



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0041164  
 (43) 공개일자 2013년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 23/00* (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7002824  
 (22) 출원일자(국제) 2011년05월26일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2013년02월01일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/038168  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/005822  
 국제공개일자 2012년01월12일  
 (30) 우선권주장  
 61/362,978 2010년07월09일 미국(US)

(71) 출원인  
**스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤**  
 일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1  
 (72) 발명자  
**오이시 요시히코**  
 일본 오사카후 도요나카시 소네히가시노쵸  
 2-11-7-302  
**세옵사이 아누소른**  
 미국 90024 캘리포니아주 로스앤젤레스 웨스트우드  
 블러바드 914 스위트 334 레보라토리 카탈리스트  
 시스템스 엘엘씨 씨/오  
**셴칸 셸림**  
 미국 90024 캘리포니아주 로스앤젤레스 웨스트우드  
 블러바드 914 스위트 334 레보라토리 카탈리스트  
 시스템스 엘엘씨 씨/오  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 산화물의 제조 방법**

**(57) 요약**

(a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 촉매의 존재하에 올레핀을 산소와 반응시키는 것을 포함하는, 올레핀 산화물의 제조 방법.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 촉매의 존재하에 올레핀을 산소와 반응시키는 것을 포함하는, 올레핀 산화물의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 촉매가 (d) 할로겐 성분을 포함하는 방법.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 촉매가 (e) 복합 산화물 (composite oxide) 을 포함하는 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 다공성 지지체에 지지시키는 방법.

**청구항 5**

제 2 항에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분 및 (d) 할로겐 성분을 다공성 지지체에 지지시키는 방법.

**청구항 6**

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 다공성 지지체가  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  또는  $ZrO_2$  를 포함하는 방법.

**청구항 7**

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 다공성 지지체가  $SiO_2$  를 포함하는 방법.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분의 총량이 촉매의 양을 기준으로 0.01 내지 80 중량% 인 방법.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 촉매 중 루테튬/망간 금속 몰비가 1/99 내지 99/1 인 방법.

**청구항 10**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 촉매 중 루테튬/(c) 성분 몰비가 1/99 내지 99/1 인 방법.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (a) 구리 산화물이  $CuO$  인 방법.

**청구항 12**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (b) 망간 산화물이  $Mn_2O_3$  인 방법.

**청구항 13**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분이 알칼리 금속-함유 화합물 또는 알칼리 토금속-함유 화합물인 방법.

**청구항 14**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분이 나트륨-함유 화합물 또는

칼륨-함유 화합물인 방법.

**청구항 15**

제 4 항에 있어서, 루테튬 이온, 망간 이온 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 촉매를 수득하는 방법.

**청구항 16**

제 5 항에 있어서, 루테튬 이온, 망간 이온, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 및 할로겐 이온을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 촉매를 수득하는 방법.

**청구항 17**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 올레핀이 프로필렌이고, 올레핀 산화물이 프로필렌 산화물인 방법.

**청구항 18**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 100 내지 350 °C 의 온도에서 올레핀을 산소와 반응시키는 것을 포함하는 방법.

**청구항 19**

(a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 올레핀 산화물의 제조를 위한 촉매.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, (d) 할로겐 성분을 포함하는 촉매.

**청구항 21**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, (e) 복합 산화물을 포함하는 촉매.

**청구항 22**

제 19 항에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 다공성 지지체에 지지시키는 촉매.

**청구항 23**

제 20 항에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분 및 (d) 할로겐 성분을 다공성 지지체에 지지시키는 촉매.

**청구항 24**

제 22 항에 있어서, 루테튬 이온, 망간 이온 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 수득한 촉매.

**청구항 25**

제 23 항에 있어서, 루테튬 이온, 망간 이온, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 및 할로겐 이온을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 수득한 촉매.

**청구항 26**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분이 알칼리 금속-함유 화합물 또는 알칼리 토금속-함유 화합물인 촉매.

**청구항 27**

제 22 항 또는 제 23 항에 있어서, 다공성 지지체가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 ZrO<sub>2</sub> 를 포함하는 촉매.

**청구항 28**

제 22 항 또는 제 23 항에 있어서, 다공성 지지체가 SiO<sub>2</sub> 를 포함하는 촉매.

**청구항 29**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서, 올레핀 산화물이 프로필렌 산화물인 촉매.

**청구항 30**

올레핀 산화물의 제조를 위한 촉매의 용도로서, 상기 촉매가 (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 용도.

**청구항 31**

제 30 항에 있어서, 올레핀 산화물이 프로필렌 산화물인 촉매의 용도.

**명세서**

**기술분야**

- [0001] 관련 출원의 교차-참조
- [0002] 상기 출원은 2010 년 7 월 9 일자에 출원한 미국 가출원 번호 61/362,978 의 유익함 및 우선권을 주장하며, 이는 본원에 그 전문이 참조로 포함되어 있다.
- [0003] 기술분야
- [0004] 본 발명은 올레핀 산화물의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0005] 프로필렌 산화물과 같은 올레핀 산화물은 폴리우레탄 폼 (foam), 중합체, 알킬렌 글리콜, 화장품, 식품 에멀전 화제, 및 훈증제 및 살충제와 같은 온갖 종류의 중요한 소비재의 제조에 사용되는 중요하고 다재다능한 중간체이다.
- [0006] 올레핀 에폭시화에 대한 사전 연구는 Ag-기재 촉매 (Appl. Catal. A. Gen. 2001, 221, 73.) 뿐만 아니라 실리카 지지된 Cu (J. Catal. 2005, 236, 401), 각종 금속 산화물 (Appl. Catal. A.Gen. 2007, 316, 142), 공-반응물로서 H<sub>2</sub> 를 갖는 Au-기재 촉매 (Ind. & Eng. Chem. Res. 1995, 34, 2298, J. Catal. 1998, 178, 556; Appl. Catal. A.Gen. 2000, 190, 43; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 1546), 급속하게 불활성화되는 티타니아 기재 촉매 (Catal. Commun. 2001, 1356; Catal. Commun. 2003, 4, 385), 금속 니트레이트의 용융 염 (Appl. Catal. A. Gen. 2000, 196, 217) 의 사용, 반응물로서 O<sub>3</sub> (Appl. Catal. A. Gen. 2000, 196, 217) 및 아산화질소 (Ind. & Eng. Chem. Res. 1995, 34, 2298) 의 사용을 포함하였다. 이들 발전은 과학적으로 흥미롭지만, 낮은 PO 선택성 및/또는 낮은 프로필렌 전환율, 짧은 촉매 수명, 보다 높은 압력의 사용 또는 고가의 공-반응물의 사용과 같은 심각한 단점을 갖는다 (Appl. Catal. A.Gen. 2007, 316, 142).

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0007] 발명의 개요
- [0008] 본 발명은 하기를 제공한다:
- [0009] [1] (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 촉매의 존재하에 올레핀을 산소와 반응시키는 것을 포함하는, 올레핀 산화물의 제조 방법.
- [0010] [2] [1] 에 있어서, 촉매가 (d) 할로젠 성분을 포함하는 방법.
- [0011] [3] [1] 또는 [2] 에 있어서, 촉매가 (e) 복합 산화물 (composite oxide) 을 포함하는 방법.

- [0012] [4] [1] 에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 다공성 지지체에 지지시키는 방법.
- [0013] [5] [2] 에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분 및 (d) 할로젠 성분을 다공성 지지체에 지지시키는 방법.
- [0014] [6] [4] 또는 [5] 에 있어서, 다공성 지지체가  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  또는  $ZrO_2$  를 포함하는 방법.
- [0015] [7] [4] 또는 [5] 에 있어서, 다공성 지지체가  $SiO_2$  를 포함하는 방법.
- [0016] [8] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분의 총량이 촉매의 양을 기준으로 0.01 내지 80 중량% 인 방법.
- [0017] [9] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 있어서, 촉매 중 루테튬/망간 금속 몰비가 1/99 내지 99/1 인 방법.
- [0018] [10] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 있어서, 촉매 중 루테튬/(c) 성분 몰비가 1/99 내지 99/1 인 방법.
- [0019] [11] [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물이  $RuO_2$  인 방법.
- [0020] [12] [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 있어서, (b) 망간 산화물이  $Mn_2O_3$  인 방법.
- [0021] [13] [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 있어서, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분이 알칼리 금속-함유 화합물 또는 알칼리 토금속-함유 화합물인 방법.
- [0022] [14] [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 있어서, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분이 나트륨-함유 화합물인 방법.
- [0023] [15] [4] 에 있어서, 루테튬 이온, 망간 이온 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 촉매를 수득하는 방법.
- [0024] [16] [5] 에 있어서, 루테튬 이온, 망간 이온, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온 및 할로젠 이온을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 촉매를 수득하는 방법.
- [0025] [17] [1] 내지 [16] 중 어느 하나에 있어서, 올레핀이 프로필렌이고, 올레핀 산화물이 프로필렌 산화물인 방법.
- [0026] [18] [1] 내지 [17] 중 어느 하나에 있어서, 100 내지 350 °C 의 온도에서 올레핀을 산소와 반응시키는 것을 포함하는 방법.
- [0027] [19] (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 올레핀 산화물의 제조를 위한 촉매.
- [0028] [20] [19] 에 있어서, (d) 할로젠 성분을 포함하는 촉매.
- [0029] [21] [19] 또는 [20] 에 있어서, (e) 복합 산화물을 포함하는 촉매.
- [0030] [22] [19] 에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 다공성 지지체에 지지시키는 촉매.
- [0031] [23] [20] 에 있어서, (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분 및 (d) 할로젠 성분을 다공성 지지체에 지지시키는 촉매.
- [0032] [24] [22] 에 있어서, 루테튬 이온, 망간 이온 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 수득한 촉매.
- [0033] [25] [23] 에 있어서, 루테튬 이온, 망간 이온, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 성분 및 할로젠 이온을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 수득한 촉매.
- [0034] [26] [19] 내지 [25] 중 어느 하나에 있어서, (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분이 알칼리 금속-함유 화합물 또는 알칼리 토금속-함유 화합물인 촉매.
- [0035] [27] [22] 내지 [26] 중 어느 하나에 있어서, 다공성 지지체가  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  또는  $ZrO_2$  를 포함하는 촉매.

- [0036] [28] [22] 내지 [27] 중 어느 하나에 있어서, 다공성 지지체가 SiO<sub>2</sub> 를 포함하는 촉매.
- [0037] [29] [19] 내지 [28] 중 어느 하나에 있어서, 올레핀 산화물이 프로필렌 산화물인 촉매.
- [0038] [30] 올레핀 산화물의 제조를 위한 촉매의 용도로서, 상기 촉매가 (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 용도.
- [0039] [31] [30] 에 있어서, 올레핀 산화물이 프로필렌 산화물인 촉매의 용도.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0040] 구현예 설명
- [0041] 본 발명의 방법은 (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물, (b) 망간 산화물 및 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함하는 촉매의 존재하에 올레핀을 산소와 반응시키는 것을 포함한다.
- [0042] 성분 (a), (b) 및 (c) 를 다공성 지지체 또는 비-다공성 지지체에 지지시킬 수 있다. 비-다공성 지지체의 예는 CAB-O-SIL (등록 상표) 과 같은 SiO<sub>2</sub> 를 포함하는 비-다공성 지지체를 포함한다.
- [0043] 촉매에서, 성분 (a), (b) 및 (c) 를 바람직하게는 다공성 지지체에 지지시킨다. 상기 촉매는 올레핀 산화물의 제조에서 중요하며, 이는 본 발명의 하나의 양태이다.
- [0044] 다공성 지지체는 성분 (a), (b) 및 (c) 를 지지시킬 수 있는 공극을 갖는다. 다공성 지지체는 바람직하게는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 ZrO<sub>2</sub>, 더 바람직하게는 SiO<sub>2</sub> 를 포함한다. SiO<sub>2</sub> 를 포함하는 다공성 지지체의 예는 메조포러스 (mesoporous) 실리카를 포함한다. 상기와 같은 다공성 지지체는 또한 제올라이트를 포함할 수 있다.
- [0045] 촉매가 지지체로서 SiO<sub>2</sub> 를 포함하는 경우, 올레핀 산화물을 양호한 수율 및 양호한 선택성으로 제조할 수 있다.
- [0046] 촉매는 1 종 이상의 (a) 루테튬 금속 또는 루테튬 산화물을 포함할 수 있다. 루테튬 산화물은 통상적으로 루테튬 및 산소로 구성된다. 루테튬 산화물의 예는 RuO<sub>2</sub> 및 RuO<sub>4</sub> 를 포함한다. (a) 성분은 바람직하게는 RuO<sub>2</sub> 이다.
- [0047] 촉매는 1 종 이상의 (b) 망간 산화물을 포함할 수 있다. (b) 망간 산화물은 통상적으로 망간 및 산소로 구성된다. (b) 망간 산화물의 예는 MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 를 포함한다. 망간 산화물은 바람직하게는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 이다.
- [0048] 촉매는 1 종 이상의 (c) 알칼리 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분을 포함할 수 있다.
- [0049] (c) 성분은 알칼리 금속-함유 화합물, 알칼리 토금속-함유 화합물, 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 이온일 수 있다.
- [0050] 알칼리 금속-함유 화합물의 예는 Na, K, Rb 및 Cs 와 같은 알칼리 금속을 포함하는 화합물을 포함한다. 알칼리 토금속-함유 화합물의 예는 Ca, Mg, Sr 및 Ba 와 같은 알칼리 토금속을 포함하는 화합물을 포함한다. 알칼리 금속 이온의 예는 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> 및 Cs<sup>+</sup> 를 포함한다. 알칼리 토금속 이온의 예는 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> 및 Ba<sup>2+</sup> 를 포함한다.
- [0051] 알칼리 금속 성분은 알칼리 금속 산화물일 수 있다. 알칼리 금속 산화물의 예는 Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, KO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CsO<sub>2</sub>, CsO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, Cs<sub>4</sub>O 및 Cs<sub>7</sub>O 를 포함한다. 알칼리 토금속 성분은 알칼리 토금속 산화물일 수 있다. 알칼리 토금속 산화물의 예는 CaO, CaO<sub>2</sub>, MgO, MgO<sub>2</sub>, SrO, SrO<sub>2</sub>, BaO 및 BaO<sub>2</sub> 를 포함한다.
- [0052] 알칼리 금속-함유 화합물은 바람직하게는 알칼리 금속 염이다. 알칼리 토금속-함유 화합물은 바람직하게는 알칼리 토금속 염이다. 알칼리 금속 염은 음이온인 상기 언급된 바와 같은 알칼리 금속 이온을 포함한다. 알칼리 토금속 염은 음이온인 상기 언급된 바와 같은 알칼리 토금속 이온을 포함한다. 상기 염에서의 음이온의 예는 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 를 포함한다. 상기 염은 바람직하게는

할로젠과의 알칼리 금속 염, 예컨대 알칼리 금속 할라이드, 또는 할로젠과의 알칼리 토금속-함유 염, 예컨대 알칼리 토금속 할라이드, 더 바람직하게는 할로젠과의 알칼리 금속 염, 더더욱 바람직하게는 알칼리 금속 클로라이드이다.

- [0053] (c) 성분은 바람직하게는 알칼리 금속-함유 화합물 또는 알칼리 토금속-함유 화합물, 더 바람직하게는 나트륨-함유 화합물이다.
- [0054] 촉매는 바람직하게는  $RuO_2$ ,  $Mn_2O_3$  및  $Mn_3O_4$  중 어느 하나, 및 알칼리 금속-함유 염, 더더욱 바람직하게는  $RuO_2$ ,  $Mn_2O_3$  및  $Mn_3O_4$  중 어느 하나, 및 나트륨-함유 염을 포함하며, 이는 올레핀 산화물의 수율 및 선택성이 올레핀 산화물의 제조에 상기와 같은 조합을 채택함으로써 개선될 수 있기 때문이다. 특히, 촉매가 (c) 성분으로서  $NaCl$  을 포함하는 경우, 탁월한 올레핀 산화물 선택성을 나타낼 수 있다.
- [0055] 촉매 중 루테늄/망간 금속 몰비는 바람직하게는 1/99 내지 99/1 이다. 금속 몰비가 상기와 같은 범위 내인 경우, 올레핀 산화물의 수율 및 선택성이 추가로 개선될 수 있다. 몰비의 하한은 더 바람직하게는 2/98, 더더욱 바람직하게는 3/97, 더 나아가 바람직하게는 10/90, 특히 바람직하게는 20/80 이다. 몰비의 상한은 더 바람직하게는 98/2, 더더욱 바람직하게는 97/3, 더 나아가 바람직하게는 90/10, 특히 바람직하게는 80/20 이다.
- [0056] 촉매 중 루테늄/(c) 성분 금속 몰비는 바람직하게는 1/99 내지 99/1 이다. 몰비가 상기와 같은 범위 내인 경우, 올레핀 산화물의 수율 및 선택성이 추가로 개선될 수 있다. 몰비의 하한은 더 바람직하게는 2/98, 더더욱 바람직하게는 3/97 이다. 몰비의 상한은 더 바람직하게는 98/2, 더더욱 바람직하게는 97/3 이다. "(c) 성분" 의 몰비는 (c) 성분에 존재하는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 및 (c) 성분에 존재하는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 나타낸다.
- [0057] 성분 (a), (b) 및 (c) 를 촉매 중 다공성 지지체에 지지시키는 경우, 성분 (a), (b) 및 (c) 의 총 함량은 촉매의 양을 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 80 중량% 이다. 총 함량이 상기와 같은 범위 내인 경우, 올레핀 산화물의 수율 및 선택성이 추가로 개선될 수 있다. 총 함량의 하한은 촉매의 양을 기준으로 더 바람직하게는 0.05 중량%, 더더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이다. 총 함량의 상한은 촉매의 양을 기준으로 더 바람직하게는 50 중량%, 더더욱 바람직하게는 30 중량% 이다.
- [0058] 촉매는 성분 (a), (b) 및 (c) 이외에도 (d) 할로젠 성분을 포함할 수 있다. 성분 (d) 는 일반적으로 할로젠-함유 화합물이다. 할로젠의 예는 염소, 불소, 요오드 및 브롬을 포함한다.
- [0059] 상기와 같은 할로젠-함유 화합물의 예는  $RuCl_3$  과 같은 루테늄 할라이드,  $MnCl_2$  및  $MnCl_3$  과 같은 망간 할라이드,  $Ru_2OC1_4$ ,  $Ru_2OC1_5$  및  $Ru_2OC1_6$  과 같은 루테늄 옥시할라이드, 및  $MnOC1_3$ ,  $MnO_2Cl_2$ ,  $MnO_3Cl$  및  $Mn_8O_{10}Cl_3$ , 바람직하게는  $Mn_8O_{10}Cl_3$  과 같은 망간 옥시할라이드를 포함한다.
- [0060] 성분 (d) 를 성분 (a), (b) 및 (c) 중 어느 하나 또는 다공성 지지체에 지지시킬 수 있다.
- [0061] 촉매는 루테늄, 망간 및 산소로 구성되는 것들, 나트륨, 망간 및 산소로 구성되는 것들, 예컨대  $NaMnO_2$ , 및 나트륨, 루테늄 및 산소로 구성되는 것들, 예컨대  $NaRuO_4$  및  $Na_4RuO_4$  를 포함해 (e) 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [0062] 촉매가 성분 (d) 또는 (e) 를 포함하는 경우, 상기 성분을 상기 언급된 바와 같은 다공성 지지체에 지지시킬 수 있다.
- [0063] 촉매의 제조는 특정 방법에 제한되지 않으며, 이의 예는 종래의 방법을 포함한다.
- [0064] 성분 (a), (b) 및 (c) 를 촉매 중 다공성 지지체에 지지시키는 경우, 루테늄 이온, 망간 이온 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하는 용액으로 다공성 지지체를 함침시켜 조성물을 제조한 후, 상기 조성물을 하소시켜 촉매를 수득할 수 있다. 지지체는 분말 형태일 수 있거나, 또는 필요에 따라 목적하는 구조로 형성될 수 있다. 촉매가 할로젠과의 알칼리 금속 염 또는 할로젠과의 알칼리 토금속 염인 성분 (c) 및/또는 다공성 지지체에 지지시킨 성분 (d) 를 포함하는 경우, 용액이 망간 이온, 루테늄 이온, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속-함유 이온 및 할로젠 이온을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 언급된 바와 동일한 절차로 촉매를 수득할 수 있다.
- [0065] 루테늄 이온, 망간 이온 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 포함하는 용액을, 루테늄 금속 염 또는 루

테튬 산화물, 망간 금속 염 또는 망간 산화물 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염, 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물을 용매 중에 용해시켜 제조할 수 있다. 바람직하게는, 루테튬 금속 염, 망간 금속 염 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염을 용매 중에 용해시켜 용액을 제조한다. 루테튬 금속 염의 예는, 예를 들어 할라이드, 예컨대 루테튬 브로마이드, 루테튬 클로라이드, 루테튬 요오다이드, 옥시할라이드, 예컨대  $Ru_2OCl_4$ ,  $Ru_2OCl_5$  및  $Ru_2OCl_6$ , 할로게노 착물, 예컨대  $[RuCl_2(H_2O)_4]Cl$ , 아민 착물, 예컨대  $[Ru(NH_3)_5H_2O]Cl_2$ ,  $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ,  $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$  및  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ , 카르보닐 착물, 예컨대  $Ru(CO)_5$  및  $Ru_3(CO)_{12}$ , 카르복실레이트 착물, 예컨대  $[Ru_3O(OCOCH_3)_6(H_2O)_3]$  루테튬 니트로실클로라이드 및  $[Ru_2(OCOR)_4Cl]$  ( $R=1$  내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기), 니트로실 착물, 예컨대  $[Ru(NH_3)_5(NO)]Cl_3$ ,  $[Ru(OH)(NH_3)_4(NO)](NO_3)_2$  및  $[Ru(NO)](NO_3)_3$ , 아민 착물, 아세틸아세토네이트 착물 및 암모늄 염, 예컨대  $(NH_4)_2RuCl_6$  을 포함한다. 망간 금속 염의 예는 망간 카르보네이트, 망간 니트레이트, 망간 술페이트, 망간 브로마이드, 망간 클로라이드, 망간 요오다이드, 망간 퍼클로레이트, 망간 아세테이트 및 망간 아세틸아세토네이트를 포함한다. 용액을 위한 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염은 (c) 성분과 동일하거나 또는 그로부터 상이할 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염의 예는 알칼리 금속 니트레이트, 알칼리 토금속 니트레이트, 알칼리 금속 할라이드, 알칼리 토금속 할라이드, 알칼리 금속 아세테이트, 알칼리 토금속 아세테이트, 알칼리 금속 부티레이트, 알칼리 토금속 부티레이트, 알칼리 금속 벤조에이트, 알칼리 토금속 벤조에이트, 알칼리 금속 알콕시드, 알칼리 토금속 알콕시드, 알칼리 금속 카르보네이트, 알칼리 토금속 카르보네이트, 알칼리 금속 시트레이트, 알칼리 토금속 시트레이트, 알칼리 금속 포르메이트, 알칼리 토금속 포르메이트, 알칼리 금속 수소 카르보네이트, 알칼리 토금속 수소 카르보네이트, 알칼리 금속 히드록시드, 알칼리 토금속 히드록시드, 알칼리 금속 하이포클로라이드, 알칼리 토금속 하이포클로라이드, 알칼리 금속 할레이트, 알칼리 토금속 할레이트, 알칼리 금속 니트라이드, 알칼리 토금속 니트라이드, 알칼리 금속 옥살레이트, 알칼리 토금속 옥살레이트, 알칼리 금속 퍼할레이트, 알칼리 토금속 퍼할레이트, 알칼리 금속 프로피오네이트, 알칼리 토금속 프로피오네이트, 알칼리 금속 타르트레이트 및 알칼리 토금속 타르트레이트, 바람직하게는 알칼리 금속 할라이드 및 알칼리 금속 니트레이트, 더 바람직하게는  $NaNO_3$  및  $NaCl$  을 포함한다. 용매를 위한 하나 이상의 금속 염은 바람직하게는 할로젠 이온, 더 바람직하게는 클로라이드 이온을 포함한다. 상기와 같은 할로젠 이온은 알칼리 금속 할라이드 및 알칼리 토금속 할라이드와 같은 성분 (c) 또는 루테튬 할라이드, 루테튬 옥시할라이드, 망간 할라이드 및 망간 옥시할라이드와 같은 (d) 성분을 형성할 수 있다.

- [0066] 용액은 산성 또는 염기성 화합물을 포함하여 그 pH 를 조절할 수 있다.
- [0067] 용액을 위한 용매의 예는 물 및 알코올, 예컨대 메탄올 또는 에탄올을 포함한다.
- [0068] 다공성 지지체의 총량은 수득한 바와 같은 촉매를 기준으로 바람직하게는 20 내지 99.99 중량%, 더 바람직하게는 50 내지 99.95 중량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 99.9 중량% 이다.
- [0069] 함침에 의해 제조한 바와 같은 조성물을 통상적으로 건조시키고, 그 건조 방법은 제한되지 않는다.
- [0070] 함침에 의해 제조한 바와 같은 조성물을 바람직하게는 대략 40 °C 내지 대략 200 °C 의 온도에서 건조시킨 후, 상기 조성물을 하소시킨다. 건조를 바람직하게는 공기 분위기하에 또는 또한 불활성 기체 분위기하에 (예를 들어, Ar, N<sub>2</sub>, He) 표준 압력 또는 감압에서 수행한다. 건조 시간은 바람직하게는 0.5 내지 24 시간 범위이다. 건조 후에, 조성물을 필요에 따라 목적하는 구조로 형성할 수 있다.
- [0071] 조성물의 하소 방법은 제한되지 않고, 조성물의 하소를 바람직하게는 산소를 포함하는 기체 분위기하에 수행한다. 상기와 같은 기체 스트림의 예는 공기, 산소, 아산화질소 및 기타 산화 기체를 포함한다. 기체를, 질소, 헬륨, 아르곤 및 수증기와 같은 희석 기체와 절적한 비율로 혼합한 후 사용할 수 있다. 하소를 위한 최적 온도는 기체 및 조성물의 종류에 따라 가변적이지만, 너무 높은 온도는 망간 산화물 및 루테튬 산화물의 응집을 야기할 수 있다. 따라서, 하소 온도는 전형적으로 200 내지 800 °C, 바람직하게는 400 내지 600 °C 이다.
- [0072] 촉매를 분말로서 사용할 수 있지만, 이를 구형, 펠릿, 원통형, 고리, 중공 원통형 또는 스타 (star) 와 같은 목적하는 구조로 형성하는 것이 통상적이다. 촉매를 압출, 램 (ram) 압출, 정제화와 같은 공지된 절차로 형성할 수 있다. 하소를 통상적으로 목적하는 구조로 형성한 후에 수행하지만, 또한 상기를 형성하기 전에 수행할 수 있다.

- [0073] 다음으로, 하기는 상기 기재된 바와 같은 촉매의 존재하에 올레핀을 산소와 반응시키는 것을 설명한다.
- [0074] 본 발명에서, 올레핀은 선형 또는 분지형 구조를 가질 수 있고, 통상적으로 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 포함한다. 올레핀의 예는 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐 및 부타디엔, 더 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌 및 부텐, 더더욱 바람직하게는 프로필렌을 포함한다.
- [0075] 반응을 일반적으로 기상에서 수행한다. 반응에서, 올레핀 및 산소를 기체 형태로 각각 공급할 수 있다. 올레핀 및 산소 기체를 그 혼합 기체 형태로 공급할 수 있다. 올레핀 및 산소 기체를 희석 기체로 공급할 수 있다. 희석 기체의 예는 질소, 회가스, 예컨대 아르곤 및 헬륨, 이산화탄소, 수증기, 메탄, 에탄 및 프로판을 포함한다. 바람직한 희석 기체는 질소, 이산화탄소 및 그 둘 모두이다.
- [0076] 산소 공급원으로서, 순수 산소를 사용할 수 있거나, 또는 순수 산소와 반응에 불활성인 기체, 예컨대 공기를 포함하는 혼합 기체를 사용할 수 있다. 반응에 불활성인 기체의 예는 질소, 회가스, 예컨대 아르곤 및 헬륨, 이산화탄소, 수증기, 메탄, 에탄 및 프로판을 포함한다. 반응에 불활성인 바람직한 기체는 질소, 이산화탄소 및 그 둘 모두이다. 산소의 사용량은 반응 유형, 촉매, 반응 온도 등에 따라 가변적이다. 산소의 양은 올레핀 1 mol 에 대해서 전형적으로 0.01 내지 100 mol, 바람직하게는 0.03 내지 30 mol, 더 바람직하게는 0.05 내지 10 mol, 특히 바람직하게는 0.25 내지 10 mol 이다.
- [0077] 반응을 일반적으로 100 내지 350 °C, 바람직하게는 120 내지 330 °C, 더 바람직하게는 170 내지 310 °C 의 온도에서 수행한다.
- [0078] 본 반응을 감압 내지 증압 범위의 반응 압력하에 수행한다. 상기와 같은 반응 압력 조건하에 반응을 수행함으로써 올레핀 산화물의 생산성 및 선택성을 개선시킬 수 있다. 감압은 대기압보다 낮은 압력을 의미한다. 증압은 대기압보다 높은 압력을 의미한다. 반응 압력은 절대 압력으로 전형적으로 0.01 내지 3 MPa 범위, 바람직하게는 0.02 내지 2 MPa 범위이다.
- [0079] 본 발명의 반응을 배치 반응 또는 연속 반응으로서, 바람직하게는 산업적 적용을 위한 연속 반응으로서 수행할 수 있다. 본 발명의 반응을, 올레핀 및 산소를 혼합한 후, 상기 혼합물을 감압 내지 증압하에 촉매와 접촉시켜 수행할 수 있다.
- [0080] 반응기 유형은 제한되지 않는다. 반응기 유형의 예는 유동층 반응기, 고정층 반응기, 이동층 반응기 등, 바람직하게는 고정층 반응기이다. 고정층 반응기를 이용하는 경우에, 단일관 반응기 또는 다중관 반응기를 활용할 수 있다. 하나 초과인 반응기를 이용할 수 있다. 반응기의 수가 큰 경우, 예를 들어 다중 채널을 가질 수 있는, 마이크로반응기로서의 소형 반응기를 이용할 수 있다. 단일 유형 또는 열교환 유형을 또한 이용할 수 있다.
- [0081] 본 발명에서, 올레핀 산화물은 선형 또는 분지형 구조를 가질 수 있고, 통상적으로 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 포함한다. 올레핀 산화물의 예는 바람직하게는 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 부텐 산화물, 펜텐 산화물, 헥센 산화물, 헵텐 산화물, 옥텐 산화물 및 3,4-에폭시-1-부텐, 더 바람직하게는 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물 및 부텐 산화물, 더더욱 바람직하게는 프로필렌 산화물을 포함한다.
- [0082] 수득한 바와 같은 올레핀 산화물을, 증류에 의한 분리와 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 수합할 수 있다.
- [0083] 실시예
- [0084] 실시예 1 에서, 데이터 분석을 하기 방법에 따라 수행하였다:
- [0085] 반응 기체를 외부 표준물로서 에탄 (10 Nm1/분) 과 혼합한 후, 컬럼 Gaskuropack 54 (2 m) 가 구비된 TCD-GC 중에 직접 도입시켰다. 반응 기체 중 모든 생성물을 직렬 연결된 이중 메탄올 트랩 (trap) 으로 1 시간 동안 수합하고, 드라이-아이스/메탄올 배스 (bath) 로 냉각하였다. 2 개의 메탄올 용액을 함께 혼합하고, 외부 표준물로서 아니솔에 첨가한 후, 상이한 컬럼 PoraBOND U (25 m) 및 PoraBOND Q (25 m) 가 구비된 2 개의 FID-GC 로 분석하였다.
- [0086] 검출된 생성물은 프로필렌 산화물 (PO), 아세톤 (AT), CO<sub>x</sub> (CO<sub>2</sub> 및 CO), 프로파날 (PaL), 아크롤레인 (AC) 이었다.
- [0087] 생성물의 프로필렌 전환율, 생성물 선택성 및 수율 (생성물의 선택성 × 프로필렌 전환율로서 산출) 을 탄소 균형을 기준으로 산출하였다. 프로필렌 전환율 (X<sub>PR</sub>) 을 하기로부터 측정하였고:

[0088]

$$X_{PR} = \{ [PO+AC+AT+PaL+CO_2/3]_{out} / [C_3H_6]_{in} \} \times 100\%$$

[0089]

이후, PO 선택성 ( $S_{PO}$ ) 을 하기 표현식을 이용해 산출하였다:

[0090]

$$S_{PO} = \{ [PO] / [PO+AC+AT+PaL+CO_2/3] \} \times 100\%$$

[0091]

각 금속 중량을 촉매의 제조에 사용되는 금속 염의 양으로부터 측정하였다.

[0092]

실시예 1

[0093]

촉매를 공-함침 방법에 의해 제조하였다. 상기를, 0.55 g 의  $(NH_4)_2RuCl_6$  (Aldrich), 0.28 g 의  $MnCl_2$  및 0.10 g 의 NaCl (Wako) 을 포함하는 수용액 혼합물로 무정형 실리카 분말 ( $SiO_2$ , Japan Aerosil,  $380 m^2/g$ ) 소정량 (1.9 g) 을 평형 공-함침시켜 달성하였다. 수용액 혼합물을 통해 공기 중에 24 시간 동안 교반하에 지지체를 함침시켰다. 이후, 수득한 물질을 건조될 때까지 100 °C 에서 가열하고, 공기 중에 12 시간 동안 500 °C 에서 하소시켰다.

[0094]

촉매를, 고정층 반응기를 이용해 평가하였다. 이렇게 수득한 촉매 1 mL 로 스테인리스 강으로 만들어진 1/2-인치 OD 반응 튜브를 충전하고, 반응 튜브에 450 NmL/시간의 프로필렌, 900 NmL/시간의 공기, 990 NmL/시간의 질소 기체를 공급하여 증압 조건하에 (절대 압력으로 0.3 Mpa 에 대응) 200, 250 및 270 °C 의 반응 온도에서 반응을 수행하였다.

[0095]

그 결과가 표 1 에 나타나 있다.

표 1

실시예	1		
총 금속 적재량 (중량%)	12.5		
Mn/Ru/Na (금속의 중량비)	4/2/1		
반응 온도 (°C)	200	250	270
프로필렌 전환율 (%)	0.6	6.4	7.1
프로필렌 산화물 선택성 (%)	20	6	12

[0096]

[0097]

실시예 2

[0098]

실시예 1 에서 수득한 촉매 (5.0 mg) 를, 어레이 (array) 마이크로반응기, 각 반응기 채널을 따른 웰 및 반응기 채널 내의 부동태화 200 미크론 ID 모세관 샘플링 프로브가 구비된, [Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 2794] 에 언급된 바와 같은 반응기의 웰에 두었다. 1 부피% 프로필렌 ( $C_3H_6$ ), 4 부피%  $O_2$  및 95 부피% He 로 이루어진 혼합물 기체를  $20,000 h^{-1}$  의 기체 공간 속도 (gas hourly space velocity; GHSV) 로 250 °C 의 반응기 온도에서 촉매를 포함하는 웰에 공급하였다.

[0099]

기체 샘플링을, 부동태화 200 미크론 ID 모세관 샘플링 프로브를 이용해 반응기 배출 기체를 취출함으로써 달성하였다.

[0100]

샘플 기체를 위한 데이터 분석을 열 전도도 검출기 (TCD), PoraPLOT U (10M) 및 분자체 13X (10M) 가 구비된 온-라인 Micro-Gas Chromatograph (Varian, CP-4900) 로 수행하였다.

[0101]

검출된 생성물은 프로필렌 산화물 (PO), 아세톤 (AT), 아세트알데히드 (AD),  $CO_x$  ( $CO_2$  및 CO) 및 프로파날 + 아크롤레인 (PaL+AC) 이었다.

[0102]

생성물의 프로필렌 전환율, 생성물 선택성 및 수율 (생성물의 선택성 × 프로필렌 전환율로서 산출) 을 탄소 균형을 기준으로 산출하였다. 프로필렌 전환율 ( $X_{PR}$ ) 을 하기로부터 측정하고:

[0103]

$$X_{PR} = \{ [PO+AC+AT+2AD/3+CO_2/3]_{out} / [C_3H_6]_{in} \} \times 100\%$$

[0104] 이후, PO 선택성 ( $S_{PO}$ ) 을 하기 표현식을 이용해 산출하였다:

[0105] 
$$S_{PO} = \{ [PO] / [PO+AC+AT+2AD/3+CO_2/3] \} \times 100\%.$$

[0106] 주의: PaL+AC 는 2 개의 화합물이 동일한 체류 시간을 보이기 때문에 함께 보고되어 있지만, PaL 은 전형적으로 단지 미량으로 발견된다.

[0107] 그 결과가 표 2 에 나타나 있다.

**표 2**

실시예	2
반응 온도 (°C)	250
프로필렌 전환율 (%)	3.7
프로필렌 산화물 선택성 (%)	32

[0108]