

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 5월 3일 (03.05.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/080025 A1

(51) 국제특허분류:

C07C 2/76 (2006.01) B01J 23/86 (2006.01)
C07C 11/16 (2006.01) B01J 23/78 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/847 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/76 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)

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

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010371

(22) 국제출원일: 2017년 9월 21일 (21.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2016-0142067 2016년 10월 28일 (28.10.2016) KR

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

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

(72) 발명자: 서명지 (SUH, Myung Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 고동현 (KO, Dong Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강전환 (KANG, Jun Han); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 차경용 (CHA, Kyong Yong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황예술 (HWANG, Ye Seul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한준규 (HAN, Jun Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한상진 (HAN, Sang Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING BUTADIENE WITH EXCELLENT CATALYST REPRODUCIBILITY

(54) 발명의 명칭: 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing butadiene with excellent catalyst reproducibility and, more specifically, to a method for preparing butadiene with excellent catalyst reproducibility, the method comprising: a reaction step for introducing reactants comprising butene, oxygen, nitrogen, and steam as constitutional components into a reactor charged with a metal oxide catalyst to perform an oxidative dehydrogenation reaction at a reaction temperature of 300-450°C; a first cooling step for, after the reaction step, maintaining the supply of the reactants within a range in which each of the constitutional components has a flow rate change of less than ±40% or stopping only the supply of butene among the reactants, and then cooling the reactor to a range of equal to or lower than 200°C and higher than 70°C; and a second cooling step for, after the first cooling step, stopping the supply of the reactants or at least the supply of butene among the reactants, and then cooling the reactor to 70°C or lower. According to the present invention, when an oxidative dehydrogenation reaction is stopped due to the need to stop the operation of a reaction process, the inactivation of a catalyst, which may occur at the time of subsequent reoperation, is prevented, thereby reducing the operation time and the cost loss.

(57) 요약서: 본 발명은 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속 산화물 촉매가 충전된 반응기에 구성성분으로 부텐, 산소, 질소 및 스팀을 포함한 반응물을 유입시켜, 반응온도 300 내지 450°C 하에 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 반응단계; 상기 반응단계 이후 상기 구성성분 각각의 유량 변화율이 ±40% 미만인 범위 내에서 상기 반응물 공급을 유지, 또는 상기 반응물 중 부텐의 공급만 중단한 뒤 상기 반응기를 200°C 이하 내지 70°C 초과 범위내로 냉각시키는 제1차 냉각단계; 및 상기 1차 냉각단계 이후 상기 반응물 공급을 중단, 또는 최소한 상기 반응물 중 부텐의 공급을 중단하고, 반응기를 70°C 이하로 냉각시키는 제2차 냉각단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 반응공정의 운전을 중단할 필요성이 있어 산화적 탈수소화 반응을 중단한 경우, 이후 재가동시 발생 될 수 있는 촉매의 비활성화를 방지하여 운전 시간 및 비용의 손실을 줄일 수 있는 효과가 있다.



WO 2018/080025 A1

명세서

발명의 명칭: 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법 기술분야

[1] [출원(들)과의 상호 인용]

[2] 본 출원은 2016년 10월 28일자 한국 특허 출원 제10-2016-0142067호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반응공정의 운전을 중단할 필요성이 있어 산화적 탈수소화 반응을 중단한 경우, 이후 재가동시 발생 될 수 있는 촉매의 비활성화를 방지하여 운전 시간 및 비용의 손실을 줄일 수 있는 효과가 있는 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[5] 부타디엔(Butadiene)은 중요한 기본 화학물질이고, 합성고무와 전자재료 등 수많은 석유화학 제품의 중간체로 이용되며, 현재 석유화학 시장에서 가장 중요한 기초유분 중 하나로서 그 수요와 가치가 점차 증가하고 있으며, 상기 부타디엔을 제조하는 방법으로는 납사 크래킹, 노르말-부텐(n-butene)의 직접 탈수소화 반응, 노르말-부텐(n-butene)의 산화적 탈수소화(oxidative dehydrogenation) 반응을 통한 방법 등이 있다.

[6] 이 중, 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] 한편, 산화적 탈수소화 반응기 시스템은 다양한 이유로 반응공정의 운전을 종종 중단시킬 필요가 있으며, 반응공정 운전을 중단해야 할 때, 촉매를 다시 사용하였을 때에도 촉매활성의 재현성이 보장되어야만 비용 및 시간 손실을 줄일 수 있다.

[8] 따라서, 반응종료(shut-down)를 실시하였음에도 불구하고, 재가동시 기존의 촉매활성을 재현할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

[9]

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌] (특허문헌 1) 한국 등록특허 10-0847206

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 반응공정의 운전을 중단할 필요성이 있어 산화적 탈수소화 반응을 중단한 경우, 이후 재가동시 발생될 수 있는 촉매의 비활성화를 방지하여 운전 시간 및 비용의 손실을 줄일 수 있는 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

- [14] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금속 산화물 촉매가 충전된 반응기에 구성성분으로 부텐, 산소, 질소 및 스팀을 포함한 반응물을 유입시켜, 반응온도 300 내지 450 °C 하에 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 반응단계; 상기 반응단계 이후 상기 구성성분 각각의 유량 변화율이 $\pm 40\%$ 미만인 범위 내에서 상기 반응물 공급을 유지, 또는 상기 반응물 중 부텐의 공급만 중단한 뒤 상기 반응기를 200 °C 이하 내지 70 °C 초과 범위내로 냉각시키는 제1차 냉각단계; 및 상기 1차 냉각단계 이후 상기 반응물 공급을 중단, 또는 최소한 상기 반응물 중 부텐의 공급을 중단하고, 반응기를 70 °C 이하로 냉각시키는 제2차 냉각단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따르면, 반응공정의 운전을 중단할 필요성이 있어 산화적 탈수소화 반응을 중단한 경우, 이후 재가동시 발생될 수 있는 촉매의 비활성화를 방지하여 운전 시간 및 비용의 손실을 줄일 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 이하 본 기재의 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [17] 본 발명자들은 부타디엔 생산을 위한 반응공정 중 여러 가지 방법으로 반응종료를 시킨 후, 재가동하였을 때의 촉매의 반응활성 연구를 통해, 반응물의 전부 또는 일부의 공급을 유지시키면서, 소정 온도 범위로 냉각하는 경우 촉매의 비활성을 방지할 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.
- [18] 본 발명에 의한 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법을 상세하게 살펴보면 다음과 같다.
- [19]
- [20] 본 발명의 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법은 금속 산화물 촉매가 충전된 반응기에 구성성분으로 부텐, 산소, 질소 및 스팀을 포함한 반응물을 유입시켜, 반응온도 300 내지 450 °C 하에 산화적 탈수소화 반응을 수행하는

반응단계; 상기 반응단계 이후 상기 구성성분 각각의 유량 변화율이 $\pm 40\%$ 미만인 범위 내에서 상기 반응물 공급을 유지, 또는 상기 반응물 중 부텐의 공급만 중단한 뒤 상기 반응기를 200°C 이하 내지 70°C 초과 범위내로 냉각시키는 제1차 냉각단계; 및 상기 1차 냉각단계 이후 상기 반응물 공급을 중단, 또는 최소한 상기 반응물 중 부텐의 공급을 중단하고, 반응기를 70°C 이하로 냉각시키는 제2차 냉각단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [21] 상기 부텐은 일레로 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [22] 상기 부텐은 일레로 순도가 95% 이상, 98% 이상, 또는 99% 이상일 수 있다.
- [23] 상기 산화 탈수소화 반응에 사용되는 반응기는 통상적으로 이 기술분야에서 사용될 수 있는 반응기인 경우 특별히 제한되지 않고, 일레로 관형 반응기, 조형 반응기, 유동상 반응기 또는 고정상 반응기일 수 있다.
- [24] 상기 고정상 반응기는 일레로 다관식 반응기 또는 플레이트식 반응기일 수 있다.
- [25] 상기 반응기는 일레로 전기로 안에 설치되어 촉매층의 반응온도가 일정하게 유지되고, 반응물이 촉매층을 연속적으로 통과하면서 산화 탈수소화 반응이 진행되는 반응기일 수 있다.
- [26]
- [27] 상기 제1차 냉각단계는 일레로, 상기 반응기가 200 내지 100°C , 200 내지 150°C 또는 200 내지 180°C 로 냉각되는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매의 재현성이 우수한 효과가 있다.
- [28] 상기 제1차 냉각단계는 일레로, 상기 유량 변화율이 $\pm 40\%$ 미만, $\pm 30\%$ 이하, 또는 $\pm 10\%$ 이하인 범위 내일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매의 재현성이 우수한 효과가 있다.
- [29] 상기 유량 변화율은 하기 수학적 식 1로 계산될 수 있다.
- [30] [수학적 식 1]
- [31]
$$\left[\frac{(\text{반응단계에서의 유량} - \text{제1차 냉각단계에서의 유량})}{(\text{반응단계에서의 유량})} \right] \times 100$$
- [32] 상기 제1차 냉각단계는 일레로, 상기 반응물 공급을 유지하면서, 200 내지 100°C 로 냉각될 수 있다.
- [33] 또 다른 예로, 상기 제1차 냉각단계는, 상기 부텐 공급만 중단하고, 산소, 질소 및 스팀의 공급을 유지하면서 냉각될 수 있다.
- [34]
- [35] 상기 제2차 냉각단계는 일레로, 상기 반응물 공급을 중단, 또는 최소한 상기 반응물 중 부텐의 공급을 중단하고, 반응기를 70°C 이하, 70 내지 30°C , 70 내지 40°C , 70 내지 60°C 로 냉각시킬 수 있고, 이 범위 내에서 촉매의 재현성이 우수한 효과가 있다.
- [36] 상기 제2차 냉각단계는 일레로, 상기 반응물 중 부텐의 공급이 중단되는 것일

수 있다.

- [37] 상기 제2차 냉각단계는 일례로, 상기 반응물 중 부텐 및 스팀의 공급이 중단되는 것일 수 있다.
- [38] 상기 제2차 냉각단계는 일례로, 상기 반응물 전부의 공급이 중단되는 것일 수 있다.
- [39]
- [40] 상기 금속 산화물 촉매는 일례로 철(Fe); 및 Cu, Ti, V, Cr, K, Al, Zr, Cs, Zn, Mg, Mn 및 Co로부터 1종 이상 선택된 금속(A)를 포함 할 수 있다.
- [41] 상기 금속 산화물 촉매는 일례로 하기의 단계에 의하여 제조될 수 있다:
- [42] 3가 양이온 철(Fe) 전구체, 및 양이온 금속(A) 전구체를 증류수에 용해시켜 철-금속 전구체 수용액을 준비하는 제1 단계; 공침조에서 상기 철-금속 전구체 수용액과 암모니아수를 반응시켜 철-금속 산화물을 형성시킨 다음 여과하여 철-금속 산화물의 슬러리를 수득하는 제2 단계; 및 상기 철-금속 산화물의 슬러리를 가열하는 제3 단계.
- [43] 상기 제1 단계에서, 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 양이온 금속(A) 전구체는 각각 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 일례로 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 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.
- [44] 상기 양이온 금속(A)은 일례로 양이온 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 구리(Cu), 티타늄(Ti), 바륨(V), 크롬(Cr), 포타슘(K), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 세슘(Cs), 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.
- [45] 상기 3가 양이온 철(Fe) 전구체 및 양이온 금속(A) 전구체는 일례로 상기 전구체 수용액에 대하여 원자수 비(Fe/A, EDS 원소 분석법에 따른 측정치) 1.5 내지 10, 1.5 내지 6, 1.5 내지 5, 혹은 1.5 내지 3으로 포함될 수 있다.
- [46] 상기 제2 단계에서, 암모니아수는 일례로 중량% 농도가 5 내지 40%, 8 내지 30%, 혹은 10% 전후일 수 있고, 이 범위 내에서 부타디엔의 산화적 탈수소화 반응에 적용시 공정 효율을 개선시킬 수 있다.
- [47] 상기 제3 단계에서, 상기 철-금속 산화물 슬러리의 가열은 일례로 건조 및 소성의 2단계로 수행할 수 있다.
- [48] 상기 건조는 일례로 통상의 건조기를 이용하여, 60 내지 150 °C, 70 내지 120 °C, 혹은 80 내지 100 °C에서 12 내지 20시간, 14 내지 20시간, 혹은 14 내지 18시간 동안 건조될 수 있다.

- [49] 상기 소성은 일례로 통상의 소성로를 사용하여, 공기분위기에서 분당 1 내지 5°C의 승온속도로 승온하고 300 내지 1000 °C, 400 내지 700 °C, 혹은 550 내지 700 °C를 2 내지 20시간, 3 내지 10시간, 혹은 5 내지 8시간 동안 유지하며 소성될 수 있다.
- [50] 상기 금속 산화물 촉매의 철(Fe)과 금속(A)간 원자수 비가 일례로 1.5:1 내지 4:1 일 수 있고, 이 범위 내에서 촉매의 재현성이 우수한 효과가 있다.
- [51] 일례로 상기 철(Fe)과 금속(A)의 원자수 비가 1.5: 1 내지 4: 1, 바람직하게는 2: 1 내지 3: 1일 수 있으며, 상기 범위내에서, 부타디엔의 산화적 탈수소화 반응에 적용시 부타디엔 수율이 우수한 효과가 있다.
- [52] 상기 금속 산화물 촉매는 일례로, 스피넬상(AFe_2O_4) 92 중량% 초과 내지 99.9 중량% 이하와 알파페라이트($\alpha-Fe_2O_3$) 0.1 중량% 이상 내지 8 중량% 미만, 혹은 스피넬상 96 내지 99.9 중량%와 알파페라이트($\alpha-Fe_2O_3$) 0.1 내지 4 중량%를 함유할 수 있다.
- [53] 상기 유입되는 반응물은 일례로 부텐: 산소: 질소: 스팀이 1: 0.1 ~ 2: 1 ~ 10: 1 ~ 30의 몰비일 수 있다.
- [54] 구체적으로, 상기 반응물은 부텐: 산소: 질소: 스팀이 1: 0.5 ~ 1: 1 ~ 5: 5 ~ 15 또는 1: 0.7 ~ 1.5: 4 ~ 10: 5 ~ 20일 수 있고, 이 범위 내에서 운전 안정성 및 선택도가 우수한 효과가 있다.
- [55] 상기 산화 탈수소화 반응은 기체공간속도(GHSV)가 일례로 부텐을 기준으로 20 내지 150 h⁻¹일 수 있다.
- [56] 구체적으로, 상기 기체공간속도는(GHSV) 부텐을 기준으로 30 내지 140 h⁻¹ 또는 50 내지 120 h⁻¹일 수 있으며, 이 범위 내에서 높은 전환율과 선택도를 나타내는 효과가 있다.
- [57] 상기 산화 탈수소화 반응은 일례로 반응온도가 300 내지 450 °C일 수 있다.
- [58] 구체적으로, 상기 반응온도는 400 내지 320 °C, 또는 320 내지 380 °C에서 실시될 수 있다.
- [59]
- [60] 상기 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계는 제한되는 것은 아니나, 일례로 별도의 냉각 처리가 필요 없어, 경제적이며 에너지 효율이 우수한 효과가 있다.
- [61] 필요에 의해 별도의 냉각처리를 하는 경우, 통상적으로 이 기술분야에서 사용될 수 있는 방법인 경우에 특별히 제한되지 않고, 사용할 수 있다.
- [62] 일례로, 상기 냉각 속도는 일례로 반응기의 온도 변화기준으로 시간당 150 °C, 또는 분당 2.5 °C를 초과하지 않고, 바람직하게 시간당 100 °C, 또는 분당 1.7 °C를 초과하지 않고, 더욱 바람직하게는 시간당 50 °C 또는 분당 1 °C를 초과하지 않는 것이며, 이 범위 내에서 촉매 재현성이 우수한 효과가 있다.
- [63] 상기 제2차 냉각단계 후, 상기 반응물 공급을 다시 개시하여 반응온도 300 내지 450 °C하에 산화적 탈수소화 반응을 재수행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [64]

- [65] 상기 부타디엔의 제조방법은 일례로 활성감소율이 -1 % 이상, -0.6 % 이상 또는 0.0 % 이상일 수 있다.
- [66]
- [67] 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 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [68]
- [69] [제조예]
- [70] <산화적 탈수소화 반응용 촉매의 제조>
- [71] 제1 단계로서, 염화아연($ZnCl_2$) 12.0g 및 염화제이철($FeCl_3$) 47.7g을 증류수 835.5ml에 용해시켜 철-금속 전구체 수용액 895.2g을 준비하였다. 이 때, 상기 철-금속 전구체 수용액에 포함된 금속 성분들의 원자수 비는 Fe: Zn=2: 1이었다.
- [72] 제2 단계로서, pH 8 내지 9인 암모니아수 8500 ml가 채워진 공침조에 상기 철-금속 전구체 수용액 분출구 및 암모니아수 분출구를 각각 설치하고, 상기 철-금속 전구체 수용액 분출구를 통해 상기 철-금속 전구체 수용액을 점적함과 동시에, 상기 암모니아수 분출구를 통해 농도 9%의 암모니아수를, 상기 공침조의 pH가 8 내지 9를 유지하도록 투입하면서 20분간 점적하였다.
- [73] 상기 금속전구체 수용액의 점적이 완료된 후, 반응(공침)이 충분히 이루어지도록 수득된 철-금속 산화물의 용액을 교반 스티러를 사용하여 1시간 동안 교반시켰다.
- [74] 교반 중지 후에는 침전물이 모두 가라앉도록 상온에서 1시간 방치하여 상분리시켰다. 이 후, 공침 용액을 감압 여과기를 이용하여 감압 여과하면서 염화이온이 잔류하지 않도록 증류수 5L를 사용하여 수세를 함께 수행하여 철-금속 산화물의 슬러리를 수득하였다.
- [75] 제3 단계로서, 상기 철-금속 산화물의 슬러리를 90 °C에서 16시간 동안 건조하여 고형화 시킨 후, 건조된 고형물을 공기분위기의 소성로에서 분당 1 °C씩 승온하여 650 °C의 온도에서 6시간 동안 열처리하여 아연 페라이트 촉매를 제조하였다.
- [76] 제조된 아연 페라이트 촉매는 스피넬상 98 중량% 이상과 알파페라이트($\alpha-Fe_2O_3$) 2 중량% 이하로 구성되는 것을 X선 회절분석(XRD)으로 확인하였다.
- [77]
- [78] <부타디엔 제조>
- [79] 반응물로 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 혼합물과 산소를 사용하였고, 부가적으로 질소와 스팀이 함께 유입되도록 하였다. 반응기로는 금속 관형 반응기를 사용하였다.
- [80] 수득된 촉매는 고정층 반응기에 충전하였으며, 반응물이 접촉하는 촉매층의 부피는 10cc로 고정하였다. 스팀은 물의 형태로 주입되며, 기화기(vaporizer)를

이용해 350 °C에서 스팀으로 기화되어 반응물인 부텐 혼합물 및 산소와 함께 혼합되어 반응기에 유입되도록 하였다. 부텐 혼합물의 양은 액체용 질량유속조절기를 사용하여 제어하였고, 산소 및 질소는 기체용 질량유속조절기를 사용하여 제어하였으며, 스팀의 양은 액체 펌프를 이용해 주입 속도를 제어하였다.

- [81] 공기를 분당 1L의 속도로 반응기에 공급하면서 반응온도까지 승온 후, 산소 및 질소를 반응조건의 유량으로 변경하고 스팀을 공급한 뒤 부텐을 주입하는 순서로 반응을 시작하였다.
- [82] 반응 후 생성물의 조성은 가스 크로마토그래피(GC)를 이용하여 분석하였으며, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 전환율(X), 1,3-부타디엔의 선택도(S-BD), 1,3-부타디엔 수율(Y), CO_x 선택도(S-CO_x) 및 활성감소율을, 하기 수학적 식 1 내지 5에 따라 계산하였다.
- [83] [수학적 식 1]
- [84] $\text{전환율}(\%) = (\text{반응한 부텐의 몰수} / \text{공급된 부텐의 몰수}) \times 100$
- [85] [수학적 식 2]
- [86] $\text{S-BD}(\%) = (\text{생성된 1,3-부타디엔의 몰수} / \text{반응한 2-부텐의 몰수}) \times 100$
- [87] [수학적 식 3]
- [88] $\text{수율}(\%) = (\text{생성된 1,3-부타디엔의 몰수} / \text{공급된 부텐의 몰수}) \times 100$
- [89] [수학적 식 4]
- [90] $\text{S-CO}_x(\%) = (\text{생성된 CO}_x \text{의 몰수} / \text{반응한 2-부텐의 몰수}) \times 100$
- [91] [수학적 식 5]
- [92] $\text{활성감소율}(\%) = (\text{반응종료를 1회 이상 실시한 촉매와 반응종료를 0회 실시한 촉매의 전환율 차이} / \text{반응종료를 0회 실시한 촉매의 전환율}) \times 100$
- [93]
- [94] 상기 활성감소율을 계산하기 위하여 반응종료를 0회 실시한 촉매의 전환율을 기준으로 정하였다. 하기 [표 1] 및 [표 2]의 기준은 반응종료를 0회 실시한 촉매의 반응결과이다.
- [95] 여러 가지 냉각조건에 따른 활성감소율을 확인하고자 냉각조건을 달리하여 반응종료를 1회 실시한 후 부타디엔 제조를 위한 산화적 탈수소화 반응을 재수행한 결과를 반응종료를 0회 실시한 촉매의 반응결과와 비교하여 하기 [표 1]에 나타내었다.
- [96] 하기 [표 1]에서 확인되는 최적의 냉각조건으로 반응종료를 반복하여 활성감소 정도를 확인한 결과를 [표 2]에 나타내었다.

[97]

[98] 실시예 1

- [99] 상기 제조예의 <부타디엔 제조>에 있어서, 하기 [표 1]과 같은 조건하에, 반응온도가 200 °C로 냉각될 때까지 반응물(부텐, 산소, 질소 및 스팀)의 공급을 유지한 후, 이후 부텐 및 스팀의 공급을 중단하고 70 °C 이하로 반응기를

냉각하여 반응을 종료시킨 후, 하기 [표 1]과 같은 반응조건하에 부타디엔 제조를 재수행 하였다. 상기 재수행은 반응종료의 실시 전 반응을 시작했던 것과 같은 방법으로 수행하였다.

[100]

[101] 실시에 2

[102] 상기 제조예의 <부타디엔 제조>에 있어서, 부텐의 공급을 중단하고, 산소, 질소 및 스팀의 공급을 유지하면서 70 °C 이하로 냉각시켜, 반응을 종료시킨 후, 하기 [표 1]과 같은 반응조건하에 부타디엔 제조를 재수행 하였다. 상기 재수행은 반응종료의 실시 전 반응을 시작했던 것과 같은 방법으로 수행하였다.

[103]

[104] 비교예 1

[105] 실시예 2에서 부텐 외에 산소까지 공급을 중단한 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 반응종료 및 부타디엔 제조의 재수행을 하였다.

[106]

[107] 비교예 2

[108] 실시예 2에서 부텐 외에 스팀까지 공급을 중단한 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 반응종료 및 부타디엔 제조의 재수행을 하였다.

[109]

[110] 비교예 3

[111] 실시예 2에서 부텐 외에 스팀까지 공급을 중단하고, 산소와 질소의 유량을 2.5배 증가시켜 공급한 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 반응종료 및 부타디엔 제조의 재수행을 하였다.

[112]

[113] 비교예 4

[114] 실시예 2에서 스팀의 유량을 40%로 감소하여 공급한 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 반응종료 및 부타디엔 제조의 재수행을 하였다.

[115]

[116] 실시에 3

[117] 상기 제조예의 <부타디엔 제조>에 있어서, 하기 [표 1]과 같은 조건하에, 반응온도가 200 °C로 냉각될 때까지 반응물(부텐, 산소, 질소 및 스팀)의 공급을 유지한 후, 이후 반응물의 공급을 중단하고 70 °C 이하로 반응기를 냉각하여 반응을 종료시킨 후, 하기 [표 1]과 같은 반응조건하에 부타디엔 제조를 재수행 하였다. 상기 재수행은 반응종료의 실시 전 반응을 시작했던 것과 같은 방법으로 수행하였다.

[118]

[119] 비교예 5

[120] 실시예 3에서 반응온도가 200 °C로 냉각될 때까지 부텐 및 스팀까지 공급을 중단하고, 산소와 질소의 유량을 2.5배 증가시켜 공급한 것을 제외하고, 상기

실시예 3과 동일한 방법으로 반응종료 및 부타디엔 제조의 재수행을 하였다.

[121]

[122] 비교예 6

[123] 실시예 3에서 반응온도가 200 °C로 냉각될 때까지 부텐 및 산소까지 공급을 중단한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응종료 및 부타디엔 제조의 재수행을 하였다.

[124]

[125] 비교예 7

[126] 실시예 3에서 반응온도가 200 °C로 냉각될 때까지 스팀의 유량을 40%로 감소하여 공급한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응종료 및 부타디엔 제조의 재수행을 하였다.

[127]

[128] 비교예 8

[129] 실시예 3에서 반응온도가 200 °C로 냉각될 때까지 부텐 외에 스팀 및 산소까지 공급을 중단하고, 질소의 유량을 2.5배 증가시켜 공급한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 반응종료 및 부타디엔 제조의 재수행을 하였다.

[130]

[131] [표1]

구분	반응 조건					반응종료 실시후 반응실험을 재실시한 결과					
	반응 온도(°C)	GH SV(h ⁻¹)	부텐 1몰 대비 산소 몰비	부텐 1몰 대비 스팀 몰비	부텐 1몰 대비 질소 몰비	X(%)	S-BD (%)	Y(%)	S_Co x(%)	활성 감소율(%)	촉매층 온도(°C)
기준(0회)	340	112	0.75	5	4	66.6	87.7	58.4	10.8	-	443
실시예 1						67.2	87.4	58.7	10.9	0.9	445
실시예 2						66.2	87.6	58.0	11.0	-0.6	446
비교예 1						65.6	87.6	57.4	11.0	-1.5	444
비교예 2						65.0	87.2	56.6	11.4	-2.4	443
비교예 3						65.4	87.5	57.2	11.1	-1.8	446
비교예 4						64.5	86.8	55.9	11.6	-3.2	445
기준(0회)	320	56	0.75	15	4	60.4	90.6	54.7	7.8	-	366
실시예 3						59.8	90.9	54.4	7.2	-1.0	368
비교예 5						57.0	90.9	51.8	7.3	-5.6	366
비교예 6						59.3	90.9	53.9	7.2	-1.8	368
비교예 7						51.8	90.7	47.0	7.2	-14.2	363
비교예 8						54.4	90.0	49.0	5.8	-9.9	361

[132]

[133] 상기 [표 1]과 같이 실시예 1 내지 3의 경우, 비교예 1 내지 8 대비, 전환율, 수율 및 선택도가 기준값과의 변화가 작으며 활성감소율이 -1 % 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[134]

[135] 실시예 4

[136] 하기 [표 2]와 같은 반응조건에서, 실시예 1과 같은 방법으로, 반응온도가 200 °C로 냉각될 때까지 반응물(부텐, 산소, 질소 및 스팀)의 공급을 유지한 후, 이후 부텐 및 스팀의 공급을 중단하고 70 °C 이하로 반응기를 냉각하여 반응을 종료시킨 후, 하기 [표 2]과 같은 반응조건하에 부타디엔 제조를 재수행하는것을 5회 반복하여 실시하였다. 상기 재수행은 반응종료의 실시 전 반응을 시작했던 것과 같은 방법으로 수행하였다.

[137]

[138] 실시에 5

[139] 실시예 2와 같은 방법으로, 부텐의 공급을 중단하고, 산소, 질소 및 스팀의 공급을 유지하면서 70 °C 이하로 냉각시켜, 반응을 종료시킨 후, 하기 [표 2]와 같은 반응조건하에 부타디엔 제조를 재수행 하였다. 상기 재수행은 반응종료의 실시 전 반응을 시작했던 것과 같은 방법으로 수행하였다. 이와 같은 반응 종료 및 부타디엔 제조를 재수행하는 것을 4회 반복하여 실시하였다.

[140]

[141] [표2]

구분	반응 조건					반응종료 실시 횟수	반응종료 실시후 반응실험을 재실시한 결과					
	반응 온도(°C)	GH SV(h ⁻¹)	부텐1 몰대비 산소 몰비	부텐1 몰대비 스팀 몰비	부텐1 몰대비 질소 몰비		X(%)	S-BD (%)	Y(%)	S_Cox(%)	활성 감소율(%)	촉매 층온도(°C)
실시예 4	340	112	0.75	5	4	기준(0회)	67.0	87.6	58.7	10.7	-	446
						1회	66.7	87.8	58.6	10.6	-0.4	444
						2회	67.1	87.3	58.5	11.2	0.1	447
						3회	67.0	88.0	58.9	10.5	0.0	445
						4회	67.5	87.5	59.1	10.8	0.7	446
						5회	67.0	87.8	58.8	10.8	0.0	449
실시예 5	340	56	1	5	4	기준(0회)	93.4	81.9	76.5	15.5	-	433
						1회	93.6	82.2	76.9	15.6	0.2	435
						2회	93.8	82.5	77.5	15.4	0.4	434
						3회	93.6	83.3	77.9	14.8	0.2	429
						4회	93.0	82.8	77.0	15.2	-0.4	431

[142]

[143] 상기 [표 2]의 실시예 4 내지 5와 같이, 본 발명의 냉각방법을 통하여 반응을 종료한 후 다시 부타디엔의 제조를 반복적으로 실시한 경우에도 전환율, 수율 및 선택도가 기준값과의 변화가 작으며 활성감소율이 -1 % 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[144]

청구범위

- [청구항 1] 금속 산화물 촉매가 충전된 반응기에 구성성분으로 부텐, 산소, 질소 및 스팀을 포함한 반응물을 유입시켜, 반응온도 300 내지 450 °C 하에 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 반응단계;
 상기 반응단계 이후 상기 구성성분 각각의 유량 변화율이 $\pm 40\%$ 미만인 범위 내에서 상기 반응물 공급을 유지, 또는 상기 반응물 중 부텐의 공급만 중단한 뒤 상기 반응기를 200 °C 이하 내지 70 °C 초과 범위 내로 냉각시키는 제1차 냉각단계; 및
 상기 1차 냉각단계 이후 상기 반응물 공급을 중단, 또는 최소한 상기 반응물 중 부텐의 공급을 중단하고, 반응기를 70 °C 이하로 냉각시키는 제2차 냉각단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는
 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 제2차 냉각단계는 상기 반응물 중 부텐 및 스팀의 공급이 중단되는 것을 특징으로 하는
 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 상기 제1차 냉각단계는 상기 반응기가 200 내지 100 °C로 냉각되는 것을 특징으로 하는
 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
 상기 금속 산화물 촉매는 철(Fe); 및 Cu, Ti, V, Cr, K, Al, Zr, Cs, Ca, Be, Zn, Mg, Mn 및 Co로부터 1종 이상 선택된 금속(A)을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
 상기 철(Fe)과 금속(A)간 원자수 비가 1.5: 1 내지 4: 1인 것을 특징으로 하는
 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
 상기 유입되는 반응물은 부텐: 산소: 질소: 스팀이 1: 0.1 ~ 2: 1 ~ 10: 1 ~ 30의 몰비로 포함된 것을 특징으로 하는
 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
 상기 산화 탈수소화 반응은 기체공간속도(GHSV)가 20 내지 150 h⁻¹인 것을 특징으로 하는
 촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.

- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
상기 제2차 냉각단계는 상기 반응기가 70 내지 30 °C로 냉각되는 것을
특징으로 하는
촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 산화적 탈수소화 반응을 수행하는 단계는 별도의 냉각 처리를 하지
않는 것을 특징으로 하는
촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 제2차 냉각단계 후, 상기 반응물 공급을 다시 개시하여 반응온도 300
내지 450 °C하에 산화적 탈수소화 반응을 재수행하는 단계를 포함하는
것을 특징으로 하는
촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1 내지 10항에 있어서,
상기 부타디엔의 제조방법은 활성감소율이 -1 % 이상인 것을 특징으로
하는
촉매의 재현성이 우수한 부타디엔의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 2/76(2006.01)i, C07C 11/16(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i, B01J 23/847(2006.01)i, B01J 23/76(2006.01)i, B01J 23/86(2006.01)i, B01J 23/78(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 21/06(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)

C07C 2/76; C07C 11/167; B01J 38/02; B01J 23/00; B01J 38/04; C07C 5/48; C07C 5/32; C07C 5/333; C07C 7/20; B01J 23/847; B01J 23/76; B01J 23/86; B01J 23/78; B01J 23/745; B01J 23/72; B01J 21/06

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: metallic oxide catalyst, deactivation, butadiene, interruption, representation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2006-0116205 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 14 November 2006 See claims 10-17; and paragraphs [0010]-[0015], [0019]-[0025], [0029]-[0032].	1-10
Y	KR 10-2016-0032187 A (BASF SE) 23 March 2016 See claim 1; and paragraphs [0051]-[0055], [0060]-[0072], [0099]-[0113].	1-10
Y	JIE, Wan et al., "Regeneration of Sintered Rh/ZrO ₂ Catalysts via Rh re-dispersion and Rh-ZrO ₂ Interaction", Science China Technological Sciences, 25 May 2016., vol. 59, no. 7, pages 1023-1028 See abstract; page 1024, left column, third paragraph; page 1027, Conclusions section.	1-10
A	JP 2011-001341 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 06 January 2011 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2016-0063477 A (HYOSUNG CORPORATION) 07 June 2016 See the entire document.	1-10



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

28 DECEMBER 2017 (28.12.2017)

Date of mailing of the international search report

28 DECEMBER 2017 (28.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010371

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: **11**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/010371

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0116205 A	14/11/2006	AU 2004-282157 A1	28/04/2005
		AU 2004-282157 B2	30/04/2009
		BR P10415266A	12/12/2006
		CA 2542321 A1	28/04/2005
		CN 1867527 A	22/11/2006
		CN 1867527 C	13/08/2008
		EP 1682469 A1	26/07/2006
		EP 1682469 B1	13/02/2008
		JP 2007-510534 A	26/04/2007
		TW 200526544 A	16/08/2005
		US 2005-080306 A1	14/04/2005
		US 7282619 B2	16/10/2007
		WO 2005-037738 A1	28/04/2005
		KR 10-2016-0032187 A	23/03/2016
EA 201690203 A1	30/06/2016		
EP 3022168 A1	25/05/2016		
JP 2016-525518 A	25/08/2016		
US 2016-0152532 A1	02/06/2016		
WO 2015-007839 A1	22/01/2015		
JP 2011-001341 A	06/01/2011	JP 5621304 B2	12/11/2014
KR 10-2016-0063477 A	07/06/2016	KR 10-1653457 B1	02/09/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C07C 2/76(2006.01)i, C07C 11/16(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i, B01J 23/847(2006.01)i, B01J 23/76(2006.01)i, B01J 23/86(2006.01)i, B01J 23/78(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C07C 2/76; C07C 11/167; B01J 38/02; B01J 23/00; B01J 38/04; C07C 5/48; C07C 5/32; C07C 5/333; C07C 7/20; B01J 23/847; B01J 23/76; B01J 23/86; B01J 23/78; B01J 23/745; B01J 23/72; B01J 21/06

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: 금속 산화물 촉매, 비활성화, 부타디엔, 중단, 재현

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2006-0116205 A (셀 인터나쵸나아레 레사아치 마아즈사피 비이부이) 2006.11.14 청구항 10-17; 및 단락 [0010]-[0015], [0019]-[0025], [0029]-[0032] 참조.	1-10
Y	KR 10-2016-0032187 A (마스프 에스이) 2016.03.23 청구항 1; 및 단락 [0051]-[0055], [0060]-[0072], [0099]-[0113] 참조.	1-10
Y	JIE, WAN et al. "Regeneration of sintered Rh/ZrO2 catalysts via Rh re-dispersion and Rh-ZrO2 interaction", Science China Technological Sciences, 2016.05.25., 59권, 7호, 1023-1028 페이지 요약; 페이지 1024, 왼쪽 컬럼, 제3 단락; 페이지 1027, Conclusions 섹션 참조.	1-10
A	JP 2011-001341 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 2011.01.06 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2016-0063477 A (주식회사 효성) 2016.06.07 전체 문헌 참조.	1-10

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 신구성 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 2017년 12월 28일 (28.12.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 12월 28일 (28.12.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580
---	------------------------------------

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. 청구항: 11
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

- 이의신청에 관한 기재
- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
 - 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
 - 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0116205 A	2006/11/14	AU 2004-282157 A1	2005/04/28
		AU 2004-282157 B2	2009/04/30
		BR PI0415266A	2006/12/12
		CA 2542321 A1	2005/04/28
		CN 1867527 A	2006/11/22
		CN 1867527 C	2008/08/13
		EP 1682469 A1	2006/07/26
		EP 1682469 B1	2008/02/13
		JP 2007-510534 A	2007/04/26
		TW 200526544 A	2005/08/16
		US 2005-080306 A1	2005/04/14
		US 7282619 B2	2007/10/16
		WO 2005-037738 A1	2005/04/28
		KR 10-2016-0032187 A	2016/03/23
EA 201690203 A1	2016/06/30		
EP 3022168 A1	2016/05/25		
JP 2016-525518 A	2016/08/25		
US 2016-0152532 A1	2016/06/02		
WO 2015-007839 A1	2015/01/22		
JP 2011-001341 A	2011/01/06	JP 5621304 B2	2014/11/12
KR 10-2016-0063477 A	2016/06/07	KR 10-1653457 B1	2016/09/02