

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 10월 18일 (18.10.2018) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2018/190641 A1

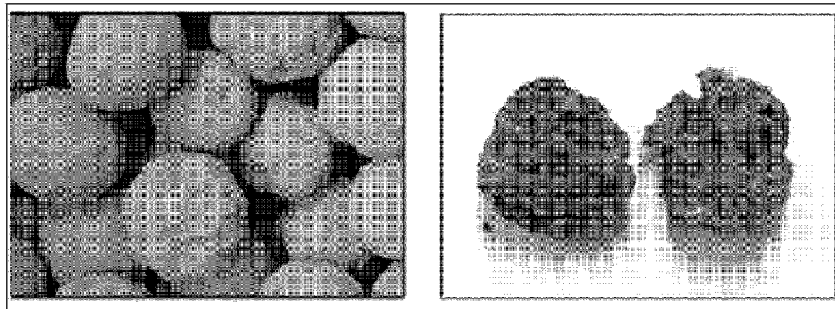
- (51) 국제특허분류:

<i>B01J 23/70</i> (2006.01)	<i>B01J 37/02</i> (2006.01)
<i>B01J 23/78</i> (2006.01)	<i>B01J 37/08</i> (2006.01)
<i>B01J 23/80</i> (2006.01)	<i>B01J 37/00</i> (2006.01)
<i>B01J 35/02</i> (2006.01)	<i>C07C 5/48</i> (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/004269
- (22) 국제출원일: 2018년 4월 12일 (12.04.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0047503 2017년 4월 12일 (12.04.2017) KR
10-2018-0042150 2018년 4월 11일 (11.04.2018) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 서명지 (SUH, Myung Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 고동현 (KO, Dong Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 차경용 (CHA, Kyong Yong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최대홍 (CHOI, Dae Heung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황예슬 (HWANG, Ye Seul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한준규 (HAN, Jun Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황선환 (HWANG, Sun Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인뉴코리아 (NEWKOREA PATENT & LAW FIRM); 06212 서울시 강남구 선릉로 433 신관 5층, 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, 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).

(54) Title: CATALYST FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION REACTION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND OXIDATIVE DEHYDROGENATION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 산화적 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 산화적 탈수소화방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for an oxidative dehydrogenation reaction, a method for producing same, and an oxidative dehydrogenation method using same. More specifically, the present invention provides the effects of improving the durability of the catalyst or ease of filling the catalyst by coating a porous support with a metal oxide (AB₂O₄) which is active in the oxidative dehydrogenation reaction so as to satisfy the following equation 1, and ultimately greatly improving the rate of conversion of butene, the selectivity of butadiene, the yield, etc. in an oxidative dehydrogenation reaction of butene.

(57) 요약서: 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 산화적 탈수소화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 수화식 1을 만족하도록 산화적 탈수소화 반응에 활성인 금속 산화물(AB₂O₄)을 다공성 지지체에 코팅하여 촉매의 내구성이나 충전 용이성을 향상시키고, 궁극적으로는 부텐의 산화적 탈수소화 반응 시 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도, 수율 등을 크게 개선시키는 효과를 제공한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/190641 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 산화적 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 산화적 탈수소화방법

기술분야

- [1] [출원(들)과의 상호 인용]
- [2] 본 출원은 2017년 04월 12일자 한국특허출원 제10-2017-0047503호 및 상기 특허를 우선권으로하여 2018년 04월 11일자로 재출원된 한국특허출원 제10-2018-0042150호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 산화적 탈수소화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화적 탈수소화 반응에 활성인 금속 산화물을 다공성 지지체에 특정 함량범위 내로 코팅하여 촉매의 내구성을 향상시키고, 이를 부타디엔 제조 시 사용하여 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도, 수율 등을 크게 개선시킬 수 있는 산화적 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 산화적 탈수소화 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 1,3-부타디엔은 합성고무의 대표적인 원재료로서 석유화학 산업의 수급상황과 연계되어 가격이 급격히 변동하는 주요 기초유분 중 하나이다. 1,3-부타디엔을 제조하는 방법으로는 납사 크래킹, 노르말 부텐의 직접 탈수소화 반응, 노르말 부텐의 산화적 탈수소화 반응 등이 있다.
- [6] 노르말 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 금속산화물 촉매의 존재 하에 부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하는 반응으로, 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 매우 유리한 이점이 있다. 또한, 노르말 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 직접 탈수소화 반응과 달리 발열 반응이므로, 낮은 온도에서 반응공정이 운전되어 에너지가 절감되면서도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있고, 산화제를 첨가함으로써 촉매를 피독시켜 촉매수명을 단축시키는 탄소 침적물의 생성이 적고, 이의 제거가 용이하여 상용화 공정으로 매우 적합한 이점이 있다.
- [7] 통상 산화적 탈수소화 반응용 금속 산화물 촉매는 고정층 반응기에 대한 충전 용이성, 촉매의 내구성 등을 향상시키고자 기계적 강도가 증가된 펠렛 형태로 압출 성형된 후 반응기에 충전되는데, 이때 촉매 분말의 약한 응집력을 개선하기 위해 과량의 유무기 바인더가 혼합된다. 이 경우 바인더에 의한 부반응으로 부타디엔의 수율, 선택도 등이 저하되는 문제점이 있었으며, 촉매 충전 시 활성물질이 소실되는 문제점이 여전히 남아있어 이러한 문제점들을 해소하기 위한 방안이 모색되고 있다.

- [8]
 [9] [선행기술문헌]
 [10] [특허문헌]
 [11] 한국 등록특허 제10-0847206호
 [12] 한국 등록특허 제10-1340620호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해소하고자 안출된 것으로, 산화적 탈수소화 반응에 활성인 금속 산화물을 다공성 지지체에 특정 함량범위 내로 소정 방법으로 코팅하여 촉매의 내구성, 충전 용이성 등을 개선하고, 궁극적으로는 부타디엔 제조 시 전환율, 선택도, 수율 등을 향상시킬 수 있는 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 또한 본 발명은 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하고, 본 발명에 따른 촉매를 이용한 산화적 탈수소화 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [15] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

- [16] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화적 탈수소화 반응 활성성분인 AB_2O_4 가 다공성 지지체에 코팅된 촉매로 하기 수학식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 제공한다.
- [17] [수학식 1]
- [18] $X \text{ wt\%} + Y \text{ wt\%} = 100 \text{ wt\%}$
- [19] (상기 수학식 1에서 X는 AB_2O_4 의 함량값으로 5 이상 내지 30 미만이고, A는 구리(Cu), 라듐(Ra), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 베릴륨(Be), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, B는 철(Fe)이며, Y는 다공성 지지체의 함량값으로 70 초과 내지 95 이하이다.)
- [20] 또한, 본 발명은 산화적 탈수소화 반응 활성성분인 AB_2O_4 분말을 제조하는 단계; 상기 AB_2O_4 분말을 증류수에 분산시켜 촉매 슬러리를 제조하는 단계; 상기 촉매 슬러리를 다공성 지지체에 코팅하는 단계; 및 상기 코팅 후 건조시켜 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 수득하는 단계;를 포함하고, 제조된 촉매가 상기 수학식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [21] 또한, 본 발명은 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매가 충전된 반응기에 노르말 부텐을 함유하는 C4 혼합물 및 산소를 포함하는 반응물을 통과시키면서 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 부타디엔의

제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따르면 반응기에 촉매를 충전하는 것이 용이하면서도, 충전 시 활성성분의 소실을 최소화하고, 촉매의 내구성을 향상시킬 수 있으면서도, 궁극적으로는 부타디엔 제조 시 사용하여 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도나 수율 등이 크게 개선되는 효과를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 표면 및 단면을 보여주는 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 이하 본 기재의 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [25] 본 발명에 따른 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 산화적 탈수소화 반응 활성성분인 AB_2O_4 가 다공성 지지체에 코팅된 촉매로 하기 수학적 1을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [26] [수학적 1]
- [27] $X \text{ wt\%} + Y \text{ wt\%} = 100 \text{ wt\%}$
- [28] (상기 수학적 1에서 X는 AB_2O_4 의 함량값으로 5 이상 내지 30 미만이고, A는 2가 양이온 금속이며, 구체적인 일례로 구리(Cu), 라듐(Ra), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 베릴륨(Be), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, B는 철(Fe)이며, Y는 다공성 지지체의 함량값으로 70 초과 내지 95 이하이다.)
- [29] 상기 수학적 1에서 X는 일례로 5 이상 내지 30 미만, 또는 5 내지 28일 수 있고, 더욱 바람직하게는 7 내지 27, 7 내지 20, 7 내지 18 또는 7 내지 14일 수 있으며, 이 범위 내에서 반응효율이 우수하여 수율, 선택도, 전환율 등이 향상되는 이점이 있다.
- [30] 상기 수학적 1에서 Y는 일례로 70 초과 내지 95 이하, 또는 72 내지 95일 수 있고, 더욱 바람직하게는 73 내지 93, 80 내지 93, 82 내지 93 또는 86 내지 93일 수 있으며, 이 범위 내에서 촉매의 사용량이 적절하여 반응효율이 우수하면서도 반응열의 제어가 용이하고, 궁극적으로는 부타디엔의 수율, 선택도 등이 향상되는 효과가 있다.
- [31] 상기 AB_2O_4 는 산화적 탈수소화 반응에 활성을 나타내는 금속 산화물로서, 일례로 A가 Zn이고, B가 Fe인 아연 페라이트($ZnFe_2O_4$)일 수 있으며, 이는 노르말 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 뛰어난 활성을 나타내면서도 부반응을 억제하여 1,3-부타디엔의 선택도가 높은 이점이 있다.
- [32] 상기 AB_2O_4 는 평균입경이 일례로 $250\mu\text{m}$ 이하, 0.1 내지 $250\mu\text{m}$, 0.1 내지 $75\mu\text{m}$, $45\mu\text{m}$ 이하, 45 내지 $250\mu\text{m}$, 또는 100 내지 $250\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $70\mu\text{m}$

- 이하, $50\mu\text{m}$ 이하 또는 $45\mu\text{m}$ 이하일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매의 활성이 우수하여 반응 효율이 향상되는 효과가 있다.
- [33] 상기 다공성 지지체는 평균입경이 일례로 3mm 이상, 3 내지 9mm 또는 4 내지 6mm일 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 5mm 또는 6 내지 9mm일 수 있고, 이 범위 내에서 반응효율이 우수하여 전환율, 선택도 등이 향상되는 효과가 있다.
- [34] 상기 다공성 지지체는 평균기공크기가 일례로 50 내지 $200\mu\text{m}$ 또는 100 내지 $150\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 이 범위 내에서 AB_2O_4 분말의 코팅이 용이하며 분말이 탈착되지 않는 효과가 있다.
- [35] 본 기재에서 평균입경 및 평균기공크기는 일례로 주사전자현미경(scanning electron microscope)으로 측정될 수 있다.
- [36] 상기 다공성 지지체의 패킹밀도(packing density)는 일례로 0.4 내지 3 g/cm^3 또는 0.4 초과 내지 3 미만 g/cm^3 , 바람직하게는 0.7 내지 2.0 g/cm^3 , 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.5 g/cm^3 일 수 있으며, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응 효율이 우수하면서도 반응열의 제어가 용이하고, 궁극적으로는 부타디엔의 수율, 선택도 등이 향상되는 효과가 있다.
- [37] 본 기재에서 패킹밀도는 튜브형 메스실린더에 100cc를 충전할 수 있는 질량을 그 부피값 100cc으로 나누어 계산한 값이다.
- [38]
- [39] 상기 다공성 지지체의 형상은 바람직하게는 구형, 펠렛 또는 중공형일 수 있고, 이 경우 반응효율이 우수하여 수율, 선택도, 전환율 등이 향상되는 효과를 제공한다.
- [40] 상기 다공성 지지체는 일례로 알루미늄, 실리카, 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 또는 실리카를 포함하는 것이고, 이 경우 반응기에의 충진을 위한 기계적 강도가 만족되며 부반응이 적은 효과가 있다.
- [41] 일례로 상기 촉매는 산화적 탈수소화 반응 활성인 AB_2O_4 분말의 응집력 등을 향상시키기 위한 목적으로 유무기 바인더를 더 포함할 수 있으며, 이 경우 바인더의 함량은 AB_2O_4 100 중량부 기준 30 중량부 이하, 0.1 내지 20 중량부 또는 0.1 내지 10 중량부일 수 있으며, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응의 효율을 크게 저하시키지 않으면서도 촉매의 내마모성이 향상되는 효과를 제공할 수 있다.
- [42] 상기 바인더는 일례로 알루미늄-실리케이트, 메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 또는 이들 모두를 포함할 수 있으며, 이를 적정량 포함하는 경우 산화적 탈수소화 반응의 효율을 크게 저하시키지 않으면서도 촉매의 내마모성이 향상되는 효과가 있다.
- [43] 다른 일례로 상기 촉매는 바인더-프리(free)일 수 있으며, 이 경우 바인더에 의한 부반응을 야기하지 않아 노르말 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도 등이 크게 개선되는 효과를 제공하고, 일부 성분의 투입을 생략함에 따라 촉매 제조

공정의 단축이나 비용을 절감하는 효과가 있다.

[44] 본 기재에서 바인더-프리(free)는 촉매 제조 시 유기 바인더나 무기 바인더를 생략하는 것 및/또는 이로부터 제조된 것을 의미한다.

[45]

[46] 본 기재의 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법은 일례로 산화적 탈수소화 반응 활성성분인 AB_2O_4 분말을 제조하는 단계; 상기 AB_2O_4 분말을 증류수에 분산시켜 촉매 슬러리를 제조하는 단계; 상기 촉매 슬러리를 다공성 지지체에 코팅하는 단계; 및 상기 코팅 후 건조시켜 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 단계를 포함하여 제조된 촉매는 상기 수학식 1을 만족하는 것을 특징으로 할 수 있다. 이하, 상기 촉매 제조방법을 각 단계별로 구체적으로 상술하기로 한다.

[47]

[48] 본 기재에서 산화적 탈수소화 반응 활성성분인 AB_2O_4 분말을 제조하는 단계는 일례로 공침조를 준비하는 단계; A 금속 전구체 및 B 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 수용액을 준비하는 단계; 상기 금속 전구체 수용액을, pH를 7 내지 10으로 유지시키기 위한 암모니아수 또는 수산화나트륨 수용액 등과 같은 염기성 수용액과 상기 공침조에 적가하여 A 금속과 B 금속을 공침시키는 단계; 및 상기 공침이 완료된 후 공침 용액을 건조하고 소성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[49] 상기 염기성 수용액은 일례로 암모니아수, 수산화나트륨 수용액 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 암모니아수이다.

[50] 상기 A 금속 전구체 및 B 금속 전구체는 당업에서 통상적으로 사용되는 금속 전구체이면 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 A 또는 B 금속의 질산염, 황산염, 염화물, 카보네이트염, 아세트산염 중에서 선택될 수 있고, 이들의 수화물 형태도 가능할 수 있다.

[51] 상기 A 금속 전구체는 일례로 산화적 탈수소화 반응에 높은 활성을 나타내는 아연 전구체일 수 있고, 더욱 구체적으로는 질산 아연, 염화 아연, 황산 아연 등으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 B 금속 전구체는 일례로 철 전구체일 수 있고, 더욱 구체적으로는 질산 철, 염화 철 등으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.

[52] 상기 염기성 수용액을 A 금속 전구체 및 B 금속 전구체와 적가하여 공침시킬 시에는 산화적 탈수소화 반응에 비활성인 결정구조의 형성을 최소화하고 안정적으로 공침이 이루어질 수 있도록 pH를 7 내지 10, 7 내지 9 또는 7.5 내지 8.5로 유지시키는 것이 바람직할 수 있다.

[53] 또한, 상기 A 금속 전구체와 B 금속 전구체는 일례로 A 금속과 B 금속의 몰비가 일례로 1:1.5 내지 1:3이 되도록 조절하는 것이 바람직할 수 있고, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응 활성이 우수한 AB_2O_4 촉매가 제조될 수 있다.

[54] 상기 금속 전구체 수용액을 적가할 시에는 A 금속과 B 금속의 충분한 공침을

위해 공침조를 교반하면서 일정한 속도로 적가하는 것이 바람직할 수 있다. 또한 상기 A 금속 전구체와 B 금속 전구체를 모두 적가한 이후에 공침이 충분히 이루어질 수 있도록 교반; 숙성; 또는 교반 및 숙성; 시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [55] 상기 A 금속과 B 금속의 공침이 완료된 이후에는 공침 용액을 여과하여 고체 성분을 분리한 뒤 이를 건조 및 소성하여 분말상의 AB_2O_4 를 수득할 수 있고, 이 경우 불순물이 제거되어 고순도의 AB_2O_4 분말을 수득할 수 있고, 촉매 활성이 향상되는 효과가 있다.
- [56] 상기 건조 및 소성은 당업에서 통상적으로 실시되는 범위 내이면 특별히 제한되지 않고, 일례로 건조는 60 내지 200°C에서 10 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 소성은 350 내지 800°C 또는 400 내지 700°C의 온도에서 1 내지 40시간 또는 3 내지 18시간 동안 수행될 수 있다.
- [57] 상기 제조단계를 통해 수득된 AB_2O_4 분말을 사용하여 촉매 슬러리를 제조하는 단계 이전에, 상기 AB_2O_4 분말을 분쇄하고, 일례로 250 μm 이하, 0.1 내지 250 μm , 0.1 내지 75 μm , 45 μm 이하, 45 내지 250 μm , 또는 100 내지 250 μm , 바람직하게는 70 μm 이하, 50 μm 이하 또는 45 μm 이하의 입자크기를 갖도록 분급하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 AB_2O_4 분말의 평균입경이 상기 범위 내인 경우 촉매 활성이 우수하여 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도 등이 향상되는 효과가 있다.
- [58] 상기 분쇄 및 분급은 기계적인 힘을 가하여 분말을 보다 작게 만든 뒤, 목적하는 평균입경을 갖는 AB_2O_4 분말을 수득하는 공정으로 통상의 분쇄 및 분급 방법이나 장치를 사용할 수 있고 특별히 제한되지 않는다.
- [59] 상기와 AB_2O_4 분말을 제조한 뒤에는, 이를 증류수에 분산시켜 일례로 농도 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 35 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 30 중량%의 촉매 슬러리로 제조한다. 이때 촉매 슬러리의 농도가 상기 범위 내인 경우에는 후술하는 코팅 공정이 용이하면서도 활성이 우수한 촉매를 제공하는 효과가 있다.
- [60] 상기 촉매 슬러리 제조 시에는 필요에 따라 선택적으로 알루미늄-실리케이트, 메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스로부터 선택된 1종 이상의 바인더를 더 포함할 수 있으며, 상기 바인더는 AB_2O_4 100 중량부 기준 30 중량부 이하 또는 0.1 내지 20 중량부로 첨가될 수 있다.
- [61] 보다 바람직하게 상기 촉매 제조방법은 바인더를 포함하지 않는 바인더-프리(free)일 수 있으며, 이 경우 부타디엔 제조 시 바인더에 의한 부반응이 발생되지 않아 부타디엔의 선택도, 수율 등이 향상되는 효과가 있다.
- [62] 상기 촉매 슬러리를 다공성 지지체에 코팅하는 방법은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 사용되는, 촉매 슬러리를 다공성 지지체에 코팅하는 방법인 경우 특별히 제한되지 않고, 일례로 딥코팅, 위시코팅, 스프레이코팅, 함침 등으로 수행될 수 있다.
- [63] 구체적인 예로, 상기와 같이 촉매 슬러리를 제조한 뒤에, 코팅용 압출기,

담지조(impregnator), 회전형 챔버 또는 믹서기 등에 다공성 지지체를 투입하고 이를 작동시키면서 상기 촉매 슬러리를 투입하여 코팅하는 단계를 포함한다. 이러한 방식으로 촉매 슬러리를 다공성 지지체에 코팅하는 경우에는 촉매의 낭비를 최소화 할 수 있으면서도 고르고 균일한 코팅이 유리한 이점이 있으며, 산화적 탈수소화 반응을 위한 반응기에 촉매를 충전할 시 활성성분이 소실되는 문제를 최소화할 수 있다.

- [64] 상기 코팅 시 촉매 슬러리의 투입방법은 특별히 제한되지 않으나, 일괄 투입, 다단 투입, 연속 투입, 분사 투입, 분무 투입 등일 수 있고, 촉매의 낭비를 최소화하고 균일한 코팅을 위해서는 다단 투입, 연속 투입, 분사 투입, 분무 투입 등의 방식이 유리하다.
- [65] 또한, 상기 코팅은 일례로 15 내지 90°C 또는 50 내지 80°C인 범위 내에서 실시할 수 있다.
- [66]
- [67] 본 기재의 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 노르말 부텐으로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 반응에 사용될 수 있으며, 이하 본 기재의 산화적 탈수소화 방법을 구체적으로 설명하기로 한다.
- [68] 본 기재의 산화적 탈수소화 방법은 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매가 충전된 반응기에 노르말 부텐을 함유하는 C4 혼합물 및 산소를 포함하는 반응물을 통과시키면서 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [69] 구체적인 일례로 본 기재의 산화적 탈수소화 방법은 i) 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 반응기에 충전시키는 단계; 및 ii) 노르말 부텐을 함유하는 C4 혼합물 및 산소를 포함하는 반응물을 상기 촉매가 충전된 반응기의 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [70] 본 기재의 산화적 탈수소화 방법은 일례로 부타디엔의 제조방법일 수 있다.
- [71] 일례로 상기 촉매는 반응기에 고정상으로 충전될 수 있다. 또한 상기 반응기는 특별히 제한되지 않고, 바람직한 일례로 금속관형 반응기, 다관식 반응기, 플레이트식 반응기 등을 사용할 수 있다.
- [72] 상기 촉매는 일례로 반응기 내부 부피의 10 내지 90 부피%로 충전 될 수 있다.
- [73] 상기 C4 혼합물은 일례로 2-부텐(trans-2-Butene, cis-2-Butene), 1-부텐(1-Butene) 중에서 선택된 1종 이상의 노르말 부텐을 포함하며, 선택적으로 노르말 부탄이나 C4 라피네이트-3을 더 포함할 수 있다.
- [74] 상기 반응물은 일례로 공기, 질소, 스팀 및 이산화탄소 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있으며, 바람직하게는 질소 및 스팀을 더 포함하는 것이다.
- [75] 구체적인 일례로 상기 반응물은 C4 혼합물, 산소, 스팀 및 질소를 1:0.1~1.5:1~15:0.5~10, 1:0.5~1.2:5~12:0.5~5, 1:1.0~1.2:5~12:0.5~5, 또는 1:1.2~1.5:5~12:0.5~5의 몰비로 포함할 수 있다. 또한, 본 기재에 따른 부타디엔 제조방법은 C4 혼합물 1몰 대비 1 내지 10 또는 5 내지 10몰로 소량의 스팀을

사용함에도 반응효율이 우수하고, 폐수발생이 적은 이점이 있으며, 궁극적으로는 폐수처리 비용은 물론 공정에 소모되는 에너지를 절감하는 효과를 제공한다.

[76] 상기 산화적 탈수소화 반응은 일례로 250 내지 500°C, 300 내지 450°C, 320 내지 400°C 또는 330 내지 380°C의 반응온도에서 수행할 수 있으며, 이 범위 내에서 에너지 비용을 크게 증가시키지 않으면서 반응효율이 우수하여 부타디엔을 생산성 높게 제공할 수 있다.

[77] 상기 산화적 탈수소화 반응은 일례로 노르말-부텐을 기준으로 50 내지 2000h⁻¹, 50 내지 1500 h⁻¹ 또는 50 내지 1000 h⁻¹의 공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)로 수행할 수 있으며, 이 범위 내에서 반응효율이 우수하여 전환율, 선택도, 수율 등이 우수한 효과가 있다.

[78]

[79] 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.

[80]

[81] [실시예 1 내지 5]

[82] 1. ZnFe₂O₄ 분말 제조

[83] 증류수 2L, 염화아연(ZnCl₂) 288.456g 및 염화철(FeCl₃) 1132.219g을 포함하는 금속 전구체 수용액을 준비하였다. 증류수 2L가 준비된 공침조에 준비된 금속 전구체 용액을 적가하면서 pH를 8이 되도록 농도 9wt% 암모니아수를 첨가하였다. 균일한 조성의 시료를 얻기 위해 교반기를 사용하여 1시간 동안 교반하며 금속 전구체 용액을 모두 적가한 뒤, 1시간 동안 숙성시킨 다음 침전물이 형성된 용액을 여과하여 침전물을 분리하였다. 분리된 침전물을 16시간 동안 건조시킨 뒤, 650°C에서 소성하여 ZnFe₂O₄ 분말을 수득하고, 수득된 분말을 분쇄하였다.

[84]

[85] 2. 코팅 촉매 제조

[86] 하기 표 1에 기재된 비율을 갖도록 계량된 ZnFe₂O₄ 분말을 증류수에 분산시켜 농도가 약 10 내지 30wt%인 촉매 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 촉매 슬러리를 평균입경 5mm이고, 패킹밀도 1.1 g/cm³인 알루미늄나 볼에 코팅시켰다. 코팅은 실린더나 챔버 내의 온도가 50 내지 80°C인 범위 내에서 실시하였다. 코팅이 완료된 후, 증류수가 증발될 수 있도록 90 내지 120°C의 오븐에서 건조시켜 코팅 촉매를 제조하였다. 제조된 코팅 촉매의 표면과 단면을 보여주는 사진을 하기 도 1에 도시하였다. 하기 도 1을 살펴보면, 본 기재에 따른 코팅 촉매는 다공성 지지체의 표면뿐만 아니라 내부 기공에도 고르게 활성성분(ZnFe₂O₄)이 코팅되는 특징이 있음을 확인할 수 있다.

[87]

[88] 3. 산화적 탈수소화 반응

[89] 상기와 같이 제조된 코팅 촉매를 사용하여 부텐의 산화적 탈수소화 반응을 수행하였으며, 구체적인 반응조건은 다음과 같다. 반응물의 비율 및 기체공간속도(GHSV)는 C4 혼합물 내 노르말 부텐을 기준으로 한다.

[90] 반응물로 트랜스-2-부텐과 시스-2-부텐을 포함하는 C4 혼합물과 산소, 스팀 및 질소를 1:1:5:4의 몰비로 혼합하여 사용하였으며, C4 혼합물과 산소, 질소의 양은 질량유속조절기를 사용하여 제어하였고, 스팀의 주입 속도는 액체 펌프를 사용하여 조절되었다. 또한, 상기에서 제조된 코팅 촉매는 관형 반응기에 고정상으로 충전되었다. 반응물의 주입 속도는 C4 혼합물 내의 노르말 부텐을 기준으로 공간속도(GHSV)가 120h^{-1} 이 되도록 촉매 양을 설정하였으며, 반응온도는 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 설정하여 반응시켰다.

[91]

[92] [비교예 1]

[93] 상기 실시예와 동일한 방법으로 평균입경 1mm 크기의 ZnFe_2O_4 분말을 제조한 뒤, 코팅 공정을 거치지 않고, 고정층 반응기에 ZnFe_2O_4 분말 4wt%와 알루미나 불 96wt%를 혼합하여 희석 충전하는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 산화적 탈수소화 반응을 수행하였다.

[94]

[95] [비교예 2]

[96] 상기 실시예에서 알루미나 불에 코팅되는 ZnFe_2O_4 의 함량이 3wt%가 되도록 조절하는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 코팅 촉매를 제조하고, 산화적 탈수소화 반응을 수행하였다.

[97]

[98] [비교예 3]

[99] 상기 실시예에서 알루미나 불에 코팅되는 ZnFe_2O_4 의 함량이 30wt%가 되도록 조절하는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 코팅 촉매를 제조하였다. 이 경우 코팅이 완료된 후 ZnFe_2O_4 분말이 알루미나 불로부터 떨어져 나와 코팅이 유지되지 못하여 산화적 탈수소화 반응에 적용하는 것이 불가능하였다.

[100]

[101] [참조예 1]

[102] 상기 실시예에서 촉매 슬러리 제조 시 바인더로서 알루미늄실리케이트를 ZnFe_2O_4 분말 100 중량부 기준 5.26 중량부로 더 첨가하고, 알루미나 불에 코팅되는 ZnFe_2O_4 분말의 함량이 14wt%가 되도록 조절한 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 코팅 촉매를 제조하였다.

[103]

[104] [실험예]

[105] 상기 실시예, 비교예 및 참조예에 따른 촉매를 이용한 산화적 탈수소화 반응으로 생성된 물질을 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 수율 및 선택도는 하기 수학식 2, 3 및 4에 따라 각각 산출되었으며, 생성물의 분석 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[106]

[107] [수학식 2]

[108] 전환율(%) = [(반응한 부텐의 몰수)/(공급된 부텐의 몰수)]*100

[109]

[110] [수학식 3]

[111] 선택도(%) = [(생성된 1,3-부타디엔 또는 CO_x의 몰수)/(반응한 부텐의 몰수)]*100

[112]

[113] [수학식 4]

[114] 수율(%) = [(생성된 1,3-부타디엔의 몰수)/(공급된 부텐의 몰수)]*100

[115]

[116] [표1]

반응조건	GHSV / 부텐:산소:스팀:질소 몰비 = 120 / 1:1:5:4							
구분	실시예					비교예		참조예
	1	2	3	4	5	1	2	3
X($ZnFe_2O_4$ 함량, wt%)	7	9	14	18	27	4*	3	14
반응온도(°C)	385	355	345	335	325	350	385	400
부텐 전환율(%)	93.9	88.4	88.3	86.4	82.7	87.6	30.4	74
1,3-부타디엔 선택도(%)	89.7	88.6	88.5	88.5	86.6	88.4	93.2	84.9
1,3-부타디엔 수율(%)	84.2	78.3	78.1	76.5	71.6	77.4	28.4	63
CO_x 선택도(%)	9.5	10.0	10.1	10.0	12.0	9.5	5.0	13.8

[117] (상기 표에서 X는 $ZnFe_2O_4$ 와 다공성 지지체의 총합 100 중량% 기준이고, *는 $ZnFe_2O_4$ 분말을 알루미늄에 코팅하지 않고, $ZnFe_2O_4$ 분말 4wt%를 알루미늄 불 96wt%와 희석 충전한 것을 의미한다.)상기 표 1에서 보는 바와 같이, 수확식 1을 만족하도록 제조된 코팅 촉매를 사용하여 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 경우(실시예 1 내지 5), 다공성 지지체에 활성물질을 코팅하지 않고 혼합하여 희석 충전한 비교예 1 대비 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도 및 수율, 산소의 전환율 등이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[118] 또한, 하기 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 코팅 촉매는 활성성분의 함량이 7 내지 27wt%인 범위 내에서는 넓은 온도 범위에서 촉매의 활성이 높게 유지되어 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔의 선택도, 수율 등이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[119] 반면에, 다공성 지지체에 코팅된 활성성분 함량이 3wt%로 코팅비율이 낮은 경우에는 반응조건이 동일한 실시예 1 대비 촉매 활성이 상당히 떨어지는 것을 확인할 수 있으며, 활성성분의 함량이 30wt%로 코팅비율이 본 발명의 범위를 초과하는 경우에는 코팅이 유지되지 않아 산화적 탈수소화 반응에 적용하는 것이 불가하였다.

[120] 또한, 바인더를 포함하여 제조된 참조예 1의 코팅 촉매는 부반응 물질인 CO_x 선택도가 높은 것으로 확인되었다.

[121]

[122] 추가 실시예 1

[123] 상기 실시예 3에서 패킹밀도 3 g/cm³인 지지체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 코팅 촉매를 제조하고, 산화적 탈수소화 반응을 수행하였다.

[124]

[125] 추가 실시예 2

[126] 상기 실시예 3에서 패킹밀도 0.4 g/cm³인 지지체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 코팅 촉매를 제조하고, 산화적 탈수소화 반응을 수행하였다.

[127]

[128] [표2]

반응조건	GHSV / 부텐:산소:스팀:질소 몰비 = 120 / 1 : 1 : 5 : 1	
구분	추가 실시예	
	1	2
부텐 전환율(%)	49.0	80.8
1,3-부타디엔 선택도(%)	94.6	86.7
1,3-부타디엔 수율(%)	46.3	70.0
CO _x 선택도(%)	4.1	12.0

[129] 추가 실시예 3

[130] 상기 실시예 3에서 패킹밀도 0.8 g/cm³인 지지체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 코팅 촉매를 제조하고, 산화적 탈수소화 반응을 수행하였다.

[131]

[132] 추가 실시예 4

[133] 상기 실시예 3에서 패킹밀도 1.5 g/cm³인 지지체를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 코팅 촉매를 제조하고, 산화적 탈수소화 반응을 수행하였다.

[134]

[135] [표3]

반응조건	GHSV / 부텐:산소:스팀:질소 몰비 = 120 / 1 : 1 : 5 : 1	
구분	추가 실시예	
	3	4
부텐 전환율(%)	86.5	86.7
1,3-부타디엔 선택도(%)	88.6	87.5
1,3-부타디엔 수율(%)	76.6	75.9
CO _x 선택도(%)	10.0	11.2

[136] 상기 표 2 및 3에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 지지체의 패킹밀도에 따라 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도 및 수율 등이 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 보다 자세히 살펴보면, 추가 실시예 1, 2와 같이 지지체의 패킹밀도가 너무 작거나 큰 경우 부텐의 전환율 또는 수율이 떨어지고, 추가 실시예 3, 4와 같이 패킹밀도가 0.8 내지 1.5 g/cm³ 범위에 오는 경우 부텐의 전환율, 부타디엔의 선택도 및 수율 등이 모두 우수한 범위에 들어오는 것을 확인할 수 있었다.

[137]

청구범위

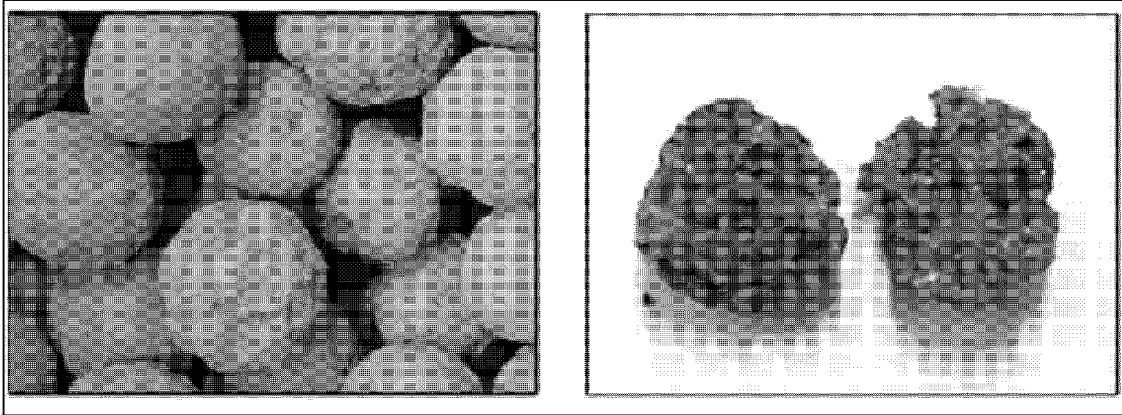
- [청구항 1] 산화적 탈수소화 반응 활성성분인 AB_2O_4 가 다공성 지지체에 코팅된 촉매로 하기 수학식 1
[수학식 1]
 $X \text{ wt\%} + Y \text{ wt\%} = 100 \text{ wt\%}$
(상기 수학식 1에서 X는 AB_2O_4 의 함량값으로 5 이상 내지 30 미만이고, A는 구리(Cu), 라듐(Ra), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 베릴륨(Be), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, B는 철(Fe)이며, Y는 다공성 지지체의 함량값으로 70 초과 내지 95 이하이다.)을 만족하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 AB_2O_4 는 A가 아연(Zn)이고, B가 철(Fe)인 아연 페라이트 촉매인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 AB_2O_4 는 평균입경이 $250\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 평균입경이 3 mm 이상이고, 구형, 펠렛 또는 중공형인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 알루미늄, 실리카 및 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 평균기공크기가 50 내지 $200\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 패킹밀도(packing density)가 0.4 내지 3 kg/m^3 인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 촉매는 바인더로 알루미늄-실리케이트, 메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는

- 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서, 상기 촉매는 바인더-프리(free)인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 10] 산화적 탈수소화 반응 활성성분인 AB_2O_4 분말을 제조하는 단계; 상기 AB_2O_4 분말을 증류수에 분산시켜 촉매 슬러리를 제조하는 단계; 상기 촉매 슬러리를 다공성 지지체에 코팅하는 단계; 및 상기 코팅 후 건조시켜 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 획득하는 단계;를 포함하고, 제조된 촉매는 하기 수학적 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
[수학적 1]
 $X \text{ wt\%} + Y \text{ wt\%} = 100 \text{ wt\%}$
(상기 수학적 1에서 X는 AB_2O_4 의 함량값으로 5 이상 내지 30 미만이고, A는 구리(Cu), 라듐(Ra), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 베릴륨(Be), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, B는 철(Fe)이며, Y는 다공성 지지체의 함량값으로 70 초과 내지 95 이하이다.)
- [청구항 11] 제 10항에 있어서, 상기 AB_2O_4 분말은, A 금속 전구체 및 B 금속 전구체를 포함하는 금속 전구체 수용액을 준비하는 단계; 상기 금속 전구체 수용액을, pH를 7 내지 10으로 유지시키기 위한 염기성 수용액과 공침조에 적가하여 A 금속과 B 금속을 공침시키는 단계; 및 상기 공침이 완료된 후 공침 용액을 건조하고 소성하는 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서, 상기 염기성 수용액은 암모니아수 또는 수산화나트륨 수용액 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 13] 제 10항에 있어서, 상기 AB_2O_4 분말을 제조하는 단계와 상기 촉매 슬러리를 제조하는 단계의 사이에 상기 AB_2O_4 분말을 분쇄하고, $250 \mu\text{m}$ 이하의 입자크기를 갖도록 분급하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 14] 제 10항에 있어서, 상기 촉매는 바인더-프리(free)인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 조성물의 제조방법.
- [청구항 15] 제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 산화적 탈수소화 반응용 촉매가

충진된 반응기에 노르말 부텐을 함유하는 C4 혼합물 및 산소를 포함하는 반응물을 통과시키면서 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 방법.

[청구항 16] 제 15항에 있어서,
상기 반응물은 C4 혼합물, 산소, 스팀 및 질소를 1:0.01~1.5:1~15:0.5~10의 몰비로 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 방법.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/70(2006.01)i, B01J 23/78(2006.01)i, B01J 23/80(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, C07C 5/48(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/70; B01J 27/224; B01J 21/06; B01J 23/80; B01J 23/78; B01J 21/02; B01J 35/04; B01J 23/889; B01J 27/053; B01J 23/34; B01J 37/03; C07C 5/48; B01J 37/08; B01J 35/02; B01J 37/02; B01J 37/00

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: ferrite, coating, carrier, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3998760 A (CHRISTMANN, Harold F. et al.) 21 December 1976	1,2,5-7,9
Y	See abstract; column 3, lines 59-65; column 6, lines 9-15.	3,4,8,10-16
Y	KR 10-2012-0009687 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 02 February 2012 See abstract; paragraphs [0022]-[0026], [0029], [0065], [0066]; manufacturing example 2; claim 1.	3,4,10-16
Y	KR 10-2014-0082869 A (SK INNOVATION CO., LTD. et al.) 03 July 2014 See abstract; claim 9.	8
A	KR 10-1071230 B1 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 10 October 2011 See the entire document.	1-16
A	KR 10-2012-0073998 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 05 July 2012 See the entire document.	1-16
PX	KR 10-2017-0138124 A (LG CHEM, LTD.) 15 December 2017 See abstract; claims 1-7.	1,2,4,5



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

19 JULY 2018 (19.07.2018)

Date of mailing of the international search report

19 JULY 2018 (19.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
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/KR2018/004269

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 3998760 A	21/12/1976	DE 2539255 A1	11/03/1976
		FR 2283877 A1	02/04/1976
		GB 1521739 A	16/08/1978
		JP 51-125001 A	01/11/1976
KR 10-2012-0009687 A	02/02/2012	CN 103025425 A	03/04/2013
		CN 103025425 B	20/01/2016
		EP 2595749 A2	29/05/2013
		EP 2595749 A4	12/04/2017
		JP 2013-536066 A	19/09/2013
		JP 5837062 B2	24/12/2015
		KR 10-1713328 B1	08/03/2017
		US 2013-0158325 A1	20/06/2013
		US 9550174 B2	24/01/2017
		WO 2012-011659 A2	26/01/2012
KR 10-2014-0082869 A	03/07/2014	WO 2014-098448 A1	26/06/2014
KR 10-1071230 B1	10/10/2011	KR 10-2011-0036290 A	07/04/2011
KR 10-2012-0073998 A	05/07/2012	KR 10-1270678 B1	03/06/2013
KR 10-2017-0138124 A	15/12/2017	CN 108136369 A	08/06/2018
		WO 2017-213360 A1	14/12/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/70(2006.01)i, B01J 23/78(2006.01)i, B01J 23/80(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, C07C 5/48(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/70; B01J 27/224; B01J 21/06; B01J 23/80; B01J 23/78; B01J 21/02; B01J 35/04; B01J 23/889; B01J 27/053; B01J 23/34; B01J 37/03; C07C 5/48; B01J 37/08; B01J 35/02; B01J 37/02; B01J 37/00

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: 페라이트, 코팅, 담지체, 촉매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	US 3998760 A (CHRISTMANN, HAROLD F. 등) 1976.12.21 요약; 컬럼 3, 라인 59-65; 컬럼 6, 라인 9-15 참조.	1, 2, 5-7, 9 3, 4, 8, 10-16
Y	KR 10-2012-0009687 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2012.02.02 요약; 단락 [0022]-[0026], [0029], [0065], [0066]; 제조예 2; 청구항 제1항 참조.	3, 4, 10-16
Y	KR 10-2014-0082869 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2014.07.03 요약; 청구항 제9항 참조.	8
A	KR 10-1071230 B1 (서울대학교산학협력단) 2011.10.10 전체 문헌 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0073998 A (금호석유화학 주식회사) 2012.07.05 전체 문헌 참조.	1-16
PX	KR 10-2017-0138124 A (주식회사 엘지화학) 2017.12.15 요약; 청구항 제1항-제7항 참조.	1, 2, 4, 5

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

국제조사의 실제 완료일

2018년 07월 19일 (19.07.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 07월 19일 (19.07.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 3998760 A	1976/12/21	DE 2539255 A1 FR 2283877 A1 GB 1521739 A JP 51-125001 A	1976/03/11 1976/04/02 1978/08/16 1976/11/01
KR 10-2012-0009687 A	2012/02/02	CN 103025425 A CN 103025425 B EP 2595749 A2 EP 2595749 A4 JP 2013-536066 A JP 5837062 B2 KR 10-1713328 B1 US 2013-0158325 A1 US 9550174 B2 WO 2012-011659 A2	2013/04/03 2016/01/20 2013/05/29 2017/04/12 2013/09/19 2015/12/24 2017/03/08 2013/06/20 2017/01/24 2012/01/26
KR 10-2014-0082869 A	2014/07/03	WO 2014-098448 A1	2014/06/26
KR 10-1071230 B1	2011/10/10	KR 10-2011-0036290 A	2011/04/07
KR 10-2012-0073998 A	2012/07/05	KR 10-1270678 B1	2013/06/03
KR 10-2017-0138124 A	2017/12/15	CN 108136369 A WO 2017-213360 A1	2018/06/08 2017/12/14