



- (51) 국제특허분류: *C10L 3/08* (2006.01) *B01J 12/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/013218
- (22) 국제출원일: 2016년 11월 16일 (16.11.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0166191 2015년 11월 26일 (26.11.2015) KR
- (71) 출원인: 조선대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION CHOSUN UNIVERSITY) [KR/KR]; 61452 광주시 동구 필문대로 309, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 김태규 (KIM, Tae Gyu); 61706 광주시 남구 효사랑길 14, 103 동 304 호, Gwangju (KR). 이충준 (LEE, Chung Jun); 61444 광주시 동구 지산로 52 번길 15-3, 106 호, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 아이엠 (IAM PATENT & LAW FIRM); 06135 서울시 강남구 봉은사로 224, 402 호 (역삼동, 혜전빌딩), 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, 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.

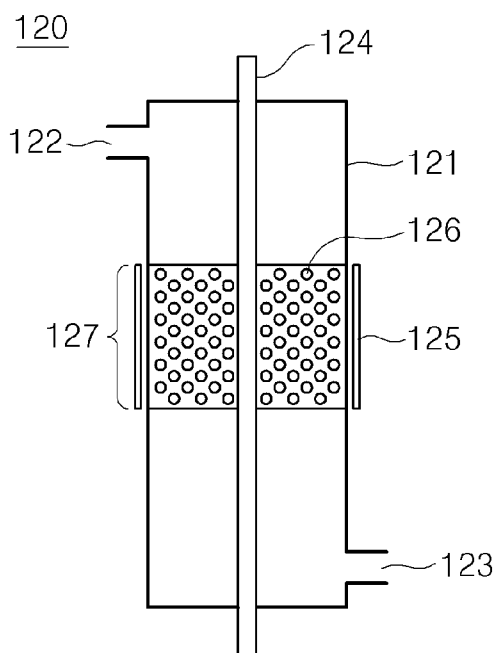
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

(54) 발명의 명칭 : 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법 및 합성장치



(57) Abstract: The present invention relates to a method and device for synthesizing a methane gas using carbon dioxide and hydrogen at room temperature and at atmospheric pressure and, more specifically, to a method for synthesizing methane (CH_4), which is a synthetic natural gas, only by means of carbon dioxide (CO_2) and hydrogen (H_2) by using a catalyst-dielectric barrier discharge (DBD) plasma at room temperature and at atmospheric pressure. The method and device for synthesizing a methane gas according to the present invention have effects capable of synthesizing a methane gas (CH_4), which is a synthetic natural gas, only by means of carbon dioxide (CO_2) and hydrogen (H_2) by using a catalyst-dielectric barrier discharge (DBD) plasma at room temperature and at atmospheric pressure. Moreover, the synthesizing method and device for a methane gas according to the present invention has the advantages of not only low production costs due to not using separate heating equipment and pressurizing equipment for performing a methane gas synthesizing process, but also high added value due to not involving danger when performing a process.

(57) 요약서: 본 발명은 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법 및 합성장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 상온 및 상압 조건하에서 촉매-유전체장벽방전(DBD) 플라즈마를 이용하여 이산화탄소(CO_2)와 수소(H_2)만으로 합성천연가스인 메탄(CH_4 , Methane)가스를 합성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 메탄가스 합성방법 및 합성장치에 의하면,

[다음 쪽 계속]



상은 및 상압 조건하에서 축매-유전체장벽방전(DBD) 플라즈마를 이용하여 이산화탄소(CO_2)와 수소(H_2)만으로 합성 천연가스인 메탄(CH_4 , Methane)가스를 합성할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 메탄가스 합성방법 및 합성장치에 의하면, 메탄가스 합성 공정을 수행하기 위한 별도의 가열 장비 및 가압장비를 사용하지 않아 제조비용이 낮을 뿐만 아니라, 공정 수행 상의 위험성이 없어 부가가치가 높은 장점이 있다.

명세서

발명의 명칭: 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법 및 합성장치

기술분야

- [1] 본 발명은 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법 및 합성장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 상온 및 상압 조건하에서 축매-유전체장벽방전(DBD) 플라즈마를 이용하여 이산화탄소(CO_2)와 수소(H_2)만으로 합성천연가스인 메탄(CH_4 , Methane)가스를 합성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 천연가스는 발전용, 난방용 및 자동차 등의 연료용으로서 가장 청정한 연료로 분류되고 있으며, 그로 인하여 이용가치가 크다. 그러나 자연적으로 얻어지는 천연가스는 한정되어 있기 때문에, 천연가스를 합성하는 공정은 부가가치가 높은 산업이 되고 있다.
- [3] 일산화탄소(CO , Carbon Monoxide)와 수소를 혼합하여 액상의 탄화수소(Liquid Hydrocarbon) 화합물을 합성하는 기술로서 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch Process) 공정이 있다. 이 공정은 1923년 독일의 화학자 Fischer와 Tropsch가 석탄가스화에 의한 합성가스로부터 합성연료를 제조하는 기술을 개발한데서 처음 시작되었다.
- [4] 상기 피셔-트롭쉬 공정에는 주로 코발트(Co , Cobalt)나 철(Fe , Iron)과 같은 금속류 축매가 주로 사용되며, 주로 섭씨 150°C 이상의 온도에서 10 기압 이상의 압력 조건에서 주로 수행되는 특징을 가지고 있다.
- [5] 그러나 이러한 피셔-트롭쉬 공정은 공정을 수행하기 위한 별도의 가열 장비 및 압력을 가하기 위한 가압장비가 요구되기 때문에 공정 수행상의 비용 및 유지비용이 높을 뿐만 아니라, 공정 수행 상의 어려움과 위험성이 내재하는 문제점이 있다.
- [6] 또한, 최근에는 지구 온난화 기체로 주목받고 있는 이산화탄소를 제거하거나 재활용을 목적으로 일산화탄소가 아닌 이산화탄소를 이용하는 다양한 합성방법에 대한 연구가 주목받고 있다.
- [7] 따라서, 이산화탄소 제거에 따른 지구 온난화 감소와 친환경 기술에 대한 기여가 가능하며, 동시에 부가가치가 높은 합성천연가스 제조방법에 대한 새로운 기술개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명자들은 상기와 같은 종래 기술의 제반 단점과 문제점을 해결하기 위해 연구 노력한 결과, 기존의 메탄 합성천연가스 제조에 있어서 고온 및 고압의

조건 하에서 일산화탄소, 물, 수소 등을 기반으로 메탄을 합성하는 과정을 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소만을 이용하여 메탄을 합성하는 공정을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

- [9] 따라서, 본 발명의 목적은 상온 및 상압 조건하에서 촉매-유전체장벽방전(DBD) 플라즈마를 이용하여 이산화탄소(CO_2)와 수소(H_2)만으로 합성천연가스인 메탄(CH_4 , Methane)가스를 합성하는 방법 및 장치를 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 메탄가스 합성 공정을 수행하기 위한 별도의 가열 장비 및 가압장비를 사용하지 않아 제조 및 유지비용이 낮을 뿐만 아니라, 공정 및 가동의 난이도가 낮아지며, 공정 수행 상의 위험성이 없어 보다 폭넓고 다양한 대상 플랫폼에서 부가가치가 높은 메탄(CH_4 , Methane)가스 합성방법 및 합성장치를 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 이산화탄소(CO_2) 기체와 수소(H_2) 기체를 촉매가 구비된 반응기로 공급하는 기체공급단계; 상기 반응기를 상온 및 상압 조건하에서 상기 촉매 상에 플라즈마를 형성시켜 메탄(CH_4)가스를 합성하는 메탄가스합성단계; 및 합성된 상기 메탄가스를 분리하는 분리단계;를 포함하며, 상기 메탄합성단계는 상기 플라즈마에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 이온화를 촉진시킴과 함께, 상기 촉매에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 메탄가스합성을 촉진시키는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법을 제공한다.
- [13] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 촉매는 루테튬(Ru)을 감마 알루미나 지지체에 함침시켜 제조한 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용할 수 있다.
- [14] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 플라즈마는 유전체장벽방전(DBD: Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마이다.
- [15] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 기체공급단계에서는 상기 유전체장벽방전 플라즈마 형성을 위해 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar) 가스를 공급한다.
- [16] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 분리단계는 메탄가스합성으로 사용되지 않고 남은 이산화탄소, 수소, 질소 및 아르곤을 회수하여 재공급한다.
- [17] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 또한 이산화탄소(CO_2) 기체와 수소(H_2) 기체를 공급하는 기체공급부; 촉매를 구비하고 있으며, 상온 및 상압 조건하에서 플라즈마 형성시켜 공급된 상기 이산화탄소 기체 및 상기 수소 기체로부터 메탄(CH_4)가스를 합성하는 반응기; 및 합성된 상기 메탄가스를 분리하는 분리부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서

이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치를 제공한다.

- [18] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 촉매는 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 코발트(Co) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하여 이루어지는데, 이외에도 8족 금속원소를 촉매로 사용할 수 있다.
- [19] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 반응기는 촉매-유전체장벽방전(DBD: Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마 하이브리드 반응기로서, 상부에 기체공급구가 구비되고, 하부에 배출구가 형성된 석영유리관; 상기 석영유리관 내부에 구비되며, 원통형막대 형상의 내부전극; 상기 석영유리관의 외부면에 감겨 구비되는 외부전극; 및 상기 내부전극 및 상기 외부전극 사이의 상기 석영유리관 내부에 구비되는 촉매;를 포함한다.
- [20] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 내부전극은 스테인레스 소재로 이루어지고, 상기 외부전극은 철(Fe)로 이루어진다.
- [21] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 내부전극 및 상기 외부전극에 고전압을 인가하는 플라즈마를 방전시키는 고전압공급기;를 더 포함한다.
- [22] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 기체공급부는 상기 유전체장벽방전 플라즈마 형성을 위해 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar) 가스를 더 공급한다.
- [23] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 분리부는 합성된 상기 메탄가스를 분리하여 회수하는 메탄가스분리회수부; 합성으로 사용되지 않고 남은 이산화탄소, 수소, 질소 및 아르곤을 분리회수하여 재공급하는 기체분리부; 및 액상의 탄화수소 물질을 분리제거하는 액체분리부;를 더 포함한다.

발명의 효과

- [24] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과가 있다.
- [25] 먼저, 본 발명의 메탄가스 합성방법 및 합성장치에 의하면, 상온 및 상압 조건하에서 촉매-유전체장벽방전(DBD) 플라즈마를 이용하여 이산화탄소(CO_2)와 수소(H_2)만으로 합성천연가스인 메탄(CH_4 , Methane)가스를 합성할 수 있는 효과가 있다.
- [26] 또한, 본 발명의 메탄가스 합성방법 및 합성장치에 의하면, 메탄가스 합성 공정을 수행하기 위한 별도의 가열 장비 및 가압장비를 사용하지 않아 제조비용이 낮을 뿐만 아니라, 공정 수행 상의 위험성이 없어 부가가치가 높은 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법을 설명하는 공정도이다.
- [28] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치를 설명하는 도면이다.
- [29] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 촉매-유전체장벽방전(DBD: Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마 하이브리드 반응기를 설명하는 도면이다.

- [30] 도 4 내지 도 9는 축매-DBD 플라즈마를 이용하여 메탄가스를 합성하는 다양한 실험 결과를 보여주는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거나 사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.
- [32] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시 예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [33] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [34] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법을 설명하는 공정도이다.
- [35] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법은 크게 기체공급단계와, 메탄가스합성단계 및 분리단계를 포함하여 이루어지는데, 상온 및 상압 조건하에서 메탄가스의 합성이 이루어지며, 축매-유전체장벽방전(DBD) 플라즈마를 이용하여 이산화탄소(CO_2)와 수소(H_2)만으로 합성천연가스인 메탄(CH_4 , Methane)가스를 합성하는 것을 기술적 특징으로 한다.
- [36] 먼저, 상기 기체공급단계에서는 메탄가스 합성반응에 직접 사용되는 이산화탄소 가스와 수소 가스를 공급한다. 본 발명의 실시예에 따른 메탄가스 합성방법은 이산화탄소와 수소만으로 합성이 가능하며, 일산화탄소 등의 물질은 필요하지 않는다.
- [37] 상기 기체공급단계는 상기 유전체장벽방전 플라즈마(이하, DBD 플라즈마라 함) 형성을 위해 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar) 가스를 공급하는 공급할 수 있다. 이때, 공급되는 기체는 공정 효율 향상을 위해서 사용하는 것이 바람직하지만, 공정을 구성하는 주변 특성에 따라서는 이를 생략하고 이산화탄소와 수소만으로 DBD 플라즈마 방전을 수행할 수 있다.
- [38] 상기 기체공급단계에서의 기체공급은 99.999% 고순도 기체 용기에서 압력 레귤레이터(Pressure Regulator)를 거쳐 기체질량유량계(Mass Flow Controller)를 이용하여 기체들의 특정 유량 비율에 맞추어 후술하는 축매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기(120)에 공급하거나, 대기 중에 다량의 이산화탄소가 존재하는 조건에서는 송풍장치 등을 이용하여 공급할 수 있다. 이때, 공급되는 기체들은 상기 축매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기로 이송되는 과정에서 도관 내에서 배합되어 공급되며, 별도의 가압장비나 가열장비를 사용하지 않으므로 상온 및 상압 조건하에서 공급된다.

- [39] 이어서, 상기 메탄가스합성단계에서는 상기 촉매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기를 상온 및 상압 조건하에서 DBD 플라즈마 형성시켜 메탄(CH_4)가스를 합성한다.
- [40] 본 발명의 실시예에 따른 메탄가스 합성방법은 상기 촉매와 상기 DBD 플라즈마의 상호작용에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소로부터 메탄가스를 합성한다.
- [41] 즉, 상기 플라즈마에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 이온화, 라디칼 생성을 촉진시키며 이와 함께, 상기 촉매에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 메탄가스합성을 촉진시킨다.
- [42] 상기 촉매는 루테튬(Ru)이나 로듐(Rh)과 같은 8족 금속원소를 사용할 수 있으며, 본 발명의 실시예에서는 특히 감마 알루미나 지지체에 상기 루테튬(Ru)을 함침시켜 제조한 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용하였다.
- [43] 상기 DBD 플라즈마는 전극들 사이에 유전체 장벽(Dielectric Barrier)이라는 통상 조건에서는 전기가 통하지 않는 절연 특성을 지니지만, 전기장 환경에서 전기 분극이 가능한 절연체를 1개 이상 삽입하고 고전압을 인가하면 전류의 흐름이 제한되면서 고른 지역에 플라즈마가 분포하는 특성을 지니고 있다. 이러한 유전체 장벽의 성질에 따라서 그 특성은 변화하게 되는바, 그에 따른 화학 반응에 미치는 영향도 변화하게 되며, 본 발명의 실시예에서는 이러한 특성을 이용하였다. 즉, 본 발명의 실시예에서는 상기 DBD 플라즈마는 하이브리드반응기(120) 이외에도 상기 루테튬 촉매 역시 유전체 장벽으로 작용할 수 있도록 하였으며, 이러한 조건은 메탄가스 합성의 화학반응에 긍정적인 영향을 미친것을 알 수 있다.
- [44] 또한, 상기 DBD 플라즈마에 의해 형성된 보다 많은 라디칼로 인하여 상기 루테튬 촉매 반응의 성능이 향상되었음을 알 수 있다.
- [45] 따라서, 상기 DBD 플라즈마와 촉매 또는 상기 촉매와 DBD 플라즈마는 서로 상호보완적인 관계로써 상호간에 긍정적인 영향을 미치게 함으로써 메탄가스 합성의 공정 효율을 극대화하였다.
- [46] 한편, 상기 메탄가스합성단계에서는 상온 및 상압 조건하에서 이루어지는데, 상술한 바와 같이 상기 DBD 플라즈마와 촉매 또는 상기 촉매와 DBD 플라즈마의 상호보완적인 특성으로 인하여 고온 및 고압 조건을 부여하지 않고서도 상온 및 상압 조건하에서 메탄가스의 합성이 가능한 것이다.
- [47] 마지막으로, 상기 분리단계에서는 합성된 상기 메탄가스를 분리하여 회수한다.
- [48] 그리고, 상기 분리단계에서는 실리카 트랩(Silica-Trap)과 같은 수분 제거 과정을 거쳐 수분을 제거할 수 있으며, 메탄가스합성으로 사용되지 않고 남은 이산화탄소, 수소, 질소 및 아르곤은 회수하여 기체공급부에 제공급하여 사용할 수 있다. 또한, 일산화탄소(CO)나 액상의 탄화수소 물질 등이 발생될 경우에는 이를 분리하여 제거할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [49] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치를 설명하는 도면이다.
- [50] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치(100)는 크게 기체공급부(110)와, 축매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기(120) 및 분리부(130)를 포함하여 이루어지는데, 상온 및 상압 조건하에서 메탄가스의 합성이 이루어지며, 축매-유전체장벽방전(DBD) 플라즈마를 이용하여 이산화탄소(CO_2)와 수소(H_2)만으로 합성천연가스인 메탄(CH_4 , Methane)가스를 합성하는 것을 기술적 특징으로 한다.
- [51] 먼저, 상기 기체공급부(110)에서는 메탄가스 합성반응에 직접 사용되는 이산화탄소 가스와 수소 가스를 공급한다. 본 발명의 실시예에 따른 메탄가스 합성장치는 이산화탄소와 수소만을 이용하여 합성을 수행하며, 일산화탄소 등의 물질은 필요하지 않는다.
- [52] 상기 기체공급부(110)는 공급가스조절부(111) 및 혼합부(112)로 구성된다.
- [53] 상기 공급가스조절부(111)는 99.999% 고순도 기체 용기에서 압력 레귤레이터(Pressure Regulator)를 거쳐 기체질량유량계(Mass Flow Controller)를 이용하여 기체들의 특정 유량 비율을 조절하여 상기 혼합부(112)에 공급된다. 이때, 공급된 기체들은 상기 혼합기(112)에서 혼합되며, 상기 축매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기로 이송된다. 그리고, 상기 기체공급부(110)는 별도의 가압장비나 가열장비를 사용하지 않으므로 상온 및 상압 조건하에서 기체를 공급한다.
- [54] 상기 기체공급부(110)는 상기 DBD 플라즈마 형성을 위해 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar) 가스를 공급하는 공급할 수 있다. 이때, 공급하는 기체는 공정 효율 향상을 위해서 사용하는 것이 바람직하지만, 공정을 구성하는 주변 특성에 따라서는 이를 생략하고 이산화탄소와 수소만으로 DBD 플라즈마 방전을 수행할 수 있다.
- [55] 상기 축매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기(120)는 축매를 구비하고 있으며, 상온 및 상압 조건하에서 DBD 플라즈마 형성시켜 공급된 상기 이산화탄소 기체 및 상기 수소 기체로부터 메탄(CH_4)가스를 합성한다.
- [56] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 축매-유전체장벽방전(DBD: Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마 하이브리드 반응기를 설명하는 도면이다.
- [57] 도 3을 참조하면, 상기 축매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기(120)는 석영유리관(121), 내부전극(124), 외부전극(125) 및 축매(126)를 포함하여 구성된다.
- [58] 상기 석영유리관(121)은 석영유리 재료의 유리관(Quartz Glass Tube)으로서, 반응기 외벽으로 사용되면서 동시에 유전체장벽의 역할을 수행한다.

- [59] 상기 석영유리관(121)의 상부에는 이산화탄소, 수소, 질소 및 아르곤 가스가 공급되는 기체공급구(122)가 구비되어 있고, 하부에는 합성된 메탄가스 및 기타 기체와 액체 물질들이 배출되는 배출구(123)가 구비되어 있다.
- [60] 상기 기체공급구(122) 및 상기 배출구(123)는 스테인리스 스틸(SUS, Steel Use Stainless) 재질의 파이프 피팅(Pipe Fitting)을 조합하여 구비할 수 있으며, 여기에 테프론(TEFLON) 재질의 튜브를 체결하여 기체를 공급 받거나 배출 방향을 유도할 수 있다.
- [61] 상기 석영유리관(121)의 내부에는 원통형막대 형상의 내부전극(124)이 구비되어 있으며, 상기 석영유리관(121)의 외부면에는 외부전극(125)이 감겨져 구비되어 있다.
- [62] 상기 내부전극(124)은 DBD 플라즈마 생성을 위해 구비되는데, 상기 내부전극(124)은 부식 등에 의한 영향을 받지 않도록 스테인리스 스틸 재질의 원통형으로 구비하였고, 상기 외부전극(125)은 편의성을 위해 철(Fe) 재질의 와이어를 스프링 모양으로 감아서 구비하였다.
- [63] 상기 석영유리관(121), 상기 내부전극(124) 및 상기 외부전극(125)의 재질이나 형상은 반드시 이에 한하지 않으며, DBD 플라즈마 형성에 적절한 다양한 재질이나 형상을 적용하여 사용할 수 있다.
- [64] 상기 촉매(126)는 상기 내부전극(124) 및 상기 외부전극(125) 사이의 상기 석영유리관(121) 내부에 채워져 구비된다.
- [65] 상기 촉매(126)는 루테튬(Ru)이나 로듐(Rh)과 같은 8족 금속원소를 사용할 수 있으며, 본 발명의 실시예에서는 특히 감마 알루미나 지지체에 상기 루테튬(Ru)을 함침시켜 제조한 Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용하였다. 이때, 상기 촉매(126)는 상기 외부(125)의 감겨진 길이와 동일하도록 상기 석영유리관(121) 내부에 채워지는 것이 DBD 플라즈마 형성에 있어 바람직하다.
- [66] 본 발명의 실시예에 따른 메탄가스 합성장치(100)는 상기 내부전극(124) 및 상기 외부전극(125)에 고전압을 인가하는 플라즈마를 방전시키는 고전압공급기(130)를 구비한다.
- [67] 상기 고전압공급기(130)는 함수발생기(Function Generator)에서 발생된 사인파(Sine Wave) 형태의 교류 입력을 증압시켜 상기 내부전극(124)과 상기 외부전극(125)에 공급하여 DBD 플라즈마의 형성을 위한 방전을 수행한다.
- [68] 이때, 상기 고전압공급기(130)는 교류(AC, Alternating Current) 전력을 전극에 공급하는 장치를 사용하는 것이 바람직하나, 반드시 AC DBD 플라즈마에 국한되지 않고 코로나 방전(Corona Discharge), 글로우 방전(Glow Discharge), RF 방전(Radio Frequency Discharge), 마이크로 웨이브 방전(Microwave Discharge) 플라즈마와 같은 비열 플라즈마(Non-Thermal Plasma) 혹은 비평형 플라즈마(Non-Equilibrium Plasma)의 적용도 가능하다.
- [69] 상술한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치(100)는 상기 촉매(126)와 상기

DBD 플라즈마의 상호작용에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소로부터 메탄가스를 합성한다.

- [70] 즉, 상기 DBD 플라즈마에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 이온화, 라디칼 생성을 촉진시키며 이와 함께, 상기 촉매(126)에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 메탄가스합성을 촉진시킨다.
- [71] 여기서 DBD 플라즈마는 상기 촉매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기(120)의 외벽 재질인 석영유리관(121)을 유전 장벽으로 사용하게 되는데, 이를 기준으로 상기 내부 전극(124)과 상기 외부전극(125)에 고전압을 인가하게 되면 유전체장벽 방전을 거쳐 DBD 플라즈마를 형성하게 된다. 이때 형성되는 DBD 플라즈마 방전부(127)는 상기 촉매(126)와 상기 외부전극(125) 주변에 형성된다. 상기 촉매(126)가 위치하는 영역은 DBD플라즈마 방전부(5)와 서로 일치하도록 형성하는 것이 바람직하며, 이 촉매와 DBD 플라즈마가 형성되는 구역에서는 DBD 플라즈마에 의한 이산화탄소와 수소의 이온화, 라디칼 생성을 촉진시키며, 동시에 촉매에 의한 이산화탄소와 수소의 메탄화 반응이 촉진되게 된다.
- [72] 상기 촉매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기(120)에서의 메탄합성에 대한 상세한 설명은 도 1의 설명을 참조하기로 한다.
- [73] 상기 분리부(130)는 분리기(131)를 통해 합성된 상기 메탄가스를 분리하여 회수하는 메탄가스분리회수부(132)와, 합성으로 사용되지 않고 남은 이산화탄소, 수소, 질소 및 아르곤을 분리회수하여 재공급하는 기체분리부(133) 및 액상의 탄화수소 물질을 분리제거하는 액체분리부(134)를 구비한다. .

[74]

[75] 실시예 1

[76] 촉매

[77] 초기 습식 함침법(Incipient Wetness Impregnation Method)을 이용하여 촉매를 제조하였는데, 약 5.369 wt.%의 루테튬(Ru)을 1.1mm 직경의 구형 감마 알루미나(γ - Al_2O_3) 지지체에 함침시켜 제조하였다.

[78] 촉매-DBD 플라즈마 하이브리드 반응기

[79] 석영유리관과 스테인리스 스틸 재질의 파이프 피팅을 조합하여 반응기를 제작하였는데, 석영유리관은 길이 400mm, 외경 13mm, 내경 11mm, 두께 1mm의 형상을 가지도록 구비하였으며, 내부전극의 직경은 3.15mm, 외부전극으로 사용된 철은 약 0.7mm 두께의 철사를 사용하였다. 반응기 중간 위치의 내부에는 유리솜(Glass Wool)을 받침대로 삽입하고, 반응기의 길이 방향으로 약 50mm 구간에 촉매를 부어넣는 형태로 임의 충전하여 채워 넣었다. 외부전극도 상기 50mm 구간과 일치하도록 형성하였는데, 평균 피치가 약 3mm인 스프링 형태로 감아 DBD 플라즈마 방전 영역을 일치시켰다. 그리고, 반응기는 지면에 수직하게 세워 고정하였으며, 공급되는 기체는 반응기의 상부 기체공급구에서 주입하여 합성반응 결과 기체가 하부 배출구로 빠져나와 수분 제거 장치(Silica-Trap)를 거쳐 가스분석장비로 공급되도록 구성하였다.

[80] DBD 플라즈마의 형성을 위한 방전

[81] 함수 발생기(Function Generator)에서 발생된 3kHz의 주파수를 가진 사인파(Sine Wave) 형태의 교류 입력을 고전압공급기를 통해 9kV로 승압시켜 내부전극과 외부전극에 공급하여 방전을 수행하였으며, 이 때 발생하는 전기적 특성을 모니터링 및 분석하기 위해 고전압 프로브와 캐패시터 및 디지털 오실로스코프(Digital Oscilloscope)를 사용하였다.

[82] 생성 가스 분석

[83] 반응기의 배출구를 통해 배출된 반응 결과물은 실리카 트랩(Silica-Trap)을 통한 수분제거과정을 거쳤으며, 기체 형태의 수소(H_2), 질소(N_2), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4), 아세틸렌(C_2H_2), 에틸렌(C_2H_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8)의 검출이 가능한 가스크로마토그래피(Gas Chromatography) 장비로 생성된 가스를 분석하였다.

[84] [표1]

온도	상온(25°C)
압력	상압(1atm)
공급 기체	질소 : 30mL/min 수소 : 15mL/min 이산화탄소 : 5mL/min 아르곤 : 30mL/min
촉매	Ru/ γ -Al ₂ O ₃ (5.369 wt%)
플라즈마	AC DBD 플라즈마
방전 조건	3kHz, 9kV, Sine

[85] [표 1]은 실시예 1의 공정 수행 조건을 나타낸다. 모든 공정은 상온 및 상압 조건하에서 수행되었으며, 별도의 가열장비 및 가압 장비를 사용하지 않았으며, 공정에 사용된 기체는 99.999%의 고순도 질소, 수소, 이산화탄소 및 아르곤을 사용하였다.

[86] [표2]

구분	촉매	온도	DBD 플라즈마	Ar첨가
1	x	25°C	x	x
2	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	25°C	x	x
3	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	250°C	x	x
4	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	25°C	1kHz, 9kV, Sine	x
5	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	25°C	3kHz, 9kV, Sine	x
6	Ru/ γ -Al ₂ O ₃	25°C	3kHz, 9kV, Sine	○(30mL/min)

[87] [표 2]은 촉매-DBD 플라즈마를 이용하여 메탄가스를 합성하는 다양한 실험예를 나타낸다. 실험예 3(250°C의 온도)의 경우, 3kHz, 9kV DBD 플라즈마

방전 조건에서 발생한 유전가열(Dielectric Heating) 온도를 적외선 온도센서(IR Thermometer)를 이용하여 반응기 표면을 측정 한 결과, 약 200~250°C의 유전가열이 발생하는 것으로 측정되었기 때문에 해당 온도에서의 DBD 플라즈마 방전 없는 순수 촉매반응에 대한 비교 데이터를 얻기 위해 수행되었다.

[88]

[89] 도 4 내지 도 9는 촉매-DBD 플라즈마를 이용하여 메탄가스를 합성하는 다양한 실험 결과를 보여주는 그래프이다. 여기서, 여기서 전환율(Conversion)은 어떤 물질을 공급하고 공정을 거쳐 다른 물질로 전환된 비율을 의미하며, 선택도(Selectivity)는 전환된 물질 중에서 어떤 특정 물질에 보다 집중되었는지 그 비율을 보여주는 것이다.

[90]

도 4 내지 도 9를 참조하면, 3kHz, 9kV, Sine 조건에서 촉매를 사용하지 않고 순수 DBD 플라즈마만 사용한 공전조건에서는 수소는 약 1.10%, 이산화탄소는 약 8.21%가 전환되었으며, 수소-메탄 전환 선택도는 약 1.04%, 이산화탄소-메탄 전환 선택도는 약 1.42%로 매우 낮은 결과를 나타내었음을 알 수 있다. 또한, 이산화탄소-일산화탄소 전환 선택도가 43.84%로 높아 이산화탄소의 분해활동이 주로 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[91]

250°C 온도조건에서 DBD 플라즈마를 인가하지 않고 Ru 촉매의 순수 촉매반응만 수행한 공정조건에서는 수소는 약 22.39%, 이산화탄소는 약 3.06%가 전환되었으며, 수소-메탄 전환 선택도는 약 19.45%, 이산화탄소-메탄 전환 선택도는 약 34.95%를 나타내고 있음을 알 수 있다

[92]

반면, 3kHz, 9kV, Sine 조건에서 발생된 DBD 플라즈마가 Ru 촉매 상에 방전된 상태의 공정조건에서는 수소는 약 83.88%, 이산화탄소는 약 12.80%가 전환되었으며, 수소-메탄 전환 선택도는 약 37.64%, 이산화탄소-메탄 전환 선택도는 약 73.30%로 매우 높은 결과를 나타내었음을 알 수 있다. 또한, 여기에 Ar 기체를 추가하여 DBD 플라즈마 방전을 수행한 공정조건에서는 수소는 약 93.30%, 이산화탄소는 약 14.48%가 전환되었으며, 수소-메탄 전환 선택도는 약 41.00%, 이산화탄소-메탄 전환 선택도는 약 84.90%까지 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 전자의 경우 공급기체의 총 유량이 50mL/min이며, 후자의 경우 아르곤 30ml/min이 추가되어 총 공급 유량이 80mL/min로 증가된 조건을 가진다. 이 경우, 반응기 내부에서의 기체 유동 속도가 빨라짐에 따라 촉매-DBD 플라즈마에 공급 기체들이 노출되는 시간이 감소하기 때문에 통상적으로는 성능이 감소하게 된다. 하지만, 본 실험 결과에서는 아르곤에 의한 플라즈마 방전 에너지가 증가하게 됨으로써 이산화탄소의 메탄 전환 성능이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이 두 조건에서의 메탄가스 생성을 살펴보면 상온 및 상압 조건에서 공정이 수행되었음에도 각각 최대 2.18mL/min(아르곤이 없는 경우), 2.65mL/min(아르곤이 추가된 경우)의 메탄가스가 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 이외에도 아르곤이 추가된 조건에서 에탄(C₂H₆, Ethane)과 프로판(C₃H₈, Propane)도 반응 결과물에서 최대 약 0.0235%, 0.0046% 정도의

소량 형성되는 것을 확인하였다.

- [93] 이 상에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능하다 할 것이다.

산업상 이용가능성

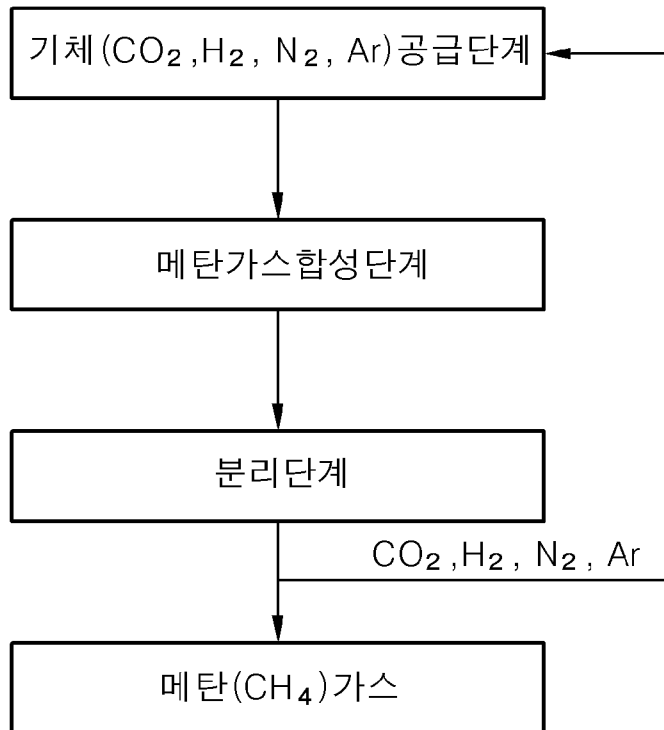
- [94] 본 발명에 따른 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법 및 합성장치는 이산화탄소 제거에 따른 지구 온난화 감소와 친환경 기술에 대한 기여가 가능하며, 부가가치가 높은 합성천연가스 제조 산업에 이용이 가능하다.

청구범위

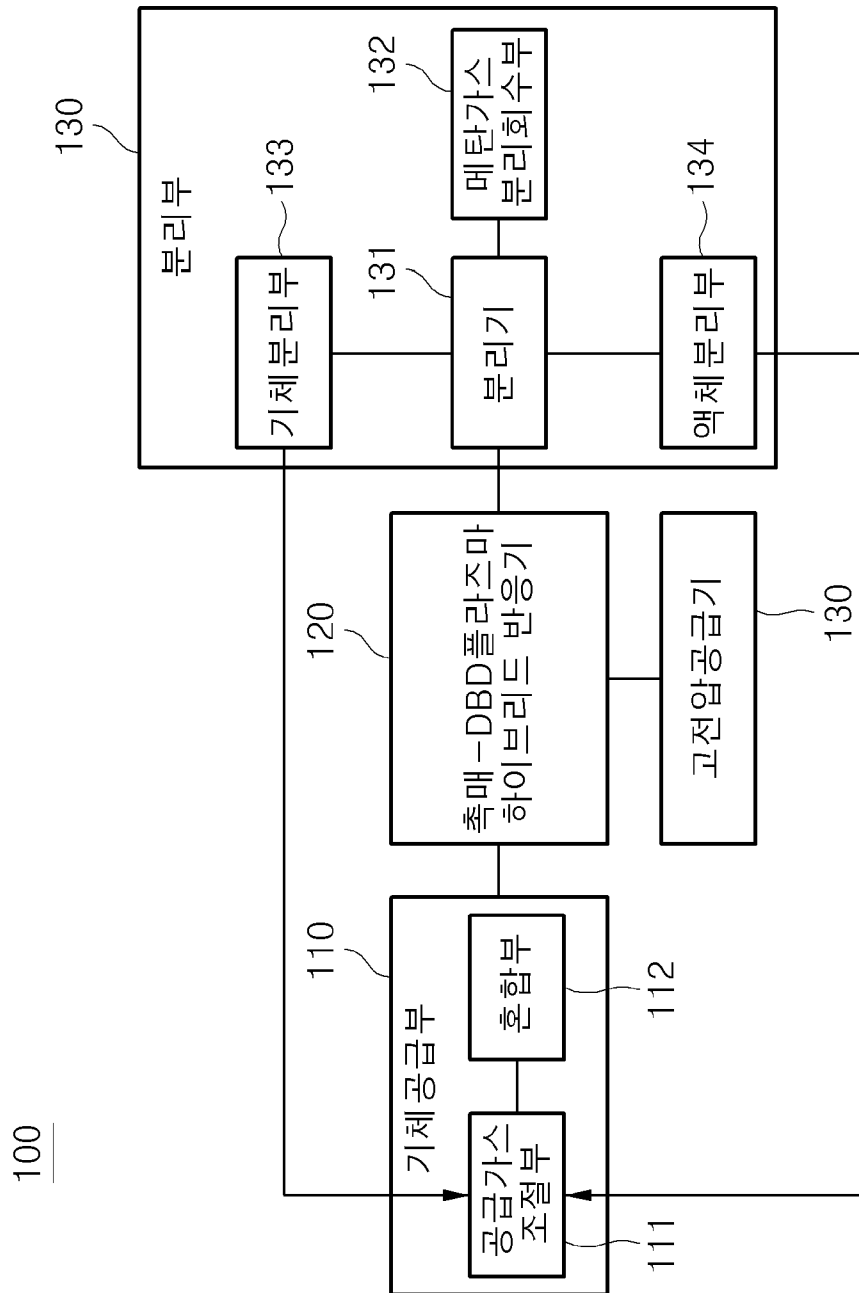
- [청구항 1] 이산화탄소(CO_2) 기체와 수소(H_2) 기체를 촉매가 구비된 반응기로 공급하는 기체공급단계;
상기 반응기를 상온 및 상압 조건하에서 상기 촉매 상에 플라즈마를 형성시켜 메탄(CH_4)가스를 합성하는 메탄가스합성단계; 및
합성된 상기 메탄가스를 분리하는 분리단계;를 포함하며,
상기 메탄합성단계는 상기 플라즈마에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 이온화를 촉진시킴과 함께, 상기 촉매에 의해 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 메탄가스합성을 촉진시키는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매는 루테튬(Ru)을 감마 알루미나 지지체에 함침시켜 제조한 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매인 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법.
- [청구항 3] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 플라즈마는 유전체장벽방전(DBD: Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마인 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 기체공급단계는 상기 유전체장벽방전 플라즈마 형성을 위해 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar) 가스를 공급하는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 분리단계는 메탄가스합성으로 사용되지 않고 남은 이산화탄소, 수소, 질소 및 아르곤을 회수하여 재공급하는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성방법.
- [청구항 6] 이산화탄소(CO_2) 기체와 수소(H_2) 기체를 공급하는 기체공급부;
촉매를 구비하고 있으며, 상온 및 상압 조건하에서 플라즈마 형성시켜 공급된 상기 이산화탄소 기체 및 상기 수소 기체로부터 메탄(CH_4)가스를 합성하는 반응기; 및
합성된 상기 메탄가스를 분리하는 분리부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 촉매는 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 코발트(Co) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치.

- [청구항 8] 제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,
상기 반응기는 축매-유전체장벽방전(DBD: Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마 하이브리드 반응기로서,
상부에 기체공급구가 구비되고, 하부에 배출구가 형성된 석영유리관;
상기 석영유리관 내부에 구비되며, 원통형막대 형상의 내부전극;
상기 석영유리관의 외부면에 감겨 구비되는 외부전극; 및
상기 내부전극 및 상기 외부전극 사이의 상기 석영유리관 내부에 구비되는 축매;를 포함하는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 내부전극은 스테인레스 소재로 이루어지고, 상기 외부전극은 철(Fe)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치.
- [청구항 10] 제 8 항에 있어서,
상기 내부전극 및 상기 외부전극에 고전압을 인가하는 플라즈마를 방전시키는 고전압공급기;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치.
- [청구항 11] 제 8 항에 있어서,
상기 기체공급부는 상기 유전체장벽방전 플라즈마 형성을 위해 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar) 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 분리부는
합성된 상기 메탄가스를 분리하여 회수하는 메탄가스분리회수부;
합성으로 사용되지 않고 남은 이산화탄소, 수소, 질소 및 아르곤을 분리회수하여 재공급하는 기체분리부; 및
액상의 탄화수소 물질을 분리제거하는 액체분리부;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상온 및 상압 조건하에서 이산화탄소와 수소를 이용한 메탄가스 합성장치.

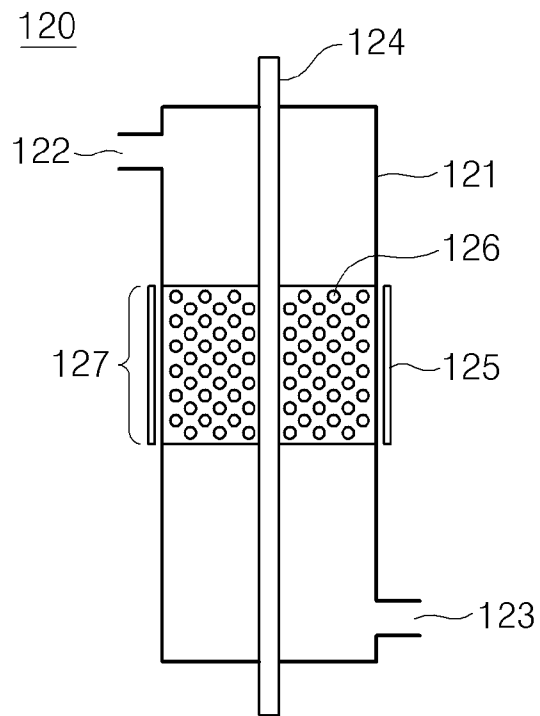
[도1]



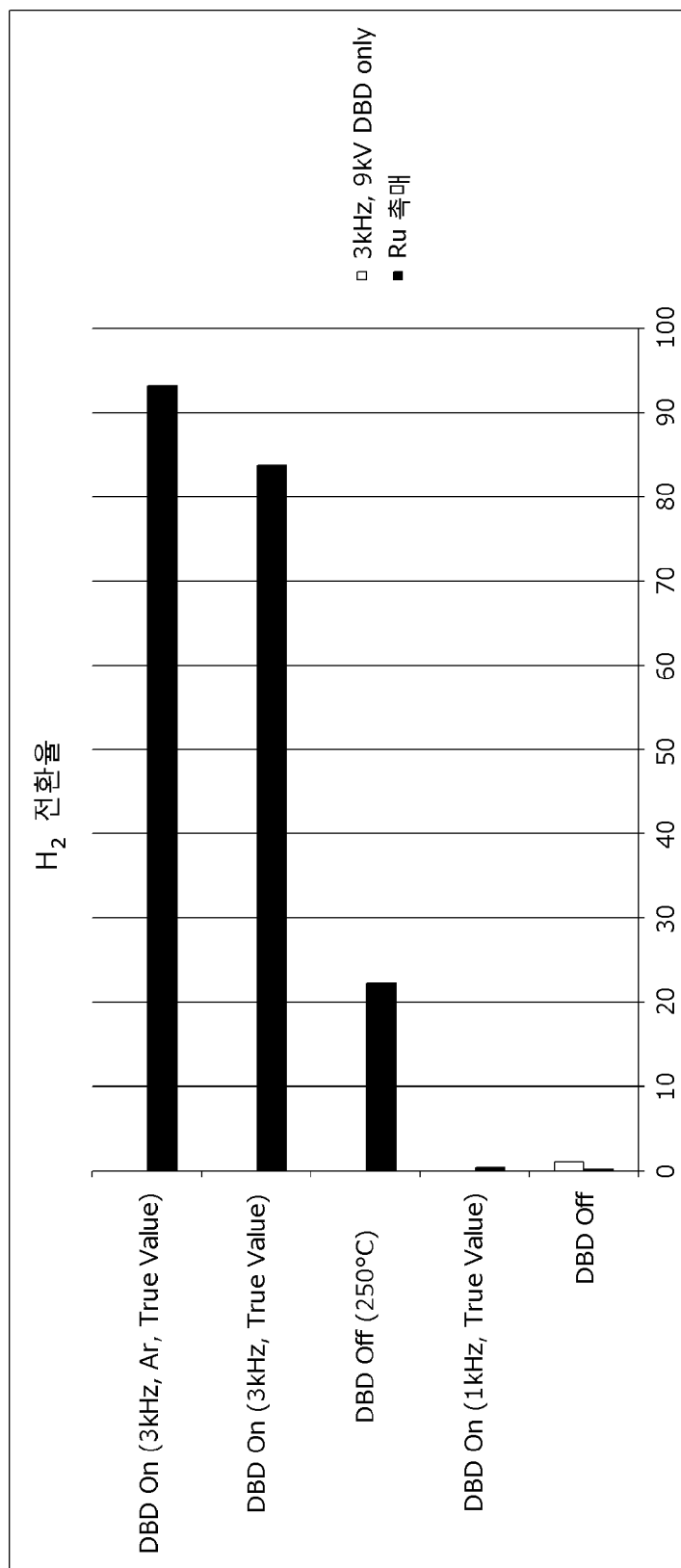
[도2]



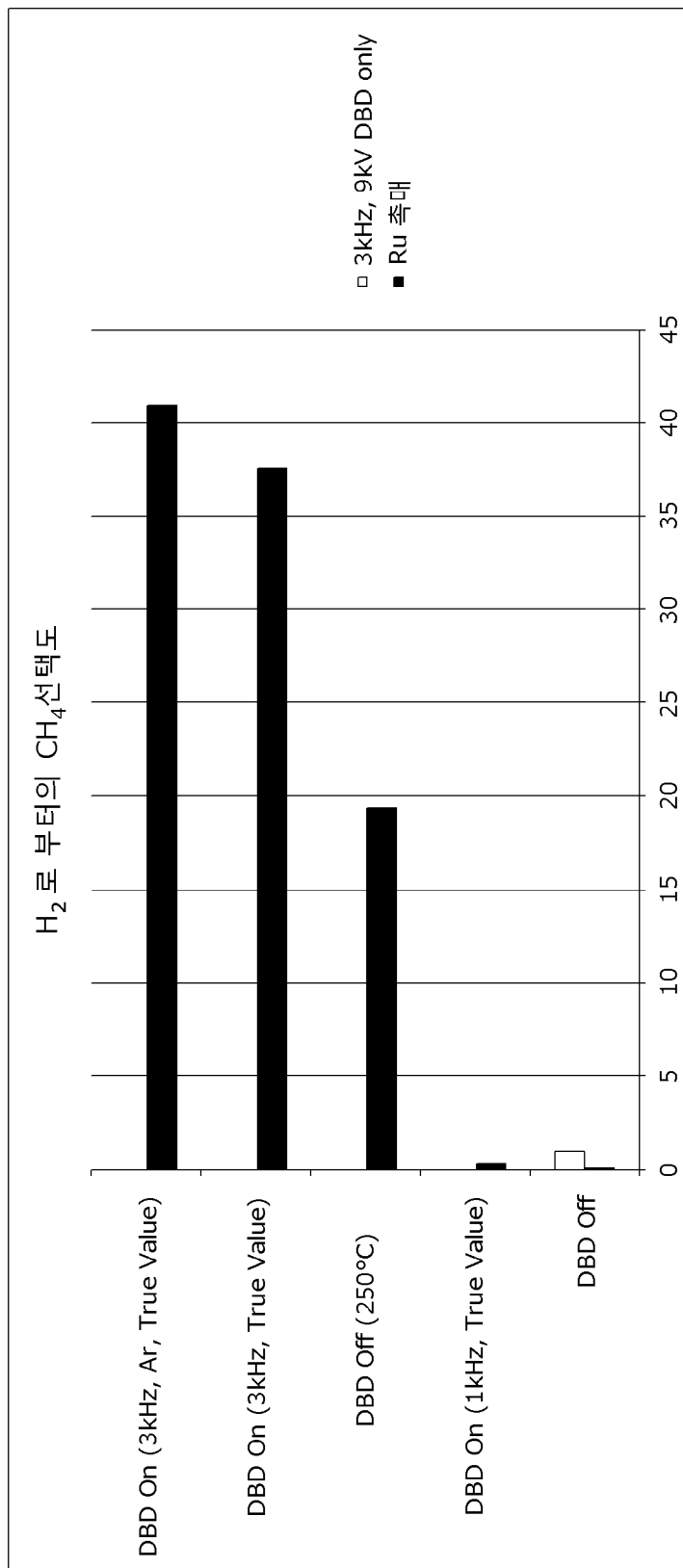
[도3]



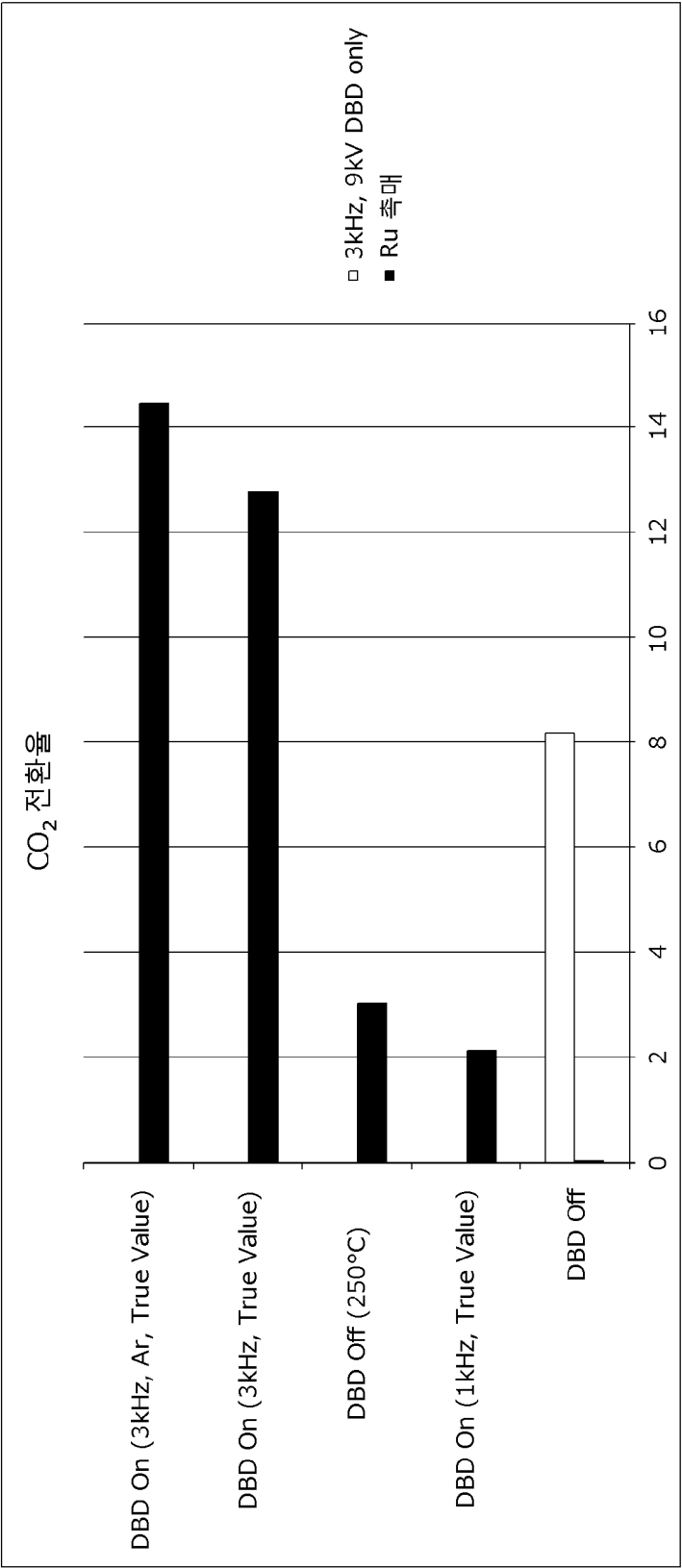
[도4]



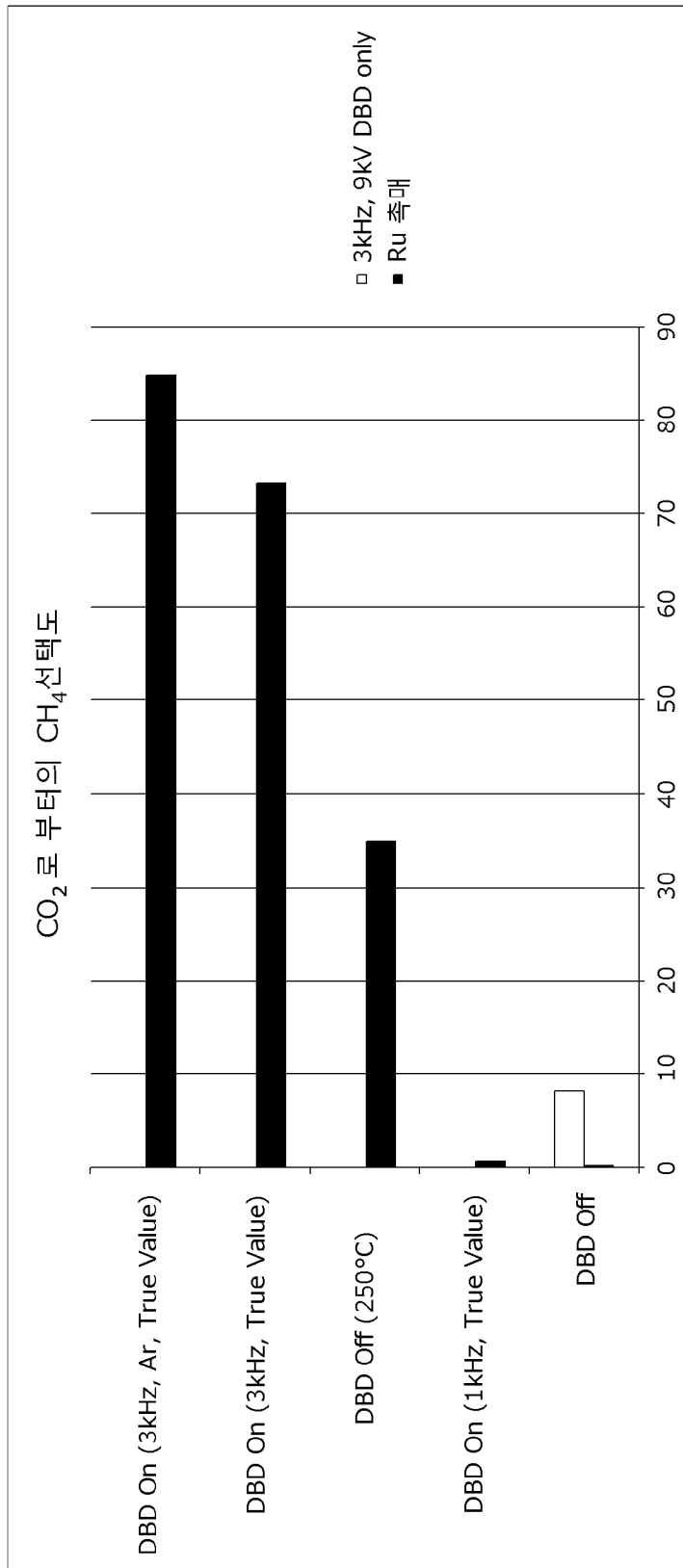
[도5]



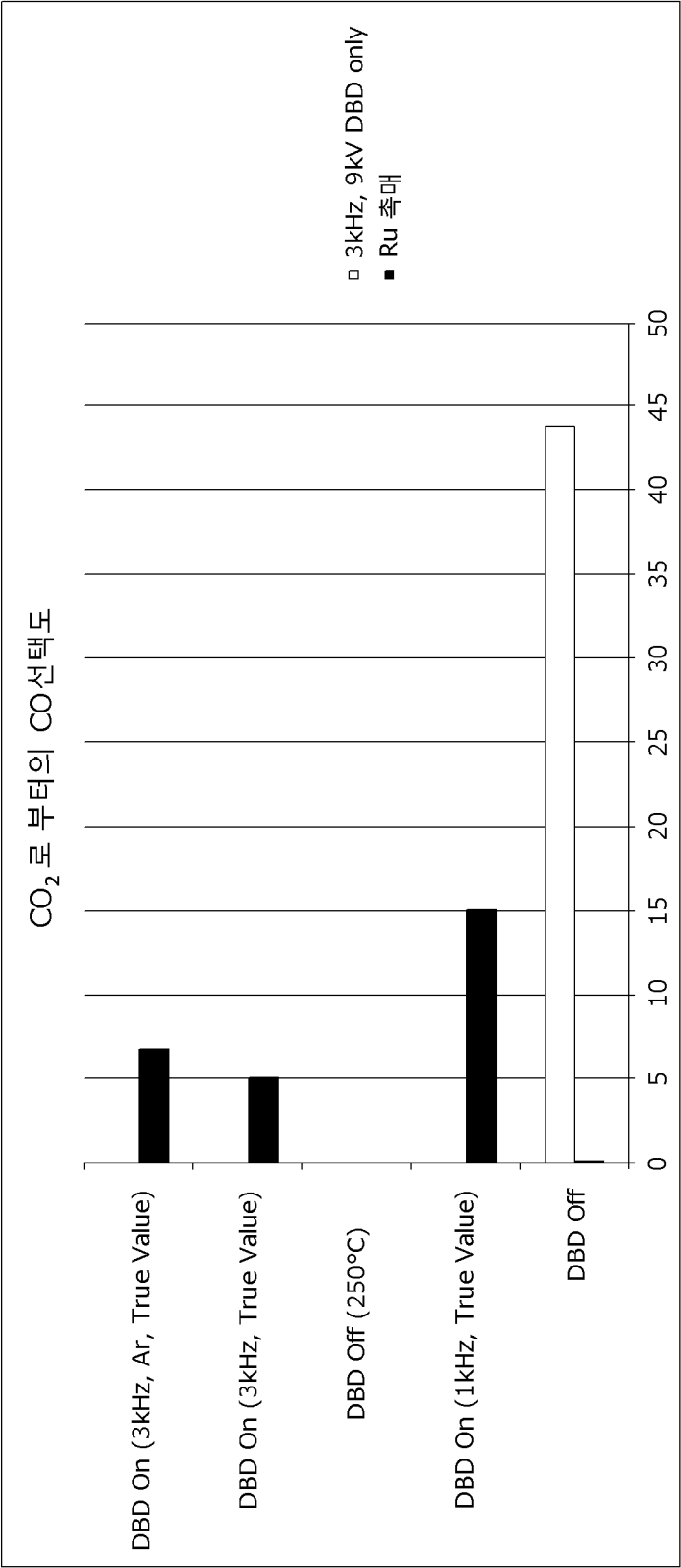
[도6]



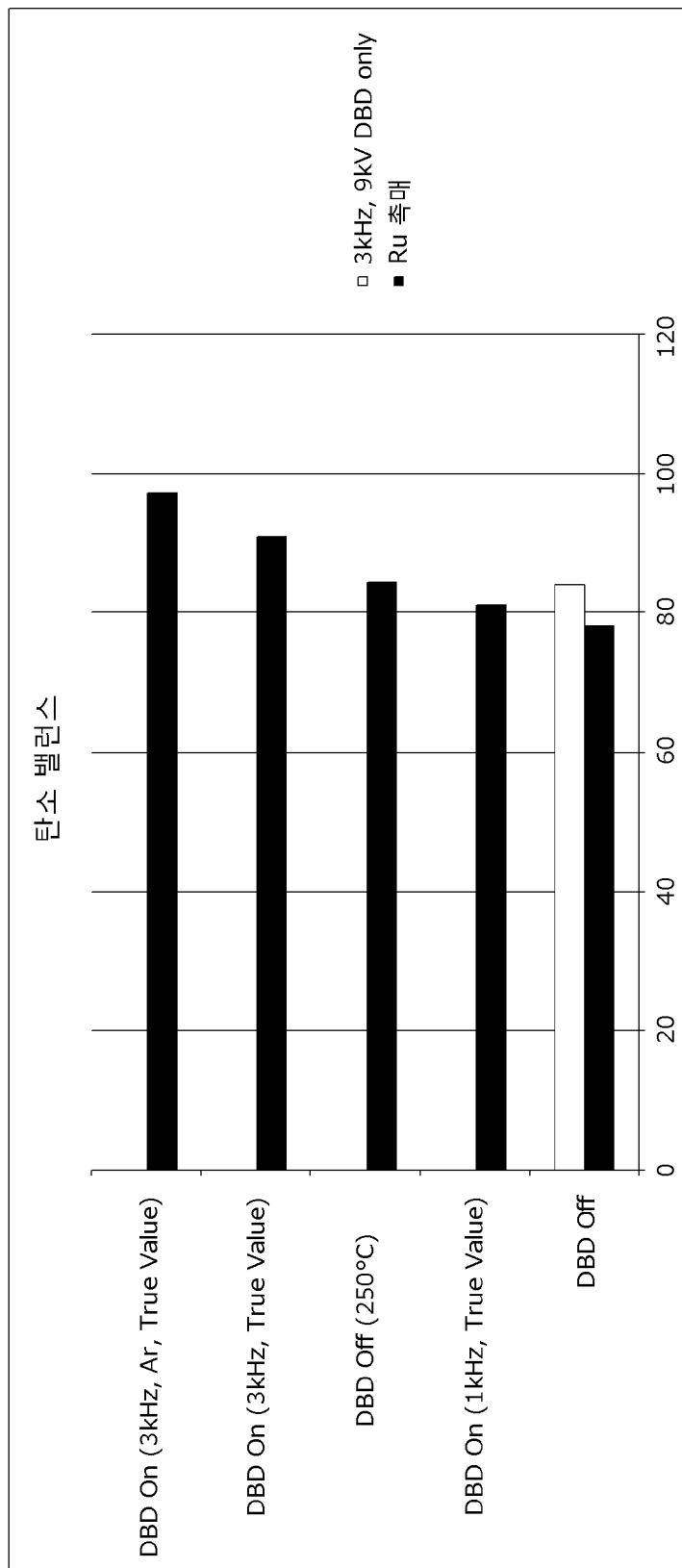
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/013218**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C10L 3/08(2006.01)i, B01J 12/00(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)

C10L 3/08; C10J 3/00; C10L 1/32; C10L 3/06; C10J 3/86; C10K 3/04; C01B 3/02; C10G 11/02; B01J 12/00

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: methane gas synthesis, carbon dioxide, hydrogen, catalyst, dielectric barrier discharge plasma, room temperature, normal pressure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0033536 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 04 April 2013 See claims 1, 4, 9-11; paragraph [0005].	1-12
Y	KR 10-2014-0080661 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 01 July 2014 See claims 4, 7.	1-12
Y	KR 10-0561166 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 March 2006 See claim 1; paragraphs [0029], [0040], [0058].	3-5,8-12
A	KR 10-2012-0090067 A (GREATPOINT ENERGY, INC.) 16 August 2012 See claim 1.	1-12
A	KR 10-2008-0060739 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 02 July 2008 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

23 FEBRUARY 2017 (23.02.2017)

Date of mailing of the international search report

24 FEBRUARY 2017 (24.02.2017)

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/KR2016/013218

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0033536 A	04/04/2013	NONE	
KR 10-2014-0080661 A	01/07/2014	NONE	
KR 10-0561166 B1	15/03/2006	US 2006-0280678 A1 WO 2006-062293 A1	14/12/2006 15/06/2006
KR 10-2012-0090067 A	16/08/2012	AU 2012-295764 A1 AU 295764 B2 CA 2771578 A1 CN 102575176 A EP 2478071 A1 JP 05771615 B2 JP 2013-505335 A KR 10-1350061 B1 US 2011-0062012 A1 WO 2011-034888 A1	05/04/2012 25/07/2013 24/03/2011 11/07/2012 25/07/2012 02/09/2015 14/02/2013 14/01/2014 17/03/2011 24/03/2011
KR 10-2008-0060739 A	02/07/2008	KR 10-0893547 B1	17/04/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C10L 3/08(2006.01)i, B01J 12/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C10L 3/08; C10J 3/00; C10L 1/32; C10L 3/06; C10J 3/86; C10K 3/04; C01B 3/02; C10G 11/02; B01J 12/00

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: 메탄가스 합성, 이산화탄소, 수소, 촉매, 유전체장벽방전 플라즈마, 상온, 상압

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0033536 A (한국전력공사) 2013.04.04 청구항 1, 4, 9-11; 단락 [0005] 참조.	1-12
Y	KR 10-2014-0080661 A (재단법인 포항산업과학연구원) 2014.07.01 청구항 4, 7 참조.	1-12
Y	KR 10-0561166 B1 (한국과학기술연구원) 2006.03.15 청구항 1; 단락 [0029], [0040], [0058] 참조.	3-5, 8-12
A	KR 10-2012-0090067 A (그레이트포인트 에너지, 인크.) 2012.08.16 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2008-0060739 A (한국에너지기술연구원) 2008.07.02 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

2017년 02월 23일 (23.02.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 02월 24일 (24.02.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



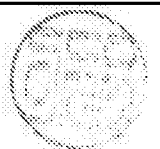
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0033536 A	2013/04/04	없음	
KR 10-2014-0080661 A	2014/07/01	없음	
KR 10-0561166 B1	2006/03/15	US 2006-0280678 A1 WO 2006-062293 A1	2006/12/14 2006/06/15
KR 10-2012-0090067 A	2012/08/16	AU 2012-295764 A1 AU 295764 B2 CA 2771578 A1 CN 102575176 A EP 2478071 A1 JP 05771615 B2 JP 2013-505335 A KR 10-1350061 B1 US 2011-0062012 A1 WO 2011-034888 A1	2012/04/05 2013/07/25 2011/03/24 2012/07/11 2012/07/25 2015/09/02 2013/02/14 2014/01/14 2011/03/17 2011/03/24
KR 10-2008-0060739 A	2008/07/02	KR 10-0893547 B1	2009/04/17