

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 5월 10일 (10.05.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/096367 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 23/63 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *C07C 45/50* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07C 45/77* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/015838

(22) 국제출원일: 2023년 10월 13일 (13.10.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0144993 2022년 11월 3일 (03.11.2022) KR

(71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY))
[KR/KR]; 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 안광진 (AN, Kwangjin); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 이호정 (LEE, Ho Jeong); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 오대원 (OH, Daewon); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

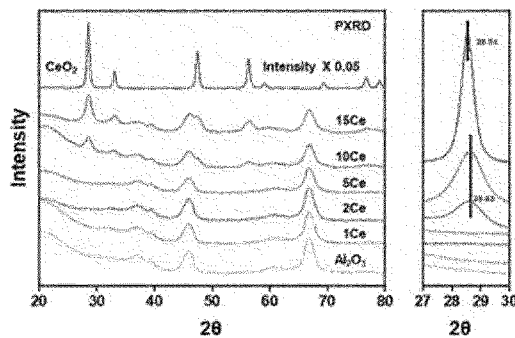
(74) 대리인: 특허법인 태백 (TAEBAEK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 08505 서울특별시 금천구 가산디지털2로 101, 비동 1802호(가산동,한라원엔원타워), Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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).

(54) Title: CATALYST FOR HYDROFORMYLATION REACTION WITH HIGH ACTIVITY AND REUSABILITY, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 발명의 명칭: 고효율 및 재사용성을 갖는 하이드로포밀화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도



(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for hydroformylation reactions with high activity and reusability, a manufacturing method therefor, and a use thereof. With the defects caused by the cerium oxide nanostructure thereof, the catalyst for hydroformylation reactions prevents the aggregation and structural deformation of rhodium single-atom catalysts even under high-temperature reduction conditions, thus exhibiting an excellent thermal stability effect. The catalyst possesses a higher content of Ce^{3+} than conventional cerium, which leads to adjusting the electron density of rhodium, thus achieving a turn over frequency (TOF) value of 15,000 or more for propylene used as a reactant, indicating a superior effect compared to traditional heterogeneous hydroformylation catalysts. Moreover, the catalyst for hydroformylation reactions can be advantageously reused as a heterogeneous catalyst.

(57) 요약서: 본 발명은 고효율 및 재사용성을 갖는 하이드로포밀화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 상기 하이드로포밀화 반응용 촉매는 세륨 옥사이드 나노구조에 의한 결점으로 인해 고온의 환원 조건에서도 로듐 단원자 촉매의 응집 및 구조적인 변형을 막아 열적 안정성이 우수한 효과가 있고, 기존의 세륨 보다 높은 Ce^{3+} 함량을 가지며, 이는 로듐의 전자밀도를 조절하기 때문에 프로필렌을 반응물로 하였을 때 15,000 이상의 전환빈도(Turnover frequency; TOF) 값을 가지므로 기존 하이드로포밀화 비균질계 촉매보다 뛰어난 효과가 있으며, 상기 하이드로포밀화 반응용 촉매는 비균질계 촉매로서 재사용이 가능한 이점이 있다.



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 고효성 및 재사용성을 갖는 하이드로포밀화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도

기술분야

- [1] 본 발명은 하이드로포밀화 반응에 우수한 활성 및 재사용성을 갖는 로듐 단원자 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 하이드로포밀화 반응은 옥소 공정이라고도 불리는데 1938년 독일의 오토 롤렌 (Otto Roelen) 박사에 의해 발명된 이후로 산소 함유 화합물 합성에 혁신적인 기여를 하였다. 하이드로포밀화반응은 올레핀, 일산화탄소 및 수소를 반응시켜 알데히드를 생성하는 반응으로써, 이렇게 생성된 알데히드는 추가반응을 거쳐 알코올 및 알돌 화합물을 생성할 수 있다. 하이드로포밀화 및 그의 연계반응으로 생성된 화합물은 2020년 기준 116억 7천만 달러의 시장 규모를 가지며, 2027년까지 169억 6천만 달러의 시장 규모를 가질 것으로 예측되고 있으며, 여전히 옥소 화합물의 수요는 지속적으로 증가하고 있다.
- [3] 하이드로포밀화 반응은 주로 코발트와 로듐 계열의 균질계 촉매 (Homogeneous catalyst)를 사용하며, 리간드의 종류와 기체의 분압에 따라 선택도가 조절된다. 높은 반응성과 선택성을 가지는 균질계 촉매의 장점에도 불구하고 반응 후 촉매를 분리하는 분리공정의 어려움이 따른다는 단점이 있기 때문에 공정의 단순화 및 효율화를 위해 비균질계 촉매 (Heterogeneous catalyst)를 개발하여 하이드로포밀화 반응에 적용하려는 시도가 다양하게 진행되었다. 하지만, 비균질계 촉매는 분리공정의 단순화는 가능하나, 기존 균질계 촉매와 비교하여 매우 낮은 반응성을 가지기 때문에 분리공정의 이점만으로 공정에 적용을 하기에는 어려운 실정이다.
- [4] 최근 귀금속의 분산을 극대화한 비균질계 촉매인 로듐 단원자 촉매를 사용하여 스티렌 및 장쇄 올레핀의 하이드로포밀화 반응에서 기존의 균질계 촉매의 활성을 뛰어넘는다는 학술적 보고가 있었다. 그러나 프로필렌 같은 단쇄 올레핀의 경우 로듐 균질계 촉매의 반응성이 여전히 우수하여 비균질계 촉매의 낮은 활성이 적용에 걸림돌이 되고 있다. 로듐기반의 하이드로포밀화 반응공정은 대부분 단쇄 올레핀을 이용한 공정에서 더욱 활발히 진행되기 때문에, 하이드로포밀화 반응을 비균질계 촉매에서 수행하려면, 단쇄 올레핀에서 더욱 높은 활성을 가지는 촉매의 개발이 필수적이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은 하이드로포밀화 반응에서 높은 활성을 가지는 비균질계 촉매로서 로듐의 전자밀도를 조절하여 촉매의 높은 활성을 나타내는 하이드로포밀화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용도를 제공하는 데에 있다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알루미늄 및 세륨 옥사이드를 포함하는 담지체; 및 상기 담지체 상에 분산된 로듐 단원자를 포함하고, 상기 세륨 옥사이드는 산소 빈자리(oxygen vacancy)를 갖는 나노클러스터인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매를 제공한다.
- [7] 또한, 본 발명은 알루미늄 및 세륨 옥사이드 전구체를 용매에 첨가하고 교반하여 알루미늄-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 알루미늄-세륨 전구체 용액에 로듐 전구체 용액을 첨가하고 교반하여 로듐을 함침하는 단계; 및 상기 로듐이 함침된 용액을 200 내지 800°C의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 서술한 하이드로포밀화 반응용 촉매 존재하에, 올레핀계 화합물, 일산화탄소 및 수소의 합성가스를 반응시켜 알데하이드를 제조하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매는 세륨 옥사이드 나노구조에 의한 결점으로 인해 고온의 환원 조건에서도 로듐 단원자 촉매의 응집 및 구조적인 변형을 막아 열적 안정성이 우수한 효과가 있고, 기존의 세륨 보다 높은 Ce^{3+} 함량을 가지며, 이는 로듐의 전자밀도를 조절하기 때문에 프로필렌을 반응물로 하였을 때 15,000 이상의 전환빈도(Turnover frequency; TOF)값을 가지므로 기존 하이드로포밀화 비균질계 촉매보다 뛰어난 효과가 있다.
- [10] 또한, 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매는 비균질계 촉매로서 재사용이 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 결과이다.
- [12] 도 2는 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매의 라만 흡수 분광법을 통해 분석한 결과이다.
- [13] 도 3은 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매의 푸리에 변환-확장 X-선 흡수 미세구조 (Fourier-transformation extended X-ray absorption fine structure, FT-EXAFS) 데이터 결과이다.
- [14] 도 4는 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매의 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(Diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT) 결과이다.
- [15] 도 5는 본 발명에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매의 주사투과전자현미경 (Scanning transmission electron microscopy, STEM) 이미지를 나타낸 도면이다.

- [16] 도 6은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 프로필렌 하이드로포밀화 성능을 나타낸 그래프이다.
- [17] 도 7은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 로듐의 X-선 흡수 근방 구조(X-ray absorption near edge structure, XANES) 데이터를 보여주는 그래프이다.
- [18] 도 8은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)에 관한 그래프이다.
- [19] 도 9은 본 발명에 따른 하이드로밀화 반응용 촉매의 촉매 재사용 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [20] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.
- [21]
- [22] 본 발명자들은 기존 상용 하이드로포밀화 공정에서 널리 사용되고 있는 균질계 촉매를 분리공정 및 내구성, 촉매제조 비용, 재사용성 등의 측면에서 강점이 있는 비균질계 촉매로 대체하려는 연구개발에 매진하였다. 비균질계 촉매는 금속 원자가 클러스터를 이루어 담체에 분산된 고체 형태가 주류를 이루는 반면, 균질계 촉매는 금속원자에 리간드가 결합되어 착화합물 분자형태로 액상에 분산된다. 따라서 비균질계 촉매의 클러스터 금속을 개개의 원자로 고체 담체에 분산시켜 형성된 초고분산의 촉매형태가 단원자 촉매인데, 이 단원자 촉매는 비균질계 형태이지만 개개의 금속 원자가 노출되어 균질계 촉매의 특성을 나타낼 수 있다는 아이디어에 착안하여 새로운 촉매를 개발하였다. 또한 개발된 로듐 단원자 촉매는 하이드로포밀화의 높은 촉매 반응 특성을 미치는 활성점 및 표면 성질을 명확하게 규명하여 기존 균질계 상용촉매의 특성을 뛰어넘는 우수한 촉매 성능을 입증하였다. 이는 알루미나(Al_2O_3) 담지체의 특정 활성점에 최적의 비율을 갖도록 세륨 옥사이드(CeO_2)를 담지하고, 최적의 환원처리를 통하여 로듐원자 표면에 높은 전자밀도를 갖도록 디자인함으로써 하이드로포밀화 반응에서 안정적이며, 올레핀의 전환율이 우수한 비균질계 $\text{Rh}/\text{xCeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단원자 촉매를 제조하였으며, 상기 제조된 촉매는 고온에서 Ce^{3+} 이온이 로듐의 응집 및 구조적인 변형을 막아 고온의 환원조건에서도 로듐 단원자를 안정적으로 유지하며, 기존의 하이드로포밀화에서 보고되지 않았던 최고의 촉매 활성 및 재사용성을 가짐을 입증하게 되어 본 발명을 완성하였다.
- [23]
- [24] 본 발명은 알루미나 및 세륨 옥사이드를 포함하는 담지체; 및 상기 담지체 상에 분산된 로듐 단원자를 포함하고, 상기 세륨 옥사이드는 산소 빈자리(oxygen vacancy)를 갖는 나노클러스터인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매를 제공한다.
- [25] 본 발명의 하이드로포밀화 반응용 촉매는 산소 빈자리(Oxygen vacancy)이 많은 나노클러스터(Nanocluster) 형태의 세륨 옥사이드를 포함함으로써 로듐의 전자

밀도를 조절할 수 있으며, 세륨 옥사이드의 함량에 따라 로듐의 전자 밀도를 조절할 수 있다.

- [26] 상기 담지체는 알루미나에 세륨 옥사이드 나노클러스터가 분산된 형태로, 알루미나에 세륨 옥사이드가 담지되어 분산된 형태일 수 있다.
- [27] 구체적으로, 상기 세륨 옥사이드는 전체 촉매에 대해서 1 내지 15wt%, 1 내지 10wt% 또는 1 내지 5wt%의 함량으로 포함한다.
- [28] 상기 세륨 옥사이드의 직경은 1 내지 10 nm 또는 1 내지 5 nm일 수 있다.
- [29] 상기와 같은 세륨 옥사이드를 포함함으로써 고온의 환원 조건에서 로듐 단원자 촉매와 결합하여 로듐 단원자 촉매를 안정화시킬 수 있고, 세륨 옥사이드의 크기에 따라 로듐의 전자밀도가 조절되어 로듐의 산화상태를 더욱 금속에 가깝게 조절할 수 있다. 하이드로포밀화 반응은 일산화탄소, 수소, 및 올레핀 반응물의 흡착과 탈착에 크게 영향을 받기 때문에 로듐 금속의 전자밀도의 조절을 통해서 반응성을 조절하는 것이 가능하다.
- [30] 상기 로듐 단원자는 전체 촉매에 대해서 0.05 내지 0.5 wt%의 함량으로 포함한다.
- [31]
- [32] 또한, 본 발명은 알루미나 및 세륨 옥사이드 전구체를 용매에 첨가하고 교반하여 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 알루미나-세륨 전구체 용액에 로듐 전구체 용액을 첨가하고 교반하여 로듐을 함침하는 단계; 및 상기 로듐이 함침된 용액을 200 내지 800°C의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [33] 상기 세륨 옥사이드 전구체는 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 및 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [34] 상기 로듐 전구체 용액은 $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Rh}(\text{OAc})_3$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [35] 상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전구체를 실온에서 1 내지 3시간 동안 교반한 후 80 내지 98°C로 가열할 수 있다. 구체적으로, 상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전구체를 실온에서 1 내지 3시간 동안 교반한 후 물중탕 가열기를 이용하여 91 내지 95°C로 가열할 수 있다.
- [36] 상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전구체를 10 : 0.2 내지 4의 중량비율로 혼합할 수 있다.
- [37] 상기 로듐을 함침하는 단계는 상기 알루미나-세륨 전구체 용액에 로듐 전구체 용액을 주사기 펌프를 이용하여 도입할 수 있고, 상기 주사기 펌프의 유속은 0.1 내지 10 ml/min 또는 0.5 내지 2 ml/min일 수 있고, 보다 구체적으로 1 ml/min일 수 있다.

- [38] 상기 로듐을 함침하는 단계는 세륨 전구체 100 중량부에 대해서 1 내지 20 중량부로 로듐 전구체를 첨가할 수 있다.
- [39] 상기 로듐을 함침하는 단계는 상기 알루미늄-세륨 전구체 용액 및 로듐 전구체 용액을 혼합한 혼합물을 물중탕 가열기를 이용하여 80 내지 98°C 또는 91 내지 95°C로 가열하여 용액을 증발시킬 수 있다.
- [40] 상기 열처리하는 단계는 상기 로듐이 함침된 용액을 300 내지 600°C로 소성하는 단계; 및 상기 소성을 거친 용액을 기체 흐름 하에 200 내지 800°C로 환원시키는 단계를 포함한다.
- [41] 상기 소성하는 단계는 상기 로듐이 함침된 용액을 300 내지 600°C로 1 내지 5시간 동안 정적 공기 조건에서 소성시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 소성하는 단계는 상기 로듐이 함침된 용액을 400 내지 500°C로 1 내지 3시간 동안 정적 공기 조건에서 소성시킬 수 있다.
- [42] 상기 환원시키는 단계는 200 내지 800 °C에서 H₂, H₂/N₂, H₂/Ar, 및 H₂/He으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기체의 흐름 하에 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 환원시키는 단계는 550 내지 650 °C에서 4% H₂/Ar 기체 흐름 하에서 수행될 수 있다.
- [43] 상기 소성과정을 거친 나노클러스터 형태의 세륨 옥사이드는 상대적으로 많은 산소 빈자리(결점)가 형성되고, 이에 따라 세륨 옥사이드와 로듐 원자가 강하게 결합할 수 있다.
- [44] 상기 환원과정을 거쳐 제조된 촉매는 로듐 원자가 뭉치지 않고 효과적으로 로듐 단원자 촉매를 유지하며 산화 상태 또한 조절 가능하여 금속 원자가 산소 빈자리에 결합되어 매우 강력한 상호작용을 하여 소결되지 않고 로듐 단원자 상태를 유지할 수 있다.
- [45]
- [46] 또한, 본 발명은 상기 서술한 하이드로포밀화 반응용 촉매 존재하에, 올레핀계 화합물과 일산화탄소 및 수소의 합성가스를 반응시켜 알데하이드를 제조하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 방법을 제공한다.
- [47] 구체적으로, 상기 알데하이드를 제조하는 단계는 상기 하이드로포밀화 촉매 존재하에서 올레핀과 수소 및 일산화탄소를 60 내지 180°C에서 반응시켜 알데하이드를 생성할 수 있다.
- [48] 또한, 상기 알데하이드를 제조하는 단계는 회분식 반응기(Batch reactor)을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [49] 상기 올레핀계 화합물은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센 및 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한다.
- [50] 상기 합성가스는 일산화탄소 및 수소의 혼합기체로서, 일산화탄소(CO): 수소(H₂)의 혼합비율이 45 내지 55 : 45 내지 55 또는 50:50일 수 있다.

- [51] 상기 올레핀계 화합물 및 합성가스의 몰 비율은 5 내지 25 : 75 내지 95일 수 있다. 구체적으로, 상기 올레핀계 화합물 및 합성가스의 몰 비율은 10 내지 15 : 85 내지 90일 수 있다.
- [52] 상기 반응은 80 내지 120°C의 온도와 10 내지 50 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 반응은 90 내지 110°C의 온도와 25 내지 35 bar의 압력에서 수행될 수 있다.
- [53] 본 발명에 따른 하이드로포밀화 방법은 알데하이드를 제조하는 단계 이후에, 물을 이용하여 온도를 식히고 가스를 제거한 후 다시 올레핀계 화합물과 일산화탄소 및 수소의 합성가스 추가로 주입하여 재사용하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [54]
- [55] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [56]
- [57] <실시예 1> Rh/2CeO₂-Al₂O₃ (2Ce-600R) 나노촉매의 제조
- [58] 환원처리 온도와 세륨 옥사이드의 농도를 다양하게 조절한 Rh/xCeO₂-Al₂O₃ 단원자 촉매 촉매 중 가장 높은 반응성을 가지는 2Ce 600R 촉매를 다음과 같은 방법으로 제조하였다.
- [59] γ-알루미나 (Sba200, sasol)에 다양한 0, 1, 2, 5, 10, 15, 100wt%의 산화세륨과 0.2 wt%의 Rh를 순차적으로 함침(impregnated)시켰다. 산화 세륨 함침을 위해, 256 mg의 양을 가지는 Ce(NO₃)₃·6H₂O (99.99%, sigma aldrich)을 10 ml의 탈이온수에 균질하게 용해시켜 산화 세륨 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 산화 세륨 전구체 용액은 γ-알루미나 4.90 g 과 혼합하여 2시간동안 상온에서 교반하였다. 다음으로 알루미나-세륨 전구체 용액에 50 ml의 탈이온수를 추가적으로 첨가하여 균질하게 분산시킨 뒤 물중탕 가열기를 이용하여 90 °C로 가열한다.
- [60] 로듐의 함침을 위해, 26.3 mg의 RhCl₃ (Rh 38-40%, Sigma-Aldrich)을 10 mL의 탈이온수에 균질하게 용해시켜 로듐 전구체 용액을 제조하였다. 그 후, 로듐 전구체 용액을 1 ml/min의 유속으로 교반중인 알루미나-세륨 전구체 용액에 투입하였다. 상기 용액들은 90 °C의 온도를 유지하는 물중탕 가열기에서 교반하여 용액을 완전히 증발시켰다. 건조된 분말은 500 °C에서 2 시간 동안 정적 공기(static air)에서 소성시켰다.
- [61] 소성시킨 촉매는 4% H₂/Ar의 수소환원 환경에서 600 °C의 온도로 환원시켜 산소 결합있는 산화 세륨이 포함된 로듐 단원자 촉매(2wt% Ce 포함)를 제조하였다.
- [62] 포함된 세륨 전구체 용액의 함량(wt%)에 따라 1Ce, 2Ce, 5Ce, 10Ce, 그리고 15Ce 로 표기하였다.

[63]

[64] <실시예 2> 촉매의 특성 분석

[65] 상기 실시예 1에서 제조한 하이드로포밀화 촉매의 물리적·화학적 특성을 확인하기 위해서, 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기(ICP-AES), X-선 회절(XRD), 라만 흡수 분광법, 푸리에 변환-확장 X-선 흡수 미세구조 (FT-EXAFS), 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(DRIFT), 주사투과전자현미경(STEM) 및 X-선 흡수 근방 구조 (XANES)을 이용하여 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 1 내지 도 6 및 표 1에 나타냈다.

[66] 1. 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)

[67] 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법 (ICP-OES) 분석은 Varian사의 700-ES 기기를 통하여 로듐 및 세륨 산화물의 양을 측정하였다.

[68] 2. X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석

[69] XRD 패턴은 20-80°(Cu K α 방사선(radiation), $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)의 2 θ 에서 Rigaku사의 D/MAX2500V X-선 회절기를 이용하여 얻었다.

[70] 3. 라만 흡수 분광

[71] 라만 스펙트라는 532nm 다이오드 레이저가 장착된 WITec alpha300 R 분광 분석기를 이용하여 얻어졌다. 레이저 파워는 0.1mW로 고정하였으며, 충분한 신호 대 잡음비(signal-to-noise ratio)를 얻기 위해 스펙트라는 10초 노출, 10배 축적의 전하결합소자 (Charge-coupled device, CCD)를 사용하여 얻어졌다.

[72] 4. 확장 X-선 흡수 미세구조 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)

[73] Rh K 엣지의 X-선 흡수 분광법 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)을 포항 광원 (PLS)의 7D XAFS빔라인을 사용하여 수행하였다. Rh K 엣지 스펙트럼은 부동 태화된 이식된 평면 실리콘 (Passivated implanted planar silicon, PIPS) 검출기 (Canberra)를 사용하여 형광 모드에서 얻어졌다. 기준 Rh 포일 또한 각각의 샘플을 교정하기 위해 동시에 측정되었다. XAS 데이터는 ATHENA 및 ARTEMIS 소프트웨어 프로그램을 사용하여 처리 및 분석되었다.

[74] 5. 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(Diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT)

[75] 확산 반사 푸리에-변형 적외선 분광법은 Thermo Fisher Scientific사의 Nicolet 6700 spectrometer를 이용하여 분석되었으며, 촉매의 CO 흡착을 통하여 로듐 금속에 대한 CO의 흡착세기를 확인하였다. 구체적으로, 샘플을 셀에 넣고, 셀을 600°C 수소 조건에서 10분간 유지하여 촉매를 환원시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 10% 일산화탄소/헬륨 혼합가스를 이용하여, 일산화탄소를 10분간 노출시킨 후 진공 하에 30분 동안 유지한 뒤 스펙트럼을 수집하였다.

[76] 6. 주사투과전자현미경 (Scanning transmission electron microscopy, STEM)

[77] 투과전자현미경 (Transmission electron microscopy, TEM) 이미지는 JEM-ARM300F TEM (JEOL)를 이용하여 300kV에서 고각 환형 암시야 주사투과전

자현미경 (high angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) 이미지를 얻었다.

[78]

[79] [표1]

	Theoretical (wt.%)			ICP (wt.%)	
Catalyst	CeO ₂	Rh	Ce	CeO ₂ *	Rh
Al ₂ O ₃	-	0.2	-	-	0.19
1Ce	1	0.2	0.65	0.80	0.18
2Ce	2	0.2	1.42	1.74	0.20
5Ce	5	0.2	3.67	4.51	0.19
10Ce	10	0.2	7.38	9.06	0.1
15Ce	15	0.2	11.95	14.68	0.20
CeO ₂	-	0.2	-		0.18
* Ce의 양을 이용하여 CeO ₂ 로 환산해서 표기함					

[80]

[81] 표 1은 Rh/xCeO₂-Al₂O₃ 금속 함량 특성에 관한 것으로, 로듐 금속과 세륨 금속 함량을 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)를 통해 확인한 것이다. 표 1을 살펴보면, 이론적 세륨과 로듐의 금속 함량 농도와 합성된 촉매의 금속함량 농도가 유사한 것을 확인하였다.

[82] 도 1은 Rh/xCeO₂-Al₂O₃ 구조적 특성에 관한 것으로, 세륨 옥사이드(CeO₂)의 담지량에 따른 나노구조체의 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 나타낸 것이다. 도 1을 살펴보면, 담지된 세륨 옥사이드의 양이 증가함에 따라 세륨 옥사이드의 격자 구조가 생기는 것을 확인할 수 있다. CeO₂의 경우 600 °C의 환원 조건에서 격자구조가 팽창하는 방향으로의 변화가 나타났으나, 10Ce 과 15Ce의 경우 격자구조가 수축하였다. 이는 알루미나 Al₂O₃ 담체 표면의 Al³⁺ penta와 상호작용에 기인하는 것을 알 수 있다.

[83] 도 2는 라만 흡수 분광법을 통해 세륨의 함량 따라 세륨 옥사이드의 격자 구조의 발생을 확인한 도면이다. 도 2를 살펴보면, 세륨 함량이 적은 촉매의 경우 세륨 옥사이드 격자구조를 확인할 수 없으며, 세륨 함량이 증가함에 따라 세륨 옥사이드의 F2g 구조에서 발생하는 라만 분산을 약 464cm⁻¹에서 확인할 수 있다.

[84] 도 3은 로듐이 단원자 촉매임을 확인하기 위한 Rh 샘플의 금속 구조변화를 보여주는 확장 X-선 흡수 미세구조 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)

데이터 결과이다. 도 3을 살펴보면, 15Ce을 제외한 촉매에서 로듐-로듐 결합이 확인되지 않는 것으로 보아 로듐이 단원자 촉매임을 확인할 수 있다.

[85] 도 4는 일산화탄소의 촉매 흡착을 이해하기 위한 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(Diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT) 결과이다. 도 4를 살펴보면, 세륨의 함량에 따른 일산화탄소의 흡착변화를 나타낸 도면으로 세륨 옥사이드가 2wt% 포함되는 촉매가 일산화탄소 흡착이 가장 높은 파수를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 세륨 옥사이드가 2 wt% 포함되는 촉매가 가장 낮은 일산화탄소 흡착 세기를 갖는 것을 나타낸다. 일산화탄소 흡착세기는 $2\text{Ce} < 1\text{Ce} < 5\text{Ce} < 10\text{Ce} < 15\text{Ce}$ 의 순으로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[86] 도 5는 세륨 옥사이드의 함량별 촉매의 주사투과전자현미경 (Scanning transmission electron microscopy, STEM) 이미지를 나타낸 도면이다. 도 5를 살펴보면, 세륨이 담지 되지 않은 촉매에서는 로듐이 뭉쳐 클러스터를 형성한 것을 확인할 수 있으며, 세륨 산화물만 존재하는 경우에도 로듐 클러스터가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[87]

[88] <실시예 3> 하이드로포밀화 반응 수행

[89] 하이드로포밀화 촉매 반응은 100°C의 일정 온도에서 실험실 규모 50 mL 회분식 촉매 반응기에서 수행되었다. 반응은 10 mL의 톨루엔 용매와 200 μL 의 도데칸(1-dodecane) 내부 표준물질이 사용되었으며, 상기에서 합성되어진 로듐 단원자 촉매는 10 mg의 촉매 샘플은 촉매 반응기에 넣어졌다. 4:13:13의 v/v/v 부피비율의 프로필렌(99 %), 일산화탄소(99.95 %) 및 수소 (99.995 %)는 프로필렌-일산화탄소-수소 순으로 주입되었으며, 총 30 bar의 압력으로 기체를 충전하였다. 반응기를 100°C로 가열하고, 600 rpm의 속력으로 테플론으로 제작된 교반 자석을 이용하여 교반하였다. 생성물은 가스크로마토그래피(Agilent 6890)의 불꽃 이온화 검출기(Flame ionization detector; FID)에 연결된 HP-5 컬럼을 이용하여 검출하였다. 선형 및 가지형 뷰틸알데하이드는 주된 하이드로포밀화 반응 생성물로 확인되었다. 2Ce-600R 촉매의 전환율도, TOF는 뷰틸알데하이드의 생성량의 평균 값에 의해서 알아냈으며, 각 반응은 재현성을 위해 3번 이상 분석되었다. 사용된 로듐의 몰수에서 합성된 뷰틸알데하이드의 몰수를 시간으로 전환한 전환빈도를 계산했으며, 그 결과는 도 6 내지 도 9 및 표 2에 나타냈다.

[90] [표2]

Catalyst	Catalytic activity		$\text{Rh}^0/\text{Rh}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio	
	TOF	n/i ratio	XANES (LCF)	XPS	XANES (LCF)
1Ce 600R	12638	0.4	0.52	0.46	0.89
2Ce 600R	16430	0.4	0.90	0.60	0.97

5Ce 600R	13166	0.4	0.51	0.42	0.66
10Ce 600R	10500	0.4	0.50	0.32	0.28
15Ce 600R	8069	0.4	0.77	0.31	0.11

[91]

[92] 표 2는 프로필렌 하이드로포밀화 반응의 활성을 표로 나타낸 것으로, 생성 알데하이드의 선형 대비 가지형 (normal aldehyde/branched aldehyde)의 비율을 n/i로 나타내었고, 로듐의 전자밀도 및 Ce의 전자 구조를 확인하기 위한 X-선 흡수 근방 구조 (XANES) 및 X선 광전자 분광법 (XPS) 분석결과를 표로 나타냈다.

[93] 도 6은 Rh/xCeO₂-Al₂O₃ 촉매의 프로필렌 하이드로포밀화 성능을 나타낸 도면으로, 온도 = 100°C, 압력 = 30bar, substrate/catalyst = 33,000, 교반속도 = 600 rpm, 반응시간 = 2 h 조건에서 수행되었으며, 전환빈도는 로듐 원자의 시간 당 뷰틸알데하이드 몰 수율, Butyraldehyde yield/Rh mmol* time(h)으로 표기되었다. 각 반응은 재현성을 위해 3번 이상 수행되었으며 평균값으로 표기하였다. 도 6을 살펴보면, 세륨 옥사이드가 2wt% 포함되는 촉매가 가장 높은 전환빈도를 가지며, 이는 homo로 표기된 Wilkinson's catalyst (RhCl(PPh₃)₃)와 유사한 전환빈도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 로듐이 클러스터를 형성한 세륨산화물과 알루미늄 산화물만 존재하는 경우에는 낮은 활성을 가지는 것 또한 확인할 수 있다.

[94] 도 7은 로듐의 X-선 흡수 근방 구조 (X-ray absorption near edge structure, XANES) 데이터를 보여주는 그래프이다. 로듐의 전자 밀도는 로듐 포일에 가까울수록 높게 측정되며, 산화 로듐에 가까울수록 로듐은 전자 밀도가 감소한 상태이다. 도 7을 살펴보면, 세륨 옥사이드가 2wt% 포함되는 촉매가 가장 높은 전자 밀도를 가지며, 전자밀도의 순서는 2Ce > 15Ce > 1Ce > 5Ce > 10Ce 인 것을 확인할 수 있다. 로듐이 클러스터가 된 15 Ce을 제외하면 반응성의 순서와 상관관계가 있는 것을 확인할 수 있다.

[95] 도 8은 세륨의 전자밀도를 이해하기 위한 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)에 관한 도면으로, Ce³⁺/Ce⁴⁺의 비율을 표기하여 세륨의 결점을 보여주는 그래프이다. Ce³⁺의 양이 증가함에 따라 세륨의 결점이 증가하며, 이는 로듐 단위자 촉매를 환원조건에서도 안정적인 상태를 유지하게 하는 역할을 한다. 도 8을 살펴보면, 세륨의 전자밀도는 2Ce > 1Ce > 5Ce > 10Ce > 15Ce의 순으로 Ce³⁺가 우세한 것을 확인할 수 있다.

[96]

[97] <실시예 4> 촉매 재사용 실험을 위한 하이드로포밀화 반응 수행

[98] 단쇄 올레핀의 하이드로포밀화 반응은 반응물이 기상 생성물이 액상이기 때문에 반응 수행 후 별다른 촉매 회수 없이, 반응물을 추가적으로 주입하는 것만으로도 촉매의 재사용 실험이 가능하다는 장점이 있다. 본 특허는 단쇄 올레핀인 프로필렌을 이용하여 촉매의 재사용 실험을 진행하였다. 반응은 기존 하이드로포밀화 반응과 같이 100°C의 일정 온도에서 실험실 규모 50 mL의 회분식 촉매

반응기에서 수행되었다. 반응은 20mL의 톨루엔 용매와 400 uL의 1-dodecane 내 부표준 물질이 사용되었으며, 상기에서 합성되어진 로듐단원자 촉매는 7 mg의 촉매 샘플을 이용하여 실험을 진행하였으며, 기체 반응물은 4:13:13의 v/v/v 부피 비율의 프로필렌(99 %), 일산화탄소(99.95 %) 및 수소 (99.995 %) 가스를 이용하여 총 30 bar의 압력으로 기체를 충전후 반응을 수행하였다. 반응물은 600 rpm의 속력 교반되었으며, 2시간 단위로 반응이 수행되었다. 반응 후 반응기를 물을 이용하여 빠르게 식혔으며, 온도가 완전히 식은 후 가스를 제거한 후 다시 같은 조성의 가스를 재주입 하는 방식으로 촉매의 활성을 확인하였으며, 생성물이 증가하는 것을 가스크로마토그래피(Agilent 6890)의 불꽃 이온화 검출기(Flame ionization detector; FID)에 연결된 HP-5 컬럼을 이용하여 검출하였으며, 그 결과는 도 9에 나타냈다.

[99] 도 9는 촉매연속실험을 통한 재사용 테스트를 진행했을 때의 프로필렌으로 부터 합성된 4개 탄소를 갖는 알데하이드 생성물의 생성량이 증가하는 것을 표기한 그래프로써, 반응이 진행됨에 따라 생성물량이 증가하는 것을 나타낸 도면이다. 도 9를 살펴보면 반응 후 생성물은 추가적인 반응이 진행됨에 따라 순차적으로 증가하는 것이 확인되었고, 반응 후 생성물을 로듐 원자수 및 반응시간으로 나누어 나타낸 전환 빈도도 초기 촉매의 활성과 유사한 것을 확인하였다.

[100]

[101] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[102] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 알루미나 및 세륨 옥사이드를 포함하는 담지체; 및
상기 담지체 상에 분산된 로듐 단원자를 포함하고,
상기 세륨 옥사이드는 산소 빈자리(oxygen vacancy)를 갖는 나노클러스터
인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 세륨 옥사이드는 전체 촉매에 대해서 1 내지 15wt%의 함량으로 포함
하는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 로듐 단원자는 전체 촉매에 대해서 0.05 내지 0.5 wt%의 함량으로 포
함하는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 세륨 옥사이드의 직경은 1 내지 10 nm인 것을 특징으로 하는 하이드
로포밀화 반응용 촉매.
- [청구항 5] 알루미나 및 세륨 옥사이드 전구체를 용매에 첨가하고 교반하여 알루미
나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계;
상기 알루미나-세륨 전구체 용액에 로듐 전구체 용액을 첨가하고 교반하
여 로듐을 함침하는 단계; 및
상기 로듐이 함침된 용액을 200 내지 800°C의 온도로 열처리하는 단계를
포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 세륨 옥사이드 전구체는 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CeCl_3 ,
 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 및 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 으로 이루어진 군에서 선택
된 1종 이상을 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서,
상기 로듐 전구체 용액은 $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Rh}(\text{OAc})_3$ 으
로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 하이드로포밀화 반응용
촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제 5 항에 있어서,
상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전
구체를 실온에서 1 내지 3시간 동안 교반한 후 80 내지 98°C로 가열하는
것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제 5 항에 있어서,
상기 알루미나-세륨 전구체 용액을 제조하는 단계는 알루미나 및 세륨 전
구체를 10 : 0.2 내지 4의 중량비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 하이드
로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제 5 항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 상기 로뎀이 함침된 용액을 300 내지 600°C로 소성하는 단계; 및

상기 소성을 거친 용액을 기체 흐름 하에 200 내지 800°C로 환원하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

[청구항 11] 제 5 항에 있어서,

상기 로뎀을 함침하는 단계는 세륨 전구체 100 중량부에 대해서 1 내지 20 중량부로 로뎀 전구체를 첨가하는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 반응용 촉매의 제조방법.

[청구항 12] 제 1 항에 따른 하이드로포밀화 반응용 촉매 존재하에, 올레핀계 화합물과 일산화탄소 및 수소의 합성가스를 반응시켜 알데하이드를 제조하는 단계를 포함하는 하이드로포밀화 방법.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서,

상기 올레핀계 화합물은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센 및 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 하이드로포밀화 방법.

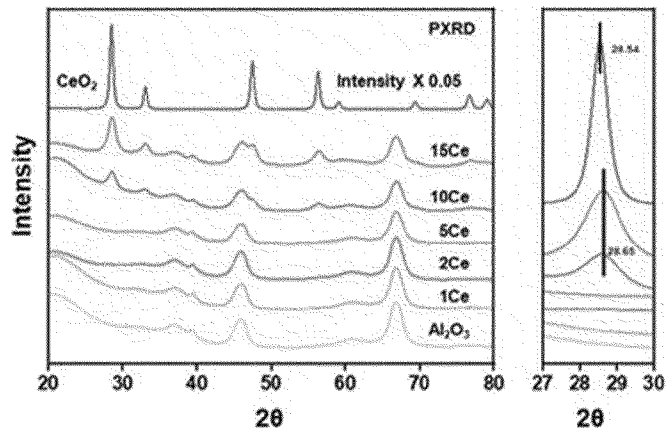
[청구항 14] 제 12 항에 있어서,

상기 올레핀계 화합물 및 합성가스의 몰 비율은 5 내지 25 : 75 내지 95인 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 방법.

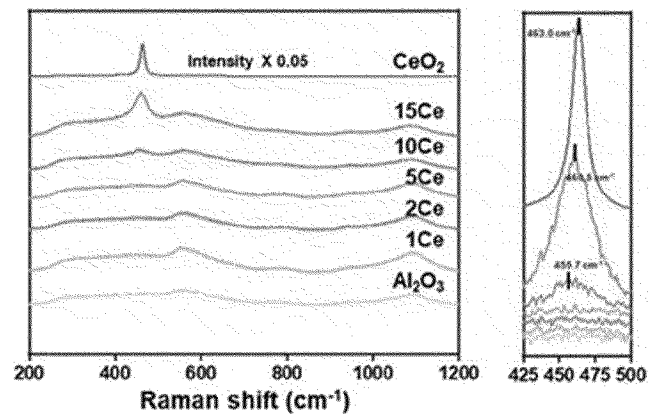
[청구항 15] 제 12 항에 있어서,

상기 반응은 80 내지 120°C의 온도와 10 내지 50 bar의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 하이드로포밀화 방법.

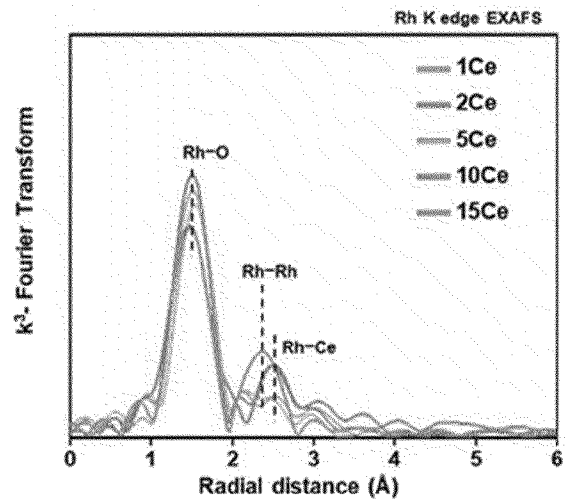
[도1]



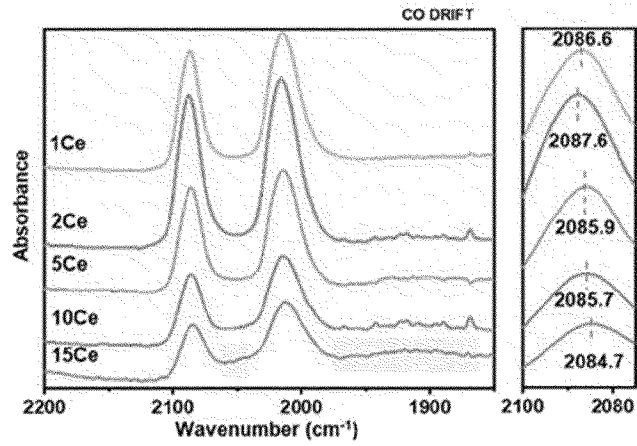
[도2]



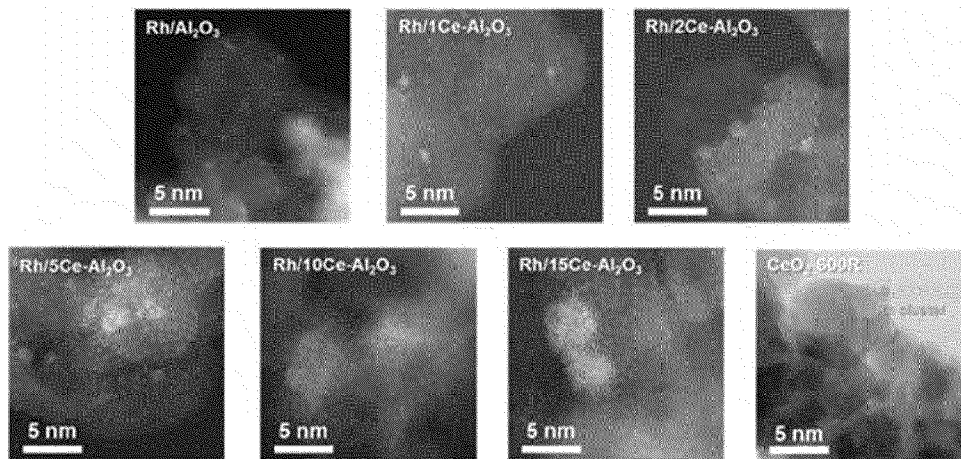
[도3]



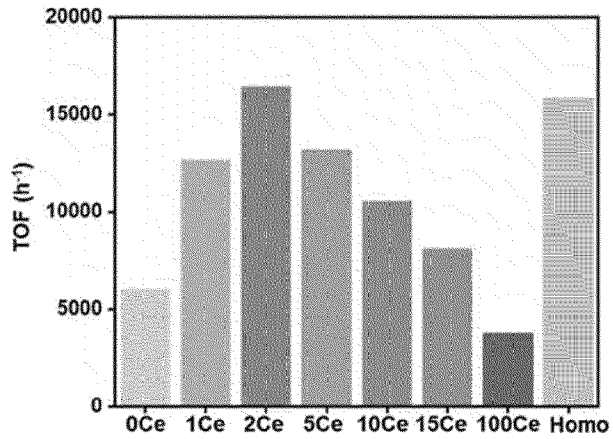
[도4]



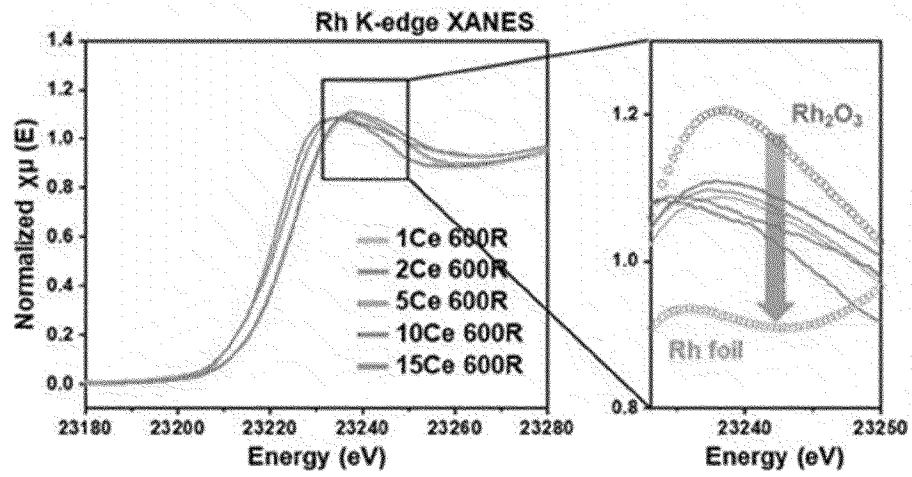
[도5]



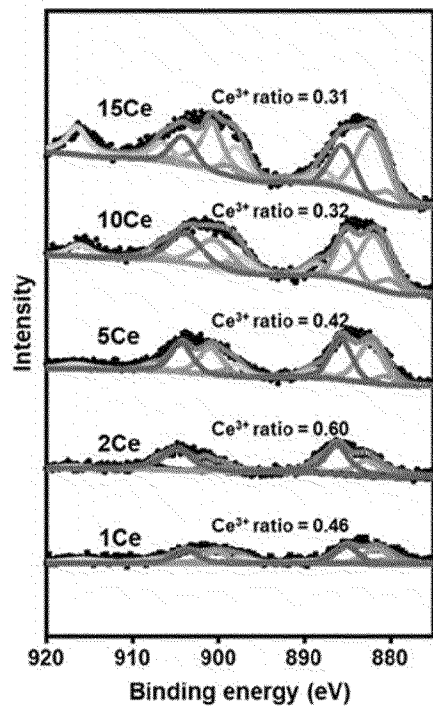
[도6]



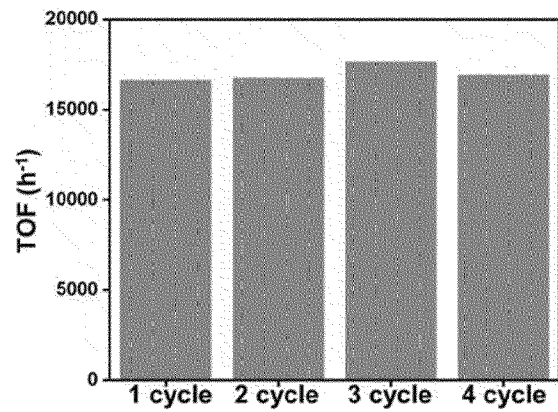
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/015838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/63(2006.01)i; **B01J 23/46**(2006.01)i; **B01J 21/04**(2006.01)i; **B01J 37/02**(2006.01)i; **B01J 37/00**(2006.01)i;
B01J 37/04(2006.01)i; **B01J 37/08**(2006.01)i; **C07C 45/50**(2006.01)i; **C07C 45/77**(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 23/63(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 31/12(2006.01)

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: 하이드로포밀화(hydroformylation), 알루미나(alumina), 세륨옥사이드(cerium oxide), 로듐(rhodium), 나노클러스터(nanocluster)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	UOZUMI, Y. et al. Hydroformylation of Styrene Derivatives Catalyzed by Rhodium Single-Atoms Supported on CeO ₂ . Synfacts. 17 June 2020, vol. 16, no. 7, p. 1. See page 1.	1-15
A	CUAUHTÉMOC, I. et al. Synthesis and characterization of Rh/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ catalysts: effect of the Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ ratio on the MTBE removal. Journal of Ceramic Processing Research. 31 August 2009, vol. 10, no. 4, pp. 1-9. See entire document.	1-15
A	ALINI, S. et al. Preparation and characterisation of Rh/Al ₂ O ₃ catalysts and their application in the adiponitrile partial hydrogenation and styrene hydroformylation. Applied Catalysis A: General. vol. 292, 10 August 2005, pp. 105-112. See entire document.	1-15
A	US 04213921 A (MITCHELL, T. O. et al.) 22 July 1980 (1980-07-22) See entire document.	1-15



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

08 February 2024

Date of mailing of the international search report

08 February 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/015838

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0048748 A (LG CHEM, LTD.) 04 May 2021 (2021-05-04) See entire document.	1-15
X	하이드로포밀레이션 촉매반응을 위한 Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 단원자 촉매 개발. 2022년도 봄 총회 및 학술대회 초록집. 20 April 2022, pp. 1-5, non-official translation (Development of Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ Monoatomic Catalyst for Hydroformylation Catalysis. 2022 Spring General Assembly & Conference Abstracts.) See pages 4-5.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/015838

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	04213921	A	22 July 1980	None	
KR	10-2021-0048748	A	04 May 2021	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/63(2006.01)i; **B01J 23/46**(2006.01)i; **B01J 21/04**(2006.01)i; **B01J 37/02**(2006.01)i; **B01J 37/00**(2006.01)i;
B01J 37/04(2006.01)i; **B01J 37/08**(2006.01)i; **C07C 45/50**(2006.01)i; **C07C 45/77**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/63(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 31/12(2006.01)

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: 하이드로포밀화(hydroformylation), 알루미나(alumina), 세륨옥사이드(cerium oxide), 로듐(rhodium), 나노클러스터(nanocluster)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	UOZUMI, Y. 등, "Hydroformylation of Styrene Derivatives Catalyzed by Rhodium Single-Atoms Supported on CeO ₂ ", Synfacts, 2020.06.17, 16권, 7호 페이지 1 페이지 1	1-15
A	CUAUHTÉMOC, I., 등, "Synthesis and characterization of Rh/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ catalysts: effect of the Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ ratio on the MTBE removal", Journal of Ceramic Processing Research, 2009.08.31, 10권, 4호, 페이지 1-9 전체문헌	1-15
A	ALINI, S. 등, "Preparation and characterisation of Rh/Al ₂ O ₃ catalysts and their application in the adiponitrile partial hydrogenation and styrene hydroformylation", Applied Catalysis A: General 292, 2005.08.10, 페이지 105-112 전체문헌	1-15
A	US 04213921 A (MITCHELL, T. O. 등) 1980.07.22 전체문헌	1-15
A	KR 10-2021-0048748 A (주식회사 엔지화학) 2021.05.04 전체문헌	1-15

☒ 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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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

2024년02월08일(08.02.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년02월08일(08.02.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	"하이드로포메이션 촉매반응을 위한 Rh/CeO2-Al2O3 단원자 촉매 개발", 2022년도 봄 총회 및 학술대회 초록집, 2022.04.20, 페이지 1-5 페이지 4-5	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 04213921 A	1980/07/22	없음	
KR 10-2021-0048748 A	2021/05/04	없음	