

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 12월 5일 (05.12.2019)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2019/231237 A1

(51) 국제특허분류:

C07C 1/04 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

C01B 32/40 (2017.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/006437

(22) 국제출원일:

2019년 5월 29일 (29.05.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0061859 2018년 5월 30일 (30.05.2018) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김석기 (KIM, Seok Ki); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 전기원 (JUN, Ki Won); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 박해구 (PARK, Hae Gu); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

jeon (KR). 황선미 (HWANG, Sun Mi); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

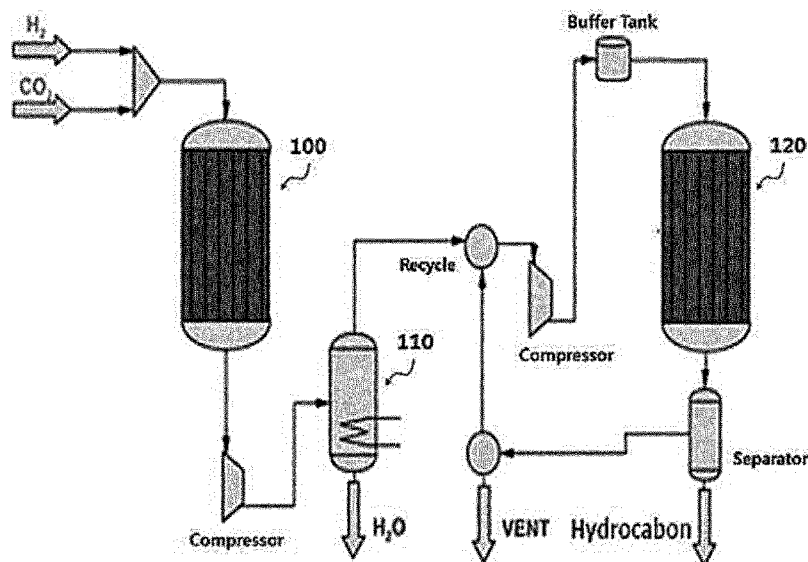
(74) 대리인: 특허법인 공간 (GHONG-GAN INTERNATIONAL PATENT LAW FIRM); 06224 서울시 강남구 논현로 412(역삼동, 평화빌딩) 402호, Seoul (KR).

(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, JO, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: ENERGY-EFFICIENT SYSTEM AND METHOD FOR CARBON DIOXIDE CONVERSION

(54) 발명의 명칭: 에너지 효율적인 이산화탄소의 전환 시스템 및 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a system and a method for carbon dioxide conversion, the system comprising: a carbon monoxide generation part for generating carbon monoxide through a reverse water gas shift reaction; and a hydrocarbon generation part for generating hydrocarbons through a Fischer-Tropsch reaction, wherein the carbon monoxide generation part is filled with a catalyst for a reverse water gas shift reaction together with a catalyst for a Fischer-Tropsch reaction, so as to further improve the CO yield of the carbon monoxide generation part even at a low temperature over that of when only the catalyst for a reverse water gas shift reaction is used, thereby ultimately improving the hydrocarbon yield of the hydrocarbon generation part, and the energy of a Fischer-Tropsch exothermic reaction is reserved as the energy required for the endothermic reaction of a reverse water gas shift such that energy efficiency and process yield improve, and thus operation and maintenance costs can be reduced.

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 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 역수성 가스 전환반응을 통해 일산화탄소를 생성하는 일산화탄소 생성부 및 피셔-트롭쉬 반응을 통해 탄화수소를 생성하는 탄화수소 생성부를 포함하여 구성되는 이산화탄소의 전환 시스템에 있어서, 상기 일산화탄소 생성부내에 역수성 가스 전환 반응용 촉매 외에 피셔-트롭쉬 반응용 촉매를 함께 충전함으로써, 역수성 가스 전환 반응용 촉매만을 사용한 경우 보다 저온에서도 일산화탄소 생성부에서의 CO 수율을 향상시켜 최종적으로 탄화수소 생성부에서의 탄화수소의 수율을 향상시킬 수 있으며, 역수성 가스 전환의 흡열 반응시 요구되는 에너지를 피셔-트롭쉬 발열 반응의 에너지로 충당함으로써, 에너지 효율과 공정 수율을 향상시키고, 이에 따른 운전 및 유지비용을 절감할 수 있는 이산화탄소의 전환 시스템 및 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 에너지 효율적인 이산화탄소의 전환 시스템 및 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 이산화탄소를 전환하여 더 유용한 화합물로 전환하기 위한 시스템 및 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이산화탄소의 수소화를 통해 탄화수소로 전환하기 위한 이산화탄소의 전환 반응에서 효율적으로 필요 에너지를 절감하면서도 고수율로 생성물을 얻을 수 있는 시스템 및 그 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 석탄 및 석유는 전체 에너지의 50% 이상을 차지하는 화석에너지로서 지난 수세기 동안 인류의 중요한 에너지원으로 사용되어져 왔으며, 인류는 이들의 각종 에너지 변환 공정을 거치면서 열역학적으로 안정한 이산화탄소를 별도의 후처리 공정 없이 배출해 왔다.
- [3] 그러나 최근 이산화탄소가 지구 온난화 기여도의 55%를 차지하는 주 온실가스임이 알려지면서 이산화탄소를 제거하기 위한 다양한 기술들이 제시되고 있으며, 이들 중 촉매를 이용하여 이산화탄소를 고부가가치의 화학원료나 기상 또는 액상 연료로 전환시키는 기술들이 구체적으로 고려되어지고 있다.
- [4] 이들 이산화탄소의 화학적 전환 기술 중에서 촉매를 이용하여 이산화탄소를 수소화시켜 알파 올레핀 등과 같은 탄화수소를 생산하는 방법이, 기존의 산업 공정과 기술적인 연계가 용이하고 생성 제품의 대규모 시장이 확보되어 있으며 대량의 이산화탄소를 용이하게 처리할 수 있다는 측면에서 가장 선호되고 있다.
- [5] 수소를 사용한 이산화탄소의 전환 반응에 의한 탄화수소의 합성에 관한 반응 기구는 아직까지 명확히 밝혀지지 않았지만, 일반적으로 두 단계의 연속 반응으로 진행되는 것으로 알려져 있다. 구체적으로는, 이산화탄소의 전환 반응은, 반응물로 공급된 이산화탄소가 역수성 가스 전환(reverse water gas shift, RWGS)반응에 의하여 일산화탄소로 전환되는 1단계 및 생성된 일산화탄소가 피셔-트로프시(Fischer-Tropsch, FTS) 반응에 의하여 수소와 결합하여 탄화수소(올레핀 등)으로 전환되는 2단계로 구성된다. 상기 1단계와 2단계 반응은 별개의 반응기에서 실시되며, 상기 1단계 반응 이후에 발생된 물을 제거하는 과정을 거친다.
- [6] 상기 제1 단계의 역수성 가스 전환 반응은 흡열 반응이며, 하기 식 1로 나타낼 수 있다.
- [7]
$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \quad \Delta_R H_{300}^O = 38 KJ/mol \quad (1)$$
- [8] 이러한 제1 단계의 역수성 가스 전환 반응은 가역 반응이며, 이의 역반응(CO 및 H₂O에서 CO₂ 및 H₂로의 반응)은 수성 가스 전환반응(water gas shift reaction)으로

알려져 있다. 상기 역수성 가스 전환 반응은 CO_2 와 H_2 의 부분 전환을 제공하는 조건 하에서 수행될 수 있으며, 이에 따라 일산화탄소(CO) 및 H_2O 를 포함하는 전체 생성 혼합물이 생성된다. 이후 제1 단계에서 생성된 일산화탄소는 제2 단계의 피셔-트롭쉬 합성(Fischer-Tropsch synthesis, FTS) 반응을 거친다. 상기 FTS 반응은 발열성이며, 하기 식 2로 나타낼 수 있다.



[10] 상기 식 2에서 " CH_4 "는 보다 큰 분자, 예컨대 에틸렌(C_2H_4) 또는 프로필렌(C_3H_6)에 혼입될 수 있는 일반적인 탄화수소 모이어티를 나타낸다.

[11] 한편, 역수성 가스 전환반응은 흡열 반응이므로 고온일수록 반응에 유리하고 실제 많은 반응이 고온에서 진행된다. 통상적으로 진행되는 300°C , 1 MPa의 반응조건에서 역수성 가스 전환반응의 평형 전환율(Equilibrium conversion)은 13.8 % ($\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$)에 불과하기 때문에 반응 속도를 높이거나 평형 전환율을 높이기 위해서는 반응온도는 통상적으로 600°C 이상으로 충분한 에너지가 공급되어야 한다(한국등록특허 제1706639호, 한국공개특허 제2018-0004165호).

[12] 이러한 역수성 가스 전환반응 공정의 에너지원으로서 다양한 기술들이 개발되어 실제로 적용되고 있으며, 가장 일반적인 방법으로는 가열로가 있다. 상기 가열로는 600°C 이상의 고온으로 가열이 가능하므로 역수성 가스 전환반응의 예열 장치로 적합하지만 온도 조절이 어렵고, 가연성 가스를 사용하는 공정에서는 높은 위험성을 동반한다는 단점이 있다. 또한, 반응기 위치 및 구간에 따른 선택적인 가열이 불가능하며 반응기 외부와 내부간의 온도 구배가 발생하고 국부적으로 가열되는 부분이 생성되며 이에 따른 열깨짐 현상(thermal cracking)이 부반응으로 나타난다. 이러한 부반응은 일산화탄소 수율을 감소시켜 공정 성능 저감의 주원인이 되므로 가열 조건 제어가 매우 중요한 변수가 된다. 또한, 후단(2 단계)의 FTS 반응은 비교적 저온인 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 사이에서 운전하므로 1단과 2단 반응 사이엔 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 의 온도차가 발생하고, 이 사이에 고효율의 열교환기를 설치하더라도 필연적으로 열효율이 저하된다.

[13] 이에, 국제공개특허 WO 2017-130081에서는 공급되는 에너지 반응효율과 탄소효율을 증가시키기 위해 이산화탄소로부터 올레핀을 제조하기 위해 반응기 내에 이산화탄소로부터 일산화탄소를 합성하는 반응의 제1 영역과 일산화탄소로부터 탄화수소 물질을 합성하는 반응이 수행되는 제2 영역을 구비하고, 상기 제1 영역과 제2 영역의 온도 조건을 제어하는 이산화탄소의 전환 방법이 개시되어 있다.

[14] 그러나 상기 선행문헌에서도 일산화탄소를 생성하기 위하여 고온으로 가열하여야 하여 반응기 외부와 내부간의 온도 구배가 발생이 심화되며, 국부적으로 가열되는 부분이 생성되어 크래킹 등에 의하여 탄소수율을 감소시키는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명의 주된 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 공정의 전체적인 에너지 효율과 공정 수율을 향상시킬 수 있고, 이에 따른 운전 및 유지비용을 절감할 수 있는 이산화탄소의 전환 시스템 및 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [16] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 일측에는 이산화탄소 및 수소가 유입되는 유입구가 형성되고 타측에는 반응 생성물이 배출되는 배출구가 형성되는 케이스, 및 상기 케이스 내부 공간에 배치되고 역수성 가스 전환 반응용 촉매 및 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 동시에 충전되어, 역수성 가스 전환 반응과 피셔-트롭쉬 반응이 함께 진행됨으로써, 일산화탄소 수율을 향상시키며, 또한 피셔-트롭쉬 반응에서 발생하는 반응열이 역수성 가스 전환 반응에 사용되도록 하는 촉매 반응기를 포함하는 것을 특징으로 일산화탄소 생성부를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 전환 시스템을 제공한다.
- [17] 또한, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소 전환 시스템은 상기 일산화탄소 생성부의 후단부에 배치되고 상기 일산화탄소 생성부로부터 생성된 반응 생성물을 공급받아 반응 생성물로부터 H₂O 및 탄화수소 중 하나 이상을 분리 제거하는 제거부; 및 상기 제거부의 후단에 배치되고 내부에 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 충전되고, 상기 제거부로부터 가스상 물질을 공급받아 피셔-트롭쉬 반응을 진행하는 탄화수소 생성부;를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 일산화탄소 생성부에 충전되는 피셔-트롭쉬 반응용 촉매는, Fe를 기반으로 하며, Cu, K, Co, Zn 및 Al 중 적어도 하나 이상이 더 포함되는 촉매를 사용할 수 있다.
- [19] 또한, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 일산화탄소 생성부의 촉매 반응기는, 역수성 가스 전환 반응용 촉매가 충전된 촉매층과 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 충전된 촉매층이 적어도 한 번 이상 교대로 반복 적층되거나, 역수성 가스 전환 반응용 촉매와 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 균일하게 혼합될 수 있으며, 내부 공간을 격벽 또는 반응관에 의해 적어도 2개 이상의 반응 영역으로 구획하고, 구획된 각각의 반응 영역에 역수성 가스 전환 반응용 촉매 또는 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 충전되되, 서로 인접한 반응 영역에는 서로 상이한 촉매가 충전되거나, 내부 공간을 격벽 또는 반응관에 의해 적어도 2개 이상의 반응 영역으로 구획하고, 구획된 각각의 반응 영역에 역수성 가스 전환 반응용 촉매가 충전된 촉매층과 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 충전된 촉매층이 적어도 한 번 이상 교대로 반복 적층되되, 서로 인접한 반응 영역에서 동일 높이에 위치한 촉매층은 서로 상이한 촉매가 충전되게 할 수 있다.

- [20] 상기 일산화탄소 생성부의 촉매 반응기에는, 피셔-트롭쉬 반응용 촉매와 역수성 가스 전환 반응용 촉매가 1 : 99 ~ 99 : 1의 질량비로 존재할 수 있으며, 상기 역수성 가스 전환 반응용 촉매는 Cu, Li, Rh, Mo, Pt, Ce 및 Pd으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 금속이 포함된 것일 수 있다.
- [21] 본 발명의 또 다른 실시예로서, 수소를 사용하여 이산화탄소를 전환시키는 방법에 있어서, 역수성 가스 전환 반응용 촉매 및 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 동시에 충전된 반응기로 이산화탄소 및 수소가 유입되어 일산화탄소가 생성되도록 하는 일산화탄소 생성단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전환 방법을 제공한다.
- [22] 상기 이산화탄소의 전환 방법은 상기 일산화탄소의 생성단계 후, 일산화탄소의 생성단계의 반응 생성물을 공급받아 반응 생성물로부터 H₂O 및 탄화수소 중 하나 이상을 분리 제거하는 제거단계; 및 상기 제거단계 후의 가스 상 물질을 공급받아 피셔-트롭쉬 반응용 촉매에 의해 탄화수소를 생성하는 탄화수소 생성단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 일산화탄소 생성단계의 반응 온도는 300 ~ 475 °C이고, 탄화수소 생성단계의 반응온도는 200 °C ~ 350 °C일 수 있다.
- [24] 또한 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 일산화탄소 생성단계가 역수성 가스 전환 반응용 촉매와 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 균일하게 혼합된 반응기에서 수행되거나, 역수성 가스 전환 반응용 촉매층과 피셔-트롭쉬 반응용 촉매층이 적어도 한 번 이상 교대로 반복 적층되되 반응기내로 유입되는 이산화탄소 및 수소가 역수성 가스 전환 반응용 촉매층과 먼저 접촉되도록 촉매층이 배치된 반응기에서 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [25] 본 발명은 역수성 가스 전환반응을 통해 CO₂로부터 CO를 생성하는 일산화탄소 생성부를 포함하여 구성되는 이산화탄소 전환 시스템에 있어서, 상기 일산화탄소 생성부내에 역수성 가스 전환 반응용 촉매 외에 피셔-트롭쉬 반응용 촉매를 함께 충전할 경우, 역수성 가스 전환 반응용 촉매만을 사용한 경우 보다 일산화탄소 생성부에서의 CO 수율을 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 최종적으로 탄화수소 생성부에서의 탄화수소의 수율을 향상시킬 수 있어 전체 공정 생산성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [26] 또한, 본 발명은 발열반응인 피셔-트롭쉬 반응의 반응열을 흡열 반응인 역수성 가스 전환반응에 곧바로 사용함으로써, 역수성 가스 전환반응에 공급되는 에너지를 절감할 수 있어 에너지 효율을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.
- [27] 또한, 본 발명은 위와 같이, 피셔-트롭쉬 반응의 반응열을 흡열 반응인 역수성 가스 전환반응에 곧바로 사용함으로써, 일산화탄소 생성부를 에너지의 공급 없이 단열(adiabatic) 상태로 운전할 수도 있어 역수성 가스 전환반응을 위한 열공급 장치 및 피셔-트롭쉬 반응장치에서 발생하는 반응열을 제거하기 위한

냉각장치, 열교환기 등을 최소화 하거나 제거할 수 있어 전체 반응계가 단순해질 수 있고, 일산화탄소 생성부에서 일산화탄소의 수율을 높일 수 있으므로, 후단의 피셔-트롭쉬 반응에서의 수율을 최대로 할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 본 발명에 따른 이산화탄소 전환 시스템의 개략도이다.
- [29] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 생성부의 개략적인 종단면도이다.
- [30] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 일산화탄소 생성부의 개략적인 종단면도이다.
- [31] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 일산화탄소 생성부의 개략적인 종단면도이다.
- [32] 도 5는 도 4에 도시된 촉매 반응기 사시도이다.
- [33] 도 6은 도 5의 Z-Z 단면도이다.
- [34] 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 일산화탄소 생성부의 개략적인 종단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [36] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [37] 본원 명세서 전체에서, "반응 영역"은 이산화탄소 가스, 수소 가스 등이 함유된 반응 가스가 촉매층 상의 촉매와 접촉하는 촉매 반응기 내의 공간을 의미한다.
- [38] 또한, 본원 명세서 전체에서, 구성의 명칭을 제1, 제2 등으로 구분한 것은 그 구성을 명확하게 설명하기 위한 것으로, 그 구성의 명칭이 동일한 관계로 이를 구분하기 위한 것이며, 하기 설명에서 반드시 그 순서에 한정되는 것은 아니다.
- [39] 본 발명은 이산화탄소 가스와 수소 가스를 유입시킨 후 일산화탄소를 생성하는 일산화탄소 생성부를 포함하는 이산화탄소의 전환 시스템에 있어서, 상기 일산화탄소 생성부에 역수성 가스 전환 반응용 촉매(이하, 'RWGS 촉매'라 함)와 함께 피셔-트롭쉬 반응용 촉매(이하, 'FTS 촉매'라 함)를 충전 함으로써, 상대적 저온에서도 일산화탄소의 수율을 향상시킴으로써 후단에 위치할 수 있는 피셔-트롭쉬 반응에서의 탄화수소 생산 수율을 향상시키는 동시에, 일산화탄소 생성부 내에서 피셔-트롭쉬 반응에서 발생한 열을 역수성 가스 전환반응에 이용할 수 있어 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 이산화탄소의 전환 시스템에 관한 것이다.

- [40] 본 발명의 이산화탄소 전환 시스템은 RWGS 촉매와 FTS 촉매를 촉매 반응기 내부에 충전시켜 역수성 가스 전환반응을 향상시킨 일산화탄소 생성부의 후단에, 상기 일산화탄소 생성부에서 생성된 반응 생성물을 공급받아 반응 생성물로부터 H_2O 를 포함한 부산물과 생성된 탄화수소 중 하나 이상을 분리 제거하는 제거부를 더 구비할 수 있으며, 상기 제거부 후단에는 상기 제거부로부터 일산화탄소와 수소가 유입되며 피셔-트롭쉬 반응을 통해 탄화수소를 생성하도록 내부에 FTS 촉매가 충전되어 있는 탄화수소 생성부를 더 포함하는 시스템 구성을 취할 수 있다.
- [41] 이러한 구성을 통하여 본 발명의 이산화탄소 전환 시스템은 기존의 일산화탄소의 생성을 RWGS 촉매 단독으로 구성한 경우에 비하여 상대적으로 저온에서도 일산화탄소의 수율을 높일 수 있으며, 또한 일산화탄소 생성부에서 부생성물을 억제하여 에너지의 효율적 사용과 탄소 수율의 향상이라는 두 가지 목적을 동시에 달성할 수 있다.
- [42] 이하 본 발명에 따른 이산화탄소 전환 시스템을 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [43] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 전환 시스템의 개략도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 생성부의 개략적인 종단면도이며, 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 일산화탄소 생성부의 개략적인 종단면도이고, 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 일산화탄소 생성부의 개략적인 종단면도이며, 도 5는 도 4에 도시된 촉매 반응기 사시도이고, 도 6는 도 5의 Z-Z 단면도이며, 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 일산화탄소 생성부의 개략적인 종단면도이다.
- [44] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환 시스템은 RWGS 촉매와 FTS 촉매가 동시에 충전되어 있는 일산화탄소 생성부(100)를 포함하며, 상기 일산화탄소 생성부(100)의 후단에 위치한 제거부(110) 및 상기 제거부(110)의 후단에 위치한 탄화수소 생성부(120)를 더 포함할 수 있다.
- [45] 일반적으로 이산화탄소의 전환 시스템은 일산화탄소 생성부에서 역수성 가스 전환 반응만을 실시하고, 탄화수소 생성부에서는 피셔-트롭쉬 반응만을 수행하도록 구성되며, 일산화탄소 생성부의 온도는 약 $600^{\circ}C$ 에서, 탄화수소 생성부는 이보다 저온으로 운전되도록 구성되어 있다.
- [46] 그러나 이와 같은 구성에서는 역수성 가스 전환반응이 일어나는 일산화탄소 생성부에 역수성 가스 전환반응을 위한 반응열을 계속해서 공급하여야 하므로, 전기 가열이나, 버너 가열 등의 외부 열공급 장치를 구성하여야 함이 필수적이다.
- [47] 또한, 상대적으로 고온의 일산화탄소 생성부는 열공급장치 및 온도제어의 곤란성이 커지게 되므로 전체적인 장치비의 상승 및 운전용이성이 떨어지게 되며, 일산화탄소 생성부와 탄화수소 생성부의 온도차가 $300^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ 에 달하므로 열교환기의 설치가 필수적이며 이에 따라 필연적인 열효율 저하가

발생하는 문제점이 있었다.

- [48] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고심하던 중, 상기 일산화탄소 생성부에 RWGS 촉매와 FTS를 동시에 충전함으로써, 일산화탄소 생성부의 온도를 낮추면서도 일산화탄소의 수율을 증진시키고 부생성물의 생성을 억제시킬 수 있으며, 동시에 역수성 가스 전환의 흡열 반응시 요구되는 에너지를 피셔-트롭쉬 반응과정에서 생성되는 열로 자체적으로 충당하도록 하여 일산화탄소 생성부에서 에너지의 사용을 줄일 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.
- [49] 본 발명의 이산화탄소 전환 시스템은 일 실시예로, 상기 일산화탄소 생성부(100)에 케이스(10) 및 촉매 반응기(20)를 구비하여, 이산화탄소의 역수성 가스 전환 반응과 피셔-트롭쉬 반응을 동시에 수행한다. 상기 일산화탄소 생성부의 케이스(10)는 일측에 이산화탄소 가스 및 수소 가스를 유입시키는 유입구(11)가 형성되고, 타측에는 반응 생성물을 배출되는 배출구(12)가 형성된다.
- [50] 상기 케이스(10)는 생산능력, 공급량 및 촉매에 따라 치수나 형태가 가변적으로 달라질 수 있으며, 통상의 기술자에게 공지된 다양한 방법으로 조절 가능할 수 있으나, 바람직하게는 수직의 실린더 형상으로 상부 등의 일 측에 유입구(11)가 형성되어 이산화탄소 가스와 수소 가스 등의 반응물질을 유입시키고, 하부 등의 유입구 타측에는 배출구(12)가 형성되어 후술되는 촉매 반응기(20)를 통해 반응이 완료된 탄화수소, 물 등의 반응 생성물들과 미반응 이산화탄소와 수소 등을 외부 또는 후단으로 배출시킨다.
- [51] 상기 촉매 반응기(20)는 상기 케이스(10) 내부에 배치되고, RWGS 촉매 및 FTS 촉매가 충전되어 이산화탄소의 전환 반응에 의해 유입구로부터 유입된 이산화탄소 가스 및 수소 가스로부터 올레핀 등의 탄화수소와 물, 일산화탄소 등을 생성시킨다.
- [52] 이때, 상기 촉매 반응기(20)는 생산능력, 공급량 및 촉매에 따라 치수나 형태가 가변적으로 달라질 수 있으며, 통상의 기술자에게 공지된 다양한 방법으로 조절 가능하나, 촉매 반응기 내부에 충전된 RWGS 촉매 및 FTS 촉매의 높은 반응열 전달과 함께 균등한 반응열 공급을 위해 격벽(26,27,28) 또는 반응관(21,22)으로 반응 영역(도 4 내지 7 참조)을 둘 수 있다.
- [53] 상기 격벽(26,27,28) 또는 반응관(21,22)으로는 통상적으로 촉매 반응 공정에 사용할 수 있는 것이면 제한 없이 사용 가능하나, 열전도도 측면에서 스테인리스 스틸이나 철-크롬 합금, 몰리브덴-니켈-크롬 등과 같은 금속이 사용될 수 있다.
- [54] 상기 촉매 반응기에 충전된 RWGS 촉매 및 FTS 촉매는 피셔-트롭쉬 반응에서 발생하는 반응열이 RWGS 촉매에 원활하게 전달될 수 있도록 RWGS 촉매와 FTS 촉매가 균일하면서도 접촉 면적이 극대화될 수 있는 형태로 RWGS 촉매와 FTS 촉매가 물리적으로 혼합된 형태의 촉매층을 형성할 수 있으며, 또 다르게는 RWGS 촉매와 FTS 촉매층을 교대로 다수 반복 적층시킬 수 있다.

- [55] 또한, 상기 열전달의 촉진을 위하여 열전달이 용이한 금속 등이 방사상 형태 등으로 뻗어 있는 열전도성 메쉬(미도시)를 포함할 수도 있다. 상기 열전도성 방사상 메쉬를 통하여 FTS 촉매층에서의 열을 RWGS 촉매층으로 더욱 원활하게 전달할 수 있으며, 상기 메쉬의 형태는 열을 잘 전달할 수 있는 형태로 방사상, 메쉬상, 핀 형상 등을 취할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.
- [56] 일 실시예로, 상기 RWGS 촉매 및 FTS 촉매는 균일하게 혼합된 상태로 충전시켜 단일층 형태의 촉매층(30)을 형성할 수 있다(도 2). 상기 단일층 형태의 촉매층(30)은 RWGS 촉매 및 FTS 촉매가 균일하게 혼합됨으로써, RWGS 촉매와 FTS 촉매의 접촉면적을 극대화시켜 피셔-트롭쉬 반응에서 발생하는 반응열을 RWGS 촉매로 원활하게 전달시킬 수 있다.
- [57] 상기와 같은 운전을 위해서는 RWGS 촉매 및 FTS 촉매의 상대적 활성에 따라 RWGS 촉매와 FTS 촉매가 질량비로 1 : 99 ~ 99 : 1의 비율, 바람직하게는 10 : 90 ~ 90 : 10, 더욱 바람직하게는 30 : 70 ~ 70 : 30의 비율일 수 있다.
- [58] 상기 촉매의 혼합은 RWGS 촉매와 FTS 촉매를 균일하게 혼합할 수도 있으며, 층별로 RWGS 촉매와 FTS 촉매를 교대로 형성하게 할 수도 있다.
- [59] RWGS 촉매는 주로 RWGS 반응이 우세하게 진행되는 촉매가 사용될 수 있다. 상기 RWGS 촉매로는, 비제한적으로 Cu, Li, Rh, Mo, Pt, Ce, Pd 등으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 상기 촉매는 지지체에 담지되어 사용될 수 있으며, 적절한 지지체로는 비제한적으로 Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Mo_2C , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Carbon 등으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [60] FTS 촉매는 주로 피셔-트롭쉬 반응이 우세하게 진행되는 촉매 사용될 수 있다. 상기 FTS 촉매는 Co, Fe, Ni, Ru 중에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있으며, 경우에 따라, 상기 금속에 K, Pt, Pd, Cu, Co, Zn, Al 등으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 조촉매로 첨가될 수도 있다. 상기 촉매들은 적절한 지지체에 담지되어 사용될 수 있으며, 상기 지지체로는 제한되지는 않으나, Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Mo_2C , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Carbon 등으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [61] 바람직하게는, FTS 촉매는 피셔-트롭쉬 반응 활성을 나타내면서, 역수성 가스 전환반응 활성 역시 있는 촉매를 사용할 수 있다. 상기 촉매로는 비제한적으로 Fe 기반의 물질(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe, Fe_3C , Fe_5C_2 등)에 Cu, K, Co, Zn, Al 등이 조촉매로써 포함되는 촉매이다. 예를 들어, FeCuKAl 과 같은 촉매를 사용할 수 있으며, Cu 대신 Zn, Co 등을 치환해서 사용되기도 한다. 상기 촉매들은 적절한 지지체에 담지되어 사용될 수 있는데, 상기 지지체로는 제한되지는 않으나, Al_2O_3 , SiO_2 , Carbon 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [62] 상기 RWGS 촉매 및 FTS 촉매는 교대로 반복 적층시켜 다단 형태의 촉매층(30)을 형성할 수 있다. 일예로, 도 3에 나타난 바와 같이 상기 다단 형태의 촉매층(30)은 RWGS 촉매를 충전시킨 제1 촉매층(31) 하부에 FTS 촉매를

충진시켜 제2 촉매층(32)을 형성하고, 상기 형성된 제2 촉매층(32) 하부에는 RWGS 촉매를 충진시켜 제3 촉매층(33)을 형성하며, 상기 형성된 제3 촉매층(33) 하부에는 FTS 촉매를 충진시켜 제4 촉매층(34)을 형성하는 순서로 RWGS 촉매와 FTS 촉매를 교대로 n회 반복 적층하여 촉매층(30)을 형성시킬 수 있고, 바람직하게는 RWGS 촉매와 FTS 촉매를 각각 한 층씩 적층하여 총 2층의 촉매층을 형성시킬 수 있다.

- [63] 이와 같은 상기 촉매층은 다수의 RWGS 촉매층 및 FTS 촉매층이 서로 인접되게 형성됨으로써, 피셔-트롭쉬 반응에서 발생하는 반응열이 RWGS 촉매층으로 원활하게 공급시킬 수 있어 에너지 효율이 높아질 수 있다.
- [64] 예로서, RWGS와 FTS 반응을 층별로 배치할 경우, 반응가스는 흡열 반응과 발열 반응을 반복하며, FTS 촉매층 및 RWGS 촉매층을 번갈아 접촉하면서 자연스럽게 각 촉매층에서의 온도 상태가 변화하게 되고, 이러한 온도 변화는 후단에 위치한 촉매층에 유리한 온도 상태를 유지하게 할 수 있는 장점도 있다(도 3의 우측 온도 상태 변화도 참조).
- [65] 또 다른 실시예로, 상기 RWGS 촉매 및 FTS 촉매는 격벽(26,27,28) 또는 반응관(21, 22)에 의해 2 이상으로 반응 영역이 구획된 촉매 반응기에 충진시켜 각각의 충전층(30', 30'')을 형성할 수 있다. 이때, 상기 반응관은 바람직하게 촉매 반응기(20)의 종 방향 중심축을 방사상으로 둘러싸고 있는 다중 원통형 구조로 반응 영역을 구획할 수 있고, 격벽은 촉매 반응기 내에 이산화탄소, 수소 등의 반응 가스의 유로를 방해하지 않는 한에서 제한 없이 배치할 수 있다.
- [66] 구체적으로, 상기 촉매 반응기(20)는 내측 반응관, 외측 반응관 등으로 이루어진 원통형 반응관으로 다수의 반응 영역(A,B)을 구획하고, 구획된 다수의 반응 영역에 RWGS 촉매 및 FTS 촉매를 교대로 n회 반복 적층시켜 다수의 촉매층(30')을 형성한다. 이때, 상기 RWGS 촉매 및 FTS 촉매의 접촉면적을 극대화시켜 원활하게 열전달과 열교환이 이루어지도록 구획된 하나의 반응 영역과 이웃하는 다른 하나의 반응 영역에 적층된 촉매층은 서로 다른 촉매층으로 형성할 수 있다.
- [67] 이에 대한 예로, 도 4 내지 6에 나타난 바와 같이 상기 촉매 반응기(20)는 내측 반응관(21)에 의해 구획된 촉매 반응기의 반응 영역(A)에 RWGS 촉매를 충진시켜 제1 촉매층(31')을 형성시킬 경우에는 상기 형성된 제1 촉매층 하부에 FTS 촉매를 충진시켜 제3 촉매층(33')을 형성할 수 있고, 이후 동일한 방법으로 반응 영역(A)에 RWGS 촉매와 FTS 촉매를 순차적으로 교대로 적층시킬 수 있다. 한편 상기 반응 영역(A)과 이웃하는, 외측 반응관(22)으로 구획된 반응 영역(B)에는 반응 영역(A)에 적층시킨 촉매층의 종류와 다른 촉매를 충진시켜 제2 촉매층(32')을 형성하고, 상기 제2 촉매층(32') 하부에는 역시 반응 영역(A)와 다른 촉매, 즉, A영역이 FTS 촉매였다면, B영역에서는 RWGS 촉매를 충진시키는 순으로 촉매층을 형성시킬 수 있다.
- [68] 또한, 상기 촉매 반응기(20)는 다수의 격벽에 의해 다수개의 반응 영역을

구획하고, 구획된 다수의 반응 영역에 RWGS 촉매 및 FTS 촉매를 각각 적층시켜 다수의 촉매층을 형성한다. 이때, 상기 RWGS 촉매 및 FTS 촉매의 접촉면적을 극대화시키기 위해 구획된 하나의 반응 영역과 이웃하는 다른 하나의 반응 영역에 적층된 촉매층은 서로 다른 촉매층으로 형성할 수 있다.

- [69] 이에 대한 예로, 도 7에 나타난 바와 같이 상기 촉매 반응기(20)는 3개의 격벽(26,27,28)에 의해 4개의 반응 영역(C,D,E,F)을 구획하고, 구획된 4개의 반응 영역에 RWGS 촉매 및 FTS 촉매를 각각 적층시켜 다수의 촉매층(30'')을 형성한다. 만일, 제1 격벽(26)에 의해 구획된 촉매 반응기의 반응 영역(C)에 RWGS 촉매를 충전시켜 제1 촉매층(31'')을 형성하면, 상기 반응 영역(C)과 이웃하는, 제2 격벽(27)에 의해 구획된 촉매 반응기의 반응 영역(D)에는 FTS 촉매를 충전시켜 제2 촉매층(32'')을 형성하고, 상기 반응 영역(D)과 이웃하는, 제3 격벽(28)에 의해 구획된 촉매 반응기의 반응 영역(E)에는 RWGS 촉매를 충전시켜 제3 촉매층(33'')을 형성하며, 상기 반응 영역(E)과 이웃하는, 나머지 반응 영역(F)에는 반응 영역(E)에는 FTS 촉매를 충전시켜 제4 촉매층(34'')을 형성시킬 수 있다.
- [70] 이때, 상기 적층된 촉매층의 종류, 반복회수, 반응영역의 구획은 생산능력, 공급량 및 촉매에 따라 가변적으로 달라질 수 있으며, 통상의 기술자에게 공지된 다양한 방법으로 조절 가능하다.
- [71] 또한, 상기 촉매층은 다수의 RWGS 촉매층 및 FTS 촉매층이 서로 인접되게 형성됨으로써, 피셔-트롭쉬 반응에서 발생하는 반응열이 RWGS 촉매층으로 원활하게 공급시킬 수 있어 에너지 효율이 높아질 수 있다.
- [72] 상기 RWGS 촉매와 FTS 촉매는 지지체에 활성금속이 담지된 상태로 사용하는 것이 바람직하며, 서로 동일할 수도 있으나 다른 활성금속을 사용하는 것이 바람직하다.
- [73] 상기 일산화탄소 생성부의 온도는 RWGS 촉매 및 FTS 촉매의 열교환에 의해 300 °C ~ 475 °C 로 유지될 수 있고, 촉매 압력은 5 bar 내지 50 bar가 바람직하다. 상기 온도 및 압력이 상기 하한치 미만으로 반응이 이루어질 경우 반응가스의 전환이 미흡하며, 상기 상한치를 초과하여 반응이 이루어질 경우에는 탄소침적 및 승압을 위한 콤프레셔(compressor)의 무리한 운전으로 에너지 효율이 저하되는 문제점이 있다.
- [74] 본원 발명의 일산화탄소 생성부(100)의 후단에는 상기 일산화탄소 생성부의 역수성 가스 전환 반응 및 피셔-트롭쉬 반응에서 생성되는 물 및 탄화수소 중 하나 이상을 일산화탄소 등으로부터 분리하여 제거하는 제거부(110)가 위치할 수 있으며, 상기 제거부(110)의 장치는 해당 기술 분야에 공지된 다양한 기술을 통해 분리할 수 있으며, 비제한적인 예로 반응 생성물을 냉각시켜 분리하는 응축기일 수 있다.
- [75] 이때, 상기 물 등으로부터 분리된 일산화탄소 및 탄화수소는 제거부 후단에 위치한 탄화수소 생성부(120)에 공급시켜 고급 탄화수소를 제조할 수 있다.

- [76] 상기 탄화수소 생성부(120)는 피셔-트롭쉬 반응을 수행하도록 FTS 촉매를 충전시킬 수 있다. 이때, 상기 FTS 촉매는 일산화탄소 생성부의 FTS 촉매와 동일하거나, 또는 상이할 수 있다.
- [77] 또한, 상기 탄화수소 생성부(120)는 온도가 200 °C ~ 350 °C 및 반응 압력이 10 ~ 50 bar의 조건하에서 반응이 수행될 수 있다. 만일, 상기 탄화수소 생성부의 온도 및 압력이 하한치 미만이면, 낮은 온도로 인해 반응속도가 느려지고 낮은 압력 하에서는 열역학적 평형에 의해 긴 사슬 탄화수소 생성에 제한이 걸린다. 상한치를 초과하는 높은 온도에서는 탄소사슬의 길이가 짧아져 액상 탄화수소의 수율이 낮아지고 압력이 높아지면 이를 견디기 위해 반응기 외벽의 두께를 증가시켜야 하는 설계상의 문제가 발생할 수 있다.
- [78] 본 발명은 다른 관점에서 전술된 이산화탄소의 전환 시스템을 사용하여 이산화탄소의 수소화를 통해 탄화수소를 제조하는 이산화탄소 전환 방법에 관한 것이다.
- [79] 본 발명에 따른 이산화탄소의 전환 방법은 전술된 RWGS와 FTS용 촉매가 동시에 충전된 반응기에 이산화탄소와 수소를 도입하여 상대적 저온에서도 CO의 수율을 높일 수 있도록 하는 일산화탄소 생성단계를 포함하여 실시될 수 있다.
- [80] 또한 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 일산화탄소 생성단계로부터 생성된 반응 생성물 중, 물 등의 부산물 및 탄화수소 중 하나 이상을 제거하는 단계; 및 상기 제거 단계로부터 부산물 등이 제거된 반응 생성물을 공급받아 피셔-트롭쉬 반응을 수행하여 탄화수소를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [81] 상기 이산화탄소의 전환 방법에서 상기 이산화탄소 전환 시스템에 유입되는 이산화탄소 가스 및 수소 가스는 다양한 비율로 혼합할 수 있으며, 본 발명의 특정 일 실시예에서는 수소 가스 및 이산화탄소 가스는 10 : 1 ~ 2 : 1의 몰비로 포함할 수 있다.
- [82] 또한, 상기 이산화탄소 가스 및 수소 가스는 다양한 유속으로 촉매 반응기로 공급될 수 있으며, 유속 및 기체 공간 속도(gas hourly space velocity, GHSV)는 해당 기술분야에 알려진 바와 같이 다양할 수 있다. 본 발명의 특정 일 실시예에서, GHSV는 500 h⁻¹ ~ 20,000 h⁻¹, 바람직하게는 약 1,000 h⁻¹ ~ 5,000 h⁻¹ 일 수 있다.
- [83] 본 발명에 따르면, 일산화탄소 생성단계에서는 일산화탄소 생성부의 반응기에 RWGS 촉매와 FTS 촉매를 함께 충전함으로써 RWGS 촉매를 단독으로 사용할 때보다 저온에서 일산화탄소 수율을 향상시킬 수 있다.
- [84] 또한, FTS 반응의 반응열을 RWGS 반응에 직접적으로 사용되도록 함으로써, 반응기에 국부적으로 가열되는 지점이 발생하지 않고, 반응기 상/하, 내/외부 간의 온도 구배가 적게 나타나므로 열 깨짐 현상을 방지할 수 있으며, 일산화탄소 생성부에 열에너지 공급을 최소화하거나 아예 없앨 수 있어 전체 공정의 에너지 효율을 극대화시킬 수 있다.

- [85] 이 상에서 설명한 바와 같은 본 발명의 이산화탄소의 전환 시스템 및 이산화탄소의 전환 방법은 하기의 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명하겠으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [86] <실시예 1>
- [87] 역수성가스 전환 반응(RWGS)용 촉매와 피셔-트롭시 반응(FTS)용 촉매의 혼합비에 대한 영향을 먼저 관찰하였다. 총 0.4g의 촉매층 질량 중 FTS 촉매로서 원소의 질량 기준으로 Fe 100중량부, Cu 13 중량부, Al 12 중량부, K 15 중량부를 가지도록 제조한 혼합 촉매(100Fe-13Cu-12Al-15K로 표기)를 0.3g 측량하고, 다음, Ce_2O 담체에 Pt를 1중량%로 담지한 RWGS 촉매(이하 1Pt- Ce_2O 로 표기)를 0.1g 측량하여 양 촉매를 균일하게 혼합하였다. 상기 두 종류의 촉매는 희석제(알파 알루미나) 2 g에 균일하게 혼합시켜 도 2에 도시된 것과 같은 1/2 인치 스테인리스 고정층 반응기(일산화탄소 생성부)에 장입하였다. 반응을 시작하기 전, 반응기 안에 장입된 촉매를 400°C 에서 $2000 \text{ mlh}^{-1}\text{gcat}^{-1}$ 의 유속의 수소로 2시간 동안 환원하였다. 상기 촉매층이 형성된 반응기에 수소와 이산화탄소를 3 : 1의 몰비로 $4500 \text{ mlh}^{-1}\text{gcat}^{-1}$ 의 유속으로 공급하고, 반응온도 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 및 반응압력 25 bar 조건에서 반응을 수행하였다. 이후 수득된 생성물은 On-line GC(TCD, FID)를 사용하여 반응온도에 따른 제조된 생성물의 조성을 표 1에 나타내었다.
- [88] <실시예 2>
- [89] 총 0.4g의 촉매층 질량 중 100Fe-13Cu-12Al-15K의 조성비를 가지는 FTS 촉매의 양을 0.2 g, 1Pt- Ce_2O 의 조성비를 가지는 RWGS 촉매의 양을 0.2 g으로 혼합하였다. 나머지 조건은 상기 실시예 1과 같게 하여 이산화탄소 전환 반응을 수행하였고 이 결과를 표 1에 나타내었다.
- [90] <실시예 3>
- [91] 총 0.4g의 촉매층 질량 중 100Fe-13Cu-12Al-15K의 조성비를 가지는 FTS 촉매의 양을 0.1 g, 1Pt- Ce_2O 의 조성비를 가지는 RWGS 촉매의 양을 0.3 g으로 혼합하였다. 나머지 조건은 상기 실시예 1과 같게 하여 이산화탄소의 전환 반응을 수행하였고 이 결과를 표 1에 나타내었다.
- [92] <비교예 1>
- [93] 도 2에 도시된 것과 같은 1/2 인치 스테인리스 고정층 반응기에 1Pt- Ce_2O 의 조성비를 가지는 RWGS 촉매 0.4 g과 희석제 (알파 알루미나) 2 g을 혼합 장입시켜 촉매층을 형성하였다. 반응을 시작하기 전, 반응기 안에 장입된 촉매를 400°C 에서 $2000 \text{ mlh}^{-1}\text{gcat}^{-1}$ 의 유속의 수소로 2시간 동안 환원하였다. 상기 촉매층이 형성된 반응기에 이산화탄소 및 수소를 3 : 1의 몰비로 $4500 \text{ mlh}^{-1}\text{gcat}^{-1}$ 의 유속으로 반응기에 공급하고, 반응온도 $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 및 반응압력 25 bar 조건에서 이산화탄소 전환 반응을 수행하였다. 이후 수득된 생성물은 On-line GC(TCD, FID)를 사용하여 반응온도에 따른 제조된 생성물의 조성을 표 1에 나타내었다.

[94] CO₂ 전환율은 투입된 CO₂ 대비 전환된 CO₂의 몰 비율이며, CO 수율은 투입된 CO₂ 중 CO로 전환된 CO₂의 몰 비율을 나타낸다.

[95] [표 1]

[96]

반응 온도 (°C)	실시예 1 (RWGS : FTS =0.25 : 0.75)		실시예 2 (RWGS : FTS =0.5 : 0.5)		실시예 3 (RWGS : FTS =0.75 : 0.25)		비교예 1 (RWGS 100%)	
	CO ₂ 전환율	CO 수율	CO ₂ 전환율	CO 수율	CO ₂ 전환율	CO 수율	CO ₂ 전환율	CO 수율
300	20.53	9.92	18.82	13.79	15.36	13.95	5.11	4.99
350	29.05	13.25	25.29	22.85	24.36	22.62	14.09	14.09
400	32.22	25.70	31.98	31.18	32.37	31.39	25.61	24.40
450	39.46	36.00	39.69	36.50	39.37	35.46	36.62	33.38

[97] 표1에서 보는 바와 같이 RWGS 촉매와 FTS 촉매를 혼합함으로써 비교예 1과 비교시 CO₂의 전환율이 증가하고 CO의 수율 역시 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 효과는 실시예 2와 실시예 3과 같이 RWGS촉매가 촉매층 총 질량대비 50% 이상 100% 미만일 때와 300-400 °C 온도 영역에서 반응할 때 두드러지게 나타난다. 특히, 실시예2의 400°C에서는 CO₂의 전환율이 32%에 달하면서도, 이 중 CO로 변환되는 비율, 즉 CO의 선택도가 약 98%에 달해 CO₂의 전환율이 높으면서도 CO 외의 부산물의 생성이 매우 낮게 나타남을 알 수 있다

[98] <실시예 4>

[99] 촉매층을 구성하는 방법이 반응에 미치는 영향을 관찰하였다. 도 3에 도시된 것과 같은 1/2 인치 스테인리스 고정층 반응기에 1Pt-Ce₂O의 조성비를 가지는 RWGS 반응용 촉매 0.2 g과 희석제(알과 알루미늄) 1 g을 혼합 장입시켜 제1 촉매층을 형성하고, 상기 형성된 제1 촉매층 하부에 100Fe-13Cu-12Al-15K의 조성비를 가지는 FTS 반응용 촉매 0.2 g과 희석제(알과 알루미늄) 1 g을 혼합 장입시켜 제2 촉매층을 형성하였다. 반응 실험에 사용된 조건은 상기 실시예 1과 같다. 이에 따른 결과를 표 2에 나타내었다.

[100] <실시예 5>

[101] 도 3에 도시된 것과 같은 1/2 인치 스테인리스 고정층 반응기에 100Fe-13Cu-12Al-15K의 조성비를 가지는 FTS 반응용 촉매 0.2 g과 희석제(알과 알루미늄) 1 g을 혼합 장입시켜 제1 촉매층을 형성하고, 상기 형성된 제1 촉매층 하부에 1Pt-Ce₂O의 조성비를 가지는 RWGS 반응용 촉매 0.2 g과 희석제(알과 알루미늄) 1 g을 혼합 장입시켜 제2 촉매층을 형성하였다. 반응 실험에 사용된 조건은 상기 실시예 1과 같다. 이에 따른 결과를 표 2에 나타내었다.

[102] <실시예 6>

[103] 도 3에 도시된 것과 같은 1/2 인치 스테인리스 고정층 반응기에 1Pt-Ce₂O의

조성비를 가지는 RWGS용 촉매 0.1 g과 희석제(알과 알루미늄) 0.5 g을 혼합
 장입시켜 제1 촉매층을 형성하고, 상기 형성된 제1 촉매층 하부에
 100Fe-13Cu-12Al-15K의 조성비를 가지는 FTS용 촉매 0.1 g과 희석제(알과
 알루미늄) 0.5 g을 혼합 장입시켜 제2 촉매층을 형성하였다. 이후, 상기 형성된
 제2 촉매층 하부에 제1 촉매층과 같은 RWGS용 촉매 0.1 g과 희석제(알과
 알루미늄) 0.5 g을 혼합 장입시켜 제3 촉매층을 형성하고, 상기 형성된 제3
 촉매층 하부에 제2 촉매층과 같은 FTS용 촉매 0.1 g과 희석제 알과 알루미늄) 0.5
 g을 혼합 장입시켜 제4 촉매층을 형성하였다. 반응 실험에 사용된 조건은 상기
 실시예 1과 같다. 이에 따른 결과를 표 2에 나타내었다.

[104] <실시예 7>

[105] 도 3에 도시된 것과 같은 1/2 인치 스테인리스 고정층 반응기에
 100Fe-13Cu-12Al-15K의 조성비를 가지는 FTS용 촉매 0.1 g과 희석제로 알과
 알루미늄 0.5 g을 혼합 장입시켜 제1 촉매층을 형성하고, 상기 형성된 제1 촉매층
 하부에 1Pt-Ce₂O의 조성비를 가지는 RWGS용 촉매 0.1 g과 희석제(알과
 알루미늄) 0.5 g을 혼합 장입시켜 제2 촉매층을 형성하였다. 이후, 상기 형성된
 제2 촉매층 하부에 제1 촉매층과 같은 FTS용 촉매 0.1 g과 희석제(알과 알루미늄)
 0.5 g을 혼합 장입시켜 제3 촉매층을 형성하고, 상기 형성된 제3 촉매층 하부에는
 제2 촉매층과 같은 RWGS용 촉매 0.1 g과 희석제(알과 알루미늄) 0.5 g을 혼합
 장입시켜 제4 촉매층을 형성하였다. 반응 실험에 사용된 조건은 상기 실시예 1과
 같다. 이에 따른 결과를 표 2에 나타내었다. 하기 표 2에서 CO₂ 전환율과 CO
 수율은 표 1에서와 같이 계산되었다.

[106] [표 2]

[107]

반응 온도	실시예 4		실시예 5		실시예 6		실시예 7		비교예 1	
	CO ₂ 전환율	CO 수율	CO ₂ 전환율	CO 수율	CO ₂ 전환율	CO 수율	CO ₂ 전환율	CO 수율	CO ₂ 전환율	CO 수율
300	21.98	12.38	10.61	10.61	10.89	10.89	12.62	12.02	5.11	4.99
350	29.51	15.67	27.17	15.82	23.16	18.44	25.55	17.72	14.09	14.09
400	33.82	31.40	38.34	15.39	31.14	29.91	33.88	26.58	25.61	24.40
450	40.28	38.37	44.85	13.80	39.93	37.44	40.23	32.28	36.62	33.38

[108] 표 2에서 보는 바와 같이 RWGS용 촉매와 FTS가 함께 존재하는 모든
 경우(실시예 4~7), RWGS용 만 존재하는 비교예 1보다 CO₂ 전환율이 증가하는
 것을 알 수 있다.

[109] CO 수율의 경우는 RWGS용 촉매가 제1층으로 존재하는 경우 (실시예 4, 6)는
 비교예 1에 비해 모든 반응 온도에서 높은 값을 나타내었다. FTS용 촉매가
 제1층으로 존재하는 경우 (실시예 5, 7) 400°C 이상의 반응온도에서 비교예 1에

비해 비슷하거나 낮은 CO 수율을 나타내었는데, 이는 FTS 촉매에 의한 탄화수소 생성이 반응 초기에 활성화되어 CO 선택도를 낮추는 것에서 기인하는 것으로 보인다.

- [110] 상기 실험 결과, 흡열반응인 RWGS 촉매와 발열반응인 FTS 촉매를 하나의 반응기에 혼합하여 FTS에 의해 발생한 열을 RWGS에 소요되는 열에너지로 활용함으로써 반응기의 에너지 소모를 줄이거나 외부로부터의 에너지 공급을 줄일 수 있으며, 상기 촉매의 배열을 달리 함에 따라 CO₂ 전환율과 합성된 탄화수소의 수율 및 선택도도 증가될 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [111] 일산화탄소 생성부는 CO 수율을 향상 시키는 것을 목적으로 하므로 FTS 촉매와 RWGS 촉매를 층을 두어 구별하지 않고 완전히 혼합하거나(실시예 2, 3), 촉매층을 2층 이상으로 나누되, RWGS 촉매층이 먼저 반응물에 접촉하도록 위치시키고 다음으로 변갈아 가며, FTS 촉매층, RWGS 촉매층의 형태로 배치하는 형태(실시예 4, 실시예 6)가 유리하다.
- [112] 실시예 5 및 실시예 7의 형태에서는 300°C의 온도에서 CO₂의 전환이 모두 CO로 변환되고 부산물이 거의 발생치 않으므로 CO₂의 전환에 낮은 온도를 사용하여야 하는 경우에 유리하게 적용할 수 있을 것이다.
- [113] 본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

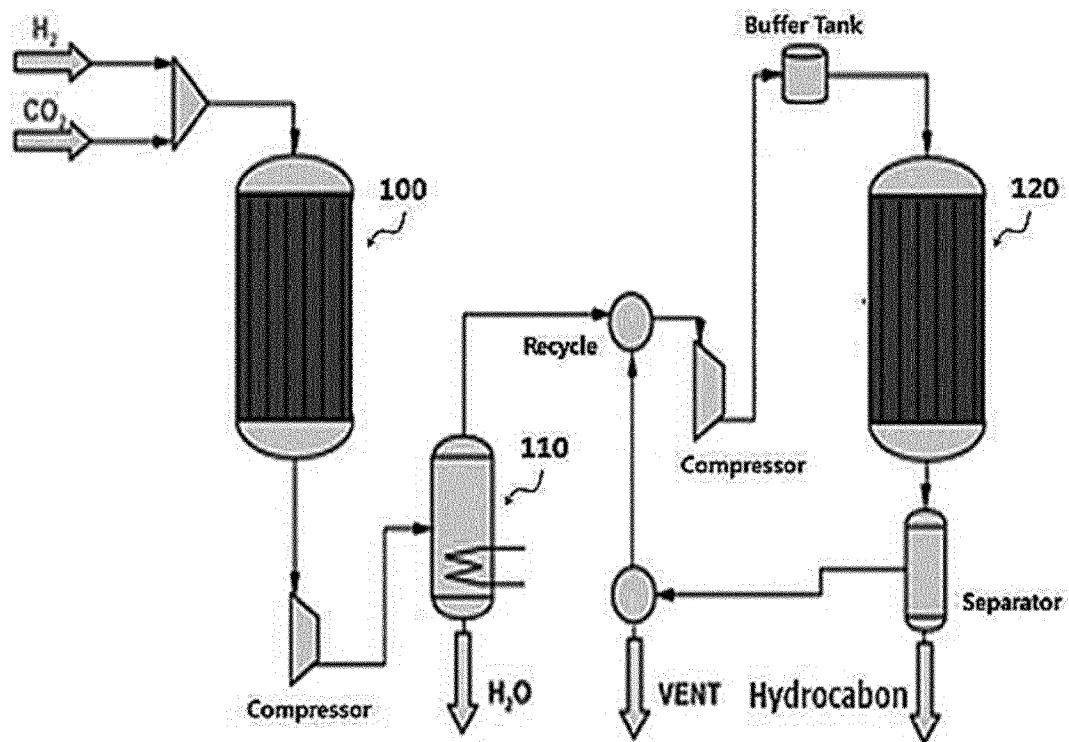
청구범위

- [청구항 1] 수소를 사용하여 이산화탄소를 전환하는 시스템에 있어서,
일측에는 이산화탄소 및 수소가 유입되는 유입구가 형성되고 타측에는
반응 생성물이 배출되는 배출구가 형성되는 케이스, 및 상기 케이스 내부
공간에 배치되고 역수성 가스 전환 반응용 촉매 및 피셔-트롭쉬 반응용
촉매가 동시에 충전되어, 역수성 가스 전환 반응과 피셔-트롭쉬 반응이
함께 진행됨으로써 일산화탄소 수율을 향상시키며, 또한 피셔-트롭쉬
반응에서 발생하는 반응열이 역수성 가스 전환 반응에 사용되도록 하는
촉매 반응기를 포함하는 것을 특징으로 일산화탄소 생성부를 포함하는
것을 특징으로 하는 이산화탄소 전환 시스템.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 일산화탄소 생성부의 후단부에 배치되고 상기 일산화탄소
생성부로부터 생성된 반응 생성물을 공급받아 반응 생성물로부터 H_2O 및
탄화수소 중 하나 이상을 분리 제거하는 제거부; 및
상기 제거부의 후단에 배치되고 내부에 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가
충진되고, 상기 제거부로부터 가스상 물질을 공급받아 피셔-트롭쉬
반응을 진행하는 탄화수소 생성부;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는
이산화탄소 전환 시스템.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 일산화탄소 생성부에 충전되는 피셔-트롭쉬 반응용 촉매는, Fe를
기본으로 하며, Cu, K, Co, Zn 및 Al 중 적어도 하나 이상이 더 포함되는
촉매를 사용함을 특징으로 하는 이산화탄소 전환 시스템.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 일산화탄소 생성부의 촉매 반응기는,
역수성 가스 전환 반응용 촉매가 충전된 촉매층과 피셔-트롭쉬 반응용
촉매가 충전된 촉매층이 적어도 한 번 이상 교대로 반복 적층되거나,
역수성 가스 전환 반응용 촉매와 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 균일하게
혼합된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 전환 시스템.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 일산화탄소 생성부의 촉매 반응기는,
내부 공간을 격벽 또는 반응관에 의해 적어도 2개 이상의 반응 영역으로
구획하고, 구획된 각각의 반응 영역에 역수성 가스 전환 반응용 촉매 또는
피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 충전되되,
서로 인접한 반응 영역에는 서로 상이한 촉매가 충전되는 것을 특징으로
하는 이산화탄소 전환시스템.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 일산화탄소 생성부의 촉매 반응기는,

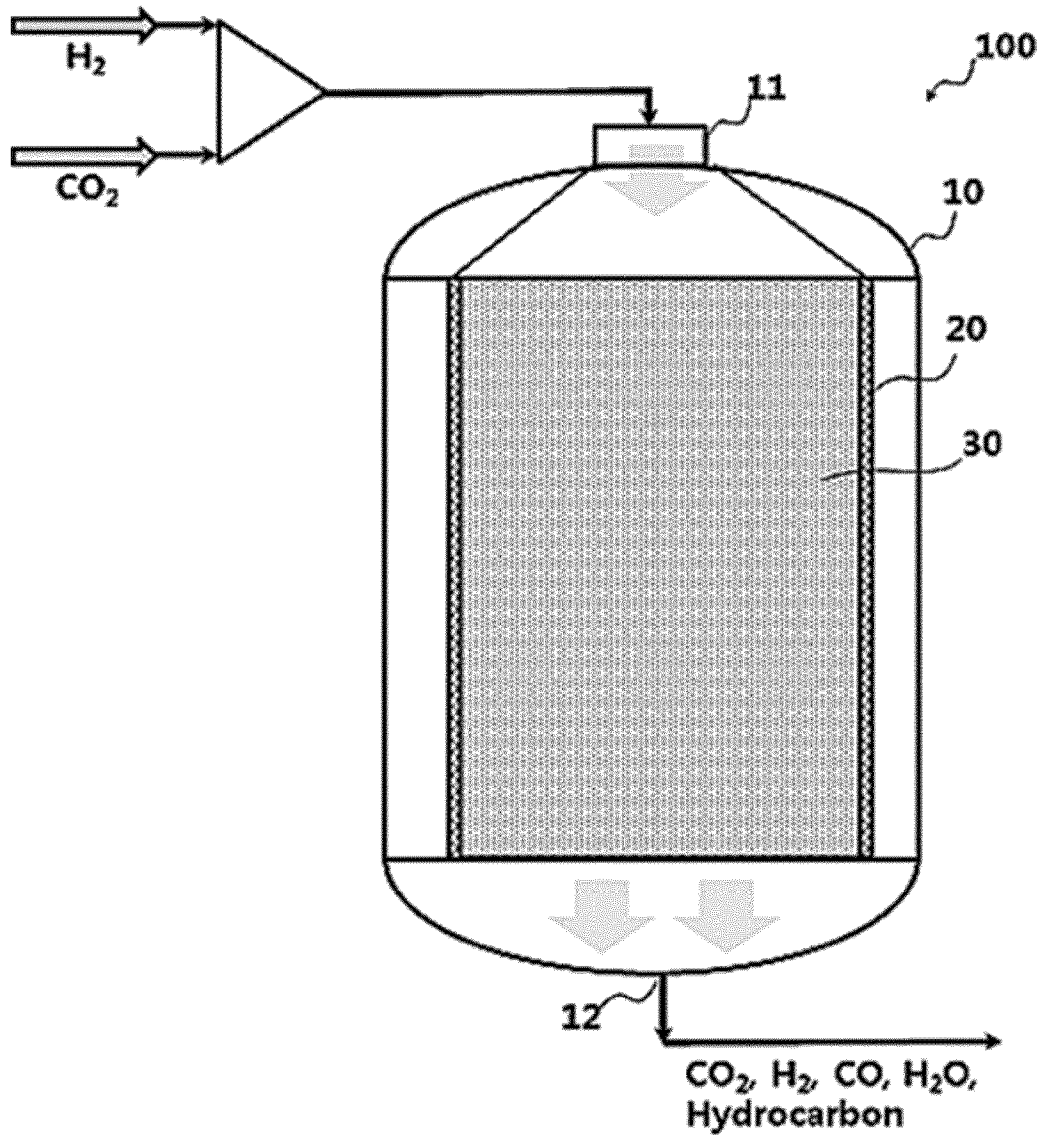
내부 공간을 격벽 또는 반응관에 의해 적어도 2개 이상의 반응 영역으로 구획하고, 구획된 각각의 반응 영역에 역수성 가스 전환 반응용 촉매가 충전된 촉매층과 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 충전된 촉매층이 적어도 한번 이상 교대로 반복 적층되되,
서로 인접한 반응 영역에서 동일 높이에 위치한 촉매층은 서로 상이한 촉매가 충전되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 전환 시스템.

- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 일산화탄소 생성부의 촉매 반응기에는,
피셔-트롭쉬 반응용 촉매와 역수성 가스 전환 반응용 촉매가 1 : 99 ~ 99 : 1의 질량비로 존재하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 전환 시스템.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 역수성 가스 전환 반응용 촉매는 Cu, Li, Rh, Mo, Pt, Ce 및 Pd으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 금속이 포함된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 전환 시스템.
- [청구항 9] 수소를 사용하여 이산화탄소를 전환시키는 방법에 있어서,
역수성 가스 전환 반응용 촉매 및 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 동시에 충전된 반응기로 이산화탄소 및 수소가 유입되어 일산화탄소가 생성되도록 하는 일산화탄소 생성단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전환 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 일산화탄소의 생성단계 후, 일산화탄소의 생성단계의 반응 생성물을 공급받아 반응 생성물로부터 H₂O 및 탄화수소 중 하나 이상을 분리 제거하는 제거단계; 및
상기 제거단계 후의 가스 상 물질을 공급받아 피셔-트롭쉬 반응용 촉매에 의해 탄화수소를 생성하는 탄화수소 생성단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전환 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 일산화탄소 생성단계의 반응 온도는 300 ~ 475 °C이고, 탄화수소 생성단계의 반응온도는 200 °C ~ 350 °C인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전환 방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
일산화탄소 생성단계가 역수성 가스 전환 반응용 촉매와 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 균일하게 혼합된 반응기에서 수행되거나,
역수성 가스 전환 반응용 촉매층과 피셔-트롭쉬 반응용 촉매층이 적어도 한번 이상 교대로 반복 적층되되, 반응기내로 유입되는 이산화탄소 및 수소가 역수성 가스 전환 반응용 촉매층과 먼저 접촉되도록 촉매층이 배치된 반응기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 전환 방법.

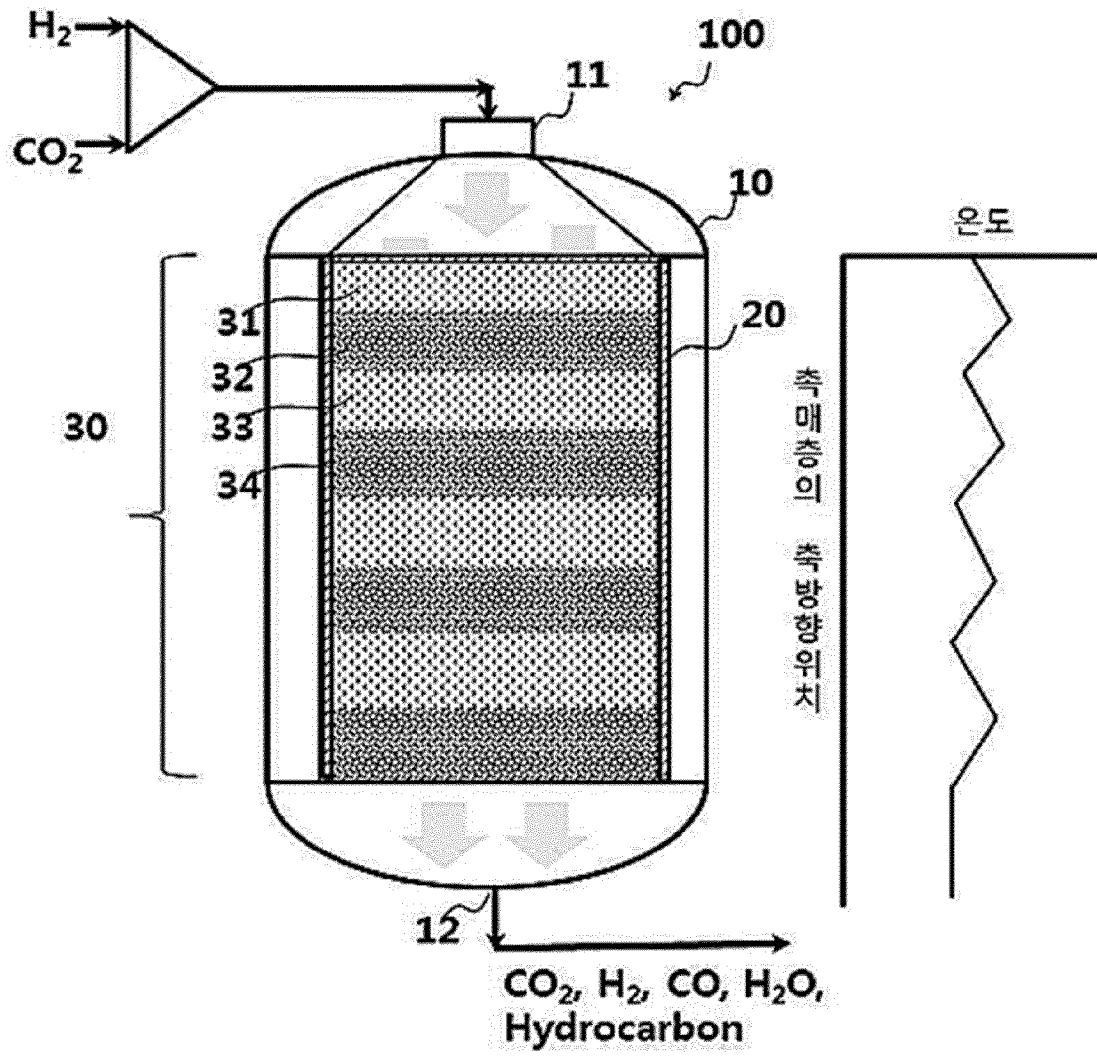
[도1]



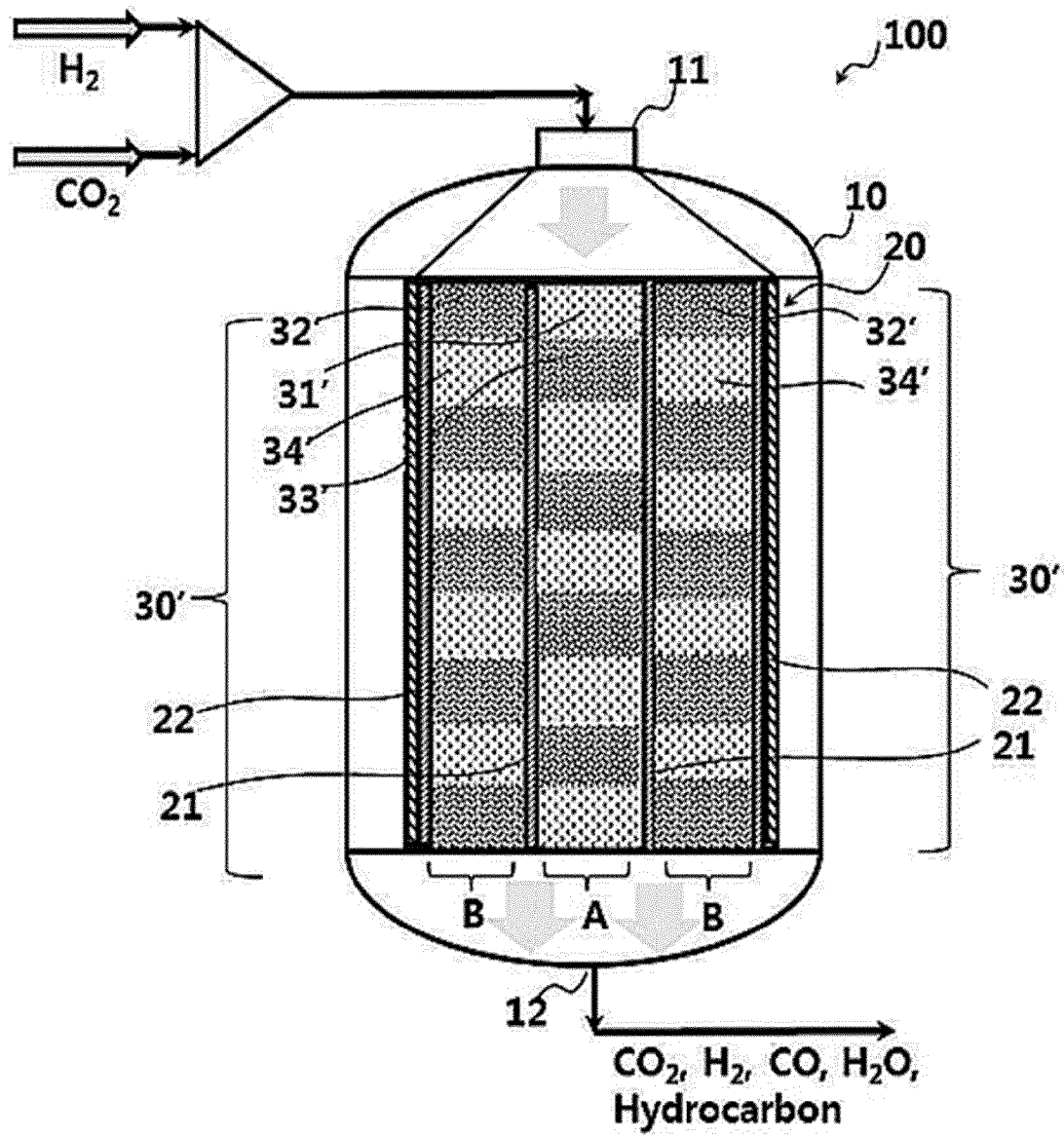
[도2]



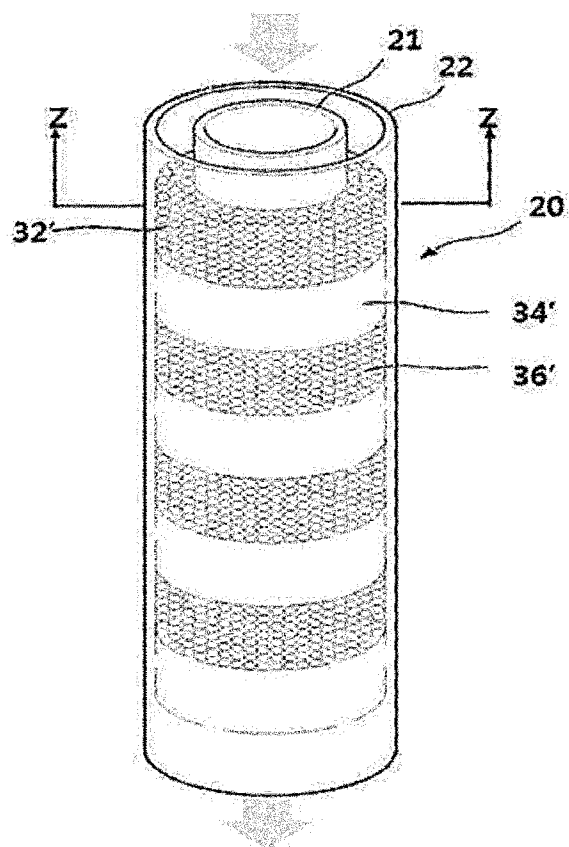
[도3]



[도4]



[도5]



[도6]

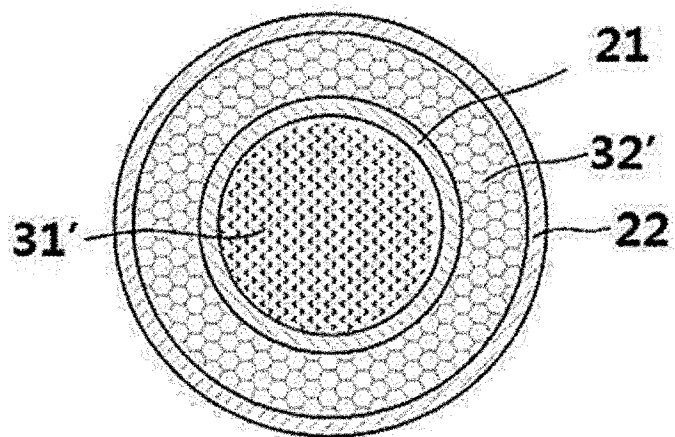


Diagram illustrating a chemical reactor system (100) for the conversion of H_2 and CO_2 into CO_2 , H_2 , CO , H_2O , and Hydrocarbon. The system includes a mixing chamber where H_2 and CO_2 feed streams are combined. The mixture enters the reactor through inlet 11. The reactor contains a central catalyst bed (26) flanked by heat exchangers (31'', 32'', 33'', 34''). The reactor is divided into sections C, D, E, and F. The effluent exits through outlet 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/006437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/04(2006.01)i, C07C 9/04(2006.01)i, C01B 32/40(2017.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 1/04; B01J 19/00; B01J 23/889; B01J 8/00; C01B 3/06; C01B 32/50; C10G 2/00; C10J 3/02; C10K 3/06; C10L 1/04; C07C 9/04; C01B 32/40; B01J 23/72; B01J 23/75

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: carbon dioxide, carbon dioxide, hydrogen, hydrogen, Fischer-Tropsch, Fischer-Tropsch process, catalyst, catalyst, carbon monoxide, carbon monoxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0043864 A (CHUNGBUK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 02 May 2018 See claims 1-5; and figure 1.	1-12
Y	KR 10-1626800 B1 (HANWHA TOTAL PETROCHEMICAL CO., LTD. et al.) 13 August 2016 See claims 1-6.	1-12
Y	KR 10-2018-0004165 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 10 January 2018 See claims 1-7.	1-12
Y	KR 10-2011-0127489 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 25 November 2011 See claims 1-7.	1-12
Y	KR 10-2011-0013968 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 10 February 2011 See claims 1-6.	1-12



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

09 SEPTEMBER 2019 (09.09.2019)

Date of mailing of the international search report

10 SEPTEMBER 2019 (10.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2019/006437

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0043864 A	02/05/2018	KR 10-1853312 B1	15/06/2018
KR 10-1626800 B1	13/06/2016	KR 10-2016-0009125 A	26/01/2016
KR 10-2018-0004165 A	10/01/2018	CN 107530683 A	02/01/2018
		EP 3288677 A1	07/03/2018
		US 2018-0093888 A1	05/04/2018
		WO 2016-176105 A1	03/11/2016
KR 10-2011-0127489 A	25/11/2011	KR 10-1178831 B1	31/08/2012
		US 2011-0286901 A1	24/11/2011
		US 8663566 B2	04/03/2014
KR 10-2011-0013968 A	10/02/2011	CN 102597182 A	18/07/2012
		CN 102597182 B	20/08/2014
		JP 2013-501123 A	10/01/2013
		JP 5686803 B2	18/03/2015
		US 2012-0241676 A1	27/09/2012
		US 8663504 B2	04/03/2014
		WO 2011-016668 A2	10/02/2011
		WO 2011-016668 A3	30/06/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 1/04(2006.01)i, C07C 9/04(2006.01)i, C01B 32/40(2017.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 1/04; B01J 19/00; B01J 23/889; B01J 8/00; C01B 3/06; C01B 32/50; C10G 2/00; C10J 3/02; C10K 3/06; C10L 1/04; C07C 9/04; C01B 32/40; B01J 23/72; B01J 23/75

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: 이산화탄소, carbon dioxide, 수소, hydrogen, 피셔-트롭쉬, Fischer-Tropsch process, 촉매, catalyst, 일산화탄소, carbon monoxide

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0043864 A (중북대학교 산학협력단) 2018.05.02 청구항 1-5; 및 도면 1 참조.	1-12
Y	KR 10-1626800 B1 (한화토탈 주식회사 등) 2016.08.13 청구항 1-6 참조.	1-12
Y	KR 10-2018-0004165 A (사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.) 2018.01.10 청구항 1-7 참조.	1-12
Y	KR 10-2011-0127489 A (한국에너지기술연구원) 2011.11.25 청구항 1-7 참조.	1-12
Y	KR 10-2011-0013968 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2011.02.10 청구항 1-6 참조.	1-12

☐ 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

2019년 09월 09일 (09.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 09월 10일 (10.09.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

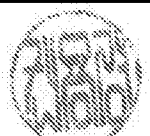
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0043864 A	2018/05/02	KR 10-1853312 B1	2018/06/15
KR 10-1626800 B1	2016/06/13	KR 10-2016-0009125 A	2016/01/26
KR 10-2018-0004165 A	2018/01/10	CN 107530683 A	2018/01/02
		EP 3288677 A1	2018/03/07
		US 2018-0093888 A1	2018/04/05
		WO 2016-176105 A1	2016/11/03
KR 10-2011-0127489 A	2011/11/25	KR 10-1178831 B1	2012/08/31
		US 2011-0286901 A1	2011/11/24
		US 8663566 B2	2014/03/04
KR 10-2011-0013968 A	2011/02/10	CN 102597182 A	2012/07/18
		CN 102597182 B	2014/08/20
		JP 2013-501123 A	2013/01/10
		JP 5686803 B2	2015/03/18
		US 2012-0241676 A1	2012/09/27
		US 8663504 B2	2014/03/04
		WO 2011-016668 A2	2011/02/10
		WO 2011-016668 A3	2011/06/30