



- (51) 국제특허분류:
B01J 37/08 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) C01G 49/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007280
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 13일 (13.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0089300 2013년 7월 29일 (29.07.2013) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 장동 71-2, Daejeon (KR). 유니버시티드 드 안티오quia (UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA) [CO/CO]; 메델린 칼레 67 누메로 53-108, Medellin (CO).
- (72) 발명자: **천동현 (Chun, Dong Hyun)**; 305-333 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 136 동 1008 호, Daejeon (KR). **박지찬 (Park, Ji Chan)**; 302-150 대전시 서구 만년동 상록수아파트 101 동 805 호, Daejeon (KR). **정현 (Jung, Heon)**; 305-340 대전시 유성구 도룡동 현대아파트 103 동 202 호, Daejeon (KR). **페레즈페노르 몬드라곤 (Perez, Fanor Mondragon)**; 메델린 쉬르-143, 넘버 4,

카레라 43 씨, Medellin (CO). **플로레스마리아 안젤리카 포지오니 (Florez, Maria Angelica Forgionny)**; 메델린 알타미라, 아파타멘토 404, 블로쿠 44, 칼레 80 샹 72 에 이-263, Medellin (CO). **이호태 (Lee, Ho-Tae)**; 305-320 대전시 유성구 덕명동 운암네오미아아파트 105 동 1001 호, Daejeon (KR). **양정일 (Yang, Jung-II)**; 305-345 대전시 유성구 신성동 삼성한울아파트 105 동 1206 호, Daejeon (KR). **홍성준 (Hong, SungJun)**; 305-390 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 410 동 107 호, Daejeon (KR).

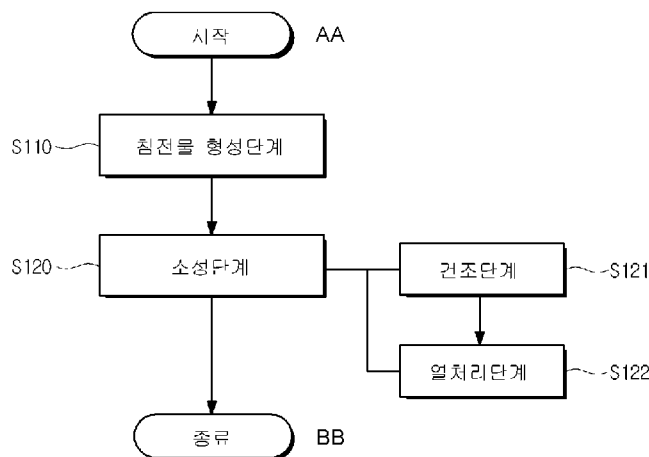
(74) 대리인: **조영현 (CHO, Young Hyun)**; 137-070 서울시 서초구 서운로 3 (서초동) 경목빌딩 8 층(대주국제특허법률사무소), Seoul (KR).

(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, 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, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING IRON-BASED CATALYST AND IRON-BASED CATALYST PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 철계 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 철계 촉매



S110 ... Precipitate formation step
S120 ... Sintering step
S121 ... Drying step
S122 ... Heat treatment step
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing an iron-based catalyst, comprising: a precipitate formation step of forming a precipitate by mixing a first solution comprising an aqueous solution containing at least one of iron ore microparticles, copper, cobalt, manganese, nickel, ruthenium, rhodium, rhenium, iridium, platinum or gold nitrate, and an iron nitrate aqueous solution, and a second solution comprising an oxide of at least one of silicon oxide, aluminum oxide, zirconium oxide or chromium oxide, or a precursor thereof, and at least one of an alkali metal carbonate aqueous solution, an alkaline earth metal carbonate aqueous solution or an ammonium aqueous solution; and a sintering step of drying and sintering the precipitate.

(57) 요약서: 본 발명은 철계 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 철광석 미립자, 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나를 포함하는 수용액 및 질산철 수용액을 혼합한 제 1 용액, 산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 산화크롬 중 적어도 하나의 산화물 또는 이들의 전구체 및 알칼리 금속 탄산염 수용액, 알칼리토금속 탄산염 수용액 또는 암모니아 수용액 중 적어도 하나의 제 2 용액을 혼합하여 침전물을 형성하는 침전물 형성단계; 및 상기 침전물을 건조 및 소성하는 소성단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.



(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, 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))

명세서

발명의 명칭: 철계 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 철계 촉매 기술분야

- [1] 본 발명은 철계 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 철계 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 철광석으로부터 직접 철계 촉매를 제조하여 경제적이고 친환경적인 철계 촉매의 제조하여 안정적이고 성능이 우수한 철계 촉매를 구현할 수 있는 철계 촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 철계 촉매에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 철 복합체는 리빙 라디칼 중합에 활성을 보일 수 있는데, 철은 지구상에 풍부하게 존재하는 저가의 금속이고, 안정성이 높기 때문에 리빙 라디칼 중합의 실용화에 있어 중요한 금속이다.
- [3] 종래의 철 촉매는 다양한 방식으로 제조되어 왔으나, 촉매의 제조공정 자체가 복잡하고, 촉매의 성능을 높이기 위해 다수의 공정이 추가되어, 생산성이 낮은 문제가 있어왔다.
- [4] 또한, 잔류물을 제거하기 위한 다수의 증류수 등을 이용한 세척공정이 필수적이어서, 그로 인한 환경오염의 문제도 존재해 왔다.
- [5] 뿐만 아니라, 촉매에서 가장 중요한 특징인 성능, 즉, CO 전환율, C_{5+} 선택도 등의 다양한 지표를 향상시키고 하는 노력, 그리고 생산성을 향상시키면서도 저비용으로 이러한 촉매성능을 향상시키기 위한 제조공정상의 개선이 요구되어 왔다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 따라서, 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 지구상에 흔히 존재하는 철광석을 원료 물질로 직접 활용하여 철계 촉매를 제조하는데 그 목적이 있다.
- [7] 또한, 철광석으로부터 직접 철계 촉매를 제조함으로써, 종래에 비하여 질산염의 사용량을 감소시켜 친환경적인 철계 촉매를 제조하는데 그 목적이 있다.
- [8] 또한, 질산염 등의 사용량이 감소하여 촉매를 세척하는 공정이 별도로 요구되지 않아 공정을 단순화시킬 수 있으며 화학적 오염물질의 배출이 적을 뿐만 아니라, 세척 공정이 없어 증류수가 거의 사용되지 않으므로 친환경적일 뿐만 아니라 경제적인 철계 촉매를 제조하는데 그 목적이 있다.
- [9] 또한, 철광석을 원료 물질로 하여, 환원 촉진용 프로모터, 표면 염기성 증진용 프로모터, 구조 프로모터의 물질을 최적의 비율로 혼합하여 합성반응에서의 반응성을 현저히 향상시키는 철계 촉매를 제조하는데 그 목적이 있다.

- [10] 또한, 촉매성능평가의 주요 지표인 CO전환율, C₅₊선택도 등이 종래의 촉매에 비해 현저히 높아, 성능이 우수한 철계 촉매를 제조하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예에 따른 철계 촉매의 제조방법은 철광석 미립자, 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나를 포함하는 수용액 및 질산철 수용액을 혼합한 제 1용액, 산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 산화크롬 중 적어도 하나의 산화물 또는 이들의 전구체 및 알칼리금속 탄산염 수용액, 알칼리토금속 탄산염 수용액 또는 암모니아 수용액 중 적어도 하나의 제 2용액을 혼합하여 침전물을 형성하는 침전물 형성단계; 및 상기 침전물을 건조 및 소성하는 소성단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [12] 상기 철광석 미립자는 철광석을 분쇄하여 형성될 수 있으며, 상기 철광석 미립자의 직경은 20nm 내지 100 μ m일 수 있다.
- [13] 상기 철광석 미립자는 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCO₃ 또는 FeO(OH) 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다.
- [14] 상기 소성단계는 상기 침전물을 건조시켜 분말 형태의 철계 촉매를 형성하는 건조단계; 및 상기 철계 촉매를 100 내지 600°C의 온도 분위기에서 열처리하는 열처리단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [15] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 철계 촉매의 제조방법은 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나를 포함하는 수용액 및 질산철 수용액을 혼합하여 제 1용액을 준비하는 제 1용액 준비단계; 상기 제 1용액에 철광석 미립자 및 산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 산화크롬 중 적어도 하나의 산화물 및 이들의 전구체를 첨가하여 혼합하여 혼합용액을 제조하는 혼합단계; 상기 혼합용액에 알칼리금속 탄산염 수용액, 알칼리토금속 탄산염 수용액 또는 암모니아 수용액 중 적어도 하나의 제 2용액을 첨가하여 침전물을 형성하는 침전단계; 상기 침전물을 건조시켜 분말 형태의 철계 촉매를 형성하는 건조단계; 및 상기 철계 촉매를 열처리하는 열처리단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [16] 상기 철광석 미립자는 철광석을 분쇄하여 형성될 수 있으며, 상기 철광석 미립자의 직경은 20nm 내지 100 μ m일 수 있다.
- [17] 상기 철광석 미립자는 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCO₃ 또는 FeO(OH) 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다.
- [18] 상기 혼합단계에서 상기 철광석 미립자에 함유된 철 100중량부에 대하여, 상기 질산철 수용액에 함유된 철은 0.01 내지 0.5중량부인 것을 특징으로 한다.
- [19] 상기 혼합단계에서 상기 철광석 미립자에 함유된 철 및 상기 질산철 수용액에 함유된 철 100중량부에 대하여, 상기 철광석 미립자에 함유된 철 및 상기 구리,

- 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나의 수용액에 함유된 금속은 0.01 내지 0.3인 것을 특징으로 한다.
- [20] 상기 혼합단계는 1 내지 6시간동안 음파 처리하여 혼합될 수 있다.
- [21] 상기 침전단계에서 상기 알칼리금속 탄산염 수용액은 탄산나트륨 수용액 또는 탄산칼륨 수용액일 수 있다.
- [22] 상기 알칼리금속 탄산염 수용액 또는 알칼리토금속 탄산염에 함유된 알칼리금속 또는 알칼리토금속은, 상기 철광석 미립자 및 상기 질산철 수용액에 함유된 철 100중량부에 대하여 0.01 내지 0.2중량부인 것을 특징으로 한다.
- [23] 상기 건조단계는, 상기 침전물을 체에 통과시킨 후 건조시키는 것을 특징으로 한다.
- [24] 상기 건조단계는 상기 침전물을 진공증발 또는 분무건조의 방법에 의해 건조될 수 있다.
- [25] 상기 건조단계는 50 내지 150°C의 온도 하에서 30분 내지 10시간동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [26] 상기 건조단계에서 상기 침전물 내의 고체 입자 농도는 100 내지 300g/L인 것을 특징으로 한다.
- [27] 상기 열처리단계는 300 내지 500°C의 온도 하에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [28] 상기 또 다른 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 철계 촉매는 상기의 방법으로 제조되는 철계 촉매인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [29] 본 발명의 철계 촉매 제조방법은 종래의 질산철이 아닌 철광석을 직접 원료로 하여 질산철의 사용이 종래의 방법에 비하여 현저하게 줄어들어, 오염물질의 배출이 없으며 원료를 용이하게 구할 수 있어 경제적이다.
- [30] 특히, 철광석의 성분, 철광석의 분쇄 입자의 크기를 제어하여 프로모터와의 반응성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 최적의 프로모터를 사용하여, 철, 구리, 칼륨, 코발트, 나트륨, 실리카 등을 최적의 비율로 혼합하여 철계 촉매의 합성 반응에서의 반응성을 향상시킬 수 있다.
- [31] 본 발명의 제조방법에 의해 합성된 철계 촉매는 철광석에 비해, CO 전환율 및 C₅₊ 탄화수소의 선택도가 높아 성능이 우수한 촉매를 구현할 수 있으며, 이는 종래의 철계 촉매에 비해 성능이 떨어지지 않는다.
- [32] 또한, 종래와 달리 증류수 세척 과정이 필요하지 않으며 물 분자를 건조 과정을 통해 제거 가능하므로 물 사용량을 종래에 비하여 20% 이하로 줄일 수 있어 친환경적이며 경제적이다.
- [33] 뿐만 아니라, 질산철, 침전물 등의 처리 비용을 현저히 줄일 수 있어 더욱 경제적이다.
- [34] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지

않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [35] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 철계 촉매를 제조하는 방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.
- [36] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 의한 철계 촉매를 제조하는 방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.
- [37] 도 3은 본 발명의 일 실시예의 제조방법에 의해 제조된 철계 촉매와 철광석의 CO 전환율을 비교한 그래프이다.
- [38] 도 4는 본 발명의 일 실시예의 제조방법에 의해 제조된 철계 촉매의 주사전자 현미경의 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [39] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [40] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [41] 이하, 본 발명의 도면들을 참고하여 본 발명에 대해 설명하도록 한다.
- [42] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예의 철계 촉매의 제조방법은 침전물 형성단계(S110) 및 소성단계(S120)를 포함하여 이루어진다.
- [43] 침전물 형성단계(S110)는 철광석 미립자와 프로모터들을 혼합하여, 철계 촉매의 침전물을 형성하는 단계이다.
- [44] 철광석 미립자는 철광석(iron ore)을 분쇄하여 형성된 것으로, 여기서, 철광석은 채광가능한 철광석이라면 모두 사용할 수 있으며, 적철광(Hematite), 자철광(Magnetite), 갈철광(Limonite) 또는 능철석(Siderite)일 수 있다.
- [45] 상기 철광석의 분쇄방법은 통상의 분쇄방법을 사용할 수 있으며, 예를 들어 분쇄기, 볼밀기, 비드밀기 등을 사용할 수 있으며 이에 제한되지 않는다.
- [46] 상기 철광석 미립자는 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeCO_3 또는 $\text{FeO}(\text{OH})$ 중 적어도 하나가 포함된 철광석을 분쇄하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 FeCO_3 또는

FeO(OH)가 포함되어 있는 것이 효과적이다. 상기 FeCO_3 또는 FeO(OH)는 소성시에 포어(pore)가 생기고, 프로모터가 상기 포어 내에 들어가 결합하여 성능이 우수한 철계 촉매의 제조가 가능해질 수 있다.

[47] 상기 철광석 미립자는 20nm 내지 $100\mu\text{m}$ 의 직경을 가지는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 나노 단위의 크기인 것이 표면적이 커져 효과적이다.

[48] 직경이 $100\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 프로모터의 첨가 효과가 미미해지는 문제가 있으며, 직경 20nm 미만의 미립자는 분쇄과정을 통해 제조가 용이하지 않다.

[49] 상기 철광석 미립자와 환원 촉진용 프로모터, 표면 염기성 증진용 프로모터, 구조 프로모터의 물질을 배합한다.

[50] 철광석 미립자와 프로모터를 혼합하는 순서는 무관하며, 철광석 미립자의 크기가 상기의 범위로 균일하게 분쇄되면 3종류의 프로모터를 동시에 혼합하여 철계 촉매의 제조가 가능하다.

[51] 환원 촉진용 프로모터의 역할을 할 수 있는 물질로 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염이나 질산철인 것이 바람직하다. 표면 염기성 증진용 프로모터는 알칼리금속 탄산염, 알칼리토금속 탄산염 또는 암모니아인 것이 바람직하다. 구조 프로모터는 산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 산화크롬인 것이 바람직하고, 이들의 전구체를 첨가하여 구조 프로모터로 작용할 수 있게 할 수 있다.

[52] 구체적으로, 상기 산화규소의 전구체로는 테트라에틸오쏘실리케이트(tetraethylorthosilicate, TEOS), 규산칼륨(potassium silicate), 규산나트륨(sodium silicate), 콜로이달 실리카(colloidal silica), 실리카 겔(silica gel) 또는 실리콘 테트라아세테이트(silicon tetraacetate)일 수 있다. 상기 산화알루미늄의 전구체로는 알루미늄아세테이트(aluminium acetate)일 수 있다. 상기 산화지르코늄의 전구체로는 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Zr}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 일 수 있다. 상기 산화크롬의 전구체로는 크롬 헥사카보닐(chromium hexacarbonyl)일 수 있다.

[53] 환원 촉진용 프로모터 및 구조 프로모터는 수용액 형태로 철광석 미립자와 혼합할 수 있다.

[54] 즉, 철광석 미립자, 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나를 포함하는 수용액 및 질산철 수용액을 혼합한 제 1용액, 산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 산화크롬 중 적어도 하나의 산화물 또는 이들의 전구체 및 알칼리금속 탄산염 수용액, 알칼리토금속 탄산염 수용액 또는 암모니아 수용액 중 적어도 하나의 제 2용액을 혼합하여 침전물을 형성할 수 있다.

[55] 다음으로, 소성단계(S120)는 상기 침전물 형성단계(S110)에서 형성된 침전물을 건조 및 소성하여 분말 형태의 철계 촉매를 제조하는 단계이다.

[56] 상기 소성단계(S120)는 건조단계(S121) 및 열처리단계(S122)를 포함하는 것이

바람직하다.

- [57] 상기 건조단계(S121)는 상기 침전물을 건조하여 분말 형태의 철계 촉매를 형성하는 것으로, 침전물의 응집된 입자들을 분쇄한 후에 건조시킴으로써, 각 성분들이 고르게 혼합된 촉매를 제조하고, 이를 성능저하없이 효과적으로 분말화하기 위한 과정이다.
- [58] 상기 열처리단계(S122)는 건조된 상기 철계 촉매를 100 내지 600°C에서 열처리하는 단계이다. 이는 탄산이온, 질산이온 등의 잔류 불순물을 기화시켜 제거함으로써, 순도높은 촉매를 제조하며 촉매의 세공구조를 최종적으로 결정하는 과정이다.
- [59]
- [60] 도 2는 철계 촉매 제조방법의 다른 실시예를 나타낸다.
- [61] 철계 촉매는 제 1용액 제조단계(S210), 혼합단계(S220), 침전단계(S230), 건조단계(S240) 및 열처리단계(S250)를 포함하여 제조될 수 있다.
- [62] 제 1용액 제조단계(S210)는 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나를 포함하는 수용액 및 질산철 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계이다.
- [63] 상기 제 1용액 준비단계(S210)에서, 혼합하는 온도는 70 내지 90°C인 것이 바람직하다. 온도가 70°C미만인 경우에는 수용액이 효과적으로 혼합 및 분산되지 않는 문제가 있으며, 90°C를 초과하는 경우에는 수용액의 증발효과로 적절한 농도로 혼합되지 못하는 문제가 있다.
- [64] 혼합단계(S220)는 상기 제 1용액 준비단계(S210)에서 제조된 제 1용액에 철광석 미립자 및 구조 프로모터를 첨가하여 혼합하는 단계이다.
- [65] 이는 철계 촉매의 기초가 되는 철광석을 질산철 수용액, 제 1용액의 환원 촉진용 프로모터, 구조 프로모터와 반응이 일어나도록 하는 과정이다.
- [66] 상기의 실시예에서 설명한 바와 같이, 철계 촉매의 기초 원료로 종래의 질산철 등과는 달리, 철광석을 직접 사용하며, 상기 철광석 미립자는 철광석을 분쇄하여 형성된다.
- [67] 상기 철광석 미립자는 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeCO_3 또는 $\text{FeO}(\text{OH})$ 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 철광석 미립자의 직경은 20nm 내지 100 μm 인 것이 바람직하다.
- [68] 상기 구조 프로모터를 산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 산화크롬 중 적어도 하나의 산화물 또는 이들의 전구체일 수 있으며, 특히 산화규소가 효과적이다.
- [69] 산화규소는 건식실리카이고, 파우더 형태인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 건식실리카 파우더는 평균 5nm 내지 20nm의 크기를 가진 미립자로 구성된 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 8nm 내지 12nm, 가장 바람직하게는 11nm인 것이 효과적이다. 5nm미만일 경우 촉매와 실리카의 결합력이 지나치게 크게 작용하여 촉매의 성능이 저하되는 문제가 있고, 이거나 20nm를 초과하는 경우에는 실리카의 효과가 미미하여 촉매의 성능이 저하되는 문제가 있다.

- [70] 건식실리카 외에도 규산칼륨(potassium silicate), 규산나트륨(sodium silicate), 산화규소 콜로이드의 형태도 사용할 수 있다. 다만, 규산칼륨, 규산나트륨, 알칼리 이온으로 안정된 산화규소 콜로이드를 사용하는 경우에는 침전단계(S230)에서의 제 2용액의 함량을 조절하여야 한다.
- [71] 상기 철광석 미립자에 함유된 철 100중량부에 대하여, 상기 질산철 수용액에 함유된 철은 0.01 내지 0.5중량부인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.3중량부인 것이 효과적이다. 상기 범위를 벗어난 0.01중량부 미만이거나 0.5중량부를 초과하는 경우에는 CO전환율, C₅₊ 선택도 등의 촉매성능이 크게 저하되는 문제가 있다.
- [72] 또한, 상기 철광석 미립자에 함유된 철 및 상기 질산철 수용액에 함유된 철 100중량부에 대하여, 상기 철광석 미립자에 함유된 철 및 상기 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나의 수용액에 함유된 금속은 0.01 내지 0.3인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.2인 것이 효과적이다.
- [73] 상기 철광석 미립자에 함유된 철 및 상기 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나의 수용액에 함유된 금속이 0.01중량부 미만인 경우에는 촉매 성능의 개선 효과가 미미하며, 4중량부를 초과하는 경우에는 촉매 성능의 향상폭이 크지 않으며, 오히려 감소하는 문제가 있다.
- [74] 상기 혼합단계(S220)는 1 내지 6시간동안 음파 처리(sonication)하여 혼합할 수 있다.
- [75] 음파 처리는 철광석 미립자의 응집 현상을 방지하며, 철광석 미립자와 프로모터들의 혼합을 용이하게 할 수 있다.
- [76] 침전단계(S230)는 상기 혼합용액에 표면 염기성 증진용 프로모터를 포함하는 제 2용액을 첨가하여 침전물을 형성시키는 단계이다 이는 혼합용액에 침전제를 사용하여 침전화하는 과정이다.
- [77] 침전물은 3종류의 프로모터와의 반응으로 인하여 세공구조의 다공성으로 발달한 형태를 나타낸다.
- [78] 여기서, 표면 염기성 증진용 프로모터는 알칼리금속 탄산염 수용액, 알칼리토금속 탄산염 수용액 또는 암모니아 수용액일 수 있으며, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [79] 상기 표면 염기성 증진용 프로모터의 알칼리금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb)이고, 알칼리토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)이다. 바람직하게는 탄산나트륨 수용액, 탄산칼륨 수용액, 탄산마그네슘 수용액 또는 탄산칼슘 수용액인 것이 효과적이다.
- [80] 상기 침전물의 pH는 7 내지 9인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 7.8 내지 8.2인 것이 효과적이다. 7 미만이거나 9를 초과하는 경우에는 침전물의 형태가 형성되기 어렵다.

- [81] 상기 침전단계(S230) 이후에, 알칼리금속 탄산염 수용액이나 알칼리토금속 탄산염 수용액을 추가로 첨가할 수 있으며, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨인 것이 효과적이다.
- [82] 상기 침전단계(S230) 이후의 알칼리금속 탄산염 수용액 또는 알칼리토금속 탄산염 수용액의 첨가는 상기 침전단계(S230)에서 암모니아 수용액을 첨가한 경우에는 반드시 첨가하여야 하며, 알칼리금속 탄산염 수용액이나 알칼리토금속 탄산염 수용액이 첨가된 경우에는 아래의 함량 범위로 추가 첨가량이 조절될 수 있다.
- [83] 상기 알칼리금속 탄산염 수용액 또는 알칼리토금속 탄산염에 함유된 알칼리금속 또는 알칼리토금속은, 상기 철광석 미립자 및 상기 질산철 수용액에 함유된 철 100중량부에 대하여 0.01 내지 0.2중량부인 것이 바람직하다.
- [84] 건조단계(S240)는 상기 침전물을 건조시켜 분말 형태의 철계 촉매를 형성하는 단계이다. 이는 침전물의 응집된 입자들을 분쇄한 후에 건조시킴으로써, 각 성분들이 고르게 혼합된 촉매를 제조하고, 이를 성능저하없이 효과적으로 분말화하기 위한 과정이다.
- [85] 상기 건조단계(S40)는 상기 침전물을 체(sieve)에 통과시킨 후, 건조시키는 것이 바람직하다.
- [86] 체의 크기는 $30\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 내지 $70\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 $63\mu\text{m}$ 인 것이 효과적이다. $30\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 통과되지 못 하는 성분의 입자들이 존재함으로써, 촉매의 제조수율이 현저히 감소하는 문제가 있으며, $100\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 응집된 입자들의 분쇄효과가 현저히 감소하는 문제가 있다.
- [87] 건조 방법으로는, 진공증발 또는 분무건조의 방법을 수행할 수 있다.
- [88] 진공증발은 진공증발기(vacuum evaporator)를 이용하여 농축시키는 것으로, 진공증발로 얻어진 고형물을 다시 분쇄하는 과정을 필요하다.
- [89] 분무건조는 일반적인 분무건조방법을 사용하며, 입구온도는 200°C 내지 400°C , 출구온도는 90°C 내지 120°C 인 것이 바람직하다. 상기 온도범위를 벗어나는 경우에는 본 발명의 철계 촉매가 분말 형태로 건조되는 과정에서 주요성분들이 손실되어 전반적인 촉매성능이 저하될 수 있으며, 균일한 분말형태로 건조되지 않는 문제가 있다.
- [90] 분무건조 방법은 진공증발과 달리, 분쇄 과정이 필요하지 않으므로 진공증발 방법에 비하여 선호된다.
- [91] 상기 침전물 내의 고체입자 농도는 100 내지 300g/L 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 150 내지 250g/L 인 것이 효과적이다. 100g/L 미만일 경우에는 얻어지는 촉매의 입자크기가 너무 작아 필터를 사용하는 슬러리 기포탐반응기에 적용하기 어렵다는 문제가 있으며, 300g/L 를 초과하는 경우에는 슬러리의 점성이 높아 특히, 분무건조 과정에서 노즐이 자주 막혀 제조공정의 효율이 저하되는 문제가 있다.

- [92] 열처리단계(S250)는 건조단계(S240)에서 건조된 분말 형태의 철계 촉매를 열처리하는 단계이다. 이는 탄산이온, 질산이온 등의 잔류불순물을 기화시켜 제거함으로써, 순도높은 촉매를 제조하며, 촉매의 세공구조를 최종적으로 결정하는 과정이다.
- [93] 즉, 불순물들을 기화시키고 촉매를 화학적으로 안정화시키며, 물리적 강도 또한 증진시키기 위한 과정으로, 열처리 온도는 300 내지 500°C 온도 분위기에서 열처리하는 것이 바람직하다.
- [94] 온도가 300°C미만인 경우에는 불순물들이 충분히 기화되어 제거되지 못 할 뿐만 아니라, 촉매의 물리적 강도 증진효과 또한 미미하다는 문제가 있으며, 500°C를 초과하는 경우에는 촉매의 세공구조가 함몰되는 문제가 있다.
- [95] 또한, 열처리시간은 1시간 내지 10시간인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 3.5시간 내지 4.5시간인 것이 효과적이다. 1시간 미만인 경우에는 충분히 불순물들이 제거되지 못 하고, 촉매의 물리적 강도 또한 증진효과가 미미하다는 문제가 있으며, 10시간을 초과하는 경우에는 경제성이 저하될 뿐만 아니라, 촉매의 세공구조가 함몰되는 문제가 있다.
- [96] 본 발명의 실시예에 의한 철계 촉매의 제조방법은 철광석을 직접 원료로 하여 촉매를 제조하므로, 종래와 달리 질산철의 사용량이 현저하게 적어 별도의 세척 공정없이 열처리만으로 불순물들을 모두 제거할 수 있다. 이에 따라, 오염물질의 배출이 크게 줄어들 수 있다.
- [97] 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 철계 촉매는 F-T 합성(Fischer-Tropsch synthesis)에 사용할 수 있으며, 특히, 저온 F-T 합성 공정에 바람직하다.
- [98]
- [99] 이하에서는 본 발명의 철계 촉매의 제조방법에 의해 제조된 철계 촉매의 성능과 본 발명을 벗어난 범위에서 제조된 철촉매에 대한 특성을 실험한 실시예 및 비교예를 살펴보도록 한다.
- [100] 도 3는 본 발명의 일 실시예의 제조방법에 의한 철계 촉매(실시예 1)와 철광석(비교예 1)의 촉매 성능을 측정한 결과이다. 촉매 성능은 CO 전환율을 측정하였다. 환원 조건은 온도 280°C, 상압, 가스 종류는 CO, CO 가스의 유속 1.4NL_(CO)/g_(cat)-h, 시간은 20시간이고, 반응조건은 275°C, 압력은 1.5MPa, 가스 종류는 H₂+CO(H₂/CO=1), 가스의 유속 (H₂+CO)=2.8NL_(H₂+CO)/g_(cat)-h이다.
- [101] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예의 제조방법에 의해 제조된 촉매가 철광석에 비해 2배 이상의 CO 전환율을 보인다.
- [102]
- [103] 표 1

[Table 1]

		비교예 1	실시예 1
시간 간격(time interval)(h)		114-234	114-234
CO 전환율(%)		38.0	80.6
CO ₂ 선택도(C-mol%)		30.4	41.6
탄화수소 비율(wt%)	CH ₄	20.2	13.9
	C ₂ -C ₄	35.7	29.7
	C ₅ -C ₁₁	24.4	32.6
	C ₁₂ -C ₁₈	11.2	13.2
	C ₁₉₊	8.64	10.6
생산성(productivity) (g/g _(cat) -h)	전체 탄화수소	0.202	0.384
	C ₅₊ 탄화수소	0.0894	0.217

[104] 도 3의 그래프와 표 1에서 보는 바와 같이, 철광석을 본 발명의 방법에 의해 촉매로 제조하면 철광석 자체에 비해 CO 전환율을 2배 이상 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이는, 촉매 활성을 2배 이상 향상시킬 수 있음을 의미한다.

[105] 또한, CH₄ 및 C₂-C₄ 탄화수소의 선택도를 감소시킬 수 있어, F-T 합성반응의 목표 산물인 C₅₊ 탄화수소의 선택도를 높일 수 있다.

[106] 뿐만 아니라, 촉매 단위 그램(g)당 탄화수소의 생산성을 높일 수 있으며, 이 또한 F-T 합성반응의 목표 산물인 C₅₊ 탄화수소의 선택도를 높일 수 있음을 의미한다.

[107] 도 4는 본 발명의 일 실시예의 제조방법에 의해 제조된 철계 촉매의 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)의 이미지로, 도 4에서 보는 바와 같이 제조된 철계 촉매는 나노 단위의 사이즈임을 알 수 있다.

[108] 또한, 희박한 구조(sparse structure)인 것으로 관찰할 수 있는데, 이러한 구조는 촉매를 제조하면서 철광석에 프로모터들이 침투하기 용이하게 작용하여 프로모터와의 반응성을 크게 할 수 있다.

[109]

[110] 이상, 본 발명의 구성을 중심으로 실험예를 참조하여 상세하게 설명하였다.

[111] 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니라 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 누구든지 변형 가능한 다양한 범위까지 본 발명의 청구범위 기재의 범위 내에 있는 것으로 본다.

산업상 이용가능성

- [112] 본 발명에 의하면, 종래에 철계 촉매 제조방법에 비하여 질산철과 물의 사용량을 20% 이상 줄일 수 있어 물 사용량과 오염물질 배출량을 감소시켜 친환경적이면서도, 우수한 성능을 발휘하는 철계 촉매를 제조할 수 있다.

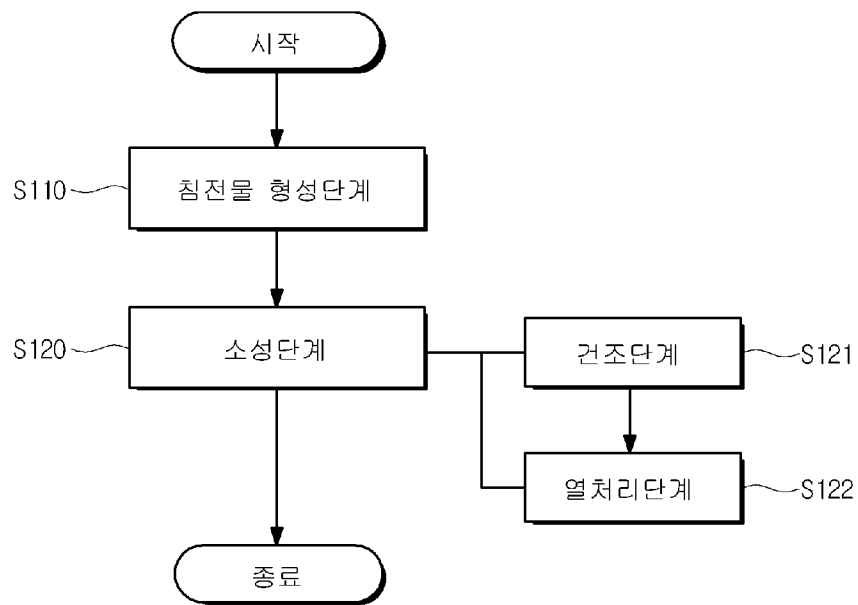
청구범위

- [청구항 1] 철광석 미립자,
구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금
질산염 중 적어도 하나를 포함하는 수용액 및 질산철 수용액을
혼합한 제 1용액,
산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 산화크롬 중 적어도
하나의 산화물 또는 이들의 전구체 및
알칼리금속 탄산염 수용액, 알칼리토금속 탄산염 수용액 또는
암모니아 수용액 중 적어도 하나의 제 2용액을 혼합하여 침전물을
형성하는 침전물 형성단계; 및
상기 침전물을 건조 및 소성하는 소성단계;를 포함하여
이루어지는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 철광석 미립자는 철광석을 분쇄하여 형성되는 것을 특징으로
하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 철광석 미립자는 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeCO_3 또는 $\text{FeO}(\text{OH})$ 중 적어도
하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 철광석 미립자의 직경은 20nm 내지 100 μm 인 것을 특징으로
하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 소성단계는 상기 침전물을 건조시켜 분말 형태의 철계
촉매를 형성하는 건조단계; 및
상기 철계 촉매를 100 내지 600°C의 온도 분위기에서 열처리하는
열처리단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 철계
촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금
질산염 중 적어도 하나를 포함하는 수용액 및 질산철 수용액을
혼합하여 제 1용액을 준비하는 제 1용액 준비단계;
상기 제 1용액에 철광석 미립자 및 산화규소, 산화알루미늄,
산화지르코늄 또는 산화크롬 중 적어도 하나의 산화물 또는
이들의 전구체를 첨가하여 혼합하여 혼합용액을 제조하는
혼합단계;
상기 혼합용액에 알칼리금속 탄산염 수용액, 알칼리토금속 탄산염
수용액 또는 암모니아 수용액 중 적어도 하나의 제 2용액을
첨가하여 침전물을 형성하는 침전단계;

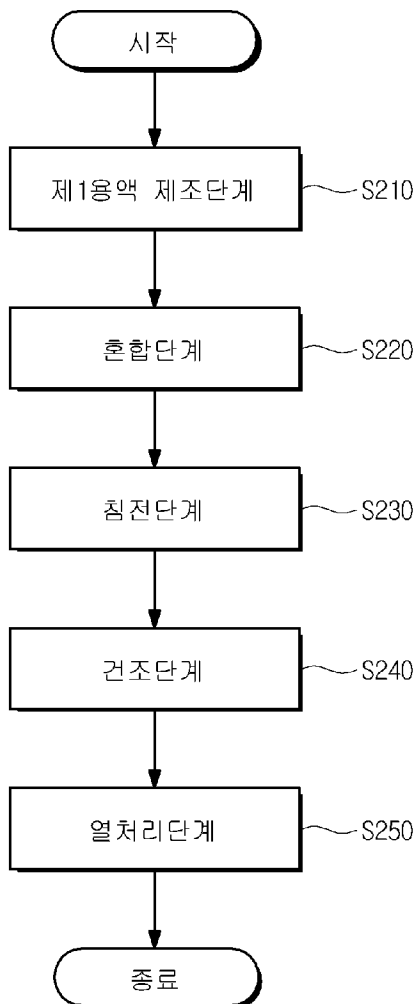
- 상기 침전물을 건조시켜 분말 형태의 철계 촉매를 형성하는 건조단계; 및
- 상기 철계 촉매를 열처리하는 열처리단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 철광석 미립자는 철광석을 분쇄하여 형성되는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제 6항에 있어서,
상기 철광석 미립자는 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeCO_3 또는 $\text{FeO}(\text{OH})$ 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제 6항에 있어서,
상기 철광석 미립자의 직경은 20nm 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제 6항에 있어서,
상기 혼합단계에서 상기 철광석 미립자에 함유된 철 100중량부에 대하여, 상기 질산철 수용액에 함유된 철은 0.01 내지 0.5중량부인 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제 6항에 있어서,
상기 혼합단계에서 상기 철광석 미립자에 함유된 철 및 상기 질산철 수용액에 함유된 철 100중량부에 대하여, 상기 철광석 미립자에 함유된 철 및 상기 구리, 코발트, 망간, 니켈, 루테튬, 로듐, 레늄, 이리듐, 백금 또는 금 질산염 중 적어도 하나의 수용액에 함유된 금속은 0.01 내지 0.3인 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 제 6항에 있어서,
상기 혼합단계는 1 내지 6시간동안 음파 처리하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 13] 제 6항에 있어서,
상기 침전단계에서 상기 알칼리금속 탄산염 수용액은 탄산나트륨 수용액 또는 탄산칼륨 수용액인 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 14] 제 13항에 있어서,
상기 알칼리금속 탄산염 수용액 또는 알칼리토금속 탄산염에 함유된 알칼리금속 또는 알칼리토금속은, 상기 철광석 미립자 및 상기 질산철 수용액에 함유된 철 100중량부에 대하여 0.01 내지 0.2중량부인 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 15] 제 6항에 있어서,

- 상기 건조단계는, 상기 침전물을 체에 통과시킨 후 건조시키는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 16] 제 6항에 있어서,
상기 건조단계는 상기 침전물을 진공증발 또는 분무건조의 방법에 의해 건조되는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 17] 제 6항에 있어서,
상기 건조단계는 50 내지 150°C의 온도 하에서 30분 내지 10시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 18] 제 6항에 있어서,
상기 건조단계에서 상기 침전물 내의 고체 입자 농도는 100 내지 300g/L인 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 19] 제 6항에 있어서,
상기 열처리단계는 300 내지 500°C의 온도 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 20] 제 1항의 방법에 의하여 제조된 철계 촉매.
- [청구항 21] 제 6항의 방법에 의해 제조된 철계 촉매.

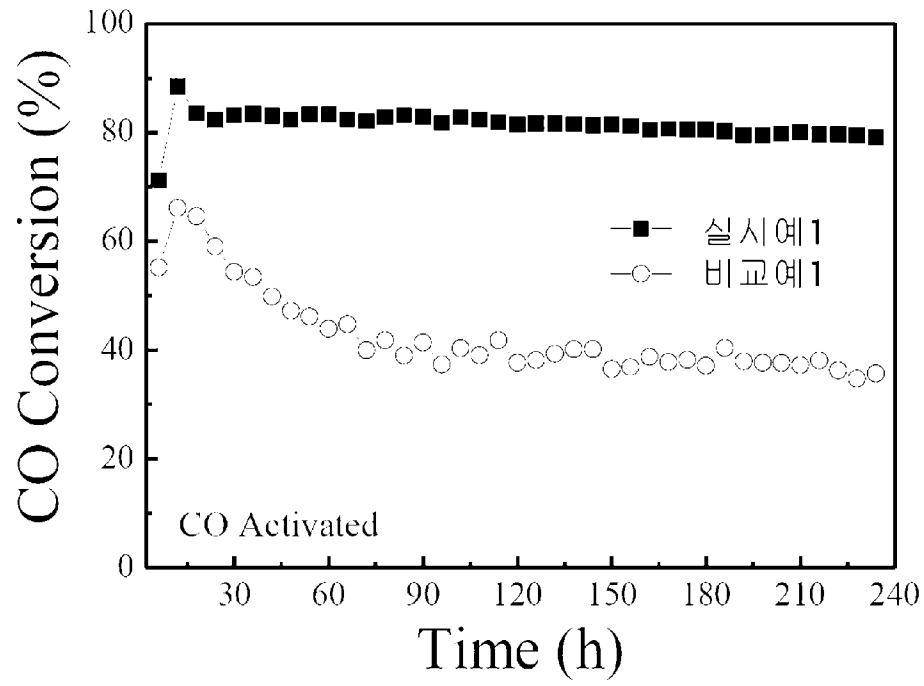
[Fig. 1]



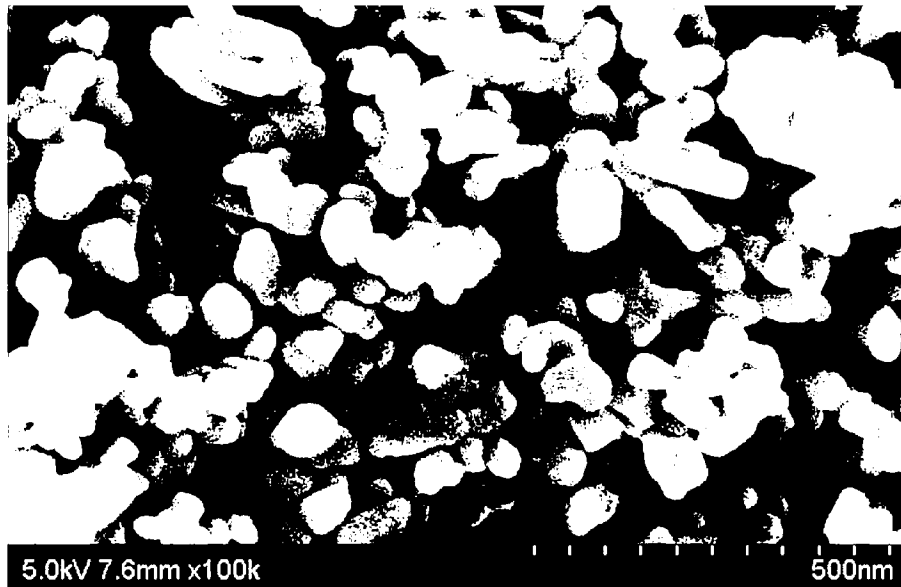
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007280**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, C01G 49/06(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/08; B01J 23/78; C01B 3/48; B01J 35/00; B01J 37/02; B01J 23/76; B01J 23/755; B01J 23/745; B01J 37/12; B01J 37/03; C01G 49/06;

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: iron ore, catalyst, carbon monoxide, silica, alkali, metal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0054477 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 30 May 2012 See abstract; claims 1, 2, 14; paragraphs [0055], [0057]; and figures 6, 7.	1-21
Y	KR 10-2009-0070578 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 01 July 2009 See abstract; claims 1, 5; and paragraph [0007].	1-21
A	JP 03366331 B2 (SUED CHEMIE AG) 14 January 2003 See abstract and claims 1, 19, 20.	1-21
A	JP 2012-106894 A (HITACHI LTD) 07 June 2012 See abstract and claim 1.	1-21
A	KR 10-2011-0031860 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 29 March 2011 See abstract and claim 1.	1-21
A	KR 10-2011-0059437 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 June 2011 See abstract and claims 1, 2.	1-21



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 FEBRUARY 2014 (07.02.2014)

Date of mailing of the international search report

10 FEBRUARY 2014 (10.02.2014)

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/KR2013/007280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0054477 A	30/05/2012	NONE	
KR 10-2009-0070578 A	01/07/2009	NONE	
JP 3366331 B2	14/01/2003	DE 4303715 A1	11/08/1994
		DE 59402808 D1	26/06/1997
		DK 0634990 T3	16/06/1997
		EP 0634990 A1	25/01/1995
		EP 0634990 B1	21/05/1997
		NO 314797 B1	26/05/2003
		NO 943551 A	23/09/1994
		NO 943551 D0	23/09/1994
		US 05830425 A	03/11/1998
		WO 94-18118 A1	18/08/1994
JP 2012-106894 A	07/06/2012	NONE	
KR 10-2011-0031860 A	29/03/2011	NONE	
KR 10-2011-0059437 A	02/06/2011	KR 10-1096177 B1	22/12/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, C01G 49/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/08; B01J 23/78; C01B 3/48; B01J 35/00; B01J 37/02; B01J 23/76; B01J 23/755; B01J 23/745; B01J 37/12; B01J 37/03; C01G 49/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 철광석, 촉매, 일산화탄소, 산화규소, 알칼리, 금속

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0054477 A (한국에너지기술연구원) 2012.05.30 요약; 청구항 1, 2, 14; 단락 [0055], [0057]; 및 도면 6, 7 참조.	1-21
Y	KR 10-2009-0070578 A (한국에너지기술연구원) 2009.07.01 요약; 청구항 1, 5; 및 단락 [0007] 참조.	1-21
A	JP 03366331 B2 (주토헤미악티엔게젤샤프트) 2003.01.14 요약 및 청구항 1, 19, 20 참조.	1-21
A	JP 2012-106894 A (주식회사 히타치 제작소) 2012.06.07 요약 및 청구항 1 참조.	1-21
A	KR 10-2011-0031860 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2011.03.29 요약 및 청구항 1 참조.	1-21
A	KR 10-2011-0059437 A (한국과학기술연구원) 2011.06.02 요약 및 청구항 1, 2 참조.	1-21



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

2014년 02월 07일 (07.02.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 02월 10일 (10.02.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0054477 A	2012/05/30	없음	
KR 10-2009-0070578 A	2009/07/01	없음	
JP 3366331 B2	2003/01/14	DE 4303715 A1 DE 59402808 D1 DK 0634990 T3 EP 0634990 A1 EP 0634990 B1 NO 314797 B1 NO 943551 A NO 943551 D0 US 05830425 A WO 94-18118 A1	1994/08/11 1997/06/26 1997/06/16 1995/01/25 1997/05/21 2003/05/26 1994/09/23 1994/09/23 1998/11/03 1994/08/18
JP 2012-106894 A	2012/06/07	없음	
KR 10-2011-0031860 A	2011/03/29	없음	
KR 10-2011-0059437 A	2011/06/02	KR 10-1096177 B1	2011/12/22