(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 9 월 21 일 (21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/160071 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) *B01J 23/02* (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01) *B01J 23/06* (2006.01)
B01J 23/76 (2006.01) *B01J 21/10* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002778

(22) 국제출원일: 2017 년 3 월 15 일 (15.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0032647 2016 년 3 월 18 일 (18.03.2016) KR
10-2017-0030425 2017 년 3 월 10 일 (10.03.2017) KR

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

(72) 발명자: **한준규 (HAN, Jun Kyu)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **고동현 (KO, Dong Hyun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **차경용 (CHA, Kyong Yong)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **서명지 (SUH, Myung Ji)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **황선환 (HWANG, Sun Hwan)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김성민 (KIM, Seong Min)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **조인제 (CHO, Inje)**; 06212 서울시 강남구 선릉로 433 신관 5 층 뉴코리아국제특허법률사무소, Seoul (KR).

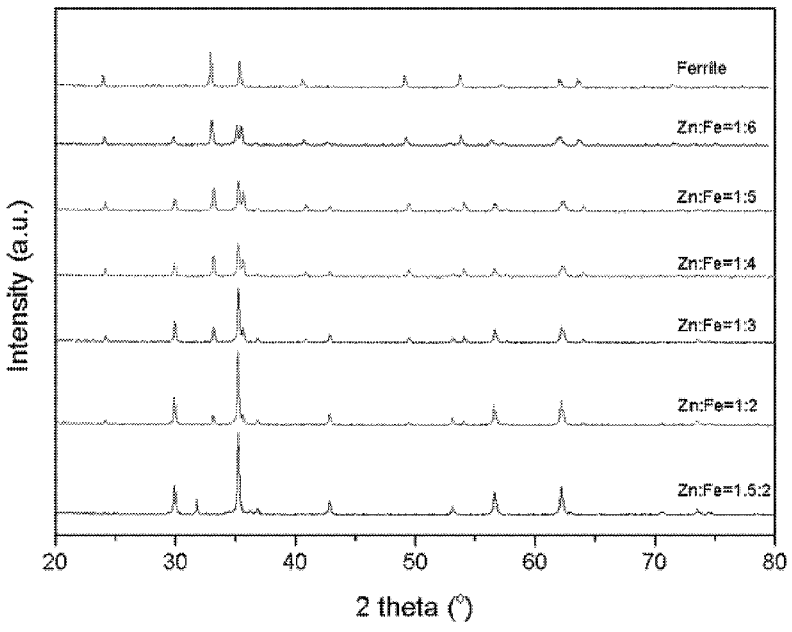
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING CATALYST FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION

(54) **발명의 명칭** : 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법



(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing a catalyst for oxidative dehydrogenation. According to the present invention, the pH of a coprecipitation solution is maintained at a constant level using a dual drip-type settling technique to control the content of alpha-iron oxide in the catalyst, thereby producing the advantage of providing the method for preparing the catalyst for oxidative dehydrogenation having excellent conjugated diene selectivity and yield.

(57) **요약서**: 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 이중 점적식 침전 방법을 통해 공침 용액의 pH를 일정하게 유지하여 촉매 내의 알파-산화철의 함량을 일정 범위로 조절하여, 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 모두 우수한 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

WO 2017/160071 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법

기술분야

[1] 〔출원(들)과의 상호 인용〕

[2] 본 출원은 2016년 03월 18일자 한국 특허 출원 제10-2016-0032647호 및 2017년 03월 10일자 한국 특허 출원 제10-2017-0030425호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이중 점적식 침전 방법을 통해 공침 용액의 pH를 일정하게 유지하여 촉매 내의 알파-산화철의 함량을 일정 범위로 조절하여, 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 모두 우수한 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법에 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 생상된다는 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 금속산화물 촉매는 일반적으로 침전법에 의해 합성되고, 상기 침전법에서는 금속산화물 전구체 수용액의 pH, 염기성 수용액의 pH 및 공침액의 pH 등의 pH가 중요한 합성 변수로 작용한다. 이러한 합성 변수는 공침물의 상(phase)에 영향을 미치고, 이로부터 제조된 촉매는 그 상(phase)에 따라 1,3-부타디엔의 선택도 및 수율에 영향을 미치기 때문에, 합성 중 pH를

안정적으로 유지하는 기술이 중요하다. 따라서, 침전법에 의한 금속산화물 촉매 제조 중 pH를 보다 안정적으로 유지시킬 수 있는 촉매의 제조방법이 요구되고 있는 실정이다.

[8] [특허문헌]

[9] (특허문헌 1) JP2015-167886 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 극복하기 위해, 이중 점적식 침전 방법을 통해 공침 용액의 pH를 일정하게 유지하여 촉매 내의 알파-산화철의 함량을 일정 범위로 조절하여, 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 모두 우수한 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

[12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체를 몰비(Fe/A) 2 내지 10으로 물에 용해시켜 전구체 수용액을 준비하는 단계; (b) 염기성 수용액이 준비된 공침조에 상기 전구체 수용액을 점적시키되, 상기 염기성 수용액과 동일 또는 다른 염기성 수용액을 함께 점적시켜 공침 용액의 pH를 일정하게 유지시키는 단계; 및 (c) 상기 공침 용액을 여과하여 공침물을 수득하는 단계;를 포함하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[13] 본 발명에 따르면, 이중 점적식 침전 방법을 통해 공침 용액의 pH를 일정하게 유지하여 촉매 내의 알파-산화철의 함량을 일정 범위로 조절하여, 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 모두 우수한 산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[14] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 5 및 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 XRD 데이터이다.

[15] 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 5 및 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 상(phase)에 대한 상대적 함량(중량%)를 나타낸 그래프이다.

[16] 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 5 및 비교예 2에 따라 제조된 촉매를 사용하여 부타디엔 제조 시의 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[17] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[18] 본 발명자들은 침전법에 의한 산화적 탈수소화 반응용 금속산화물 촉매 제조 시, 금속산화물 전구체 수용액 및 염기성 수용액을 특정 pH로 조절된 염기성 수용액이 준비된 공침조에 이중으로 점적시킬 경우, 공침액의 pH를 보다 안정적으로 제어하여 이로부터 제조된 금속산화물 촉매의 상(phase)을 조절함으로써, 공액디엔의 선택도 및 수율이 개선되는 것을 확인하여 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

[19]

[20] 본 발명에 의한 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법을 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[21] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법은 (a) 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체를 몰비(Fe/A) 2 내지 10으로 물에 용해시켜 전구체 수용액을 준비하는 단계; (b) 염기성 수용액이 준비된 공침조에 상기 전구체 수용액을 점적시키되, 상기 염기성 수용액과 동일 또는 다른 염기성 수용액을 함께 점적시켜 공침 용액의 pH를 일정하게 유지시키는 단계; 및 (c) 상기 공침 용액을 여과하여 공침물을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[22] 상기 물은 일례로 증류수 또는 정제수일 수 있고, 바람직하게는 증류수이다.

[23] 상기 (a) 단계의 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체는 각각이 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.

[24] 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.

[25] 상기 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체는 일례로 상기 전구체 수용액에 대하여 몰비(Fe/A) 2 내지 10, 2 내지 6, 혹은 2 내지 5로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 내의 알파-산화철의 함량을 일정 범위로 조절하여, 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

[26]

[27] 상기 전구체 수용액은 일례로 pH가 6 내지 12, 6 내지 10, 혹은 8 내지 10일 수 있고, 이 범위 내에서 1,3-부타디엔 제조를 위한 높은 활성과 수율을 얻을 수 있는 효과가 있다.

[28] 상기 전구체 수용액은 5 중량% 농도 내지 10 중량% 농도, 5 중량% 농도 내지 8 중량% 농도, 혹은 6 중량% 농도 내지 7 중량% 농도일 수 있고, 이 범위 내에서

산화적 탈수소화 반응 촉매로서 반응성을 개선할 수 있다.

[29] 상기 전구체 수용액은 일례로, 3가 양이온 철(Fe) 전구체 4 중량% 이상 내지 10 중량% 미만, 4 중량% 내지 7 중량%, 혹은 4.5 내지 6.5 중량%, 및 2가 양이온 금속 전구체 0.5 중량% 이상 내지 10 중량% 미만, 0.5 중량% 내지 6.5 중량%, 혹은 0.5 내지 6.2 중량%를 증류수 80 중량% 초과 내지 95.5 중량% 이하, 86.5 중량% 내지 95.5 중량%, 혹은 87.3 중량% 내지 95.0 중량%에 용해시켜 준비할 수 있다.

[30] 상기 전구체 수용액은 일례로 pH가 0 내지 4, 1 내지 3, 혹은 1 내지 2일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 합성시 원하는 활성성분을 안정적으로 생성하는 효과가 있다.

[31]

[32] 일례로 상기 (b) 단계의 공침조에 준비된 염기성 수용액과 공침조에 점적시키는 염기성 수용액은 동일 농도 및 동일 pH의 수용액, 또는 다른 농도 또는 다른 pH의 수용액일 수 있고, 다른 종류의 염기성 수용액일 수 있으며, 상기 염기성 수용액은 구체적인 예로 각각 수산화칼륨, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 수산화나트륨 수용액, 탄산나트륨 및 암모니아 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 암모니아 수용액일 수 있으며, 이 경우 촉매 입자가 크고 페이즈(phase)가 본 발명의 목적에 부합하며 세척이 용이한 효과가 있다.

[33]

[34] 상기 염기성 수용액의 pH는 일례로 각각 8 초과 내지 11 미만, 9 내지 10, 혹은 9 내지 9.5일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 내의 알파-산화철의 함량을 일정 범위로 조절하여, 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

[35] 상기 염기성 수용액은 일례로 농도가 각각 10 내지 50 중량%, 15 내지 40 중량%, 혹은 25 내지 30 중량%일 수 있다.

[36] 상기 점적되는 염기성 수용액은 공침조에 점적되는 전구체 수용액으로 인해 변화되는 공침 용액의 pH를 일정하게 유지시키기 위한 것으로, 공침 용액의 pH를 일정하게 유지시키는 범위 내에서, 점적되지 않을 수 있고, 상기 전구체 수용액과 함께 점적될 수 있으며, 또는 상기 염기성 수용액만이 독립적으로 점적될 수 있다.

[37] 상기 전구체 수용액 및 상기 염기성 수용액은 일례로 각각 별도의 분출구로부터 점적될 수 있고, 이 경우 상기 염기성 수용액이 점적되는 점적량을 조절하여 공침조에 점적되는 전구체 수용액 인해 변화되는 공침 용액의 pH를 일정하기 유지시키는 효과가 있다.

[38] 상기 전구체 수용액은 공침조에 20 g/min 이상의 속도, 20 g/min 내지 50 g/min의 속도, 혹은 40 g/min 이상 내지 50 g/min의 속도로 점적시킬 수 있고, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응에 따른 부타디엔의 선택도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

[39]

[40] 상기 (b) 단계의 공침 용액의 pH는 일례로 8 초과 내지 11 미만, 9 내지 10, 혹은 9 내지 9.5일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 내의 알파-산화철의 함량을 일정 범위로 조절하여, 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

[41] 상기 (b) 단계는 일례로 상기 전구체 수용액의 점적이 완료된 공침 용액을 교반시키는 단계를 더 포함할 수 있고, 이 경우 공침 용액 내에서 전구체의 공침이 충분히 이루어지도록 하는 효과가 있다.

[42]

[43] 상기 교반은 일례로 30분 내지 3시간, 30분 내지 2시간, 혹은 30분 내지 1시간 30분 동안 실시될 수 있다.

[44] 상기 (c) 단계의 여과는 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 여과 방법이라면 특별히 제한되지 않으나, 일례로 감압 여과일 수 있고, 구체적인 예로는 진공 펌프를 사용하여 감압을 걸어 여과시키는 방법일 수 있으며, 이 경우 세척 및 수분을 촉매와 분리시키는 효과가 있다.

[45] 상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법은 일례로 상기 (c) 단계에서 수득된 공침물을 건조; 소성; 또는 건조 및 소성;시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[46] 상기 여과된 공침물은 일례로 통상의 건조기를 이용하여, 60 내지 100 ℃, 70 내지 100 ℃, 혹은 80 내지 100 ℃에서 12 내지 20시간, 14 내지 20시간, 혹은 14 내지 18시간 동안 건조될 수 있다.

[47] 상기 여과된 공침물은 일례로 통상의 소성로를 이용하여, 400 내지 800 ℃, 500 내지 800 ℃, 혹은 550 내지 750 ℃에서 1 내지 10 시간, 3 내지 8시간, 혹은 5 내지 7시간 동안 소성될 수 있다.

[48] 또 다른 예로 상기 여과된 공침물은 통상의 건조기를 이용하여, 60 내지 100 ℃, 70 내지 100 ℃, 혹은 80 내지 100 ℃에서 12 내지 20시간, 14 내지 20시간, 혹은 14 내지 18시간 동안 건조될 수 있고, 건조된 공침물은 일례로 통상의 소성로를 이용하여, 400 내지 800 ℃, 500 내지 800 ℃, 혹은 550 내지 750 ℃에서 1 내지 10 시간, 3 내지 8시간, 혹은 5 내지 7시간 동안 소성될 수 있다.

[49] 상기 소성 방법은 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 열처리 방법일 수 있다.

[50] 본 발명의 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법에 따라 제조된 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 일례로 스피넬상 페라이트(AFe_2O_4) 및 알파-산화철(α-Fe_2O_3)을 포함할 수 있고, 상기 알파-산화철은 일례로 15 내지 80 중량%로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

[51] 구체적으로, 본 발명 산화적 탈수소화 반응용 촉매는 AFe_2O_4 구조; 및 Fe_2O_3 구조를 포함하며, 상기 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, 상기 AFe_2O_4 함량이 38 내지 85 중량%, 66 내지 85 중량%. 혹은 46 내지 70 중량%이고, 상기 Fe_2O_3 함량이 15 내지 62 중량%, 15 내지 54 중량%, 혹은 30 내지 54 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 산화적 탈수소화 반응에 따른 공액디엔의 선택도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

[52] 상기 AFe_2O_4 구조는 XRD 회절분석 측정시 최대 피크 강도를 갖는 제1 피크가 34.5° 내지 35.5° 범위에 존재하는 피크이고, 두번째 피크 강도를 갖는 제2 피크가 29.5° 내지 30.5° 범위에 존재하는 피크이며, 세번째 피크 강도를 갖는 제3 피크가 62° 내지 63° 범위에 존재하는 피크를 갖는 것일 수 있다.

[53] 상기 AFe_2O_4 구조는 일례로 $ZnFe_2O_4$ 혹은 $MnFe_2O_4$일 수 있다.

[54]

[55] 상기 Fe_2O_3 구조는 XRD 회절분석 측정시 최대 피크 강도를 갖는 제1 피크가 33° 내지 34° 범위에 존재하는 피크이고, 두번째 피크 강도를 갖는 제2 피크가 35° 내지 36° 범위에 존재하는 피크이며, 세번째 피크 강도를 갖는 제3 피크가 53.5° 내지 54.5° 범위에 존재하는 피크를 갖는 것일 수 있다.

[56] 상기 Fe_2O_3 구조는 일례로 α-Fe_2O_3일 수 있다.

[57]

[58] 상기 촉매는 일례로 XRD에 의해 측정된 결정 크기(Crystallite size D)가 50 nm 이상, 60 nm 이상, 70 nm 이상, 50 내지 80 nm, 60 내지 80 nm, 또는 70 내지 80 nm이고, 이 범위 내에서 촉매 활성이 우수하고 페이즈(phase)가 본 발명의 목적에 부합하며 세척이 용이한 효과가 있다.

[59] 상기 촉매는 일례로 통상의 BET법을 통해 측정된 BET 표면적이 4.0 m^2/g 이상, 4.7 m^2/g 이상, 4.0 내지 8.0 m^2/g, 4.5 내지 7.0 m^2/g일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 활성이 우수한 효과가 있다.

[60] 상기 촉매는 산화적 탈수소화 반응을 위한 고정층 반응기, 이동층 반응기 및 유동층 반응기에 적용 가능한 촉매로서 활용성이 매우 넓다.

[61]

[62] 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 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[63]

[64] [실시예]

[65] 실시예 1

[66] 제1 단계로서, 염화아연($ZnCl_2$) 12.019 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 47.662 g을 증류수에 용해시킨 금속전구체 수용액 895.181 g을 준비하였다(전구체 수용액 농도: 중량%로 6.67%). 이 때, 상기 금속전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 몰비는 Fe:Zn=2:1이었다.

[67]

[68] 제2 단계로서, 상온의 pH 9.5, 28 중량% 농도의 암모니아 수용액이 준비된 공침조에, 상기 금속전구체 수용액 분출구 및 염기성 수용액 분출구를 각각 설치하고, 상기 금속전구체 수용액 분출구를 통해 상기 제조된 금속전구체 수용액을 점적함(점적 속도 44.76 g/min)과 동시에, 상기 염기성 수용액 분출구를 통해 상기 공침조의 암모니아 수용액과 동일한 pH 및 농도의 암모니아 수용액을 점적하여, 공침조 내의 공침 용액의 pH를 9.5로 일정하게 유지시켰다.

[69] 상기 금속전구체 수용액의 점적이 완료된 후, 공침이 충분히 이루어지도록 공침 용액을 1시간 동안 교반시키고, 교반을 멈춘 뒤 침전물이 모두 가라앉도록 상온에서 1시간 동안 방치하여 상을 분리시켰다.

[70]

[71] 제3 단계로서, 상기 공침 용액을 감압 여과기를 이용하여 감압 여과하여 공침물을 수득하였고, 이를 90 ℃에서 16시간 동안 건조한 뒤, 건조된 공침물을 소성로에 넣어 650 ℃의 온도에서 6시간 동안 열처리하여 아연 페라이트 촉매를 제조하였다. 제조된 아연 페라이트 촉매의 스피넬상 페라이트($ZnFe_2O_4$) 및 알파-산화철(α-Fe_2O_3)의 각 함량을 XRD(도 1 및 2 참조)로 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[72]

[73] 실시예 2

[74] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 금속전구체 수용액으로 염화아연($ZnCl_2$) 8.593 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 51.118 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 몰비가 Fe:Zn=3:1인 금속전구체 수용액 895.711 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 제조된 아연 페라이트 촉매의 스피넬상 페라이트($ZnFe_2O_4$) 및 알파-산화철(α-Fe_2O_3)의 각 함량을 XRD(도 1 및 2 참조)로 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[75]

[76] 실시예 3

[77] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 금속전구체 수용액으로 염화아연($ZnCl_2$) 6.686 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 53.028 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 몰비가 Fe:Zn=4:1인 금속전구체 수용액 895.714 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 제조된 아연 페라이트 촉매의 스피넬상 페라이트($ZnFe_2O_4$) 및 알파-산화철(α-Fe_2O_3)의 각 함량을 XRD(도 1 및 2 참조)로 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[78]

[79] 실시예 4

[80] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 금속전구체 수용액으로 염화아연($ZnCl_2$) 5.469 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 54.222 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 몰비가 Fe:Zn=5:1인 금속전구체 수용액 895.391 g을

사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 제조된 아연 페라이트 촉매의 스피넬상 페라이트($ZnFe_2O_4$) 및 알파-산화철(α-Fe_2O_3)의 각 함량을 XRD(도 1 및 2 참조)로 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[81]

[82] 실시예 5

[83] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 금속전구체 수용액으로 염화아연($ZnCl_2$) 4.998 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 59.464 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 몰비가 Fe:Zn=6:1인 금속전구체 수용액 966.962 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 제조된 아연 페라이트 촉매의 스피넬상 페라이트($ZnFe_2O_4$) 및 알파-산화철(α-Fe_2O_3)의 각 함량을 XRD(도 1 및 2 참조)로 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[84]

[85] 비교예 1

[86] 제1 단계로서, 염화아연($ZnCl_2$) 12.019 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 47.662 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 수용액 892.181 g을 준비하였다(전구체 수용액 농도: 중량%로 6.69%). 이 때, 상기 금속전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 몰비는 Fe:Zn=2:1이었다.

[87] 제2 단계로서, 상기 금속전구체 수용액 892.18 g에 28 중량% 농도의 암모니아 수용액 70 g을 일괄 투입하여 공침 용액의 pH를 9.5로 조절하고, pH가 안정된 후, 공침이 충분히 이루어지도록 공침 용액을 1시간 동안 교반시키고(pH 9.5), 교반을 멈춘 뒤 침전물이 모두 가라앉도록 상온에서 1시간 동안 방치하여 상을 분리시켰다.

[88] 제3 단계로서, 상기 공침 용액을 감압 여과기를 이용하여 감압 여과하여 공침물을 수득하였고, 이를 90 ℃에서 16시간 동안 건조한 뒤, 건조된 공침물을 소성로에 넣어 650 ℃의 온도에서 6시간 동안 열처리하여 아연 페라이트 촉매를 제조하였다.

[89]

[90] 비교예 2

[91] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 금속전구체 수용액으로 염화아연($ZnCl_2$) 16.382 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 43.311 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 몰비 Fe:Zn=2:1.5인 금속전구체 수용액 895.393 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 제조된 아연 페라이트 촉매의 스피넬상 페라이트($ZnFe_2O_4$) 및 알파-산화철(α-Fe_2O_3)의 각 함량을 XRD(도 1 및 2 참조)로 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[92]

[93] 비교예 3

[94] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 금속전구체 수용액으로 염화제이철($FeCl_3$) 59.681 g만을 증류수에 용해시켜 금속전구체 수용액 895.181 g을 사용한 것을

제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[95]

[96] 비교예 4

[97] 금속 성분들의 몰비가 Fe:Zn=2:1인 펠렛 형태의 아연 페라이트 촉매(제조사: KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY CO.,LTD. $ZnFe_2O_4$ 99.9%)를 사용하였다.

[98] [표1]

구분	Fe:Zn	$ZnFe_2O_4$	α-Fe_2O_3	ZnO
	(몰비)	(중량%)		
실시예 1	2:1	85	15	-
실시예 2	3:1	70	30	-
실시예 3	4:1	52	48	-
실시예 4	5:1	46	54	-
실시예 5	6:1	38	62	-
비교예 1	2:1	86	14	-
비교예 2	2:1.5	96	-	4
비교예 3	1:0	-	100	-
비교예 4	2:1	100	-	

[99]

[100] [시험예]

[101] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 사용하여 하기의 방법으로 부타디엔을 제조하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[102]

[103] 부타디엔 제조

[104] 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/부텐 1, 스팀/부텐 4 및 질소/부텐 12의 몰비로 설정하였고, GHSV(gas hourly space velocity) 500 h^{-1} 로 설정하였다.

[105] 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매는 고정층 반응기에 충전하였으며, 반응물이 접촉하는 촉매층의 부피는 75 cc로 고정하였다. 스팀은 물의 형태로 주입되되, 기화기(vaporizer)를 이용해 150 ℃에서 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.

[106] 반응 온도는 340 ℃로 그리고 반응 압력은 상압으로 유지하였고, 반응 후 생성물은 가스 크로마토그래피(GC)를 이용하여 분석하였으며, 부텐 혼합물의 전환율, 혼합물 내의 각 부텐의 전환율, 1,3-부타디엔 선택도 및 1,3-부타디엔 수율은 가스 크로마토그래피로 측정된 결과를 통해, 하기 수학식 1 내지 3에 따라 계산하였다.

[107] [수학식 1]

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

[109] [수학식 2]

[110] 선택도(%) = (생성된 1,3- 부타디엔 또는 COx의 몰수/반응한 부텐의 몰수) X 100

[111] [수학식 3]

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

[113] [표2]

구분	실시예					비교예			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Fe:Zn 몰비	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	2:1	2:1.5	1:0	2:1
부텐 전환율	75.26	75.78	80.32	80.98	53.63	57.31	5.23	27.07	48.36
1-부텐 전환율	79.77	76.60	81.45	83.27	58.36	59.00	8.93	21.97	50.69
트랜스-2-부텐 전환율	70.59	73.57	77.53	77.92	49.29	53.64	4.01	28.93	41.46
시스-3-부텐 전환율	80.33	78.93	84.47	84.85	57.57	62.86	4.59	27.15	58.74
1,3-부타디엔 선택도	85.98	88.25	89.71	89.75	86.72	80.00	31.04	45.04	88.39
1,3-부타디엔 수율	64.71	66.88	72.06	72.68	46.51	45.85	1.62	12.19	42.75

[114]

[115] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 경우, 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 촉매 제조 시 아연(Zn)에 비해 철(Fe)의 몰비를 증가시킬 경우, 촉매 내의 알파-산화철의 함량이 증가(표 1 참조)하고, 이에 따라 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 특정 범위 내에서 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, 이로부터 아연 및 철의 몰비를 일정 범위 내로 조절하여 제조함으로써 아연

페라이트 촉매의 상을 조절함으로써, 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

[116]

[117] 반면, 염기성 수용액을 일괄 투입하여 공침 용액의 pH를 조절하는 종래 방법에 따라 제조된 비교예 1의 경우, 본 발명의 실시예 1과 동일한 Fe:Zn 몰비를 가짐에도 불구하고, 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 열악한 것을 확인할 수 있었다.

[118] 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 금속 전구체 수용액 및 염기성 수용액을 이중 점적시키더라도, 철(Fe) 및 아연(Zn)의 몰비를 약 1.33 수준으로 낮게 혼합한 비교예 2의 경우 산화아연을 생성시키며, 결과적으로 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 극히 열악한 것을 확인할 수 있었다.

[119] 또한, 철 전구체 수용액만으로 이용하여 촉매를 제조한 비교예 3의 경우도 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 매우 열악한 것을 확인할 수 있었고, 일반적으로 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 펠렛 형태의 아연 페라이트 촉매를 사용한 비교예 4의 경우에도, 본 발명의 실시예 1과 동일한 Fe:Zn 몰비를 가짐에도 불구하고, 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 열악한 것을 확인할 수 있었다.

[120]

[121] [추가 실험예 I]

[122] 하기 실시예 6 및 비교예 5에서 제조한 촉매를 사용하여 상기와 동일한 방법으로 부타디엔을 합성하였다.

[123]

[124] 실시예 6

[125] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 금속전구체 수용액으로 염화망간($MnCl_2$) 18.5 g 및 염화제이철($FeCl_3$) 50.7 g을 증류수에 용해시켜 금속전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 몰비가 Fe:Mn=2:1인 금속전구체 수용액 904.7 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 부텐 전환율은 22.66 %이었고, 1-부텐 전환율은 27.36 %이었으며, 트랜스-2-부텐 전환율은 20.27 %이었고, 시스-2-부텐 전환율은 23.15 %이었으며, 1,3-부타디엔 선택도는 28.68 %이었고, 1,3-부타디엔 수율은 6.50 %이었다.

[126]

[127] 비교예 5

[128] 금속 성분들의 몰비가 Fe:Mn=2:1인 펠렛 형태의 망간 페라이트 촉매(제조사: KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY CO.,LTD. $MnFe_2O_4$ 99.5%)를 사용하였다. 이 때, 부텐 전환율은 17.31 %이었고, 1-부텐 전환율은 20.38 %이었으며, 트랜스-2-부텐 전환율은 14.72 %이었고, 시스-2-부텐 전환율은 19.54 %이었으며, 1,3-부타디엔 선택도는 15.22 %이었고, 1,3-부타디엔 수율은 2.63 %이었다.

[129]

[130] 상기 실시예 6 및 비교예 5에서 확인한 바와 같이, 본 발명 제조된 촉매의 경우 동일한 금속 성분들의 몰비를 가질 때, 일반적으로 산화적 탈수소화 반응에 사용되는 펠렛 형태의 망간 페라이트 촉매를 사용한 경우에 비해, 부텐 전환율, 부타디엔 선택도 및 수율이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[131]

[132] 이로부터 본 발명자들은 침전법에 의한 산화적 탈수소화 반응용 금속산화물 촉매 제조 시, 금속산화물 전구체 수용액 및 염기성 수용액을 특정 pH로 조절된 염기성 수용액이 준비된 공침조에 이중 점적시킴으로써 공침액의 pH를 보다 안정적으로 제어하고, 이로부터 제조된 금속산화물 촉매의 상(phase)이 조절되며, 이에 따라 공액디엔의 선택도 및 수율이 개선되는 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 구현할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[133]

[134] [추가 실험예 II]

[135] 하기 실시예 7에서 제조한 촉매를 사용하되, 실험 조건 중 반응물의 비율로 산소/부텐 0.75 몰비, 스팀/부텐 15 몰비 및 질소/부텐 3의 몰비로 설정한 것 외에는 상기와 동일한 방법으로 부타디엔을 합성하였고, 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다. 덧붙여 하기 실시예 7과의 비교를 위해 상기 실시예 1에서 제조한 촉매를 본 실험 조건과 동일한 방법으로 부타디엔을 제조하였고 마찬가지로 하기 표 3에 기재하였다.

[136]

[137] 실시예 7

[138] 상기 실시예 1의 제1 단계에서, 금속전구체로 염화물(chloride) 대신 질산염(nitrate)을 동일 몰(mol)로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이때 제조된 촉매의 페이즈(phase)는 $ZnFe_2O_4$ 78 중량%와 α-Fe_2O_3 22 중량%이고, BET surface area(m^2/g)=4.7, Crystallite size D*(nm)=71이었다. 이에 대비하여 상기 실시예 1에서 제조된 촉매는 페이즈(phase)가 $ZnFe_2O_4$ 85%, α-Fe_2O_3 15%이었고, Fe/Zn(mol/mol)=2.5, BET surface area(m^2/g)=6.6, Crystallite size D*(nm)=73이었다.

[139]

[140] [표3]

구분	실시예	
	1	7
금속 몰비	2:1	2:1
$ZnFe_2O_4$ 중량%	85	78
α-Fe_2O_3 중량%	15	22
ZnO 중량%	-	-
부텐 전환율	82.9	81.7
1-부텐 전환율	84.10	84.09
트랜스-2-부텐 전환율	80.90	83.37
시스-3-부텐 전환율	85.79	84.33
1,3-부타디엔 선택도	89.3	89.2
1,3-부타디엔 수율	74.0	72.9

[141]

[142] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 염화물(chloride)이 아닌 질산염(nitrate) 기반의 금속전구체를 사용한 실시예 7의 경우 염화물(chloride) 기반의 금속 전구체를 사용한 실시예 1 대비 부텐 전환율과 1,3-부타디엔 수율이 약간 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[143]

[144] [추가 실험예 III]

[145] 실시예 8

[146] 상기 실시예 1의 제2 단계에서, pH 9.0, 28 중량%의 암모니아 수용액을 사용하고 공침조 내의 공침 용액의 pH를 9.0으로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 산화적 탈수소화 반응용 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매를 실험 조건 중 반응물의 비율로 산소/부텐 0.75 몰비, 스팀/부텐 15 몰비 및 질소/부텐 3의 몰비로 설정한 것 외에는 상기와 동일한 방법으로 부타디엔을 합성하였고, 이때 부텐 전환율은 83.2%, 1-부텐 전환율은 84.79%, 트랜스-2-부텐 전환율은 80.99%, 시스-3-부텐 전환율은 86.02%, 1,3-부타디엔 선택도는 90.8%, 및 1,3-부타디엔 수율은 75.5%이었다. 이로부터 공침을 pH 9.0 하에서 실시한 실시예 8의 경우에는 pH 9.5 하에서 공침을 실시한 실시예 1 대비 부텐 전환율과 1,3-부타디엔 수율이 다소 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

[147]

청구범위

[청구항 1] (a) 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체를 몰비(Fe/A) 2 내지 10으로 물에 용해시켜 전구체 수용액을 준비하는 단계;
(b) 염기성 수용액이 준비된 공침조에 상기 전구체 수용액을 점적시키되, 상기 염기성 수용액과 동일 또는 다른 염기성 수용액을 함께 점적시켜 공침 용액의 pH를 일정하게 유지시키는 단계; 및
(c) 상기 공침 용액을 여과하여 공침물을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법은 상기 (c) 단계에서 수득된 공침물을 건조; 소성; 또는 건조 및 소성;시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체는 각각 독립적으로 질산염(nitrate), 암모늄염(ammonium salt), 황산염(sulfate) 또는 염화물(chloride)인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 4] 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 촉매 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전구체 수용액은 5 중량% 농도 내지 10 중량% 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 2가 양이온 금속(A) 전구체는 상기 전구체 수용액에 대하여 몰비(Fe/A) 2 내지 6으로 포함되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 전구체 수용액은 상기 전구체 수용액은 3가 양이온 철(Fe) 전구체 4 중량% 이상 내지 10 중량% 미만 및 2가 양이온 금속 전구체 0.5 중량% 이상 내지 10 중량% 미만을 증류수 80 중량% 초과 내지 95.5 중량% 이하에 용해시켜 준비한 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계의 염기성 수용액의 pH는 각각 9 내지 10인 것을 특징으로

하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계의 염기성 수용액은 각각 수산화나트륨 수용액 또는 암모니아 수용액인 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계의 상기 전구체 수용액 및 상기 염기성 수용액은 각각 별도의 분출구로부터 점적되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계의 상기 전구체 수용액은 공침조에 40 g/min 이상의 속도로 점적되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계의 공침 용액의 pH는 8 초과 내지 11 미만으로 유지되는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

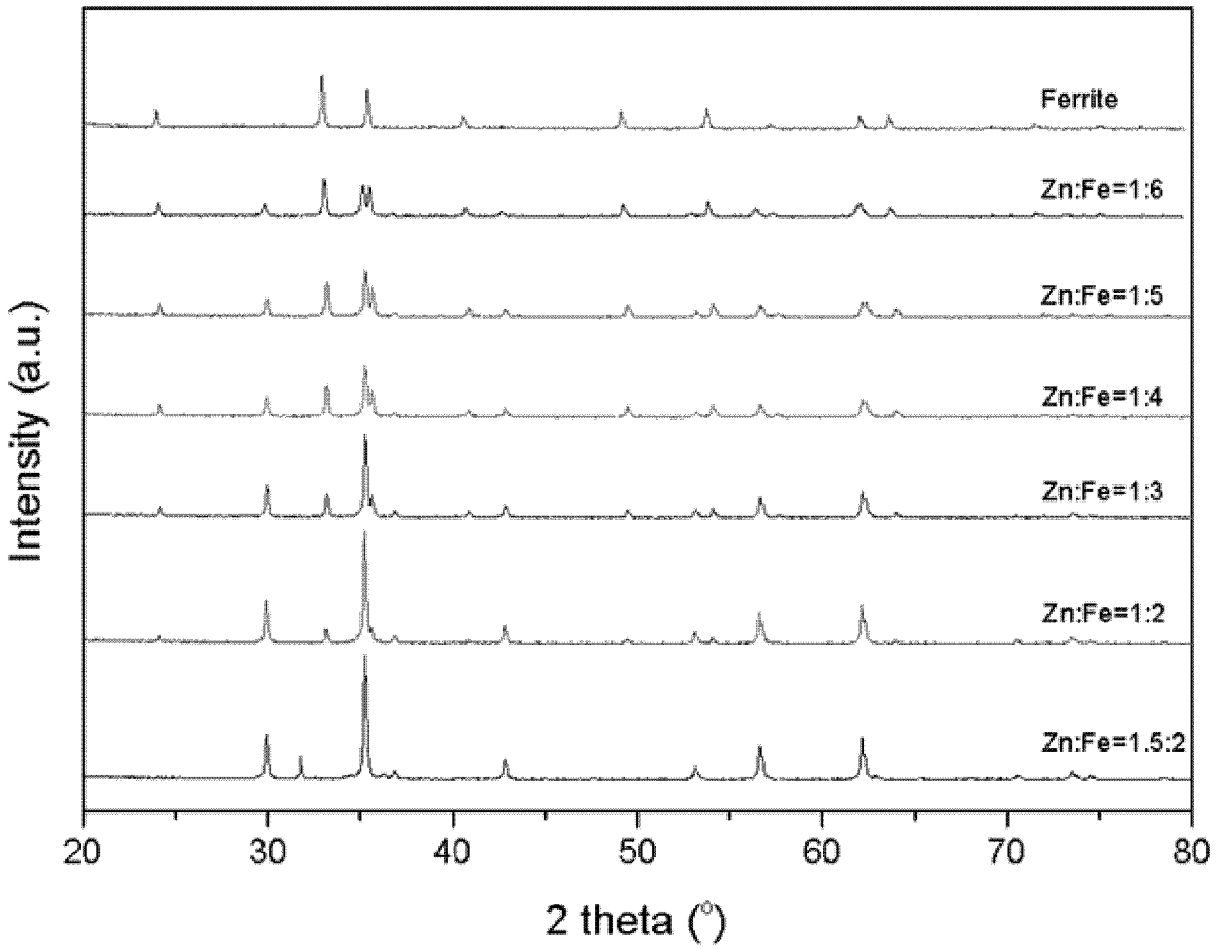
[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계는 상기 전구체 수용액의 점적이 완료된 공침 용액을 교반시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산화적 탈수소화 반응용 촉매 제조방법.

[청구항 14] AFe_2O_4 구조; 및 Fe_2O_3 구조를 포함하며,
상기 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,
상기 AFe_2O_4 함량은 38 내지 85 중량%이고 상기 Fe_2O_3 함량은 15 내지 62 중량%인 산화적 탈수소화 반응용 촉매.

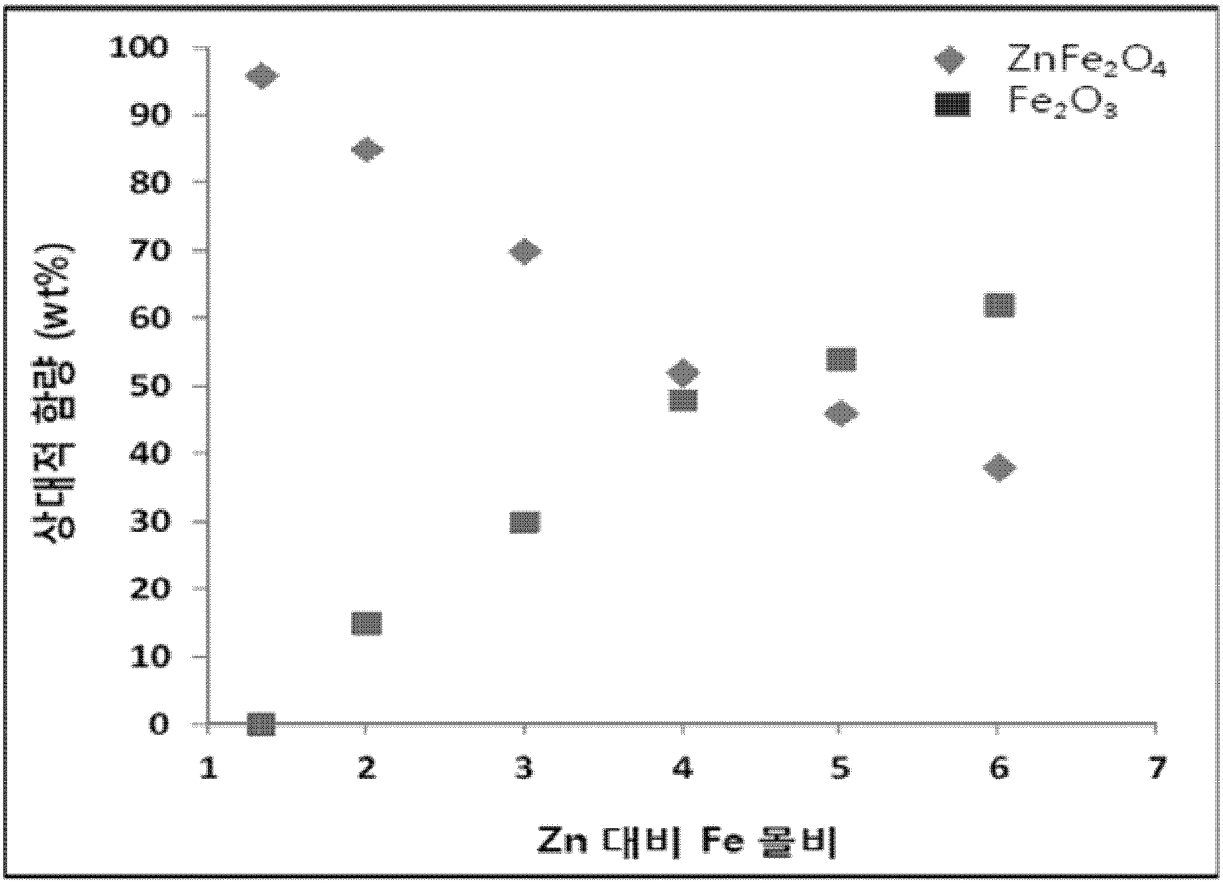
[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 촉매는 XRD에 의해 측정된 결정 크기(crystallite size D)가 50 nm 이상인 것을 특징으로 하는
산화적 탈수소화 반응용 촉매.

[청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 촉매는 BET법에 의해 측정된 BET 표면적이 4.0 m^2/g 이상인 것을 특징으로 하는
산화적 탈수소화 반응용 촉매.

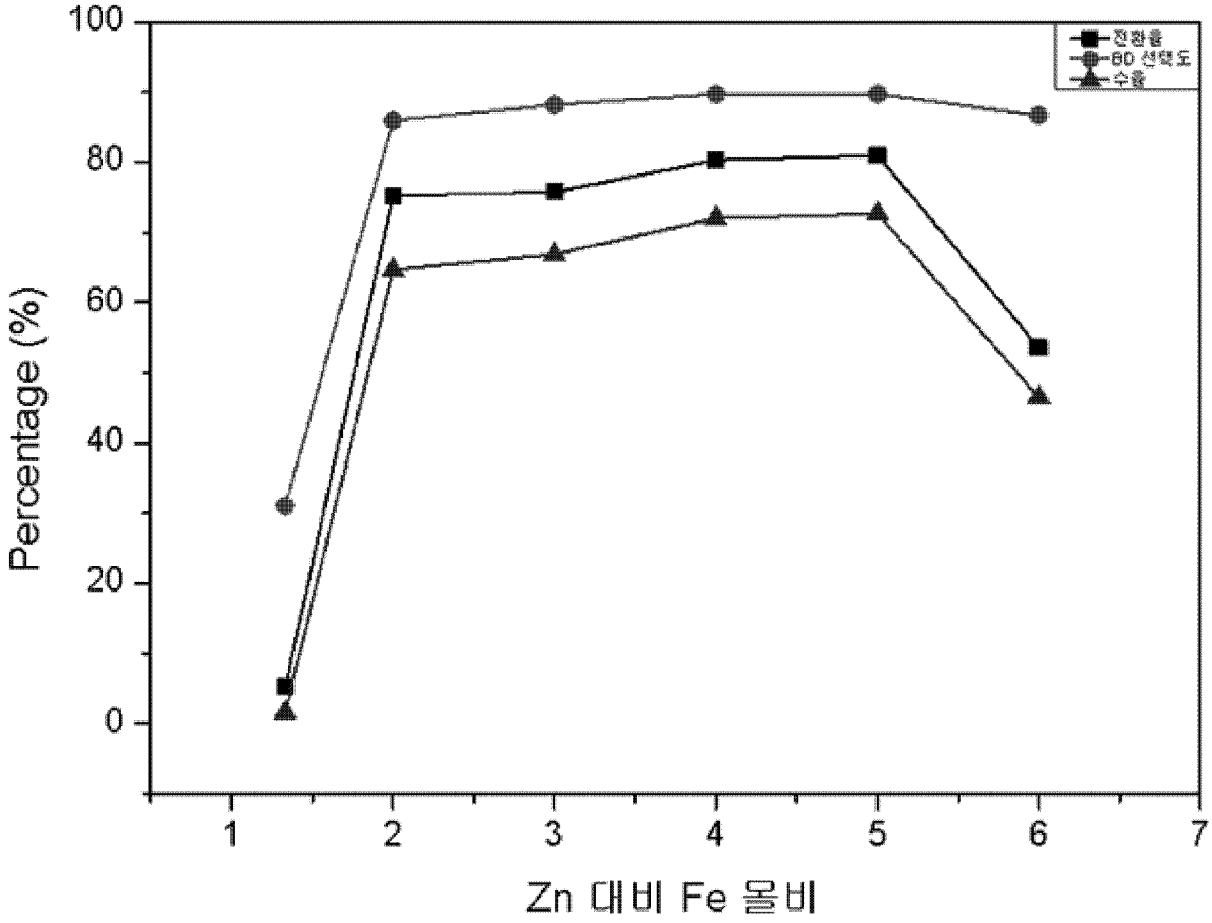
[도1]


Ferrite
Zn:Fe=1:6
Zn:Fe=1:5
Zn:Fe=1:4
Zn:Fe=1:3
Zn:Fe=1:2
Zn:Fe=1.5:2
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 theta (°)

[도2]


ZnFe2O4
Fe2O3
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
상대적 함량 (wt%)
1
2
3
4
5
6
7
Zn 대비 Fe 몰비

[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/002778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/34(2006.01)i, B01J 23/76(2006.01)i, B01J 37/04(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01J 23/02(2006.01)i, B01J 23/06(2006.01)i, B01J 21/10(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 37/00; B01J 27/224; B01J 23/80; B01J 23/06; B01J 23/889; B01J 23/745; B01J 23/72; B01J 23/34; B01J 23/76; B01J 37/04; B01J 23/10; B01J 23/02; B01J 21/10

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: catalyst for acidic dehydrogenation, Fe precursor, FeCl3, divalent cationic metal precursor, ZnCl2, precursor aqueous solution, base aqueous solution coprecipitation tank, dropping with base aqueous solution, pH maintenance, coprecipitation solution, dry, sintering, AFe2O4, ZnFe2O4, spinel structure, Fe2O3, stirring, XRD diffraction analysis, BET surface area

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0847206 B1 (SK ENERGY CO., LTD.) 17 July 2008 See abstract; paragraphs [0044]-[0047]; claim 1; and table 4.	14-16
Y		1-13
X	KR 10-2012-0009687 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 02 February 2012 See paragraphs [0022], [0043].	14-16
Y		1-13
X	TOLEDO, J. A. et al., "A Magnetically Ordered Non-stoichiometric Zinc Ferrite for the Oxidative Dehydrogenation Reactions", Materials Research Society Symposium Proceedings, 2001, vol. 676, paper no. Y3.5, inner pages 1-6 See abstract; inner page 2, lines 28, 29, 36; figure 1; and table 1.	14-16
A	TOLEDO, J. A. et al., "Oxidative Dehydrogenation of 1-butene over Zn-Al Ferrites", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, vol. 125, no. 1, pages 53-62 See abstract; pages 54, 55; and table 1.	1-16
A	GIBSON, Michael A. et al., "Oxidative Dehydrogenation of Butenes over Magnesium Ferrite Catalyst Deactivation Studies", Journal of Catalysis, 1976, vol. 41, no. 3, pages 431-439 See abstract; and pages 431, 432.	1-16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15 MAY 2017 (15.05.2017)	**15 MAY 2017 (15.05.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/002778

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
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
		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
		WO 2012-011659 A3	19/04/2012

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2017/002778

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/34(2006.01)i, B01J 23/76(2006.01)i, B01J 37/04(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01J 23/02(2006.01)i, B01J 23/06(2006.01)i, B01J 21/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 37/00; B01J 27/224; B01J 23/80; B01J 23/06; B01J 23/889; B01J 23/745; B01J 23/72; B01J 23/34; B01J 23/76; B01J 37/04; B01J 23/10; B01J 23/02; B01J 21/10

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 반응용 촉매, 철 전구체, FeCl3, 2가 양이온 금속 전구체, ZnCl2, 전구체 수용액, 염기성 수용액 공침조, 염기성 수용액 함께 점적, pH 유지, 공침 용액, 건조, 소성, AFe2O4, ZnFe2O4, 스피넬 구조, Fe2O3, 교반, XRD 회절분석, BET 표면적

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0847206 B1 (에스케이에너지 주식회사) 2008.07.17 요약; 단락 [0044]-[0047]; 청구항 1; 및 표 4 참조.	14-16
Y		1-13
X	KR 10-2012-0009687 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2012.02.02 단락 [0022], [0043] 참조.	14-16
Y		1-13
X	TOLEDO, J. A. 등, "A magnetically ordered non-stoichiometric zinc ferrite for the oxidative dehydrogenation reactions," Materials Research Society Symposium Proceedings, 2001년, 676권, 논문번호 Y3.5, 내부페이지 1-6 요약; 내부페이지 2, 라인 28, 29, 36; 도면 1; 및 표 1 참조.	14-16
A	TOLEDO, J. A. 등, "Oxidative dehydrogenation of 1-butene over Zn-Al ferrites," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997년, 125권, 1호, 페이지 53-62 요약; 페이지 54, 55; 및 표 1 참조.	1-16
A	GIBSON, MICHAEL A. 등, "Oxidative dehydrogenation of butenes over magnesium ferrite catalyst deactivation studies," Journal of Catalysis, 1976년, 41권, 3호, 페이지 431-439 요약; 및 페이지 431, 432 참조.	1-16

☐ 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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 05월 15일 (15.05.2017)	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

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/002778

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0847206 B1	2008/07/17	CN 101674883 A	2010/03/17
		CN 101674883 B	2013/04/17
		JP 2010-534553 A	2010/11/11
		US 2010-0121123 A1	2010/05/13
		US 8513479 B2	2013/08/20
		WO 2008-140213 A1	2008/11/20
KR 10-2012-0009687 A	2012/02/02	CN 103025425 A	2013/04/03
		CN 103025425 B	2016/01/20
		EP 2595749 A2	2013/05/29
		JP 2013-536066 A	2013/09/19
		JP 5837062 B2	2015/12/24
		KR 10-1713328 B1	2017/03/08
		US 2013-0158325 A1	2013/06/20
		US 9550174 B2	2017/01/24
		WO 2012-011659 A2	2012/01/26
		WO 2012-011659 A3	2012/04/19