

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 7월 4일 (04.07.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/132407 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 23/70 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 27/02 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C08F 8/04* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/016310

(22) 국제출원일: 2018년 12월 20일 (20.12.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0183458 2017년 12월 29일 (29.12.2017) KR

(71) 출원인: 한화케미칼 주식회사 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 전봉식 (JEON, Bong Sik); 34195 대전시 유성구 동서대로 725 1207동 1402호, Daejeon (KR). 명완재 (MYEONG, Wan Jae); 34021 대전시 유성구 배울2로 19 908동 201호, Daejeon (KR). 박우진 (PARK, Woo Jin); 13505 경기도 성남시 분당구 장미로100번길 12 301호,

Gyeonggi-do (KR). 정의근 (JUNG, Eui Geun); 06753 서울시 서초구 양재천로19길 11-11 302호, Seoul (KR).

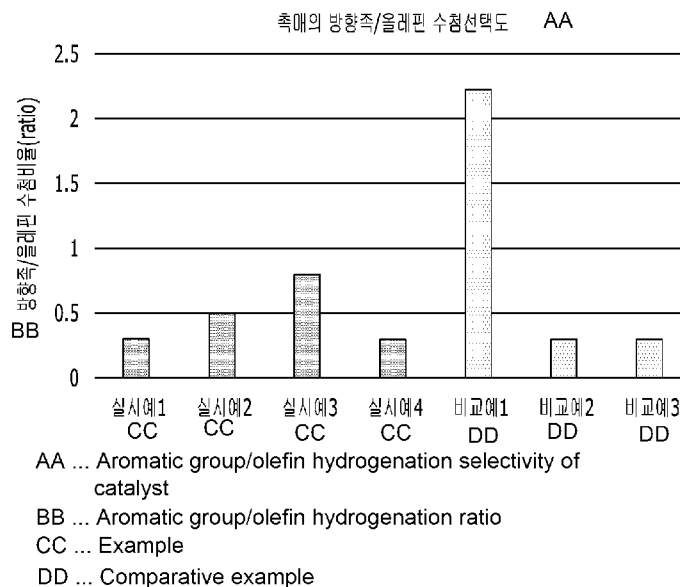
(74) 대리인: 김창덕 (KIM, Chang Deok); 06131 서울시 강남구 테헤란로19길 14 502, Seoul (KR).

(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

(54) Title: HYDROGENATION REACTION CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a hydrogenation reaction catalyst and a preparation method therefor and, more specifically, to: a hydrogenation reaction catalyst comprising sulfur as a cocatalyst, thereby selectively hydrogenating an olefin by changing the relative hydrogenation rate of the olefin and an aromatic group during a hydrogenation reaction of an unsaturated hydrocarbon compound containing an aromatic group; and a preparation method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황을 조촉매로 포함함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소첨가 반응 시 올레핀과 방향족의 상대적 수소화 속도를 변화시켜 올레핀을 선택적으로 수소화하는 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/132407 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황을 조촉매로 포함함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소첨가 반응 시 올레핀과 방향족의 상대적 수소화 속도를 변화시켜 올레핀을 선택적으로 수소화하는 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 저급 올레핀(즉, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 부타디엔) 및 방향족 화합물(즉, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌)은 석유화학 및 화학산업에서 광범위하게 사용되는 기본적인 중간물질이다. 열 크래킹, 또는 스팀 열분해는 전형적으로 스팀의 존재 하에서, 그리고 산소의 부재 하에서, 이들 물질을 형성시키기 위한 공정의 주요 유형이다. 공급원료는 나프타, 케로센 및 가스 오일과 같은 석유 가스 및 증류물을 포함할 수 있다. 이때, 나프타 등을 열분해함으로써, 에틸렌, 프로필렌, 부탄 및 부타디엔을 포함한 C4 유분, 분해 가솔린(벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함), 분해 케로신(C9 이상 유분), 분해 중유(에틸렌 잔유(bottom oil)) 및 수소 가스와 같은 물질을 생성할 수 있고, 유분 등으로부터 중합하여 석유수지를 제조할 수 있다.
- [3] 그러나, 석유수지는 일부에 불포화 결합을 포함하여 품질이 떨어질 수 있다. 이때, 수소를 첨가하는 수소화 공정을 거치면 불포화 결합이 제거되어 색이 밝아지고 석유수지 특유의 냄새가 줄어드는 등 품질을 개선시킬 수 있다. 또한, 불포화 결합이 제거된 석유수지는 무색, 투명하여 water white 수지로 불리며 열 및 자외선 안정성 등이 뛰어난 고급수지로 유통되고 있다.
- [4] C5 유분과 C9 유분 및 디싸이클로펜타디엔(DCPD) 등이 공중합된 석유수지는 방향족 함량에 따라 ethylene-vinyl acetate (EVA), styrene-isoprene-styrene (SIS), styrene-butadiene-styrene (SBS) 등과 같은 styrene 계열 고분자와의 상용성이 조절되는 특징을 갖는다. 따라서, 석유수지의 수소화 반응 시, 방향족 함량을 제어하며 water-white 수지로 만들기 위해서는 수지의 올레핀 부분을 선택적으로 수소화하는 것이 필요시 된다.
- [5] 따라서 불포화된 석유수지 공급 원료를 수소화시키기 위해 다양한 촉매가 연구되어 왔으며, 특히 방향족 불포화 탄화수소에서 올레핀을 선택적으로 수소화하기 위해서는 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 등의 귀금속 촉매를 사용하는 것으로 알려져 있으며, 팔라듐 촉매가 다른 금속 촉매에 비해 활성 및 선택성이 우수하여 선택적 수소화 촉매로 사용되고 있다. 그러나, 팔라듐계 촉매는 수소화를 액체상의 존재하에서 실시하는 경우 팔라듐이 손실되고 Pd 착체

화합물이 형성된다는 문제가 있다. 그 밖에 Ni 계열 촉매를 사용하는 경우 방향족이 함께 수첨되어 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소의 선택적 수소화 반응에 사용하기 어려운 문제가 있다.

- [6] 이와 같은 문제를 해결하기 위해 미국등록특허 제5,223,470호에는 알루미나(Al_2O_3) 담체에 담지된 황을 포함하는 니켈 촉매에 대해 개시되어 있으나, 방향족/올레핀 선택수첨 용도의 촉매가 아니고, 구리를 포함하고 있지 않아 본 발명과 구성요소가 다르다. 미국등록특허 제4,328,090호에는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지된 황을 포함하는 Ni-W 또는 황을 포함하는 Ni-Mo 촉매로서, 석유수지를 수소화하는 촉매에 관한 것이나, 방향족/올레핀 선택수첨 용도의 촉매가 아니며, 본 발명에서는 텅스텐(W) 또는 몰리브덴(Mo)을 포함하지 않으므로 상이하다. 미국등록특허 제3,687,989호에는 Ni_3S_2 , WS_2 및 MoS_2 를 포함하는 촉매로서, fat 또는 fatty acid 수첨 용도에 관한 것으로 올레핀 수첨에 대해서만 제시되어 있을 뿐, 방향족/올레핀 선택수첨 용도가 아니고 본 발명과는 그 구성요소가 상이하다.
- [7] 또한, 수소화 촉매로 활성금속을 실리카, 알루미나 또는 활성 탄소 등에 담지한 형태가 다양하게 연구되어 왔다.
- [8] 한국공개특허 제10-2010-0100834호에는 니켈과 유황을 포함하는 촉매를 선택적 수소화에 사용하는 것을 기재하고 있으나, 담지체의 종류와 분말 형태, 그리고 황이 촉진제로 이용되는 것에 관한 기재가 되어 있지 않다. 일본공개특허 평10-0502865에는 니켈과 황이 실리카 또는 알루미나 담체에 담지된 수소화 촉매에 관해 기재하고 있으나, 황이 촉진제로 포함되는 것과 분말상 형태 및 방향족/올레핀 선택수첨에 관한 기재가 없다.
- [9] 이에 본 발명자들은 연구를 통해 구리 및 황을 조촉매로 포함하는 구성의 니켈 촉매를 개발하여 상기 문헌에서 해결되지 않은 방향족/올레핀의 선택적 수소화 문제를 해결하면서도 간단한 공정을 통해 촉매를 제조할 수 있고, 제조된 촉매를 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소화 반응에 적용할 경우 방향족/올레핀 수첨 선택성이 높은 수소화 방법을 확립하였다. 또한, 이와 같이 개발된 촉매를 사용하여 용이하게 water white 수지를 확보할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 본 발명의 다른 목적은 황을 조촉매로 포함함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소첨가 반응 시 올레핀과 방향족의 상대적 수소화 속도를 변화시켜 올레핀을 선택적으로 수소화하는 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 또 다른 목적은 올레핀을 선택적으로 수첨함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소의 방향족 함량을 조절할 수 있는 수소화 반응용 촉매

및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

- [13] 본 발명의 또 다른 목적은 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소화 반응 시 방향족 함량을 제어하며, water-white 수지를 용이하게 제조할 수 있는 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [15] 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매는 니켈, 조촉매 및 담체를 포함하는 촉매에 있어서, 상기 조촉매는 구리 및 황을 포함하며, 상기 담체는 실리카 및 알루미늄 중에서 선택된 1종 이상이고, 상기 니켈의 평균 결정크기는 1 내지 10 nm이고, 1 내지 20 μ m의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [16] 상기 니켈은 전체 조성물 100 중량부에 대하여 40 내지 80 중량부로 포함하고, 상기 구리는 0.1 내지 5 중량부로 포함할 수 있다. 상기 니켈에 대한 상기 황의 몰비(mole ratio)는 1:0.02 내지 0.2으로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [17] 상기 니켈 무게당 수소 흡착량이 0.01 내지 0.5 (mmol-H₂/g-Ni)인 것을 특징으로 한다.
- [18] 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매의 제조방법은 니켈, 구리 화합물 및 담체 분말을 증류수에 넣고 용해하여 1차 용액을 제조하는 단계; 상기 1차 용액을 침전 용기에 넣고 교반하며 50 내지 120 °C로 승온하는 단계; 상기 승온된 1차 용액에 pH 조절제 및 황을 포함하는 용액을 30분 내지 2시간 동안 주입하여 2차 용액을 제조하여 침전을 통해 Ni이 담지된 침전물을 형성하는 단계; 상기 침전물을 세척 및 여과한 후 100 내지 200 °C에서 5 내지 24시간 가열하여 건조물을 제조하는 단계; 및 상기 건조물을 수소 분위기에서 200 내지 500 °C의 온도로 환원하여 환원물을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [19] 상기 건조물을 수소 분위기에서 환원하기 전에 200 내지 500 °C의 온도로 공기 분위기에서 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [20] 상기 환원물을 0.1 내지 20 % 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하여 분말 촉매를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [21] 상기 침전은 7 내지 9의 pH에서 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [22] 본 발명에 따라 제조된 수소화 반응용 촉매를 사용하여 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소의 올레핀을 선택적으로 수첨하는 것을 특징으로 하는 선택적 수소화 방법이다.
- [23] 상기 선택적 수소화 방법으로 제조되는 수소첨가된 석유수지는 30 이하의 APHA값을 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법은 황을 조촉매로 포함함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소첨가

반응 시 올레핀 대비 방향족 수첨속도를 크게 감소시켜 올레핀을 선택적으로 수소화하는 효과가 있다.

[25] 그리고, 본 발명은 올레핀을 선택적으로 수첨함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 방향족 함량을 조절할 수 있는 효과가 있다.

[26] 또한, 본 발명은 석유수지의 수소화 반응 시 방향족 함량을 제어하여 water-white 수지를 용이하게 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 실시예 및 비교예의 방향족/올레핀 수첨 선택도를 나타낸 그래프이다.

[28] 도 2는 실시예 및 비교예의 수첨 후 APHA 값을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.

[30] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[31]

[32] 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매는 니켈, 조촉매 및 담체를 포함하는 촉매에 있어서, 상기 조촉매는 구리 및 황을 포함하며, 상기 담체는 실리카 및 알루미늄 중에서 선택된 1종 이상이고, 상기 니켈의 평균 결정크기는 1 내지 10 nm이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 7 nm인 것이 좋다. 상기 니켈의 평균 결정크기가 상기 범위를 벗어나는 경우 촉매 활성을 떨어뜨리는 문제가 생길 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 촉매는 평균 입자크기가 1 내지 20 μm 이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 μm 일 수 있다. 촉매의 평균 입자크기가 상기 범위 미만인 경우 촉매의 여과성이 부족할 우려가 있으며, 상기 범위 초과인 경우 촉매의 활성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[33] 상기 니켈은 전체 촉매 조성물 100 중량부에 대하여 40 내지 80 중량부로 포함할 수 있다. 바람직하게는 50 내지 70 중량부, 더욱 바람직하게는 55 내지

65중량부로 포함할 수 있다. 니켈 함량이 상기 범위 미만인 경우 촉매 활성이 떨어질 수 있고, 초과인 경우 분산성이 떨어져 촉매 활성이 낮아지는 문제가 생길 수 있다.

- [34] 상기 구리는 전체 촉매 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함할 수 있다. 바람직하게는 0.2 내지 2 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1 중량부로 포함할 수 있다. 구리 함량이 상기 범위 미만인 경우 니켈의 환원도 감소로 촉매 활성이 떨어질 수 있고, 초과인 경우 활성 금속 표면의 니켈 비율 감소로 인해 활성이 저하될 수 있다.
- [35] 상기 니켈에 대한 상기 황의 몰비(mole ratio)는 1:0.02 내지 0.2로 포함할 수 있다. 바람직하게는 1:0.04 내지 0.15, 더욱 바람직하게는 1:0.05 내지 0.1로 포함할 수 있다. 황의 함량이 상기 범위 미만인 경우 수소화 촉매의 선택성이 떨어질 수 있고, 초과인 경우 촉매 활성이 낮아지는 문제가 생길 수 있다.
- [36] 상기 니켈의 공급원은 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 등과 같은 금속 염들을 포함하며 가장 바람직하게는 염화물을 포함하는 염화니켈 전구체이다.
- [37] 또한, 구리 전구체는 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 및 수산화물 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 형태를 사용할 수 있고, 황 전구체는 알칼리 금속 황화물, 티오펜 및 머캡탄 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [38] 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매는 촉매에 포함된 니켈 무게당 수소 흡착량이 0.01 내지 0.5 (mmol-H₂/g-Ni)인 것을 특징으로 한다.
- [39] 일반적으로 수소첨가 반응 시 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물 내에 포함된 올레핀 및 방향족 모두 촉매 반응을 통해 수소화 될 수 있기 때문에 석유수지 내 방향족 함량 조절을 위해 올레핀을 선택적으로 수소화할 수 있는 촉매가 필요시 된다. 니켈 계열의 촉매를 사용하는 경우 수지의 방향족이 함께 수첨되어 석유수지의 방향족 함량을 조절하기 어려운 것으로 알려져 있다.
- [40] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 선택적 수소화 촉매는 황을 조촉매(promoter)로 포함함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소첨가 반응 시 올레핀 대비 방향족 수첨속도를 크게 감소시켜 올레핀을 선택적으로 수소화시킬 수 있는 효과가 있다.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소화 반응용 촉매는 니켈 화합물 및 조촉매가 용매 중에 혼합된 후 여기에 고체 담체를 현탁시켜 니켈 화합물 및 조촉매가 침전체를 형성하여 상기 담체에 침적될 수 있다. 상기 담체는 다공성 실리카(SiO₂) 및 알루미늄(Al₂O₃) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [42] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소화 반응용 촉매는 증류, 전처리 및 중합을 통해 C5 또는 C9 석유 분획 및 부산물 및 이들의 조합물로 이루어진 석유수지를 수소화할 수 있다.
- [43] 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소화 반응 시 온도는 100 내지 400 °C, 바람직하게는 200 내지 300 °C일 수 있고, 압력은 1 내지 200 bar, 바람직하게는 30 내지 100 bar일 수 있다. 수소화 시간은 주로 온도, 촉매의 양 및

수소화 정도에 따라 달라질 수 있다. 그리고, 수소화 반응은 다양한 반응기에서 수행될 수 있으나, 바람직하게는 혼합 방식에 따라 연속교반반응기(CSTR), 루프(loop) 반응기, 오토클레이브(autoclave) 반응기 등에서 수행될 수 있다.

[44] 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매의 제조방법은 니켈, 구리 화합물 및 담체 분말을 증류수에 넣고 용해하여 1차 용액을 제조하는 단계; 상기 1차 용액을 침전 용기에 넣고 교반하며 50 내지 120 °C로 승온하는 단계; 상기 승온된 1차 용액에 pH 조절제 및 황을 포함하는 용액을 30분 내지 2시간 동안 주입하여 2차 용액을 제조하여 침전을 통해 Ni이 담지된 침전물을 형성하는 단계; 및 상기 침전물을 세척 및 여과한 후 100 내지 200 °C에서 5 내지 24시간 가열하여 건조물을 제조하는 단계; 및 상기 건조물을 수소 분위기에서 200 내지 500 °C의 온도로 환원하여 환원물을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[45] 상기 건조물을 수소 분위기에서 환원하여 환원물을 제조하기 전에 200 내지 500 °C의 온도로 공기 분위기에서 소성하는 단계를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[46] 상기 환원물을 0.1 내지 20 %의 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하여 분말 촉매를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[47] 아울러, 환원온도는 전술한 바와 같이 200 내지 500 °C, 바람직하게는 300 내지 450 °C, 보다 더 바람직하게는 370 내지 430 °C일 때 최적의 활성을 나타낼 수 있다.

[48] 또한, 상기 침전은 염기 첨가 또는 전기화학적 수단으로 pH 7 이상의 환경에서 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 pH 7 내지 9 일 수 있다. 이때, 염기 첨가를 위해 염기성 화합물을 첨가할 수 있으며, 염기성 첨가물은 탄산나트륨, 수산화나트륨, 탄산수소나트륨 또는 그 수화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 그 수화물을 포함할 수 있다.

[49] 본 발명에 따른 촉매는 분말, 입자, 과립의 형태일 수 있으며, 바람직하게는 분말의 형태이다.

[50] 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매의 제조방법은 담체에 따라 표면적, 기공 구조 및 크기를 최적화할 수 있고, 니켈의 함량이 높아 낮은 온도에서도 환원이 가능할 뿐 아니라 활성이 우수하며 균일하게 분산될 수 있으며, 나아가 니켈과 담체의 부반응을 억제할 수 있다.

[51] 또한, 본 발명에 따라 제조된 구리 및 황을 조촉매로 포함하는 니켈 담지 촉매를 사용하여 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 올레핀 대비 방향족 수첨속도를 크게 감소시킴으로써, 올레핀을 선택적으로 수첨할 수 있는 선택적 수소화 방법을 특징으로 한다.

[52] 상기 선택적 수소화 방법으로 제조된 수첨된 석유수지는 30 이하의 APHA값을 가지는 것을 특징으로 한다.

[53] APHA color는 Hazen scale 또는 Platinum-Cobalt (Pt/Co) scale이라고도 하며, 미국 공중보건협회(American Public Health Association)에서 이름을 가져온 색깔

표준 분석 방법(ASTM D1209)으로 수첨 석유수지의 색깔을 APHA 값으로 분석한다.

- [54] 기준이 되는 것은 Platinum-Cobalt Stock Solution으로 이는 APHA 500에 해당된다. 이를 정량적으로 희석한 Standard Solution을 이용하여 1 내지 500의 단계로 세분화한 수치로서 색을 표현한다. 여기서 희석제로 사용되는 D.I water는 APHA 0에 해당된다. APHA Color는 특히 황변 지수(Yellowness Index)와 상관 관계가 있으므로, Yellowness에 대한 Standard Solution의 APHA Color Standard Curve를 이용하면 측정 시료의 APHA Color 값을 얻을 수 있다.
- [55] 본 발명의 선택적 수소화 방법에 따라 수첨된 석유수지는 APHA값이 30이하 값을 가지고, 방향족/올레핀 수첨비율이 0.1 내지 1.0인 것을 특징으로 하며, 수첨된 석유수지의 색깔 및 냄새가 거의 사라진 water-white 수치인 것을 특징으로 한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [56] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [57] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[58]

[59] <실시예>

[60] 실시예 1

[61] 200 m²/g의 표면적과 28 nm의 기공크기를 갖는 다공성 실리카 분말 1 g과 염화니켈 (243 g/l 니켈) 및 염화구리 (2.2 g/l 구리)를 증류수에 용해한 용액 50 ml를 침전용기에 넣고 교반하며 80 °C로 승온하였다. 80 °C 도달 후 황/니켈 물비가 0.09가 되도록 탄산나트륨 (175 g/l) 및 황화나트륨(15 g/l)이 포함된 용액 40 ml를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.7이었으며, 이를 약 1.5 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 120 °C에서 12시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400 °C의 온도로 환원하였다. 환원 후 분말을 1% 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다.

[62] 부동화된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 63.8%, 구리의 함량은 0.87%, 황의 함량은 2.8%이었으며, 니켈 결정의 평균 크기는 5.1 nm로 측정되었다. 촉매의 활성 테스트를 위한 수첨반응은 230 °C의 온도에서 진행하였다.

[63] 실시예 2

[64] 수첨촉매의 황/니켈 물비가 0.075이 되도록 침전제인 탄산나트륨 (175 g/l) 및 황화나트륨(12.5 g/l)이 포함된 용액 40 ml를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내

모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.6 이었다. 세척 및 여과, 건조 등 나머지 방법은 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

- [65] 부동화된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 62.1%, 구리의 함량은 0.84%, 황의 함량은 2.5% 이었으며, 니켈 결정의 평균 크기는 5.0 nm로 측정되었다. 촉매의 활성 테스트를 위한 수침반응은 230 °C의 온도에서 진행하였다.

[66] 실시예 3

- [67] 수침촉매의 황/니켈 몰비가 0.06이 되도록 침전제인 탄산나트륨 (175 g/l) 및 황화나트륨(10 g/l)이 포함된 용액 40 ml를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.7 이었다. 세척 및 여과, 건조 등 나머지 방법은 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

- [68] 부동화된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 62.1%, 구리의 함량은 0.86%, 황의 함량은 2.2% 이었으며, 니켈 결정의 평균 크기는 4.1 nm로 측정되었다. 촉매의 활성 테스트를 위한 수침반응은 230 °C의 온도에서 진행하였다.

[69] 실시예 4

- [70] 수소 분위기에서 환원하기 전 소성 단계를 포함하는 것으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 촉매를 제조하였다. 소성은 머플 박스퍼니스에서 수행하였으며, 건조한 분말을 소분한 다음, air flow 1000 mL/min, heating rate 5 °C/min 조건에서 400 °C까지 승온한 후 3시간 유지하였다. 소성이 끝난 분말의 회수율은 80% 이었다. 이어서 소성한 분말을 소분한 다음, 수소 분위기에서 400 °C의 온도로 환원하였다. 환원 후 분말은 1% 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다. 부동화된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 62.4%, 구리의 함량은 0.85%, 황의 함량은 2.9% 이었으며, 니켈 결정의 평균 크기는 4.2 nm로 측정되었다. 촉매의 활성 테스트를 위한 수침반응은 230 °C의 온도에서 진행하였다.

[71] 비교예 1

- [72] 황이 없는 촉매를 제조하기 위해 침전제 중에 황화나트륨을 제외한 탄산나트륨 용액만을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 침전/세척/여과/건조/환원을 순차적으로 수행하였다.

- [73] 200 m²/g의 표면적과 28 nm의 기공크기를 갖는 다공성 실리카 분말 1 g과 염화니켈 (243 g/l 니켈) 및 염화구리 (2.2 g/l 구리)를 증류수에 용해한 용액 50 ml를 침전용기에 넣고 교반하며 80 °C로 승온하였다. 80 °C 도달 후 탄산나트륨 (175 g/l) 이 포함된 용액 40 ml를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.8 이었으며, 이를 약 1.5 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 120 °C에서 12시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400 °C의 온도로 환원한 후 1% 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다.

[74] 부동화된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 63.2%, 구리의 함량은 0.89%이었으며, 니켈 결정의 평균 크기는 5.7 nm로 측정되었다. 촉매의 활성 테스트를 위한 수침반응은 230 °C의 온도에서 진행하였다.

[75] 비교예 2

[76] 팔라듐이 탄소 지지체 위에 5wt% 담지된 분말 형태의 상용촉매를 구입하여 선택수침에 이용하였다. 촉매는 평균 크기 10 μm 를 가지며, BET 비표면적 1,190 m^2/g , 전체 기공부피 1.1 cm^3/g 를 가지는 분말 형태이다. 촉매의 활성 테스트를 위한 수침반응은 230 °C의 온도에서 진행하였다.

[77] 비교예 3

[78] 비교예 2에 적용한 촉매를 이용하여 촉매의 활성 테스트를 진행하였다. 활성 테스트를 위한 수침반응은 270 °C의 온도에서 진행하였다.

[79]

[80] 하기의 표 1에서는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 촉매 조성물 내 니켈(Ni)의 함량, 조촉매 종류와 함량을 나타냈다.

[81]

[82] [표1]

	Ni/Si mole ratio	S/Ni mole ratio	Pd/C weight ratio	수소 흡착량($\text{mmol-H}_2/\text{g-Ni}$)
실시예 1	3.2	0.09	-	0.020
실시예 2	3.2	0.075	-	0.041
실시예 3	3.1	0.06	-	0.087
실시예 4	3.1	0.09	-	0.023
비교예 1	3.2	0.00	-	0.982
비교예 2	-	0.00	0.05	-
비교예 3	-	0.00	0.05	-

[83]

[84] <실험예> 촉매의 활성 테스트 (Activity Test)

[85] Hollow shaft 교반기를 포함하고 1600 rpm의 교반 속도를 갖는 300 ml 오토클레이브를 이용하였다.

[86] 비수침 석유수지를 Exxsol™ D40에 30 중량%로 용해한 용액 75 g을 230 °C, 90 bar에서 석유수지 질량 대비 0.5 내지 2% 촉매를 첨가하여 수소화하였으며, 색상은 ASTM D1209로 측정하였다. 석유수지 내 올레핀 함량에 크게 비례하는 석유수지의 색깔(APHA 값)은 수침 전 750이었으며, 석유수지의 색깔이 30 이하 일 때, 석유수지의 색깔 및 냄새가 거의 사라진 water-white 수지가 되며, 이때

잔류하는 올레핀 함량(NMR %area)은 0.1% 미만이게 된다.

- [87] 즉, APHA 값이 30 이하일 때까지 수소화 반응을 진행하면, 잔류하는 올레핀이 거의 없으며, 이때까지 수첨된 방향족의 양을 측정하여 방향족/올레핀 수첨 선택도를 비교할 수 있는데 이 값을 측정하여 촉매 활성을 비교하였고, 하기의 표 2에 나타내었다.

- [88] [표2]

	반응온도(°C)	Catalyst (kg-cat/kg-resin)	방향족/올레핀 수첨비율	수첨 후 석유수지 APHA값
실시예 1	230	0.02	0.3	23
실시예 2	230	0.02	0.5	18
실시예 3	230	0.02	0.8	20
실시예 4	230	0.02	0.3	15
비교예 1	230	0.01	2.2	21
비교예 2	230	0.001	0.3	49
비교예 3	270	0.001	0.3	16

- [89] 상기 표 2와 도면 1 및 2를 참조하면, 본 발명에 따라 황을 조촉매로 포함하는 실시예 1 내지 4의 경우 방향족/올레핀 수첨 선택성이 비교예 1에 비해 현저히 우수함을 확인하였다. 또한, 방향족/올레핀 수첨 선택도는 첨가한 황의 함량을 통해 조절할 수 있음을 확인하였다.

- [90] 또한, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 4는 비교예 2 및 3의 팔라듐 촉매와 방향족/올레핀 수첨 선택도에 있어 동등 이상의 수준을 보였고, 특히 비교예 3에 비해 낮은 온도에서도 활성화가 잘 이루어짐을 확인하였다.

- [91] 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법은 황을 조촉매로 포함함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소첨가 반응 시 올레핀 대비 방향족 수첨속도를 크게 감소시켜 올레핀을 선택적으로 수첨이 가능한 효과가 있다.

- [92] 또한, 본 발명은 올레핀을 선택적으로 수첨함으로써, 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소의 방향족 함량을 조절할 수 있다.

- [93] 또한, 본 발명은 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 수소화 반응 시 방향족 함량을 제어하여 water-white 수지를 용이하게 제조할 수 있는 효과가 있다.

- [94] 이상에서 본 발명이 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며,

본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한
기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있다.

- [95] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니
되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는
등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

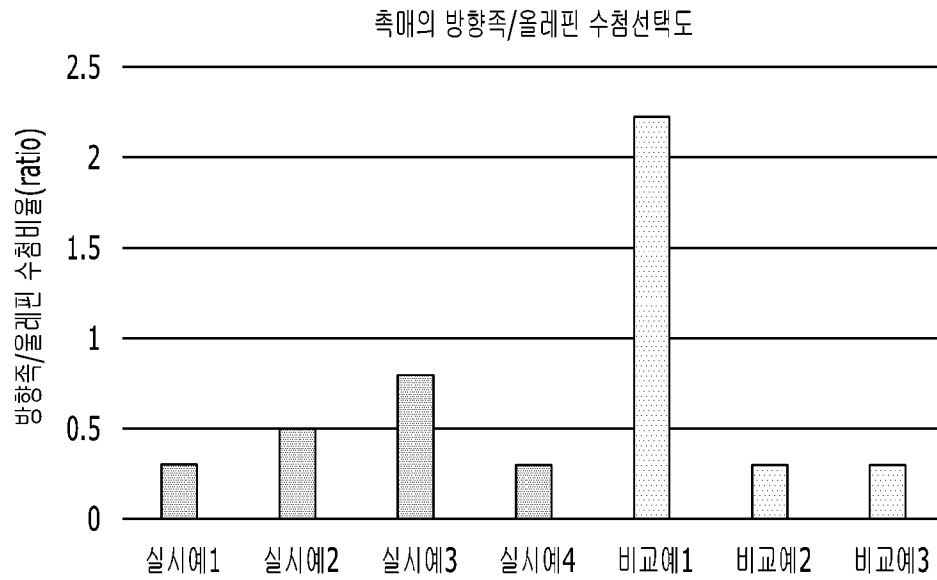
[96]

청구범위

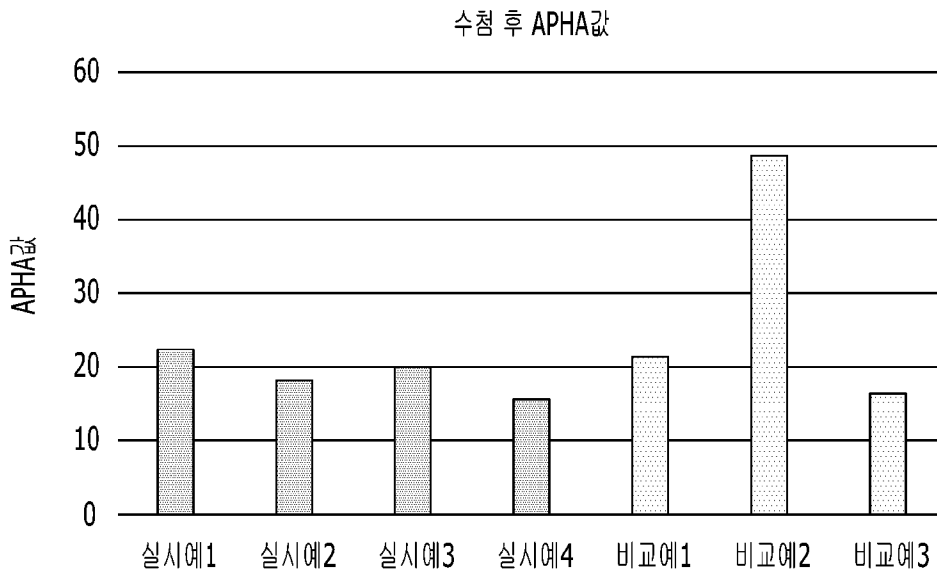
- [청구항 1] 니켈, 조촉매 및 담체를 포함하는 촉매에 있어서,
상기 조촉매는 구리 및 황을 포함하며,
상기 담체는 실리카 및 알루미늄 중에서 선택된 1종 이상이고,
상기 니켈의 평균 결정크기는 1 내지 10 nm이고, 1 내지 20 μ m의 평균 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 니켈은 전체 조성물 100 중량부에 대하여 40 내지 80 중량부로 포함하고, 상기 구리는 0.1 내지 5 중량부로 포함하며,
상기 니켈에 대한 상기 황의 몰비(mole ratio)는 1:0.02 내지 0.2으로 포함하는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 니켈 무게당 수소 흡착량이 0.01 내지 0.5 (mmol-H₂/g-Ni)인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 4] (a) 니켈, 구리 화합물 및 담체 분말을 증류수에 넣고 용해하여 1차 용액을 제조하는 단계;
(b) 상기 1차 용액을 침전 용기에 넣고 교반하며 50 내지 120 °C로 승온하는 단계;
(c) 상기 승온된 1차 용액에 pH 조절제 및 황을 포함하는 용액을 30분 내지 2시간 동안 주입하여 2차 용액을 제조하여 침전을 통해 Ni이 담지된 침전물을 형성하는 단계;
(d) 상기 침전물을 세척 및 여과한 후 100 내지 200 °C에서 5 내지 24시간 가열하여 건조물을 제조하는 단계; 및
(e) 상기 건조물을 수소 분위기에서 200 내지 500 °C의 온도로 환원하여 환원물을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 (d)단계에서 건조물을 200 내지 500 °C의 온도로 공기 분위기에서 소성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 (e)단계에서 환원물을 0.1 내지 20 % 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하여 분말 촉매를 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 침전은 7 내지 9의 pH에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.

- [청구항 8] 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따라 제조된 수소화 반응용 촉매를 사용하여 방향족 그룹을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물의 올레핀을 선택적으로 수첨하는 것을 특징으로 하는 수소화 방법.
- [청구항 9] 제8항에 따른 수소화 방법으로 제조된 선택적으로 수소첨가된 석유수지.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 석유수지는 30 이하의 APHA값을 갖는 것을 특징으로 하는
선택적으로 수소첨가된 석유수지.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 석유수지는 방향족/올레핀 수첨비율이 0.1 내지 1.0인 것을 특징으로
하는 선택적으로 수소첨가된 석유수지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/016310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/70(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 27/02(2006.01)i, B01J 21/08(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, C08F 8/04(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 21/06; B01J 23/58; B01J 27/04; B01J 31/18; B01J 37/20; C08F 240/00; C10G 45/08; C10G 45/46; C10G 45/50; B01J 37/02; B01J 27/02; B01J 21/08; B01J 37/16; B01J 35/02; B01J 35/00; B01J 37/00; B01J 37/03; C08F 8/04

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: nickel, cocatalyst, copper, sulfur, hydrogenation, selective hydrogenation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2002-0024713 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 01 April 2002 See claims 1, 5; examples 1, 3, 8.	1-11
Y	WO 96-01691 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 25 January 1996 See abstract; claim 1.	1-11
Y	KR 10-0366972 B1 (KOLON CHEMICAL CO., LTD.) 09 January 2003 See claim 1.	9-11
A	US 4650563 A (JACOBSON, Allan J. et al.) 17 March 1987 See the entire document.	1-11
A	KR 10-2009-0031916 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.) 30 March 2009 See the entire document.	1-11



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

04 APRIL 2019 (04.04.2019)

Date of mailing of the international search report

05 APRIL 2019 (05.04.2019)

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/KR2018/016310

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2002-0024713 A	01/04/2002	KR 10-0392202 B1	19/08/2003
WO 96-01691 A1	25/01/1996	EP 0769985 A1	01/10/1997
		EP 0769985 B1	27/05/1998
		JP 10-502865 A	17/03/1998
		US 5648577 A	15/07/1997
		US 5728644 A	17/03/1998
		US 5831138 A	03/11/1998
KR 10-0366972 B1	09/01/2003	KR 10-2001-0087846 A	26/09/2001
US 4650563 A	17/03/1987	EP 0189634 A1	06/08/1986
		EP 0189634 B1	06/09/1989
		JP 06-028735 B2	20/04/1994
		JP 61-157355 A	17/07/1986
		US 4795731 A	03/01/1989
		US 4820677 A	11/04/1989
KR 10-2009-0031916 A	30/03/2009	EP 2047908 A1	15/04/2009
		EP 2047908 B1	22/02/2017
		JP 2009-544458 A	17/12/2009
		JP 5086344 B2	28/11/2012
		KR 10-1311968 B1	26/09/2013
		US 2009-0308790 A1	17/12/2009
		US 8329610 B2	11/12/2012
		WO 2008-028348 A1	13/03/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/70(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 27/02(2006.01)i, B01J 21/08(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, C08F 8/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/70; B01J 21/06; B01J 23/58; B01J 27/04; B01J 31/18; B01J 37/20; C08F 240/00; C10G 45/08; C10G 45/46; C10G 45/50; B01J 37/02; B01J 27/02; B01J 21/08; B01J 37/16; B01J 35/02; B01J 35/00; B01J 37/00; B01J 37/03; C08F 8/04

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: 니켈, 조촉매, 구리, 황, 수소화반응, 선택적 수첨

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2002-0024713 A (한국화학연구원 등) 2002.04.01 청구항 1, 5; 실시예 1, 3, 8 참조.	1-11
Y	WO 96-01691 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 1996.01.25 요약; 청구항 1 참조.	1-11
Y	KR 10-0366972 B1 (코오롱유화주식회사) 2003.01.09 청구항 1 참조.	9-11
A	US 4650563 A (JACOBSON, ALLAN J. 등) 1987.03.17 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-2009-0031916 A (차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션 등) 2009.03.30 전체 문헌 참조.	1-11

☐ 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 04월 04일 (04.04.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 04월 05일 (05.04.2019)

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
KR 10-2002-0024713 A	2002/04/01	KR 10-0392202 B1	2003/08/19
WO 96-01691 A1	1996/01/25	EP 0769985 A1	1997/10/01
		EP 0769985 B1	1998/05/27
		JP 10-502865 A	1998/03/17
		US 5648577 A	1997/07/15
		US 5728644 A	1998/03/17
		US 5831138 A	1998/11/03
KR 10-0366972 B1	2003/01/09	KR 10-2001-0087846 A	2001/09/26
US 4650563 A	1987/03/17	EP 0189634 A1	1986/08/06
		EP 0189634 B1	1989/09/06
		JP 06-028735 B2	1994/04/20
		JP 61-157355 A	1986/07/17
		US 4795731 A	1989/01/03
		US 4820677 A	1989/04/11
KR 10-2009-0031916 A	2009/03/30	EP 2047908 A1	2009/04/15
		EP 2047908 B1	2017/02/22
		JP 2009-544458 A	2009/12/17
		JP 5086344 B2	2012/11/28
		KR 10-1311968 B1	2013/09/26
		US 2009-0308790 A1	2009/12/17
		US 8329610 B2	2012/12/11
		WO 2008-028348 A1	2008/03/13