



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 3 가 양이온 철(Fe) 전구체, 및 2 가 양이온 금속(A) 전구체를 증류수에 용해시켜 철-금속 전구체 수용액을 준비하는 제 1 단계; (b) 공침조에서 상기 철-금속 전구체 수용액과 암모니아수를 반응시켜 철-금속 산화물을 형성시킨 다음 여과하여 철-금속 산화물의 슬러리를 수득하는 제 2 단계; 및 상기 철-금속 산화물의 슬러리를 가열하는 제 3 단계;를 포함하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 산화적 탈수소화 반응용 촉매로서 금속 산화물 촉매를 제조하는 도중 높은 스피넬상 구조의 함량을 갖는 촉매를 간단한 공정으로 경제적으로 제조하는 방법을 제공하는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법 기술분야

[1] [출원(들)과의 상호 인용]

[2] 본 출원은 2016년 03월 24일자 한국 특허 출원 제10-2016-0035268호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 부타디엔의 생성 효율이 우수하면서도 제조시 공정이 간단하고 경제적인 산화적 탈수소화 반응용 촉매 및 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매로서 금속 산화물 촉매를 간단하고 경제적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[5] 1,3-부타디엔은 석유화학 제품의 중간체로서 전세계적으로 그 수요와 가치가 점차 증가하고 있다. 상기 1,3-부타디엔은 납사 크래킹, 부텐의 직접 탈수소화 반응, 부텐의 산화적 탈수소화 반응 등을 이용해 제조되고 있다. 그러나, 상기 납사 크래킹 공정은 높은 반응 온도로 인해 에너지 소비량이 많을 뿐만 아니라, 1,3-부타디엔 생산만을 위한 단독 공정이 아니기 때문에, 1,3-부타디엔 이외에 다른 기초 유분이 잉여로 생성된다는 문제가 있다. 또한, 노르말-부텐의 직접 탈수소화 반응은 열역학적으로 불리할 뿐만 아니라, 흡열반응으로써 높은 수율의 1,3-부타디엔 생산을 위해 고온 및 저압의 조건이 요구되어, 1,3-부타디엔을 생산하는 상용화 공정으로는 적합하지 않다.

[6] 한편, 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 금속산화물 촉매의 존재 하에 부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하는 반응으로, 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 매우 유리한 이점을 갖는다. 또한, 부텐의 직접 탈수소화 반응과 달리 발열 반응이므로, 직접 탈수소화 반응에 비해 낮은 반응온도에서도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있고, 추가적인 열 공급을 필요로 하지 않아 1,3-부타디엔 수요를 충족시킬 수 있는 효과적인 단독 생산 공정이 될 수 있다.

[7] 상기 산화적 탈수소화 반응에 이용되는 금속산화물 촉매는 침전법 등으로 합성될 수 있고, 사용된 다양한 합성 변수들이 결과 공침물의 상 구조를 변화시키고 결과적으로 부타디엔의 선택도와 수율 등에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[8] 이에 다양한 합성 변수 관련 기술의 개발이 계속적으로 시도되고 있으나, 아직까지는 부타디엔의 선택도 및 수율이 충분하지는 않은 바, 간단하면서도

경제적이며 촉매의 성능이 우수한 페라이트 촉매를 개발하는 연구가 계속적으로 요구된다.

[9] [선행기술문헌]

[10] [특허문헌] (특허문헌 1) JP 2015-167886 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 이에 본 발명자들은 금속산화물 촉매의 제조방법에 대한 연구를 계속하던 중 철-금속 산화물의 용액을 여과하고 여과물을 수세하여 발생한 폐수는 배출하고 잔류 여과물을 가열한 경우 용액 내 잔존하던 철 이온과 금속 이온이 폐수에 포함되어 상당수 배출되므로 산화적 탈수소화 반응자리로 작용할 스피넬상 구조의 함량이 한정적일 수 밖에 없는 점에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[12]

[13] 즉, 본 발명은 높은 스피넬상 구조의 함량을 제공할 수 있는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[14] 또한, 본 발명은 부타디엔의 생성 효율이 우수하면서도 제조시 공정이 간단하고 경제적인 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 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] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체를 중류수에 용해시켜 철-금속 전구체 수용액을 준비하는 제1 단계; 공침조에서 상기 철-금속 전구체 수용액과 암모니아수를 반응시켜 철-금속 산화물을 형성시킨 다음 여과하여 철-금속 산화물의 슬러리를 수득하는 제2 단계; 및 상기 철-금속 산화물의 슬러리를 가열하는 제3 단계;를 포함하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[17]

[18]

[19] 또한, 본 발명은 철(Fe); 및 Cu, Ra, Ba, St, Ca, Be, Zn, Mg, Mn 및 Co로부터 1종 이상 선택된 2가 금속(A);의 산화물 촉매로서,

[20] 스피넬상(AFe_2O_4) 92 중량% 초과 내지 99.9 중량% 이하와 산화아연(ZnO) 0.1 중량% 이상 내지 8 중량% 미만을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[21] 본 발명에 따르면, 산화적 탈수소화 반응용 촉매로서 금속 산화물 촉매를 제조함에 있어 높은 스피넬상 구조의 함량을 갖는 촉매를 간단한 공정으로

경제적으로 제조하는 방법을 제공할 수 있고, 부타디엔의 생성 효율이 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명 철-금속 산화물 촉매(스피넬상과 산화아연 포함)의 X선회절분석(XRD) 데이터로서, 여과물에 수세 후처리를 포함하지 않아 철-금속 산화물의 슬러리 내 잔존하는 철 이온과 금속 이온이 스피넬상 구조에 추가 결합되어 시판 촉매에 상응하는 스피넬상 함량을 제공하는 것을 확인하였다.
- [23] 도 2는 종래 기술에 따라 여과물의 수세 후처리를 통해 여과물에 잔존하던 철 이온과 금속 이온이 폐수에 포함되어 배출된 철-금속 산화물 촉매(스피넬상과 산화아연 포함)의 XRD 데이터로서, 시판 촉매에 못 미치는 스피넬상 함량을 확인하였다.
- [24] 도 3은 시판 촉매의 XRD 데이터로서, 스피넬상 함량 100 중량%를 확인하였다.
- [25] 도 4는 철-금속 산화물의 슬러리 내 잔존하던 철 이온과 금속 이온을 스피넬상 구조에 추가로 결합시키되, 합성 조건의 변화가 최종 촉매의 성분에 미치는 영향을 확인하기 위한 XRD 데이터이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [27]
- [28] 본 발명에 의한 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법을 상세하게 살펴보면 다음과 같다.
- [29] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법은 3가 양이온 철(Fe) 전구체, 및 2가 양이온 금속(A) 전구체를 증류수에 용해시켜 철-금속 전구체 수용액을 준비하는 제1 단계; 공침조에서 상기 철-금속 전구체 수용액과 암모니아수를 반응시켜 철-금속 산화물을 형성시킨 다음 여과하여 철-금속 산화물의 슬러리를 수득하는 제2 단계; 및 상기 철-금속 산화물의 슬러리를 가열하는 제3 단계;를 포함한다.
- [30]
- [31] 제1 단계에서, 3가 양이온 철(Fe) 전구체, 및 2가 양이온 금속(A) 전구체를 증류수에 용해시켜 철-금속 전구체 수용액을 준비한다.
- [32] 상기 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체는 각각 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 일례로 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 성분을 포함하는 금속염일 수 있고, 구체적인 예로 상기 금속 성분의 질산염(nitrate), 암모늄염(ammonium salt), 황산염(sulfate) 또는 염화물(chloride)일 수 있고, 바람직하게는 염화물(chloride) 또는 질산염(nitrate)일 수 있다.
- [33] 상기 2가 양이온 금속(A)은 일례로 2가 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 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 이상일 수 있으며, 바람직하게는 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 망간(Mn) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 아연(Zn) 또는 망간(Mn)일 수 있다.

[34] 상기 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체는 일례로 상기 전구체 수용액에 대하여 원자수 비(Fe/A, EDS 원소 분석법에 따른 측정치) 1.5 내지 10, 1.5 내지 6, 1.5 내지 5, 혹은 1.5 내지 2.5로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 내의 알파-산화철을 배제하고 스피넬상 촉매를 제조하고, 부타디엔의 산화적 탈수소화 반응에 적용시 공정 효율을 개선시킬 수 있다.

[35] 상기 전구체 수용액은 일례로 중량% 농도가 1 내지 15%일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 내의 알파-산화철을 배제하고 스피넬상 촉매를 제조하고, 부타디엔의 산화적 탈수소화 반응에 적용시 공정 효율을 개선시킬 수 있다.

[36]

[37] 제2 단계에서, 상기 철-금속 전구체 수용액과 암모니아수를 공침조에서 반응시키고 철-금속 산화물의 용액을 형성한다.

[38] 상기 암모니아수는 일례로 중량% 농도가 20 내지 40%, 20 내지 30%, 혹은 25% 전후일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 내의 알파-산화철을 배제하고 스피넬상 촉매를 제조하고, 부타디엔의 산화적 탈수소화 반응에 적용시 공정 효율을 개선시킬 수 있다. 또한 암모니아수를 금속 염기성 수용액으로 대체하는 것은 스피넬상 촉매를 단독으로 제조하기 어려울 수 있고 폐수를 발생시킬 수 있어 바람직하지 않다.

[39]

[40] 상기 제2 단계에서 공급되는 암모니아수와 철-금속 전구체의 수용액은 암모니아수의 이온과 철-금속 전구체의 수용액 내 철-금속 양이온간 몰 비가 100:22 초과 내지 100:26 미만, 100:23 내지 100:25, 100:23 내지 100:24, 혹은 100:23.5 내지 100:24.5인 것이 바람직하고, 이 범위 내에서 촉매 내의 알파-산화철을 배제하고 스피넬상 촉매를 제조하는 효과가 있다.

[41] 참고로, 상기 암모니아수의 이온과 철-금속 양이온간 몰 비가 100:26 이상일 경우 합성된 촉매에 적합하지 않은 비율로 투입됨으로써 부타디엔 생성효율을 저하시킬 수 있는 알파-산화철이 10 중량% 이상의 과량으로 포함될 수 있다. 상기 암모니아수의 이온과 철-금속 양이온간 몰 비가 100:22미만일 경우 공침에 의해 형성될 스피넬상 성분의 함량이 제한적일 수 밖에 없으므로 여기에 용액 내 잔존하는 철 이온과 금속 이온을 추가로 침전시킨다 하여도 최종적으로 얻어진 스피넬상 성분의 함량은 시판 촉매의 성분 함량에 미치지 못할 정도일 수 있다.

[42]

[43] 상기 제2 단계에서 공급되는 암모니아수와 철-금속 전구체의 수용액은 일례로 각각 별도의 분출구로부터 점적될 수 있고, 이 경우 암모니아수의 공급량을 조절하기 용이한 효과가 있다.

[44]

[45] 상기 제2 단계의 공침조는 일레로 물로 채워진 것일 수 있다. 상기 (b) 단계에서 공침조 내 반응 온도는 일레로 20 내지 30°C, 22 내지 25°C, 또는 상온일 수 있다.

[46]

[47] 상기 제2 단계에서 수득된 철-금속 산화물의 용액은 교반; 숙성; 및 여과;시키는 단계를 더 포함할 수 있고, 이 경우 철-금속 산화물의 용액 내에서 반응이 충분히 이루어지도록 하는 효과가 있다.

[48]

상기 교반은 일레로 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 교반 방법이라면 특별히 제한되지 않으나, 일레로 교반 스티러를 사용하여 30분 내지 3시간, 30분 내지 2시간, 혹은 30분 내지 1시간 30분 동안 실시될 수 있다.

[49]

상기 숙성은 일레로 30분 내지 3시간, 30분 내지 2시간, 혹은 30분 내지 1시간 30분 동안 실시될 수 있다.

[50]

상기 여과는 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 여과 방법이라면 특별히 제한되지 않으나, 일레로 철-금속 산화물의 용액을 감압하여 여과시킬 수 있다. 본 발명 여과는 비-수세 처리(수세 후처리 미포함)를 특징으로 한다. 즉 본 발명 철-금속 산화물 촉매는 여과액을 배출한 다음 수세 후처리를 수행하지 않고 슬러리 상태(여과 후 수세 후처리되지 않은 wet 상태의 철-금속 산화물을 모두 칭하고, wet cake 포함)를 유지함으로써, 상기 슬러리 내 잔류한 철 이온과 금속 이온이 후술하는 가열에 의해 추가로 결합된 형태로 침전될 수 있다.

[51]

[52] 제3 단계에서, 상기 철-금속 산화물의 슬러리를 가열하여 슬러리 내 존재하는 철 이온과 금속 양이온이 형태로 침전된 철-금속 산화물 촉매를 형성할 수 있다.

[53]

상기 제3 단계에서, 상기 철-금속 산화물 슬러리의 가열은 건조 및 소성의 2단계로 수행할 수 있다.

[54]

[55] 상기 건조는 일레로 통상의 건조기를 이용하여, 60 내지 100 °C, 70 내지 100 °C, 혹은 80 내지 100 °C에서 12 내지 20시간, 14 내지 20시간, 혹은 14 내지 18시간 동안 건조될 수 있다.

[56]

상기 소성은 일레로 통상의 소성로를 이용하여, 400 내지 800 °C, 500 내지 800 °C, 혹은 550 내지 750 °C에서 1 내지 10 시간, 3 내지 8시간, 혹은 5 내지 7시간 동안 소성될 수 있다. 상기 소성 방법은 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 열처리 방법인 경우 특별히 제한되지 않는다.

[57]

[58] 결과적으로 본 기재 제3 단계에서 형성된 철-금속 산화물 촉매는 철(Fe)과 금속(A)의 원자수 비가 1.5:1 내지 4:1, 혹은 1.5:1 내지 2.5:1로서 제공되는 것으로, 상기 제1 단계에서 공급된 3가 양이온 철(Fe) 및 2가 양이온 금속(A)의 원자수 비를 간단한 공정에 의해 유지하는 이점을 제공할 수 있다.

[59]

이는, 암모니아수와 철-금속 전구체의 공급 비율을 조절하여 스피넬상 구조를

형성하기에 최적화된 반응을 수행하고, 반응의 결과물인 철-금속 산화물 촉매를 여과하여 여과액의 폐기 후 수세 후처리 없이 슬러리 상태로 유지시킴으로써 슬러리 내 잔존하는 미반응 철 이온과 미반응 금속 양이온이 수세 처리를 통해 배출되지 않고 촉매 제조에 최대한 이용되어 촉매를 제조하기 때문이다.

[60]

[61] 상술한 제조방법에 따르면, 화학적으로 안정한 방식으로 슬러리 내 잔류하여 수세 처리를 통해 폐기되던 철 이온과 금속 양이온이 거의 없이 스피넬상 구조를 갖는 촉매를 제조할 수 있다. 일례로, 상술한 방법에 따라 수득된 촉매는 일례로 철(Fe); 및 Cu, Ra, Ba, St, Ca, Be, Zn, Mg, Mn 및 Co로부터 1종 이상 선택된 2가 금속(A);의 산화물 촉매로서, 시판 촉매에 상응하는 스피넬상 성분 함량을 제공할 수 있다.

[62] 상기 촉매에서 상기 철(Fe)와 2가 금속(A)간 원자수 비는 전술한 바와 같이, 1.5:1 내지 4:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 2.5:1일 수 있다.

[63]

[64] 본 기재 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 철(Fe); 및 Cu, Ra, Ba, St, Ca, Be, Zn, Mg, Mn 및 Co로부터 1종 이상 선택된 2가 금속(A);의 산화물 촉매로서, 일례로 스피넬상(AFe_2O_4) 92 중량% 초과 내지 99.9 중량% 이하와 산화아연(ZnO) 0.1 중량% 이상 내지 8 중량% 미만, 혹은 스피넬상 96 내지 99.9 중량%와 산화아연(ZnO) 0.1 내지 4 중량%를 함유하고, 이들 범위로부터 폐수로서 버려지던 용액 내 잔류하는 철 이온과 아연 이온을 추가로 사용하여 스피넬상 구조를 갖는 촉매를 제조할 수 있어 촉매의 제조 효율을 현저하게 개선하는 효과를 제공할 수 있다.

[65]

[66] 본 기재 촉매는 산화적 탈수소화 반응용 촉매로서 라피네이트로부터 산화적 탈수소화 반응에 의해 부타디엔을 제조하는데 이용되는 경우 시판 촉매에 상응하는 스피넬상 성분 함량에 의해 개선된 공정 효율을 제공할 수 있다.

[67] 상기 부타디엔의 제조 방법은 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 방법인 경우 특별히 제한되지 않으며, 통상의 지식을 가진 자가 이하 실험예를 응용하여 다양하게 변형할 수 있다.

[68]

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

[70]

[71] [실시예]

[72] 실시예 1

[73] 제1 단계로서, 아연 나이트레이트($ZnNO_3$) 12.0g 및 염화제이철($FeCl_3$) 47.7g을

증류수 835.5ml에 용해시켜 철-금속 전구체 수용액 895.2g을 준비하였다. 이 때, 상기 철-금속 전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 원자수 비는 Fe:Zn=2:1이었다.

- [74] 제2 단계로서, 물 8500 ml가 채워진 공침조에 상기 철-금속 전구체 수용액 분출구 및 암모니아수 분출구를 각각 설치하고, 상기 철-금속 전구체 수용액 분출구를 통해 상기 철-금속 전구체 수용액을 점적함과 동시에, 상기 암모니아수 분출구를 통해 농도 25%의 암모니아수를, 상기 암모니아수의 이온과 철-금속 전구체의 수용액 내 철-아연 양이온간 몰 비가 100:24를 유지하도록 투입하면서 20분간 점적하였다.
- [75] 상기 금속전구체 수용액의 점적이 완료된 후, 반응(공침)이 충분히 이루어지도록 수득된 철-금속 산화물의 용액을 교반 스테러를 사용하여 1시간 동안 교반시켰다.
- [76] 교반 중지 후에는 침전물이 모두 가라앉도록 상온에서 1시간 방치하여 상 분리시켰다. 이 후, 공침 용액을 감압 여과기를 이용하여 감압 여과하여 여과액을 배출하고, 잔류 여과물을 수세 후처리를 수행하지 않고 철-금속 산화물의 슬러리를 수득하였다.
- [77] 제3 단계로서, 상기 철-금속 산화물의 슬러리를 90 °C에서 16시간 동안 건조한 뒤, 건조된 공침물을 소성로에 넣어 650 °C의 온도에서 6시간 동안 열처리하여 아연 페라이트 촉매를 제조하였다.
- [78] 도 1은 제조된 아연 페라이트 촉매의 X선 회절분석(XRD) 그래프이다. 도 1을 참조하면, 해당 촉매는 철-금속 산화물의 용액 내 잔존하던 철 이온과 금속 이온이 스피넬상 구조에 추가로 결합되어 시판 촉매에 상응하는 스피넬상 함량을 갖는, 스피넬상 98 중량%와 산화아연 2 중량%로 구성되는 것을 확인하였다.
- [79]
- [80] 비교예 1
- [81] 실시예 1의 제2 단계에서, 철-금속 산화물의 용액을 교반 및 숙성 후 여과기를 이용하여 감압 여과하여 여과액을 배출한 다음 수세 처리를 거쳐 폐수 5L를 배출하고, 잔류 여과물을 Filter paper를 이용하여 감압 분리한 다음 실시예 1의 제3 단계를 동일하게 수행하고 아연 페라이트 촉매를 제조하였다.
- [82] 도 2는 제조된 아연 페라이트 촉매의 X선 회절분석(XRD) 그래프이다. 도 2를 참조하면, 해당 촉매는 종래 기술에 따라 여과물의 수세 후처리를 통해 여과물에 잔존하던 철 이온과 금속 이온이 폐수에 포함되어 배출되므로 시판 촉매에 못 미치는 스피넬상 함량 78 중량%와 산화아연 22 중량%로 구성되는 것을 확인하였다.
- [83]
- [84] <시험예>
- [85] 촉매 내 Fe:Zn 원자수 비 대비:

[86] 에너지 분산형 분광분석법(Energy Dispersive Spectrometry, EDS)를 사용하여 원소를 분석하였다. 일례로 실시예 1과 비교예 1의 촉매 별로 원자수를 측정하고, 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

[87] [표1]

| EDS 원소분석결과(Atomic %) | 실시예 1(세척 미실시- 폐수OL 배출) | 비교예 1(세척 실시-폐수5L 배출) |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 산소 원자 | 60.1 | 66.29 |
| 염소 원자 | 0.1 | 0.04 |
| 철 원자 | 27.8 | 18.91 |
| 아연 원자 | 11.9 | 14.76 |
| Fe/Zn (원자수 비) | 2.3 | 1.3 |

[88]

[89] 상기 표 1에서 보듯이, 본 기재에 따른 실시예 1에서는 철/아연의 원자수 비가 2.3으로서 실시예 1의 제1 단계에서 투입한 철/아연의 2:1 비와 큰 차이를 보이지 않았으며, 결과적으로 철 이온과 아연 이온의 손실이 크지 않음을 확인하였다.

[90] 반면, 비교예 1에서는 철/아연의 원자수 비가 1.3을 나타내므로 철 이온과 아연 이온의 손실이 컸으며, 이는 입자 크기가 상대적으로 작은 철 이온이 수세 처리시 더 많이 손실되었을 뿐 아니라 촉매 격자의 외부를 형성하는 아연 이온이 일부 함께 유실된 것으로 해석될 수 있다.

[91]

[92] <실험예>

[93] 실험예 1

[94] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 상기 암모니아수의 이온과 철-금속 전구체의 수용액 내 철-아연 양이온간 몰 비가 100:25가 되도록 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 실험을 반복하였다.

[95] 제조된 아연 페라이트 촉매의 X선 회절분석(XRD) 결과, 스피넬상 96.7 중량%와 산화아연 3.3 중량%로 구성되는 것을 확인하였다.

[96]

[97] 실험예 2

[98] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 상기 암모니아수의 이온과 철-금속 전구체의 수용액 내 철-아연 양이온간 몰 비가 100:23이 되도록 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 실험을 반복하였다.

[99] 제조된 아연 페라이트 촉매의 X선 회절분석(XRD) 결과, 해당 촉매는 스피넬상 96.2 중량%와 산화아연 3.8 중량%로 구성되는 것을 확인하였다.

[100]

[101] <추가 실험예>

[102] 추가실험예 1

[103] 시판되는 Kojundo Chemical Laboratory사 제조, 스피넬상 구조($ZnFe_2O_4$) 100 중량%의 아연 페라이트 촉매를 준비하였다.

[104] 상기 시판 촉매를 실시예 1의 제3 단계와 동일하게 열처리한 다음 X선 회절 분석을 수행하여, 도 3으로서 제시하였다. 도 3에서 보듯이, 해당 촉매는 스피넬상 구조 100 중량%를 갖는 것으로 확인되었다.

[105]

[106] 추가 실험예 2

[107] 실시예 1의 제2 단계에서, 물 8500 ml가 채워진 공침조에 철-금속 전구체 수용액 분출구를 통해 상기 철-금속 전구체 수용액을 점적함과 동시에, 암모니아수 분출구를 통해 농도 25%의 암모니아수를, 상기 암모니아수의 이온과 철-금속 전구체의 수용액 내 철-아연 양이온간 몰 비가 100:22를 유지하도록 투입하면서 20분간 점적한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하고 촉매를 제조하였다.

[108] 수득된 촉매를 X선 회절 분석(XRD)을 수행하고, 도 4로서 제시하였다. 도 4에서 보듯이, 해당 촉매는 철-금속 산화물의 용액 내 잔존하던 철 이온과 금속 이온이 스피넬상 구조에 추가로 결합시키되, 합성 조건으로서 몰 비 100:22로 변화시킨 경우 스피넬상 85 중량%와 알파-산화철($\alpha-Fe_2O_3$) 15 중량%로 구성되는 것을 확인하였다.

[109]

[110] 추가실험예 3

[111] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 상기 암모니아수의 이온과 철-금속 전구체의 수용액 내 철-아연 양이온간 몰 비가 100:26이 되도록 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 실험을 반복하였다.

[112] 제조된 아연 페라이트 촉매의 X선 회절분석(XRD) 결과, 해당 촉매는 스피넬상 91.6 중량%와 산화아연 8.4 중량%로 구성되는 것을 확인하였다.

[113]

[114] [부타디엔 제조시험]

[115] 상기 실시예 1, 비교예 1, 추가 실험예 1 내지 3에서 제조된 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 사용하여 하기의 방법으로 부타디엔을 제조하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[116]

[117] 구체적으로, 반응물로 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 혼합물과 산소를 사용하였고, 부가적으로 질소와 스팀이 함께 유입되도록 하였다. 반응기로는 금속 관형 반응기를 사용하였다. 반응물의 비율은 산소/부텐의 원자수 비(OBR), 스팀/부텐의 원자수 비(SBR) 및 질소/부텐의 원자수 비(SBR)와 GHSV(gas hourly space velocity)를 각각 하기 표 2에 기재한 값으로 설정하였다.

[118] 수득된 촉매는 고정층 반응기에 충전하였으며, 반응물이 접촉하는 촉매층의 부피는 10cc로 고정하였다. 스팀은 물의 형태로 주입되며, 기화기(vaporizer)를 이용해 150 °C에서 스팀으로 기화되어 반응물인 부텐 혼합물 및 산소와 함께 혼합되어 반응기에 유입되도록 하였다. 부텐 혼합물의 양은 액체용 질량유속조절기를 사용하여 제어하였고, 산소 및 질소는 기체용 질량유속조절기를 사용하여 제어하였으며, 스팀의 양은 액체 펌프를 이용해 주입 속도를 제어하였다.

[119] 반응 온도는 하기 표 2에 기재한 값으로 유지하였고, 반응 후 생성물은 가스 크로마토그래피(GC)를 이용하여 분석하였으며, 부텐 혼합물의 전환율, 혼합물 내의 부텐의 전환율(X → 1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-3-부텐의 3종의 총 전환율에 해당), 1,3-부타디엔 선택도(S) 및 1,3-부타디엔 수율(Y)은 가스 크로마토그래피로 측정된 결과를 통해, 하기 수식 1 내지 3에 따라 계산하였다.

[120] [수식 1]

[121] $\text{전환율(\%)} = (\text{반응한 부텐의 몰수} / \text{공급된 부텐의 몰수}) \times 100$

[122] [수식 2]

[123] $\text{선택도(\%)} = (\text{생성된 1,3- 부타디엔 또는 CO}_x\text{의 몰수} / \text{반응한 부텐의 몰수}) \times 100$

[124] [수식 3]

[125] $\text{수율(\%)} = (\text{생성된 1,3- 부타디엔의 몰수} / \text{공급된 부텐의 몰수}) \times 100$

[126] [표2]

| 구분 | 조건 | | | | | X(수식 1) | S-BD(수식 2) | Y(수식 3) |
|--------|------------------------|----------|------|-----|-----|---------|------------|---------|
| | GHSV(h ⁻¹) | Temp(°C) | OBR | SBR | NBR | | | |
| 실시예1 | 500 | 340 | 0.75 | 15 | 3 | 86.9 | 90.6 | 78.7 |
| 비교예1 | 500 | 340 | 0.75 | 15 | 3 | 80.9 | 87.9 | 71.1 |
| 추가실험예1 | 500 | 340 | 0.75 | 15 | 3 | 48.4 | 88.4 | 42.7 |
| 추가실험예2 | 500 | 360 | 0.75 | 15 | 3 | 75.5 | 87.8 | 66.3 |
| 추가실험예3 | 500 | 360 | 0.75 | 15 | 3 | 77.1 | 86.9 | 67.0 |

[127] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 슬러리에 잔존하는 철 이온과 금속 이온을 추가로 결합시킨 형태로 제조된 실시예 1의 촉매를 산화적 탈수소화 반응에 이용하여 부타디엔을 제조한 경우 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다.

- [128] 반면, 종래 기술에 따라 여과물의 수세 후처리에 의해 발생된 폐수를 배출하여 여과물의 잔류 철 이온과 금속 이온이 상당수 배출된 비교예 1의 촉매를 산화적 탈수소화 반응에 이용하여 부타디엔을 제조한 경우에는 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 열악한 것을 확인할 수 있었다.
- [129] 시판 촉매를 산화적 탈수소화 반응에 이용하여 부타디엔을 제조한 추가 실험예 1의 경우는 실시예 1의 촉매와 유사한 스피넬상 성분 함량을 제공함에도 불구하고, 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 열악한 것을 확인하였다.
- [130] 또한 암모니아수의 이온과 철-아연 양이온 전구체와 양이온의 몰비를 다르게 하고 나머지는 실시예 1과 같이 제조한 경우, 몰 비 100:22의 추가 실험예 2, 혹은 몰 비 100:26의 추가 실험예 3의 경우에는 실시예 1에 비해 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 열악한 것을 각각 확인할 수 있었다.

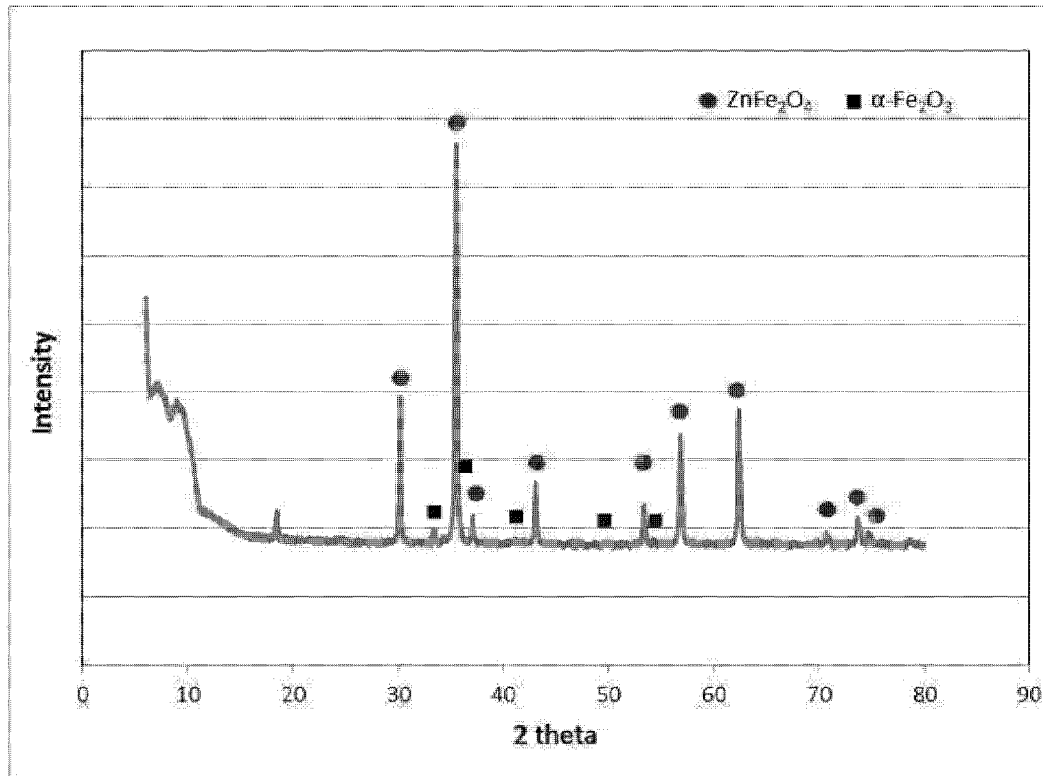
청구범위

- [청구항 1] 3가 양이온 철(Fe) 전구체, 및 2가 양이온 금속(A) 전구체를 증류수에 용해시켜 철-금속 전구체 수용액을 준비하는 제1 단계;
공침조에서 상기 철-금속 전구체 수용액과 암모니아수를 반응시켜 철-금속 산화물을 형성한 다음 여과하여 철-금속 산화물의 슬러리를 수득하는 제2 단계; 및
상기 철-금속 산화물의 슬러리를 가열하는 제3 단계;를 포함하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제2 단계에서 공급되는 암모니아수의 이온과 철-금속 전구체의 수용액 내 철-금속 양이온간 몰 비가 100:22 초과 내지 100:26 미만인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제2 단계에서 수득된 철-금속 산화물은 여과에 앞서 교반; 및 숙성 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 여과는 비-수세 처리를 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제3 단계에서 철-금속 산화물 슬러리의 가열은 건조 및 소성으로 구성된 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제3 단계에서 형성된 철-금속 산화물 촉매는 철(Fe)과 금속(A)의 원자수 비가 1.5:1 내지 4:1인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 2가 양이온 금속(A)은 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 이상인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제1 단계의 전구체 수용액은 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체를 원자수 비가 1.5:1 내지 2.5:1이 되도록 증류수에 용해시켜 준비하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

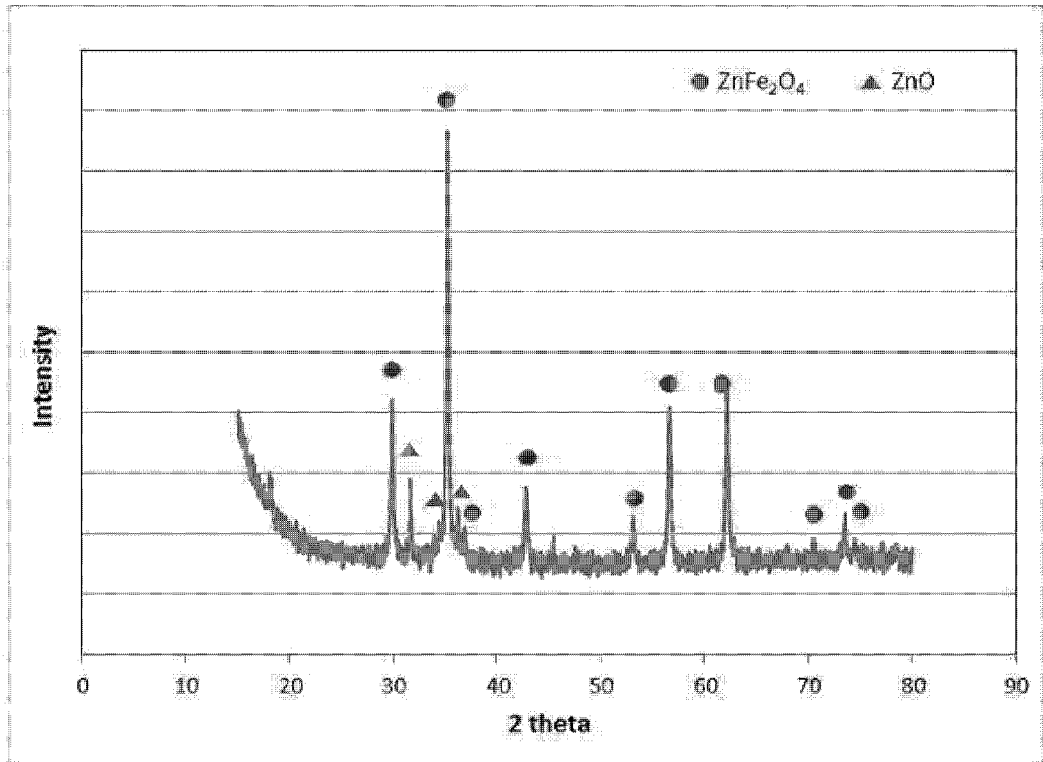
상기 제2 단계의 상기 전구체 수용액 및 상기 비금속 염기성 수용액은 각각 별도의 분출구로부터 점적되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법.

- [청구항 10] 철(Fe); 및 Cu, Ra, Ba, Sr, Ca, Be, Zn, Mg, Mn 및 Co로부터 1종 이상 선택된 2가 금속(A);의 산화물 촉매로서, 스피넬상(AFe_2O_4) 92 중량% 초과 내지 99.9 중량% 이하와 산화아연(ZnO) 0.1 중량% 이상 내지 8 중량% 미만을 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 철(Fe)와 2가 금속(A)간 원자수 비가 1.5:1 내지 2.5:1인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매.
- [청구항 12] 라피네이트로부터 산화적 탈수소화 반응에 의해 부타디엔을 제조함에 있어서, 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매로서 제10항 또는 제11항에 따른 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 이용하는 것을 특징으로 하는 부타디엔의 제조방법.

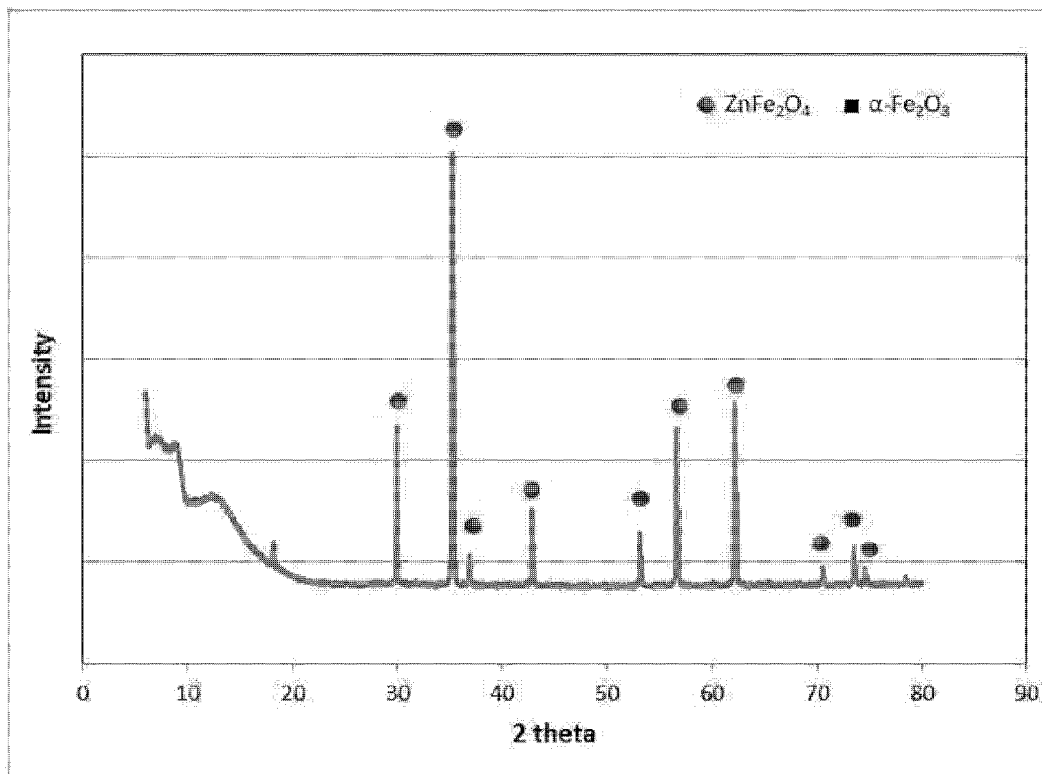
[도1]



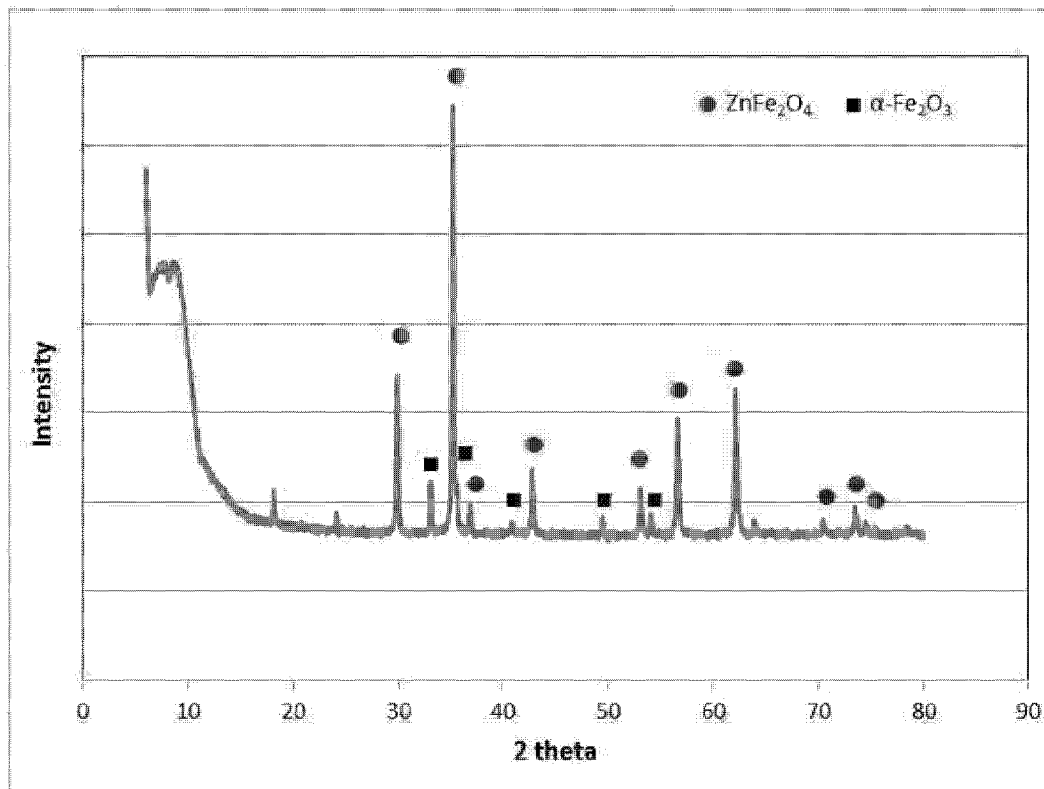
[도2]



[도3]




[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002450

| | | |
|--|---|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/00(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 21/10(2006.01)i, B01J 23/06(2006.01)i, B01J 23/34(2006.01)i, B01J 23/02(2006.01)i</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 37/00; B01J 23/80; B01J 23/06; B01J 23/889; B01J 23/10; B01J 27/053; B01J 37/02; C07C 5/333; B01J 23/00; B01J 23/72; B01J 23/745; B01J 21/10; B01J 23/34; B01J 23/02 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: oxidative dehydrogenation, catalyst, iron precursor, divalence cation, coprecipitate, filtering, slurry, ammonia water, non-washing, sintering, spinel phase, butadiene | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | KR 10-0847206 B1 (SK ENERGY CO., LTD.) 17 July 2008 See paragraphs [0027]-[0032], [0043]-[0057], [0067]-[0074]; table 4; claims 1-4; and figure 3. | 1-12 |
| Y | US 2012-0059208 A1 (MAMEDOV, Aghaddin et al.) 08 March 2012 See paragraphs [0018]-[0020], [0024], [0029]-[0031]; and claims 1, 2, 8, 9, 17. | 1-12 |
| Y | KR 10-2011-0036290 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 07 April 2011 See paragraphs [0022], [0024], [0029]-[0032]; and table 1. | 1-12 |
| Y | CN 103752316 A (WISON ENGINEERING LTD.) 30 April 2014 See example 1; and claims 1-8. | 1-12 |
| A | KR 10-1261124 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 06 May 2013 See paragraph [0049]; and claims 1, 2, 4. | 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 "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 "I" 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 15 MAY 2017 (15.05.2017) | | Date of mailing of the international search report 15 MAY 2017 (15.05.2017) |
| 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. +82-42-481-8578 | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002450

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| KR 10-0847206 B1 | 17/07/2008 | CN 101674883 A | 17/03/2010 |
| | | CN 101674883 B | 17/04/2013 |
| | | JP 2010-534553 A | 11/11/2010 |
| | | US 2010-0121123 A1 | 13/05/2010 |
| | | US 8513479 B2 | 20/08/2013 |
| | | WO 2008-140213 A1 | 20/11/2008 |
| | | US 2012-0059208 A1 | 08/03/2012 |
| EP 2611537 A1 | 10/07/2013 | | |
| JP 2013-538679 A | 17/10/2013 | | |
| JP 5653521 B2 | 14/01/2015 | | |
| KR 10-1472230 B1 | 11/12/2014 | | |
| KR 10-2013-0045913 A | 06/05/2013 | | |
| US 8551443 B2 | 08/10/2013 | | |
| WO 2012-030891 A1 | 08/03/2012 | | |
| KR 10-2011-0036290 A | 07/04/2011 | KR 10-1071230 B1 | 10/10/2011 |
| CN 103752316 A | 30/04/2014 | NONE | |
| KR 10-1261124 B1 | 06/05/2013 | KR 10-2012-0108323 A | 05/10/2012 |

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/00(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 21/10(2006.01)i, B01J 23/06(2006.01)i, B01J 23/34(2006.01)i, B01J 23/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/00; B01J 23/80; B01J 23/06; B01J 23/889; B01J 23/10; B01J 27/053; B01J 37/02; C07C 5/333; B01J 23/00; B01J 23/72; B01J 23/745; B01J 21/10; B01J 23/34; B01J 23/02

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: 산화적 탈수소화 반응, 촉매, 철 전구체, 2가 양이온 금속, 공침전, 여과, 슬러리, 암모니아수, 비-수세, 소성, 스피넬상, 부타디엔

C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|---|--------|
| Y | KR 10-0847206 B1 (에스케이에너지 주식회사) 2008.07.17 단락 [0027]-[0032], [0043]-[0057], [0067]-[0074]; 표 4; 청구항 1-4; 및 도면 3 참조. | 1-12 |
| Y | US 2012-0059208 A1 (MAMEDOV, AGHADDIN 등) 2012.03.08 단락 [0018]-[0020], [0024], [0029]-[0031]; 및 청구항 1, 2, 8, 9, 17 참조. | 1-12 |
| Y | KR 10-2011-0036290 A (서울대학교산학협력단) 2011.04.07 단락 [0022], [0024], [0029]-[0032]; 및 표 1 참조. | 1-12 |
| Y | CN 103752316 A (WISON ENGINEERING LTD.) 2014.04.30 실시예 1; 및 청구항 1-8 참조. | 1-12 |
| A | KR 10-1261124 B1 (한국화학연구원 등) 2013.05.06 단락 [0049]; 및 청구항 1, 2, 4 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 05월 15일 (15.05.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 05월 15일 (15.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



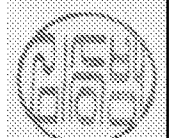
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|--|--|
| KR 10-0847206 B1 | 2008/07/17 | CN 101674883 A CN 101674883 B JP 2010-534553 A US 2010-0121123 A1 US 8513479 B2 WO 2008-140213 A1 | 2010/03/17 2013/04/17 2010/11/11 2010/05/13 2013/08/20 2008/11/20 |
| US 2012-0059208 A1 | 2012/03/08 | CN 103079695 A EP 2611537 A1 JP 2013-538679 A JP 5653521 B2 KR 10-1472230 B1 KR 10-2013-0045913 A US 8551443 B2 WO 2012-030891 A1 | 2013/05/01 2013/07/10 2013/10/17 2015/01/14 2014/12/11 2013/05/06 2013/10/08 2012/03/08 |
| KR 10-2011-0036290 A | 2011/04/07 | KR 10-1071230 B1 | 2011/10/10 |
| CN 103752316 A | 2014/04/30 | 없음 | |
| KR 10-1261124 B1 | 2013/05/06 | KR 10-2012-0108323 A | 2012/10/05 |