

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 5일 (05.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/171441 A2

(51) 국제특허분류:

B01J 37/00 (2006.01) B01J 23/84 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) C07C 5/333 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003504

(22) 국제출원일: 2017년 3월 30일 (30.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0038436 2016년 3월 30일 (30.03.2016) KR
10-2016-0075916 2016년 6월 17일 (17.06.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 변영창 (BYUN, Young Chang); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
조아라 (CHO, Ara); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정석 (LEE,

Jeong Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김미경 (KIM, Mi Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김대현 (KIM, Daehyeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울시 강남구 강남대로 318, 타워 837 빌딩, 6층, Seoul (KR).

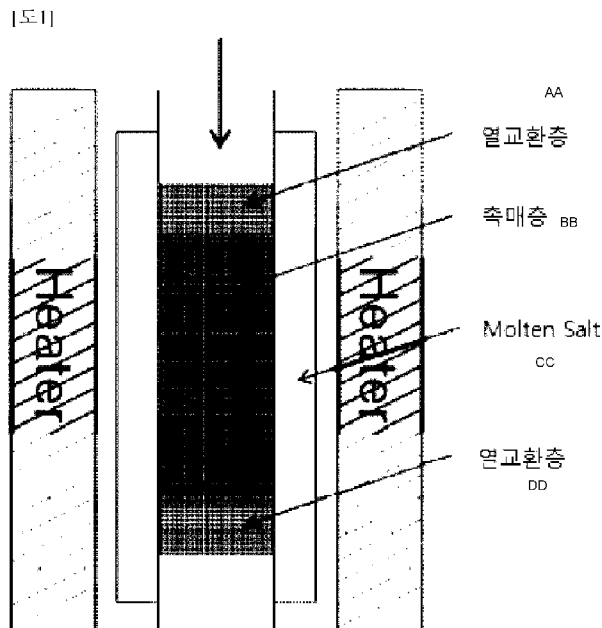
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: FERRITE-BASED CATALYST, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND METHOD FOR PREPARING BUTADIENE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 페라이트계 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 부타디엔의 제조방법



(57) Abstract: The present specification provides a ferrite-based catalyst, a preparation method therefor, and a method for preparing butadiene using the same.

(57) 요약서: 본 명세서는 페라이트계 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 부타디엔의 제조방법을 제공한다.

WO 2017/171441 A2



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:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 페라이트계 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 부타디엔의 제조방법

기술분야

- [1] 본 명세서는 2016년 03월 30일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2016-0038436호 및 2016년 06월 17일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2016-0075916호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 페라이트계 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 부타디엔의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 석유화학 시장에서 그 수요가 점차 증가하고 있는 부타디엔을 제조하기 위한 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 부텐과 산소가 반응하여 부타디엔과 물을 생성하는 반응으로, 생성물로 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 유리할 뿐만 아니라 반응 온도를 낮출 수 있다.
- [4] 노르말-부텐(1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐)의 산화적 탈수소화 반응은 노르말-부텐과 산소가 반응하여 부타디엔과 물을 생성하는 반응이다. 그러나 상기 산화 탈수소화 반응에서는 반응물로서 산소를 사용하기 때문에 완전 산화반응 등 많은 부반응이 예상되므로 이러한 부반응을 최대한 억제하고 부타디엔의 선택도가 높은 촉매를 개발하는 것이 가장 중요한 핵심 기술이다. 지금까지 알려진 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 촉매로는 페라이트(Ferrite) 계열 촉매, 주석 계열 촉매, 비스무스 몰리브데이트(Bismuth Molybdate) 계열 촉매 등이 있다.
- [5] 이 중에서 상기 페라이트계 촉매는 스피넬 구조의 2가 양이온 자리를 구성하는 금속의 종류에 따라 촉매로서의 활성이 다른데, 그 중에서도 아연 페라이트, 마그네슘 페라이트, 망간 페라이트가 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 좋은 활성을 보이는 것으로 알려져 있으며, 특히 아연 페라이트는 다른 금속의 페라이트 촉매보다 부타디엔의 선택도가 높은 것으로 보고되고 있다 [F.-Y. Qiu, L.-T. Weng, E. Sham, P. Ruiz, B. Delmon, Appl. Catal., 51권, 235쪽(1989년)].
- [6] 부텐의 산화적 탈수소화 반응에 있어서 아연 페라이트 계열 촉매의 활용에 대해서는 보고된 바 있으며, 산화적 탈수소화 반응에 대한 아연 페라이트 촉매의 반응 활성 및 수명을 높이기 위해, 촉매에 첨가제를 처리하는 등 전처리 및 후처리를 통하여 보다 높은 수율로 부타디엔을 장기적으로 얻을 수 있다고 알려져 있다.
- [7] 페라이트 계열 촉매를 사용하여 부텐을 산화 탈수소하여 부타디엔을 제조하는데 있어서, 기존에는 부텐 대비 10배 이상의 과량의 스팀 조건에서

산화탈수소 반응을 시키는데, 이는 스팀이 부텐의 분압을 낮추어 폭발 범위를 낮추는 역할 뿐 아니라 산화 탈수소 반응 시 발생하는 반응열을 제거해 반응기의 안정성을 높이고 촉매 표면에 직접적으로 작용하여 부텐의 전환율을 높이고 부타디엔에 대한 선택도를 높일 수 있다고 알려져 있기 때문이다.

- [8] 그러나, 부텐 대비 10배 이상의 스팀을 사용하면 스팀 자체의 비용이 발생할 뿐만 아니라 반응기 후단에서 스팀을 포함한 반응물의 열에너지를 회수한 후 압축/냉각시켜 응축시킬 때 적어도 물의 잠열(latent heat)만큼의 열 에너지를 회수할 수 없다는 문제가 있다. 따라서 부텐 산화탈수소 반응 공정에서 스팀을 과량 사용하면 스팀 자체의 비용이 많이 들고 열 에너지 손실이 클 뿐만 아니라, 부텐 산화 탈수소 반응 시 생성되는 소량의 oxygenates 들이 응축된 물에 포함되어 과량의 폐수 처리비용이 발생하게 되어 공정의 경제성을 확보할 수 없게 된다.

- [9] 이로 인해서, 부텐 산화 탈수소 공정의 경제성을 높일 수 있도록 스팀의 사용량이 적은 조건에서도 부타디엔의 전환율 및 수율을 높일 수 있는 촉매개발이 시급하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 출원은 적은 양의 스팀을 사용하면서도 부텐의 전환율을 높이고 부타디엔의 선택도를 높여 부타디엔을 높은 수율로 얻을 수 있는 페라이트계 촉매, 이의 제조방법 및 이를 통한 부타디엔 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 출원은 금속 전구체를 포함하는 전구체 수용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 수용액을 염기성 용액과 혼합하여 공침시키는 단계; 상기 공침시키는 단계 이후 열처리를 통해 고체 시료를 얻는 단계; 상기 고체 시료를 증류수에 혼합하고 분쇄하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 담체에 담지시키는 단계; 및 상기 슬러리가 담지된 담체를 소성시키는 단계를 포함하고, 상기 담체는 기공구조를 가지며, 상기 기공구조는 상기 담체의 중심으로부터 표면까지의 거리에서, 상기 중심을 0%, 상기 표면을 100%로 했을 때, 0 내지 50%에 기공율 10 내지 50%인 것을 특징으로 하는 페라이트계 촉매 제조방법을 제공하고자 한다.

- [12] 또한, 본 출원은 본 명세서의 일 실시상태에 의해 제조된 부타디엔 제조용 페라이트계 촉매를 제공하고자 한다.

- [13] 또한, 본 출원은 산소, 질소, 부텐 및 스팀을 제공하는 단계; 상기 혼합기체가, 본 명세서의 일 실시상태에 의해 제조된 촉매가 고정된 촉매층을 연속적으로 통과하여 이루어지는 산화적 탈수소화 반응단계; 및 부타디엔을 수득하는 단계를 포함하는 것인 페라이트계 촉매를 이용한 부타디엔의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 효과

- [14] 본 출원의 일 실시상태에 따른 페라이트계 촉매는 소량의 스팀을 사용하면서도 높은 수율로 부타디엔을 얻을 수 있다.
- [15] 본 출원의 일 실시상태에 따른 페라이트계 촉매는 촉매 단위부피당 활성을 조절할 수 있어 촉매층 내부의 온도를 낮추어 반응기를 안정적으로 운전할 수 있다.
- [16] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따른 페라이트계 촉매는 폐수 발생량을 줄여서 제조 방법은 공정의 효율을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 부텐 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 반응기의 단면도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [19] 본 명세서의 일 실시상태는 금속 전구체를 포함하는 전구체 수용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 수용액을 염기성 용액과 혼합하여 공침시키는 단계; 상기 공침시키는 단계 이후 열처리를 통해 고체 시료를 얻는 단계; 상기 고체 시료를 증류수에 혼합하고 분쇄하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 담체에 담지시키는 단계; 및 상기 슬러리가 담지된 담체를 소성시키는 단계를 포함하고, 상기 담체는 기공구조를 가지며, 상기 기공구조는 상기 담체의 중심으로부터 표면까지의 거리에서, 상기 중심을 0%, 상기 표면을 100%로 했을 때, 0 내지 50%에 기공율 10 내지 50%인 것을 특징으로 하는 페라이트계 촉매 제조방법을 제공할 수 있다.
- [20] 기공율은 일정 부피에서 기공이 차지하는 부분을 의미하는 것으로, 상기 담체 중심에서부터 0 내지 50%에 기공율이 10 내지 50%인 것은 담체 내부에도 기공이 마련되어 상기 슬러리가 담체 내부 기공에도 충분히 담지될 수 있다는 것을 의미할 수 있다.
- [21] 상기 기공율을 측정하는 방법에는 특별히 한정이 있는 것은 아니며, 통상적으로 이용될 수 있는 기술이 사용될 수 있다. 예를 들어, 흡수율(water absorption)을 이용할 수 있다.
- [22] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 상기 금속 전구체는 금속 염화물 전구체 및 금속 질산염 전구체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 페라이트계 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [23] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 금속 질산염 전구체는 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 질산염 첨가물을 포함하며, 상기 질산염 첨가물은 질산베릴륨($\text{Be}(\text{NO}_3)_2$), 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 질산스트론튬($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 질산바륨($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산크롬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

·6H₂O), 질산망간(Mn(NO₃)₂·6H₂O), 질산구리(Cu(NO₃)₂·6H₂O), 질산니켈(Ni(NO₃)₂·6H₂O), 질산란타넘(La(NO₃)₃·6H₂O), 질산세륨(Ce(NO₃)₃·6H₂O) 및 질산비스무스(Bi(NO₃)₃·5H₂O)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 페라이트계 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

- [24] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 금속 염화물 전구체는 염화아연(ZnCl₂), 염화철(FeCl₃·6H₂O) 및 염화물 첨가물을 포함하며, 상기 염화물 첨가물은 염화베릴륨(BeCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂·6H₂O), 염화칼슘(CaCl₂·6H₂O), 염화스트론튬(SrCl₂·6H₂O), 염화바륨(BaCl₂·2H₂O), 염화알루미늄(AlCl₃·6H₂O), 염화크롬(CrCl₃·6H₂O), 염화코발트(CoCl₂·6H₂O), 염화망간(MnCl₂·4H₂O), 염화구리(CuCl₂·2H₂O), 염화니켈(NiCl₂·6H₂O), 염화란타넘(LaCl₃·7H₂O), 염화세륨(CeCl₃·7H₂O) 및 염화비스무스(BiCl₃·5H₂O)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 페라이트계 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [25] 상기 금속 염화물 전구체를 사용하는 경우에는 금속 염화물 전구체를 포함하는 전구체 수용액을 염기성 용액과 혼합하여 공침한 이후, 세척 및 여과하는 과정을 거칠 수 있으나, 상기 금속 질산염 전구체를 사용하는 경우에는 사용하는 염기성 용액의 종류에 따라서 세척 및 여과하는 과정을 생략하고 열처리만으로 고체시료를 얻을 수 있다.
- [26] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 전구체 수용액에 염기성 용액을 혼합하여 공침시키는 단계에서 상기 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH) 및 수산화암모늄(NH₄OH)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [27] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 공침시키는 단계는 전구체 수용액을 10 내지 40°C에서 1.5 내지 12 몰 농도의 염기성 용액과 혼합시키면서 공침하는 것일 수 있다.
- [28] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 공침된 용액을 열처리를 통해 고체 시료를 얻는 단계에서 공침된 용액은 침전물이 침전되도록 충분한 시간 동안 상 분리시키고, 세척 후 감압여과기 등을 통해 침전된 고체 시료를 얻을 수 있다. 또한, 상기 공침된 용액은 pH5 내지 10일 수 있다.
- [29] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 열처리하는 단계 이전에 세척 및 여과하는 단계를 추가로 거칠 수 있다. 이는 공침시키는 단계에서 사용되는 염기성 용액의 종류에 따라 달라질 수 있다. 특별히 한정하는 것은 아니나, 상기 염기성 용액이 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH)인 경우에는 열처리 이전에 세척 및 여과하는 단계를 추가로 거칠 수 있다.
- [30] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 페라이트계 촉매는 담체와 소성된 고체 시료를 포함하고, 상기 소성된 고체 시료의 조성은 하기 일반식을 따를 수 있다.
- [31] 일반식 1
- [32] $Zn_iFe_aM_bO_x$

- [33] 상기 일반식에서 a 는 2 내지 2.8 이고, b 는 0 내지 0.2 이고, x 는 양이온의 산화수에 의해 결정될 수 있다. 또한, M 은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr, Co, Mn, Cu, Ni, La, Ce, Mo, Bi, P 및 Si를 포함하는 군에서 적어도 하나 선택될 수 있다.
- [34] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 열처리시키는 단계는 100 내지 400°C에서 열처리시키는 것일 수 있다.
- [35] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리시킨 고체 시료를 증류수에 혼합하여 분쇄하여 슬러리를 제조하는 단계에서 분쇄하는 단계는 고체 시료를 고운 입자로 분쇄하는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 볼밀링(ball milling)에 의한 것일 수 있다. 또한, 슬러리에 포함되는 고체 시료의 고형분은 1 내지 30중량%일 수 있다.
- [36] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 분쇄한 고체 시료를 담체에 담지시키는 단계에서 담체의 크기와 모양은 반응에 사용하고자 하는 반응기 크기에 따라 변동이 가능하며 특별한 제한을 받는 것은 아니나, 지름이 2 내지 20mm인 구형 또는 원통형일 수 있다.
- [37] 담지시키는 것은 분쇄한 고체 시료가 담체의 기공에 들어갈 수 있는 공정을 거치는 것으로, 분쇄한 고체 시료가 담체의 겉 면적에 붙도록 하는 것뿐만 아니라, 담체의 기공에 안착하여 존재하는 것을 의미할 수 있다.
- [38] 또한, 상기 담지시키는 단계를 통해서 단위 부피당 페라이트 성분의 양을 조절하여 부텐의 산화 탈수소 반응 속도를 조절 할 수 있어 효과적인 반응열 제어가 가능할 수 있다.
- [39] 담지시키는 단계는 다공성 담체와 슬러리를 섞은 후 교반하면서 건조시켜 담지시키거나, 담체의 기공부피만큼의 슬러리가 함침되도록 한 다음 건조시켜 담지시킬 수 있다. 건조시키는 방법에는 특별히 한정이 있는 것은 아니나, rotary evaporator를 사용할 수 있다. 또한, 고체 시료의 함량을 증가시키기 위하여 앞의 과정을 수차례 반복할 수 있다.
- [40] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 담체는 기공 구조를 가지고 있는 것일 수 있다. 기공 구조를 가진 담체라면 특별히 한정이 있는 것은 아니나, 상기 분쇄한 고체 시료가 담체의 기공에 들어갈 수 있는 크기의 기공을 갖는 것일 수 있다.
- [41] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 담체의 기공 구조는 기공 크기가 10 내지 300 μm 및 담체 전체 부피 대비 기공율 10 내지 50% 인 것일 수 있다.
- [42] 상기 담체 표면에서의 기공 크기를 측정하는 방법에 대해서는 통상적으로 사용되는 기술이 이용될 수 있으며, 특별히 한정이 있는 것은 아니나 수은 세공계(mercury porosimeter)가 이용될 수 있다.
- [43] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 담체의 기공 구조는 상기 담체가 0.005 내지 0.5 m^2/g 의 비표면적을 갖게할 수 있다.
- [44] 담체의 비표면적은 고체 시료의 담지 특성과 촉매로서의 성능과 관련이 있으며, 비표면적이 0.005 m^2/g 보다 작은 경우에는 반응이 일어나는 표면을

충분히 제공할 수 없어 원하는 반응 성능을 기대하기 어렵고, 0.5 m²/g 보다 큰 경우에는 담체의 기공크기를 크게 만들기 힘들어 고체 시료를 담지하기 힘들고 또한 반응물이 기공 내로 들어가거나 생성물이 기공 밖으로 빠져 나오기 힘들어 촉매로서의 역할을 하지 못할 수 있다. 담체의 표면적은 통상적으로 N₂ 흡착에 의한 BET 표면적일 수 있다.

- [45] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 담체는 알루미나, 실리카, 알루미나/실리카, 실리콘 카바이드, 티타니아 및 지르코니아로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 구체적으로는 알루미나/실리카가 포함될 수 있는데, 이는 페라이트 성분이 담체에 안정적으로 담지될 수 있는 기공 구조를 가지며 부반응을 일으키는 산점(acidic site)이 적어, 페라이트 성분과 반응하지 않아 화학적 안정성을 띌 수 있다.
- [46] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 슬러리가 담지된 담체를 소성시키는 단계는 감압 건조 또는 오븐 건조 후 500 내지 800°C에서 실시하는 것일 수 있다. 소성시키는 것은 다공성 담체에 담지된 페라이트 성분이 활성상을 형성하도록 하는 것을 의미할 수 있다. 500°C 보다 낮은 온도에서 소성하는 경우에는 담지된 페라이트 성분이 활성상을 형성하지 못하여 부텐 산화 탈수소 반응에 대한 활성이 떨어지고, 800°C 보다 높은 온도에서 소성하는 경우에는 담지된 페라이트 성분의 활성상의 표면적이 과도하게 줄어들어 부텐 산화 탈수소 반응에 대한 활성이 떨어질 수 있고 페라이트 성분과 담체가 반응하여 다른 결정상(crystalline phase)을 형성하여 선택도가 떨어질 수 있다. 구체적으로는 600 내지 700°C에서 실시할 수 있다.
- [47] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 본 명세서의 일 실시상태에 따라 제조된 부타디엔 제조용 페라이트계 촉매를 제공할 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따른 부타디엔 제조용 페라이트계 촉매는 별도의 부탄 분리공정을 거치지 않은 C4 혼합물을 반응물로 사용하여 부타디엔을 제조할 수 있다.
- [48] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 페라이트계 촉매는 상기 소성된 고체 시료가 상기 페라이트계 촉매 100중량% 대비 1 내지 30중량%일 수 있다.
- [49] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 산소, 질소, 부텐 및 스팀의 혼합기체를 제공하는 단계; 상기 혼합기체가, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 촉매가 고정된 촉매층을 연속적으로 통과하여 이루어지는 산화적 탈수소화 반응단계; 및 부타디엔을 수득하는 단계를 포함하는 것인 페라이트계 촉매를 이용한 부타디엔의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [50] 상기 부텐은 C4 혼합물일 수 있으며, 그 종류로는 C4 혼합물이라면 특별히 한정하는 것은 아니나, 1-부텐, 2-부텐, 및 C4 라피네이트-1, 2, 2.5, 3으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [51] 상기 산화적 탈수소화 반응에 사용한 반응기는 도 1에 나타내었다. 일자형 molten salt type의 반응기에 본 명세서의 일 실시상태에 의한 방법에 의해 제조한 고체 촉매를 고정시키고, 반응기를 전기로 안에 설치하여 molten salt를 순환시켜

촉매층 외부의 온도를 일정하게 유지한 후, 반응물이 반응기 안의 촉매 층을 연속적으로 통과하면서 반응이 진행되도록 할 수 있다.

- [52] 산화적 탈수소화 반응을 진행시키기 위한 molten salt의 온도는 250 내지 550°C일 수 있으며, 구체적으로는 280 내지 500°C, 더욱 구체적으로는 300 내지 450°C를 유지할 수 있으며, 반응물의 주입 양은 부텐을 기준으로 공간속도 (GHSV: Gas Hourly Space Velocity)가 50 내지 500 h⁻¹가 되도록 촉매 양을 설정할 수 있다.
- [53] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합기체의 부텐 및 스팀의 몰비는 1:3 내지 1:10인 페라이트계 촉매를 이용한 부타디엔의 제조방법을 제공할 수 있다. 폭발의 가능성, 반응기 후단부에서 압축/냉각 공정의 수월성, 열손실의 최소화 측면에서 부텐 및 스팀의 몰비가 상기 범위에 해당하는 경우 우수한 성능이 발휘될 수 있다. 보다 구체적으로는, 부텐, 산소, 질소 및 스팀의 몰비는 1:0.5 내지 1.5:0 내지 10:3 내지 10 일 수 있다.
- [54] 본 명세서에서 산화적 탈수소화 반응의 반응물인 부텐과, 산소 및 질소는 질량유속 조절기를 사용하여 정밀하게 조절하여 공급하고 스팀은 물을 HPLC 펌프로 주입한 후 기화시켜 주입할 수 있다. 부텐과, 산소 및 질소는 기화된 스팀과 혼합되어 반응기로 주입된다. 주입구 부분(열교환층 앞부분)의 온도는 150 내지 300°C로 유지되고 열교환층을 거친 후 촉매 층을 통과하게 할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [55] 이하, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 실시예를 통해 본 출원을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [56] 촉매 제조
- [57] 상온에서 500 ml 비이커에 증류수 200 g, ZnCl₂ 13.63 g, 그리고 FeCl₃·6H₂O 54.06 g을 넣은 후 교반하면서 녹였다(전구체 수용액 A). 전구체 수용액 A에 3N 농도의 NaOH 수용액을 투입하여 pH=9 가 될 때까지 침전시켰다. 1시간동안 더 교반시킨 후 감압여과기에서 침전물을 분리한 후 충분한 증류수로 여러 번 세척하였다. 얻어진 고체 시료(침전물)를 200 °C 에서 24시간 열처리하였다. 열처리된 고체시료를 다시 수용액에 분산시킨 후 ball milling 하여 슬러리를 제조하였고 제조된 슬러리의 고형분 함량은 5~20중량% 범위로 조절하였다. 다공성 알루미나/실리카와 고체 시료 슬러리를 투입하고 rotary evaporator 를 이용하여 담지시킨 후 650 °C 공기분위기에서 5 시간 열처리하여 아연 페라이트 성분이 담지된 부텐 산화 탈수소 촉매를 제조하였다. 아연 페라이트 성분의 함량은 1~30 중량% 범위에서 조절하였다.
- [58] 실시예 1
- [59] 직경 3 mm 인 구형 다공성 알루미나/실리카(SA5218, Saint Gobain 사)에 아연 페라이트 6.7 중량% 담지된 촉매를 이용하여 부텐 산화탈수소 반응을 실시하였다. 반응은 외경이 1/2 인치이고 molten salt 에 의해서 가열(혹은

제열)되는 튜브 반응기에서 진행하였다. 반응기의 단면도를 도 1에 나타내었다. 8 ml의 촉매를 충전한 후 2-butene(trans 60%, cis 40%), O₂, N₂의 유량은 질량유속 조절기로 조절하고 스팀의 유량은 HPLC 펌프로 조절하여 2-butene/O₂/N₂/H₂O=1/0.75/2.82/5의 몰비율로 흐르도록 조절하였다. GHSV(gas hourly space velocity)는 2-butene 기준으로 125 hr⁻¹이었다. 반응기 출구의 생성물을 GC로 분석하였다.

[60] 실시예 2

[61] 직경 3 mm인 구형 다공성 알루미나/실리카(SA5205, Saint Gobain 사)에 아연 페라이트 14.5 중량% 담지된 촉매를 이용하여 부텐 산화탈수소 반응을 실시하였다. 반응조건은 실시예 1과 동일하였다.

[62] 실시예 3

[63] 직경 5 mm인 구형 다공성 알루미나/실리카(SA5205, Saint Gobain 사)에 아연 페라이트 11.5 중량% 담지된 촉매를 이용하여 부텐 산화탈수소 반응을 실시하였다. 반응은 외경이 3/4 인치이고 molten salt에 의해서 가열(혹은 제열)되는 튜브반응기에서 진행하였다. 20 ml의 촉매를 충전한 후 2-butene/O₂/N₂/H₂O=1/0.9/2.82/5의 몰비율로 흐르도록 조절하였다. GHSV(gas hourly space velocity)는 2-butene 기준으로 100 hr⁻¹이었다.

[64] 실시예 4

[65] 직경 3 mm인 구형 다공성 알루미나/실리카(SA5205, Saint Gobain 사)에 아연 페라이트 17.1 중량% 담지된 촉매를 이용하여 부텐 산화탈수소 반응을 실시하였다. 반응조건은 실시예 1과 동일하였고 GHSV(gas hourly space velocity)는 2-butene 기준으로 250 hr⁻¹이었다.

[66] 실시예 5

[67] 직경 3 mm인 실린더 모양 다공성 알루미나/실리카(SA5151, Saint Gobain 사)에 아연 페라이트 2.2 중량% 담지된 촉매를 이용하여 부텐 산화탈수소 반응을 실시하였다. 반응조건은 실시예 1과 동일하였다.

[68] 실시예 6

[69] 직경 3 mm인 구형 다공성 실리콘카바이드(SC5232, Saint Gobain 사)에 아연 페라이트 3.7 중량% 담지된 촉매를 이용하여 부텐 산화탈수소 반응을 실시하였다. 반응조건은 실시예 1과 동일하였다.

[70] 실시예 7

[71] 상기 촉매 제조단계에서 MgCl₂·6H₂O를 추가하여 촉매를 제조하였다. 상온에서 500 ml 비이커에 증류수 200 g, ZnCl₂ 13.63 g, MgCl₂·6H₂O 2.03 g 그리고 FeCl₃·6H₂O 54.06 g을 넣은 후 교반하면서 녹였다(전구체 수용액 A). 전구체 수용액 A에 3 N 농도의 NaOH 수용액을 투입하여 pH=9가 될 때까지 침전시켰다. 1시간동안 더 교반시킨 후 감압여과기에서 침전물을 분리한 후 충분한 증류수로 여러 번 세척하였다. 얻어진 고체시료(침전물)를 200 °C에서 24시간 열처리하였다. 열처리된 고체시료를 다시 증류수에 분산시킨 후 ball

milling 하여 고형분 함량 10.0 중량% 인 슬러리를 제조하였다. 직경 3 mm 인 구형 다공성 알루미나/실리카(SA5205) 와 촉매 슬러리를 투입하고 rotary evaporator 를 이용하여 담지시킨 후 650 °C 공기 분위기에서 5 시간 열처리하여 페라이트 성분이 11.8 중량% 담지된 부텐 산화탈수소 촉매를 제조하였다. 1/2 인치 molten salt type 반응기에 8 ml 의 촉매를 충전한 후 2-butene(trans 60%, cis 40%), O₂, N₂ 그리고 스팀의 유량을 2-butene/O₂/N₂/H₂O=1/0.75/2.82/5 의 몰비율로 흐르도록 조절하였다. GHSV(gas hourly space velocity) 는 2-butene 기준으로 400 hr⁻¹ 이었다.

[72] 실시예 8

[73] 상기 촉매 제조단계에서 AlCl₃·6H₂O 를 추가하여 촉매를 제조하였다. 상온에서 500 ml 비이커에 증류수 200 g, ZnCl₂ 13.63 g, MgCl₂·6H₂O 1.01 g, AlCl₃·6H₂O 2.41 g 그리고 FeCl₃·6H₂O 54.06 g을 넣은 후 교반하면서 녹였다(전구체 수용액 A). 전구체 수용액 A 에 3 N 농도의 NaOH 수용액을 투입하여 pH=9 가 될 때까지 침전시켰다. 1시간동안 더 교반시킨 후 감압여과기에서 침전물을 분리한 후 충분한 증류수로 여러 번 세척하였다. 얻어진 고체시료(침전물)를 200 °C 에서 24시간 열처리하였다. 열처리된 고체시료를 다시 증류수에 분산시킨 후 ball milling 하여 고형분 함량 12.0 중량% 인 슬러리를 제조하였다. 직경 3 mm 인 구형 다공성 알루미나/실리카(SA5205) 와 촉매 슬러리를 투입하고 rotary evaporator 를 이용하여 담지시킨 후 650 °C 공기분위기에서 5 시간 열처리하여 페라이트 성분이 11.5 중량% 담지된 부텐 산화탈수소 촉매를 제조하였다. 1/2 인치 molten salt type 반응기에 8 ml 의 촉매를 충전한 후 2-butene(trans 60%, cis 40%), O₂, N₂ 그리고 스팀의 유량을 2-butene/O₂/N₂/H₂O=1/0.75/2.82/5 의 몰비율로 흐르도록 조절하였다. GHSV(gas hourly space velocity) 는 2-butene 기준으로 250 hr⁻¹ 이었다.

[74] 비교예 1

[75] 촉매제조단계에서 고형분 함량 10 중량% 인 슬러리 20 g 과 직경 3 mm 인 non porous 구형 알루미나 50 g을 넣고 roatry evaporator에서 혼합하며 건조시켰다. 이어서 650 °C 에서 3 시간 열처리하여 아연 페라이트가 코팅된 알루미나 촉매를 제조하였다. 코팅과정 및 열처리 과정에서 non porous 알루미나에 코팅된 아연 페라이트는 1.0 중량% 정도만이 코팅되어 50.02 g 이 수득되었으며 대부분의 아연 페라이트는(99.0 %) non porous 알루미나에 코팅되지 않거나 수득과정에서 떨어져 나왔다. 8 ml 의 촉매를 충전한 후 실시예 1 과 동일한 반응조건에서 부텐 산화탈수소 반응을 실시하였다.

[76] 비교예2

[77] 촉매제조단계에서 열처리하기 전, 건조된 아연 페라이트 5 g, 보헤마이트 50 g, 증류수 30 g, 및 질산(60 %) 1.5 g을 혼합한 후 지름 3 mm 인 non porous 구형 알루미나 50 g 을 넣고 rotary evaporator 에서 혼합하며 건조시켰다. 이어서 650 °C 에서 3 시간 열처리하여 아연 페라이트가 코팅된 알루미나 촉매를 제조하였다.

코팅과정 및 열처리 과정에서 non porous 알루미나에 코팅된 아연 페라이트와 보헤마이트는 1.8 % 정도만이 코팅되어 50.99 g 이 수득되었으며 대부분의 아연 페라이트와 보헤마이트(약 98.2 %) non porous 알루미나에 코팅되지 않거나 수득과정에서 떨어져 나왔다. 8 ml 의 촉매를 충전한 후 실시예 1 과 동일한 반응조건에서 부텐 산화탈수소 반응을 실시하였다.

[78] 비교예 3

[79] 촉매제조단계에서 열처리하기 전, 건조된 아연 페라이트 5 g, 보헤마이트 50 g, 증류수 30 g, 및 질산(60 %) 3 g을 혼합한 후 지름 3 mm 인 non porous 구형 실리콘 카바이드 50 g 을 넣고 rotary evaporator 에서 혼합하며 건조시켰다. 이어서 650 °C 에서 3 시간 열처리하여 아연 페라이트가 코팅된 실리콘 카바이드 촉매를 제조하였다. 코팅과정 및 열처리 과정에서 non porous 실리콘 카바이드에 코팅된 아연 페라이트와 보헤마이트는 1.2 % 정도만이 코팅되어 50.66 g 이 수득되었으며 대부분의 아연 페라이트와 보헤마이트(약 98.8 %) non porous 실리콘 카바이드에 코팅되지 않거나 수득과정에서 떨어져 나왔다. 8 ml 의 촉매를 충전한 후 실시예 1 과 동일한 반응조건에서 부텐산화탈수소 반응을 실시하였다.

[80] 비교예 4

[81] 상온에서 5000 ml 비이커에 증류수 2000 g, ZnCl_2 136.3 g, 그리고 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 540.6 g을 넣은 후 교반하면서 녹였다(전구체 수용액 A). 전구체 수용액 A 에 3N 농도의 NaOH 수용액을 투입하여 pH=9 가 될 때까지 침전시켰다. 1시간동안 더 교반시킨 후 감압여과기에서 침전물을 분리한 후 충분한 증류수로 여러 번 세척하였다. 얻어진 고체 시료(침전물)를 200 °C 에서 24시간 열처리한 후 분쇄하여 물과 혼합하여 반죽하고 압출하여 지름 3mm, 길이 3mm의 원통형 모양으로 성형하였고 650°C 공기분위기에서 5 시간 열처리하여 펠렛 타입의 아연 페라이트 부텐 산화 탈수소 촉매를 제조하였다. 8 ml 의 촉매를 충전한 후 실시예 1 과 동일한 반응조건에서 부텐산화탈수소 반응을 실시하였다.

[82] 이하 실험 결과를 표 1로 나타내었다.

[83] [표1]

	반응온도, °C(molten salt 온도)	GHSV, hr ⁻¹	부텐/O ₂ /N ₂ /H ₂ O	전환율(mol %)	선택도(mol %)
실시예 1	359	125	1/0.75/2.82/5	85.1	93.3
실시예 2	342	125	1/0.75/2.82/5	86.5	93.7
실시예 3	356	100	1/0.90/2.82/5	93.4	92
실시예 4	352	250	1/0.75/2.82/5	84.9	93.3
실시예 5	379	125	1/0.75/2.82/5	82.4	92.8
실시예 6	371	125	1/0.75/2.82/5	83	93
실시예 7	403	400	1/0.75/2.82/5	83.2	93
실시예 8	348	250	1/0.75/2.82/5	85	93.4
비교예 1	394	125	1/0.75/2.82/5	63.6	88.1
비교예 2	397	125	1/0.75/2.82/5	55.4	84.9
비교예 3	406	125	1/0.75/2.82/5	53.1	83.9
비교예 4	311	125	1/0.75/2.82/5	38.5	72.4

[84] 상기 표 1을 참고하면, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 페라이트계 촉매를 이용한 경우 펠렛 형태로 성형된 촉매(비교예 4)와 non-porous 담체 표면에 코팅된 촉매(비교예 1 내지 3)에 비하여 전환율과 부타디엔 선택도가 향상된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해서 공정의 효율을 높일 수 있다.

[85] 실시예 9

[86] 상온에서 500 ml 비이커에 증류수 200g, Zn(NO₃)₂·6H₂O 13.63 g 및 Fe(NO₃)₃·9H₂O

54.06g을 넣은 후 교반하면서 녹였다(전구체 수용액 A). 전구체 수용액 A에 3N 농도의 NH_4OH 수용액을 투입하여 pH=9 가 될 때까지 침전시켰다. 1시간동안 더 교반시킨 후 감압여과기에서 침전물을 분리한 후 충분한 증류수로 여러 번 세척하였다. 얻어진 고체 시료(침전물)를 200°C 에서 24시간 열처리하였다. 열처리된 고체시료를 다시 증류수에 분산시킨 후 ball milling 하여 슬러리를 제조하였다. 직경 3 mm 인 다공성 알루미늄/실리카(SA5218, Saint Gobain 사)와 슬러리를 투입하고 rotary evaporator 를 이용하여 담지시킨 후 650°C 공기분위기에서 5 시간 열처리하여 아연페라이트 성분이 6.5 중량% 담지된 부텐 산화 탈수소 촉매를 제조하였다. 부텐 산화탈수소 반응은 실시예 1 과 동일한 반응기와 반응조건에서 진행하였다.

[87] 비교예 - MoBi계 촉매 제조

[88] 증류수 1300 g 에 암모늄 몰리브데이트 4수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 326.9g 을 녹인다(용액 A). 증류수 250 g 에 코발트 나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 320.8g 과 철 나이트레이트($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 125.9g 과 세슘 나이트레이트(CsNO_3) 18.0g 을 녹인다(용액 B). 이와는 별도로 증류수 100 g 에 비스무스 나이트레이트($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 75.6 g 과 질산 22.7g 을 녹인 후 용액 B 에 투입하여 코발트, 철, 비스무스, 세슘의 전구체가 용해되어 있는 산성 용액을 제조하였다(용액 C). 교반되고 있는 용액 A 에 용액 C 를 한방울씩 투입하여 슬러리를 제조하였다.

[89] 비교예 5

[90] 제조한 슬러리를 상온에서 1시간 교반 시킨 후 120°C 에서 24시간 건조시켜 고체 시료를 얻었다. 고체 시료를 분쇄 후 물과 혼합하여 반죽하고 압출하여 지름 3mm, 길이 3mm의 원통형 모양으로 성형하였고 450°C 에서 공기분위기를 유지하면서 소성하여 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_7\text{Cs}_{0.6}\text{O}_x$ 의 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 부텐 산화탈수소 반응은 실시예 1 과 동일한 반응기와 반응조건에서 진행하였다.

[91] 비교예 6

[92] 제조한 슬러리를 직경 3 mm 인 구형 다공성 알루미늄/실리카(SA5205, Saint Gobain 사)에 함침시킨 후 건조 및 소성과정을 반복하여 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_7\text{Cs}_{0.6}\text{O}_x$ 성분이 17.4 중량% 를 담지된 촉매를 제조하였다. 부텐 산화탈수소 반응은 실시예 1 과 동일한 반응기와 반응조건에서 진행하였다.

[93] 비교예 7

[94] 제조한 슬러리를 상온에서 1시간 교반 시킨 후 120°C 에서 24시간 건조시킨 후 300°C 에서 열처리하였다. 이어 열처리된 건조된 고체시료를 다시 수용액에 분산시킨 후 ball milling 하여 슬러리를 제조하였고 제조된 슬러리의 고형분 함량은 5~20중량% 범위로 조절하였다. 직경 3 mm 인 구형 다공성 알루미늄/실리카(SA5205, Saint Gobain 사)에 함침시킨 후 건조 및 소성과정을 반복하여 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_7\text{Cs}_{0.6}\text{O}_x$ 성분이 18.1 중량%를 담지된 촉매를 제조하였다.

부텐 산화탈수소 반응은 실시예 1 과 동일한 반응기와 반응조건에서 진행하였다.

[95] 하기 표 2 에 반응 결과와 100 hr 반응 후 촉매 성분 중량 감소율 변화를 나타내었다.

[96] [표2]

	반응온도(°C)(mol ten salt 온도)	전환율/선택도at 1 hr(%)	전환율/선택도at 100 hr(%)	100 hr 후 촉매성분 무게감소율(%)
실시예 9	350	82.4/92.9	82.1/92.9	0.1 이하
비교예 5	332	76.5/88.2	76.6/88.2	5.1
비교예 6	336	60.8/87.8	60.2/87.8	11.8
비교예 7	339	58.5/85.4	55.2/85.3	35.2

[97] 상기 표 2에서 볼 수 있듯이, Mo-Bi계 촉매에 본 명세서의 일 실시상태의 촉매 제조방법을 적용한 비교예 5 내지 7은 본 명세서의 일 실시상태의 촉매 제조방법을 적용한 페라이트계 촉매에 비하여 100 시간 이후 전환율이 상대적으로 많이 떨어졌으며, 촉매 성분 무게 감소율도 상대적으로 많아 내구성에 문제가 있다는 것을 알 수 있다.

[98]

청구범위

- [청구항 1] 금속 전구체를 포함하는 전구체 수용액을 준비하는 단계;
 상기 전구체 수용액을 염기성 용액과 혼합하여 공침시키는 단계;
 상기 공침시키는 단계 이후 열처리를 통해 고체 시료를 얻는 단계;
 상기 고체 시료를 증류수에 혼합하고 분쇄하여 슬러리를 제조하는 단계;
 상기 슬러리를 담체에 담지시키는 단계; 및
 상기 슬러리가 담지된 담체를 소성시키는 단계를 포함하고,
 상기 담체는 기공구조를 가지며,
 상기 기공구조는 상기 담체의 중심으로부터 표면까지의 거리에서, 상기 중심을 0%, 상기 표면을 100%로 했을 때, 0 내지 50%에 기공율 10 내지 50%인 것을 특징으로 하는 페라이트계 촉매 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 금속 전구체는 금속 질산염 전구체 및 금속 염화물 전구체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 페라이트계 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
 상기 금속 질산염 전구체는 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 질산염 첨가물을 포함하며,
 상기 질산염 첨가물은 질산베릴륨($\text{Be}(\text{NO}_3)_2$), 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 질산스트론튬($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 질산바륨($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산크롬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산란타넘($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산세륨($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 질산비스무스($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 페라이트계 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 2에 있어서,
 상기 금속 염화물 전구체는 염화아연(ZnCl_2), 염화철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 염화물 첨가물을 포함하며,
 상기 염화물 첨가물은 염화베릴륨(BeCl_2), 염화마그네슘($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화칼슘($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화스트론튬($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화바륨($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 염화알루미늄($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화크롬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화코발트($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화망간($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 염화구리($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 염화니켈($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화란타넘($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 염화세륨($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 및 염화비스무스($\text{BiCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 페라이트계 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,

상기 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH) 및 수산화암모늄(NH₄OH)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나인 페라이트계 촉매의 제조방법.

- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 공침된 용액은 pH 5 내지 10인 페라이트계 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 공침시키는 단계는 전구체 수용액을 10 내지 40°C에서 1.5 내지 12 몰 농도의 염기성 용액과 혼합시키면서 공침하는 것인 페라이트계 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 페라이트계 촉매는 담체와 소성된 고체 시료를 포함하고,
상기 소성된 고체 시료의 조성은 하기 일반식 1을 따르는 페라이트계 촉매의 제조방법:
일반식 1
 $Zn_1Fe_aM_bO_x$
상기 일반식 1에서 a는 2 내지 2.8 이고,
b는 0 내지 0.2 이고, x는 양이온의 산화수에 의해 결정될 수 있으며,
M은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr, Co, Mn, Cu, Ni, La, Ce, Mo, Bi, P 및 Si를 포함하는 군에서 적어도 하나 선택될 수 있다.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 열처리 단계는 100 내지 400 °C에서 열처리하는 것인 페라이트계 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 분쇄하는 단계는 볼밀링(ball milling)에 의한 것인 페라이트계 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 담체는 지름이 2 내지 20mm인 구형 또는 원통형인 페라이트계 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 담체의 기공 구조는 기공 크기가 10 내지 300 um 및 담체 전체 부피 대비 기공율 10 내지 50% 인 것인 페라이트계 촉매 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 담체의 기공 구조는 상기 담체가 0.005 내지 0.5 m²/g의 비표면적을 갖게 하는 것인 페라이트계 촉매 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,
상기 담체는 알루미늄, 실리카, 알루미늄/실리카, 실리콘 카바이드, 티타니아 및 지르코니아를 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나인 페라이트계 촉매 제조방법.

- [청구항 15] 청구항 1에 있어서,
상기 소성시키는 단계는 상기 슬러리가 담지된 담체를 감압 건조 또는
오븐 건조 후 500 내지 800°C에서 실시하는 것인 페라이트계 촉매
제조방법.
- [청구항 16] 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 하나에 따라 제조된 부타디엔 제조용
페라이트계 촉매.
- [청구항 17] 청구항 16에 있어서,
상기 페라이트계 촉매는 상기 소성된 고체 시료가 상기 페라이트계 촉매
100중량% 대비 1 내지 30중량%인 부타디엔 제조용 페라이트계 촉매.
- [청구항 18] 산소, 질소, 부텐 및 스팀의 혼합기체를 제공하는 단계;
상기 혼합기체가, 상기 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 하나에 의하여
제조된 촉매가 고정된 촉매층을 연속적으로 통과하여 이루어지는 산화적
탈수소화 반응단계; 및
부타디엔을 수득하는 단계를 포함하는 것인 페라이트계 촉매를 이용한
부타디엔의 제조방법.
- [청구항 19] 청구항 18에 있어서,
상기 혼합기체의 부텐 및 스팀의 몰비는 1:3 내지 1:10인 페라이트계
촉매를 이용한 부타디엔의 제조방법.

[도1]

