

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2019년 3월 7일 (07.03.2019)

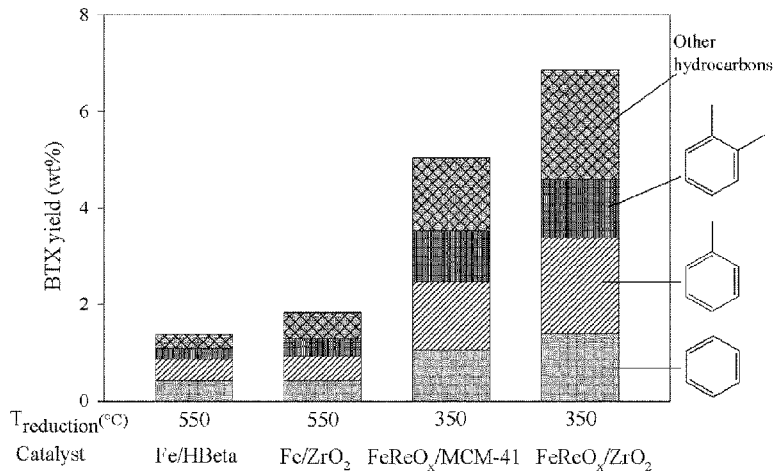


(10) 국제공개번호  
**WO 2019/045150 A1**

- (51) 국제특허분류: *B01J 23/84* (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)  
*B01J 21/06* (2006.01) *C07C 15/04* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01) *C07C 15/06* (2006.01)  
*B01J 37/00* (2006.01) *C07C 15/08* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009564
- (22) 국제출원일: 2017년 8월 31일 (31.08.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0111134 2017년 8월 31일 (31.08.2017) KR
- (71) 출원인: 서울시립대학교 산학협력단 (UNIVERSITY OF SEOUL INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION.) [KR/KR]; 02504 서울시 동대문구 서울시립대로 163, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박영권 (PARK, Young-Kwon); 05232 서울시 강동구 동남로79길 26, 102동 502호, Seoul (KR). 리자이푸
- (74) 대리인: 장낙용 (JANG, Nak Yong); 06235 서울시 강남구 테헤란로16길 14, 7층, 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), 유

(54) Title: METHOD FOR SELECTIVELY PRODUCING BTX AROMATICS FROM PHENOLS, WHICH ARE GENERATED THROUGH LIGNIN PYROLYSIS, BY MILD CONDITION HYDRODEOXYGENATION REACTION USING FEREO\_X/ZRO\_2 CATALYST

(54) 발명의 명칭: FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 촉매를 이용한 온화한 조건의 수첨탈산소 반응에 의한 리그닌 열분해 생성 폐놀로부터 BTX 방향족의 선택적 생산방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for converting phenols, which are generated as a pyrolysis product of lignin, into aromatics of benzene, toluene and xylene by a FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst hydrodeoxygenation reaction. The hydrodeoxygenation reaction of the present invention is carried out under mild conditions in which the temperature and the pressure are lower than those under normal conditions. The present invention has advantages of having a much higher BTX production yield, of approximately 50%, than a conventional technique, and enabling a conversion reaction to be carried out even under mild conditions of low temperature and atmospheric pressure. In addition, by using an HDO process of low temperature and atmospheric pressure, the present invention can be applied to a novel process, which is efficient and economical and can produce BTX from lignin.

(57) 요약서: 본원 발명은 리그닌의 열분해 생성물로 발생하는 폐놀을 FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 촉매 수첨탈산소 반응을 이용하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 방향으로 변환하는 방법에 관한 것이다. 본원 발명의 수첨탈산소 반응은 통상적인 조건보다 온도와 압력이 낮은 온화한 조건에서 진행된다. 본원 발명은 BTX 생산 수율이 50% 정도로 종래의 기술에 비해서 매우 높고, 저온 및 상압의 온화한 조건에서도 전환 반응을 수행할 수 있다는 장점이 있다. 또한 저온 및 상압의 HDO 공정으로 인해 본원 발명은 리그닌으로부터 BTX를 생산할 수 있는 경제적이면서 효율적인 신규 공정에 적용될 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/045150 A1

럼 (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:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 촉매를 이용한 온화한 조건의 수첨탈산소 반응에 의한 리그닌 열분해 생성 페놀로부터 BTX 방향족의 선택적 생산방법

#### 기술분야

- [1] 본원 발명은 수첨탈산소(Hydrodeoxygenation, 이하 'HDO') 반응을 이용하여 페놀로부터 BTX 방향족을 선택적으로 생산하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로 리그닌의 열분해 생성물로 발생하는 페놀을 FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 촉매의 HDO 반응을 이용하여 BTX 방향족으로 변환하는 방법에 관한 것이다. 본원 발명의 HDO 반응은 통상적인 조건보다 온도와 압력이 낮은 온화한 조건에서 진행된다.

#### 배경기술

- [2] 날로 엄격해지는 환경 관련 국제 조약에 대처하기 위해 화석연료를 대체할 에너지원으로서 재생가능한 바이오매스가 주목을 받고 있다. 그러나 바이오매스는 에너지원뿐만 아니라 신재생에너지 중 유일한 탄소원이라는 점에서 그 중요성이 더욱 부각되고 있다.
- [3] 바이오매스의 열화학적 변환 공정 중 열분해는 액상연료 및 탄소원을 얻을 수 있는 방법으로서 열분해를 통해 얻어진 바이오오일은 탄소중립, 친환경, 신재생 대체연료 및 화학원료로 이용 가능성이 매우 높다.
- [4] 바이오매스는 목질계 및 작물류가 가장 많은 양을 차지하고 있는데, 이 중 목질계 바이오매스는 전처리를 통해 리그닌을 별도로 추출, 분리한다. 그러나 현재 전처리 과정 중 발생하는 많은 양의 리그닌은 폐기물로 분류되어 단순 소각에 의해 처리되고 있다. 특히 제지 산업 등에서 대량으로 발생하는 리그닌에 대한 뚜렷한 재사용 방법이 제시되지 않아 이에 대한 해결책 마련이 시급하다.
- [5] 최근에 리그닌을 급속 열분해, 초임계 유체액화, 가스화 등을 통해 재활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 상기와 같은 방법을 통해 리그닌을 열분해하면 바이오오일을 생산할 수 있다. 그러나 바이오오일은 산소를 포함하는 다양한 작용기를 갖는 알데하이드, 케톤, 퓨란, 페놀 등을 포함하고 있다. 또한 다양한 혼합물과 균일하지 못한 조성으로 인해서 석유산업의 원료로 사용하기에는 무리가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 급속 열분해를 통해 리그닌을 페놀로 변환한 후 촉매를 이용한 후속공정을 통해서 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 BTX로 변환하는 공정에 큰 관심이 집중되고 있다.
- [6] BTX는 석유화학 산업의 근간이 되는 물질로서 세계적으로 엄청난 양이 생산되고 소비된다. BTX는 가솔린의 옥탄가를 높이는 보조제로 활용되거나, 다양한 화학제품의 원 재료로 사용되고 있다. 현재 대부분의 BTX는 원유의 나프타를 촉매를 사용한 분해 또는 전환 공정을 통해서 생산된다. 계속 증가되는

BTX에 대한 수요, 석유 등의 화석 연료에 대한 고갈과 더불어 환경적인 문제까지 고려한다면, 지속가능하면서 재사용이 가능한 BTX의 생산이라는 대안을 개발할 필요가 있다.

- [7] 리그닌을 급속 열분해하여 페놀을 생성한 후 이를 전환반응을 통해서 BTX로 변환하는데는 촉매가 무엇보다 중요하다. 페놀 분자의 방향족 탄소와 산소간의 결합력이 매우 강하기 때문에 탈산소 반응을 위한 반응 에너지가 468kJ/mol로 매우 높아 전환 반응이 쉽지 않다. 해결책으로 제시되고 있는 HDO 반응은 수소와 이중-기능성을 갖는 촉매에 의한 반응으로서, 이때 페놀류의 화합물은 호변이성화(tautomerization) 반응을 거쳐 시클로헥사디에논으로 변화되는 것으로 추정된다. 상기 중간 생성물은 도 1 과 같은 2가지 경로에 의해서 수소화 및 탈수화되는바, 페놀의 BTX 변환을 위한 HDO 반응에서는 수소화와 탈수를 모두 진행할 수 있는 메탈과 산을 모두 보유한 이중 기능성 촉매의 개발 및 확보가 무엇보다 중요하다.
- [8] 지금까지는 제올라이트를 지지체로 사용한 전이금속 촉매가 HDO 반응에서 주로 사용되었다. 전이금속은 수소화를 위한 영역으로 사용되었고, 제올라이트는 탈수를 위한 산으로서 역할을 하였다. 그러나, 리그닌 열분해 생성 페놀은 통상적으로 제올라이트계 촉매에 매우 강하게 흡착하여 상압에서 진행되는 제올라이트 촉매의 수첨탈산소 반응의 효율을 급격하게 떨어트린다. 더욱이 흡착에 따른 흡열 반응으로 인해서, 저온에서의 제올라이트의 비활성화는 더욱 문제가 된다. 이와 같은 흡착에 따른 문제점을 해소하기 위해서 지금까지 HDO 반응은 모두 에너지가 많이 소모되는 고온, 고압에서 진행되어왔다.
- [9] 특허문헌 1은 나노 기공을 가지는 산성 고체 촉매를 이용하여 고함량의 리그닌(lignin)을 포함하는 폐고추대 또는 폐마늘대로부터 낮은 산소 함유량을 가지는 고탄소 바이오오일을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 고탄소 바이오오일은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 또는 이들의 혼합오일로서, 특허문헌 1에서는 실리카-실리케이트, 티타노-실리케이트, 알루미늄-실리케이트 촉매를 사용하였다.
- [10] 특허문헌 2는 2단계의 촉매 열분해를 통해 리그닌으로부터 바이오오일을 생산하는 방법에 관한 것이다. 특허문헌 2는 2번째 단계인 환원 또는 전환 반응에서 촉매의 비활성화를 해결하기 위해 1단계 반응에서는 천연 제올라이트(natural zeolite, NZ) 저가 산염기촉매를 사용하고, 2단계 전환 반응에서는 HZSM-5을 사용하였다. 이를 통해서 2단계 반응에 사용된 HZSM-5의 비활성화를 줄일 수 있었고, BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌) 생산 수율을 높였다.
- [11] 비특허문헌 1은 바이오매스 열분해로부터 생성된 바이오오일/기체를 촉매를 사용하여 크래킹 하는 공정에 대한 리뷰 페이지로서 상기 바이오오일이 방향족 또는 올레핀으로 변환되는 선택성 관련 기술에 대해 언급하고 있다.

- [12] 비특허문헌 2는 HZSM-5를 사용한 크래프트 리그닌의 촉매 열분해에 대한 방법이 기재되어 있다. HZSM-5 촉매가 없는 경우에는 페놀과 구아이아콜이 주로 생성이 되었으며, 촉매가 있는 경우에는 이들의 생성비가 변하였다.
- [13] 그러나, 여전히 석유화학 원료로 사용할 수 있을 만큼 BTX 생성 수율이 높고, 낮은 압력 및 낮은 온도에서 전환 반응을 진행하며, 낮은 온도에서도 코크 퇴적에 의한 촉매의 비활성화가 없는 공정에 대한 해결책이 제시되지 않았다.
- [14] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제2016-0104207호(2016.09.05)
- [15] (특허문헌 2) 대한민국 등록특허공보 제1725178호 (2017.04.04.)
- [16] (비특허문헌 1) Pouya Sirous Rezaei et al., "Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review", Applied Catalysis A: General, 469권, 490-511쪽, 2014년.
- [17] (비특허문헌 2) Xiangyu LI et al. "Catalytic fast pyrolysis of Kraft lignin with HZSM-5 zeolite for producing aromatic hydrocarbons", Front. Environ. Sci. Eng., 6권, 3호, 295-303쪽, 2012년.
- [18] (비특허문헌 3) G. Zhou, P.A. Jensen, D.M. Le, N.O. Knudsen, A.D. Jensen, Green Chem. 18 (2016) 1965-1975.
- [19] (비특허문헌 4) P.S. Rezaei, H. Shafaghat, W.M.A.W. Daud, Green Chem. 18 (2016) 1684-1693.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [20] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 제올라이트 이외의 다른 산성 지지체를 사용하여 HDO 반응의 효율을 높이고자 한다. 또한 저온에서도 촉매의 활성이 계속 유지될 수 있는 촉매를 구성하고자 한다. 이를 통해서 본원 발명은 BTX 생산 수율이 높고, 저온 및 저압의 온화한 조건에서도 전환 반응을 수행할 수 있는 신규 촉매 및 이를 이용한 공정을 제시한다. 본원 발명에 따른 촉매는 향후 리그닌으로부터 BTX를 생산할 수 있는 경제적이면서 효율적인 방안이 될 것이다.

### 과제 해결 수단

- [21] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본원 발명의 제1양태는 Zr 산화물 지지체에 Fe, Re, 산소를 포함하는 화합물이 부가된 촉매를 제공한다. 구체적으로 상기 Zr 산화물은  $ZrO_2$ 이며 상기 Fe, Re, 산소를 포함하는 화합물은  $FeReO_x$ 이다.
- [22] 상기 Zr 산화물 지지체에 상기 Fe, Re, 산소를 포함하는 화합물을 습식 함침법에 의해 함침하며, 구체적으로  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와  $NH_4ReO_4$ 를 포함하는 수용액을 상기 Zr 산화물 지지체에 함침하여 제조한다.
- [23] 본원 발명의 제2양태는 상기 촉매를 수첨탈산소 반응에 사용하는 방법을 제공한다. 상기 수첨탈산소 반응은 페놀로부터 벤젠, 톨루엔, 자일렌의

방향족으로 전환하는 것이며, 구체적인 예로서 리그닌을 열분해한 페놀 생성물을 수첨탈산소 반응하는 것이다.

[24] 본원 발명의 제3양태는 상기 촉매를 사용하여 리그닌으로부터 방향족 화합물을 생산하는 방법을 제공한다. 상기 생산하는 방법은 상압, 500°C 이하, 바람직하게는 350°C에서 진행되며 주 방향족 생성물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌이다.

[25] 본원 발명의 제4양태는 Zr 산화물 지지체를 초임계 합성을 통해서 준비하는 단계;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 를 포함하는 수용액을 상기 Zr 산화물 지지체에 함침하는 단계; 상기 함침된 지지체를 건조하는 단계; 상기 건조된 지지체에 소성반응을 진행하는 단계;를 포함하는 Zr 산화물 지지체에 Fe, Re, 산소를 포함하는 화합물이 부가된 촉매를 제조하는 방법을 제공한다. 상기 건조는 150°C이하에서 2단계로 진행되며, 상기 소성반응은 500°C이상에서 진행된다.

### 도면의 간단한 설명

[26] 도 1 본원 발명에 따른 HDO 반응의 반응기작을 나타낸다.

[27] 도 2는 본원 발명에 따른 촉매들의 X-레이 회절장치의 측정 결과이다.

[28] 도 3 내지 5는 본원 발명에 따른 촉매들의 질소 흡착-탈착 등온곡선에 따른 기공 크기 분포로서 도 3, 4, 5는 각각 HBeta, Si-MCM-41,  $\text{ZrO}_2$ 의 기공 크기 분포이다.

[29] 도 6은 본원 발명에 따른 암모니아 TPD 결과이다.

[30] 도 7은 본원 발명에 따른 촉매의 TEM 결과이다. (a), (b), (c), (d)는 각각 Fe/MCM-41,  $\text{FeReO}_x/\text{MCM-41}$ ,  $\text{Fe}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$ 에 관한 것이다.

[31] 도 8은 본원 발명에 따른  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  촉매의 사용 횟수에 따른 BTX 수율의 변화이다.

[32] 도 9는 Fe/HBeta,  $\text{Fe}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$ 촉매의 온도에 따른 BTX 수율을 나타낸 그래프이다.

[33] 도 10은 Fe/HBeta,  $\text{Fe}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{FeReO}_x/\text{MCM-41}$ ,  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$ 촉매에 따른 리그닌을 열분해를 거쳐 BTX를 생산할 때의 수율을 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[34] 상기 목적을 달성하기 위하여 본원 발명은 HDO 반응을 위한 다양한 촉매 후보군인 Fe/HBeta, Fe/MCM-41,  $\text{Fe}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{FeReO}_x/\text{MCM-41}$ ,  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$ 에 대해서 조사를 했다. 리그닌에 대한 모델 화합물로는 구아이아콜(guaiacol), 페놀, m-크레졸, 아니솔(anisole)이 사용되었다.

[35] HBeta에 대비하여 약산성인 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 및 레늄 옥사이드( $\text{ReO}_x$ )도 HDO 반응에서 탈수 단계를 촉진하는 정도를 알아보기 위해서 사용되었다. 철은 페놀을 방향족 화합물로 선택적으로 전환하는 촉매로서 도입이 되었다.

[36]

[37] <촉매의 준비>

- [38] 본원 발명에서 조사된 촉매는 Fe/HBeta, Fe/MCM-41, Fe/ZrO<sub>2</sub>, FeReO<sub>x</sub>/MCM-41, FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>이다. HBeta는 제올라이트 베타(Zeolyst, CP814C, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 : 38)의 암모늄 형태를 550°C에서 12시간 소성반응(calcination)시킴으로써 얻을 수 있었다. 메조다공성 실리카인 MCM-41은 종래 문헌인 B.-S. Kim, C.S. Jeong, J.M. Kim, S.B. Park, S.H. Park, J.-K. Jeon, S.-C. Jung, S.C. Kim, Y.-K. Park, Catal. Today 265 (2016) 184-191.에 기재된 방법에 의해서 제조하였다. 지르코니아는 J.-R. Kim, K.-Y. Lee, M.-J. Suh, S.-K. Ihm, Catal. Today 185 (2012) 25-34에 기재된 초임계 합성을 통해 제조하였다. HBeta, 실리카, 지르코니아를 지지체로 하는 Fe 촉매는 상기 지지체에 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 용액을 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)을 사용하여 제조하였다. FeReO<sub>x</sub>/MCM-41과 FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>를 포함하는 수용액을 실리카와 지르코니아에 초기 습식 동시함침법을 사용하여 제조하였다. 함침을 끝낸 모든 촉매는 60°C에서 12시간, 그리고 110°C에서 12시간을 건조 한 후, 분당 3°C로 온도를 상승한 후 550°C에서 12시간 추가의 소성반응을 진행하였다.
- [39]
- [40] <촉매의 확인>
- [41] 촉매의 결정화도는 XRD(X-ray diffraction)을 사용하여 확인하였다. 리가쿠 미니플렉스(Rigaku Miniflex) 회절 장치를 사용했으며, 분석 조건은 40kV, 30mA, Cu K $\alpha$  방사( $\lambda = 1.54443\text{\AA}$ )이다. XRD 패턴은 0.017° 간격으로 10-90°의 2 $\theta$  범위에서 측정하였다. 시료의 화학적 분석은 X-ray fluorescence (XRF) instrument (ZSX Primus II, Rigaku)를 사용하였다.
- [42] 촉매의 기공 크기 분포와 표면적은 질소 등온(-196°C) 흡착-탈착 곡선을 통해서 측정하였다. 이때 사용된 기기는 Micromeritics ASAP 2020이다. 시료의 활성도를 측정하기 위해서 온도 변환에 따른 암모니아의 탈착(Temperature-programmed desorption, 이하 'TPD')을 BEL Japan, BELCAT B 사용하여 측정하였다. TPD 셀에 넣은 시료는 100°C에서 분당 50ml 유속인 5% NH<sub>3</sub>/95% He 기체에 30분 동안 노출되었다. 이후 시료를 헬륨으로 30분 동안 세척하여 물리적 흡착을 한 암모니아를 제거하였다. 암모니아의 탈착은 헬륨이 분당 50ml 흐르는 환경에서 시료의 온도를 분당 10°C 증가하여 600°C가 될 때까지 측정하였다. TEM(Transmission electron microscopy) 측정은 JEOL JEM-2100F를 사용하여 200kV의 가속 전압에서 진행하였다.
- [43] 사용된 촉매의 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, 이하 'TGA')은 H<sub>2</sub>O 반응에서 촉매 내에 포집된 폐놀의 양을 측정함으로써 진행하였다. 분당 100ml 질소 가스를 흘려주면서, 시료를 분당 10°C 상승하여 30°C에서 750°C로 가열 후 최종 온도에서 30분 가량 유지하였다. 온도를 증가할 때 발생하는 중량 손실분이 촉매 내에 포집되어 있는 폐놀이 기화됨으로써 발생하는 것으로 분석하였다.
- [44]
- [45] <촉매의 활성도 측정>

- [46] 마이크로 무게의 시료를 처리할 수 있는 열분해 반응기 장치(Rx-3050TR, Frontier Laboratories Ltd.)를 사용하여 촉매의 활성도를 측정하였다. 상기 열분해장치는 2개의 가열부가 연속적으로 구비되어, 첫번째 가열부에서는 열분해 또는 기화가 일어나고, 두번째 가열부에서는 촉매 반응이 진행된다. HDO 반응 특성을 알아보기 위해서 구아이아콜, m-크레졸, 아니솔 각각 1mg을 주사기를 사용하여 상기 첫번째 가열부에 투입하였다. 고체 시료인 페놀(1mg) 또는 크래프트 리그닌(4mg)은 스테인리스 스틸 컵에 담은 후 첫번째 가열부로 투입하여 열분해 또는 가열 시켰다.
- [47] 첫번째 가열부의 온도는 페놀 모델 화합물의 기화 및 크래프트 리그닌의 열분해 경우에 각각 300°C와 600°C로 설정하였다. 첫번째 가열부로부터의 증기는 두번째 가열부로 보내 전환 반응에 사용된다. 두번째 가열부는 플러그 형태의 유리 섬유에 촉매(40mg)가 배치되어 고정층을 형성하고 있다. 따라서 원료 대비 촉매의 비율은 페놀과 리그닌 전환의 경우 각각 40, 10이다.
- [48] 두번째 가열부의 온도는 250°C 내지 500°C로 변할 수 있다. 분당 100ml의 수소가 운반 기체로 사용되며, 모든 반응은 대기압에서 진행되었다. 반응에 앞서, 350°C 또는 500°C에서 1시간 동안 촉매를 환원하였다. 반응에 의해서 전환된 기체는 가열부(320°C)를 지나 분석을 위한 기체크로마토그래피(7890A, Agilent Technologies, 이하 'GC')로 이송되었다. GC 분석 전에 반응물은 영하 196°C로 유지되는 냉각트랩인 MicroJet Cryo Trap (MJT-1030E, Frontier Laboratories Ltd.)을 지난다. 이후 반응물은 GC내의 캐필러리 컬럼(UA-5, 30 m length × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness)을 지나면서 분리가 되고, MSD와 FID에 의해서 정량 및 정성 분석된다.
- [49] 시클로헥산을 탈수 반응에서는 40mg 촉매가 350°C인 두번째 가열부에 배치되고, 0.4mg의 시클로헥산올이 300°C 첫번째 가열부에 주입되었다. 분당 30ml의 헬륨이 운반 기체로 사용되었다. 반응에 앞서, 촉매는 분당 100ml의 순수한 수소 상에서 1시간동안 환원되었다.
- [50]
- [51] <실시예>
- [52] <1. 촉매의 확인>
- [53] XRF에 의해서 측정된 Fe/HBeta, Fe/MCM-41, Fe/ZrO<sub>2</sub>, FeReO<sub>x</sub>/MCM-41, FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 촉매에서 각각의 금속(Fe 또는 Re)이 차지하는 비율은 약 4중량%이다. 본원 발명에서 합성된 지르코니아는 단사정계 결정(monoclinic crystalline) 구조를 가지는 것으로 나타났다(도 2 참조).
- [54] 도 3 내지 5의 질소 흡착-탈착 등온곡선에 따른 기공 크기 분포를 볼 때, Si-MCM-41, ZrO<sub>2</sub>는 각각 BJH 흡착 기공의 평균 직경이 2.8 내지 18.9nm인 메조 기공 지지체이며, HBeta는 미세기공 채널(0.66x0.67nm, 0.56x0.56nm)을 가지는 제올라이트이다.
- [55] 아래 표 1에 기재된 각 촉매의 물리 화학적 특성에 알 수 있듯이, ZrO<sub>2</sub> 및

Si-MCM-41를 지지체로 하는 촉매는 각각 가장 작거나( $<100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) 가장 큰( $>800\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) 표면적을 갖는 것을 알 수 있다. 또한  $\text{ZrO}_2$  및 Si-MCM-41를 지지체로 하는 촉매는 미세기공에 의한 부피가 매우 작은 것으로 나타난 반면, Fe/HBeta는 대부분 미세기공에 의한 것으로 나타났다.

[56] [표1]

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Total acidity ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
Fe/HBeta	636	86	0.327	0.109	0.49
Fe/MCM-41	930	930	0.668	0.668	0.07
FeReO <sub>x</sub> /MCM-41	877	877	0.627	0.627	0.17
Fe/ZrO <sub>2</sub>	56	48	0.249	0.245	0.13
FeReO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	55	42	0.215	0.210	0.24

[57] 도 6은 암모니아-TPD 결과이다. 도 6에 의하면 각 촉매의 전체 산도는 다음 순서와 같다. Fe/HBeta > FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> > FeReO<sub>x</sub>/MCM-41 > Fe/ZrO<sub>2</sub> > Fe/MCM-41. 도 6에서 알 수 있듯이, Fe/ZrO<sub>2</sub>, Fe/MCM-41에 ReO<sub>x</sub>를 추가할 경우, 산도가 높아져 암모니아의 흡착량이 급격하게 증가함을 알 수 있으며, 이는 ReO<sub>x</sub>가 탈수와 같은 산-촉매 반응에 있어서 산도의 증가에 따라 매우 강력한 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[58] 도 7의 TEM 결과에서 알 수 있듯이, 산화철의 분산이라는 관점에서 ZrO<sub>2</sub>가 Si-MCM-41보다 더 우수한 지지체라는 것을 알 수 있다. 도 7의 (a)에서 볼 수 있듯이 산화철은 Si-MCM-4 지지체에서 클러스터 형태의 검은 점으로 나타나지만, ZrO<sub>2</sub> 경우에는 매우 고르게 분산되어 별도의 클러스터와 같은 형태로 나타나지 않음을 알 수 있다.

[59]

[60] <2. 활성도 확인>

[61] <2.1 비교예 결과>

[62] 아래 표 2는 Fe/MCM-41, Fe/HBeta, Fe/ZrO<sub>2</sub>, FeReO<sub>x</sub>/MCM-41에 의한 구아이아콜, m-크레졸, 아니솔, 페놀의 HDO 반응에 의한 수율이다.

[63] [표 2]

Feed	Catalyst	Temperature (°C)	Yield(wt%)			
			BTX	Benzene	Toluene	Xylenes
Guaiacol	Fe/MCM-41 <sup>a</sup>	350	3.60	2.62	0.92	0.06
	Fe/HBeta <sup>a</sup>	350	10.26	4.35	4.68	1.23
	Fe/HBeta <sup>a</sup>	300	1.29	0.94	0.28	0.07
	Fe/ZrO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	350	5.89	3.49	1.86	0.54
	Fe/ZrO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	300	4.93	3.43	1.22	0.28
	FeReO <sub>x</sub> /MCM-41 <sup>b</sup>	350	8.03	6.52	1.45	0.06
	FeReO <sub>x</sub> /MCM-41 <sup>b</sup>	300	8.44	7.95	0.49	
<i>m</i> -Cresol	Fe/HBeta <sup>a</sup>	350	23.70	3.57	17.85	2.28
	Fe/ZrO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	350	28.65	0.97	23.01	4.67
	FeReO <sub>x</sub> /MCM-41 <sup>b</sup>	350	29.54	0.65	26.87	2.02
Anisole	Fe/HBeta <sup>a</sup>	350	17.84	6.95	7.88	3.01
	Fe/ZrO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	350	17.59	16.30	1.29	
	FeReO <sub>x</sub> /MCM-41 <sup>b</sup>	350	25.87	23.49	2.24	0.14
Phenol	Fe/HBeta <sup>a</sup>	350	25.37	25.37		
	Fe/ZrO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	350	32.69	32.69		
	FeReO <sub>x</sub> /MCM-41 <sup>b</sup>	350	23.83	23.83		

<sup>a</sup> Reduced at 550 °C.<sup>b</sup> Reduced at 350 °C.

[64] 구아리아콜의 경우, Fe/MCM-41은 Fe/HBeta에 비해서 매우 낮은 BTX 수율을 보이고 있다. 그러나 Fe/MCM-41에 산도를 높이는 ReO<sub>x</sub>를 부가한 경우 수율이 3.6%에서 8.03%로 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 구아리아콜의 경우 높은 산도가 BTX의 수율에 좋은 영향을 주는 것을 알 수 있다.

[65] 한편 도 7에서 볼 수 있던 바와 같이 Fe/ZrO<sub>2</sub>의 수율이 Fe/MCM-41보다 높은 것은 ZrO<sub>2</sub> 지지체에서 Fe의 분산이 훨씬 우수한 점도 영향을 미치는 것으로 보인다.

[66] 350°C 반응에서 구아리아콜의 BTX 수율은 Fe/HBeta > FeReO<sub>x</sub>/MCM-41 > Fe/ZrO<sub>2</sub> > Fe/MCM-41로 나타났다. 반면에 온도를 낮춘 300°C 반응에서 구아리아콜의 BTX 수율은 FeReO<sub>x</sub>/MCM-41 > Fe/ZrO<sub>2</sub> > Fe/HBeta 순으로 나타났다. 즉, 온도가 높은 때는 산도가 높은 Fe/HBeta가 반응에 유리하지만, 온도가 낮을 경우에는 산도가 높은 Fe/HBeta에 히드록시기를 갖는 페놀이 더 잘 흡착하기 때문에 Fe/HBeta의 수율이 떨어지는 것으로 파악된다. 또한 Fe/HBeta는 촉매가 미세기공만을 가지고 있기 때문에 온도가 낮아짐에 따라 미세기공내의 분산(diffusion)이 줄어들고 이에 따라 수율이 떨어지는 것으로 해석된다.

[67] 다른 모델 화합물인 페놀, *m*-크레졸, 아니솔 등에 대한 BTX 수율 결과도 표 2에 나타나 있다. 구아리아콜과 달리 다른 화합물에서는 높은 온도에서도 FeReO<sub>x</sub>/MCM-41, Fe/ZrO<sub>2</sub>가 Fe/HBeta에 대비해 높은 수율을 보이고 있다. 즉 다른 원료 물질에서는 페놀의 수산기가 구아리아콜보다 적기 때문에 촉매의 산도가

반응에 영향을 덜 미치는 것으로 파악된다. 이와 같이 HDO에 반응에 의한 BTX 수율은 각 촉매와 각 반응물 마다 조금씩 다른 양상을 보이고 있다.

[68]

[69] &lt;2.2 실시예 결과&gt;

[70] 본원 발명에 따른  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  촉매를 사용한 구아이아콜 및 *m*-크레졸의 HDO 반응에 대한 결과를 표 3에 나타내었다. 표 3에서 볼 수 있듯이 본원 발명에 따른  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  촉매는 비교예의 다른 촉매에 대비하여 BTX 수율이 월등히 높다는 것을 알 수 있다. 본원 발명의 촉매가  $\text{ReO}_x$  부분에 따른 산점과  $\text{ZrO}_2$  부분에 의한 산점들처럼 다른 촉매의 산점들이 하나의 시스템으로 합쳐져서 수율이 높은 것으로 해석된다.

[71] 표 1에서 볼 수 있듯이 본원 발명에 따른  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  촉매의 산도는 0.24mmol/g인 반면 Fe/HBeta의 산도는 0.49mmol/g이다. 그러나 높은 산도에 유리한 350°C 반응에서도 본원 발명의  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  촉매가 Fe/HBeta에 대비하여 월등히 높은 BTX 수율을 나타내고 있다. 이러한 점을 볼 때 본원 발명에 따른 촉매는 산도 외에도 분산 등의 효과에 있어서, HBeta에 대비해 뛰어난 점이 있는 것으로 해석되며, 이러한 점은 전혀 예측하지 못한 결과이다. 도 8에서 볼 수 있듯이  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  촉매는 지속적인 사용에 있어서도 폐놀에 의한 비활성화가 매우 적다는 것을 알 수 있다. 160회 이상을 재사용하였음에도 초기의 BTX 수율과 유사한 값을 유지하고 있다. 본원 발명에서 수율을 나타내는 wt%는 투입 대비 생성된 물질을 중량을 기준으로 산정한 값이란 것을 의미한다.

[72] [표3]

Feed	Catalyst/ Feed	Yield (wt%)			
		BTX	Benzene	Toluene	Xylenes
Guaiacol	40	21.58	15.81	5.01	0.76
Guaiacol	20	13.57	10.06	3.07	0.44
<i>m</i> -Cresol	40	61.69	2.77	54.13	4.79

[73] 한편 도 9에는  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}/\text{ZrO}_2$ , Fe/HBeta 촉매의 온도에 대한 영향을 보여주고 있다. 도 9는 *m*-크레졸의 HDO 반응에서 반응 온도에 따른 BTX 수율을 보여주고 있다. 도 9는 본원 발명에 따른  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  촉매가 다른 촉매에 대비하여 매우 우수한 온도 특성을 가진다는 것으로 보여주고 있다.  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  촉매는 온도가 250°C까지 떨어져도 수율에 급격한 저하 없이 일정한 높은 값을 유지하고 있으나, 다른 촉매들은 300°C부터 급격한 저하 현상을 보이고 있다. 본원 발명에 따른 촉매의 BTX 수율은 저온인 250°C 값도 Fe/HBeta의 500°C보다

높은 50.55중량%를 차지할 만큼 매우 우수하다. 비교예 촉매에서 수율의 급격한 감소는 흡착에 의한 촉매의 비활성화가 가장 큰 원인으로 추정된다.

[74]

[75] <3. 리그닌의 열분해와 연계된 수율>

[76] Fe/HBeta, Fe/ZrO<sub>2</sub>, FeReO<sub>x</sub>/MCM-41, FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 리그닌 열분해와 연계된 촉매의 특성을 알아보기 위해서 크래프트 리그닌을 사용하였다. 600°C에서 리그닌을 열분해한 후 생성된 증기를 350°C의 촉매층을 통과시켰다. 도 10에 알 수 있듯이 촉매의 HDO 활성도는 FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> > FeReO<sub>x</sub>/MCM-41 > Fe/ZrO<sub>2</sub> > Fe/HBeta 순서로 나타났다. 본원 발명에 따른 FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 촉매를 사용한 경우 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 트리메틸벤젠, 펜타메틸벤젠, 나프탈렌이 주요 생성물이며, BTX와 총 방향족 화합물의 수율은 각각 4.61 및 6.87%였다.

[77] 종래 문헌과 비교해 볼 때 본원 발명에 따른 FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 촉매는 리그닌 열분해 증기를 상압, 350°C에서 매우 효율적으로 BTX로 전환하는 것을 알 수 있다. 이러한 저온 전환 반응은 종래에는 보고되지 않은 놀라운 효과이다. 통상적으로 리그닌의 촉매 열분해는 500°C 이상에서 진행되었다. 600°C 이상에서 고온에서 탄화수소 생성이 증가한다는 점도 많은 문헌에서 보고되고 있다. 비특허문헌 3에서는 600°C 이상의 고온이 필요하다고 언급했으며, HZSM-5 촉매를 사용하여 리그닌으로부터 방향족 탄화수소를 얻었으며, 이때 수율은 4.0중량%였다. 비특허문헌 4에서는 500°C 무산소 조건에서 Fe/HBeta를 사용하여 리그닌을 촉매 열분해하였고, 이때 방향족 화합물의 수율은 5.13중량%였다.

[78] 본원 발명에 따른 촉매 FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>에 의한 350°C 수율이 종래 문헌의 고온에서의 수율보다 높은 6.87중량%이다. 본원 발명 표2와 표3에서 알 수 있듯이 350°C에서 본원 발명에 따른 FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 촉매는 종래의 Fe/HBeta의 촉매보다 4.2배의 수율을 보이고 있는바, 본원 발명에 따른 촉매는 온화한 조건에서 종래 문헌에 대비하여 매우 우수한 특성을 보일 것이라는 것을 유추할 수 있다.

[79] 이상과 같이 본원 발명에 따른 촉매는 온화한 조건인 상압, 350°C에서 종래의 촉매에 대비하여 매우 우수한 BTX 전환율을 보이고 있는바, 경제적이면서 실질적인 상업화 조건에 근접한 매우 우수한 촉매임을 알 수 있다.

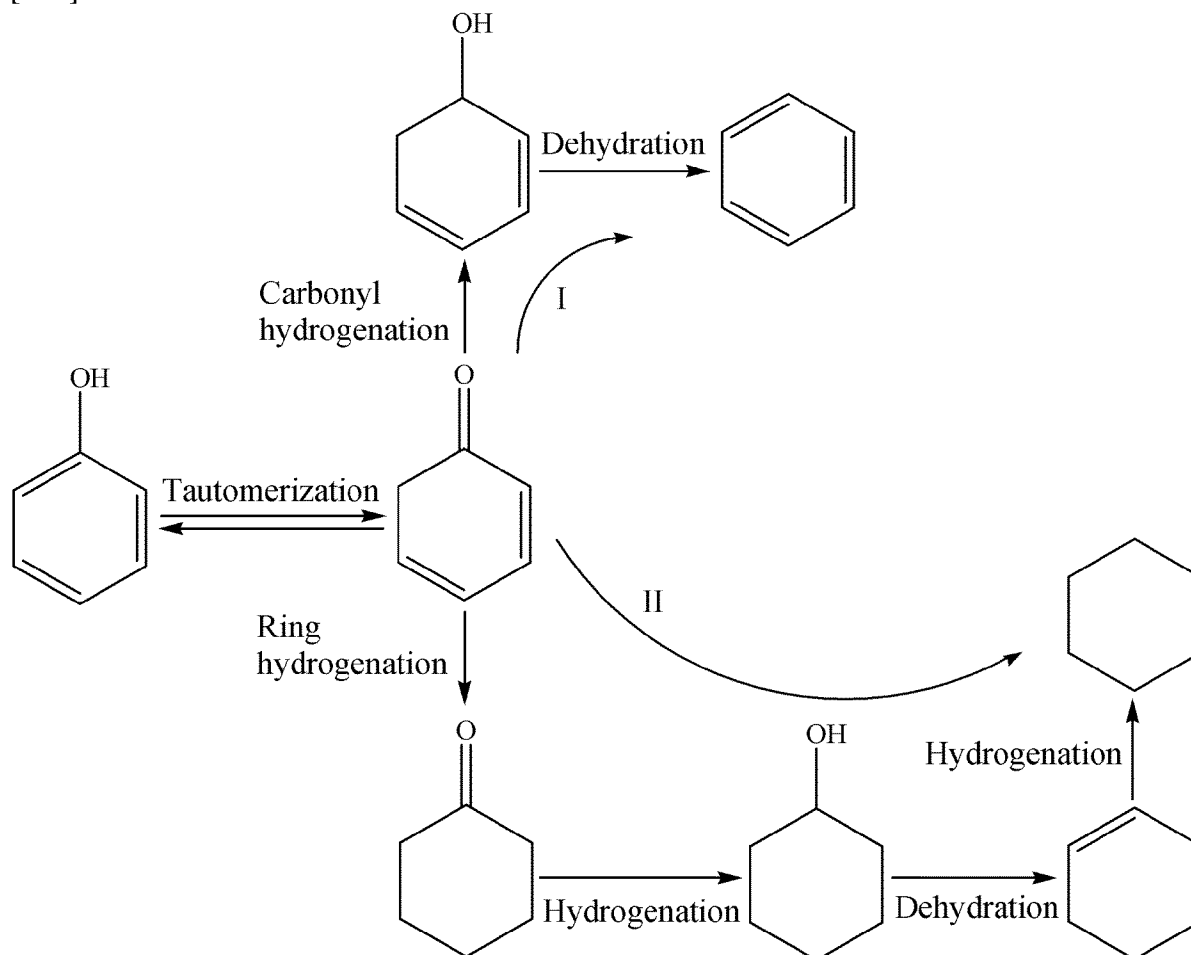
### 산업상 이용가능성

[80] 본원 발명은 BTX 생산 수율이 50% 정도로 종래의 기술에 비해서 매우 높고, 저온 및 상압의 온화한 조건에서도 전환 반응을 수행할 수 있다는 장점이 있다. 저온 및 상압의 HDO 공정으로 인해 본원 발명은 리그닌으로부터 BTX를 생산할 수 있는 경제적이면서 효율적인 신규 공정에 적용될 수 있다.

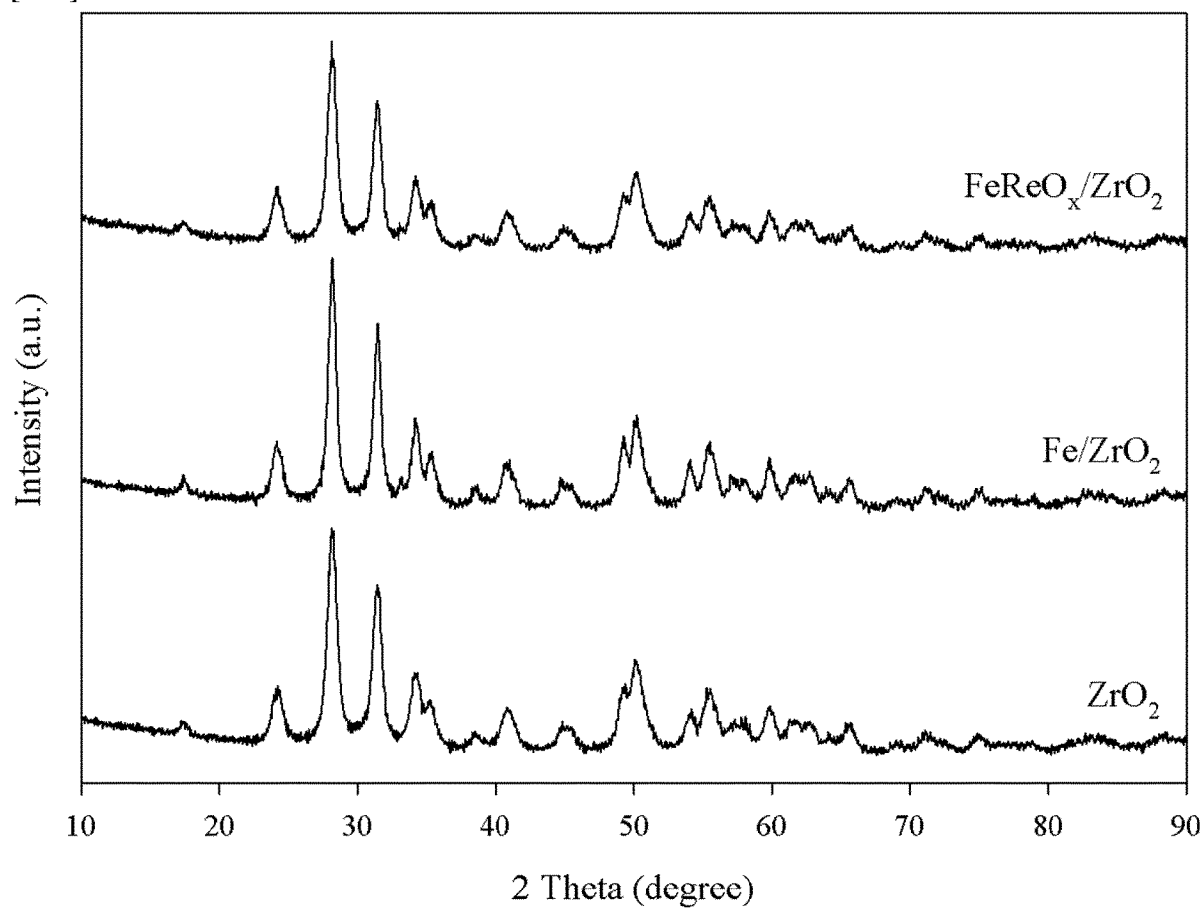
## 청구범위

- [청구항 1] Zr 산화물 지지체에 Fe, Re, 및 산소를 포함하는 화합물이 부가된 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 Zr 산화물은  $ZrO_2$ 이며  
상기 Fe, Re, 및 산소를 포함하는 화합물은  $FeReO_x$ 인 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 Zr 산화물 지지체에 상기 Fe, Re, 및 산소를 포함하는 화합물을 습식 함침법에 의해 함침한 촉매.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,  
상기 Fe, Re, 및 산소를 포함하는 화합물을 습식 함침하는 방법은  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와  $NH_4ReO_4$ 를 포함하는 수용액을 상기 Zr 산화물 지지체에 함침하는 것인 촉매.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 수첨탈산소 반응에 사용하는 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,  
상기 수첨탈산소 반응은 페놀로부터 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 방향족으로 전환하는 것인 수첨탈산소 반응에 사용하는 방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,  
상기 수첨탈산소 반응은 리그닌을 열분해한 생성물을 수첨탈산소 반응하는 것인 방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 사용하여 리그닌으로부터 방향족 화합물을 생산하는 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 방법은 상압,  $500^\circ C$  이하에서 진행되는 리그닌으로부터 방향족 화합물을 생산하는 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 방법은 상압,  $350^\circ C$ 에서 진행되며 주 생성물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌인 리그닌으로부터 방향족 화합물을 생산하는 방법.
- [청구항 11] Zr 산화물 지지체를 초임계 합성을 통해서 준비하는 단계;  
 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와  $NH_4ReO_4$ 를 포함하는 수용액을 상기 Zr 산화물 지지체에 함침하는 단계;  
상기 함침된 지지체를 건조하는 단계;  
상기 건조된 지지체를 소성반응 진행하는 단계;를  
포함하는 Zr 산화물 지지체에 Fe, Re, 및 산소를 포함하는 화합물이 부가된 촉매를 제조하는 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,  
상기 건조는  $150^\circ C$ 이하에서 2단계로 진행되는 촉매를 제조하는 방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,  
상기 소성반응은  $500^\circ C$ 이상에서 진행되는 촉매를 제조하는 방법.

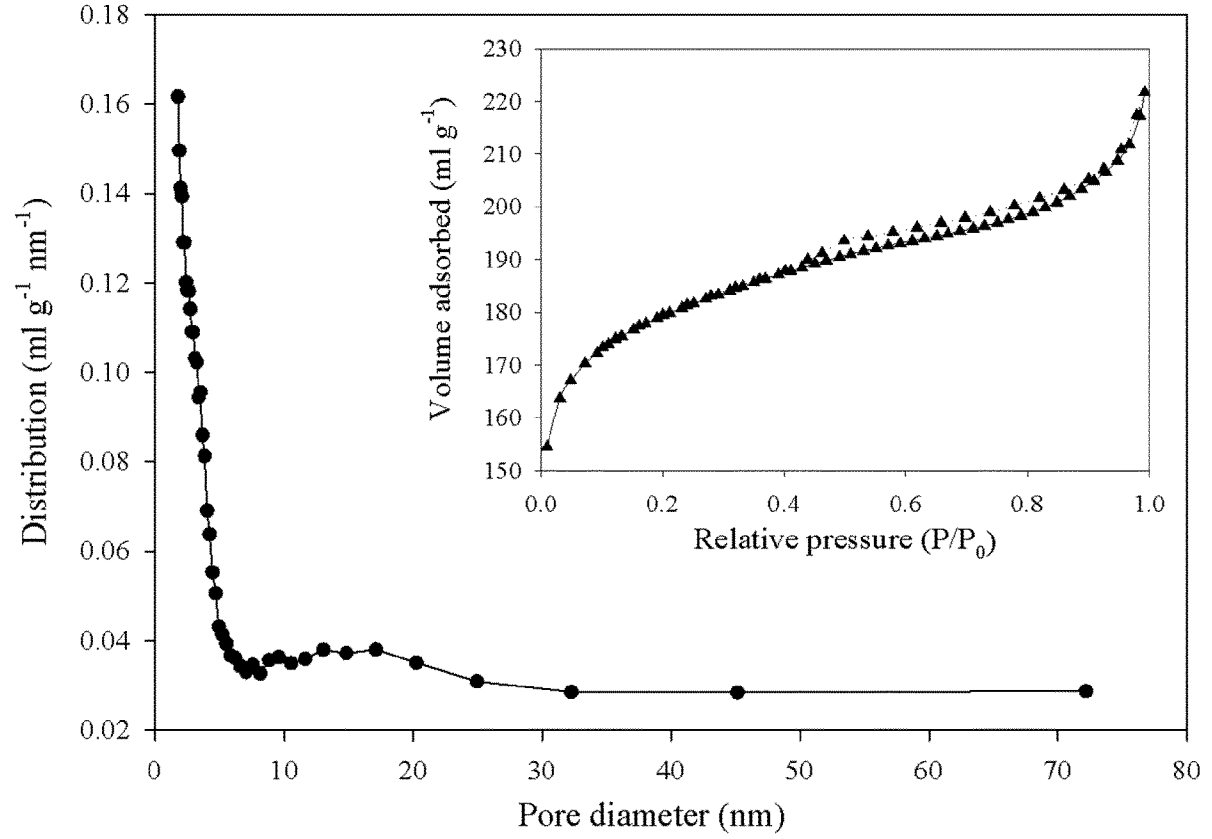
[도1]



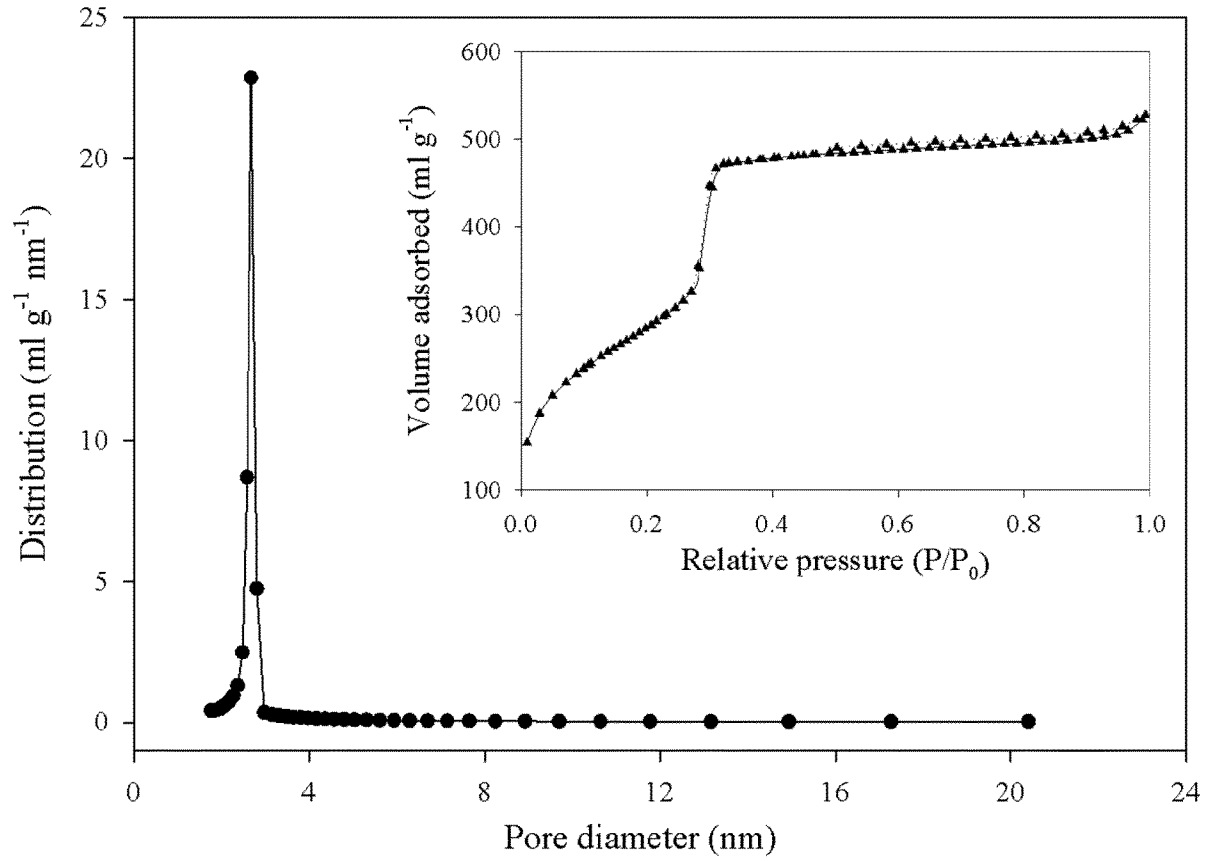
[도2]



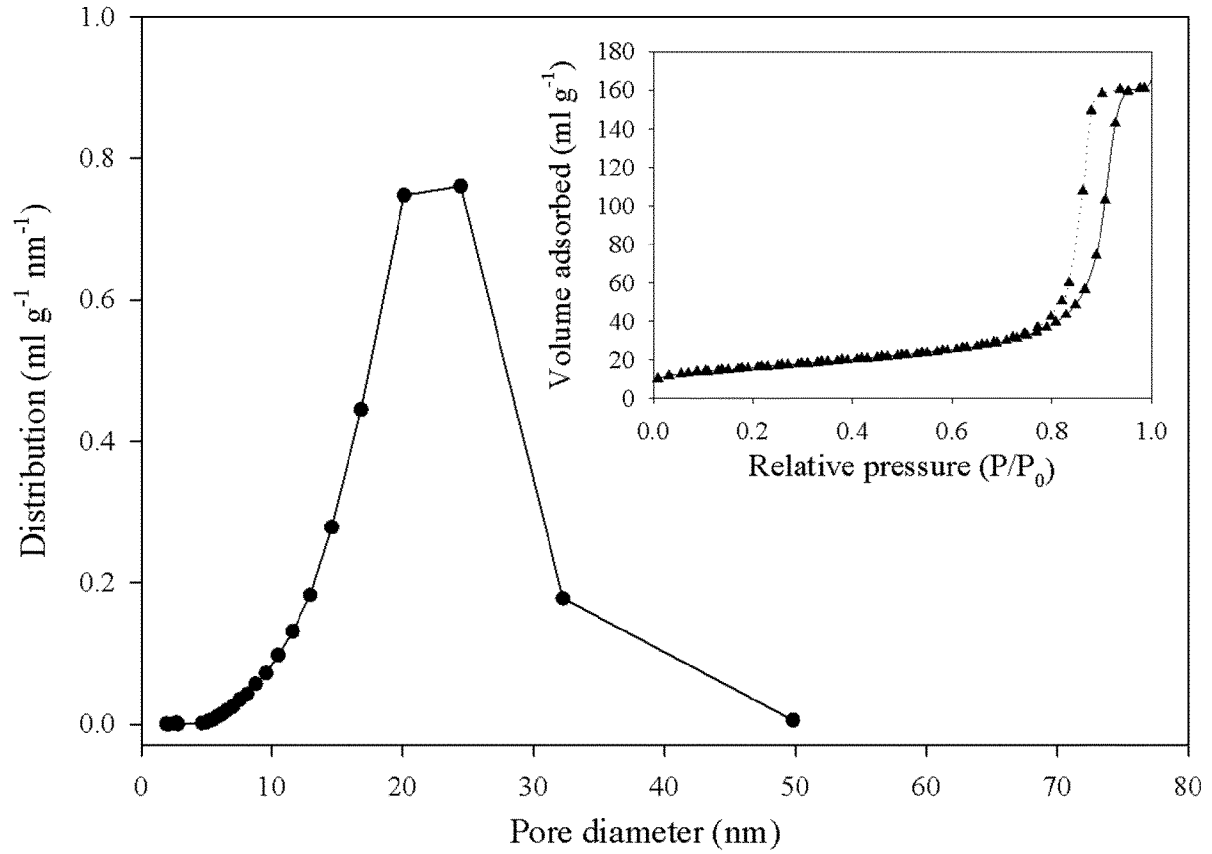
[도3]



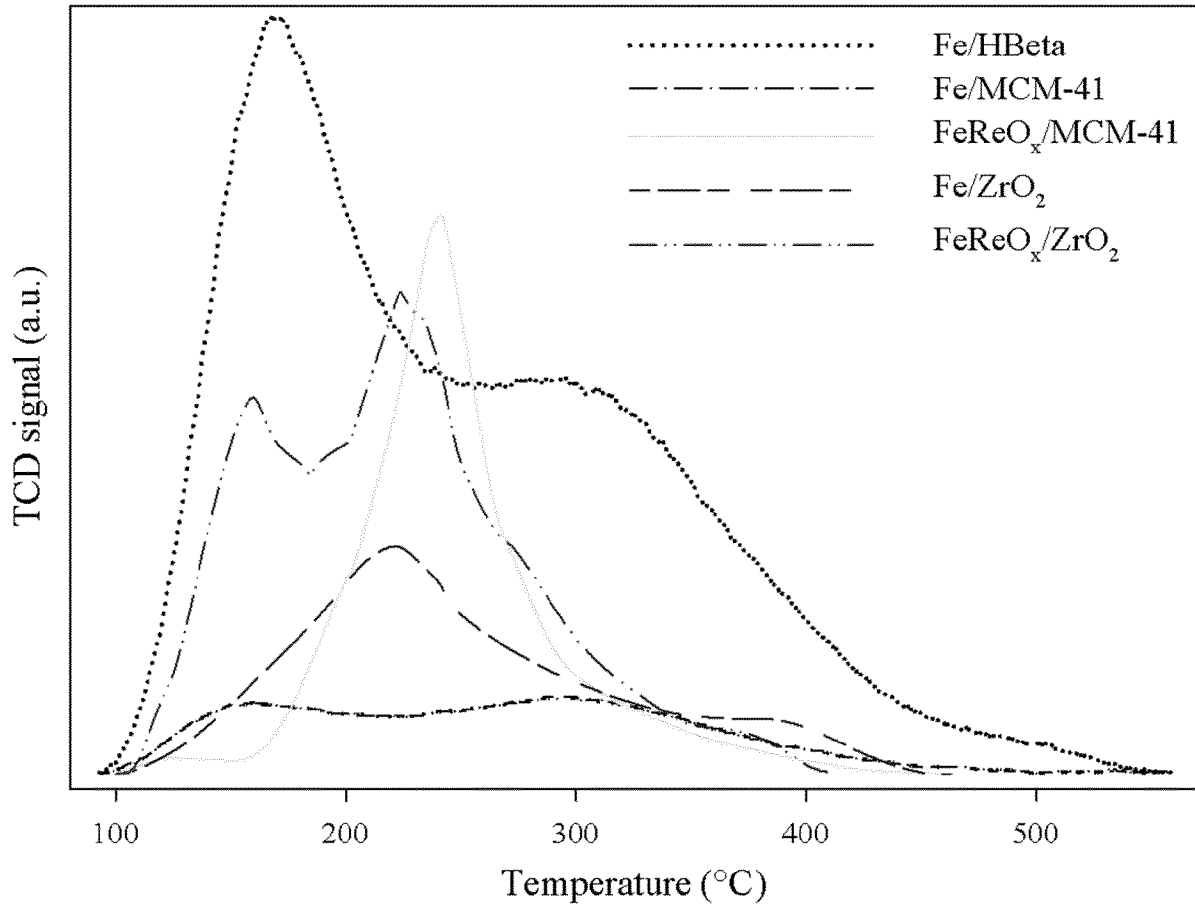
[도4]



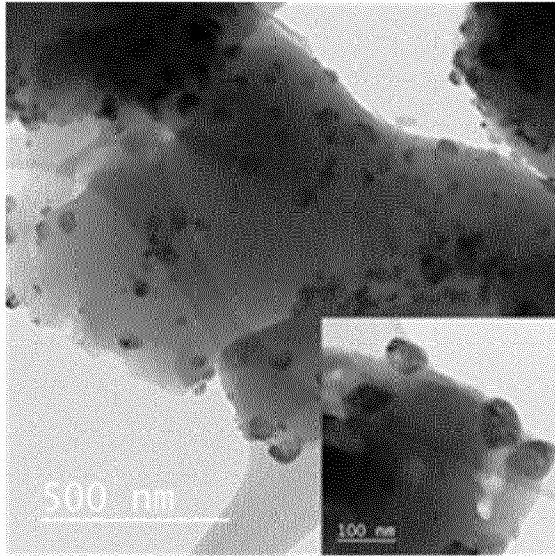
[도5]



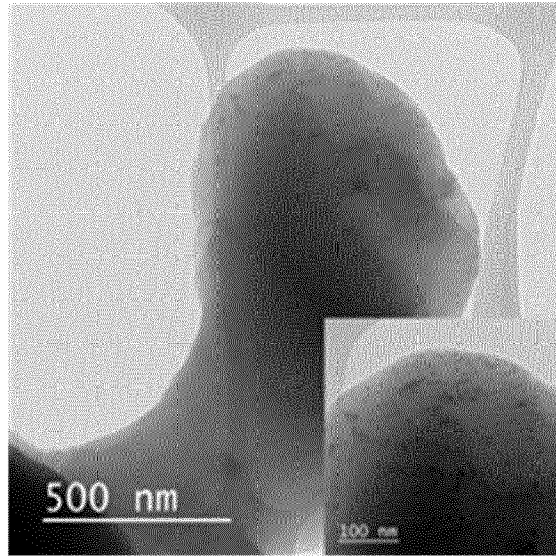
[도6]



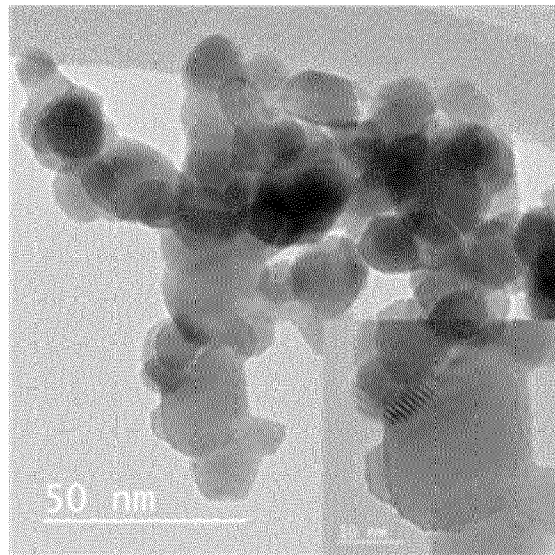
[도7]



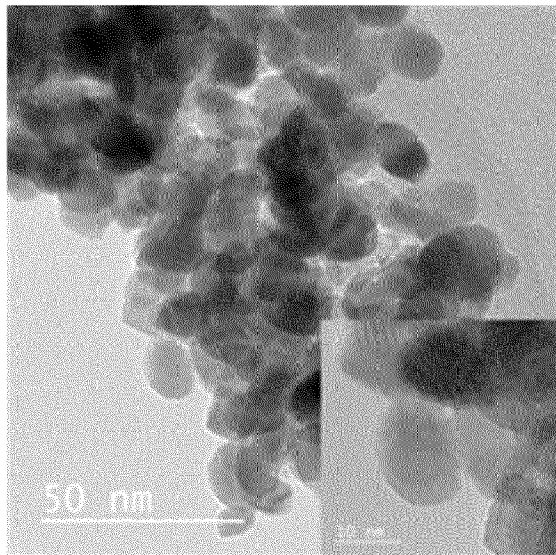
(a)



(b)

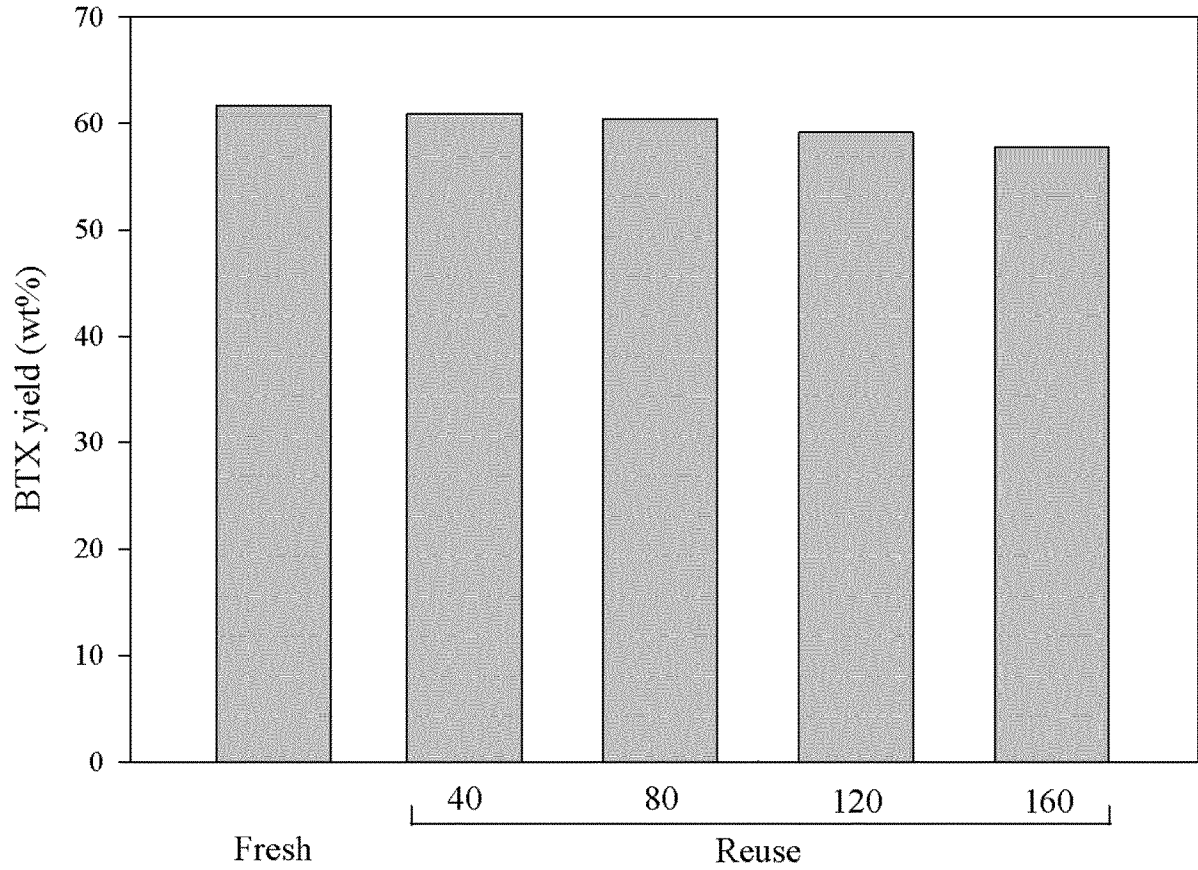


(c)

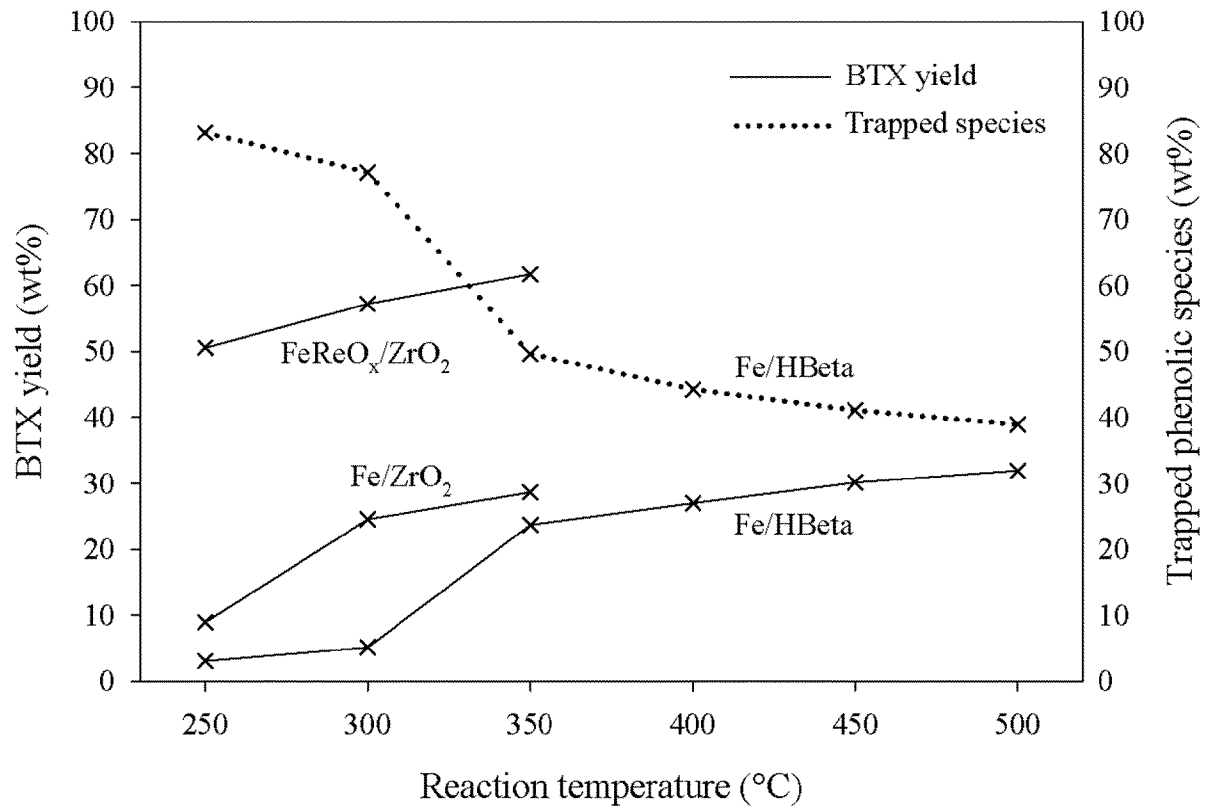


(d)

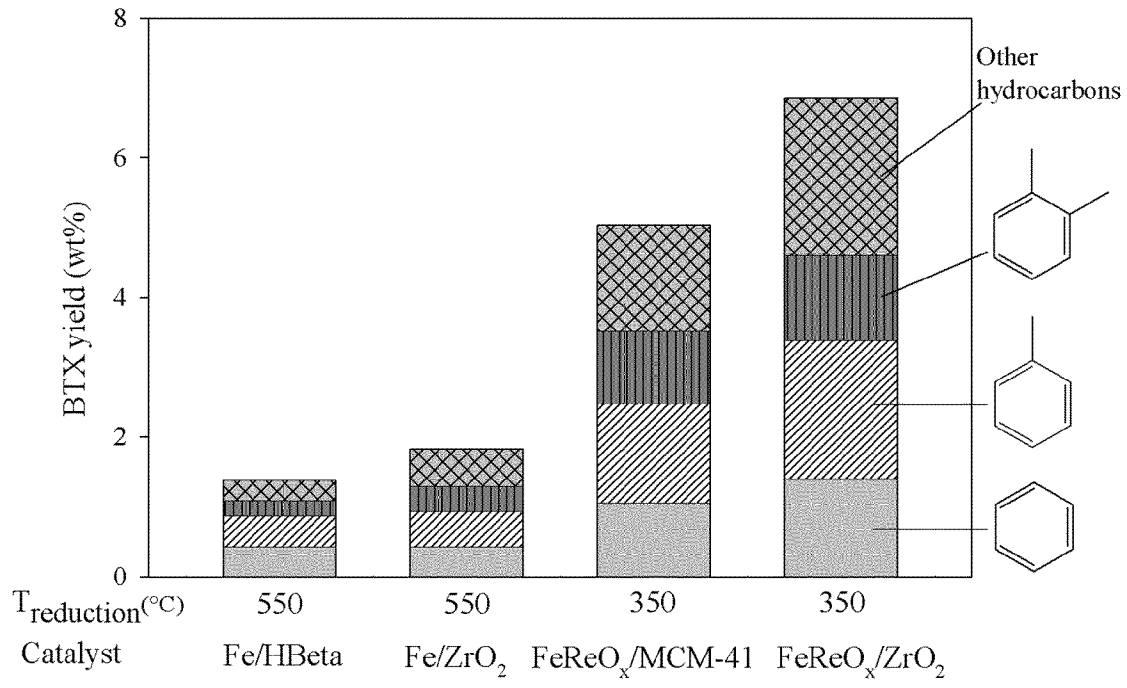
[도8]



[도9]



[도 10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009564

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*B01J 23/84(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, C07C 1/20(2006.01)i, C07C 15/04(2006.01)i, C07C 15/06(2006.01)i, C07C 15/08(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 23/84; B01J 23/28; D21C 9/00; C07C 51/00; C07C 29/132; B01J 23/44; D21C 3/00; B01J 37/02; B01J 29/67; B01J 29/44; B01J 23/755; B01J 21/06; B01J 37/00; C07C 1/20; C07C 15/04; C07C 15/06; C07C 15/08

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: Zr oxide support, Fe, Re, oxygen, catalyst, hydrodeoxygenation, lignin, aromatic compound

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2928831 A1 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 30 April 2015 See paragraphs [0011], [0083], [0089], [0090]; and claims 1, 14, 15, 30, 33.	1-13
A	US 2014-0275468 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 18 September 2014 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2014-0100614 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 August 2014 See the entire document.	1-13
A	US 2014-0051872 A1 (BLANK, Brian et al.) 20 February 2014 See the entire document.	1-13
A	US 2014-0031546 A1 (SHEN, Wenqin et al.) 30 January 2014 See the entire document.	1-13



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

29 MAY 2018 (29.05.2018)

Date of mailing of the international search report

29 MAY 2018 (29.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-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/KR2017/009564**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CA 2928831 A1	30/04/2015	EP 3060718 A1 US 2016-0289150 A1 US 9783474 B2 WO 2015-061802 A1	31/08/2016 06/10/2016 10/10/2017 30/04/2015
US 2014-0275468 A1	18/09/2014	BR 112015023228 A2 CA 2901590 A1 CA 2901590 C CN 105189413 A EP 2970040 A1 EP 2970040 B1 JP 2016-513626 A MX 2015012182 A US 9452422 B2 WO 2014-159040 A1 ZA 201505967 B	18/07/2017 02/10/2014 05/09/2017 23/12/2015 20/01/2016 15/11/2017 16/05/2016 26/07/2016 27/09/2016 02/10/2014 29/03/2017
KR 10-2014-0100614 A	18/08/2014	KR 10-1481111 B1 US 2014-0221706 A1 US 9249361 B2	15/01/2015 07/08/2014 02/02/2016
US 2014-0051872 A1	20/02/2014	US 2015-0141667 A1 US 2015-0183701 A1 US 8946458 B2 US 9314778 B2 WO 2014-028723 A1	21/05/2015 02/07/2015 03/02/2015 19/04/2016 20/02/2014
US 2014-0031546 A1	30/01/2014	CN 104428060 A EP 2877282 A1 US 9278346 B2 WO 2014-018591 A1	18/03/2015 03/06/2015 08/03/2016 30/01/2014

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**B01J 23/84(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, C07C 1/20(2006.01)i, C07C 15/04(2006.01)i, C07C 15/06(2006.01)i, C07C 15/08(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/84; B01J 23/28; D21C 9/00; C07C 51/00; C07C 29/132; B01J 23/44; D21C 3/00; B01J 37/02; B01J 29/67; B01J 29/44; B01J 23/755; B01J 21/06; B01J 37/00; C07C 1/20; C07C 15/04; C07C 15/06; C07C 15/08

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: Zr 산화물 지지체, Fe, Re, 산소, 촉매, 수침탈산소 반응, 리그닌, 방향족 화합물

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CA 2928831 A1 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 2015.04.30 단락 [0011], [0083], [0089], [0090]; 및 청구항 1, 14, 15, 30, 33 참조.	1-13
A	US 2014-0275468 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2014.09.18 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2014-0100614 A (한국과학기술연구원) 2014.08.18 전체 문헌 참조.	1-13
A	US 2014-0051872 A1 (BLANK, BRIAN 등) 2014.02.20 전체 문헌 참조.	1-13
A	US 2014-0031546 A1 (SHEN, WENQIN 등) 2014.01.30 전체 문헌 참조.	1-13

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

2018년 05월 29일 (29.05.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 05월 29일 (29.05.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



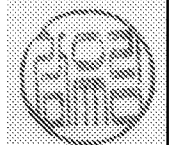
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김유림

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CA 2928831 A1	2015/04/30	EP 3060718 A1 US 2016-0289150 A1 US 9783474 B2 WO 2015-061802 A1	2016/08/31 2016/10/06 2017/10/10 2015/04/30
US 2014-0275468 A1	2014/09/18	BR 112015023228 A2 CA 2901590 A1 CA 2901590 C CN 105189413 A EP 2970040 A1 EP 2970040 B1 JP 2016-513626 A MX 2015012182 A US 9452422 B2 WO 2014-159040 A1 ZA 201505967 B	2017/07/18 2014/10/02 2017/09/05 2015/12/23 2016/01/20 2017/11/15 2016/05/16 2016/07/26 2016/09/27 2014/10/02 2017/03/29
KR 10-2014-0100614 A	2014/08/18	KR 10-1481111 B1 US 2014-0221706 A1 US 9249361 B2	2015/01/15 2014/08/07 2016/02/02
US 2014-0051872 A1	2014/02/20	US 2015-0141667 A1 US 2015-0183701 A1 US 8946458 B2 US 9314778 B2 WO 2014-028723 A1	2015/05/21 2015/07/02 2015/02/03 2016/04/19 2014/02/20
US 2014-0031546 A1	2014/01/30	CN 104428060 A EP 2877282 A1 US 9278346 B2 WO 2014-018591 A1	2015/03/18 2015/06/03 2016/03/08 2014/01/30