

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 27일 (27.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/126932 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 8/04 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01) *B01D 53/68* (2006.01)
C01F 11/22 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000713
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 20일 (20.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0007241 2016년 1월 20일 (20.01.2016) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 이신근 (RYL, Shin Kun); 30104 세종시 갈매로 480, 203 동 301 호, Sejong (KR). 임한권 (LIM, Han Kwon); 10124 경기도 김포시 고촌읍 은행영사정로 51 번길 18-31, Gyeonggi-do (KR). 남성찬 (NAM, Sung Chan); 35207 대전시 서구 청사로 254, 110 동 808 호, Daejeon (KR). 한재윤 (HAN, Jae-Yun); 34185 대전시 유성구 온천북로 33 번길 21-15, 602 호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 06302 서울시 강남구 양재천로 163 6 층 한얼국제특허사무소, 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, ID, IL, IN, IR, IS, 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.

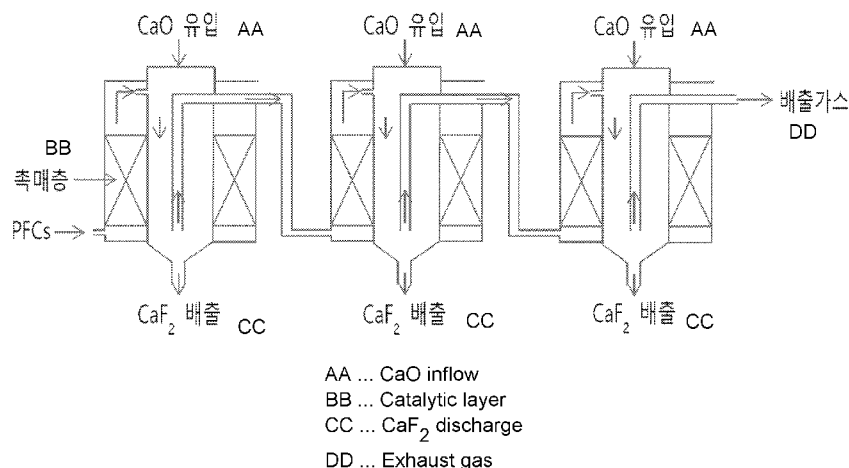
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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 제 21 조(3))

(54) Title: MULTI-STAGE CATALYTIC REACTOR COMPRISING TWO OR MORE STAGES OF REACTOR MODULES HAVING CATALYTIC REACTOR AND ABSORPTION REACTOR, AND CATALYTIC REACTION PROCESS USING SAME

(54) 발명의 명칭: 촉매 반응기 및 흡수 반응기를 구비한 반응기 모듈이 2단 이상인 다단 촉매 반응 장치 및 이를 이용한 촉매 반응 공정



(57) Abstract: The present invention relates to an apparatus in which two or more stages of reactor modules are connected in series, the reactor modules comprising: a catalytic reactor in which a catalytic reaction occurs and an absorption reactor which is connected without a separate cooling process and which removes a product of the catalytic reaction with a solid absorbent; and a catalytic reaction process using the apparatus. By using the apparatus or the process according to the present invention, the catalytic reaction efficiency can be increased by equilibrium break-through.

(57) 요약서: 본 발명은 촉매반응이 일어나는 촉매 반응기 및 별도의 냉각공정없이 연계되어 있는, 상기 촉매반응의 생성물을 고상 흡수제로 제거하는 흡수 반응기를 포함하는 반응기 모듈이 2단 이상 직렬연결된 장치; 및 이 장치를 이용한 촉매반응 공정에 관한 것이다. 본 발명에 따른 장치 또는 공정을 이용하면, 평형과파에 의해 촉매반응 효율을 높일 수 있다.

WO 2017/126932 A1

명세서

발명의 명칭: 촉매 반응기 및 흡수 반응기를 구비한 반응기 모듈이 2단 이상인 다단 촉매 반응 장치 및 이를 이용한 촉매반응 공정

기술분야

- [1] 본 발명은 촉매반응이 일어나는 촉매 반응기 및 별도의 냉각공정없이 연계되어 있는, 상기 촉매반응의 생성물을 고상 흡수제로 제거하는 흡수 반응기를 포함하는 반응기 모듈이 2단 이상 직렬연결된 장치; 및 이 장치를 이용한 촉매반응 공정에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 촉매반응(반응식 1) 및 상기 촉매반응 생성물의 제거반응(반응식 2)이 연계되어 있는 대표적인 반응으로 과불화 화합물 처리 공정이 있다.
- [3] [반응식 1]
- [4] $\text{CF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{HF}$
- [5] [반응식 2]
- [6] $\text{CaO} + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- [7] 반도체 제조공정에서 배출되는 유해 폐가스는 각 공정에 따라 매우 다양한 종류가 배출되고 있으며, 대부분 휘발성이 강하며 인체에 유해하거나 지구온난화 지수가 높은 성분들로 구성되어 있어 제거가 요구되고 있다. 그중 반도체 공정의 식각(etching) 및 증착(CVD) 공정에서 주로 배출되는 과불화 화합물인 PFC (perfluorocompound)는 매우 안정하여 제거가 용이하지 않다. PFC 들은 냉매로 사용하는 CFC (chlorofluorocompound) 보다도 안정하며, 지구온난화지수가 클 뿐만 아니라, 분해시간도 매우 길기 때문에 방출될 경우 대기 중에 축적되는 문제점을 갖고 있다. 반도체 공정에서 배출되는 PFC는 해마다 높은 증가율로 증가하고 있다. 따라서 PFC 발생이 지구온난화에 미치는 영향이 증가하고 있기 때문에, 각국에서는 PFC에 대한 규제를 점진적으로 강화하고 있다.
- [8] PFC들, 특히 탄소계 PFC들을 제거하기 위한 여러 기술들이 개발 중에 있는데, PSA 및 분리막을 이용한 분리회수분야와 플라즈마, 연소 또는 촉매를 이용한 분해제거 분야로 나누어 볼 수 있다.
- [9] 분해제거 기술은 자원의 회수보다는 PFC을 다양한 방법으로 분해시켜 제거하는 기술이다. 분해 제거기술은 크게 직/간접 가열 분해법, 플라즈마 분해법, 촉매 분해법의 세 가지로 분류할 수 있다. 직/간접 가열 분해법은 1000°C 이상의 높은 온도의 연소 불꽃으로 직접 가열하거나 또는 전기 가열로를 이용하여 가열한 상태에서 PFC를 산소와 접촉시켜 분해하는 기술로서, 단순히 가열만 해주기 때문에 시스템 자체가 간편하다는 장점이 있다. 그러나, 효율이 낮고 1000°C 이상의 높은 온도에서 운전해야 하는 까닭에 thermal NO_x가

발생한다는 단점을 갖고 있다. 플라즈마 분해법은 마이크로파, 고주파 등을 이용하여 높은 에너지 상태의 플라즈마를 발생시킨 후 PFC가 포함된 폐가스를 흘려 보내 분해하는 기술로서, PFC 분해에는 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나, 플라즈마의 너무 높은 에너지 상태에 가스들이 노출되게 되면, 분해코자 하는 PFC만이 분해는 것이 아니라 N_2 등과 같은 안정한 가스들도 산소와 반응하여 과량의 NO_x 를 만들어 내게 된다. 또한, 문제가 되는 것은 He 또는 Ar 분위기에서는 플라즈마 발생이 잘되나, N_2 , 특히 O_2 환경 하에서는 플라즈마 발생이 어려워 분해효율이 급격히 떨어진다는 단점을 갖고 있다.

- [10] 촉매적 분해법은 난분해성인 PFC를 촉매 및 수증기를 사용하여 $800^{\circ}C$ 이하의 낮은 온도에서 분해코자 하는 기술로서, 저온 분해를 하게 되면 많은 장점을 가져오게 된다. 촉매적 방법을 사용하면, 분해온도를 현격하게 낮출 수 있으며, 반응활성을 높임으로 인하여 스크러버의 크기를 크게 줄여, 소형화 할 수 있는 장점이 있다. 또한, $800^{\circ}C$ 이하의 낮은 온도에서 분해를 하게 되면, 연속 운전에 따르는 운전비 감소 및 시스템의 내구성 확보가 용이해 진다는 장점과 배가스 중에 존재하는 N_2 로부터 기인되는 열적(thermal) NO_x 의 발생을 완벽하게 억제하고 장치 부식을 크게 낮출 수 있다는 장점을 갖고 있다.
- [11] 한편, PFC 배출량을 감축하기 위하여 새로운 대체가스를 개발하려는 시도가 있어 왔으나, 아직까지 반도체 제조공정 중 실리콘기판 식각에 사용하는 가스로서 CF_4 보다 효율이 높고 제품성이 뛰어난 대체가스는 제시되지 않았다. 이에 따라 대부분의 반도체 제조공정에 CF_4 가 사용 중이다.
- [12] PFC의 사용을 제약받게 되면 반도체 산업이 큰 타격을 받을 것을 예측된다. 따라서 반도체 제조공정에서 발생하는 PFC 기체를 회수하거나 분해시키는 기술의 개발은 필요성이 절박한 실정이다.
- [13] 따라서, 반도체 제조공정에 적용 가능한 효율적인 PFC 처리 공정 개발이 필요하다.
- [14] 한편, PFC 촉매분해 반응(반응식 1)은 흡열반응이고, 촉매에 의해 기체 반응물로부터 기체 생성물이 형성되는 발열반응의 대표적인 예로는 하기 반응식 3으로 표시되는 수성가스전환 반응(water gas shifter reaction)이 있다.
- [15] 가스화기에서 연료를 산소(또는 공기)와 수증기와 반응시켜 합성가스를 생산한다(IGCC). IGCC의 합성가스는 고압이다. 연료가스에 있는 CO는 필요에 따라 CO_2 로 전환시켜 수소와 CO_2 의 농도를 증가시킬 수 있다. 이후 CO_2 를 분리하고 수소만 가스복합발전, 연료전지, 또는 chemical 원료로 사용한다.
- [16] 즉, H_2 는 연료의 개질 및/또는 수성가스전환 반응으로부터 제조될 수 있다. 예컨대, 탄화수소 연료는 부분산화하여 수소 및 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 생성한다. 합성가스는 WGS 반응기에서 수성가스전환반응(하기 반응식 3)을 통해, 일산화탄소를 수증기와 반응시켜 이산화탄소와 수소가스로 변환시킨다.
- [17] [반응식 3]

- [18] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta H^0 = -41 \text{ kJmol}^{-1}$
- [19] 이때, CO_2 역시 고상 흡착제 및/또는 흡수제(예, 알칼리금속, 알칼리 토금속, 전석아민, Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3 과 같은 Li계 흡수제 등)로 제거할 수 있다.
- [20] 고상 흡수제는 CO_2 와 반응하여 안정된 화합물로 변하고, 다른 조건에서 CO_2 를 배출하고 원래의 화합물로 재생될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [21] 본 발명의 목적은 흡열반응시 반응온도를 낮추면서도 촉매반응 효율을 높이기 위해, 또는 발열반응시 반응속도가 높은 고온에서도 높은 반응물 전환율을 유지하기 위해, 촉매반응이 일어나는 촉매 반응기 및 별도의 냉각공정없이 연계되어 있는, 상기 촉매반응의 생성물을 고상 흡수제로 제거하는 흡수 반응기를 포함하는 반응기 모듈이 2단 이상 직렬연결된 장치 및 이 장치를 이용한 촉매반응 공정을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [22] 본 발명의 제1양태는 촉매에 의해 기상 반응물로부터 기상 생성물을 생산하는 촉매 반응기; 및 별도의 냉각공정없이 연계되어 있는, 상기 기상 생성물의 일부 또는 전부를 고상 흡수제로 제거하는 흡수 반응기;를 포함하는 반응기 모듈이 2단 이상 직렬연결되되, 전단의 흡수 반응기로부터 배출된 가스가 후단의 촉매 반응기로 도입되는 것이 특징인 장치를 제공한다.
- [23] 본 발명의 제2양태는 촉매에 의해 기체 반응물로부터 기체 생성물이 형성되는 화학공정에 있어서, 제1양태의 장치에서 수행되는 것이 특징인 화학공정을 제공한다.
- [24] 본 발명의 제3양태는 제1양태의 장치에서 과불화 화합물(PFC)을 처리하는 방법으로서, 촉매 반응기에서 과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해 가수분해반응을 수행하고, 흡수 반응기에서 산성가스를 함유하는 과불화 화합물의 가수분해물 가스를 흡수제로 처리하여 과불화 화합물로부터 산성가스가 일부 또는 전부 제거시키는 것이 특징인 PFC 처리 방법을 제공한다.
- [25] 본 발명의 제4양태는 제1양태의 장치에서 과불화 화합물(PFC)로부터 불화칼슘을 제조하는 방법으로서, 촉매 반응기에서 과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해 가수분해반응을 수행하고, 흡수 반응기에서 HF를 함유하는 과불화 화합물의 가수분해물 가스가 고상 흡수제에 의해 불화칼슘(CaF_2)을 형성시키는 것이 특징인 불화칼슘 제조 방법을 제공한다.
- [26] 본 발명의 제5양태는 산성가스 함유 피처리 가스와 고상의 산성가스 흡수제를 함유하는 유체 내에서 기체-고체 접촉 반응시키고 피처리 가스 중 산성가스가 일부 또는 전부 제거된 가스와 고상의 산성가스 흡수제를 분리배출시키는 산성가스 흡수 반응기로서, 산성가스 함유 피처리 가스가 선회 흐름(vortex)으로 공급되고, 고상의 산성가스 흡수제가 상부에 공급되고 상기 선회 흐름에

혼류되어 산성가스 함유 피처리 가스와 접촉하면서 피처리 가스 중 산성가스 일부 또는 전부를 흡수한 후, 가속되는 원심력과 중력에 의해 흐름에서 이탈되어 내벽에 충돌하여, 선회 흐름 효과에 의해 중심부에서 역류 상승하는 산성가스가 일부 또는 전부 제거된 가스와 분리되어 반응기 하단으로 배출되는 사이클론; 사이클론 상부에 배치된, 산성가스 함유 피처리 가스의 주입구; 사이클론 상부에 배치된, 산성가스 흡수제 주입구; 사이클론의 선회 흐름 효과에 의해 중심부에서 역류 상승하는 가스를 배출하기 위해 상기 사이클론 하부의 중앙에서 시작되어 사이클론 외부로 연장되어 있는 가스 배출구; 및 산성가스를 흡수한 고상의 산성가스 흡수제를 배출하기 위한, 사이클론부 하단에 형성된 산성가스 흡수제 배출구를 구비한 것이 특징인 산성가스 흡수 반응기를 제공한다.

[27] 본 발명의 제6양태는 제5양태의 산성가스 흡수 반응기에서 HF 함유 가스가 HF 흡수제에 의해 불화칼슘(CaF_2)을 형성시키는 것이 특징인 불화칼슘 제조 방법을 제공한다.

[28] 본 발명의 제7양태는 제5양태의 산성가스 흡수 반응기에서 산성가스를 산성가스 흡수제로 처리하여 산성가스를 일부 또는 전부 제거시키는 것이 특징인 산성가스 처리 방법을 제공한다.

[29]

[30] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[31] 본 발명은 기상 반응물 및 기상 생성물이 관여하는 촉매 반응 공정과 이의 후단에 기상 생성물을 고상 흡수제로 제거하는 공정을 가온/냉각 및 가압/감압 없이 연계함으로써, 평형과파에 의해 촉매 반응의 정반응 속도를 가속화시킬 뿐만 아니라 흡열반응시 상기 촉매 반응 공정의 온도를 낮추거나, 발열반응시 상기 촉매 반응의 반응물 전환율을 높이하고자 한다. 그러나, 촉매와 고상 흡수제가 구비된 하나의 반응기에서는 촉매 수명과 고상 흡수제의 수명이 상이한 경우 촉매 및/또는 고상 흡수제를 교체하기 위해 운전을 정지해야 하는 문제가 발생한다. 또한, 다수의 튜브에 균일한 흡수제 분말(예, CaO 파우더) 공급이 어렵다. 나아가, CaO 는 분말로 제조될 뿐 펠렛과 같은 성형이 불가능하다. 이로 인해, CaO 분말을 충전한 반응기의 경우 압력강하가 일어나는 문제가 발생한다.

[32] 이러한 문제점을 고려해, 본 발명자들은 촉매반응-생성물 제거반응을 촉매반응용 반응기-생성물 제거반응용 반응기로 이원화하여 하나의 반응기 모듈을 구성한 후 이를 3단으로 연결하여, 전산모사한 결과, 셀에서는 촉매반응이, 튜브에서는 생성물 제거반응이 일어나는 Shell-and-Tube 형태의 일체형 반응기(도 1)에서 기대했던 흡열반응시 온도저감효과가 가능하다는 것을 발견하였다(도 3).

[33] 도 3은, 촉매분해반응-생성물 제거반응을 1단 구성 또는 3단 구성한 경우 RCS(Regenerative Catalytic System) 성능 전산모사 결과이다. 즉, 상기 촉매분해반응과 생성물 제거반응이 이원화된 장치를 도 4와 같이 3단으로

구성하면, 촉매반응/생성물 제거반응 동시효과(평형파과)가 가능한 것을 발견하였다. 반응기 모듈의 단을 추가할수록 단일 반응기 환경에서 일어나는 것을 모사할 수 있다는 것을 확인하였다.

[34] 이로부터 전단의 촉매 반응기에서 기상 반응물로부터 기상 생성물이 형성되는 촉매 반응이 화학평형이 이루어질 때까지 반응이 진행되더라도, 별도의 냉각공정없이 연계되어 있는, 기상 생성물의 일부 또는 전부를 고상 흡수제로 제거하는 흡수 반응을 통해 화학평형을 깬으로써, 후단의 촉매 반응기에서 촉매 반응이 자발적으로 일어나게 하는 사이클을, 2단 이상의 촉매 반응기/흡수 반응기의 반응기 모듈을 통해, 1회 이상 돌림으로써, 상기 사이클 횟수가 증가할수록 단일 반응기에서 반응/생성물 제거 동시효과(평형파과)가 일어나는 것에 근접시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

[35] 또한, 본 발명자들은 과불화 화합물(g)의 가수분해 반응과, 상기 가수분해 반응으로부터 형성되는 불산(HF)(g)으로부터 불화칼슘(CaF_2)(s)을 형성시키는 반응을 연속적으로 수행하면서, 이를 2단 이상 바람직하게는 3단 이상 수행하면, 마치 하나의 반응기 내에서 불화칼슘(CaF_2)(s)을 형성시키는 반응을 통해 HF(g)가 소비되는 효과를 발휘하여, 평형파과에 의해 상기 PFC 가수분해의 정반응이 우세하게 되어 과불화 화합물의 가수분해 반응 효율이 향상될 수 있음을 발견하였다.

[36] 본 발명은 이에 기초한 것이다.

[37] 따라서, 본 발명에 따른 장치는 촉매에 의해 기상 반응물로부터 기상 생성물을 생산하는 촉매 반응기; 및 별도의 냉각공정없이 연계되어 있는, 상기 기상 생성물의 일부 또는 전부를 고상 흡수제로 제거하는 흡수 반응기;를 포함하는 반응기 모듈이 2단 이상 직렬연결되되, 전단의 흡수 반응기로부터 배출된 가스가 후단의 촉매 반응기로 도입되는 것이 특징이다.

[38] 본 명세서에서 "흡수(absorption)"는 촉매반응의 기상 생성물의 일부를 제거할 수 있는 한, 협의의 흡수 뿐만아니라, 흡착 (adsorption), 수착 (sorption) 을 모두 포함하는 개념이다. 따라서, 흡수 반응기/흡수제는 흡착 반응기/ 흡착제, 수착 반응기/수착제일 수 있다.

[39] 본 발명에서 고상의 흡수제는 분말, 일정 형상을 갖는 성형체, 분리막 형태일 수 있다. 또한, 고상 흡수제는 상기 기상 생성물의 일부를 흡수하여 다른 화합물로 변화시키거나, 물리적 또는 화학적 흡착하거나, 분리막을 통해 선택적으로 제거할 수 있다.

[40] 본 발명에 따른 반응기 모듈은 촉매 반응기와 흡수 반응기를 구비한 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 촉매 반응기 또는 흡수 반응기는 각각 독립적으로 탈부착이 가능한 카트리지일 수도 있고, 각각 독립적으로 막 형태일 수도 있다. 또한, 촉매 반응기와 흡수 반응기를 구비한 반응기 모듈은 셀-앤-튜브형 반응기처럼 일체형일 수 있다.

[41] 본 발명에 따라 반응기 모듈이 2단 이상으로 직렬연결된 장치는 촉매반응 및

생성물 제거반응의 사이클이 2회 이상 반복됨으로써, 평형과과에 의해 촉매반응의 효율이 향상될 수 있다.

[42] 본 발명에 따른 장치를 이용하여, 촉매에 의해 기체 반응물로부터 기체 생성물이 형성되는 화학공정을 수행할 수 있다.

[43] 예컨대, 본 발명에 따른 장치를 이용하여, 과불화 화합물(PFC)을 처리할 수 있으며, 이때, 촉매 반응기에서 과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해 가수분해반응을 수행하고, 흡수 반응기에서 산성가스를 함유하는 과불화 화합물의 가수분해물 가스를 흡수제로 처리하여 과불화 화합물로부터 산성가스가 일부 또는 전부 제거시킬 수 있다.

[44] 또한, 본 발명에 따른 장치를 이용하여, 과불화 화합물(PFC)로부터 불화칼슘을 제조할 수 있으며, 이때, 촉매 반응기에서 과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해 가수분해반응을 수행하고, 흡수 반응기에서 HF를 함유하는 과불화 화합물의 가수분해물 가스가 고상 흡착제에 의해 불화칼슘(CaF_2)을 형성시킬 수 있다.

[45] 나아가, 본 발명에 따른 장치를 이용하여, 수성가스전환반응을 수행하면서, 이의 생성물인 이산화탄소를 고상 흡수제로 제거할 수 있다.

[46] 본 발명에 따른 장치는 각 단의 촉매 반응기에서 각 촉매 반응기의 최대 촉매 처리 용량의 50~99%, 바람직하게는 65~95%, 더욱 바람직하게는 70~90%를 수행하도록 운전조건을 설정할 수 있다.

[47] 예컨대, 반응기 모듈이 2단이고 각 단의 촉매 처리 용량이 최대값의 80%일 때, 촉매 처리 용량 총합(%) = 제1단의 처리용량(%) + 제2단의 처리용량(%) = $(100 \times 0.8) + (20 \times 0.8) = 80 + 16 = 96(\%)$ 이다.

[48] 예컨대, 반응기 모듈이 3단이고 각단의 촉매 처리 용량이 최대값의 70%일 때, 촉매 처리 용량 총합(%) = 제1단의 처리용량(%) + 제2단의 처리용량(%) + 제3단의 처리용량(%) = $(100 \times 0.7) + (30 \times 0.7) + (9 \times 0.7) = 70 + 21 + 6.3 = 97.3(\%)$ 이다.

[49] 반응물 전환 효율은 반응온도의 함수로서, 반응물 전환 효율이 정해지면 촉매층의 조작 온도가 결정된다.

[50] 따라서, 1단의 촉매 반응기 사용시 촉매 처리 용량(예, 97%)을 달성하기 위해 요구되는 반응온도(예, 750°C)가, 2단 이상의 촉매 반응기를 사용하면, 각단의 촉매 처리 용량(3단의 경우 70%)이 작아져, 흡열반응시 촉매 반응기에 요구되는 반응온도를 낮출 수 있다(예, 650°C). 나아가, 고온에서 수행되는 촉매 반응에서 촉매의 열적 안정성이 저하되지만, 본 발명은 2단 이상의 촉매 반응기를 사용하여 흡열반응시 반응온도를 낮춤으로써 촉매의 수명을 연장시킬 수 있다.

[51] 발열반응의 경우는 2단 이상의 촉매 반응기를 사용하면, 반응속도를 높이기 위해 반응온도를 높이더라도 반응물의 전환율이 떨어지는 문제점을 해결할 수 있다. 즉, 발열반응시 높은 반응물 전환율을 유지하면서 촉매 반응기에 요구되는 반응온도를 높일 수 있다.

- [52] 또한, 촉매 성분이 HF와 반응하여 금속불화물을 형성하게 되면, 촉매의 비표면적이 감소하고 분해 활성도 떨어지게 된다. 따라서, 본 발명은 각 촉매 반응기에서 촉매 처리 용량(예, 최대값의 70%)을 낮추어, 즉 촉매의 반응 생성물의 생성량을 낮추어 촉매의 반응 생성물(예, HF)에 의한 촉매 피독 문제를 경감시킬 수 있다.
- [53] 촉매 및/또는 고상 흡수제를 교체하기 위해 운전을 정지해야 하는 문제를 해결하기 위해, 본 발명에 따른 장치는 여유분의 반응기 모듈을 추가로 구비하여 반응기 모듈들을 순환교대 운전시키면서, 운전이 정지된 반응기 모듈에서는 촉매 및/또는 고상 흡수제를 교체할 수 있다(도 8).
- [54] 예컨대, 2개의 반응기 모듈을 연결하는 배관, 촉매 반응기와 흡수 반응기 사이를 연결하는 배관 또는 둘다에는 밸브가 장착되어 on/off를 통해 가스의 유동방향을 제어하고, 촉매 또는 고상 흡수제를 교체하기 위해 촉매 반응기 일부 또는 흡수 반응기 일부 또는 반응기 모듈 일부의 운전을 정지하더라도, 나머지 직렬연결된 반응기 모듈에서는 촉매 반응 및 흡수 반응이 계속 진행될 수 있다(도 4 및 도 8).
- [55] 본 발명은 반응기 모듈을 2단 이상, 바람직하게는 7단 이하, 더욱 바람직하게는 3단 내지 5단으로 직렬연결하는 것이 특징이다. 특히, 경제적인 측면에서 가동 중인 반응기 모듈이 3단으로 직렬연결된 것이 바람직하다(도 4 및 도 7).
- [56] 촉매 반응기와 이와 별도의 냉각공정없이 연계되어 있는 흡수 반응기를 구비한 반응기 모듈을 2단 이상 직렬연결하여 사용하는 경우, 또는 분말상의 고상 흡수제를 사용하는 경우, 기상 생성물을 고상 흡수제로 제거하기 위해 흡수 반응기는 싸이클론을 구비하면 상용화 측면에서도 바람직하다(도 5 내지 도 7).
- [57] 한편, 촉매 반응기의 촉매 수명과 흡수 반응기의 고상 흡수제의 수명이 상이한 문제를 해결하기 위해, 기상 생성물을 고상 흡수제로 제거하는 흡수 반응기에서 고상 흡수제는 연속식으로 흡수 반응기에 공급하고, 기상 생성물을 흡수 및/또는 이와 반응한 후 고상 흡수제가 흡수 반응기로부터 배출되도록 흡수 반응기를 설계할 수 있다(도 7). 이를 위해, 흡수 반응기는 싸이클론으로 설계될 수 있다(도 5).
- [58] 싸이클론(cyclone)은 입자가 부유하는 유체에 선회 흐름(vortex)을 주어 입자가 가속되는 원심력과 중력에 의해 흐름에서 이탈되어 본체(몸통) 내벽에 충돌하여 아래로 떨어지고, 유체는 Vortex effect에 의해 중심부에서 역류 상승하여 배출되는 원리를 이용한 것이다(도 5).
- [59] 싸이클론은 유체에 선회 흐름을 일으키는 방식이 있을 뿐 가동부도 없이 간단하다. 고온 가스, 고농도 가스 처리도 가능하며 설치장소에 크게 구애를 받지 않고, 직렬 또는 병렬로 연결하여 사용하면 사용폭을 보다 넓힐 수 있다.
- [60] 촉매 반응기에서 형성된 생성물 함유 가스가 선회 흐름으로 싸이클론에 공급되면서, 고상 흡수제가 싸이클론 상부에 공급되면, 고상 흡수제가 상기 생성물 함유 가스의 선회 흐름에 혼류되어 생성물을 흡수한 후, 가속되는

원심력과 중력에 의해 흐름에서 이탈되어 내벽에 충돌하여, 선회 흐름 효과에 의해 중심부에서 역류 상승하는 기상 생성물이 일부 또는 전부 제거된 가스와 분리되어 흡수 반응기 하단으로 배출될 수 있다. 이때, 고상 흡수제는 싸이클론 상부에서 회전하면서 흩뿌려지는 것이 바람직하다. 이를 위해 automizer를 사용할 수 있다.

- [61] 본 발명의 일구체예에 따른 과불화 화합물 처리장치는, 촉매가 충전되고 650°C에서 운전되는 과불화 화합물의 가수분해 촉매 반응기 및 전단계 가수분해 촉매 반응기의 배기가스와 HF흡수제 입자가 도입되는 싸이클론을 구비한 반응기 모듈이 3단으로 직렬연결된 것이다.
- [62] 3단 구성을 위한 최적 모듈 디자인으로, Shell-and-Tube형 3-bed 스위칭 반응기일 수 있다.
- [63] 1단의 반응기 모듈은 셸-앤-튜브형 반응기로서, 상기 흡수 반응기가 튜브형태이고, 상기 촉매 반응기가 쉘형태일 수 있다. 도 6에 도시된 바와 같이, 쉘형태의 촉매 반응기 안에 튜브형태의 싸이클론 흡수 반응기가 일원화하여 반응기 모듈을 컴팩트하게 구성할 수 있다.
- [64] 나아가, 이를 응용하여, 도 7에 도시된 바와 같이, 싸이클론 흡수반응기를 구비한 셸-앤-튜브형 반응기 모듈을 2단 이상 직렬방식으로 연결한 장치를 구성할 수 있다.
- [65] 또한, 본 발명은 산성가스 함유 피처리 가스와 고상의 산성가스 흡수제를 함유하는 유체 내에서 기체-고체 접촉 반응시키고 피처리 가스 중 산성가스가 일부 또는 전부 제거된 가스와 고상의 산성가스 흡수제를 분리배출시키는 산성가스 흡수 반응기로서,
- [66] 산성가스 함유 피처리 가스가 선회 흐름(vortex)으로 공급되고, 고상의 산성가스 흡수제가 상부에 공급되고 상기 선회 흐름에 혼류되어 산성가스 함유 피처리 가스와 접촉하면서 피처리 가스 중 산성가스 일부 또는 전부를 흡수한 후, 가속되는 원심력과 중력에 의해 흐름에서 이탈되어 내벽에 충돌하여, 선회 흐름 효과에 의해 중심부에서 역류 상승하는 산성가스가 일부 또는 전부 제거된 가스와 분리되어 반응기 하단으로 배출되는 싸이클론;
- [67] 싸이클론 상부에 배치된, 산성가스 함유 피처리 가스의 주입구;
- [68] 싸이클론 상부에 배치된, 산성가스 흡수제 주입구;
- [69] 싸이클론의 Vortex effect에 의해 중심부에서 역류 상승하는 가스를 배출하기 위해 상기 싸이클론 하부의 중앙에서 시작되어 싸이클론 외부로 연장되어 있는 가스 배출구; 및
- [70] 산성가스를 흡수한 고상의 산성가스 흡수제를 배출하기 위한, 싸이클론부 하단에 형성된 산성가스 흡수제 배출구
- [71] 를 구비한 것이 특징인 산성가스 흡수 반응기를 제공한다.
- [72] 이때, 고상의 산성가스 흡수제는 automizer를 사용하여 싸이클론 상부에서 회전하면서 흩뿌려지는 것이 바람직하다.

- [73] 산성가스는 물과 접촉하게 되면 산성을 띠는 가스로서, 이의 비제한적인 예로는 할로젠, 할로젠화수소, 질소 산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 아세트산, 승화수은, 황화수소, 이산화탄소 등이 있다. 산성가스는 부식을 야기하므로, 흡수제로 제거하는 것이 바람직하다. 산성가스의 흡수제는, 알칼리금속의 염 또는 알칼리토금속의 염일 수 있으며, Ca와 동일 족의 금속의 염인 것 혹은 Mg와 동일 족의 금속의 염인 것이 바람직하다.
- [74] 과불화물 분해장치의 후단에 본 발명에 따른 산성가스 흡수 반응기를 연결하면, 과불화물 분해장치의 배기가스에 포함된 산성물질은 Ca염 또는 Mg염과의 반응에 의하여 생성되는 반응생성물로서 제거된다. 이 때문에 과불화물 분해장치로부터는 배수가 발생하지 않는다.
- [75] 산성가스를 흡수하는 흡수제의 비제한적인 예는 산화칼슘(CaO), 탄산칼슘(CaCO_3), 수산화칼슘(Ca(OH)_2) 등의 칼슘염일 수 있다. 산성가스가 HF인 경우 상기 칼슘염에 의해 물 또는 이산화탄소를 형성시킬 수 있다.
- [76] 나아가, 본 발명은 본 발명에 따른 산성가스 흡수 반응기에서 HF 함유 가스가 HF 흡수제에 의해 불화칼슘(CaF_2)을 형성시키는 것이 특징인 불화칼슘 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 산성가스 흡수 반응기에서 산성가스를 산성가스 흡수제로 처리하여 산성가스를 일부 또는 전부 제거시키는 것이 특징인 산성가스 처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [77] 본 발명에 따라 촉매반응-생성물 제거반응을 촉매반응용 반응기-생성물 제거반응용 반응기로 이원화하여 하나의 반응기 모듈을 구성한 후 이를 2단 이상으로 직렬연결하면, 평형과과에 의해 촉매반응 효율을 높일 수 있다.
- [78] 예컨대, 본 발명에 따라 PFC 가수분해용 촉매 반응기 및 이의 가수분해물 가스를 고상 흡수제로 처리하는 흡수 반응기를 구비한 촉매 반응기 모듈을 2단 이상 사용하면, 650°C 이하로 분해온도를 현격하게 낮출 수 있으므로, 연속 운전에 따르는 운전비 감소 및 시스템의 내구성 확보가 용이해 진다는 장점과 배가스 중에 존재하는 N_2 로부터 기인되는 열적(thermal) NO_x 의 발생을 완벽하게 억제할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 또한, 가수분해물 가스가 소비됨에 따라 평형과과에 의해 상기 가수분해의 정반응이 우세하게 되어 과불화 화합물의 가수분해 반응 효율이 향상되고, 반응활성을 높임으로 인하여 반응기를 소형화할 수 있는 장점이 있으며, 전체 공정의 에너지 이용 효율 측면에서 유용한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

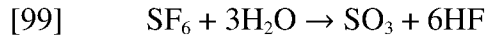
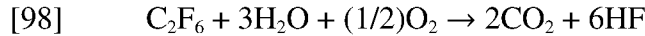
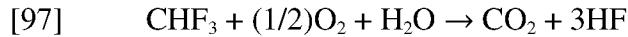
- [79] 도 1은 평형과과를 발휘하는 과불화 화합물 처리용 셀-앤-튜브형 반응기의 구조를 개략적으로 나타낸 개념도이다.
- [80] 도 2는 본 발명의 일구체예에 따라, 촉매 및 흡수제를 구비한 반응기 모듈 3단을 사용하는 경우 반응공정을 개략적으로 나타낸 개념도이다.

- [81] 도 3은 단일 CF_4 촉매분해반응기와 반응-분리 3단 구성의 RCS 성능 전산모사 결과이다.
- [82] 도 4는 직렬(series) 방식의 고효율 PFCs 제거 공정을 도시한 개념도이다.
- [83] 도 5은 일반적인 사이클론의 개념도이다.
- [84] 도 6은 사이클론 환원장치 일체형 PFC 분해 RCS 장치 모식도이다.
- [85] 도 7은 직렬(series) 방식의 촉매분해/HF 제거를 통한 고효율 PFCs 제거 장치 및 유체경로를 도시한 개념도이다.
- [86] 도 8은 본 발명에 따라, 촉매 및 흡수제를 구비한 반응기 모듈 3단 또는 4단을 순환교대 운전시키는 것을 도시한 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [87] 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [88]
- [89] 촉매 반응 및 상기 촉매반응 생성물의 제거 반응이 연계되어 있는 대표적인 반응으로 과불화 화합물 처리 공정이 있다. 따라서, 하기에서는 본 발명의 일구체예를 과불화 화합물 처리 공정을 기준으로 자세히 설명하나, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.
- [90] 본 발명의 일구체예에 따른 PFC 처리 장치에 사용되는 반응기 모듈은
- [91] 과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해 가수분해반응을 수행하는 촉매 반응기; 및
- [92] 별도의 냉각공정 없이 촉매 반응기로부터 배출된 과불화 화합물의 가수분해물 가스를 고상 흡수제로 처리하여 과불화 화합물의 가수분해물 일부 또는 전부를 제거시키는 흡수 반응기를 포함한다.
- [93] 따라서, 본 발명에 따른 2단 이상의 반응기 모듈을 구비한 PFC 처리 장치는 배수가 발생하지 않는 건식형 PFC 분해장치이다.
- [94] 촉매에 의한 기상 반응물의 일례로, "과불화 화합물(Perfluoro compound : PFC)"은 불소(F)를 2개 이상 함유하는 탄소함유 PFC(carboncontaining perfluoro compound), 질소함유 PFC(nitrogen-containing perfluoro compound) 및 황함유 PFC(sulfur-containing perfluoro compound)를 포함한다. 탄소함유 PFC에는 CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_4 , C_2F_6 , C_3F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , C_4F_{10} 등과 같은 포화 및 불포화 지방족(aliphatic) 성분들뿐만 아니라 사이클형 지방족 및 방향족(aromatic) 과불소탄소가 포함된다. 질소함유 PFC에는 NF_3 가 대표적으로 포함되며, 황포함 PFC에는 SF_4 , SF_6 등이 포함된다. 그러나, 본 명세서에서 과불화 화합물(PFC)은 촉매에 의해 분해되어 HF와 같은 가스상의 생성물을 형성할 수 있는 화합물까지 확장될 수 있으며, 이 역시 본 발명의 범주에 속한다.
- [95] 일례로 촉매분해법에 의한 PFC 처리공정은 PFC 수집 덕트(PFC collection

duct)에서 배출되는 각종의 가스류를 알칼리 스크러버(Alkali Scrubber)를 거쳐 산성가스들을 처리한 후 RCS(Regenerative Catalytic System)에서 하기 식으로 표현되는 가수분해반응을 거쳐 PFC를 제거한다.



[100] 불산(HF)을 포함한 산성가스들은 산 가스 스크러버(acid gas scrubber)를 거쳐 제거한 후 배출한다. 그러나, 가수분해에서 발생하는 불산은 RCS를 비롯하여 후단 공정에 심각한 부식 문제를 야기하며 이로 인해 통상 고가의 소재를 이용한 공정 구성이 필요로 한다.

[101] CF_4 를 분해하는 촉매는 폐가스에 포함된 PFC를 대부분 분해시킬 수 있으며, 과불화 화합물을 이루는 탄소를 CO_2 로 전환시킬 수 있어서, 반도체 공정에서 발생된 폐가스 처리에 주로 사용할 수 있지만, 반도체 공정이 아니라도 PFC를 세정제, 에칭제, 용매, 반응원료 등의 목적으로 사용하거나 제조하는 공정이나 작업장에서도 유용하게 사용할 수 있다.

[102] 과불화 화합물의 촉매분해 반응에서 적용 가능한 촉매는 대부분 고체산 촉매이며, 이 중에서도 Al_2O_3 촉매가 가장 많이 이용되고 있다. 또한, 상기 과불화 화합물의 가수분해반응용 촉매로는 AB_2O_4 조성을 갖는 스피넬(spinel) 구조의 촉매 및/또는 알루미늄 포스페이트 촉매를 사용할 수 있다.

[103] 스피넬 구조를 갖는 촉매는 공침법(co-precipitation)과 초기 습식(incipient wetness)법을 사용하여 제조할 수 있다.

[104] 공침법은 공침시키고자 하는 질산염(nitrate) 형태의 두 가지 금속염을 물에 용해시킨 후 pH를 조절하여 공침 후 건조 및 소성과정을 거쳐 스피넬 구조를 갖는 촉매로 전환하여 제조하는 방식이다. 공침을 위하여, A 금속으로 Ni, Zn 또는 Ma를 사용할 수 있으며, B 금속으로는 Al 또는 Cr을 사용할 수 있다.

[105] 초기 습식법은 스피넬을 구성하는 B 금속이 불용성일 때 사용할 수 있으며, 담지하고자 하는 원하는 양의 A 금속 전구체를 B 금속 산화물의 세공부피에 해당하는 물에 용해시키고 담지한 후 건조 후 소성하여 제조하는 방식이다. 이때 건조는 120°C 에서 수행하고 소성은 700°C 에서 수행할 수 있다. A 금속으로는 Zn, Ni, Pd, Ti, Sn, Co, Zr, Ce 등을 사용할 수 있으며, B 금속으로는 알루미늄을 사용할 수 있다. 예컨대, 상기 촉매로는 알루미늄 산화물(Al_2O_3)이 80중량% 및 산화니켈(NiO) 20중량%의 조성으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.

[106] 알루미늄을 포함하는 포스페이트 계통의 촉매는 담지하고자 하는 금속염, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 원하는 비율대로 물에 용해시킨 후 용매인 물을 증발시키는 증발법(evaporation)을 사용하여 제조하는 방식이다. 추가로 상기 증발 후 생성된 촉매는 180°C 에서 건조시키고 800°C 에서 소성할 수 있다.

[107] 한편, HF를 흡수할 수 있는 고상 흡수제의 비제한적인 예로는 산화칼슘(CaO),

탄산칼슘(CaCO_3), 수산화칼슘(Ca(OH)_2) 또는 이의 조합 등이 있다.

[108] HF 흡수제가 산화칼슘(CaO) 및/또는 탄산칼슘(CaCO_3)일 경우, 하기 반응들에 의해 불화칼슘과 함께 물 또는 이산화탄소를 형성시킬 수 있다.

[109] $\text{CaO} + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$

[110] $\text{CaCO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

[111] 본 발명의 일구체예에 따른 과불화 화합물(PFC) 처리용 장치는,

[112] 과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해 가수분해반응을 수행하는 촉매 반응기; 및

[113] 별도의 냉각공정 없이 촉매 반응기로부터 배출된 과불화 화합물의 가수분해물 가스를 고상 흡수제로 처리하여 과불화 화합물의 가수분해물 일부 또는 전부를 제거시키는 흡수 반응기

[114] 를 포함하는 반응기 모듈이 2단 이상 직렬연결된 것으로,

[115] 전단의 흡수 반응기로부터 배출된 가스가 후단의 촉매 반응기로 도입된다.

[116] PFC와 수분 사이에 진행되는 가수분해 반응은 흡열반응으로써 고온일수록 분해가 용이한 자발적 반응을 유도할 수 있으므로 PFC 분해가 빠르게 진행된다. 그러나, 고온은 촉매의 열적 안정성을 저하시킨다.

[117] 즉, 500~800°C의 운전조건은 촉매가 물리적 또는 화학적인 변화 없이 장시간 활성을 유지하기에는 높은 온도조건으로서 촉매의 내구성 확보가 가장 큰 걸림돌이다. 특히, 부산물로 생성되는 HF와 수증기가 동시에 존재하는 500~800°C의 반응 분위기 하에서 지속적으로 내구성을 갖는 촉매개발이 상업화의 관건이 되고 있다.

[118] 본 발명에서 PFC의 촉매 분해반응 시 상기 반응기 내부 온도는 바람직하기로 600 내지 750°C, 더욱 바람직하기로 600 내지 700°C, 가장 바람직하기로 650°C일 수 있다.

[119] 종래 과불화 화합물 처리용 반응기에서 과불화 화합물의 가수분해 반응시 반응 온도는 대부분의 과불화 화합물이 가수분해될 수 있는 온도, 즉 대략 100%의 분해율을 나타낼 수 있는 온도로서 750°C 수준의 온도를 필요로 한다. 그러나, 본 발명에 따라 과불화 화합물의 가수분해 반응과, 상기 가수분해 반응으로부터 형성되는 불산(HF)으로부터 불화칼슘(CaF_2)을 형성시키는 반응을 연속적으로 수행하면서, 이를 2단이상 바람직하게는 3단이상 수행하면, 마치 하나의 반응기 내에서 불화칼슘(CaF_2)을 형성시키는 반응을 통해 HF가 소비되는 효과를 발휘하여, 가수분해 반응 효율이 향상되어 600°C 수준에서도 85% 이상의 분해율을 나타낼 수 있고, 650°C 수준에서는 95% 이상의 분해율을 나타낼 수 있다(도 3). 따라서, 본 발명은 반응기 내부 온도를 낮출 수 있고 이러한 열량 감소로 인해 에너지 절감 효과를 발휘할 수 있다. 이로인해, RCS에서 불산 유출을 막고 RCS 효율을 극대화하며 촉매의 수명을 연장할 수 있다.

[120] 상기 촉매 반응기에서 가수분해 반응을 수행하기 위하여 외부로부터 물이 반응기 내부로 유입될 수 있다. 물은 반응기 외부에 별도로 구비된 공급원을

통해 공급될 수 있으며, 반응기 내부로 유입되기 전에 열교환기를 거쳐 가열되어 수증기 형태로 공급될 수 있다. 바람직하기로, 상기 반응기 내부에 공급되는 물은 순수를 사용하고, 가수분해 반응식을 고려하여 공급량을 조절할 수 있다.

[121] 상기 수증기는 수증기/PFC의 몰비가 1 ~ 100 범위로 포함되며, 수증기와 함께 산소를 0 ~ 50% 농도범위로 사용하여 촉매의 비활성화 없이 PFC를 분해할 수 있다. 수증기의 함유량이 상기 범위를 벗어나면 반응활성이 떨어진다.

[122] 한편, PFC를 사용하는 반도체 제조 산업에서 배출되는 PFC 폐가스에는 산소, 질소, 수분 등 외에도 공정가스들이 함께 포함되어 있기 때문에 폐가스의 처리 공정이 여러 단계로 구성될 수 있다. 따라서, PFC의 분해제거에 앞서 폐가스에 포함될 수 있는 공정가스인 SiH_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiF_4 등과 같은 실란가스 성분이나 HCl , HF , HBr , F_2 , Br_2 등과 같은 할로젠 가스성분들은 물을 이용하여 사전에 분리 또는 제거할 수 있다. 전처리 과정에서 제거되지 못하는 PFC를 함유하는 폐가스에는 기본적으로 산소 및 질소가 포함되어 있으며, 경우에 따라서는 수분도 포함될 수 있다.

[123] 따라서, 본 발명에 따라 촉매를 이용하여 약 600 내지 750°C의 온도 범위에서 수증기 및 산소 분위기 하에서 PFC의 분해제거를 위해서는 전처리된 폐가스를 상기 반응온도까지 예열해야 하는데, 이 과정에서 폐가스에 물 또는 수증기를 추가하여 폐가스 내부의 수증기 양을 조절할 수 있다.

[124] 본 발명에 따라 가수분해반응을 수행하는 촉매 반응기에서 사용되는 촉매는, 폐가스 중의 과불화화합물을 분해제거하기 위해 제조된 입자 그대로 또는 구, 펠릿, 링과 같은 형태로 필요한 크기로 성형한 후 촉매 반응기 내부에 층(bed)을 이루게 하여 사용할 수 있다.

[125] 촉매 반응기 내부에 형성되는 촉매층은 충전층(또는 고정층)이나 유동층 형태로 운용될 수 있다. 본 발명에 따라 PFC를 분해제거하는 데에 있어서 충전층(packed bed)형의 촉매층에 대해서는 폐가스가 상부에서 하부로 흐르거나, 반대로, 하부에서 상부로 흐르게 할 수 있다. 한편, 유동층(fluidized bed)형의 촉매층에 대해서는 폐가스가 촉매층 하부에서 상부로 흐르게 하면서 촉매입자를 유동시키고 PFC 성분과 유동중인 촉매입자들의 접촉을 통하여 PFC를 분해제거한 뒤 상부를 통해 빠져나가게 할 수 있다.

[126] 폐가스는 수증기 존재 하 촉매 반응기를 통해 흐르면서 촉매에 의해 PFC가 가수분해되어 제거되는데 PFC를 이루는 불소(F)성분은 주로 HF 와 같은 불화물로 전환되고, 과불화 화합물의 종류에 따라 탄소(C), 질소(N) 또는 황(S)성분은 각각 CO_2 , NO_2 , SO_3 와 같은 산화물로 전환된다.

[127] HF 흡수 반응기에서 HF 가 HF 흡수제에 의해 제거되거나, HF 가 HF 흡수제에 의해 불화칼슘(CaF_2)을 형성시켜 고정화될 수 있다. 상기 흡수 반응기에서 상기 HF 흡수제는 HF 로부터 물 또는 이산화탄소를 형성시킬 수 있다.

[128] HF 흡수제는 HF 를 흡수하여 불화칼슘을 생성할 수 있는 칼슘염을 함유할 수 있으며, 상기 칼슘염의 비제한적인 예로는 산화칼슘(CaO), 탄산칼슘(CaCO_3),

수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 또는 이의 조합 등이 있다. 상기 HF 흡수제는 HF로부터 불화칼슘(CaF_2)과 함께 물(H_2O) 또는 이산화탄소(CO_2)를 형성시킬 수 있는 촉매 또는 반응물일 수 있다.

[129] 상기 HF 흡수제는 분말 또는 펠렛 형태일 수 있으며, 취급 용이성을 고려할 때 펠렛 형태가 바람직하다. 상기 펠렛은 원기둥 형상 또는 구 형상 등으로 성형된 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[130] 본 발명에 따라 반응기 모듈이 2단 이상으로 직렬연결된 장치에서, PFC의 촉매 가수분해반응 및 HF 가스를 고상 흡수제로 제거하는 HF 흡수반응의 사이클이 2회 이상 반복될 수 있다. 이로 인해, 평형과파에 의해 촉매반응의 효율이 향상될 수 있다.

[131] 도 4에 도시된 바와 같이, 과불화 화합물 함유 가스는 촉매 반응기의 하부로 도입되고, 반응기내 촉매와 접촉하면서 과불화 화합물의 가수분해물 가스로 전환되어 촉매 반응기 상부로 배출되고, 촉매 반응기로부터 배출된 과불화 화합물의 가수분해물 가스는 별도의 냉각공정 없이 HF 흡수 반응기 상부로 도입되어 흡수제에 의해 과불화 화합물의 가수분해물이 일부 또는 전부 제거된 후, 흡수 반응기로부터 배출되고 후단의 촉매 반응기로 도입될 수 있다.

[132] 한편, 촉매 반응기로부터 배출된 과불화 화합물의 가수분해물 가스를 고상 흡수제로 처리하여 과불화 화합물의 가수분해물 일부 또는 전부를 제거시키는 흡수 반응기에, 사이클론 원리를 적용할 수 있다. 사이클론을 사용하면, 분말상의 고상 흡수제를 사용할 수 있다.

[133] 예컨대, HF 함유 가스를 고상의 HF 흡수제로 처리하면서, HF를 흡수하고 HF와 화학반응이 일어난 고상의 HF 흡수제를 반응 및/또는 미반응 가스로부터 분리하는데, 기체 속에 있는 고체 입자 또는 액적(液滴)을 분리하는 사이클론의 원리를 사용할 수 있다.

[134] 과불화 화합물의 가수분해물 가스가 선회 흐름(vortex)으로 사이클론에 공급되면서, 고상의 흡수제가 사이클론 상부에 공급되면, 고상의 흡수제가 상기 과불화 화합물의 가수분해물 가스의 선회 흐름에 혼류되어 과불화 화합물의 가수분해물(예, HF와 같은 산성가스)을 흡수한 후, 가속되는 원심력과 중력에 의해 흐름에서 이탈되어 내벽에 충돌하여, 선회 흐름(vortex) 효과에 의해 중심부에서 역류 상승하는 과불화 화합물의 가수분해물 가스가 일부 또는 전부 제거된 가스와 분리되어 흡수 반응기 하단으로 배출될 수 있다.

[135] 예컨대, HF 흡수 반응기가, 사이클론을 구비하면 고상의 HF 흡수제(고상환원제)를 연속으로 공급하고 반응 후 생성된 CaF_2 를 연속으로 제거할 수 있다(도 5 및 도 7).

[136] 또한, 사이클론에서는 기체 속에 있는 고체 입자의 입도 또는 비중의 차에 의한 분리도 가능하므로 이를 이용하여, HF와 흡수하지 아니한 고상의 HF 흡수제 보다 HF와 흡수한 고상의 HF 흡수제가 비중이 더 커지므로, 사이클론에서 비중 차에 의해 HF와 흡수하지 아니한 고상의 HF 흡수제와 HF와 흡수한 고상의 HF

흡수제를 분리하여, HF와 흡수한 고상의 HF 흡수제는 사이클론 하단으로 낙하시키고, HF와 흡수하지 아니한 고상의 HF 흡수제는 사이클론 내 HF를 함유하는 가스와 함께 부유시켜 반응 체류시간을 높일 수 있다. 사이클론의 원심가속도, 체류시간을 제어하여, 분급점을 손쉽게 변화시킬 수 있다.

- [137] 본 발명에서, PFC 분해 촉매 반응기, HF 흡수 반응기 및 이들 사이의 배관 재질은 PFC 가수분해반응 및 HF 흡수반응 온도가 고온인 점을 감안하여 스테인리스 스틸 또는 인코넬(inconel) 재질을 사용할 수 있으나, 종래 기술보다 반응온도를 낮출 수 있으므로, 이보다 열내구성이 낮은 재질도 사용할 수 있다.
- [138] 불화칼슘(CaF_2)은 플루오린화 칼슘이라고도 하며, 광물로서는 형석이라고 한다. 불화칼슘은 순수한 것은 백색이고, 플루오린이 격자에서 빠져나간 것은 F-중심 때문에 보라색이다. 이러한 불화칼슘은 적외선이나 자외선을 잘 투과시키는 성질을 가져, 광학 장치 제조용으로 널리 사용되며 이외에도 용제, 플루오린 화합물의 원료로 사용되는 유용한 자원 물질이다. 따라서, 본 발명의 불화칼슘 제조방법을 사용할 경우 반도체 공정 등의 배기 가스 중의 과불화 화합물로부터 유용한 자원 물질인 불화칼슘, 즉 형석을 제조할 수 있어 자원의 효율적인 재이용 측면에서 유리한 장점이 있다.
- [139] 또한, 불화 칼슘은, 이것을 염산, 황산 등의 무기산으로 처리함으로써, 매우 용이하게 불소 가스를 발생시킬 수 있다.
- [140] 도 2을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 과불화 화합물 처리용 반응기(200)는 과불화 화합물(Perfluoro compounds : PFCs)의 가수분해반응용 촉매(203)를 구비한 제1구획(204); 및 HF 흡수제(201)를 구비한 제2구획(202)을 구비하며, 과불화 화합물이 가수분해되어 형성된 HF가 제1구획(204)으로부터 제2구획(202)으로 전달될 수 있는 구조를 갖는다. 이때, 상기 제1구획(204)과 제2구획(202)은 교번하여 적층되어 있다. 제1구획(204)과 제2구획(202)은 탈부착이 가능한 카트리지 형태로 설치될 수 있어, 과불화 화합물 가수분해 촉매를 반응기로부터 분리하여 촉매를 재생시킨 후 다시 반응기에 장착하거나 또는 새로운 촉매로 교체하는 것이 가능하며, 또한 최종 생성 물질인 불화칼슘을 반응기로부터 용이하게 분리 회수하여 이용할 수 있다.
- [141] 하기에서는, 도 7에 도시된 3단의 반응기 모듈을 구비한 PFC 처리 장치를 이용하여 PFC 처리공정을 설명한다.
- [142] 각 단의 촉매 반응기에서 촉매 처리 용량이 최대값의 70%로 운전조건을 조정하여 각 단의 촉매층에서는 750°C 가 아닌, 650°C 에서 과불화 화합물의 가수분해 반응을 수행한다. 또한, 각 단의 흡수 반응기는 사이클론 반응기로서 셀형태의 촉매 반응기에 튜브형태로 설치되어 있고 별도의 냉각 공정이 없으므로, 촉매 반응기와 동일 온도범위에서 운전될 수 있다.
- [143] 각 단에서 셀형태의 촉매 반응기 하부로 PFC 함유 가스가 도입되고 촉매층을 거쳐 촉매 처리 용량이 최대값의 70%로 PFC 70%를 가수분해한 후 촉매층 상부로 미처리 30%의 PFC 및 HF 함유 가수분해물 가스가 흐른다. HF 함유

가수분해물 가스가 촉매 반응기 상부 내부에 설치된 HF 함유 가수분해물 가스 배출관을 통해, 상기 촉매 반응기 셀 내부의 튜브형태의 싸이클론에 선회 흐름(vortex)으로 도입된다. 그리고 CaO 분말이 싸이클론 상부에서 automizer를 통해 회전하면서 흩뿌려지면서 CaO 분말이 상기 선회 흐름에 혼류되어 HF를 흡수하여 화학반응에 의해 CaF_2 분말을 형성한다. CaF_2 분말은 가속되는 원심력과 중력에 의해 선회 흐름에서 이탈되어 내벽에 충돌하여 흡수 반응기 하단으로 배출되고, 이로부터 분리된 선회 흐름 효과에 의해 중심부에서 역류 상승하는 HF 가스가 일부 또는 전부 제거된 미처리 PFC 함유 가스는 배관을 통해 후단의 촉매 반응기에 도입된다. 이러한 각 단의 화학공정 싸이클을 1단, 2단 및 3단의 반응기 모듈에서 수행한다.

[144]

[145] [실시예]

[146] 실시예 1: 과불화 화합물 처리용 3단 반응기 모듈 제작

[147] 도 4에 도시된 바와 같이, PFC 분해용 촉매 반응기 및 HF 흡수용 반응기를 구비한 반응기 모듈을 3단으로 직렬연결하였다. 이때, PFC 분해용 촉매 반응기에는 $\text{P/Al}_2\text{O}_3$ 상용촉매를 충전하였고, HF 흡수용 반응기에는 환원제로 $\text{Si(40wt.)/CaO(60 wt.)}$ 비드를 충전하였다.

[148] 실험예 1: 과불화 화합물 처리용 3단 반응기의 운전효율 조사

[149] 상기 실시예 1에서 제작한 과불화 화합물 처리용 3단 반응기 모듈의 운전효율을 평가하기 위하여, 상기 각 반응기 내에서 과불화 화합물 가수분해반응 및 HF 고상 환원제 고정화 반응을 수행하고 반응온도 700°C 에서 CF_4 의 전환율을 조사하였다. 구체적으로, 상기 과불화 화합물 가수분해반응의 조건으로서 CF_4 주입 농도는 3,000 ppm으로 하였고, 수증기 주입 농도는 8%로 하였으며, 나머지 가스는 질소(N_2)로 하였다. 공간속도는 2,000/h이었다.

[150] 비교를 위하여, 대조구로서 HF 흡수 반응기 없이 실시예 1과 동일한 PFC 분해용 촉매 반응기와 촉매를 사용하고, 동일한 반응조건에서 CF_4 의 전환율을 조사하였다.

[151] CF_4 전환율은 초기 CF_4 가 가수분해 반응에 의하여 전환된 CF_4 의 비율을 나타내며 하기 식으로 계산하였다.

[152]
$$\text{전환율} = \frac{(\text{초기 } \text{CF}_4 \text{량} - \text{반응후 } \text{CF}_4 \text{량})}{\text{초기 } \text{CF}_4 \text{량}} \times 100(\%)$$

[153] 그 결과, 대조구로서 촉매만 구성한 경우 CF_4 전환율은 90%이었고, 실시예 1에서의 CF_4 전환율은 99%이었다.

[154] 실시예 1의 3단 반응기 모듈을 사용하여 과불화 화합물 가수분해반응과 HF로부터 CaF_2 을 형성시키는 HF 흡수 화학 반응으로 된 싸이클을 3회 진행한 경우, 마치 하나의 반응기 내에서 CaF_2 을 형성시키는 반응을 통해 HF가 소비되는 효과를 발휘하여, 가수분해 반응 효율이 향상되어 700°C 수준에서 99%

의 분해율을 나타낼 수 있다. 따라서, 반응기 내부 온도를 낮출 수 있고 이러한 열량 감소로 인해 에너지 절감 효과를 발휘할 수 있다.

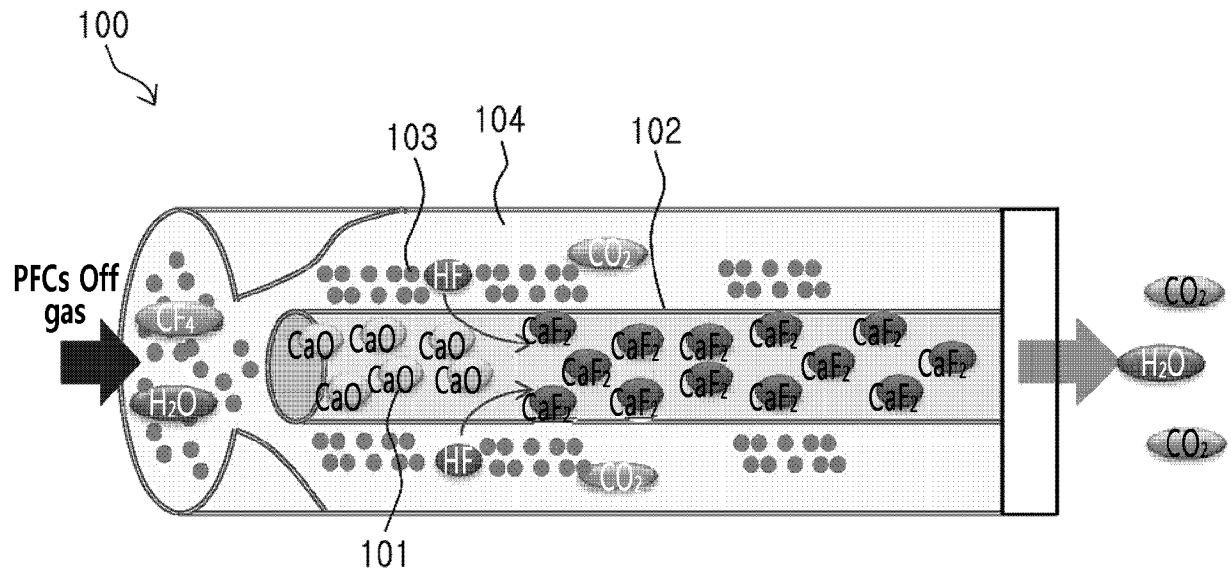
청구범위

- [청구항 1] 촉매에 의해 기상 반응물로부터 기상 생성물을 생산하는 촉매 반응기; 및 별도의 냉각공정없이 연계되어 있는, 상기 기상 생성물의 일부 또는 전부를 고상 흡수제로 제거하는 흡수 반응기;를 포함하는 반응기 모듈이 2단 이상 직렬연결되되, 전단의 흡수 반응기로부터 배출된 가스가 후단의 촉매 반응기로 도입되는 것이 특징인 장치.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 과불화 화합물(Perfluoro compounds : PFCs) 처리용 장치로서,
과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해 가수분해반응을 수행하는 촉매 반응기; 및
별도의 냉각공정 없이 촉매 반응기로부터 배출된 과불화 화합물의 가수분해물 가스를 고상 흡수제로 처리하여 과불화 화합물의 가수분해물 일부 또는 전부를 제거시키는 흡수 반응기
를 포함하는 반응기 모듈이 2단 이상 직렬연결되되,
전단의 흡수 반응기로부터 배출된 가스가 후단의 촉매 반응기로 도입되는 것이 특징인 PFC 처리용 장치.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 반응기 모듈이 2단 이상으로 직렬연결된 장치는 촉매반응 및 생성물 제거반응의 사이클이 2회 이상 반복됨으로써, 평형과과에 의해 정방향 촉매반응의 효율이 향상되는 것이 특징인 장치.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 각 단의 촉매 반응기는 각 촉매 반응기의 최대 촉매 처리 용량의 50~99%를 수행하도록 운전조건이 설정되어 있는 것이 특징인 장치.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 촉매 반응이 흡열반응인 경우 반응물 전환율이 동일한 반응기 모듈 1단 사용 시 보다 반응온도를 낮추거나, 촉매 반응이 발열반응인 경우 반응온도가 동일한 반응기 모듈 1단 사용 시 보다 반응물 전환율을 높이는 것이 특징인 장치.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 여유분의 반응기 모듈을 추가로 구비하여 반응기 모듈들을 순환교대 운전시키면서, 운전이 정지된 반응기 모듈에서는 촉매 또는 고상 흡수제를 교체하는 것이 특징인 장치.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 2개의 반응기 모듈을 연결하는 배관, 촉매 반응기와 흡수 반응기 사이를 연결하는 배관 또는 둘다에는 밸브가 장착되어 on/off를 통해 가스의 유동방향을 제어하고, 촉매 또는 고상 흡수제를 교체하기 위해 촉매 반응기 일부 또는 흡수 반응기 일부 또는 반응기 모듈 일부의 운전을 정지하더라도, 나머지 직렬연결된 반응기 모듈에서는 촉매 반응 및 흡수 반응이 계속 진행되는 것이 특징인 장치.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 가동 중인 반응기 모듈이 3단으로 직렬연결된 것이 특징인 장치.

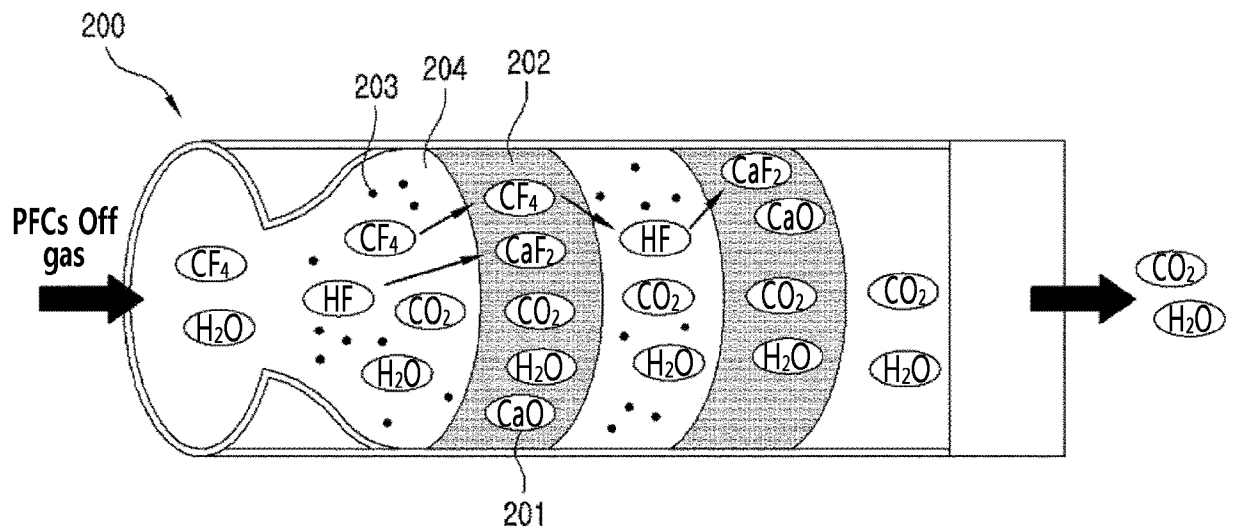
- [청구항 9] 제2항에 있어서, 과불화 화합물 함유 가스는 촉매 반응기로 도입되고, 반응기내 촉매와 접촉하면서 과불화 화합물의 가수분해물 가스로 전환되어 배출되고, 촉매 반응기로부터 배출된 과불화 화합물의 가수분해물 가스는 별도의 냉각공정 없이 흡수 반응기로 도입되어 흡수제에 의해 과불화 화합물의 가수분해물이 일부 또는 전부 제거된 후, 흡수 반응기로부터 배출되고 후단의 촉매 반응기로 도입되는 것이 특징인 PFC 처리용 장치.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 고상 흡수제는 연속식으로 흡수 반응기에 공급되고, 기상 생성물을 흡수한 후 고상 흡수제가 흡수 반응기로부터 배출되는 것이 특징인 장치.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 흡수제는 산화칼슘(CaO), 탄산칼슘(CaCO_3), 수산화칼슘(Ca(OH)_2) 또는 이의 조합인 것이 특징인 장치.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 흡수제는 HF를 흡수하고 HF와 화학반응하여 불화칼슘(CaF_2)을 형성할 수 있는 것이 특징인 장치.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 흡수 반응기는 사이클론인 것이 특징인 장치.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 촉매 반응기에서 형성된 생성물 함유 가스가 선회 흐름(vortex)으로 사이클론에 공급되면서, 고상 흡수제가 사이클론 상부에 공급되면, 고상 흡수제가 상기 생성물 함유 가스의 선회 흐름에 혼류되어 생성물을 흡수한 후, 가속되는 원심력과 중력에 의해 흐름에서 이탈되어 내벽에 충돌하여, 선회 흐름 효과에 의해 중심부에서 역류 상승하는 기상 생성물이 일부 또는 전부 제거된 가스와 분리되어 흡수 반응기 하단으로 배출되는 것이 특징인 장치.
- [청구항 15] 제13항에 있어서, 고상 흡수제는 사이클론 상부에서 회전하면서 흩뿌려지는 것이 특징인 장치.
- [청구항 16] 제1항에 있어서, 1단의 반응기 모듈은 쉘-앤-튜브형 반응기로서, 상기 흡수 반응기가 튜브형태이고, 상기 촉매 반응기가 쉘형태인 것이 특징인 장치.
- [청구항 17] 촉매에 의해 기체 반응물로부터 기체 생성물이 형성되는 화학공정에 있어서, 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 장치에서 수행되는 것이 특징인 화학공정.
- [청구항 18] 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 장치에서 과불화 화합물(PFC)을 처리하는 방법으로서, 촉매 반응기에서 과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해 가수분해반응을 수행하고, 흡수 반응기에서 산성가스를 함유하는 과불화 화합물의 가수분해물 가스를 흡수제로 처리하여 과불화 화합물로부터 산성가스가 일부 또는 전부 제거시키는 것이 특징인 PFC 처리 방법.
- [청구항 19] 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 장치에서, 과불화

화합물(PFC)로부터 불화칼슘을 제조하는 방법으로서,
촉매 반응기에서 과불화 화합물 함유 가스에 대해, 촉매에 의해
가수분해반응을 수행하고, 흡수 반응기에서 HF를 함유하는 과불화
화합물의 가수분해물 가스가 고상 흡수제에 의해 불화칼슘(CaF_2)을
형성시키는 것이 특징인 불화칼슘 제조 방법.

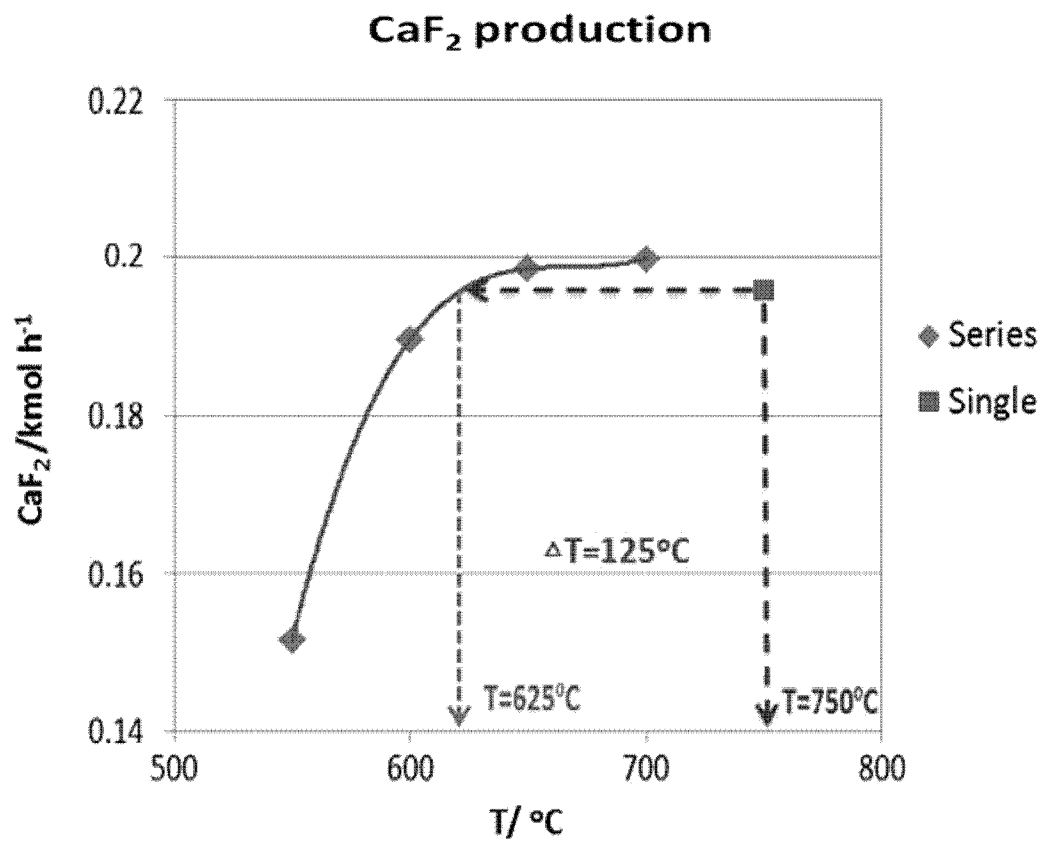
[도1]



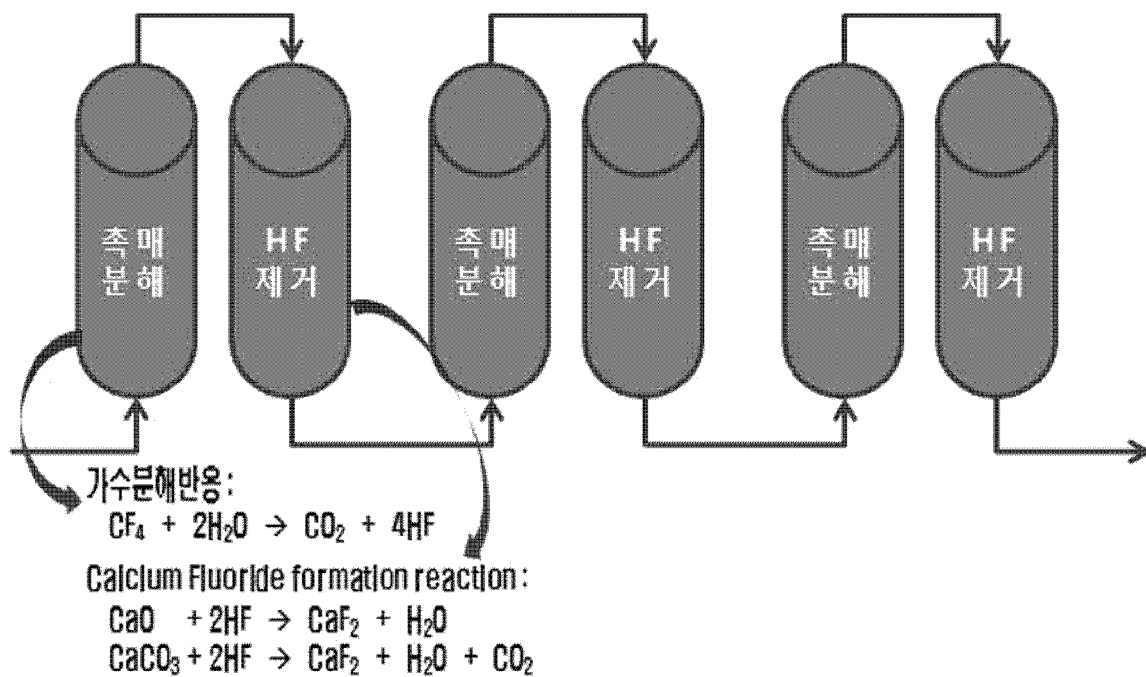
[도2]



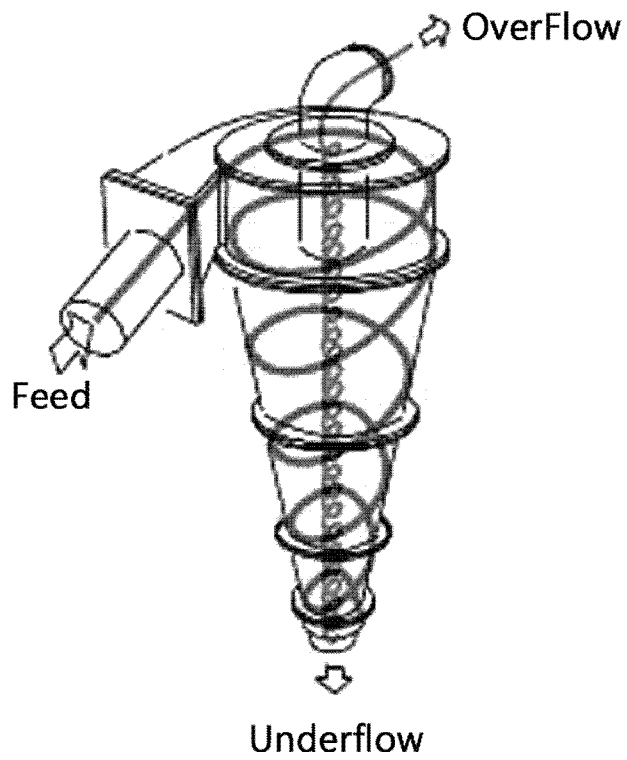
[도3]



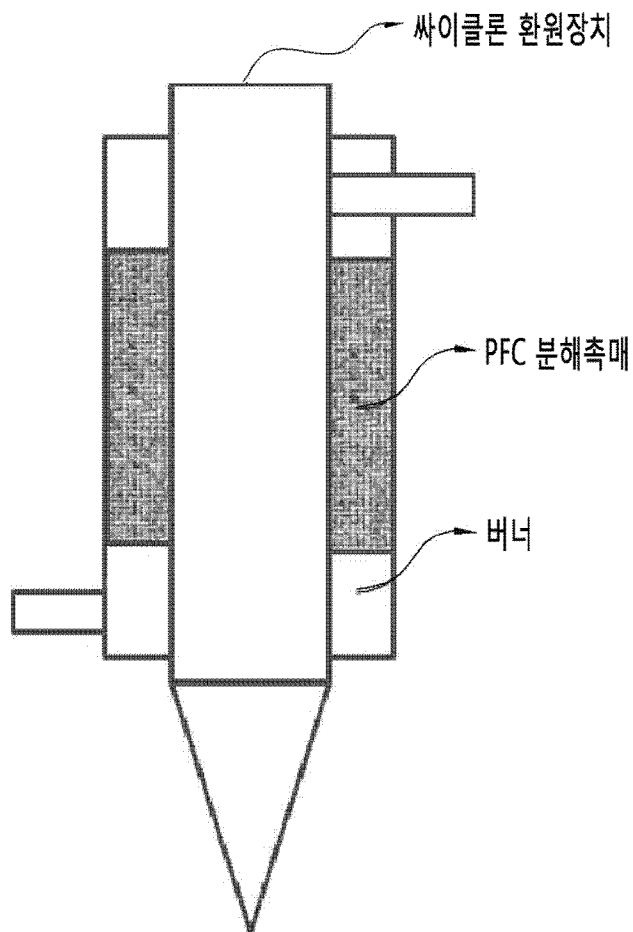
[도4]



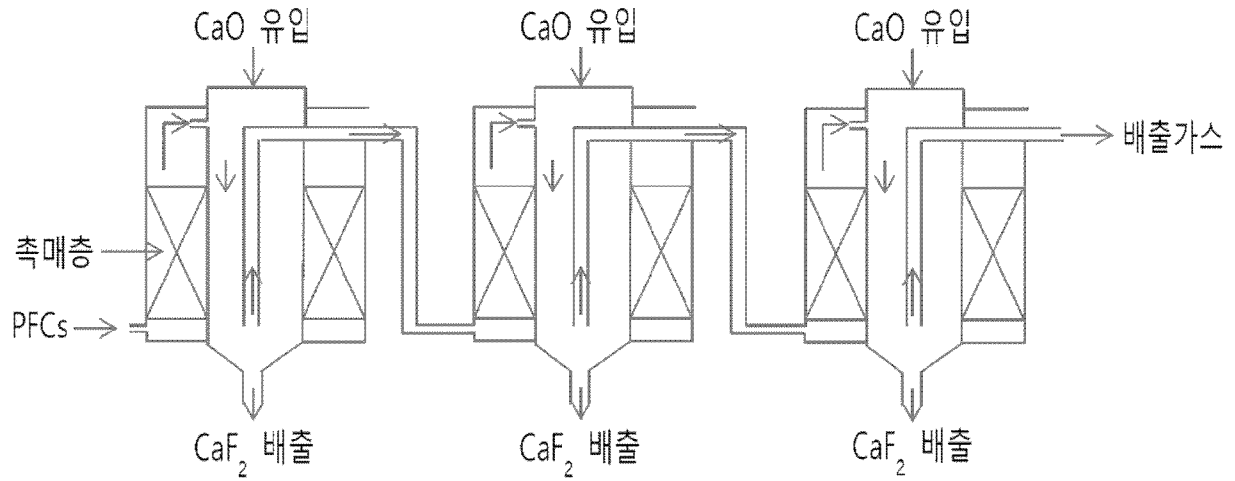
[도5]



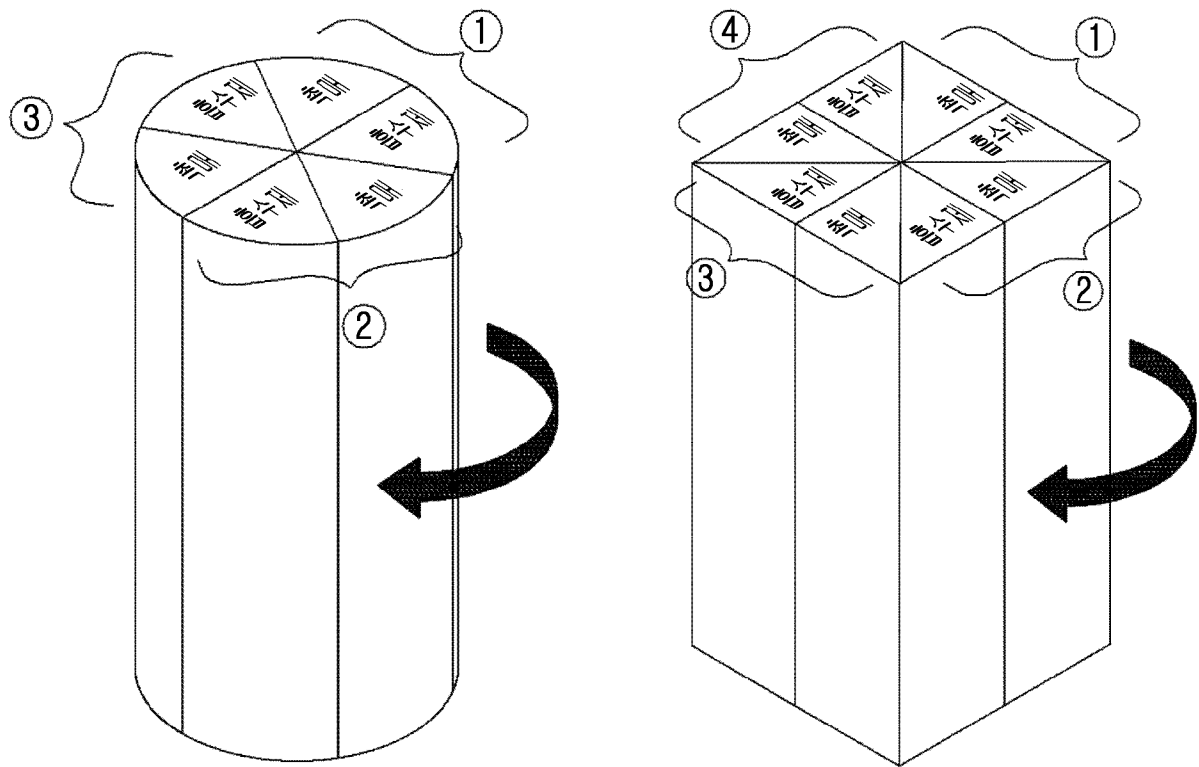
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 8/04(2006.01)i, B01J 8/02(2006.01)i, C01F 11/22(2006.01)i, B01D 53/14(2006.01)i, B01D 53/68(2006.01)i, B01D 53/86(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 8/04; B01D 53/86; B01D 53/64; B01D 46/02; B01D 53/18; B01J 8/08; C01F 11/22; B01D 53/14; B01D 53/87; B01D 53/68; B01D 53/26; B01J 8/02

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: multistage reaction catalyst, catalyst reactor, absorption reactor, series, hydrolysis, perfluorocompound, cyclone, solid absorber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-253756 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRY CO., LTD.) 21 September 1999 See paragraph [0031]; claims 1 and 4; and figure 1.	1,3-8,10-19
A		2,9
Y	KR 10-2014-0092335 A (SHOWA DENKO K.K.) 23 July 2014 See abstract; paragraphs [0084]-[0114]; claims 1 and 7; and figure 2.	1,3-8,10-19
Y	JP 11-300156 A (OKAWA TRANSTEEL CORPORATION) 02 November 1999 See paragraphs [0010]-[0014]; and figure 3.	13-15,17-19
A	KR 10-1579374 B1 (SHOWA DENKO K.K.) 21 December 2015 See abstract; claims 1 and 5; and figure 4.	1-19
A	KR 10-2014-0114775 A (SHOWA DENKO K.K.) 29 September 2014 See abstract; claims 1 and 5; and figure 3.	1-19
PX	KR 10-1659441 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 26 September 2016 See the entire document.	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

“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 APRIL 2017 (26.04.2017)

Date of mailing of the international search report

27 APRIL 2017 (27.04.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000713

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 11-253756 A	21/09/1999	NONE	
KR 10-2014-0092335 A	23/07/2014	CN 103889553 A KR 10-1699217 B1 KR 10-2016-0149313 A WO 2013-058211 A1	25/06/2014 23/01/2017 27/12/2016 25/04/2013
JP 11-300156 A	02/11/1999	NONE	
KR 10-1579374 B1	21/12/2015	CN 104108736 A CN 104108736 B JP 2014-214031 A JP 6097625 B2 KR 10-2014-0126250 A	22/10/2014 04/05/2016 17/11/2014 15/03/2017 30/10/2014
KR 10-2014-0114775 A	29/09/2014	CN 104056547 A JP 2014-180634 A KR 10-1640976 B1	24/09/2014 29/09/2014 19/07/2016
KR 10-1659441 B1	26/09/2016	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 8/04(2006.01)i, B01J 8/02(2006.01)i, C01F 11/22(2006.01)i, B01D 53/14(2006.01)i, B01D 53/68(2006.01)i, B01D 53/86(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 8/04; B01D 53/86; B01D 53/64; B01D 46/02; B01D 53/18; B01J 8/08; C01F 11/22; B01D 53/14; B01D 53/87; B01D 53/68; B01D 53/26; B01J 8/02

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: 다단 촉매, 촉매 반응기, 흡수 반응기, 직렬, 가수분해, 과불화 화합물, 싸이클론, 고상 흡수제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 11-253756 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY INDUSTRY CO., LTD.) 1999.09.21 단락 [0031]; 청구항 1 및 4; 및 도면 1 참조.	1,3-8,10-19
A		2,9
Y	KR 10-2014-0092335 A (쇼와 덴코 가부시기가이샤) 2014.07.23 요약; 단락 [0084]-[0114]; 청구항 1 및 7; 및 도면 2 참조.	1,3-8,10-19
Y	JP 11-300156 A (OKAWA TRANSTEEL CORPORATION) 1999.11.02 단락 [0010]-[0014]; 및 도면 3 참조.	13-15,17-19
A	KR 10-1579374 B1 (쇼와 덴코 가부시기가이샤) 2015.12.21 요약; 청구항 1 및 5; 및 도면 4 참조.	1-19
A	KR 10-2014-0114775 A (쇼와 덴코 가부시기가이샤) 2014.09.29 요약; 청구항 1 및 5; 및 도면 3 참조.	1-19
PX	KR 10-1659441 B1 (한국에너지기술연구원) 2016.09.26 전체 문헌 참조.	1-19

☐ 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

2017년 04월 26일 (26.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 27일 (27.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

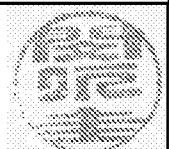
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 11-253756 A	1999/09/21	없음	
KR 10-2014-0092335 A	2014/07/23	CN 103889553 A KR 10-1699217 B1 KR 10-2016-0149313 A WO 2013-058211 A1	2014/06/25 2017/01/23 2016/12/27 2013/04/25
JP 11-300156 A	1999/11/02	없음	
KR 10-1579374 B1	2015/12/21	CN 104108736 A CN 104108736 B JP 2014-214031 A JP 6097625 B2 KR 10-2014-0126250 A	2014/10/22 2016/05/04 2014/11/17 2017/03/15 2014/10/30
KR 10-2014-0114775 A	2014/09/29	CN 104056547 A JP 2014-180634 A KR 10-1640976 B1	2014/09/24 2014/09/29 2016/07/19
KR 10-1659441 B1	2016/09/26	없음	