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CASTANO, S. V. 등, "A pilot-process for calcium hydroxide production from iron slag by low-temperature precipitation", Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10권, 문서번호 107722, 페이지 1-13 초록; 페이지 2	1-18
A	KR 10-2022-0011076 A (서강대학교산학협력단) 2022.01.27 청구항 1-16	1-18
A	KR 10-2304406 B1 ((주)원익머트리얼즈) 2021.09.23 청구항 1, 5	1-18
A	US 10322940 B2 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY 등) 2019.06.18 청구항 1-11	1-18
A	JP 2000-007329 A (TOCHIGI PREFECTURE 등) 2000.01.11 청구항 1-9	1-18



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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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

2024년09월24일(24.09.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년09월25일(25.09.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0011076 A	2022/01/27	US 2023-0182118 A1	2023/06/15
		WO 2022-019588 A1	2022/01/27
KR 10-2304406 B1	2021/09/23	KR 10-2021-0052938 A	2021/05/11
US 10322940 B2	2019/06/18	BR 112017011731 A2	2017/12/26
		BR 112017011731 B1	2021/04/27
		CN 107206363 A	2017/09/26
		DK 3228386 T3	2020/07/06
		EP 3228386 A1	2017/10/11
		EP 3228386 A4	2018/08/01
		EP 3228386 B1	2020/04/22
		JP 2017-088896 A1	2017/10/05
		JP 6670754 B2	2020/03/25
		US 2017-0355607 A1	2017/12/14
		WO 2016-088896 A1	2016/06/09
JP 2000-007329 A	2000/01/11	없음	