

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 12월 3일 (03.12.2015)

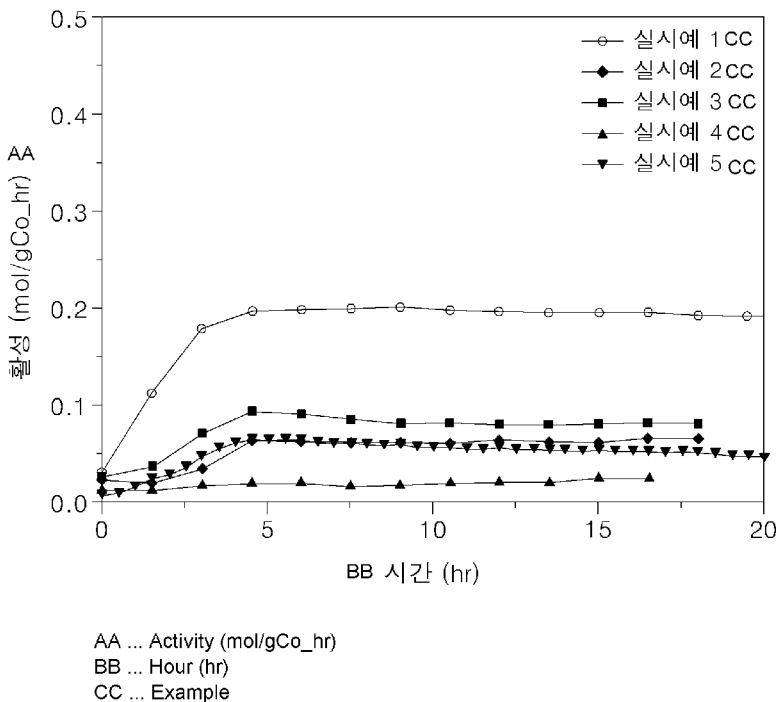


(10) 국제공개번호  
WO 2015/183061 A1

- (51) 국제특허분류:  
B01J 23/75 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)  
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005489
  - (22) 국제출원일: 2015년 6월 1일 (01.06.2015)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보:  
10-2014-0066125 2014년 5월 30일 (30.05.2014) KR
  - (71) 출원인: 한국가스공사 (KOREA GAS CORPORATION) [KR/KR]; 701-300 대구시 동구 칠단로 120, Daegu (KR).
  - (72) 발명자: 정종태 (CHUNG, Jong Tae); 406-840 인천시 연수구 인천신항대로 960, Incheon (KR). 모용기 (MO, Yong Gi); 406-840 인천시 연수구 인천신항대로 960, Incheon (KR). 한자령 (HAN, Ja-Ryoung); 406-840 인천시 연수구 인천신항대로 960, Incheon (KR).
  - (74) 대리인: 김애라 (KIM, Aera); 135-918 서울시 강남구 테헤란로 322 동관 1301 호, Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGHLY ACTIVE FISCHER-TROPSCH CATALYST

(54) 발명의 명칭 : 고효성 피셔-트롭쉬 촉매의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a catalyst for Fischer-Tropsch synthesis and provides a method for preparing a catalyst precursor for Fischer-Tropsch synthesis, comprising the steps of: a) preparing a solution of a cobalt-containing compound and a polyether compound containing two or more ether groups; b) impregnating a silica carrier with the solution; c) drying the silica carrier impregnated with the solution; and d) firing the dried silica carrier, wherein the content of cobalt comprised in the catalyst precursor is approximately 12-25 wt% based on the weight of the silica carrier.

(57) 요약서: 본 발명은 피셔-트롭쉬 합성용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, a) 코발트 함유 화합물과, 에테르기를 2 개 이상 함유하는 폴리에테르 화합물의 용액을 제조하는 단계, b) 상기 용액을 실리카 담체에 함침시키는 단계, c) 상기 용액이 함침된 실리카 담체를 건조하는 단계, 및 d) 건조 후의 실리카 담체를 소성하는 단계를 포함하며, 상기 촉매 전구체에 포함된 코발트 함량이 상기 실리카 담체의 중량을 기준으로 약 12 중량% 내지 약 25 중량%인 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법을 제공한다.

WO 2015/183061 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 고허성 피셔-트로프쉬 촉매의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 합성 기체로부터 탄화수소를 제조하는데 사용되는 피셔-트로프쉬 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 일산화탄소 및 수소(합성 기체)를 포함하는 기체 혼합물로부터 탄화수소를 제조하는 피셔-트로프쉬 (Fisher-Tropsch) 합성은 공지되어 있다.

- [3] 합성가스를 이용한 액체탄화수소의 전환기술은 천연가스의 개질 및 석탄 및 바이오매스 등의 가스화를 통하여 합성가스를 제조하는 반응으로부터 시작된다. 일반적으로, 피셔-트로프쉬 합성(FTS: Fisher-Tropsch synthesis) 반응은 합성가스로부터 탄화수소 화합물들을 생성하는 반응으로서, 철계열 및 코발트계열의 촉매상에서 다음의 주요 대표적인 반응에 의하여 진행되게 된다.

- [4]  $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$  (1)

- [5]  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (2)

- [6] 상기 반응식 (1)의 FTS 반응과 경쟁반응인 상기 반응식 (2)의 수성가스 전환 (WGS: water-gas shift) 반응은 일산화탄소와 상기 반응식 (1)로부터 생성되는 물이 반응하여 이산화탄소와 수소를 발생하게 된다. 따라서, 상기 반응식 (1)에서 생성된 물은 전체 피셔-트로프쉬 합성 반응에서 수소와 일산화탄소의 비를 변화시키게 된다.

- [7] 피셔-트로프쉬 공정에 사용되고 있는 촉매는 반응조건이나 원하는 생성물에 따라서 상이한 성분의 촉매가 사용되고 있다. 그 대표적 예로서, 촉매의 주된 활성 성분으로서 표준주기율표상의 8B족 (코발트, 루테튬, 철 또는 니켈) 중에서 선택된 1종 이상의 성분과, 부가적으로 첨가되는 증진제 또는 구조안정제 등으로 사용되는 성분으로서 표준주기율표상의 1A족, 3A족, 4A족, 5A족 등의 원소들과 1B족, 2B족, 3B족, 4B족, 5B족, 6B족, 7B족 원소들 중 적어도 하나 이상의 성분을 사용하여 피셔-트로프쉬 촉매가 제조되어 사용되는 것으로 보고되어 있다(미국 등록특허 제7,067,562호).

- [8] 피셔-트로프쉬 합성 반응에 사용되는 촉매는 주요 활성 성분에 따라서 생성물의 분포가 변화하게 되지만, 일반적으로 코발트계를 이용하는 피셔-트로프쉬 합성 반응은 반응식 (1)의 반응이 우세하고 수성가스 전환반응에 대한 활성이 적어서  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 몰비가 2.0인 경우에 ASF (Anderson-Shulz-Flory) 메커니즘에 의하여 생성되는 탄화수소(HC)의 양이 최대화 된다.

- [9] 또한, 코발트 계열의 촉매를 사용하는 경우에는 철 계열의 촉매와 비교하여 저온에서 반응이 진행되므로 액체나 왁스와 같은 파라핀계열의 탄화수소의 생성에 보다 유리한 장점이 있다. 따라서 촉매적 활성 성분으로서 코발트를

- 함유하는 촉매에 특별한 관심이 주어져 왔다.
- [10] 또한 피셔트롭쉬 촉매 제조시 유기 첨가제를 첨가하여 촉매활성을 증가시키는 방법에 대한 다양한 연구 결과가 알려져 있다.
- [11] 미국특허 제7,585,808호는 촉매활성 금속으로 루테늄을 사용하고 트리에탄올아민으로 처리하여 제조한 피셔트롭쉬 반응용 촉매를 개시한다.
- [12] 미국특허 제5,928,983호는 산화성 알코올, 산화성 알데하이드 또는 산화성 케톤, 그 중에서도 특히 글리옥살을 첨가하여 제조된 코발트계 피셔트롭쉬 촉매를 개시한다.
- [13] 미국특허 제5,968,991호는 내화성 무기 담체에 코발트,  $\text{HOOC}-(\text{CRR}')_n-\text{COOH}$ 로 표시되는 다관능성 카르복시산(multifunctional carboxylic acid), 레늄을 포함하는 용액을 함침시키고 건조하여 촉매를 활성화시키는 공정을 개시하고 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [14] 본 발명은 종래의 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매로서 일반적으로 보고되고 있는 코발트 계열의 촉매와 비교하여 높은 촉매 활성 및 안정성을 확보함과 동시에 고비점의 탄화수소 및 경질 탄화수소로의 선택성을 향상시킨 새로운 코발트 계열의 촉매를 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

- [15] 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- [16] a) 코발트 함유 화합물, 및 에테르기를 2개 이상 함유하는 폴리에테르 화합물의 용액을 제조하는 단계,
- [17] b) 상기 용액을 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 담체에 함침시키는 단계,
- [18] c) 상기 용액이 함침된 실리카 담체를 건조하는 단계, 및
- [19] d) 건조 후의 실리카 담체를 소성하여 촉매 전구체를 형성하는 단계를 포함하며,
- [20] 상기 촉매 전구체에 포함된 코발트 함량이 상기 실리카 담체의 중량을 기준으로 약 12중량% 내지 약 25중량%인 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법을 제공한다.
- [21] 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 촉매 전구체를 환원하여 활성화시키고 이를 수소와 일산화탄소를 포함하는 혼합가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화수소 합성 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [22] 본 발명에 따른 촉매는 피셔-트롭쉬 합성 반응에 사용되어 일산화탄소의 전환율 향상과 주요 부산물인 메탄으로의 선택성을 감소시켜서 고비점의 탄화수소 및 경질올레핀으로의 수율을 향상시키는 효과가 탁월하다.

### 도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 실시예 1 내지 5에 따른 촉매 전구체로부터 얻어진 촉매의 활성을

나타내는 그래프이다.

- [24] 도 2는 실시예 1, 6 및 7에 따른 촉매 전구체로부터 얻어진 촉매의 활성을 나타내는 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 본 발명에 의하면, 일산화탄소(CO) 전환율이 크고 높은 활성을 나타내는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체를 제조하는 방법이 제공된다.
- [26] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다.
- [27] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬(FT) 합성용 촉매 전구체의 제조 방법은
- [28] a) 코발트 함유 화합물, 및 에테르기를 2개 이상 함유하는 폴리에테르 화합물의 용액을 제조하는 단계,
- [29] b) 상기 용액을 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 담체에 함침시키는 단계,
- [30] c) 상기 용액이 함침된 실리카 담체를 건조하는 단계, 및
- [31] d) 건조 후의 실리카 담체를 소성하여 촉매 전구체를 형성하는 단계를 포함하며,
- [32] 상기 촉매 전구체에 포함된 코발트 함량이 상기 실리카 담체의 중량을 기준으로 약 12중량% 내지 약 25중량%인 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법을 제공한다.
- [33] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 촉매 전구체에 포함된 코발트 함량은 상기 실리카 담체의 중량을 기준으로 약 15중량% 내지 약 20중량%가 바람직하다.
- [34] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 단계 a)의 용액에 제2의 금속화합물을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [35] 상기 제2의 금속화합물이 하나 이상의 1A족, 2A족, 3A족, 4A족, 5A족, 1B족, 2B족, 3B족, 4B족, 5B족, 6B족, 7B족, 8B족 원소의 화합물이다.
- [36] 특히 바람직하게는 상기 제2의 금속화합물은 지르코늄, 철, 칼슘, 알루미늄, 아연, 니켈, 구리, 텅스텐, 보론, 크롬, 백금, 마그네슘 또는 망간의 화합물일 수 있다.
- [37] 상기 제2의 금속화합물은, 질산염, 탄산염, 유기산염, 산화물, 수산화물, 할로젠화물, 시안화물, 수산화물 염, 할로젠화물 염 및 시안화물 염으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [38] 상기 폴리에테르 화합물은 지방족, 방향족 또는 고리형 폴리에테르 화합물일 수 있다.
- [39] 상기 지방족 폴리에테르 화합물은 파라포름알데하이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리에테트라메틸렌에테르글리콜 또는 이들의 디알킬에테르 화합물일 수 있다.
- [40] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 고리형 폴리에테르 화합물은 크라운에테르인 것이 바람직하다.

- [41] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에테르 화합물은 코발트 1 몰당 0.01~2 몰의 비율로 사용되는 것이 바람직하다.
- [42] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 용액을 상기 담체에 함침시키기 전에 상기 담체를 공기 중에서 300~1000°C 또는 400~1000°C로 소성하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [43] 상기 코발트 함유 화합물, 및 상기 폴리에테르 화합물의 용액을 상기 담체에 함침하는 단계는, 습식 함침법, 건식 함침법, 감압 함침법 또는 슬러리 형태의 혼합물을 분무건조(spray drying) 또는 압출건조에 의하여 행해질 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [44] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 코발트 금속의 함량은 상기 실리카 담체의 중량을 기준으로 약 12 내지 약 25중량%의 범위를 가질 수 있으며, 이 촉매 전구체를 환원시킨 후 FT 합성용 촉매로서 사용하였다.
- [45] 본 발명에 있어서, 상기 c) 단계의 건조는, 상압, 실온~200°C, 12~50시간 또는 실온~150°C, 12~24시간의 조건으로 행해질 수 있고, 상기 d) 단계의 소성은, 150°C에서 300~500°C로 1~50 시간에 걸쳐 가열시키는 조건으로 행해질 수 있다. 소성이 불활성가스 분위기에서 행해지는 것이 바람직하다.
- [46] 본 발명은 또한 상기와 같이 제조된 촉매 전구체를 환원하여 활성화시키고, 이 활성화된 촉매를 수소와 일산화탄소를 포함하는 혼합가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화수소 합성 방법을 제공한다.
- [47] 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [48] FT 합성용 촉매 전구체의 제조 방법에 있어서 일산화탄소를 수소화할 수 있는 전이금속으로서 코발트가 사용된다.
- [49] 상기 코발트는, 코발트 질산염, 코발트 탄산염, 코발트 유기산염 등의 염, 코발트 산화물, 코발트 수산화물, 코발트 할로겐화물, 코발트 시안화물, 코발트 산화물 염, 코발트 수산화물 염, 코발트 할로겐화물 염, 및 코발트 시안화물 염으로 되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 코발트 화합물로서 이용할 수 있다. 이들 중, 특별히 코발트 질산염 또는 코발트 초산염이 바람직하다. 코발트 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 이용해도 좋다.
- [50] 또한 촉매 활성을 증대시키기 위하여, 1A족, 2A족, 3A족, 4A족, 5A족, 1B족, 2B족, 3B족, 4B족, 5B족, 6B족, 7B족, 8B족 원소로부터 선택되는 제2의 금속 화합물을 추가로 첨가할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 제2의 금속 화합물은 지르코늄, 철, 칼슘, 알루미늄, 아연, 니켈, 구리, 텅스텐, 보론, 크롬, 백금, 마그네슘 또는 망간의 화합물일 수 있다.
- [51] 이러한 제2 금속 화합물은 질산염, 탄산염, 유기산염 등의 염, 산화물, 수산화물, 할로겐화물, 시안화물, 산화물 염, 수산화물 염, 할로겐화물 염, 및 시안화물 염 등의 형태로 사용될 수 있다. 이들 중, 특별히 질산염 또는 초산염이 바람직하다. 제2 금속은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 이용해도 좋다.
- [52] 본 발명에서 사용하는 상기 폴리에테르 화합물은 지방족, 불포화 탄화수소,

- 방향족 또는 고리형 폴리에테르 화합물인 것이 바람직하다.
- [53] 상기 지방족 폴리에테르 화합물은 파라포름알데하이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 또는 이들의 디알킬에테르 화합물로부터 선택될 수 있다.
- [54] 더욱 바람직하게는 폴리에테르 화합물은 탄소수 3 ~ 15 인 것이 바람직하다.
- [55] 또한, 상기 고리형 폴리에테르 화합물은 크라운에테르인 것이 바람직하다.
- [56] 상기 코발트 화합물과 폴리에테르 화합물을 용매에 용해하고 용액(함침액)이 제조된다. 용매로서는, 물, 알코올(alcohol)류, 에테르(ether)류, 케톤(ketone)류 및 방향족류를 이용할 수 있고, 특히 물, 알코올류 또는 물과 알코올류의 혼합물이 바람직하다.
- [57] 폴리에테르 화합물을 코발트 화합물에 작용시키는데 있어서, 폴리에테르 화합물의 배합 비율은, 코발트 화합물에 포함되는 금속 원자 1 몰당 0.01~2몰, 특히 0.1몰 이상인 것이 바람직하나, 이 몰비는 폴리에테르의 분자량에 따라 그의 양을 조절할 수 있다.
- [58] 상기 코발트 화합물과 폴리에테르 화합물을 함유하는 용액 중에서는, 코발트 화합물은 이온화하여 코발트 이온이 생기고, 이 코발트 이온을 중심으로 폴리에테르 화합물이 배위하고, 착체가 형성된다고 추정된다. 또한, 착체란 2개 이상의 배위 원자를 가지는 배위자가 고리를 형성하고 중심 금속에 결합한 착체를 말한다.
- [59] 코발트 이온을 용액 중에 안정되게 용해시키기 위해, 용액의 수소이온지수(pH)는 소정의 범위 내에서 조정하는 것이 바람직하다. 적절한 pH는, 금속에 따라 결정되고, 예를 들면, Co 화합물을 사용하는 경우에는, pH 8~11의 범위 내인 것이 바람직하고, 9~10이 보다 바람직하다. 용액의 pH가 상술한 범위를 크게 이탈한다면, 그 용해가 곤란해지거나, 또는 1차적인 용해 후, 단시간에 석출할 수 있는 불안정한 용액이 될 우려가 있다.
- [60] 상기 담체는 실리카( $\text{SiO}_2$ )일 수 있고, 기타 다른 담체를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 담체의 종류, 비표면적, 공극부피, 및 평균 공극사이즈는 특별히 한정되는 것이 아니지만, 비표면적이  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 공극부피가  $0.5 \text{ mL/g}$  이상, 평균 공극사이즈  $10 \text{ nm}$  이상인 것이 일산화탄소의 수소화 반응을 행하기 위한 촉매를 제조하는데 적합하다.
- [61] 담체는 전술한 용액을 함침시키기에 앞서, 공기 또는 불활성 가스 하에서  $300\sim 1000^\circ\text{C}$  또는  $400\sim 600^\circ\text{C}$  또는  $300\sim 600^\circ\text{C}$ 로 3~20 시간, 바람직하게는 5~15시간 동안 소성하여 내부의 불순물을 제거해 두는 것이 바람직하다.
- [62] 킬레이트 착체를 함유하는 용액을 실리카에 함침시키는 방법에 있어서는, 예를 들면, 습식 함침법, 건식 함침법 및 감압 함침법 등을 채용할 수 있다. 이 때, 용액의 사용량은 다공체 고유의 수분 작은 구멍 용적량에 상당하는 체적량인 것이 바람직하다.

- [63] 또한, 본 발명의 실시 형태에 관련되는 방법에 의하여 제조되는 촉매에 있어서, 상기 실리카 담체에 담지되는 코발트 금속의 바람직한 양은, 상기 실리카 담체의 중량을 기준으로 약 12중량% 내지 약 25중량%, 바람직하게는 약 15중량% 내지 약 20중량%의 범위가 바람직하다. 담지량이 12중량% 미만인 경우에는, 후술하는 수소와 일산화탄소와의 혼합 가스의 반응시 일산화탄소의 변화율이 저하될 우려가 있다. 한편, 25중량%를 넘도록 다량으로 담지하는 경우에는 담지량 만큼 일산화탄소 전환율 향상을 기대할 수 없다.
- [64] 상기 제2 금속 화합물이 사용되는 경우, 상기 코발트 금속과 함께 제2 금속이 실리카 담체에 담지될 수 있으며, 이때 제2 금속은 상기 코발트 금속 1몰을 기준으로 0.03몰 내지 0.3몰의 비율로 사용할 수 있다.
- [65] 최종적으로 상술한 양으로 코발트 금속이 담지되도록, 함침의 공정의 횟수를 적절히 결정하는 것이 바람직하다. 1회의 함침만으로는 상술한 코발트 담지량이 되지 않는 경우는, 함침 및 건조 공정을 여러 차례 반복하여 행해도 좋다.
- [66] 용액을 함침시킨 뒤의 실리카는, 필요에 따라 원주상, 삼엽상, 사업상, 구상 등의 형상으로 성형할 수 있다.
- [67] 건조는 상압 건조법이나 감압 건조법 등에 의하여 행할 수 있다. 예를 들면, 상압 건조법의 경우, 대기압 분위기 하, 실온~200°C, 12~50 시간의 조건으로 행할 수 있다.
- [68] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면 상기 건조는 온도를 점진적으로 올리면서 일정시간 더 유지하는 방법으로 실시될 수 있다. 바람직하게는 초기 건조온도를 T1 이라고 했을 때, 제2단계 건조 온도(T2)=T1+10~50°C, 제3단계 건조 온도 T3=T2+10~50°C 로 하고, 제 2 단계 및 제 3 단계 건조 온도는 1~30 시간으로 할 수 있다. 전체적으로 상압, 실온~200°C, 12~50 시간, 바람직하게는 12~30시간의 조건으로 실시된다.
- [69] 그 뒤, 공기 또는 불활성 가스 하에서 300~500°C로 1~50 시간, 가장 바람직하게는 2~5 시간 정도의 조건으로 소성을 행할 수 있다. 상술한 방법에 의하여, 일산화탄소를 수소화할 수 있는 코발트 산화물이 담체 상에 고분산된 촉매가 제조된다. 얻어진 촉매는, 일정한 규칙에 의하여 활성화 처리를 가한 뒤, 피셔-트롭쉬 합성 반응에 이용할 수 있다.
- [70] 활성화 처리로서는, 예를 들면, 반응탑 내에 활성화 처리 전의 촉매를 충전하고, 활성화제로서 수소나 일산화탄소 또는 수소와 일산화탄소와의 합성 가스를 유통시키면서, 200~600°C까지, 또는 200~500°C 또는 300~500°C 까지 서서히 가열하고, 소정의 조작 온도로 4~12 시간 정도 유지하는 처리를 들 수 있다.
- [71] 본 발명의 실시 형태에 관련되는 방법에 의하여 제조되는 촉매의 존재 하, 수소와 일산화탄소를 포함하는 혼합 가스를 150~350°C의 온도, 0.1~5 MPa의 압력에 반응시키는 것에 의해, 가솔린 연료유 성분, 디젤 연료 성분을 포함하는 수소화 생성물이 얻어진다.
- [72] 구체적으로는, 원통상의 스테인리스제 고압 반응관 내에 상기 분말 형태의

촉매를 충전하고, 이 반응관을 예를 들면 외부에 배치한 히터로, 그 내부 온도가 150~350°C가 되도록 가열한다. 이 상태로, 수소와 일산화탄소를 포함하는 혼합 가스(0.1~5MPa)를 유통시켜 수소화 생성물을 제조한다.

[73] 이 밖에, 출입구를 가지는 고압 탱크 내에 고비등점 유기 용매에 분말상의 상기 촉매를 분산시킨 슬러리를 수용하고, 이 고압 탱크를 예를 들면 외부에 배치한 히터로 그 내부 온도가 150~350°C가 되도록 가열한 상태로 수소와 일산화탄소를 포함하는 고압 혼합 가스(0.1~20MPa)를 상기 입구로부터 상기 슬러리 내로 유통시켜 수소화 생성물을 제조하는 것도 가능하다.

[74] 본 발명의 실시 형태에 관련되는 방법에 의하여 제조되는 촉매는, 분말상(예를 들면, 평균 입경 50~150 마이크론) 또는 이 분말의 펠릿(pellet)과 같은 과립상의 형태로 사용해도 좋다.

[75] 전술의 혼합 가스의 각 성분 비율은, 수소화 생성물 중에 선택되는 목적으로 하는 성분의 종류 등에 의존하기 때문에 한 마디로 규정할 수 없지만, 통상 수소(H<sub>2</sub>):일산화탄소(CO)=1~4:1로 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 선택하는 성분이 디젤 연료유 성분인 경우에는 상기 혼합 가스로서 수소(H<sub>2</sub>):일산화탄소(CO)=2:1의 혼합비율의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[76] 상기 촉매의 존재 하에서 상기 혼합 가스를 반응시키는 반응계에 있어서, 온도 및 압력을 상기 범위에 설정하는 것에 의해, 목적으로 하는 성분으로서 C<sub>1</sub>의 메탄으로부터 C<sub>4</sub>의 부탄과, C<sub>5</sub>~C<sub>9</sub>의 가솔린 연료유 성분 및 C<sub>10</sub>~C<sub>20</sub>의 디젤 연료유 성분과, 왁스와 같은 고비등점 파라핀을 임의로 선택하는 것이 가능해진다.

[77] 상기 혼합 가스를 상기 고압 반응관에 공급하는 때의 유속은, 일산화탄소 전환율에 영향을 미친다. 일반적으로, 상기 혼합 가스의 유속을 느리게 한다면, 일산화탄소의 변화율이 높아지지만, 제조되는 수소화 생성물의 각 성분의 분포도 변화하고 목적으로 하는 성분의 수확량도 변화한다. 이 때문에, 상기 혼합 가스의 유속은 목적으로 하는 성분의 수확량을 높이는, 즉 선택성을 높인다는 관점에서, 0.1~20 MPa, 150~350°C에서 적절히 조절하는 것이 바람직하다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[78] 이하, 구체적인 예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 예시일 뿐이므로 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[79] <제조예: 실리카 담체의 제조>

[80] 코발트 금속을 담지하기 위한 실리카 담체로서, Evonik사의 Aerolyst 3041 (SiO<sub>2</sub>, excluded type, 0.40~0.46kg/L, 99+%)를 준비하였다. 실리카는 2°C/min의 속도로 온도를 올리며 450°C에서 10시간 동안 소성시켰고, 소성 후 이를 파쇄하여 100~300mesh의 크기로 준비하였다. BET로 측정된 결과 비표면적 약 150 m<sup>2</sup>/g, 공극부피 약 0.80 cm<sup>3</sup>/g, 평균 공극사이즈 약 20 nm 인 실리카를 준비하였다.

[81] <실시예 1>

[82] 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르와 코발트의 몰비가 1:1이 되도록, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르와  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  를 증류수에 넣어 완전히 녹인 후 상기 실리카 8.8g에 함침시켰다. 함침 후 110°C 온도로 24시간 동안 건조시켰다. 그 후 130°C로 1°C/min의 속도로 올려준 뒤 3시간 동안 유지시킨 후, 150°C로 0.5°C/min의 속도로 올려준 뒤 3시간 동안 유지시켰다. 그 후 다시 350°C로 0.5~1°C/min의 속도로 올려준 뒤 3시간 동안 유지시켜 소성시킴으로써 18중량%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  촉매 전구체를 얻었다.

[83] <실시예 2>

[84] 상기 실시예 1에서 코발트의 함량을 18중량% 대신 12중량%로 변경하고, 제2 금속으로서 지르코늄(Zr)을 상기 코발트 1몰 대비 1/16몰비로 추가로 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 촉매 전구체를 제조하였다.

[85] <실시예 3>

[86] 상기 실시예 1에서 코발트의 함량을 18중량% 대신 12중량%로 변경하고, 제2의 금속으로서 철(Fe)을 상기 코발트 1몰 대비 1/16몰비로 추가로 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 촉매 전구체를 제조하였다.

[87] <실시예 4>

[88] 상기 실시예 1에서 코발트의 함량을 18중량% 대신 12중량%로 변경하고, 제2의 금속으로서 아연(Zn)을 상기 코발트 1몰 대비 1/16몰비로 추가로 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 촉매 전구체를 제조하였다.

[89] <실시예 5>

[90] 상기 실시예 1에서 코발트의 함량을 18중량% 대신 12중량%로 변경하고, 제2의 금속으로서 칼슘(Ca)을 상기 코발트 1몰 대비 1/16몰비로 추가로 첨가한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 촉매 전구체를 제조하였다.

[91] <실시예 6>

[92] 상기 실시예 1에서 코발트의 함량을 18중량% 대신 12중량%로 변경한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 촉매 전구체를 제조하였다.

[93] <실시예 7>

[94] 상기 실시예 1에서 코발트의 함량을 18중량% 대신 24중량%로 변경한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 촉매 전구체를 제조하였다.

[95] 피셔 트롭쉬 반응 실험

[96] 실시예 1 내지 7에서 제조한 촉매 전구체 1g을 각각 3g의 촉매희석제(석영 분말)와 섞어서 고압 고정상 반응기에 수용하고, 수소 기류중 723K에서 활성화 처리를 가했다. 그 뒤, 수소와 일산화탄소를 포함하는 혼합 가스를 도입하고, 다음의 조건으로 FT 반응을 행하여 수소화 생성물을 제조했다.

[97] 반응 온도 200°C, 반응 압력 20 bar,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$  (4% 질소를 GC 내부표준물질로 포함),  $\text{SV}=4000 \text{ hr}^{-1}$  [standard cc syngas / hr · g catalyst (standard = 25 °C, 1 atm 조건에서 측정)]

- [98] 반응 개시 15 시간 후 각 촉매의 활성이 안정된 후에 인라인 (in line) GC 분석을 통하여 활성(mol/g-Co/hr)을 조사하였다. 얻어진 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- [99] 활성: 전환된 CO 몰 / g Co hr
- [100] 도 1 및 도 2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 본 발명에 따른 촉매는 우수한 활성을 나타낸다. 특히 실시예 1의 촉매가 가장 우수한 결과를 보임을 알 수 있다. 따라서 실리카 담체 대비 특정 함량의 코발트 금속을 함유하는 본 발명에 따른 촉매 전구체는 FT 합성에서 유용한 촉매로서 사용될 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] a) 코발트 함유 화합물과 에테르기를 2개 이상 함유하는 폴리에테르 화합물을 함유하는 용액을 제조하는 단계,  
b) 상기 용액을 실리카 담체에 함침시키는 단계,  
c) 상기 용액이 함침된 실리카 담체를 건조하는 단계, 및  
d) 건조 후의 실리카 담체를 소성하여 촉매 전구체를 형성하는 단계를 포함하며,  
상기 촉매 전구체에 포함된 코발트 함량이 상기 실리카 담체의 중량을 기준으로 약 12중량% 내지 약 25중량%인 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 촉매 전구체에 포함된 코발트 함량이 상기 실리카 담체의 중량을 기준으로 약 15중량% 내지 약 20중량%인 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 단계 a)의 용액에 제2의 금속화합물을 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,  
상기 제2의 금속화합물이 하나 이상의 1A족, 2A족, 3A족, 4A족, 5A족, 1B족, 2B족, 3B족, 4B족, 5B족, 6B족, 7B족, 8B족 원소의 화합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,  
상기 제2의 금속화합물은 지르코늄, 철, 칼슘, 알루미늄, 아연, 니켈, 구리, 텅스텐, 보론, 크롬, 백금, 마그네슘 또는 망간의 화합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,  
상기 제2의 금속화합물은, 질산염, 탄산염, 유기산염, 산화물, 수산화물, 할로겐화물, 시안화물, 수산화물 염, 할로겐화물 염 및 시안화물 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 7] 제3항에 있어서,  
상기 제2의 금속화합물은, 상기 코발트 금속 1몰을 기준으로 0.03몰 내지 0.3몰의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 폴리에테르 화합물은 지방족, 방향족 또는 고리형 폴리에테르 화합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,  
상기 지방족 폴리에테르 화합물은 파라포름알데하이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 또는 이들의 디알킬에테르 화합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,  
상기 고리형 폴리에테르 화합물은 크라운에테르인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 폴리에테르 화합물은 코발트 1 몰당 0.01~2 몰의 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 용액을 상기 담체에 함침 시키기 전에 상기 담체를 공기 또는 불활성 가스 중에서 300~1000°C로 소성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,  
상기 단계 b)의 용액을 상기 담체에 함침하는 단계는, 습식 함침법, 건식 함침법, 감압 함침법 또는 슬러리 형태의 혼합물을 분무건조(spray drying) 또는 압출건조에 의하여 행해지는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,  
상기 c) 단계의 건조는, 상압, 실온~200°C, 12~50 시간의 조건으로 행해지는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,  
상기 c) 단계의 건조는 3단계로 이루어지며, 초기 건조온도를 T1이라고 했을 때,  
제2단계의 건조온도 T2는  $T2=T1+10\sim 50^{\circ}\text{C}$  이고,  
제3단계의 건조온도 T3은  $T3=T2+10\sim 50^{\circ}\text{C}$  이며,  
상기 각 단계에서 건조시간은 각각 1 내지 30시간인 것을 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.
- [청구항 16] 제1항에 있어서,

상기 d) 단계의 소성은, 150°C에서 300~500°C로 1~50 시간에 걸쳐 가열시키는 조건으로 행해지는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.

[청구항 17]

제16항에 있어서,

소성이 불활성가스 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매 전구체의 제조 방법.

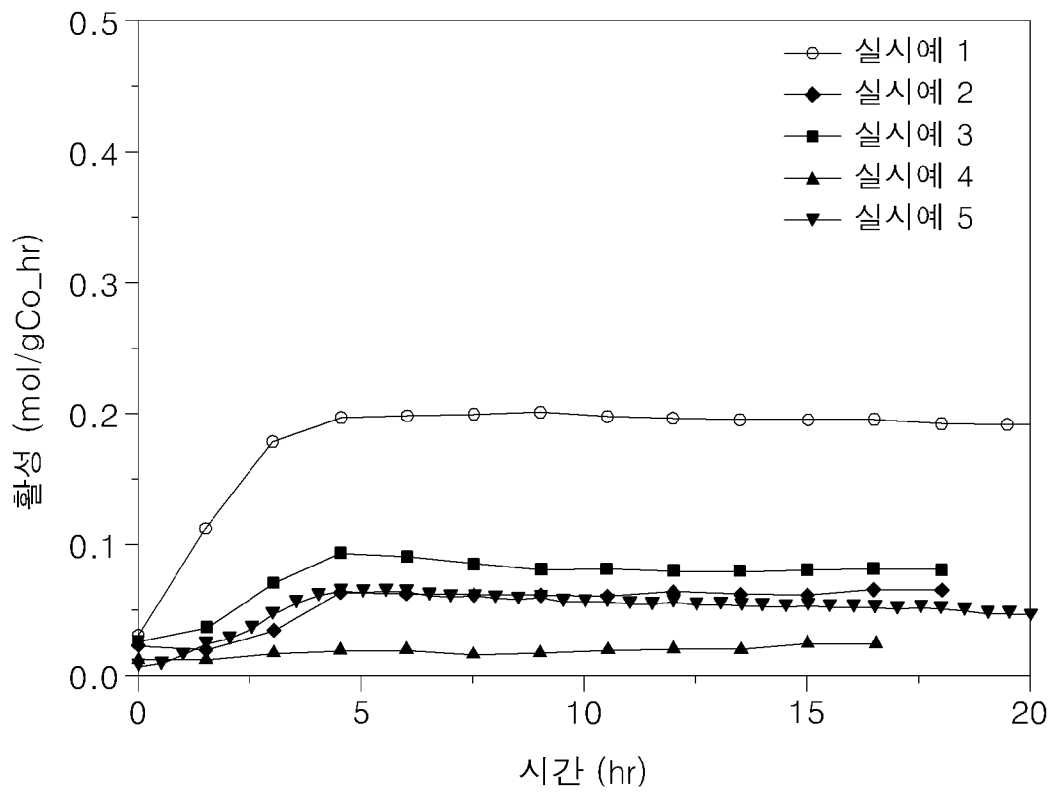
[청구항 18]

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 촉매 전구체.

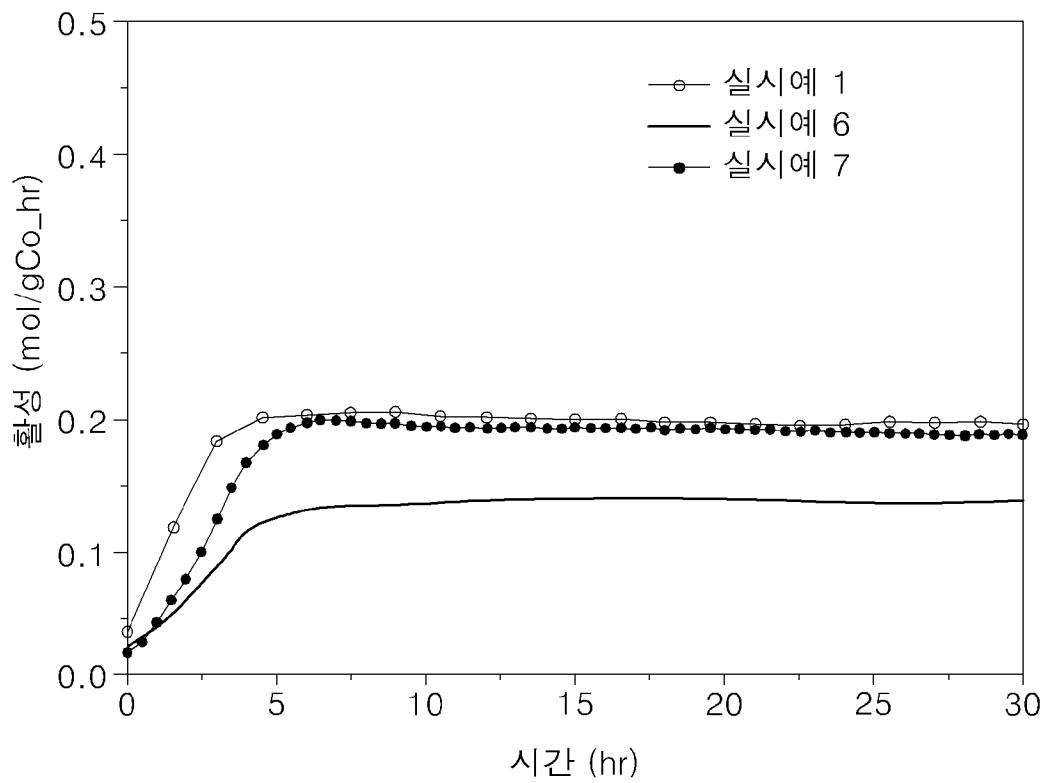
[청구항 19]

제18항의 촉매 전구체를 환원하여 활성화시키고, 이 활성화된 촉매를 수소와 일산화탄소를 포함하는 혼합가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화수소 합성 방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/005489**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***B01J 23/75(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i***

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/75; B01J 23/40; B01J 37/02; B01J 37/08; B01J 23/745; B01J 37/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: catalyst, fisher-tropsch, cobalt, ether, polyether, silica, polyethylene glycol, glycol, crown ether

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1298783 B1 (KOREA GAS CORPORATION) 26 August 2013 See claim 1, claims 7-9, claim 11, claim 19 and paragraph [0062]	1-19
A	KR 10-2003-0021168 A (SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED) 12 March 2003 See claim 1, claim 2 and claim 5	1-19
A	KR 10-1230625 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 06 February 2013 See claim 1, claim 2 and abstract	1-19
A	KR 10-2009-0113552 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 02 November 2009 See claim 1, claim 2 and claim 4	1-19



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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

09 JULY 2015 (09.07.2015)

Date of mailing of the international search report

14 JULY 2015 (14.07.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

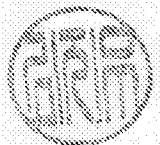
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/005489**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1298783 B1	26/08/2013	WO 2014-092278 A1	19/06/2014
KR 10-2003-0021168 A	12/03/2003	AU 2001-262578 B2	03/03/2005
		AU 2001-262579 B2	27/04/2006
		AU 2001-262580 B2	17/03/2005
		AU 2001-62578 A1	24/12/2001
		AU 2001-62579 A1	24/12/2001
		AU 2001-62580 A1	24/12/2001
		CN 1433455 A	30/07/2003
		CN 1433456 A	30/07/2003
		EP 1289654 A2	12/03/2003
		EP 1289654 B1	02/01/2004
		EP 1292392 A2	19/03/2003
		EP 1299503 A2	09/04/2003
		EP 1299503 B1	15/08/2007
		JP 04-920858 B2	18/04/2012
		JP 04-949592 B2	13/06/2012
		JP 2004-503358 A	05/02/2004
		JP 2004-503359 A	05/02/2004
		JP 2004-503360 A	05/02/2004
		KR 10-2003-0021169 A	12/03/2003
		KR 10-2003-0025245 A	28/03/2003
		US 2003-0139286 A1	24/07/2003
		US 2003-0144367 A1	31/07/2003
		US 2003-0211940 A1	13/11/2003
		US 6835690 B2	28/12/2004
		US 6897177 B2	24/05/2005
		US 7375055 B2	20/05/2008
		WO 01-96014 A2	20/12/2001
		WO 01-96014 A3	04/04/2002
		WO 01-96015 A2	20/12/2001
		WO 01-96015 A3	04/04/2002
		WO 01-96017 A2	20/12/2001
		WO 01-96017 A3	04/04/2002
KR 10-1230625 B1	06/02/2013	KR 20110123051 A	14/11/2011
KR 10-2009-0113552 A	02/11/2009	KR 10-0962181 B1	10/06/2010

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> B01J 23/75(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 23/75; B01J 23/40; B01J 37/02; B01J 37/08; B01J 23/745; B01J 37/16 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 촉매, 피셔 트롭쉬, 코발트, 에테르, 폴리에테르, 실리카, 폴리에틸렌글리콜, 글리콜, 크라운에테르		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1298783 B1 (한국가스공사) 2013.08.26 청구항1, 청구항 7-9, 청구항 11, 청구항 19 및 식별번호 [0062] 참조	1-19
A	KR 10-2003-0021168 A (사솔 테크놀러지(프로프라이어터리)리미티드) 2003.03.12 청구항 1, 청구항 2 및 청구항 5 참조	1-19
A	KR 10-1230625 B1 (한국과학기술연구원 외 5명) 2013.02.06 청구항 1, 청구항 2 및 요약 참조	1-19
A	KR 10-2009-0113552 A (한국화학연구원) 2009.11.02 청구항 1, 청구항 2 및 청구항 4 참조	1-19
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2015년 07월 09일 (09.07.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 07월 14일 (14.07.2015)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김지우 전화번호 +82-42-481-8704	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1298783 B1	2013/08/26	WO 2014-092278 A1	2014/06/19
KR 10-2003-0021168 A	2003/03/12	AU 2001-262578 B2	2005/03/03
		AU 2001-262579 B2	2006/04/27
		AU 2001-262580 B2	2005/03/17
		AU 2001-62578 A1	2001/12/24
		AU 2001-62579 A1	2001/12/24
		AU 2001-62580 A1	2001/12/24
		CN 1433455 A	2003/07/30
		CN 1433456 A	2003/07/30
		EP 1289654 A2	2003/03/12
		EP 1289654 B1	2004/01/02
		EP 1292392 A2	2003/03/19
		EP 1299503 A2	2003/04/09
		EP 1299503 B1	2007/08/15
		JP 04-920858 B2	2012/04/18
		JP 04-949592 B2	2012/06/13
		JP 2004-503358 A	2004/02/05
		JP 2004-503359 A	2004/02/05
		JP 2004-503360 A	2004/02/05
		KR 10-2003-0021169 A	2003/03/12
		KR 10-2003-0025245 A	2003/03/28
		US 2003-0139286 A1	2003/07/24
		US 2003-0144367 A1	2003/07/31
		US 2003-0211940 A1	2003/11/13
		US 6835690 B2	2004/12/28
		US 6897177 B2	2005/05/24
		US 7375055 B2	2008/05/20
		WO 01-96014 A2	2001/12/20
		WO 01-96014 A3	2002/04/04
		WO 01-96015 A2	2001/12/20
		WO 01-96015 A3	2002/04/04
		WO 01-96017 A2	2001/12/20
		WO 01-96017 A3	2002/04/04
		KR 10-1230625 B1	2013/02/06
KR 10-2009-0113552 A	2009/11/02	KR 10-0962181 B1	2010/06/10