

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2021/256628 A1

2021년 12월 23일 (23.12.2021) WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류:  
B01J 21/04 (2006.01) C07C 5/48 (2006.01)  
B01J 37/08 (2006.01) C07C 11/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/016120
- (22) 국제출원일: 2020년 11월 17일 (17.11.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2020-0074931 2020년 6월 19일 (19.06.2020) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];  
07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 금영섭 (KEUM, Young Sub); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).  
최대홍 (CHOI, Dae Heung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).  
천주영 (CHEON, Joo Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).  
김현빈 (KIM, Hyeon Bin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 뉴코리아 (NEWKOREA PATENT & LAW FIRM); 06133 서울시 강남구 테헤란로 13길 12, 4층, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

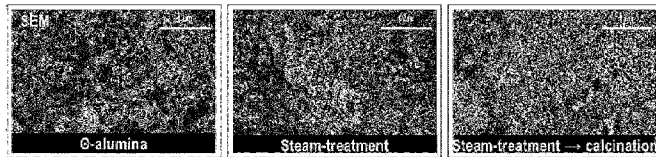
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ALUMINA CATALYST PREPARATION METHOD, ALUMINA CATALYST PREPARED THEREBY, AND PROPYLENE PREPARATION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 알루미나 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 알루미나 촉매 및 이를 이용한 프로필렌의 제조방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to an alumina catalyst preparation method, an alumina catalyst prepared thereby, and a propylene preparation method using same, and, more specifically, to an alumina catalyst preparation method, an alumina catalyst prepared thereby, and a propylene preparation method using same, the alumina catalyst preparation method comprising the steps of: (S1) primarily calcining an alumina precursor so as to form a mixed phase alumina comprising 1-15 wt% of  $\alpha$ -alumina, 60-95 wt% of  $\theta$ -alumina and 4-25 wt% of  $\delta$ -alumina; (S2) steam-treating, with water vapor, the mixed phase alumina at a temperature lower than the primary calcination temperature, and activating same; and (S3) secondarily calcining same at a temperature higher than the steam-treatment temperature and lower than the primary calcination temperature after the steam-treatment step.

(57) 요약서: 본 발명은 알루미나 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 알루미나 촉매 및 이를 이용한 프로필렌의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 알루미나 전구체를 1차 소성하여 알파 알루미나 1 내지 15 중량%, 세타 알루미나 60 내지 95 중량% 및 델타 알루미나 4 내지 25 중량%를 포함하는 혼합상 알루미나를 형성하는 단계(S1); 상기 혼합상 알루미나를 수증기로 상기 1차 소성 온도보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여 활성화시키는 단계(S2); 및 상기 스팀 처리 단계 이후 상기 스팀 처리 온도보다는 높고 1차 소성 온도보다는 낮은 온도에서 2차 소성시키는 단계(S3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 알루미나 촉매 및 이를 이용한 프로필렌의 제조방법에 관한 것이다. [대표도] 도 1

WO 2021/256628 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 알루미늄나 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 알루미늄나 촉매 및 이를 이용한 프로필렌의 제조방법

#### 기술분야

- [1] [출원(들)과의 상호 인용]
- [2] 본 출원은 2020.06.19일자 한국특허출원 제 10-2020-0074931 호를 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 알루미늄나 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 알루미늄나 촉매 및 이를 이용한 프로필렌의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 출발물질의 전환율 및 생성물의 선택도를 향상시키면서 부산물의 선택도는 감소시켜 촉매 활성이 우수한 알루미늄나 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 알루미늄나 촉매 및 이를 이용한 프로필렌의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [4] 이소프로필 알코올의 탈수반응에 의한 프로필렌 제조 공정 등에 사용하는 알루미늄나 촉매는 알루미늄 산화물 형태로서, 이는 촉매 산업분야에서 고유의 산점을 통해 산 촉매로 사용되거나 높은 안정성을 바탕으로 유/무기 촉매의 활성성분 분산제 등으로 사용되고 있다.
- [5] 일반적으로 상기 알루미늄나 촉매는 알루미늄 수산화물 또는 산 전구체를 출발물질로 하여, 소성 과정을 통해 다양한 phase(결정상)의 알루미늄나를 얻게 되며, 소성 온도가 높아짐에 따라 안정한 알루미늄나 결정상이 형성되는 것으로 알려져 있다.
- [6] 이에 산업적으로 높은 파쇄강도 또는 내화학성/내식성을 요할 경우에는 고온의 소성 과정을 통해 안정한 알루미늄나 상을 유도하여 사용하였다.
- [7] 그러나, 이와 같이 고온의 소성에 의해 얻어지는 알루미늄나 결정상은 저온의 소성에 의해 얻어지는 알루미늄나 결정상보다 안정성은 높아지나, 실제 알루미늄나의 특징이라 할 수 있는 고유 산점, 분산제로서의 넓은 비표면적 등은 현저히 감소하여 촉매로서의 유용성은 급격히 감소하는 문제가 있다.
- [8] 따라서, 높은 파쇄강도 및 내화학성/내식성을 가지면서 촉매의 활성이 저하되지 않고 우수한 알루미늄나 촉매의 개발이 요구되는 실정이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [9] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 높은 파쇄강도 및 내화학성/내식성을 가지면서도 높은 촉매 활성을 갖도록 하는 알루미늄나 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두

달성될 수 있다.

### 기술적 해결방법

- [11] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알루미늄나 전구체를 1차 소성하여 알파 알루미늄나 1 내지 15 중량%, 세타 알루미늄나 60 내지 95 중량% 및 델타 알루미늄나 4 내지 25 중량%를 포함하는 혼합상 알루미늄나를 형성하는 단계(S1); 상기 혼합상 알루미늄나를 수증기로 상기 1차 소성 온도보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여 활성화시키는 단계(S2); 및 상기 스팀 처리 단계 이후 상기 스팀 처리 온도보다는 높고 1차 소성 온도보다는 낮은 온도에서 2차 소성시키는 단계(S3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [12] 또한, 본 발명은 알루미늄나 전구체를 소성하는 단계; 상기 소성 단계 이후 수증기로 스팀 처리하는 단계; 및 상기 스팀 처리 단계 이후 소성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [13] 또한, 본 발명은 알루미늄나 전구체를 1차 소성하는 단계; 상기 소성 단계 이후 수증기로 상기 소성 온도보다 낮은 온도에서 스팀 처리하는 단계; 및 상기 스팀 처리 단계 이후 상기 스팀 처리 온도보다는 높고 상기 1차 소성 온도보다는 낮은 온도에서 2차 소성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [14] 또한, 본 발명은 본 기재의 알루미늄나 촉매의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 알루미늄나 촉매를 제공한다.
- [15] 또한, 본 발명은 본 기재의 알루미늄나 촉매 존재 하에서, 이소프로필 알코올을 탈수반응시키는 것을 특징으로 하는 프로필렌의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [16] 본 발명에 따르면 출발물질의 전환율 및 생성물의 선택도를 향상시키면서 부산물의 선택도는 감소시켜, 촉매 활성이 우수한 알루미늄나 촉매의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.
- [17] 특히, 이소프로필 알코올의 탈수반응을 통한 프로필렌 제조 시 수율이 개선되고, 이소프로필 알코올의 전환율과 프로필렌의 선택도가 모두 개선되는 효과가 있다.
- [18] 또한, 세타상이 과량인 혼합상 알루미늄나와 동등한 기계적 강도와 내식성/내화화성을 가지면서 동시에 높은 촉매 활성을 갖는 알루미늄나 촉매의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예를 통해 제조한 알루미늄나 촉매의 표면을 촬영한 SEM 사진으로, 좌측 도면은 비교예 1에서 제조한 70 중량% 이상의 세타상을 갖는 알루미늄나 촉매의 표면이고, 중간 도면은 비교예 2에서 제조한 스팀 처리한 알루미늄나 촉매의 표면이며, 우측 도면은 실시예 1에서 제조한 스팀

처리 후 소성 처리한 알루미나 촉매의 표면을 나타낸다.

[20] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예를 통해 제조한 촉매들의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 그래프이다.

[21] 도 3은 알루미나 전구체를 특정 온도에서 소성한 후 표면을 100,000배로 확대 촬영한 SEM 사진으로, 구체적으로 좌측 도면은 700°C에서 소성한 촉매의 SEM 사진이고, 중간 도면은 1050°C에서 소성한 촉매의 SEM 사진이며, 우측 도면은 1500°C에서 소성한 촉매의 SEM 사진이다.

[22] 도 4는 종래 소성 온도에 따른 알루미나 촉매의 비표면적(Specific surface area; SSA)을 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[23] 이하 본 기재의 알루미나 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 알루미나 촉매 및 이를 이용한 프로필렌의 제조방법을 상세하게 설명한다.

[24] 본 발명자들은 세타상이 과량인 알루미나 촉매를 특정 온도에서 스팀 처리한 후 소성 처리하는 경우 촉매의 표면이 활성화되어 종래 세타상 알루미나의 기계적 강도와 내식성/내화화성을 가지면서도 동시에 높은 촉매 활성을 갖는 것을 확인하고, 이를 토대로 연구에 더욱 매진하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[25]

[26] 본 발명의 알루미나 촉매의 제조방법은 알루미나 전구체를 1차 소성하여 알파 알루미나 1 내지 15 중량%, 세타 알루미나 60 내지 95 중량% 및 델타 알루미나 4 내지 25 중량%를 포함하는 혼합상 알루미나를 형성하는 단계(S1); 상기 혼합상 알루미나를 수증기로 상기 1차 소성 온도보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여 활성화시키는 단계(S2); 및 상기 스팀 처리 단계 이후 상기 스팀 처리 온도보다는 높고 1차 소성 온도보다는 낮은 온도에서 2차 소성시키는 단계(S3);를 포함하는 것을 특징으로 하며, 이 경우 온도에 의한 트레이드 오프(Trade-off) 관계로 알려진 알루미나 촉매의 안정성과 촉매의 활성이 동시에 개선되고, 높은 기계적 강도와 내식성/내화화성을 갖는 알루미나 촉매의 제조가 가능한 이점이 있다.

[27]

[28] 이하에서는 본 기재의 알루미나 촉매의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[29]

#### [30] 혼합상 알루미나를 형성하는 단계(S1)

[31] 본 기재의 S1 단계는 일례로 알루미나 전구체를 1차 소성하여 알파 알루미나 1 내지 15 중량%, 세타 알루미나 60 내지 95 중량% 및 델타 알루미나 4 내지 25 중량%를 포함하는 혼합상 알루미나를 형성하는 단계이고, 이 경우 높은 파쇄강도와 내화화성을 갖는 촉매의 제조가 가능한 이점이 있다.

[32] 상기 알루미나 전구체는 소성하여 알루미나 결정상을 제공할 수 있는 물질이면 한정되지 않으나, 바람직하게는 알루미나 수화물(alumina hydrate)일 수 있고,

- 보다 바람직하게는 알루미늄 삼수화물(trihydrate), 알루미늄 일수화물(monohydrate), 또는 이들의 혼합일 수 있다.
- [33] 상기 알루미늄 삼수화물은 바람직하게는 깁사이트(Gibbsite), 베이어라이트(Bayerite), 또는 이들의 혼합일 수 있고, 상기 알루미늄 일수화물은 바람직하게는 보헤마이트(Boehmite), 다이어스포어(Diaspore), 또는 이들의 혼합일 수 있다.
- [34] 상기 1차 소성 온도는 일례로 900 내지 1100°C, 바람직하게는 950 내지 1100°C, 보다 바람직하게는 1000 내지 1100°C일 수 있고, 이 범위 내에서 다양한 결정상 중 세타상이 과량인 혼합상 알루미늄이 제조되어 촉매의 기계적 강도가 향상되는 이점이 있다.
- [35] 상기 S1 단계는 일례로 8 내지 12시간, 바람직하게는 9 내지 11시간, 보다 바람직하게는 9 내지 10시간 동안 소성하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 열에 의한 구조적 변화가 없고 기계적 강도가 우수하여 외적 충격에 강한 이점이 있다.
- [36] 상기 S1 단계에서 형성된 혼합상 알루미늄은 일례로 알파 알루미늄 1 내지 15 중량%, 세타 알루미늄 60 내지 95 중량% 및 델타 알루미늄 4 내지 25 중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [37] 상기 혼합상 알루미늄은 일례로 감마 알루미늄을 포함하지 않을 수 있고, 이 경우 높은 파쇄강도와 내화확성을 갖는 촉매의 제조가 가능한 이점이 있다.
- [38] 본 기재에서 감마 알루미늄을 포함하지 않는다는 의미는 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하인 것을 말하고, 구체적으로는 본 기재의 XRD 분석 데이터에 감지되지 않는 것일 수 있다.
- [39] 또한, 상기 혼합상 알루미늄은 알파 알루미늄 1 내지 15 중량%, 세타 알루미늄 60 내지 95 중량%, 델타 알루미늄 4 내지 25 중량% 및 감마 알루미늄 0 중량%를 포함하여 이루어진 것일 수 있고, 이 경우 촉매 활성이 우수한 알루미늄 촉매의 제조가 가능한 이점이 있다.
- [40] 상기 혼합상 알루미늄에서 알파 알루미늄은 일례로 혼합상 알루미늄 100 중량%에 대하여 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 15 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매의 활성이 향상되는 이점이 있다.
- [41] 상기 혼합상 알루미늄에서 세타 알루미늄은 일례로 혼합상 알루미늄 100 중량%에 대하여 60 내지 95 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 60 내지 80 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매의 기계적 강도가 우수하여 재생이나 촉매 순환에도 부스러짐이 적은 이점이 있다.
- [42] 상기 혼합상 알루미늄에서 델타 알루미늄은 일례로 혼합상 알루미늄 100 중량%에 대하여 4 내지 25 중량%, 바람직하게는 4 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 20 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 강도가

우수하여 외적 충격에 강한 이점이 있다.

[43] 본 기재에서 알파, 세타, 델타, 감마 알루미늄의 중량은 Bruker사의 Cu radiation(30 kV, 10mA)를 가진 X선회절분석장치(X-ray diffraction Analyzer)을 이용하여 10-80°(step: 0.05°, step별 측정시간: 1 s)로 XRD 그래프를 구한 뒤, 상기 XRD 분석 데이터를 이용해 Rietveld refinement를 통해 구조를 분석하여 함량 비율을 얻을 수 있다.

[44]

[45] 활성화 단계(S2)

[46] 본 기재의 S2 단계는 일례로 상기 혼합상 알루미늄을 수증기로 상기 1차 소성 온도보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여 활성화시키는 단계이다.

[47] 본 기재에서 스팀 처리란 반응기 내 온도를 반응기 내부를 특정 온도로 조절한 뒤 질소를 이동 기체로 하여 수증기(스팀)를 반응기 내로 공급하는 것을 의미한다.

[48] 상기 스팀 처리는 일례로 반응기 내 상기 혼합상 알루미늄 존재 하에서 수증기와 질소를 동시에 반응기 내로 공급하는 것일 수 있다.

[49] 상기 수증기와 질소의 혼합비는 일례로 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O의 부피비로 바람직하게는 1500:1 내지 10000:1, 보다 바람직하게는 2000:1 내지 3000:1일 수 있고, 이 범위 내에서 우수한 기계적 강도와 내화학적 성을 유지하면서 촉매의 활성이 향상되는 이점이 있다.

[50] 또한 상기 혼합상 알루미늄과 수증기의 혼합비는 일례로 혼합상 알루미늄과 수증기의 중량비로 바람직하게는 1:0.01 내지 1:100일 수 있고, 다른 일례로, 혼합상 알루미늄 75g 기준으로 수증기(H<sub>2</sub>O)를 0.026 내지 0.1g/min일 수 있으며, 이 범위 내에서 높은 기계적 강도와 내식성/내화학적 성을 가져 안정성이 우수하면서도 높은 촉매 활성을 갖는 알루미늄 촉매의 제조가 가능한 이점이 있다.

[51] 상기 스팀 처리 온도는 일례로 상기 1차 소성 온도보다 낮은 온도일 수 있고, 바람직하게는 후술하는 2차 소성 온도보다 낮은 온도 범위에서 수행하는 것일 수 있다.

[52] 상기 스팀 처리 온도는 일례로 반응기 내 온도일 수 있고, 구체적인 일례로 200 내지 500°C, 바람직하게는 300 내지 450°C 범위 내일 수 있으며, 이 범위 내에서 후술하는 2차 소성 단계에서 소성화하기에 최적의 활성화를 제공할 수 있는 이점이 있다.

[53] 상기 S2 단계는 일례로 1 내지 10시간, 바람직하게는 3 내지 6시간 동안 스팀 처리하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 높은 기계적 강도와 내식성/내화학적 성을 가져 촉매의 안정성이 우수하면서도 높은 촉매 활성을 갖는 알루미늄 촉매의 제조가 가능한 이점이 있다.

[54]

[55] 소성 단계(S3)

- [56] 본 기재의 S3 단계는 일례로 S2 단계에서 활성화된 혼합상 알루미늄을 2차 소성 온도에서 소성하는 단계이다.
- [57] 상기 2차 소성 온도는 일례로 상기 스팀 처리 온도보다 높고, 상기 1차 소성 온도보다는 낮은 온도 범위에서 수행하는 것일 수 있다.
- [58] 상기 2차 소성 온도는 일례로 500°C 초과 내지 600°C 이하, 바람직하게는 500°C 초과 내지 580°C 이하, 보다 바람직하게는 520 내지 580°C 범위 내일 수 있고, 이 범위에서는 S2 단계에서 활성화된 혼합상 알루미늄의 촉매 활성과 안정성을 향상시키는 이점이 있다.
- [59] 상기 S3 단계는 일례로 3 내지 7시간, 바람직하게는 3 내지 6시간, 보다 바람직하게는 4 내지 6시간 동안 소성하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 출발물질의 전환율 및 생성물의 선택도를 더욱 향상시키면서 부산물의 선택도는 감소시킨 알루미늄 촉매를 제공하는 이점이 있다.
- [60]
- [61] 본 기재의 알루미늄 촉매는 안정성과 촉매 활성이 모두 개선된 촉매로, 전술한 S2 단계의 스팀 처리 및 S3 단계의 소성과 같은 활성화 공정을 거치기 전의 혼합상 알루미늄과는 다른 촉매이며, 이는 활성화 공정 전의 혼합상 알루미늄, 즉 세타상이 과량인 혼합상 알루미늄과 동등한 기계적 강도와 내식성/내화화성을 가지면서도 높은 촉매 활성을 갖는 이점이 있으며, 특히 고온에서 구동되는 촉매로서 적합하다.
- [62] 또한 상기 알루미늄 촉매는 일례로 세타상 알루미늄의 특성을 나타내면서 표면은 감마상 알루미늄의 특성을 발현하는 촉매일 수 있고, 이로 인해 고온에서도 비표면적이 높은 특성을 갖아 촉매 활성이 우수한 이점이 있다.
- [63] 참고로 감마 알루미늄, 델타 알루미늄, 세타 알루미늄, 알파 알루미늄 순으로 활성이 감소하지만 촉매의 강도는 높아지는 반비례 관계로 알려져 있는데, 본 발명의 알루미늄 촉매는 예상치 못하게 세타 알루미늄의 높은 강도와 감마 알루미늄의 높은 활성을 동시에 갖는 이점이 있다.
- [64] 상기 알루미늄 촉매는 일례로 상술한 본 기재의 알루미늄 촉매의 제조방법에 의해 제조되는 것일 수 있다.
- [65] 상기 알루미늄 촉매는 일례로 이소프로필 알코올 탈수반응용 촉매일 수 있다.
- [66] 상기 알루미늄 촉매는 일례로 비표면적이 30 m<sup>2</sup>/g 이상, 바람직하게는 35 m<sup>2</sup>/g 이상, 보다 바람직하게는 35 내지 85 m<sup>2</sup>/g일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 활성이 우수한 이점이 있다.
- [67] 본 기재에서 비표면적은 일례로 BELSORP-mini II (Microtrac-BEL 사)를 이용하여 부분압(0.10<p/p<sub>0</sub><0.25)에 따른 질소의 흡/탈착량을 측정하여 구할 수 있다.
- [68] 상기 알루미늄 촉매는 일례로 기공 부피가 0.60 cm<sup>3</sup>/g 이하, 바람직하게는 0.45 내지 0.55 cm<sup>3</sup>/g일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 활성이 우수한 이점이 있다.
- [69] 본 기재에서 기공 부피는 일례로 BELSORP-mini II (Microtrac-BEL 사)를

- 이용하여 부분압( $p/p_0$ ) 0.99에서의 흡착량으로 기공 부피를 계산할 수 있다.
- [70] 상기 알루미늄나 촉매는 일레로 활성 성분에 담지시킬 수 있고, 이 경우 높은 분산도를 갖는 이점이 있다.
- [71] 상기 담지 방법은 본 발명이 속한 기술 분야에서 통상적으로 적용되는 담지 방법인 경우 특별히 제한되지 않는다.
- [72] 상기 활성 성분은 일레로 백금, 주석, 게르마늄, 갈륨, 인듐, 스트론튬 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [73] 상기 알루미늄나 촉매는 일레로 할로젠 성분을 0.5 중량% 이하, 또는 0.1 내지 0.4 중량%로 포함할 수 있고, 이 경우 촉매의 활성이 향상되는 이점이 있다.
- [74] 상기 할로젠 성분, 바람직하게 염소는 알루미늄나 촉매의 알루미늄 원소와 결합되어 알루미늄나 자체가 갖고 있는 루이스 산의 특성을 약화시켜 생성물의 탈착을 용이하게 하며, 그로 인한 부산물의 생성을 억제하는 효과를 갖는다.
- [75] 본 기재에서 할로젠 성분은 Inductively coupled plasma (ICP) 방법으로 측정할 수 있다.
- [76] 상기 알루미늄나 촉매는 일레로 이소프로필 알코올(IPA) 전환율이 60 내지 100%, 바람직하게는 60 내지 90%, 보다 바람직하게는 60 내지 80%일 수 있고, 이 범위 내에서 공정 효율이 향상되는 이점이 있다.
- [77] 상기 알루미늄나 촉매는 일레로 프로필렌 선택도가 90% 이상, 바람직하게는 90 내지 100%일 수 있고, 이 범위 내에서 공정 효율이 증가하는 이점이 있다.
- [78] 상기 알루미늄나 촉매는 일레로 C3 이상의 부산물 선택도가 10% 이하, 바람직하게는 9.6% 이하, 보다 바람직하게는 1 내지 9.57%일 수 있고, 이 범위 내에서 후단 분리 공정의 효율이 향상되는 이점이 있다.
- [79] 본 기재에서 C3 이상의 부산물이란 탄소수 3 이상의 화합물일 수 있으며, 일레로 디이소프로필 에테르(diisopropyl ether; DIPE)일 수 있다.
- [80] 또한 상기 이소프로필 알코올(IPA) 전환율, 프로필렌 선택도 및 C3 이상의 부산물 선택도는 일레로 기체 크로마토그래피를 이용하여 조성물(생성물질) 내의 성분들의 함량을 분석하여 구할 수 있다.
- [81] 본 기재에서 후단 분리 공정이란 탈수반응에서 생성되는 물과 부산물을 분리하는 공정으로, 구체적으로는 반응기 후단에서 온도를 낮추어 물과 부산물인 DIPE를 액화시켜 분리하는 공정이다. 따라서, 후단 분리 공정에서 부산물이 적을수록 분리 효율이 증가하게 된다.
- [82]
- [83] 본 기재의 촉매는 일레로 이소프로필 알코올로부터 프로필렌을 제조하는 탈수반응에 사용될 수 있으며, 이하에서는 본 기재의 탈수반응에 대해 설명하기로 한다.
- [84] 본 기재의 프로필렌 제조방법은 일레로 상술한 알루미늄나 촉매 존재 하에서, 이소프로필 알코올을 탈수반응시키는 것일 수 있다.
- [85] 상기 탈수반응은 일레로 본 기재의 알루미늄나 촉매가 충전된 반응기에

이소프로필 알코올을 통과시키면서 반응을 수행하는 것일 수 있다.

[86] 구체적인 일례로, 상기 탈수반응은 본 기재의 촉매를 반응기에 충전시키는 단계; 및 상기 촉매가 충전된 반응기에 이소프로필 알코올을 연속적으로 통과시키면서 탈수반응을 수행하는 단계;를 포함할 수 있다.

[87] 상기 반응기는 당업계에서 사용되는 반응기이면 특별히 제한되지 않으나, 일례로 금속관형 반응기, 다관식 반응기, 또는 플레이트식 반응기일 수 있다.

[88] 상기 촉매는 일례로 반응기 내부 부피의 10 내지 50 부피%, 또는 10 내지 25 부피%로 충전될 수 있다.

[89] 상기 탈수반응은 일례로 200 내지 500°C, 바람직하게는 250 내지 400°C의 온도에서 수행할 수 있고, 이 범위 내에서 에너지 비용은 크게 증가되지 않으면서 반응효율이 우수하여 프로필렌의 생산성이 우수한 이점이 있다.

[90]

[91] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[92]

[93] [실시예]

[94] 실시예 1

[95] 보헤마이트(Boehmite)를 1100°C 조건에서 10시간 동안 공기 분위기 하에서 소성하여 알파 알루미나 10 중량%, 세타 알루미나 70 중량% 및 델타 알루미나 20 중량%를 포함하여 이루어진 혼합상 알루미나를 얻고, 상기 혼합상 알루미나를 관형 반응기 내 충전한 후 온도를 400°C로 조절한 다음, 반응기 내로 수증기와 질소를 3시간 동안 공급하여 스팀 처리하였다. 이때 수증기는 HPLC 펌프를 이용해 0.026~0.1g/min으로 공급하였고, 질소는 Mass Flow Controller(MFC)를 이용해 133ml/min으로 공급하였으며, 질소와 수증기의 혼합비는 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O의 부피비로 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=2500:1이었고, 수증기 : 혼합상 알루미나의 중량비는 0.01~100 : 1로 하였다. 또한 스팀 처리 이후 550°C에서 5시간 동안 소성하여 알루미나 촉매를 수득하였다.

[96]

[97] 실시예 2

[98] 상기 실시예 1의 스팀 처리에서 수증기와 질소의 공급을 3시간 대신 6시간으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[99]

[100] 비교예 1

[101] 보헤마이트를 1100°C 조건에서 10시간 동안 공기 분위기 하에서 소성하여 혼합상 알루미나를 수득하였다. 이때 수득된 혼합상 알루미나는 알파 알루미나 10 중량%, 세타 알루미나 70 중량%, 델타 알루미나 20 중량% 및 감마 알루미나 0

중량% 였다.

[102]

[103] 비교예 2

[104] 상기 실시예 1에서 550°C에서 5시간 동안 소성하는 단계를 배제한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[105]

[106] [시험예]

[107] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 촉매의 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 1 및 도 1, 2에 나타내었다.

[108]

[109] 시험예 1: 촉매 반응 평가

[110] 상기 제조된 촉매들은 이소프로필 알코올(IPA)의 탈수반응으로 프로필렌을 생성하는 반응을 통해 촉매 활성을 평가하였다.

[111] 구체적으로 상기 제조된 촉매를 1인치 고정층 반응기에 0.75g 넣고, 이소프로필 알코올 0.01 내지 0.1g/min을 반응기에 통과시켜 반응을 수행하였다.

[112] 이때 고정층 반응기 내 조건은 압력 20기압, 반응온도 300°C, WHSV 2.0 내지 2.5h<sup>-1</sup>으로 하였고, IPA 탈수반응 테스트 6시간 후 반응기와 연결된 기체 크로마토그래피를 이용하여 조성물(생성물질) 내의 성분들의 함량을 분석하여 IPA 전환율, 프로필렌 선택도 및 C3 이상의 부산물(diisopropyl ether; DIPE)을 구하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 1에 나타내었다. 여기에서 기체 크로마토그래피는 Agilent 사의 가스 크로마토그래피 기기(제품명: Agilent 7890B GC, 컬럼: HP-1 (100 m X 250 um X 0.5 um)를 사용하여 캐리어 가스: 헬륨(flow rate 1mL/min), 디텍터: F.I.D, 샘플링 Loop 볼륨: 1mL (Split ratio 50:1), 승온모드: 50°C/10min -> 100°C/0min (5°C/min로 승온) -> 200°C/0min (10°C/min로 승온) 조건으로 분석하였다. 이때 0min은 해당 온도에서 체류하지 않은 것을 의미한다.

[113] [표1]

구분	IPA 전환율(%)	프로필렌 선택도(%)	C3 ≤ 부산물(%)
실시예 1	61.4	91.9	<7.93
실시예 2	60.9	90.2	<9.57
비교예 1	35.3	82.0	<17.5
비교예 2	54.5	89.4	<10.35

[114] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1, 2는 활성화 공정(스팀 처리 및 이후 소성)을 통해 IPA 전환율과 프로필렌 선택도가 증가하면서 C3 이상의 부산물 선택도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

- [115] 반면 종래의 세타상 알루미늄에 해당하는 비교예 1은 본 발명의 활성화 공정을 처리하지 않고 제조한 촉매로서, 이를 사용한 경우 실시예 1, 2 대비 촉매 활성이 현저히 저하된 것을 확인할 수 있었다.
- [116] 또한 비교예 1에서 추가로 스팀 처리만 진행한 촉매(비교예 2)도 스팀 처리 후 추가적으로 소성 단계를 거친 촉매(실시예 1, 2) 보다 활성이 저하된 것을 확인할 수 있었다.
- [117]
- [118] 시험예 2: 표면 특성 평가
- [119] 상기 제조된 촉매 표면의 물리적인 성상 변화를 확인하기 위해 SEM 이미지를 활용하였다.
- [120] 먼저, 도 3, 4를 살펴보면, 도 3은 알루미늄 나노구체를 각각 700°C, 1050°C, 1500°C로 1차 소성한 후 표면을 촬영한 SEM 사진이고(Structure, Surface Area and Morphology of Aluminas from thermal decomposition of  $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$  Crystals, An. Acad. Bras. Cienc., 72, (2000), pp. 471-495 참조), 도 4는 소성 온도에 따른 비표면적을 나타낸 그래프로써(Specific surface area and structures of aluminas from fibrillar pseudoboehmite, Revista Materia, 13 (2) (2008), pp. 329-341 참조), 이들을 통해 알루미늄은 일반적으로 온도가 증가함에 따라 입자들이 뭉치게 되고, 이로 인해 촉매의 표면적(Surface area)이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 촉매의 활성이 저하되는 것을 의미한다.
- [121] 그러나, 본 발명은 고온에서 1차 소성 처리하였음에도 불구하고 비표면적이 감소하지 않고 오히려 증가한 것을 확인할 수 있었다.
- [122] 이를 자세히 확인하기 위해 도 1을 살펴보면, 종래 과량의 세타 알루미늄을 포함하는 촉매를 나타낸 좌측 도면의 경우 고온의 소성 처리로 인해 입자들이 뭉쳐 밀도가 높고 비표면적은 낮았으나, 스팀 처리 후 촉매를 나타낸 중간 도면의 경우 좌측 도면에 비해 상대적으로 뭉친 입자가 적으며 표면에는 작은 입자들이 생성된 것을 통해 비표면적이 증가한 것을 확인할 수 있었다.
- [123] 나아가 스팀 처리 후 소성 처리까지 진행한 촉매를 나타내는 우측 도면의 경우 좌측 도면, 중간 도면에 비해 비표면적이 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이는 표면에 감마상 알루미늄이 적절하게 형성된 것을 의미한다.
- [124]
- [125] 시험예 3: 촉매 결정구조 평가
- [126] 상기 제조된 알루미늄 촉매의 결정구조를 X선 회절(XRD; X-ray Diffraction)을 통해 확인하고 도 2에 나타내었다.
- [127] 하기 도 2를 참조하면, 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 알루미늄 촉매의 결정구조는 모두 XRD 분석 결과 세타상 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [128] 즉, 본 발명에 따른 알루미늄 촉매는 세타상 특성을 보이면서 스팀 처리 및 소성 처리를 통해 표면만을 변형시켜 촉매의 활성을 높인 것을 알 수 있습니다.

[129]

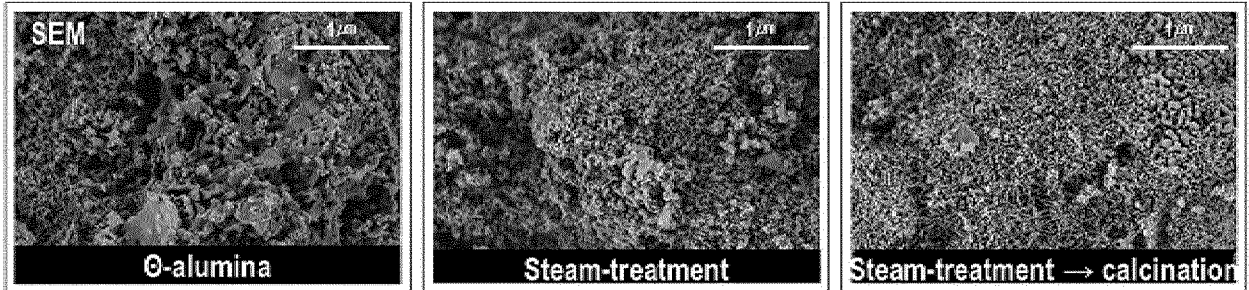
[130] 상기 결과들을 종합해보면, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 알루미늄나  
촉매는 결정구조에 크게 영향을 미치지 않으면서, 그 표면의 물리적 성상 변화를  
제공하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 종래 세타상이 과량인 알루미늄나 촉매와  
동등한 기계적 강도와 내식성/내화화성을 가지면서도, 표면 변화로 인해  
안정성과 촉매 활성이 모두 우수하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

## 청구범위

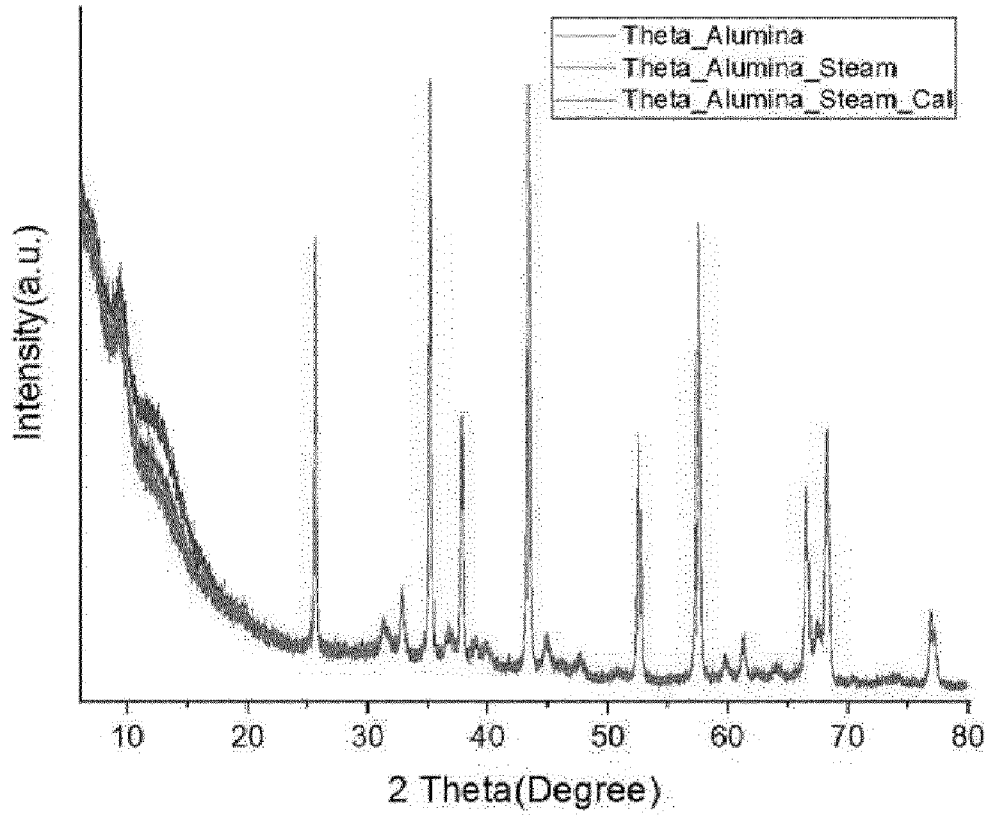
- [청구항 1] 알루미나 전구체를 1차 소성하여 알파 알루미나 1 내지 15 중량%, 세타 알루미나 60 내지 95 중량% 및 델타 알루미나 4 내지 25 중량%를 포함하는 혼합상 알루미나를 형성하는 단계(S1); 상기 혼합상 알루미나를 수증기로 상기 1차 소성 온도보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여 활성화시키는 단계(S2); 및 상기 스팀 처리 단계 이후 상기 스팀 처리 온도보다는 높고 1차 소성 온도보다는 낮은 온도에서 2차 소성시키는 단계(S3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 1차 소성 온도는 900 내지 1100°C 범위 내인 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 스팀 처리 온도는 200 내지 500°C 범위 내인 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 2차 소성 온도는 500°C 초과 내지 600°C 이하 범위 내인 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 S1 단계는 8 내지 12시간 동안 소성하는 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 S2 단계는 1 내지 10시간 동안 스팀 처리하는 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 S3 단계는 3 내지 7시간 동안 소성하는 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 혼합상 알루미나는 감마 알루미나를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 알루미나 전구체는 깁사이트(Gibbsite), 베이어라이트(Bayerite), 보헤마이트(Boehmite) 및 다이어스포어(Diaspore) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는

- 알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 알루미나 촉매는 이소프로필 알코올 탈수반응용 촉매인 것을  
특징으로 하는  
알루미나 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 알루미나 촉매의 제조방법에 의해  
제조되는 것을 특징으로 하는  
알루미나 촉매.
- [청구항 12] 제11항의 알루미나 촉매 존재 하에서, 이소프로필 알코올을  
탈수반응시키는 것을 특징으로 하는  
프로필렌의 제조방법.

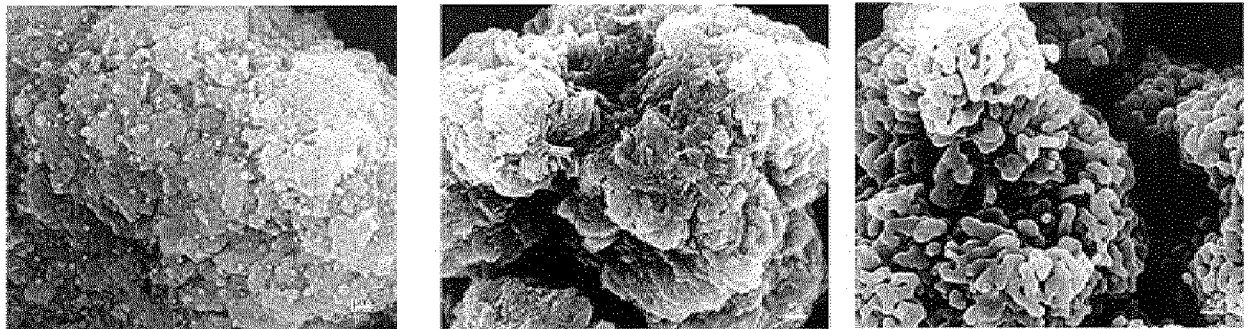
[도1]



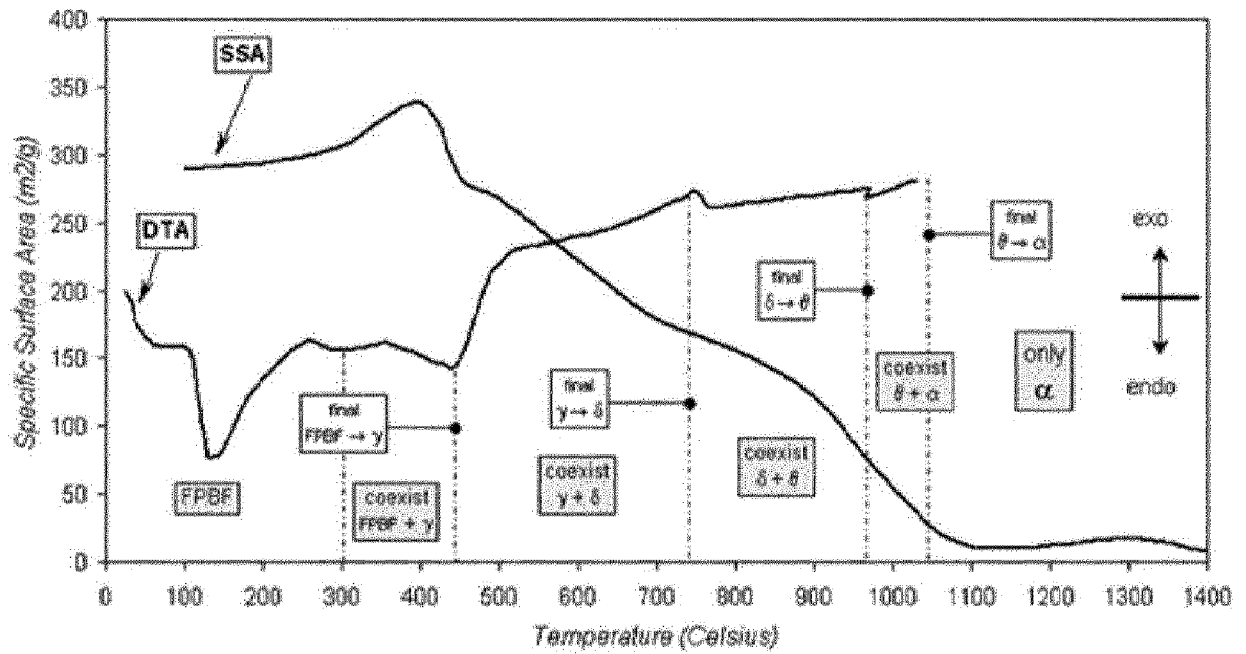
[도2]



[도3]



[도4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/016120

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>B01J 21/04(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C07C 5/48(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 21/04(2006.01); B01J 23/08(2006.01); B01J 23/14(2006.01); B01J 23/34(2006.01); B01J 23/56(2006.01); B01J 35/00(2006.01); B01J 37/08(2006.01); C07C 1/20(2006.01)		
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: 알파알루미나(alpha alumina), 세타알루미나(theta alumina), 델타알루미나(delta alumina), 소성(firing), 촉매(catalyst)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1527845 B1 (HEESUNG CATALYSTS CORPORATION) 16 June 2015 (2015-06-16) See paragraphs [0018]-[0019]; and claims 1-2.	1-12
Y	KR 10-2004-0065270 A (SNAMPROGETTI S.P.A.) 21 July 2004 (2004-07-21) See page 4; and claims 1-2.	1-12
Y	US 5475183 A (ARAKI, S. et al.) 12 December 1995 (1995-12-12) See column 7, lines 23-26; and claim 1.	10,12
A	KR 10-1997-0009880 A (TONG YANG NYLON CO., LTD.) 27 March 1997 (1997-03-27) See claims 1 and 8.	1-12
A	KR 10-2019-0093379 A (HYOSUNG CHEMICAL CORPORATION) 09 August 2019 (2019-08-09) See claims 1 and 6.	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>17 March 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 March 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2020/016120**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1527845	B1	16 June 2015	CN	105792934	A	20 July 2016
				CN	105792934	B	23 February 2018
				EP	3078420	A1	12 October 2016
				US	10213769	B2	26 February 2019
				US	2017-0001174	A1	05 January 2017
				WO	2015-084041	A1	11 June 2015
KR	10-2004-0065270	A	21 July 2004	AR	037925	A1	22 December 2004
				AU	2002-361229	A1	09 July 2003
				AU	2002-361230	A1	09 July 2003
				BR	0214389	A	03 November 2004
				BR	0214389	B1	05 February 2013
				CA	2469906	A1	03 July 2003
				CA	2469906	C	02 October 2007
				CN	1604815	A	06 April 2005
				CN	1604815	C	15 August 2007
				EG	23250	A	29 September 2004
				EP	1455935	A2	15 September 2004
				EP	1455935	B1	11 September 2013
				EP	1456154	A1	15 September 2004
				EP	1456154	B1	23 April 2014
				ES	2436038	T3	26 December 2013
				IT	MI20012709	A1	20 June 2003
				JP	2005-512784	A	12 May 2005
				JP	2005-513116	A	12 May 2005
				JP	4296094	B2	15 July 2009
				JP	4990478	B2	01 August 2012
				KR	10-0699110	B1	21 March 2007
				MX	PA04005840	A	10 September 2004
				RU	2004116270	A	10 November 2005
				RU	2279310	C2	10 July 2006
				SA	2100	B1	21 September 2008
				US	2004-0259727	A1	23 December 2004
				US	2005-0075239	A1	07 April 2005
US	7473668	B2	06 January 2009				
US	7524788	B2	28 April 2009				
WO	03-053567	A2	03 July 2003				
WO	03-053567	A3	02 October 2003				
WO	03-053892	A1	03 July 2003				
ZA	200403496	B	27 July 2005				
US	5475183	A	12 December 1995	CA	2060527	A1	05 August 1992
				CN	1063863	A	26 August 1992
				EP	0498573	A1	12 August 1992
				EP	0498573	B1	21 August 1996
				JP	04-247043	A	03 September 1992
				JP	04-300840	A	23 October 1992
				JP	2911244	B2	23 June 1999
				JP	2976396	B2	10 November 1999
				KR	10-0219691	B1	01 September 1999
				KR	10-1997-0009880	A	27 March 1997
KR	10-2019-0093379	A	09 August 2019	KR	10-2035470	B1	23 October 2019

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2020/016120**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>B01J 21/04(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C07C 5/48(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 21/04(2006.01); B01J 23/08(2006.01); B01J 23/14(2006.01); B01J 23/34(2006.01); B01J 23/56(2006.01); B01J 35/00(2006.01); B01J 37/08(2006.01); C07C 1/20(2006.01) 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: 알파알루미나(alpha alumina), 세타알루미나(theta alumina), 델타알루미나(delta alumina), 소성(firing), 촉매(catalyst)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1527845 B1 (희성촉매 주식회사) 2015.06.16 단락 [0018]-[0019]; 청구항 1-2	1-12
Y	KR 10-2004-0065270 A (스넵프로젝티 에스.피.에이.) 2004.07.21 페이지 4; 청구항 1-2	1-12
Y	US 5475183 A (ARAKI, S. 등) 1995.12.12 컬럼 7, 라인 23-26; 청구항 1	10,12
A	KR 10-1997-0009880 A (동양나이론 주식회사) 1997.03.27 청구항 1, 8	1-12
A	KR 10-2019-0093379 A (효성화학 주식회사) 2019.08.09 청구항 1,6	1-12
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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		
국제조사의 실제 완료일 <b>2021년03월17일(17.03.2021)</b>		국제조사보고서 발송일 <b>2021년03월17일(17.03.2021)</b>
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1527845 B1	2015/06/16	CN 105792934 A	2016/07/20
		CN 105792934 B	2018/02/23
		EP 3078420 A1	2016/10/12
		US 10213769 B2	2019/02/26
		US 2017-0001174 A1	2017/01/05
		WO 2015-084041 A1	2015/06/11
KR 10-2004-0065270 A	2004/07/21	AR 037925 A1	2004/12/22
		AU 2002-361229 A1	2003/07/09
		AU 2002-361230 A1	2003/07/09
		BR 0214389 A	2004/11/03
		BR 0214389 B1	2013/02/05
		CA 2469906 A1	2003/07/03
		CA 2469906 C	2007/10/02
		CN 1604815 A	2005/04/06
		CN 1604815 C	2007/08/15
		EG 23250 A	2004/09/29
		EP 1455935 A2	2004/09/15
		EP 1455935 B1	2013/09/11
		EP 1456154 A1	2004/09/15
		EP 1456154 B1	2014/04/23
		ES 2436038 T3	2013/12/26
		IT MI20012709 A1	2003/06/20
		JP 2005-512784 A	2005/05/12
		JP 2005-513116 A	2005/05/12
		JP 4296094 B2	2009/07/15
		JP 4990478 B2	2012/08/01
		KR 10-0699110 B1	2007/03/21
		MX PA04005840 A	2004/09/10
		RU 2004116270 A	2005/11/10
		RU 2279310 C2	2006/07/10
		SA 2100 B1	2008/09/21
		US 2004-0259727 A1	2004/12/23
US 2005-0075239 A1	2005/04/07		
US 7473668 B2	2009/01/06		
US 7524788 B2	2009/04/28		
WO 03-053567 A2	2003/07/03		
WO 03-053567 A3	2003/10/02		
WO 03-053892 A1	2003/07/03		
ZA 200403496 B	2005/07/27		
US 5475183 A	1995/12/12	CA 2060527 A1	1992/08/05
		CN 1063863 A	1992/08/26
		EP 0498573 A1	1992/08/12
		EP 0498573 B1	1996/08/21
		JP 04-247043 A	1992/09/03
		JP 04-300840 A	1992/10/23
		JP 2911244 B2	1999/06/23
		JP 2976396 B2	1999/11/10
		KR 10-0219691 B1	1999/09/01
KR 10-1997-0009880 A	1997/03/27	없음	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0093379 A	2019/08/09	KR 10-2035470 B1	2019/10/23