

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 9월 25일 (25.09.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/148679 A1

- (51) 국제특허분류:
C07C 1/12 (2006.01) C10G 2/00 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/004271
- (22) 국제출원일: 2013년 5월 14일 (14.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0029168 2013년 3월 19일 (19.03.2013) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 장동 71-2, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **천동현 (CHUN, Donghyun)**; 305-755 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 136동 1008호, Daejeon (KR). **박지찬 (PARK, Jichan)**; 305-343 대전시 유성구 장동 71-2번지 한국에너지기술연구원 기숙사 314호, Daejeon (KR). **정현 (JUNG, Heon)**; 305-340 대전시 유성구 도룡동 현대아파트 103동 202호, Daejeon (KR). **이호태 (LEE, Hotae)**; 305-734 대전시 유성구 덕명동 운암네오미아아파트 105동 1001호, Daejeon (KR). **양정일 (YANG, Jungil)**; 305-707 대전시 유성구 신성동 삼성

한울아파트 105동 1206호, Daejeon (KR). **홍성준 (HONG, Sungjun)**; 305-762 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 410동 107호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **박종한 (PARK, Chonghan)**; 152-740 서울시 구로구 디지털로 26길 5, 319 (구로동, 에이스하이엔드타워), Seoul (KR).

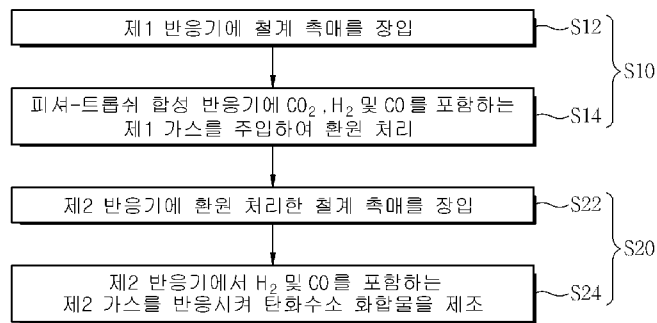
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HYDROCARBON COMPOUND USING FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS REACTION AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물 및 그 제조방법



S12 ... Charge iron-based catalyst into first reactor

S14 ... Perform reduction by introducing first gas containing CO₂, H₂, and CO into Fischer-Tropsch synthesis reactor

S22 ... Charge reduced iron-based catalyst into second reactor

S24 ... Prepare hydrocarbon compound by reacting second gas containing H₂ and CO in second reactor

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a hydrocarbon compound using the Fischer-Tropsch synthesis reaction and a hydrocarbon compound prepared by the preparation method, the method for preparing a hydrocarbon compound using the Fischer-Tropsch synthesis reaction according to the present invention comprising: a reduction step for performing reduction by introducing a first gas containing CO₂, H₂, and CO into a first reactor having an iron-based catalyst charged therein; and a preparation step for preparing the hydrocarbon compound by reacting a second gas containing H₂ and CO in a second reactor having, charged therein, the iron-based catalyst reduced in the reduction step. Accordingly, the present invention can increase the productivity of hydrocarbons having at least five carbon atoms by improving the reducibility of the iron-based catalyst and can decrease the selectivity of CO₂ and the selectivity of CH₄ and C₂-C₄ hydrocarbons.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2014/148679 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법 및 그 제조방법으로 제조된 탄화수소 화합물에 관한 것으로서, 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법은, 철계 촉매가 장입된 제 1 반응기에 CO_2 , H_2 및 CO 를 포함하는 제 1 가스를 주입하여 환원처리 하는 환원단계 및 환원단계에서 환원처리한 철계 촉매가 장입된 제 2 반응기에서 H_2 및 CO 를 포함하는 제 2 가스를 반응시켜 탄화수소 화합물을 제조하는 제조단계를 포함한다. 이를 통해 철계 촉매의 환원성을 향상시켜 탄소 수가 5 이상인 탄화수소의 생산성은 높이고, CO_2 의 선택도(selectivity) 및 CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ 탄화수소의 선택도를 낮출 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 탄화수소 화합물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 산업화 이후로 석유에 대한 수요는 꾸준히 증가하고 있는 반면, 석유의 매장량은 제한되어 있기 때문에, 석유의 공급이 수요를 따라가지 못하는 시점(피크오일, peak oil)이 필연적으로 도래하게 되며, 많은 학자들이 이러한 피크오일이 이미 도래했거나 조만간 도래할 것으로 예측하고 있다. 따라서 피크오일이 도래한 이후 발생할 경제/사회적 위기 및 충격을 최소화하기 위해, 원유 의존도를 줄이는 기술의 개발과 더불어 원유의 부족한 부분을 원유 이외의 원료에서 제조하여 보충하기 위한 합성석유 제조기술의 개발에 대한 관심이 커지고 있다.
- [3] 대표적인 합성석유 제조기술 중의 하나인 석탄간접액화(indirect coal liquefaction)는 석탄가스화 및 정제를 통해 얻어진 합성가스(H_2+CO)를 피셔-트롭쉬 합성반응을 통해 액상합성석유로 전환하는 공정으로, 석탄의 청정활용이라는 측면과 고부가가치산물을 얻을 수 있다는 측면에서 매우 유망한 기술이다. 특히 석탄은 매장량이 풍부하고, 전세계적으로 고루 분포해 있을 뿐만 아니라, 가격이 싸다는 장점을 지니고 있다.
- [4] 피셔-트롭쉬 합성반응은 1923년 독일의 화학자 피셔(Fischer)와 트롭쉬(Tropsch)가 석탄의 가스화에 의해 합성가스로부터 합성연료를 제조하는 기술을 개발한데서 처음 시작되었다. 피셔-트롭쉬 합성반응은 촉매를 사용하여 합성가스를 탄화수소로 전환하는 반응인데, 여기서 사용되는 촉매는 활성도가 높은 촉매일수록 일반적인 생산성의 지표인 탄소 수가 5 이상인 탄화수소의 생산성을 높이고, 전체적인 탄소 효율을 높일 수 있다.
- [5] 피셔-트롭쉬 합성반응에 활성을 보이는 물질로는 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru) 등의 VIII그룹 금속물질이 보고되고 있다. 그 중에서 철(Fe)계 촉매는 낮은 제조단가, 우수한 성능, 수성-가스전환반응(WGS, Water-Gas Shift)에도 활성을 보인다는 점 때문에 석탄간접액화와 연계된 피셔-트롭쉬 합성반응에 특히 장점을 보인다.
- [6] 피셔-트롭쉬 합성반응용 촉매는 일반적으로 제조된(as-prepared) 상태에서는 피셔-트롭쉬 합성반응에 활성이 없다. 따라서 반응을 수행하기 전에 적절한 조건에서 환원(활성화)처리를 수행하여 촉매를 활성을 띄는 형태로 바꿔 주어야 한다.

- [7] 철계 촉매는 철계 탄화물(iron-carbide)이 주요 활성종으로 알려져 있으며, 환원처리 및 반응 중에 다양한 금속/탄화물/산화물 구조가 복잡하게 형성이 되므로, 단순히 금속상이 활성종으로 쓰이는 Co, Ni, Ru계 촉매와 비교할 경우 그 성능이 환원조건에 크게 의존한다.
- [8] 현재까지 보고되고 있는 철계 촉매의 환원조건을 살펴보면, 합성가스 종류(H_2 , CO , $H_2 + CO$), 압력, 온도, 가스유량을 조절하여 철(Fe)계 촉매의 성능을 높이려는 연구들이 수행되어 왔다.
- [9] 하지만, 기존 철계 촉매의 환원조건으로는 탄소 수가 5 이상인 탄화수소의 생산성을 높이고, CO_2 선택도(selectivity) 및 CH_4 , C_2 - C_4 탄화수소의 선택도를 낮추는데 한계가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 따라서 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 철계 촉매의 환원 상태를 최적화하여 탄소 수가 5 이상인 탄화수소의 생산성을 높이고, CO_2 의 선택도(selectivity) 및 CH_4 , C_2 - C_4 탄화수소의 선택도를 낮추는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 철계 촉매가 장입된 제1반응기에 CO_2 , H_2 및 CO 를 포함하는 제1가스를 주입하여 환원처리 하는 환원단계와 상기 환원단계에서 환원처리한 철계 촉매가 장입된 제2반응기에서 H_2 및 CO 를 포함하는 제2가스를 반응시켜 탄화수소 화합물을 제조하는 제조단계를 포함하는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [12] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 철계 촉매는 $Fe : Cu : K : SiO_2 : Na = 100 : 1 \sim 10 : 1 \sim 20 : 10 \sim 50 : 1 \sim 20$ 중량비로 조성될 수 있다.
- [13] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제1가스의 유속은 $0.2 \sim 1.0 NL_{(H_2+CO)}/g_{(cat)}-h$, 상기 제2가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 NL_{(H_2+CO)}/g_{(cat)}-h$ 일 수 있다.
- [14] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 철계 촉매는 $Fe : Cu : K : SiO_2 = 100 : 1 \sim 10 : 1 \sim 20 : 10 \sim 50$ 중량비로 조성될 수 있다.
- [15] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제1가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 NL_{(H_2+CO)}/g_{(cat)}-h$, 상기 제2가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 NL_{(H_2+CO)}/g_{(cat)}-h$ 일 수 있다.
- [16] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 환원단계는 200 ~ 400, 상압, 10h ~ 30h 하에서 수행할 수 있다.

- [17] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제조단계는 200 ~ 400, 1.0 ~ 4.0MPa 하에서 수행할 수 있다.
- [18] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제1가스는 $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{CO} = 1:1:1$ 부피비로 포함할 수 있다.
- [19] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제1가스는 $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{CO} = 2:1:1$ 부피비로 포함할 수 있다.
- [20] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제2가스는 $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ 부피비로 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제2가스는 N_2 , CO_2 및 CH_4 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제조단계에서 상기 탄화수소 화합물은 탄소 수가 5이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물인 것을 특징으로 한다.
- [23] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제조단계에서 상기 탄화수소 화합물은 탄소 수가 19이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물인 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제조단계에서 상기 탄화수소 화합물은 CO_2 의 선택도 및 CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ 탄화수소의 선택도가 낮은 탄화수소 화합물일 수 있다.
- [25] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법으로 제조되는 탄소 수가 5이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물을 제공한다.
- [26] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법으로 제조되는 탄소 수가 19이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물을 제공한다.
- [27] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제1반응기와 상기 제2반응기는 동일한 in-situ 방식인 것을 특징으로 한다.
- [28] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제1반응기와 상기 제2반응기는 관으로 연결되어 있어, 상기 제1반응기에서 환원처리된 철계 촉매를 온라인(online)으로 상기 제2반응기에 공급하는 것을 특징으로 한다.
- [29] 본 발명의 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 제1반응기와 상기 제2반응기가 분리되어 있어, 상기 제1반응기에서 환원처리된 철계 촉매를 회수하여 ex-situ 방식으로 상기 제2반응기에 공급하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [30] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물 및 그 제조방법에 따르면, 철(Fe)계 촉매가 장입된 피셔-트롭쉬 합성 반응기에 CO_2 , H_2 및 CO를 포함하는 가스를 주입하여 철계 촉매를 환원(활성화)시킴으로써, 탄소수가 5 이상인 탄화수소의 생산성을 높이고, CO_2 의 선택도(selectivity) 및 CH_4 , C_2 - C_4 탄화수소의 선택도를 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [32] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.
- [33] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [34] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법을 단계별로 더욱 상세히 설명한다.
- [35] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.
- [36] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물 제조방법은 철계 촉매가 장입된 제1반응기에 CO_2 를 포함하고, H_2 및 CO를 포함하는 제1가스를 주입하여 환원처리 하는 환원단계(S10) 및 환원단계(S10)에서 환원처리한 철계 촉매가 장입된 제2반응기에서 H_2 및 CO를 포함하는 제2가스를 반응시켜 탄화수소 화합물을 제조하는 제조단계(S20)를 포함한다.
- [37] 여기서, 환원단계(S10)는 제1반응기에 철계 촉매를 장입하는 과정(S12) 및 제1반응기에 CO_2 , H_2 및 CO를 포함하는 제1가스를 주입하여 환원 처리하는 과정(S14)을 포함한다.
- [38] 또한 제조단계(S20)는 제2반응기에 환원처리한 철계 촉매를 장입하는 과정(S22) 및 제2반응기에서 H_2 및 CO를 포함하는 제2가스를 반응시켜 탄화수소 화합물을 제조하는 과정(S24)을 포함한다.
- [39] 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법은 다음과 같은

방식으로 제조될 수 있다.

- [40] 첫번째는 제1반응기와 제2반응기가 동일한 in-situ 방식 일 수 있다.
- [41] 두번째는 제1반응기와 제2반응기는 관으로 연결되어 있어, 제1반응기에서 환원처리된 촉매를 온라인(online)으로 제2반응기에 공급할 수 있다.
- [42] 마지막으로는 제1반응기와 제2반응기가 분리되어 있어, 제1반응기에서 환원처리된 철계 촉매를 회수하여 ex-situ 방식으로 제2반응기에 공급할 수 있다.
- [43] 철계 촉매는 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K) 및 실리카 산화물(SiO_2) 포함하고 있다. 철계 촉매는 $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{K} : \text{SiO}_2 = 100 : 1 \sim 10 : 1 \sim 20 : 10 \sim 50$ 의 중량비를 가질 수 있다. 구리는 철 100 중량에 대하여 1 ~ 10 중량비 범위로 함유하여 조촉매성분으로 사용할 수 있다. 구리 금속의 함유량이 1 중량비 미만이면 메탄 생성량이 많아지는 문제가 발생하고, 10 중량비를 초과하는 경우에는 반응 활성이 떨어지는 문제가 발생하므로 이 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 칼륨 금속은 메탄 생성을 억제시키는 역할을 하며, 질산칼륨, 탄산칼륨 등의 칼륨 함유 화합물을 전구체로 사용 할 수 있다. 칼륨의 함유량이 철 100 중량부에 대하여 1 중량부 미만이면 메탄 생성의 억제 효과를 보기 힘들 수 있고, 20 중량부를 초과하면 촉매의 안정성이 떨어질 수 있으므로 이 범위 내로 함유하고 있는 것이 바람직하다. 실리카 산화물은 지지체 또는 촉매 분산체로 사용하는데 철 100 중량부에 대하여, 10 ~ 50 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 이 때, 실리카 산화물의 사용량이 10 중량부 미만이면 그 사용량이 너무 적어서, 지지체로서의 역할을 수행할 수 없는 문제가 있고, 50 중량부를 초과하면 그 사용 증대에 의한 효과 증대가 없으므로 비경제적이므로 이 범위 내로 사용하는 것이 바람직하다.
- [44] 피셔-트로프쉬 합성 반응기에 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K) 및 실리카 산화물(SiO_2) 포함하는 철계 촉매를 장입한 피셔-트로프쉬 합성반응에서 제1가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 바람직하기로는 $2.5 \sim 3.5 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$ 이다. 제2가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 바람직하기로는 $2.5 \sim 3.5 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$ 의 유속으로 공급하는 것이 바람직하다. 환원단계(S10)는 200 ~ 400, 바람직하기로는 250 ~ 350, 상압 및 10h ~ 30h, 바람직하기로는 15h ~ 25h 하에서 수행한다. 제조단계(S20)는 200 ~ 400, 바람직하기로는 250 ~ 350, 1.0 ~ 4.0 MPa, 바람직하기로는 1.5 ~ 3.0 MPa 하에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [45] 철계 촉매는 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K) 및 실리카 산화물(SiO_2) 포함하고 있으며, 나트륨(Na)을 더 포함할 수 있다. 철계 촉매는 $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{K} : \text{SiO}_2 : \text{Na} = 100 : 1 \sim 10 : 1 \sim 20 : 10 \sim 50 : 1 \sim 20$ 의 중량비를 갖는 것이 바람직하다. 나트륨 금속은 메탄 생성을 억제시키는 역할을 한다. 나트륨의 함유량이 철 100 중량부에 대하여 1 중량부 미만이면 메탄 생성의 억제 효과를 보기 힘들 수 있고, 20 중량부를 초과하면, 촉매의 안정성이 떨어질 수 있으므로 범위 내로 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [46] 피셔-트로프쉬 합성 반응기에 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K), 실리카 산화물(SiO_2) 및

나트륨(Na)을 포함하는 철계 촉매를 장입한 피셔-트롭쉬 합성반응에서 제1가스의 유속은 $0.2 \sim 1.0 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 바람직하기로는 $0.4 \sim 0.8 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$ 이다. 제2가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 바람직하기로는 $2.5 \sim 3.5 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$ 의 유속으로 공급하는 것이 바람직하다. 환원단계(S10)는 $200 \sim 400^\circ\text{C}$, 바람직하기로는 $250 \sim 350^\circ\text{C}$, 상압 및 $10\text{h} \sim 30\text{h}$, 바람직하기로는 $15\text{h} \sim 25\text{h}$ 하에서 수행한다. 제조단계(S20)는 $200 \sim 400$, 바람직하기로는 $250 \sim 350$, $1.0 \sim 4.0 \text{ MPa}$, 바람직하기로는 $1.5 \sim 3.0 \text{ MPa}$ 하에서 수행하는 것이 바람직하다.

- [47] CO_2, H_2 및 CO 를 포함하는 제1가스의 조성은 $\text{CO}_2 : \text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1 : 1$ 부피비로 포함할 수 있다.
- [48] CO_2, H_2 및 CO 를 포함하는 제1가스의 조성은 $\text{CO}_2 : \text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1 : 1$ 부피비로 포함할 수 있다.
- [49] H_2 및 CO 를 포함하는 제2가스의 조성은 $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ 부피비로 포함할 수 있다.
- [50] H_2 및 CO 를 포함하는 제2가스의 조성은 N_2, CO_2 및 CH_4 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [51] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법은 탄소수가 5 이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물을 제조할 수 있어 탄소수가 5 이상인 탄화수소의 생산성을 높이고, CO_2 의 선택도(selectivity) 및 $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{-C}_4$ 탄화수소의 선택도를 낮출 수 있다.
- [52] 또한, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법은 탄소수가 19 이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물을 제조할 수 있어 탄소수가 19 이상인 탄화수소의 생산성을 높이고, CO_2 의 선택도(selectivity) 및 $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{-C}_4$ 탄화수소의 선택도를 낮출 수 있다.
- [53] 이하, 본 발명에 따른 실시예를 비교예와 비교하여, 본 발명의 경우 탄소수가 5 이상인 탄화수소의 선택도는 높아지고, CO_2 의 선택도(selectivity) 및 $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{-C}_4$ 탄화수소의 선택도는 낮아지는 것을 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위해서 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [54] 실시예 : 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조
- [55] 비교예 1
- [56] 피셔-트롭쉬 합성 반응기에 H_2 및 CO 를 1 : 1 부피비로 포함하는 제1가스를 주입한 후, 철계 촉매를 장입하여 환원 처리하는 환원 단계를 수행한다. 철계 촉매는 조성비가 중량부로 $\text{Fe}/\text{Cu}/\text{K}/\text{SiO}_2 = 100/5.26/4.76/18.2$ 의 중량비를 갖고, 제1가스의 유속은 $2.8 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$ 의 유속으로 공급된다. 280°C , 상압, 20h 하에서 환원 단계를 수행한다.
- [57] 환원단계에서 환원처리한 피셔-트롭쉬 합성 반응기에 H_2 및 CO 를 1 : 1 부피비로 포함하는 제2가스를 주입하여 탄화수소 화합물을 제조하는 제조단계를 수행한다. 제2가스의 유속은 $2.8 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$ 의 유속으로

공급되고, 275°C, 1.5MPa하에서 수행하여 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물을 제조하였다.

[58] 실시예 1

[59] 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 사용되는 제1가스는 조성이 CO₂, H₂ 및 CO를 1 : 1 : 1 부피비로 포함하는 제1가스로 수행한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물을 제조하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[60] 실시예 2

[61] 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 사용되는 제1가스는 조성이 CO₂, H₂ 및 CO를 2 : 1 : 1 부피비로 포함하는 제1가스로 수행한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물을 제조하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[62] 표 1

[Table 1]

환원가스종류 Time Interval (h)	비교예 1	실시예 1	실시예 2
	H ₂ +CO (H ₂ /CO=1/1)	H ₂ +CO+CO ₂ (H ₂ /CO/CO ₂ =1/1/1)	H ₂ +CO+CO ₂ (H ₂ /CO/CO ₂ =1/1/2)
Time Interval (h)	66-114	66-114	66-114
CO Conversion (%)	86.7	77.3	65.8
CO ₂ Selectivity (C-mol%)	43.7	42.3	39.9
Hydrocarbon Distribution (wt%)			
CH ₄	10.6	7.30	5.77
C ₂ -C ₄	26.9	20.4	14.8
C ₅ -C ₁₁	29.5	35.6	16.2
C ₁₂ -C ₁₈	13.7	17.4	16.3
C ₁₉ +	19.4	29.3	47.0
C ₅ + productivity (g/g _(cat) -h)	0.258	0.276	0.270
C ₁₉ + productivity (g/g _(cat) -h)	0.0797	0.112	0.160

[63] 실시예 1 및 실시예 2의 경우, 비교예 1에 비해 CO₂ 선택도(selectivity) 및 CH₄, C₂-C₄ 탄화수소의 선택도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 반면에, C₅+ 탄화수소의 선택도는 높아지며, 특히 C₁₉+ 탄화수소의 선택도는 현저히 높아지는 것을 알 수 있다.

[64] 또한, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행한 실시예 1 및 실시예 2의 경우, CO 전환율(conversion)이 다소 감소하는 점은 있지만 CO 전환율(conversion)이 다소 감소하는 점보다 C₅+ 및 C₁₉+ 탄화수소의 선택도가 높아지는 점이 더 크게 작용하여, 전체적으로 촉매 단위 g당 C₅+ 탄화수소의 생산성은 높아지며, 특히 C₁₉+ 탄화수소의 생산성은 현저히 높아지는 것을 알 수 있다.

[65] 비교예 2

[66] 피셔-트롭쉬 합성 반응기에 H_2 및 CO 를 1 : 1 부피비로 포함하는 제1가스를 주입한 후, 철계 촉매를 장입하여 환원 처리하는 환원 단계를 수행한다. 철계 촉매는 조성비가 중량부로 $Fe/Cu/K/SiO_2/Na = 100/5.96/4.53/33.2/2.01$ 의 중량비를 갖고, 제1가스의 유속은 $0.6NL_{(H_2+CO)}/g_{(cat)}-h$ 의 유속으로 공급된다. $280^\circ C$, 상압, 20h하에서 환원 단계를 수행한다.

[67] 환원단계에서 환원처리한 피셔-트롭쉬 합성 반응기에 H_2 및 CO 를 1 : 1 부피비로 포함하는 제2가스를 주입하여 탄화수소 화합물을 제조하는 제조단계를 수행한다. 제2가스의 유속은 $3.0NL_{(H_2+CO)}/g_{(cat)}-h$ 의 유속으로 공급되고, $275^\circ C$, $1.5MPa$ 하에서 수행하여 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물을 제조하였다.

[68] 실시예 3

[69] 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법에 사용되는 제1가스는 조성이 CO_2 , H_2 및 CO 를 1 : 1 : 1 부피비로 포함하는 제1가스로 수행한 것을 제외하고는, 비교예 2과 동일한 방법으로 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물을 제조하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[70] 표 2

[Table 2]

환원가스종류 Time Interval (h)	비교예2	실시예 3
	H_2+CO ($H_2/CO=1/1$)	$H_2+CO+CO_2$ ($H_2/CO/CO_2=1/1/1$)
	12-54	12-54
CO Conversion (%)	56.8	53.2
CO_2 Selectivity (C-mol%)	41.9	36.5
Hydrocarbon Distribution (C-mol%)		
CH_4	4.97	2.96
C_2-C_4	19.2	12.2
C_{5+}	75.9	84.9
C_{5+} productivity ($g/g_{(cat)}-h$)	0.246	0.285

[71] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행한 실시예 3의 경우, 비교예 2에 비해 CO_2 선택도(selectivity) 및 CH_4 , C_2-C_4 탄화수소의 선택도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 반면에, C_{5+} 탄화수소의 선택도는 높아지는 것을 알 수 있다.

[72] 또한, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행한 실시예 3의 경우, CO 전환율(conversion)이 다소 감소하는 점은 있지만 CO 전환율(conversion)이 다소

감소하는 점보다 C_{5+} 탄화수소의 선택도가 높아지는 점이 더 크게 작용하여, 전체적으로 촉매 단위 g당 C_{5+} 탄화수소의 생산성은 높아지는 것을 알 수 있다.

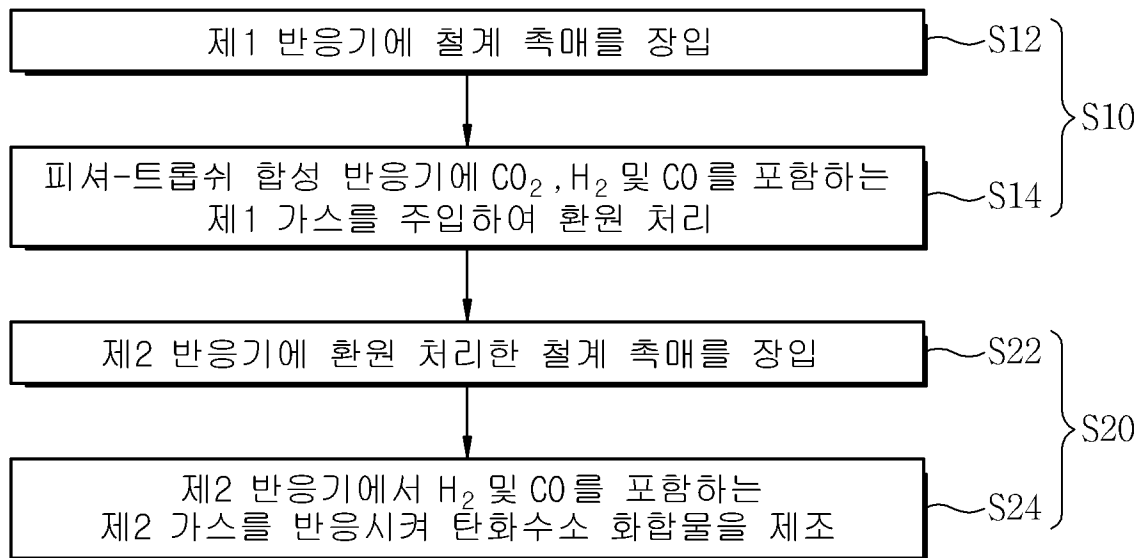
- [73] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 실시예 및 비교예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예 및 비교예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 철계 촉매가 장입된 제1반응기에 CO_2 , H_2 및 CO 를 포함하는 제1가스를 주입하여 환원처리 하는 환원단계; 및 상기 환원단계에서 환원처리한 철계 촉매가 장입된 제2반응기에서 H_2 및 CO 를 포함하는 제2가스를 반응시켜 탄화수소 화합물을 제조하는 제조단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 철계 촉매는 $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{K} : \text{SiO}_2 : \text{Na} = 100 : 1 \sim 10 : 1 \sim 20 : 10 \sim 50 : 1 \sim 20$ 중량비로 조성되는 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 제1가스의 유속은 $0.2 \sim 1.0 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 상기 제2가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$ 인 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 철계 촉매는 $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{K} : \text{SiO}_2 = 100 : 1 \sim 10 : 1 \sim 20 : 10 \sim 50$ 중량비로 조성되는 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 제1가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 상기 제2가스의 유속은 $2.0 \sim 4.0 \text{NL}_{(\text{H}_2+\text{CO})}/\text{g}_{(\text{cat})}\text{-h}$ 인 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 6] 제3항 또는 제5항에 있어서, 상기 환원단계는 $200 \sim 400^\circ\text{C}$, 상압, $10\text{h} \sim 30\text{h}$ 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 제조단계는 $200 \sim 400^\circ\text{C}$, $1.0 \sim 4.0 \text{MPa}$ 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제1가스는 $\text{CO}_2 : \text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1 : 1$ 부피비로 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 제1가스는 $\text{CO}_2 : \text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1 : 1$ 부피비로 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 제2가스는 $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ 부피비로 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.

- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 제2가스는 N_2 , CO_2 및 CH_4 중 적어도 하나를 더 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 제조단계에서 상기 탄화수소 화합물은 탄소 수가 5이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 제조단계에서 상기 탄화수소 화합물은 탄소 수가 19이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 제조단계에서 상기 탄화수소 화합물은 CO_2 의 선택도 및 CH_4 , C_2 - C_4 탄화수소의 선택도가 낮은 탄화수소 화합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항의 제조 방법으로 제조되는 탄소 수가 5이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물.
- [청구항 16] 제1항의 제조 방법으로 제조되는 탄소 수가 19이상인 탄화수소의 선택도가 높은 탄화수소 화합물.
- [청구항 17] 제1항에 있어서, 상기 제1반응기와 상기 제2반응기는 동일한 in-situ 방식인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 18] 제1항에 있어서, 상기 제1반응기와 상기 제2반응기는 관으로 연결되어 있어, 상기 제1반응기에서 환원처리된 철계 촉매를 온라인(online)으로 상기 제2반응기에 공급하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.
- [청구항 19] 제1항에 있어서, 상기 제1반응기와 상기 제2반응기가 분리되어 있어, 상기 제1반응기에서 환원처리된 철계 촉매를 회수하여 ex-situ 방식으로 상기 제2반응기에 공급하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 탄화수소 화합물의 제조방법.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/004271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/12(2006.01)i, B01J 23/74(2006.01)i, C10G 2/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 1/12; B01J 23/78; C07C 7/00; B01J 29/40; C07C 27/06; B01J 37/03; C07C 1/04; B01J 23/745; C10G 2/00

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: hydrocarbon, CO₂, H₂, CO, fisher-tropsch synthesis, syn-gas, iron-catalyst, volume ratio, flux, first gas, second gas, reduction treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0008591 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 27 January 2011	1,4-14,17-19
A	See abstract, claims 3-7 and paragraphs [0007]-[0034]	2,3,15,16
Y	KR 10-2011-0026709 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 16 March 2011	1,4-14,17-19
A	See claims 5-11 and example 1	2,3,15,16
X	JP 2008-006406 A (ELECTRIC POWER DEV CO., LTD. et al.) 17 January 2008	15,16
Y	See paragraphs [0002], [0029], [0047] and claim 6	1,4-14,17-19
A		2,3
Y	US 2005-0182145 A1 (MOHEDAS, Sergio R. et al.) 18 August 2005	18
A	See paragraph [0008]	1-17,19
Y	US 04544671 A (SOLED, Stuart L. et al.) 01 October 1985	19
A	See claims 1-11	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

"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

26 DECEMBER 2013 (26.12.2013)

Date of mailing of the international search report

27 DECEMBER 2013 (27.12.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2013/004271

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0008591 A	27/01/2011	NONE	
KR 10-2011-0026709 A	16/03/2011	WO 2011-031017 A2 WO 2011-031017 A3	17/03/2011 30/06/2011
JP 2008-006406 A	17/01/2008	JP 4747339 B2	17/08/2011
US 2005-0182145 A1	18/08/2005	WO 2005-082821 A1	09/09/2005
US 04544671 A	01/10/1985	US 04584323 A	22/04/1986

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 1/12(2006.01)i, B01J 23/74(2006.01)i, C10G 2/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 1/12; B01J 23/78; C07C 7/00; B01J 29/40; C07C 27/06; B01J 37/03; C07C 1/04; B01J 23/745; C10G 2/00

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: 탄화수소, CO₂, H₂, CO, 피셔-트롭쉬 반응, 합성가스, 철계 촉매, 부피비, 유속, 제1가스, 제2가스, 환원처리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y A	KR 10-2011-0008591 A (한국화학연구원 외 1) 2011.01.27 요약, 청구항 제3-7항 및 단락 [0007]-[0034] 참조	1,4-14,17-19 2,3,15,16
Y A	KR 10-2011-0026709 A (한국화학연구원) 2011.03.16 청구항 제5-11항 및 실시예 1 참조	1,4-14,17-19 2,3,15,16
X Y A	JP 2008-006406 A (ELECTRIC POWER DEV CO., LTD. 외 1) 2008.01.17 단락 [0002], [0029], [0047] 및 청구항 제6항 참조	15,16 1,4-14,17-19 2,3
Y A	US 2005-0182145 A1 (MOHEDAS, SERGIO R. 외 3명) 2005.08.18 단락 [0008] 참조	18 1-17,19
Y A	US 04544671 A (SOLED, STUART L. 외 1명) 1985.10.01 청구항 제1-11항 참조	19 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 12월 26일 (26.12.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 12월 27일 (27.12.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

정다원

전화번호 +82-42-481-8491



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0008591 A	2011/01/27	없음	
KR 10-2011-0026709 A	2011/03/16	WO 2011-031017 A2 WO 2011-031017 A3	2011/03/17 2011/06/30
JP 2008-006406 A	2008/01/17	JP 4747339 B2	2011/08/17
US 2005-0182145 A1	2005/08/18	WO 2005-082821 A1	2005/09/09
US 04544671 A	1985/10/01	US 04584323 A	1986/04/22