

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 23일 (23.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/099046 A1

- (51) 국제특허분류:
C07C 5/333 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/012694
- (22) 국제출원일: 2015년 11월 25일 (25.11.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0181338 2014년 12월 16일 (16.12.2014) KR
10-2015-0164750 2015년 11월 24일 (24.11.2015) KR
- (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];
07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최대홍 (CHOI, Dae Heung); 34122 대전시 유
성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
고동현 (KO, Dong Hyun); 34122 대전시 유성구 문지
로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 서명지
(SUH, Myung Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원, Daejeon (KR). 차경용 (CHA, Kyong
Yong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술
연구원, Daejeon (KR). 황예슬 (HWANG, Ye Seul);
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원,
Daejeon (KR). 강진한 (KANG, Jun Han); 34122 대전시
유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
남현석 (NAM, Hyun Seok); 34122 대전시 유성구 문지
로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이주혁
(LEE, Joo Hyuck); 34122 대전시 유성구 문지로 188
LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한상진 (HAN,
Sang Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학

기술연구원, Daejeon (KR). **한준규 (HAN, Jun Kyu)**;
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원,
Daejeon (KR).

(74) 대리인: **조인제 (CHO, Inje)**; 06212 서울시 강남구 선
릉로 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, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2016/099046 A1

(54) Title: BUTADIENE PRODUCTION METHOD

(54) 발명의 명칭 : 부타디엔 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a butadiene production method and, more specifically, to a method for producing butadiene by introducing butene and oxygen into a reactor having a metal composite oxide catalyst therein and subjecting same to oxidative dehydrogenation, the butadiene production method being characterized in that the molar ratio of butene to oxygen is 1.8 to 2.2. The present invention has the effect of providing a butadiene production method which secures long-term operational stability by maintaining the strength of a catalyst even if subjected to oxidative dehydrogenation and does not diminish selectivity by reducing a side reaction.

(57) 요약서: 본 발명은 부타디엔 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 부텐과 산소를 금속 복합산화물 촉매가 내장된 반응기에 투입하고 산화 탈수소화 반응시켜 부타디엔을 제조하는 방법에 있어서, 상기 부텐과 산소의 몰비가 1.8 내지 2.2 인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 산화 탈수소화 반응에도 촉매의 강도가 유지되어 장시간 운전 안정성이 확보되고, 또한 부반응이 적어 선택도가 저하되지 않는 부타디엔 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 부타디엔 제조방법

기술분야

- [1] [출원(들)과의 상호 인용]
 [2] 본 출원은 2014년 12월 16일자 한국 특허 출원 제10-2014-0181338호 및 2015년 11월 24일자 한국 특허 출원 제10-2015-0164750호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

- [4] 본 발명은 부타디엔 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화 탈수소화 반응에도 촉매의 강도가 유지되어 장시간 운전 안정성이 확보되고, 또한 부반응이 적어 선택도가 저하되지 않는 부타디엔 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 1,3-부타디엔은 석유화학 제품의 중간체로서 전세계적으로 그 수요와 가치가 점차 증가하고 있다.
 [6] 1,3-부타디엔을 제조하는 방법으로는 납사 크래킹, 부텐의 직접 탈수소화 반응, 부텐의 산화적 탈수소화 반응 등이 있다.
 [7] 이 중에서도 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 부텐과 산소가 반응하여 1,3-부타디엔과 물을 생성하는 반응으로, 안정한 물이 생성되므로 열역학적으로 매우 유리하다.
 [8] 또한, 부텐의 직접 탈수소화 반응과 달리 발열 반응이므로, 직접 탈수소화 반응에 비하여 낮은 반응온도에서도 높은 수율의 1,3-부타디엔을 얻을 수 있으며, 추가적인 열공급이 필요하지 않아 상용화 공정으로 매우 적합하다.
 [9] 그러나, 상기 부텐의 산화적 탈수소화 반응은 반응 후 촉매의 강도 저하로 인하여 반응기 차압이 상승하는 문제가 있다.

[10]

- [11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

- [13] 일본 공개특허공보 제2011-006395호(2011.01.13)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 산화 탈수소화 반응에도 촉매의 강도가 유지되어 장시간 운전 안정성이 확보되고, 또한 부반응이 적어 선택도가 저하되지 않는 부타디엔 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
 [15] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두

달성될 수 있다.

과제 해결 수단

- [16] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 부텐과 산소를 금속 복합산화물 촉매가 내장된 반응기에 투입하여 산화 탈수소화 반응시켜 부타디엔을 제조하는 방법에 있어서, 상기 부텐과 산소의 몰비가 1.8 내지 2.2인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [17] 본 발명에 따르면 산화 탈수소화 반응에도 촉매의 강도가 유지되고 반응기 차압 상승이 억제되어 장시간 운전 안정성이 확보되고, 또한 부반응이 적어 선택도가 저하되지 않는 부타디엔 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [19] 본 발명자들은 반응기에 부텐과 산소(O₂)가 소정 비(ratio)로 투입되는 경우 반응기 내에 충전된 촉매의 강도가 유지되어 장시간 운전 안정성(long run stability)이 확보되고, 또한 부타디엔 선택도가 저하되지 않는 것을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.
- [20] 본 발명의 부타디엔 제조방법은 부텐과 산소를 금속 복합산화물 촉매가 내장된 반응기에 투입하고 산화 탈수소화 반응시켜 부타디엔을 제조하는 방법에 있어서, 상기 부텐과 산소의 몰비가 1.8 내지 2.2인 것을 특징으로 한다. 상기 부텐과 산소의 몰비가 1.8 미만인 경우 촉매 내의 격자 산소(lattice oxygen)가 소모되어 구조적인 안정성이 붕괴되고, 따라서 촉매 강도가 저하되며, 반대로 상기 부텐과 산소의 몰비가 2.2를 초과하는 경우 부산물이 많이 생성되어 부타디엔 선택도가 저하되는 문제가 있다.
- [21]
- [22] 상기 부텐은 일례로 1-부텐일 수 있다.
- [23] 상기 부텐은 일례로 순도가 95% 이상, 98% 이상, 또는 99% 이상일 수 있다.
- [24] 상기 산화 탈수소화 반응은 일례로 부텐 기준 기체공간속도(GHSV; Gas Hourly Space Velocity)가 30 내지 80 h⁻¹BE(Butene), 40 내지 200 h⁻¹BE, 또는 50 내지 150 h⁻¹BE일 수 있고, 이 범위 내에서 높은 전환율과 선택도를 나타내는 효과가 있다.
- [25]
- [26] 상기 반응은 일례로 스팀, 이산화탄소 및 질소로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [27] 상기 반응이 부텐, 산소, 스팀 및 질소를 모두 포함하는 경우 이들의 몰비(부텐:산소:스팀:질소)는 일례로 1:1.8~2.2:1~12:10~30, 1:1.8~2.2:1~10:10~25 혹은 1:1.8~2.2:1~8:12~25일 수 있고, 이 범위 내에서 운전 안정성 및 선택도가 우수한 효과가 있다.
- [28]

- [29] 상기 산화 탈수소화 반응은 일례로 반응온도 250 내지 450°C, 290 내지 400°C, 또는 290 내지 350°C에서 실시될 수 있다.
- [30] 상기 반응은 일례로 반응물에 이산화탄소가 부가적으로 투입되는 경우 반응 후 배출되는 이산화탄소를 재순환시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [31]
- [32] 상기 금속 복합산화물 촉매는 일례로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있고, 이 경우 부텐 전환율 및 부타디엔 선택도가 우수한 효과가 있다.
- [33] [화학식 1]
- [34] MoaBibFecCodEeOy
- [35] 상기 식에서, E는 니켈, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이며; 상기 a, b, c, d, e는 a가 12인 경우 b, c, d, e는 각각 0.1 내지 10, 0.1 내지 10, 1 내지 20, 0 내지 5이고; 상기 y는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값이다.
- [36]
- [37] 상기 E는 일례로 세슘, 칼륨 또는 이들의 혼합일 수 있고, 이 경우 부텐 전환율 및 부타디엔 선택도가 우수한 효과가 있다.
- [38]
- [39] 상기 E가 세슘 및 칼륨인 경우 상기 화학식 1에서 몰리브덴 : 비스무스 : 철 : 코발트 : 세슘 : 칼륨의 몰비는 일례로 12 : 0.1~10 : 0.1~10 : 1~20 : 0~5 : 0~3일 수 있고, 또 다른 예로 12 : 0.5~2 : 0.5~2 : 5~15 : 0~1 : 0~0.5일 수 있으며, 바람직하게는 12 : 0.8~2 : 0.8~2 : 6~10 : 0~0.9 : 0~0.5, 또는 12 : 0.8~2 : 0.8~2 : 6~10 : 0.01~0.9 : 0.01~0.5일 수 있고, 이 범위 내에서 생성물의 전환율, 선택율 및 수율이 뛰어난 효과가 있다.
- [40]
- [41] 상기 금속 복합산화물 촉매의 강도는 일례로 3.0 이상 kgf/cm^2 , 3.0 내지 6.0 kgf/cm^2 , 또는 3.0 내지 5.0 kgf/cm^2 이고, 이 범위 내에서 장시간 운전 안전성 및 부타디엔 선택도가 우수한 효과가 있다.
- [42]
- [43] 상기 비스무스 몰리브데이트계 복합산화물 촉매는 일례로 하기의 단계에 의하여 제조될 수 있다:
- [44] 1) 비스무스 전구체; 철 전구체; 코발트 전구체; 및 니켈, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘 중 1종 이상의 금속 전구체;를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계; 2) 몰리브덴 전구체가 용해되어 있는 제2 용액에 상기 제1 용액을 첨가하여 혼합하고 반응시키는 단계; 및 3) 상기 반응 후 건조하고 성형 및 소성시키는 단계.
- [45]
- [46] 상기 단계 1)에서 사용된 각 금속 전구체는 특별히 한정되지 않고 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있다.

- [47] 구체적인 예로, 상기 니켈, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘의 전구체는 특별히 한정되는 것은 아니나, 상기 각 금속의 암모늄염화물(ammonium), 탄산염화물(carbonate), 질산염화물(nitrate), 아세트산염화물(acetate), 산화물(oxide) 등일 수 있으며, 또 다른 예로 상기 비스무스 전구체는 비스무스 나이트레이트일 수 있고, 상기 폴리브덴의 전구체는 암모늄 폴리브테이트일 수 있다.
- [48]
- [49] 상기 단계 1)은 비스무스 폴리브테이트계 복합산화물을 구성하는 금속 성분들을 혼합하기 위하여, 각 금속 전구체 물질을 용매에 넣고 혼합하여 제1 용액을 제조하는 단계이다. 상기 용매는 증류수일 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다. 이때, 비스무스 전구체의 용해도를 높이기 위하여, 상기 용매에 강산을 추가로 첨가하거나 또는 비스무스 전구체를 강산이 포함된 용매에 분리하여 용해시킨 후 상기 다른 금속 전구체가 혼합된 용액에 첨가하여 제1 용액을 제조할 수 있다. 상기 강산은 질산일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [50]
- [51] 상기 단계 2)는 제1 용액에 폴리브덴 전구체를 혼합하기 위하여, 폴리브덴 전구체를 용매에 용해시켜 제2 용액을 제조한 후, 상기 제1 용액을 첨가하여 혼합하고 반응시키는 단계이다. 이때, 상기 반응은 교반하면서 수행하는 것일 수 있으며, 상기 교반은 25 내지 80°C의 온도범위에서 100 내지 800 rpm의 교반속도로 수행하는 것일 수 있다.
- [52]
- [53] 상기 단계 3)은 상기 반응 후 생성된 반응물을 건조하고 성형 및 소성하여 비스무스 폴리브테이트계 복합산화물을 수득하는 단계이다. 상기 소성은 일례로 400 내지 600°C의 온도에서 1 내지 24 시간 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 450 내지 500°C의 온도에서 2 내지 10 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [54]
- [55] 상기 산화 탈수소화 반응에 사용되는 반응기는 통상적으로 이 기술분야에서 사용될 수 있는 반응기인 경우 특별히 제한되지 않고, 일례로 관형 반응기, 조형 반응기, 유동상 반응기 또는 고정상 반응기일 수 있다.
- [56] 상기 고정상 반응기는 일례로 다관식 반응기 또는 플레이트식 반응기일 수 있다.
- [57] 상기 반응기는 일례로 전기로 안에 설치되어 촉매층의 반응온도가 일정하게 유지되고, 반응물이 촉매층을 연속적으로 통과하면서 산화 탈수소화 반응이 진행되는 반응기일 수 있다.
- [58]
- [59] 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.

[60]

[61] [실시예]

[62] 제조예: 비스무스 몰리브데이트계 복합산화물 촉매의 제조

[63] 비스무스 나이트레이트 5수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$), 철 나이트레이트 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$), 코발트 나이트레이트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), 칼륨 나이트레이트(KNO_3), 및 세슘 나이트레이트(CsNO_3)를 증류수에 용해시켜 제1 용액을 제조하였다. 이때 비스무스 나이트레이트 5수화물은 질산 수용액으로 따로 용해시킨 다음 첨가하였다.

[64] 또한, 암모늄 몰리브데이트 4수화물($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)을 증류수에 용해시켜 제2 용액을 제조하였다.

[65] 상기 제2 용액에 상기 제1 용액을 첨가한 다음 40 °C에서 1 시간 동안 교반하여 침전물을 생성시켰고, 이 침전물을 24 시간 동안 120 °C의 오븐에서 건조한 다음, 450 °C에서 5시간 동안 소성하여 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.8-2}\text{Fe}_{0.8-2}\text{Co}_{6-10}\text{Cs}_{0.01-0.9}\text{K}_{0.01-0.5}\text{O}_y$ (여기에서 y는 산소 이외의 구성 원소의 원자수를 만족하는 산소 원자의 몰이다)의 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매를 제조하였다.

[66]

[67] 실시예 1 및 비교예 1 내지 6

[68] 반응물로는 1-부텐과 산소를 사용하였으며, 부가적으로 질소와 스팀이 함께 유입되도록 하였다. 반응기로는 금속 관형 반응기를 사용하였고, 앞서 제조된 금속 복합산화물 촉매를, 반응물이 접촉하는 촉매층의 부피가 50 cc로 고정되도록 충전하였고, 스팀은 기화기(vaporizer)로 물의 형태로 주입되어 340°C에서 스팀으로 기화되어 다른 반응물인 1-부텐 및 산소와 함께 혼합되어 반응기에 유입되도록 반응 장치를 설계하였다. 부텐의 양은 액체용 질량유속조절기를 사용하여 제어하였으며, 산소 및 질소는 기체용 질량유속조절기를 사용하여 제어하였고, 스팀의 양은 액체 펌프를 이용하여 주입속도를 조절하였다. 또한, 반응물의 비율 및 GHSV(gas hourly space velocity)는 1-부텐을 기준으로 설정하였다.

[69] 하기 표 1에 기재된 GHSV, OBR(산소 대 부텐($\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_8$)의 몰비)과 부텐:질소의 몰비 1:12 조건하에서, 반응온도를 320°C로 유지하면서 하기 표 1에 기재된 운전시간 동안 반응시켰고, 반응 후 생성물은 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

[70]

[71] [시험예]

[72] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 6에서 사용된 금속 복합산화물 촉매 및 이의 반응 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

- [73] *축매강도(kgf): 인장강도 측정장치로 수평방향으로 강도를 측정하였다.
- [74] *축매 내 산소 감소율(%): EDX(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 측정하였다.
- [75] *축매강도 감소율(%): 하기 수학적 식 1을 이용하여 계산하였다.
- [76] [수학적 식 1]
- [77] $\text{축매강도 감소율}(\%) = ((\text{반응 전 축매강도} - \text{반응 후 축매강도}) / \text{반응 전 축매강도}) \times 100$
- [78] *선택도: 가스 크로마토그래피로 분석한 데이터를 가지고, 하기 수학적 식 2를 이용하여 계산하였다.
- [79] [수학적 식 2]
- [80] $\text{선택도}(\%) = (\text{생성된 1,3-부타디엔 몰수} / \text{반응한 1-부텐 몰수}) \times 100$
- [81]
- [82] [표1]

	OBR	GHSV(h-1 BE)	운전시간	축매내산소함량변화율	축매강도 감소율	강도	
						반응 전	반응 후
실시예 1	1.8	38	40hr	<0.1%	<0.1%	3.18	3.22
비교예 1	1.5	38	40hr	19% 감소	32.7%	3.18	2.14
비교예 2	1.0	75	39days	19% 감소	11.3%	3.28	2.91
비교예 3	1.0	75	37days	11% 감소	18.6%	3.18	2.59

- [83]
- [84] [표2]

	OBR	GHSV(h-1 BE)	운전시간	전환율(%)	선택도(%)	수율(%)
실시예 1	1.8	38	40hr	98.15	90.45	88.78
비교예 4	2.3	38	40hr	98.53	86.09	84.82

- [85]
- [86] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 부타디엔 제조방법(실시예 1)은

촉매 내 산소함량과 촉매강도의 감소가 거의 관찰되지 않았고, 반대로, 종래기술이나, 비교예 1 내지 3과 같이 OBR이 1.8 미만인 경우 반응 중 촉매 격자 내의 산소가 빠져 나와 촉매의 강도가 저하됨을 확인할 수 있었다.

- [87] 또한, 비교예 4과 같이 OBR이 2.2를 초과하는 경우 부타디엔 선택도가 크게 감소함을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 부텐과 산소를 금속 복합산화물 촉매가 내장된 반응기에 투입하고 산화 탈수소화 반응시켜 부타디엔을 제조하는 방법에 있어서, 상기 부텐과 산소의 몰비가 1.8 내지 2.2인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 부텐은 1-부텐인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 산화 탈수소화 반응은 기체공간속도(GHSV)가 30 내지 80 h⁻¹BE인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 금속 복합산화물 촉매는 하기 화학식 1
[화학식 1]
MoaBibFecCodEeOy
(상기 식에서, E는 니켈, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이며; 상기 a, b, c, d, e는 a가 12인 경우, b, c, d, e는 각각 0.1 내지 10, 0.1 내지 10, 1 내지 20, 0 내지 5이고; 상기 y는 다른 성분에 의해 원자가를 맞추기 위해 정해지는 값이다.)로 표시되는 금속 복합산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 반응은 스팀, 이산화탄소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 반응은 부텐, 산소, 스팀 및 질소의 몰비가 1:1.8~2.2:1~12:10~30인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 반응기는 관형 반응기, 조형 반응기, 유동상 반응기 또는 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 부타디엔 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/012694**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C07C 5/333(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i, C07C 11/167(2006.01)i, B01J 23/00(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 5/333; B01J 27/192; B01J 23/28; C07C 11/167; B01J 37/03; C07C 5/48; B01J 37/28; C07C 7/20; B01J 23/00

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: butene, butadiene, manufacturing method, oxygen, composite metal catalyst, dehydrogenation**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011-0004041 A1 (CHUNG, Young Min et al.) 06 January 2011 See the entire document.	1-7
A	US 2012-0130137 A1 (ORITA, Souichi et al.) 24 May 2012 See the entire document.	1-7
A	US 2013-0281748 A1 (CHA, Kyong - Yong et al.) 24 October 2013 See the entire document.	1-7
A	KR 10-2011-0106181 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 28 September 2011 See the entire document.	1-7
A	KR 10-2014-0131870 A (LG CHEM, LTD.) 14 November 2014 See the entire document.	1-7
A	KR 10-2011-0130130 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 05 December 2011 See the entire document.	1-7

 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	"I" 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 FEBRUARY 2016 (16.02.2016)

Date of mailing of the international search report

02 MARCH 2016 (02.03.2016)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/012694

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
US 2011-0004041 A1	06/01/2011	CN 101980992 A	23/02/2011		
		CN 101980992 B	18/06/2014		
		EP 2256101 A2	01/12/2010		
		EP 2256101 A4	08/02/2012		
		EP 2256101 B1	26/08/2015		
		ES 2553556 T3	10/12/2015		
		JP 05404765 B2	05/02/2014		
		JP 2011-521892 A	28/07/2011		
		KR 10-1508776 B1	10/04/2015		
		KR 10-2009-0103424 A	01/10/2009		
		US 8222472 B2	17/07/2012		
		WO 2009-119975 A2	01/10/2009		
		WO 2009-119975 A3	19/11/2009		
		US 2012-0130137 A1	24/05/2012	CA 2763317 A1	02/12/2010
				JP 05648319 B2	07/01/2015
				JP 2011-006395 A	13/01/2011
KR 10-2012-0026049 A	16/03/2012				
TW 201100372 A	01/01/2011				
TW 1464142 B	11/12/2014				
WO 2010-137595 A1	02/12/2010				
US 2013-0281748 A1	24/10/2013	CN 103298771 A	11/09/2013		
		CN 103298771 B	25/03/2015		
		EP 2727899 A1	07/05/2014		
		EP 2727899 A4	25/02/2015		
		EP 2727899 B1	14/10/2015		
		JP 05796262 B2	21/10/2015		
		JP 2014-520067 A	21/08/2014		
		KR 10-1303403 B1	05/09/2013		
		KR 10-2013 0003125 A	09/01/2013		
		US 9199895 B2	01/12/2015		
		WO 2013-002459 A1	03/01/2013		
KR 10-2011-0106181 A	28/09/2011	NONE			
KR 10-2014-0131870 A	14/11/2014	CN 104284721 A	14/01/2015		
		EP 2837422 A1	18/02/2015		
		JP 2015-525125 A	03/09/2015		
		US 2015-0375212 A1	31/12/2015		
		WO 2014-182026 A1	13/11/2014		
KR 10-2011-0130130 A	05/12/2011	NONE			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C07C 5/333(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i, C07C 11/167(2006.01)i, B01J 23/00(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07C 5/333; B01J 27/192; B01J 23/28; C07C 11/167; B01J 37/03; C07C 5/48; B01J 37/28; C07C 7/20; B01J 23/00

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: 부텐, 부타디엔, 제조방법, 산소, 금속 복합 촉매, 탈수소화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2011-0004041 A1 (CHUNG YOUNG MIN 등) 2011.01.06 전체 문헌 참조.	1-7
A	US 2012-0130137 A1 (ORITA SOUICHI 등) 2012.05.24 전체 문헌 참조.	1-7
A	US 2013-0281748 A1 (KYONG-YONG CHA 등) 2013.10.24 전체 문헌 참조.	1-7
A	KR 10-2011-0106181 A (금호석유화학 주식회사) 2011.09.28 전체 문헌 참조.	1-7
A	KR 10-2014-0131870 A (주식회사 엘지화학) 2014.11.14 전체 문헌 참조.	1-7
A	KR 10-2011-0130130 A (금호석유화학 주식회사) 2011.12.05 전체 문헌 참조.	1-7

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2016년 02월 16일 (16.02.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 03월 02일 (02.03.2016)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 이선화 전화번호 +82-42-481-5603
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
US 2011-0004041 A1	2011/01/06	CN 101980992 A	2011/02/23		
		CN 101980992 B	2014/06/18		
		EP 2256101 A2	2010/12/01		
		EP 2256101 A4	2012/02/08		
		EP 2256101 B1	2015/08/26		
		ES 2553556 T3	2015/12/10		
		JP 05404765 B2	2014/02/05		
		JP 2011-521892 A	2011/07/28		
		KR 10-1508776 B1	2015/04/10		
		KR 10-2009-0103424 A	2009/10/01		
		US 8222472 B2	2012/07/17		
		WO 2009-119975 A2	2009/10/01		
		WO 2009-119975 A3	2009/11/19		
		US 2012-0130137 A1	2012/05/24	CA 2763317 A1	2010/12/02
				JP 05648319 B2	2015/01/07
JP 2011-006395 A	2011/01/13				
KR 10-2012-0026049 A	2012/03/16				
TW 201100372 A	2011/01/01				
TW I464142 B	2014/12/11				
WO 2010-137595 A1	2010/12/02				
US 2013-0281748 A1	2013/10/24	CN 103298771 A	2013/09/11		
		CN 103298771 B	2015/03/25		
		EP 2727899 A1	2014/05/07		
		EP 2727899 A4	2015/02/25		
		EP 2727899 B1	2015/10/14		
		JP 05796262 B2	2015/10/21		
		JP 2014-520067 A	2014/08/21		
		KR 10-1303403 B1	2013/09/05		
		KR 10-2013 0003125 A	2013/01/09		
		US 9199895 B2	2015/12/01		
		WO 2013-002459 A1	2013/01/03		
KR 10-2011-0106181 A	2011/09/28	없음			
KR 10-2014-0131870 A	2014/11/14	CN 104284721 A	2015/01/14		
		EP 2837422 A1	2015/02/18		
		JP 2015-525125 A	2015/09/03		
		US 2015-0375212 A1	2015/12/31		
		WO 2014-182026 A1	2014/11/13		
KR 10-2011-0130130 A	2011/12/05	없음			