

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2011년 1월 20일 (20.01.2011)



(10) 국제공개번호
WO 2011/007938 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 20/20 (2006.01) C10G 1/04 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/006809
- (22) 국제출원일: 2009년 11월 18일 (18.11.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0064902 2009년 7월 16일 (16.07.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장동 71-2, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이광복 (YI, Kwang Bok) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 노은동 553-8 번지 스타돔아파트 1107 호, 305-325 Daejeon (KR). 김종남 (KIM, Jong Nam) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 101 동 1801 호, 305-333 Daejeon (KR). 이시훈 (LEE, Si Hyun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 103 동 202 호, 305-390 Daejeon (KR). 고창현 (KO, Chang Hyun) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 2 동 수정타운아파트 14 동 808 호,

302-122 Daejeon (KR). 범희태 (BEUM, Hee Tae) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 669 번지 대덕테크노밸리 5 단지 503 동 1301 호, 305-509 Daejeon (KR). 김인백 (KIM, In Baek) [KR/KR]; 대전광역시 동구 대성동 은어송마을 2 단지 코오롱하늘채아파트 208 동 103 호, 300-210 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 화우 (YOON YANG KIM SHIN & YU); 서울 서초구 서초동 1340-6 남강빌딩 11 층, 137-861 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

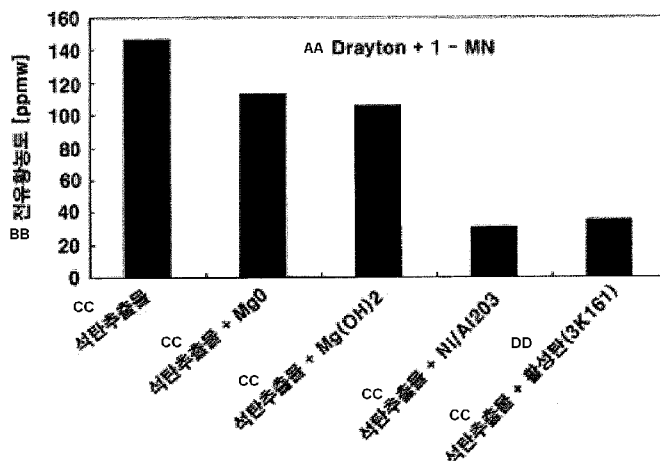
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SULPHUR-COMPOUND ADSORBING AGENT FOR SOLVENT EXTRACTION OF COAL, AND A SULPHUR-COMPOUND ADSORPTION METHOD AND COAL REFINING METHOD EMPLOYING THE SAME

(54) 발명의 명칭: 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 황화합물 흡착방법과 석탄정제방법

[Fig. 2]



AA ... Drayton + 1 - MN
BB ... Total sulphur concentration [ppmw]
CC ... Coal extract
DD ... Activated carbon (3K161)

(57) Abstract: The present invention relates to a sulphur-compound adsorbing agent for solvent extraction of coal, and to a sulphur-compound adsorption method and coal refining method employing the same. More specifically, the present invention relates to a sulphur-compound adsorbing agent for the solvent extraction of coal, consisting of any one or a mixture selected from alkali metal oxides, alkali metal hydroxides, aluminium oxides and activated carbon, and to a sulphur-compound adsorption method and coal refining method employing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 황화합물 흡착방법과 석탄정제방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미늄 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제 및 이를 이용한 황화합물 흡착방법과 석탄의 정제방법에 대한 것이다.

NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, **공개:**

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
SN, TD, TG).

명세서

석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 황화합물 흡착방법과 석탄정제방법

기술분야

- [1] 본 발명은 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 황화합물 흡착방법과 석탄정제방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제 및 이를 이용한 황화합물 흡착방법과 석탄의 정제방법에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 석탄은 다른 에너지원에 비하여 연소 시에 단위에너지 당 이산화탄소를 더 많이 배출하기 때문에 환경오염과 지구온난화의 주범으로 인식되고 있다. 그러나 석탄의 매장량은 석유에 비하여 매우 많으며 지역적으로도 산재되어 있어 인류에게 중요한 에너지원임에는 틀림이 없다.
- [3] 오염배출을 줄이고 청정대기를 유지하기 위한 일환으로 대체에너지의 개발에 각국이 많은 재원을 투입하고 있으나 현실적인 에너지 공급원으로 대체에너지가 사용되기 위해서는 앞으로도 많은 시간이 걸릴 것으로 예상된다. 화석연료를 대체할 수 있는 충분한 에너지원이 개발되기 전까지는 인류는 화석연료에 의존할 수밖에 없다.
- [4] 따라서 화석연료 중 상당부분을 차지하는 석탄을 활용함에 있어 오염을 최소화하는 기술은 매우 중요하다. 이러한 노력의 일환으로 최근에는 저급석탄을 이용하여 무회탄(ashless coal)을 제조하는 기술이 연구되고 있다.
- [5] 석탄이 가지고 있는 대기오염물질 중에서 가장 많은 비중을 차지하고 있는 것이 회분(ash)으로서, 회분은 석탄 중에 약 10% 정도를 차지하고 있으며, 발전소의 버너 상단부에 위치하는 수벽관 표면에 회분이 용착되는 슬래깅(slagging) 현상을 일으켜 연소열의 전달을 방해하고 열효율을 낮추는 역할을 하게 된다.
- [6] 따라서 석탄으로부터 회분을 제거하게 되면 이러한 용착 및 슬래깅 현상을 막을 수 있기 때문에 열전달효율이 증가하게 되어 발전효율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 발전효율의 증가로 인한 CO₂ 저감 효과도 기대할 수 있다. 즉, 성공적인 무회탄 제조는 발전설비의 가스터빈 내에서 무회탄의 직접연소를 가능케 하여 발전효율을 높일 수 있을 뿐 아니라 단위에너지 당 CO₂ 발생량도 줄일 수 있다.
- [7] 이에 따라, 화학적 전처리를 통하여 석탄으로부터 회분을 제거하기 위한 기술개발들이 활발히 진행되고 있다. 이러한 화학적 전처리 기술은 일반적으로 산이나 염을 이용하여 회분을 추출하는 방법과 유기용매를 이용하여 회분

함량이 높은 성분을 남기고, 가소 부분만을 추출하는 방법으로 크게 나눌 수 있다.

- [8] 산이나 염을 이용하여 회분을 추출하는 공정은 정제된 생산물 내에 0.1 ~ 0.7%의 회분이 존재하지만 생산효율이 좋다는 장점이 있다. 이에 반해, 유기용매를 사용하여 가소분을 추출하는 경우에는 생산물 내에 200ppm 정도의 회분이 존재하여 가소성분의 순도가 높지만 생산 효율이 떨어지는 단점이 있다.
- [9] 상기 두 공정 모두 생산물 내에는 미량의 알칼리 금속이온을 포함하는 회분이 존재하게 되며, 추출공정에서 제거되지 않은 황화합물도 잔류하게 된다. 잔류하는 알칼리 금속이온은 연소시에 황화합물과 반응하여 황산나트륨과 같은 부식성이 높은 화합물을 형성하여 연소기관의 부품의 부식과 스케일링을 유도한다.
- [10] 따라서 가스터빈 내에서 석탄 분말을 직접 연소하기 위해서는 석탄정제공정 후에 반드시 알칼리 금속이온이나 황화합물을 제거하여야 한다. 이때, 황화합물을 포함한 불순물을 제거하는 공정은 석탄정제공정에 부가적으로 설치되고 운전되어야 하기 때문에 유기용매 석탄 추출공정과 공정조건이 상이하다면 설치비는 물론이고 운전비용이 크게 늘어날 수 있다.
- [11] 따라서, 유기용매 석탄추출공정은 200 ~ 400°C의 고온, 10 bar의 고압에서 운전되고 생산된 추출분과 용매는 압력이 낮은 플래쉬 탭 내에서 상이 변환되면서 분리되기 때문에 알칼리 금속을 제거하는 공정이나 황화합물을 제거하는 공정도 추출공정과 같은 조건에서 운전되어야 한다.
- [12] 일반적인 석탄추출공정을 도 1을 참조하여 좀 더 상세히 살펴보면, 석탄과 용매를 혼합하여 슬러리를 만든 후, 수분제거 및 예열기(1)에서 수분을 제거하고, 수분이 제거된 슬러리 혼합물을 용매추출반응기(2)로 보내 추출반응이 일어나도록 한다.
- [13] 상기 추출반응이 완료된 후, 용해된 액상을 필터시스템(3)으로 이동시켜 액상에 포함되어 있는 미세 입자상 물질을 제거할 수 있으며, 필터시스템을 통과한 액상은 추출물건조기(4)에서 건조가 이루어지게 되고, 추출반응기(2)에서 침강된 슬러리 상태의 물질은 잔탄건조기(5)로 이송되어 건조가 이루어진다.
- [14] 이때 수분제거 및 예열기(1), 추출반응기(2), 필터시스템(3), 추출물건조기(4), 잔탄건조기(5) 외부에는 히터(6)가 설치되며, 추출물건조기(4)와 잔탄건조기(5)에서 증발된 용매들은 응축기(7)를 거치면서 액상으로 응축되어 용매회수탱크(8)에 회수가 이루어지게 된다.
- [15] 상기와 같은 석탄정제공정에 대한 연구들은 최근에 와서 활발히 진행되고 있으나 상기와 같이 소량 함유된 불순물 제거공정에 대한 연구는 아직 미약한 상황이며, 특히 국내특허 제836708호 등에서 무기이온교환체를 이용한 알칼리금속이온의 제거공정에 대한 기술이 기재된바 있으나, 황산나트륨과 같은 부식성이 높은 화합물의 형성을 막기 위하여 유기용매를 이용한

석탄추출공정에서 황화합물을 함께 제거할 수 있는 연구는 전혀 이루어지지 않았다.

- [16] 즉, 석탄의 가소성분이 함유된 유기용매 내에서 황화합물을 제거하는 기술은 현재까지 시도된 바 없으며, 고온고압의 공정조건에서 황화합물을 선택적으로 제거하는 기술 또한 보고된 바 없는 상황이다. 일반적으로 원유정제공정에서 대량의 수소와 촉매를 사용하여 수첨탈황하는 방법이 상용화되어 있으나, 유기용매를 이용한 석탄 추출공정에 적용하기에는 공정조건이 상이하여 비용 소모가 크다.

- [17] 이에, 본 발명자는 석탄 내에 잔류하는 알칼리 금속이온이 연소시에 황화합물과 반응하여 부식성이 높은 화합물을 형성하는 것을 막을 뿐만 아니라, 기존의 석탄추출공정에서 부가적인 공정을 추가할 필요없이 황화합물을 함께 제거할 수 있는 석탄정제공정을 발명하기에 이르렀다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 발명의 목적은 석탄 내에 잔류하는 알칼리 금속이온이 연소시에 황화합물과 반응하여 부식성이 높은 화합물을 형성하는 것을 막을 수 있도록, 용매추출과정에서 사용되는 고온, 고압의 조건 하에서도, 석탄의 가소성분이 함유된 유기용매로부터 황화합물을 제거할 수 있는 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 유기용매 내의 황화물 흡착방법과 석탄의 정제방법을 제공하는 것이다.
- [19] 또한, 본 발명의 목적은 황화합물을 포함한 불순물을 제거하는 공정을 유기용매 석탄 추출공정과 비슷한 공정조건 하에서 운영할 수 있어, 석탄정제공정과 별도로 황화합물 제거 공정을 설치하고 운전할 필요가 없어 설치비는 물론이고 운전비용을 크게 줄일 수 있는 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 유기용매 내의 황화물 흡착방법과 석탄의 정제방법을 제공하는 것이다.
- [20] 또한, 본 발명의 목적은 1-MN 이나 NMP와 같은 유기용매에 내성을 지니며 고온 고압에서 황화합물을 선택적으로 제거하고 탈황성능이 우수한 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 유기용매 내의 황화물 흡착방법과 석탄의 정제방법을 제공하는 것이다.
- [21] 또한, 본 발명의 목적은 석탄의 가소성분이 용해된 유기용매를 연속 공정으로 처리할 수 있는 황화물 흡착방법과 석탄의 정제방법을 제공하는 것이다.

기술적 해결방법

- [22] 상술한 바와 같은 목적 달성을 위한 본 발명은, 저등급 석탄의 용매추출과정에서 얻어지는 석탄의 가소성분이 함유된 유기용매로부터 황화합물을 제거하는 흡착제로서, 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제를 기술적 요지로 한다.
- [23] 또한, 상술한 바와 같은 목적 달성을 위한 본 발명은, 알칼리 금속산화물,

알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 흡착제를 이용하여 석탄의 가스성분이 추출된 유기용매로부터 황화합물을 제거하는 황화합물 흡착방법을 기술적 요지로 한다.

- [24] 또한, 상술한 바와 같은 목적 달성을 위한 본 발명은, i) 저등급 석탄으로부터 용매를 이용하여 가스성분을 추출하는 제1단계; ii) 상기 제1단계의 가스성분이 추출된 유기용매로부터, 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 흡착제를 이용하여, 황화합물을 흡착, 제거하는 제2단계; 및 iii) 상기 제2단계의 황화합물이 제거된 유기용매로부터 추출물을 분리하는 제3단계;를 포함하는 석탄의 정제방법을 기술적 요지로 한다.
- [25] 여기서, 상기 산화알루미나 또는 활성탄은 전이금속이 함침되는 것이 바람직하며, 상기 전이금속은 니켈(Ni)인 것이 바람직하며, 이때 상기 니켈(Ni)의 함량은 1wt% 내지 15wt% 범위인 것이 바람직하다.
- [26] 그리고, 상기 알칼리 금속산화물은 CaO 또는 MgO인 것이 바람직하며, 상기 알칼리 금속수산화물은 Ca(OH)₂ 또는 Mg(OH)₂인 것이 바람직하다.
- [27] 또한, 상기 석탄의 가스성분 추출물이 함유된 유기용매 내에서 황화합물을 흡착하는 온도범위가 200°C 내지 400°C인 것이 바람직하며, 압력범위는 5bar 내지 15bar인 것이 바람직하다.
- [28] 그리고, 상기 유기용매가 1-MN(1-methylnaphthalene) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)인 것이 바람직하다.

유리한 효과

- [29] 본 발명의 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 유기용매 내의 황화물 흡착방법과 석탄정제방법을 사용함으로써, 저등급 석탄에 함유된 고농도의 회분을 제거하고 석탄의 가스성분만을 추출하는 석탄용매추출공정에서 별도의 추가적인 에너지 없이 흡착제가 포함된 간단한 반응기를 설치, 사용함으로써 석탄의 가스성분 추출물이 함유된 유기용매에서 효율적, 경제적으로 황화합물을 제거할 수 있다.
- [30] 즉, 고온, 고압 등 석탄 추출공정과 비슷한 공정조건 하에서 석탄의 가스성분이 함유된 유기용매로부터 황화합물을 제거할 수 있어, 설치비와 운전비용을 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 가스터빈 내에서 석탄 분말을 직접 연소시 석탄 내에 잔류하는 알칼리 금속이온이 연소시에 황화합물과 반응하여 부식성이 높은 화합물을 형성하는 것을 막을 수 있다.
- [31] 또한, 본 발명의 황화합물 흡착제는 가격이 저렴한 천연광물과 활성탄 또는 Ni/Al₂O₃와 같이 널리 상용되고 있는 개질촉매 등으로 구성되며, 1-MN이나 NMP와 같은 유기용매에 내성을 지니고, 고온 고압에서 황화합물을 선택적으로 제거하여 탈황성능이 우수하다는 장점이 있다.

- [32] 또한, 본 발명의 황화물 흡착방법과 석탄의 정제방법은 석탄의 가소성분이 용해된 유기용매를 연속 공정으로 처리할 수 있어 초청정석탄의 제조공정에서 별도의 추가적인 비용을 최소화하면서 황화합물의 함량을 50% 이상 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 석탄의 용매추출공정도이다.
- [34] 도 2는 Drayton 석탄을 용해시켜 제조된 1-MN용액에 대한 회분식 황화합물 제거 실험 결과이다. (추출용매: 1-MN, 석탄: Drayton, 반응온도: 350°C, 반응압력: 10bar)
- [35] 도 3은 ROTO 석탄을 용해시켜 제조된 1-MN용액에 대한 회분식 황화합물 제거 실험 결과이다. (추출용매: 1-MN, 석탄: Roto, 온도: 350°C, 반응압력: 10bar)
- [36] 도 4는 연속식 황화합물 제거 장치의 구성도이다.
- [37] 도 5는 모사용액을 사용한 연속식 황제거실험 결과이다. (추출용매: 1-MN, 황화합물: Thiopheneo, 온도: 200 ~ 350°C, 반응압력: 5 ~ 20bar)
- [38] 도 6은 석탄 가소성분 추출물이 함유된 1-MN 용매를 사용한 연속식 황제거실험 결과이다. (추출용매: 1-MN, 석탄: Drayton, 온도: 350°C, 반응압력: 10bar)
- [39] <도면에 사용된 주요 부호에 대한 설명>
- [40] 1: 수분제거 및 예열기 2: 추출반응기
- [41] 3: 필터시스템 4: 추출물건조기
- [42] 5: 잔탄건조기 6: 히터
- [43] 7: 응축기 8: 용매회수탱크
- [44] 10: 석탄용해물 저장조 20: 고압 액체 펌프
- [45] 30: 흡착제 40: 고온 퍼니스
- [46] 50: 압력계 60: 압력 조절 밸브
- [47] 70: 샘플 수집 용기

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [48] 본 발명에 따른 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제, 및 이를 이용한 황화합물 흡착방법 및 석탄정제방법을 다음의 도면을 참조하여 이하 상세하게 설명하기로 한다.
- [49] 도 1은 일반적인 석탄의 용매추출공정도이고, 도 2는 Drayton 석탄을 용해시켜 제조된 1-MN용액에 대한 회분식 황화합물 제거 실험의 결과를 나타낸 그래프이며, 도 3은 ROTO 석탄을 용해시켜 제조된 1-MN용액에 대한 회분식 황화합물 제거 실험의 결과를 나타낸 그래프이고, 도 4는 연속식 황화합물 제거 장치의 구성도이며, 도 5는 모사용액을 사용한 연속식 황제거 실험의 결과를 나타낸 그래프이고, 도 6은 석탄 가소성분 추출물이 함유된 1-MN 용매를 사용한 연속식 황제거 실험의 결과를 나타낸 그래프이다.

[50]

[51] 본 발명에 따른 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제는, 저등급 석탄의 용매추출과정에서 얻어지는 석탄의 가스성분이 함유된 유기용매로부터 황화합물을 제거하는 흡착제로서, 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나(Al_2O_3 , $\text{CuCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성된다.

[52] 상기 흡착제는 유기 용매 내에 존재하는 수백에서 수천ppm의 범위의 황화합물을 제거할 수 있으며, 싸이오펜(thiophene)과 같은 유기황과 FeS 나 FeS_2 등과 같은 무기황 성분들을 모두 제거할 수 있다.

[53] 여기서, 상기 산화알루미나 또는 활성탄은 전이금속이 함침된 것이 사용될 수 있으며, 상기 전이금속은 니켈(Ni)인 것이 바람직하다. 이때, 상기 니켈(Ni)의 함량은 1wt% 내지 15wt% 범위인 것이 바람직하다. 또한, 상기 알칼리 금속산화물은 CaO 또는 MgO 가 사용될 수 있으며, 상기 알칼리 금속수산화물은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 사용될 수 있다.

[54] 상기과 같은 흡착제는 석탄의 가스성분 추출물이 함유된 유기용매 내에서 200°C 내지 400°C 의 온도범위 및 5bar 내지 15bar의 압력범위에서 황화합물을 흡착할 수 있다.

[55] 즉, 본 발명의 흡착제는 고온, 고압 등 석탄 추출공정과 비슷한 공정조건 하에서 석탄의 가스성분이 함유된 유기용매로부터 황화합물을 제거할 수 있어, 설치비와 운전비용을 크게 줄일 수 있어 효율적일 뿐만 아니라, 가스터빈 내에서 석탄 분말을 직접 연소시 석탄 내에 잔류하는 알칼리 금속이온이 연소시에 황화합물과 반응하여 부식성이 높은 화합물을 형성하는 것을 막을 수 있다.

[56] 또한, 상기 유기용매는 석탄으로부터 가스성분을 추출할 수 있는 모든 유기용매가 가능하며, 바람직하게는 1-MN(1-methylnaphthalene) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)가 사용될 수 있다.

[57] 상기에서 언급한 본 발명의 황화합물 흡착제들은 모두 가격이 저렴한 천연광물, 활성탄 또는 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같이 일반적으로 상용되는 개질촉매 등으로 구성되며, 1-MN이나 NMP와 같은 유기용매에 내성을 지니고, 고온 고압에서 황화합물을 선택적으로 제거하여 탈황성능이 우수하다.

[58]

[59] 한편, 본 발명의 황화합물 흡착방법은, 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 흡착제를 이용하여 석탄의 가스성분이 추출된 유기용매로부터 황화합물을 제거하는 것을 특징으로 한다.

[60] 상기에서 설명하였듯이, 상기 흡착방법에서 사용되는 흡착제인 산화알루미나 또는 활성탄은 전이금속이 함침된 것이 사용될 수 있으며, 상기 전이금속은 니켈(Ni)인 것이 바람직하다. 이때, 상기 니켈(Ni)의 함량은 1wt% 내지 15wt% 범위인 것이 바람직하다. 또한, 상기 알칼리 금속산화물은 CaO 또는 MgO 가

사용될 수 있으며, 알칼리 금속수산화물은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 사용될 수 있다.

[61] 상기와 같은 흡착방법은 석탄의 가소성분 추출물이 함유된 유기용매 내에서 200°C 내지 400°C의 온도범위 및 5bar 내지 15bar의 압력범위에서 수행될 수 있다. 즉, 본 발명의 흡착방법은 고온, 고압 등 석탄 추출공정과 비슷한 공정조건 하에서 석탄의 유기용매로부터 황화합물을 제거할 수 있기 때문에, 석탄의 가소성분이 용해된 유기용매를 연속 공정으로 처리할 수 있으며, 따라서 초정정석탄의 제조공정에서 별도의 추가적인 비용을 최소화하면서 황화합물의 함량을 줄일 수 있다.

[62] 또한, 본 발명의 흡착방법에서 사용되는 유기용매는 석탄으로부터 가소성분을 추출할 수 있는 모든 유기용매가 가능하며, 바람직하게는 1-MN(1-methylnaphthalene) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)가 사용될 수 있다.

[63]

[64] 한편, 본 발명의 석탄정제방법은 i) 저등급 석탄으로부터 유기용매를 이용하여 가소성분을 추출하는 제1단계; ii) 상기 제1단계의 가소성분이 추출된 유기용매로부터, 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 흡착제를 이용하여, 황화합물을 흡착, 제거하는 제2단계; 및 iii) 상기 제2단계의 황화합물이 제거된 유기용매로부터 추출물을 분리하는 제3단계;를 포함한다.

[65] 상기에서 설명하였듯이, 상기 제2단계의 흡착단계에서 사용되는 흡착제인 산화알루미나 또는 활성탄은 전이금속이 함침된 것이 사용될 수 있으며, 상기 전이금속은 니켈(Ni)인 것이 바람직하다. 이때, 상기 니켈(Ni)의 함량은 1wt% 내지 15wt% 범위인 것이 바람직하다. 또한, 상기 제2단계의 흡착단계에서 사용되는 흡착제인 알칼리 금속산화물은 CaO 또는 MgO 가 사용될 수 있으며, 알칼리 금속수산화물은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 사용될 수 있다.

[66] 상기 흡착단계는 석탄의 가소성분 추출물이 함유된 유기용매 내에서 200°C 내지 400°C의 온도범위 및 5bar 내지 15bar의 압력범위에서 수행될 수 있으며, 이는 제1단계의 석탄 추출공정과 비슷한 공정조건으로서, 석탄의 가소성분이 용해된 유기용매를 연속 공정으로 황화합물 제거처리를 할 수 있어 효율적이다.

[67] 또한, 본 발명의 흡착방법에서 사용되는 유기용매는 석탄으로부터 가소성분을 추출할 수 있는 모든 유기용매가 가능하며, 바람직하게는 1-MN(1-methylnaphthalene) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)가 사용될 수 있다.

[68]

[69] 이하에서는 본 발명의 흡착제를 이용한 회분식(batch type), 연속식(continuous type) 공정을 통한 황화합물 흡착에 대한 실시예들을 살펴본다.

[70] 하기 실시예들에서 사용되는 석탄의 가소성분이 용해된 유기용매는 회분함량이 높은 저등급 석탄(Drayton, Roto)을 1-MN(1-methyl naphthalene)과 혼합하여 350°C, 10기압에서 1시간 동안 반응시켜 석탄의 가소성분을 추출하고,

2 마이크로미터 세라믹 필터를 사용하여 필터링하여 얻었으며, 황화합물 제거 실험은 석탄의 가스성분을 추출하는 과정과 동일한 압력과 온도 조건에서 수행되었다.

- [71] 또한, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 과 같은 흡착제는 Aldrich에서 구입한 시료를 350°C 이상에서 질소 분위기에서 소성하여 사용하였으며, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 Al_2O_3 에 Ni이 함유된 전구체용액을 함침한 뒤 질소 분위기에서 소성하여 사용하였다. 또한, 활성탄은 상용 활성탄을 구입한 뒤 활성탄의 비표면적을 늘리기 위해 이산화탄소 분위기에서 900°C 이상으로 3시간 이상 처리한 뒤 사용하였다.

[72]

- [73] [실시예 1] 회분식(batch type) 황화합물 제거 실험

- [74] 회분식 황화합물 제거 실험을 위해 10 ml의 부피를 가지는 스테인레스 재질 반응기를 제작하였다. 반응기의 양끝은 나선형 마개를 장착하여 개폐가 가능하도록 하였다. 상기 반응기 안에 석탄의 가스성분이 용해된 1-MN 용액 5g과 MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 활성탄 등의 흡착제 0.5g을 함께 넣고 밀폐한 뒤 잘 흔들어 혼합하였다.

- [75] 그 다음, 반응기를 개폐형 가열로에 넣고 온도를 상온에서 370°C 까지 2시간 동안 상승시킨 뒤 1시간 동안 유지시켰다. 370°C 에서 온도가 유지되는 동안 매 20분 마다 반응기를 회전시켜 흡착제가 석탄의 가스성분이 용해된 1-MN 용액과 잘 접촉될 수 있도록 하였다. 그 후, 상온으로 다시 냉각하여 반응물을 꺼낸 뒤, 0.2 마이크로미터 필터로 여과한 뒤 얻어진 용액을 X-선 형광분석을 통해 전유황 분석을 실시하였다.

- [76] 도 2는 Drayton 석탄을 용해시켜 제조된 1-MN용액에 대한 회분식 황화합물 제거 실험 결과에 대한 것으로서, 흡착제와 반응시키지 않은 1-MN 용액에는 147 ppmw의 황이 포함되어 있었으나 흡착제와 반응한 뒤에는 황농도가 감소하였다. MgO 나 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 경우에는 약 25% 정도의 황이 제거되었으나 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 활성탄의 경우에는 약 73% 정도의 황이 제거되었다.

- [77] 도 3은 ROTO 탄을 사용하여 동일한 실험을 한 결과이다. ROTO탄은 Drayton에 비하여 황 함유량이 적어 제조된 1-MN 용액에도 Drayton 1-MN 용액에 비하여 적은 양의 황이 포함되어 있다. 실험결과 Drayton탄을 이용한 결과와 마찬가지로 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 73% 이상의 황을 제거하여 가장 우수한 황제거 능력을 보여주었다.

[78]

- [79] [실시예 2] 모사용액을 이용한 연속식(continuous type) 황화합물 제거 실험
석탄용해물에서 연속공정으로 황화합물 제거실험을 하기에 앞서 모사용액을 구성하여 연속식 황화합물 제거 실험을 실시하였다.

- [80] 도 4는 상기 연속공정의 구성도로서, 석탄용해물 저장조(10)에 저장된 유기 용매가 고압액체펌프(20)를 통하여 흡착제(30)가 포함된 반응기로 이동하게 되고, 상기 흡착제(30)가 포함된 반응기는 고온 퍼니스(furnace)(40)에 의해

가열되게 된다. 상기 반응기 내 압력은 압력계(50)에 표시되며 압력조절밸브(60)로 조절된다. 최종적으로 흡착반응을 마친 유기용매는 샘플수집용기(70)로 수집된다.

[81] 반응기내의 온도는 200°C, 250°C, 300°C, 그리고 350°C로 변화시키면서 실험이 실시되었으며, 각 온도마다 반응기 내의 압력을 5, 10, 15, 그리고 20 bar로 변화시키면서 실험이 실시되었다. 모사용액은 0.3 ml/min의 유속으로 흡착제층을 통과시켰다.

[82] 흡착제로는 Ni/Al₂O₃ (Ni 함량: 10 wt%)이 사용되었으며 반응기 내에는 흡착제가 고정될 수 있도록 흡착제의 위쪽과 아래쪽에 석영솜이 장착되었다. 반응기 내의 압력은 압력조절밸브에 의해 조절되며, 반응이 완료된 석탄용해물은 두 개의 샘플포트를 통해 밸브조작에 의해 샘플 수집용기에 담아졌다. 상기 수집용기 내의 용해물은 반응이 시작된 후 30분마다 X-선 형광분석을 통해 황 함량이 지속적으로 측정되었다.

[83] 모사용액은 1-메틸나프탈렌에 티오펜(thiophene)을 첨가하여 전유황 농도가 147ppmw가 되도록 제조되었으며, 제조된 모사용액은 위에 기술된 바와 같이 고온, 고압의 반응조건에서 흡착제와 접촉한 뒤 전유황 분석에 사용되었다.

[84] 도 5는 모사용액을 이용한 황화합물 제거 실험결과를 나타낸 것으로서, 전체적으로 압력에 의한 황제거 능력의 변화는 거의 없었으나 온도에 대해서는 큰 차이를 보였다. 200°C와 250°C에서는 황제거능력이 거의 없었으나 300°C에서는 5bar에서 60% 이상의 황제거 능력을 보여주었다. 350°C에서는 모든 압력에서 95% 이상의 황제거 능력을 보여주었다.

[85]

[86] [실시에 3] 석탄의 가스성분이 용해된 1-MN 용액을 이용한 연속식 (continuous type) 황화합물 제거 실험

[87] 모사용액에서 Ni/Al₂O₃의 황제거 능력이 뛰어나기 때문에 실제 Drayton 석탄을 추출한 1-MN용액을 이용하여 황제거 연속공정 실험을 수행하였다. 실험은 도 4에 나타난 황제거 연속공정 장치를 이용하였으며 석탄의 가스성분 추출물이 함유된 1-MN용액이 저장조에 담겨있고 이를 고압펌프를 이용하여 고온 퍼니스 내에 장착된 반응기로 이송시켰다.

[88] 반응기내의 온도는 350°C로 유지되며 실험이 실시되었다. 석탄의 가스성분 추출물이 함유된 1-MN용액은 0.3 ml/min의 유속으로 흡착제층을 통과하게 된다. 흡착제로는 Ni/Al₂O₃ (Ni 함량: 10 wt%)이 사용되었으며 반응기 내에는 흡착제 고정될 수 있도록 흡착제의 위쪽과 아래쪽에 석영솜이 장착되어 있다.

[89] 반응기 내의 압력은 압력조절밸브에 의해 조절되며 실험이 진행되는 동안 반응기 내의 압력은 10 bar로 유지되었다. 반응이 완료된 1-MN 용액은 두 개의 샘플포트를 통해 밸브조작에 의해 샘플 수집용기에 담아지며 반응이 시작된 후에 30분마다 수집된 샘플은 X-선 형광분석에 의해 황 함량이 지속적으로 측정되었다.

- [90] 도 6은 석탄의 가소성분 추출물이 함유된 1-MN용액을 이용하여 실시한 황제거 연속공정 실험 결과를 나타낸 것으로서, 그래프의 x축은 1g의 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 가 처리한 석탄 가소성분 추출물을 함유한 1-MN용액의 부피를 의미하며, y축은 황제거 실험 후 석탄 가소성분 추출물을 함유한 1-MN 용액 내부의 전유황 농도를 의미한다.
- [91] 1g의 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 을 이용하여 170ml의 1-MN용액을 처리하였는데 전유황 농도가 90 ppmw에서 45 ppmw로 감소되었다. 또한 170ml의 1-MN용액을 모두 처리하는 동안 전유황 농도의 파파가 일어나지 않아 흡착제의 황수용 능력이 우수함을 알 수 있었다.
- [92] 상기의 실시예들에서 볼 수 있듯이 석탄의 유기용매추출 공정에서 간단한 소형의 반응기를 설치함으로써 별도의 추가적인 에너지 사용 없이 석탄 용해물로부터 황의 농도를 50% 이상 줄일 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [93]
- [94] 본 발명은 상술한 특징의 실시예 및 설명에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능하며, 그와 같은 변형은 본 발명의 보호 범위 내에 있게 된다.

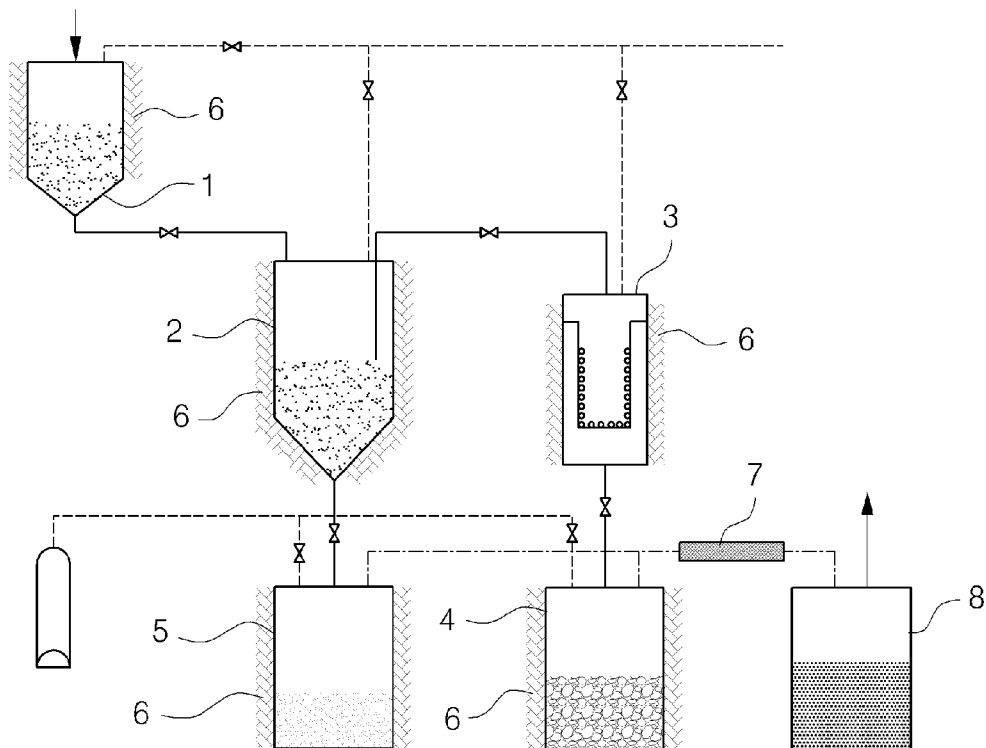
청구범위

- [1] 저등급 석탄의 용매추출과정에서 얻어지는 석탄의 가소성분이 함유된 유기용매로부터 황화합물을 제거하는 흡착제로서, 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [2] 청구항 제1항에 있어서, 상기 산화알루미나 또는 활성탄에 전이금속이 함침된 것을 특징으로 하는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [3] 청구항 제2항에 있어서, 상기 전이금속이 니켈(Ni)인 것을 특징으로 하는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [4] 청구항 제3항에 있어서, 상기 니켈(Ni)의 함량이 1wt% 내지 15wt% 범위인 것을 특징으로 하는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [5] 청구항 제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속산화물이 CaO 또는 MgO인 것을 특징으로 하는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [6] 청구항 제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속수산화물이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 인 것을 특징으로 하는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [7] 청구항 제1항에 있어서, 상기 석탄의 가소성분 추출물이 함유된 유기용매 내에서 황화합물을 흡착하는 온도범위가 200°C 내지 400°C인 것을 특징으로 하는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [8] 청구항 제1항에 있어서, 상기 석탄의 가소성분 추출물이 함유된 유기용매 내에서 황화합물을 흡착하는 압력범위가 5bar 내지 15bar인 것을 특징으로 하는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [9] 청구항 제1항에 있어서, 상기 유기용매가 1-MN(1-methylnaphthalene) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)인 것을 특징으로 하는 석탄의 용매추출공정용 황화합물 흡착제.
- [10] 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 흡착제를 이용하여 석탄의 가소성분이 추출된 유기용매로부터 황화합물을 제거하는 황화합물 흡착방법.
- [11] 청구항 제10항에 있어서, 상기 산화알루미나 또는 활성탄에 전이금속이 함침된 것을 특징으로 하는 황화합물 흡착방법.
- [12] 청구항 제11항에 있어서, 상기 전이금속이 니켈(Ni)인 것을 특징으로 하는 황화합물 흡착방법.
- [13] 청구항 제12항에 있어서, 상기 니켈(Ni)의 함량이 1wt% 내지 15wt% 범위인 것을 특징으로 하는 황화합물 흡착방법.
- [14] 청구항 제10항에 있어서, 상기 알칼리 금속산화물이 CaO 또는 MgO인 것을 특징으로 하는 황화합물 흡착방법.
- [15] 청구항 제10항에 있어서, 상기 알칼리 금속수산화물이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는

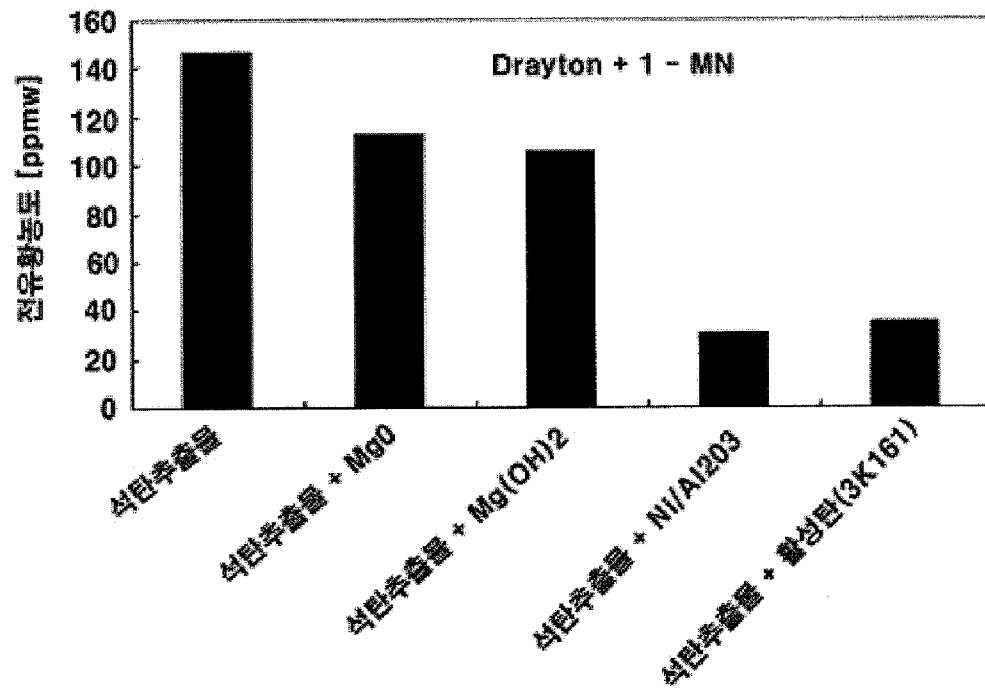
Mg(OH)₂인 것을 특징으로 하는 황화합물 흡착방법.

- [16] 청구항 제10항에 있어서, 상기 석탄의 가스성분 추출물이 함유된 유기용매 내에서 황화합물을 흡착하는 온도범위가 200°C 내지 400°C인 것을 특징으로 하는 황화합물 흡착방법.
- [17] 청구항 제10항에 있어서, 상기 석탄의 가스성분 추출물이 함유된 유기용매 내에서 황화합물을 흡착하는 압력범위가 5bar 내지 15bar인 것을 특징으로 하는 황화합물 흡착방법.
- [18] 청구항 제10항에 있어서, 상기 유기용매가 1-MN(1-methylnaphthalene) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)인 것을 특징으로 하는 황화합물 흡착방법.
- [19] i) 저등급 석탄으로부터 유기용매를 이용하여 가스성분을 추출하는 제1단계;
 ii) 상기 제1단계의 가스성분이 추출된 유기용매로부터, 알칼리 금속산화물, 알칼리 금속수산화물, 산화알루미나 및 활성탄으로부터 선택되는 어느 하나 또는 그 혼합물로 구성되는 흡착제를 이용하여, 황화합물을 흡착, 제거하는 제2단계; 및
 iii) 상기 제2단계의 황화합물이 제거된 유기용매로부터 추출물을 분리하는 제3단계;를 포함하는 석탄의 정제방법.
- [20] 청구항 제19항에 있어서, 상기 산화알루미나 또는 활성탄에 전이금속이 함침된 것을 특징으로 하는 석탄의 정제방법.
- [21] 청구항 제20항에 있어서, 상기 전이금속이 니켈(Ni)인 것을 특징으로 하는 석탄의 정제방법.
- [22] 청구항 제21항에 있어서, 상기 니켈(Ni)의 함량이 1wt% 내지 15wt% 범위인 것을 특징으로 하는 석탄의 정제방법.
- [23] 청구항 제19항에 있어서, 상기 알칼리 금속산화물이 CaO 또는 MgO인 것을 특징으로 하는 석탄의 정제방법.
- [24] 청구항 제19항에 있어서, 상기 알칼리 금속수산화물이 Ca(OH)₂ 또는 Mg(OH)₂인 것을 특징으로 하는 석탄의 정제방법.
- [25] 청구항 제19항에 있어서, 상기 제2단계의 황화합물 흡착 온도가 200°C 내지 400°C 범위인 것을 특징으로 하는 석탄의 정제방법.
- [26] 청구항 제19항에 있어서, 상기 제2단계의 황화합물 흡착 압력이 5bar 내지 15bar 범위인 것을 특징으로 하는 석탄의 정제방법.
- [27] 청구항 제19항에 있어서, 상기 유기용매가 1-MN(1-methylnaphthalene) 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)인 것을 특징으로 하는 석탄의 정제방법.

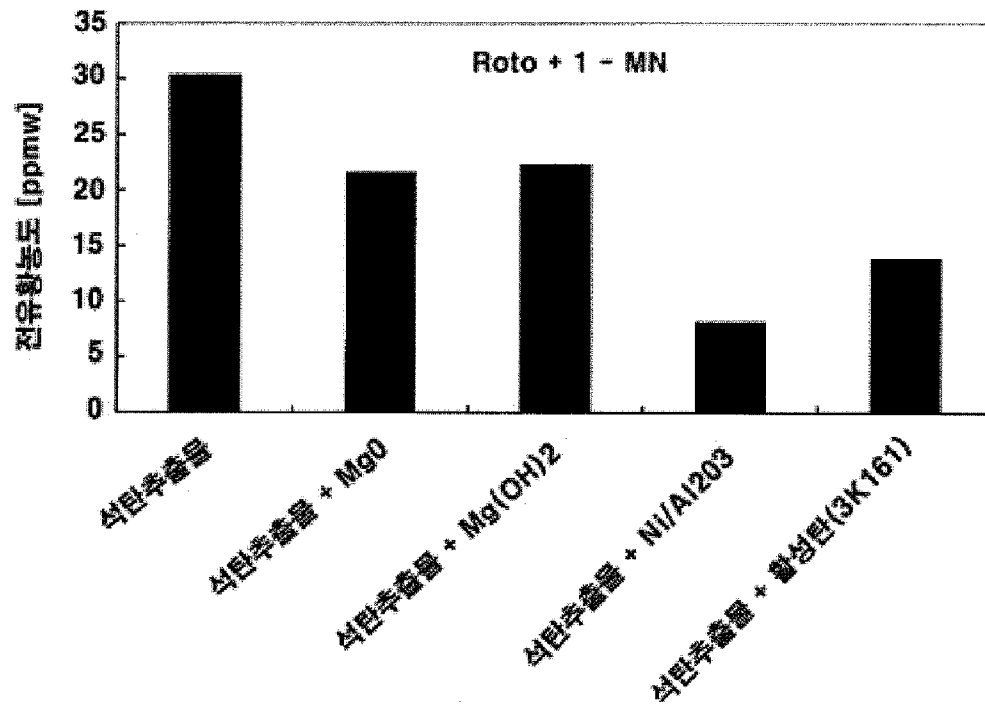
[Fig. 1]



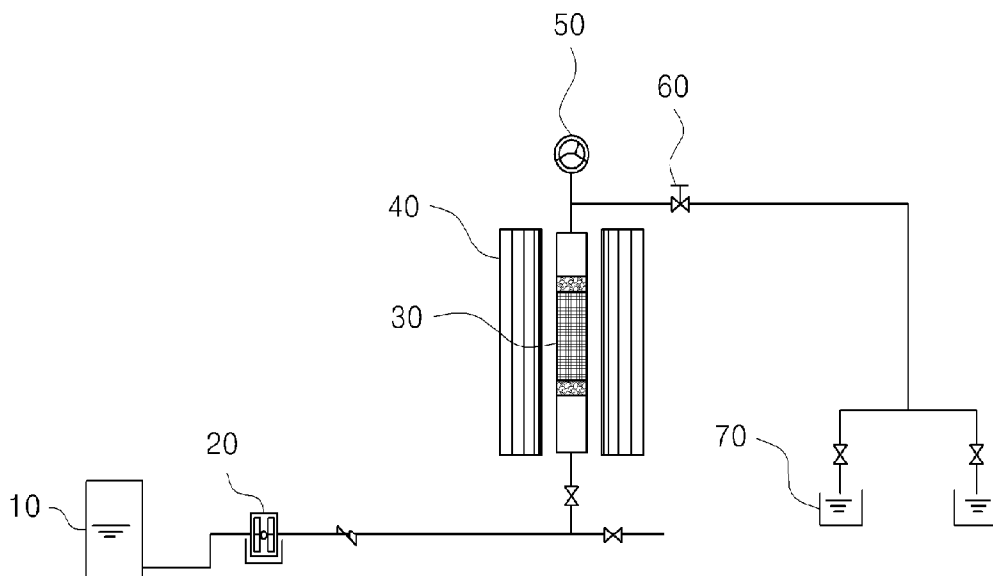
[Fig. 2]



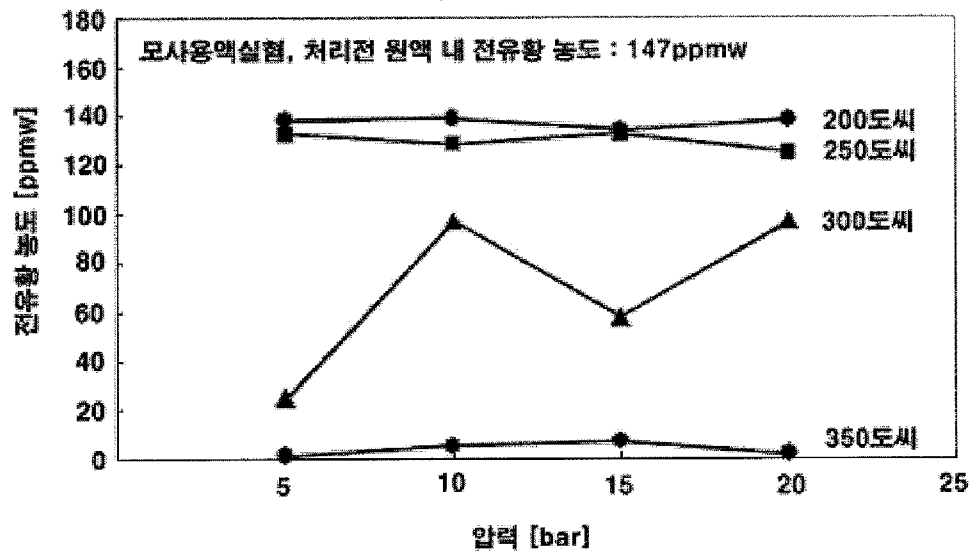
[Fig. 3]



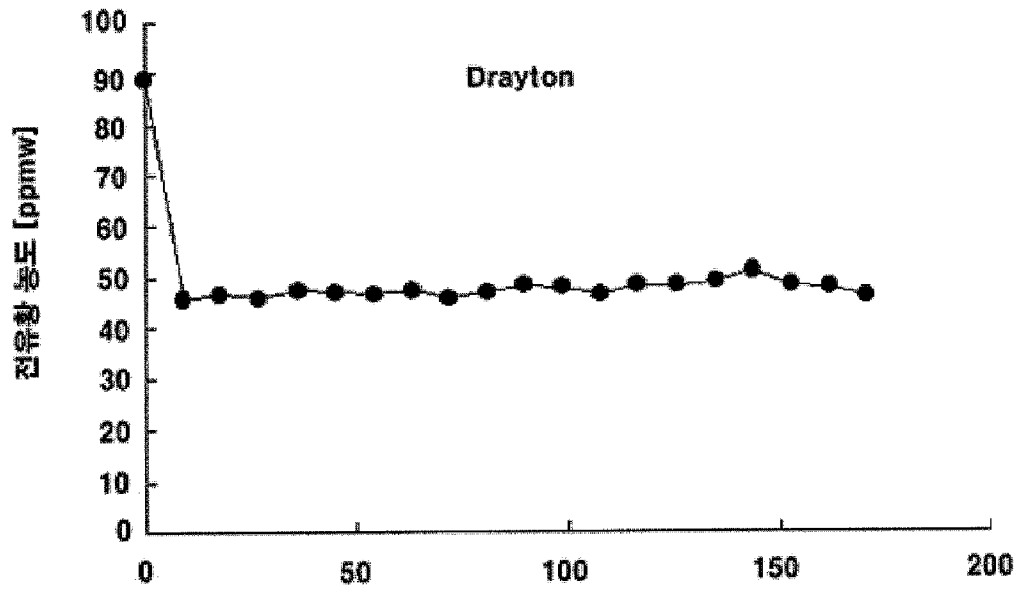
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/006809**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 20/20(2006.01)i, B01J 20/08(2006.01)i, C10G 1/04(2006.01)i, B01D 53/02(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 20/20; C10G 25/05; C10G 29/16; C10L 5/00

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: desulfurizing agent , solvent extraction , coal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4303497 A1 (MITCHELL; THOMAS O. et al.) 01 December 1981	1-6,10-15,19-24
Y	Abstract, column 2 line 63 - column 10 line 63	7-9,16-18,25-27
Y	Research report "Development of ashless coal production and application technology(1)" Korea Institute Of Energy Research, SUN, DO WON et al., 31 December 2006 Abstract, pages 47 - 57	7-9,16-18,25-27
A	US 4313821 A1 (GARWOOD; WILLIAM E. et al.) 02 February 1982 Abstract, column 2 line 53 - column 6 line 52	1-27
A	JP 2005-120185 A (KOBEL STEEL LTD.) 12 May 2005 Abstract, paragraphs 13 - 89	1-27



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

10 AUGUST 2010 (10.08.2010)

Date of mailing of the international search report

13 AUGUST 2010 (13.08.2010)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2009/006809

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 4303497 A1	01.12.1981	NONE	
US 4313821 A1	02.02.1982	NONE	
JP 2005-120185 A	12.05.2005	JP 4045229 B2	13.02.2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>B01J 20/20(2006.01)i, B01J 20/08(2006.01)i, C10G 1/04(2006.01)i, B01D 53/02(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 20/20; C10G 25/05; C10G 29/16; C10L 5/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탈황제, 용매추출, 석탄		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	US 4303497 A1 (MITCHELL; THOMAS O. 외 2명) 1981.12.01 요약서, 컬럼 2 라인 63 - 컬럼 10 라인 63	1-6, 10-15, 19-24 7-9, 16-18, 25-27
Y	연구보고서 “초 청정연료 생산 및 활용기술 개발(1)” 한국에너지기술연구원, 선 도원 외 11명, 2006.12.31 요약서, 페이지 47 - 57	7-9, 16-18, 25-27
A	US 4313821 A1 (GARWOOD; WILLIAM E. 외 2명) 1982.02.02 요약서, 컬럼 2 라인 53 - 컬럼 6 라인 52	1-27
A	JP 2005-120185 A (KOBEL STEEL LTD.) 2005.05.12 요약서, 단락 13 - 89	1-27
☐ 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 “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 신구성 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 2010년 08월 10일 (10.08.2010)		국제조사보고서 발송일 2010년 08월 13일 (13.08.2010)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 이성렬 전화번호 82-42-481-5598

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 4303497 A1	1981.12.01	없음	
US 4313821 A1	1982.02.02	없음	
JP 2005-120185 A	2005.05.12	JP 4045229 B2	2008.02.13