

ROYAUME DE BELGIQUE

NUMERO DE PUBLICATION : 1017787A3

SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE DEPOT : 2006/0629

Classif. Internat. : B01J C07D

Date de délivrance le : 07 Juillet 2009

Office de la Propriété intellectuelle

Le Ministre pour l'entreprise,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 20 Décembre 2006 à 14H30 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR DEN HAAG(PAYS-BAS)

représenté(e)(s) par : CLAEYS Pierre, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5, - B 1831 DIEGEM.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'INSTALLATION D'UN CATALYSEUR D'EPOXYDATION DANS UN REACTEUR, PROCEDE DE PREPARATION D'UN OXYDE D'OLEFINE OU D'UN PRODUIT CHIMIQUE DERIVABLE D'UN OXYDE D'OLEFINE, ET REACTEUR APPROPRIE POUR UN TEL PROCEDE.

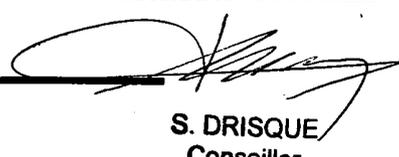
INVENTEUR(S) : Bolk Jeroen Willem, Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL); Bos Alouisius Nicolaas Renée, Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL); Evans Wayne Errol, 1019 Lively Court, Richmond, Texas 77469 (US); Lockemeyer John Robert, 3403 Stoney Mist Drive, Sugar Land, Texas 77479 (US); Mcallister Paul Michael, 1422 Allston, Houston Texas 77008 (US); Ramakers Bernardus Franciscus Josef Marie, Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL); Rekers Dominicus Maria, Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL); Slapak Mathias Jozef Paul, Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL)

PRIORITE(S) 22.12.05 USUSA60752974

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 07 Juillet 2009
PAR DELEGATION SPECIALE :


DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller**.be**

**"PROCÉDE D'INSTALLATION D'UN CATALYSEUR D'EPOXYDATION
DANS UN REACTEUR, PROCÉDE DE PREPARATION D'UN OXYDE
D'OLEFINE OU D'UN PRODUIT CHIMIQUE DERIVABLE D'UN OXYDE
5 D'OLEFINE, ET REACTEUR APPROPRIE POUR UN TEL PROCÉDE"**

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à un procédé
d'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un réacteur. L'invention
10 se rapporte aussi à un procédé d'époxydation d'une oléfine. L'invention
se rapporte encore à un procédé de préparation d'un produit chimique
dérivable d'un oxyde d'oléfine. En particulier, un tel produit chimique peut
être un 1,2-diol, un éther de 1,2-diol, un 1,2-carbonate ou une
alcanolamine. L'invention se rapporte aussi à un réacteur approprié à
15 une utilisation dans un tel procédé.

Arrière-plan de l'invention

L'oxyde d'éthylène et d'autres oxydes d'oléfines sont
d'importants produits chimiques utilisés en tant que matières premières
pour la production de produits chimiques tels que l'éthylène glycol, le
20 propylène glycol, des éthers d'éthylène glycol, le carbonate d'éthylène,
des éthanolamines et des détergents. Un procédé de fabrication d'un
oxyde d'oléfine est l'époxydation d'oléfines, c'est-à-dire l'oxydation
catalytique partielle de l'oléfine par de l'oxygène, ce qui produit l'oxyde
d'oléfine. On peut faire réagir l'oxyde d'oléfine ainsi produit avec de l'eau,
25 un alcool, du dioxyde de carbone ou une amine, pour produire un 1,2-
diol, un éther de 1,2-diol, un 1,2-carbonate ou une alcanolamine. Une
telle production de 1,2-diol, d'éther de 1,2-diol, de 1,2-carbonate ou
d'alcanolamine est en général entreprise séparément de la fabrication de
l'oxyde d'oléfine, en tous cas les deux procédés sont normalement

entrepris dans des réacteurs séparés.

Dans l'époxydation d'une oléfine, une alimentation contenant l'oléfine et de l'oxygène est envoyée sur un lit de catalyseur contenu dans une zone de réaction qui est maintenue dans certaines conditions de réaction. Un réacteur d'époxydation commercial est en général sous la forme d'un échangeur de chaleur à tube et calandre, dans lequel une pluralité de tubes allongés parallèlement et relativement étroits sont chargés de particules de catalyseur façonnées, afin de former un lit de catalyseur compacté, et où l'enveloppe contient un réfrigérant. Quel que soit le type de catalyseur d'époxydation, dans une fabrication commerciale le diamètre intérieur de tube est fréquemment de l'ordre de 20 à 40 mm, et le nombre de tubes par réacteur peut être de l'ordre des milliers, par exemple jusqu'à 12 000.

L'époxydation d'une oléfine est généralement entreprise avec un taux relativement faible de conversion d'oléfine et de conversion d'oxygène. On procède normalement à un recyclage d'oléfine et d'oxygène non convertis afin d'améliorer l'économie du procédé. En général, l'alimentation comprend en outre une grande quantité d'un gaz dit de lestage pour faciliter l'opération hors des limites d'explosion. Un gaz de lestage couvre des hydrocarbures saturés, en particulier le méthane et l'éthane. Par conséquent, le recyclage implique en général la manipulation de grandes quantités de courants de traitement, ceci comprenant l'oléfine non convertie, l'oxygène non converti et le gaz de lestage. Le traitement du courant de recyclage, tel que normalement appliqué dans une installation d'époxydation d'oléfine, est aussi très complexe, car il implique une récupération de l'oxyde d'oléfine, une élimination de dioxyde de carbone, une élimination d'eau et une repressurisation. L'utilisation d'un gaz de lestage, non seulement contribue au coût du traitement, mais réduit aussi la vitesse de la réaction d'époxydation.

Le catalyseur d'époxydation contient en général l'espèce à

activité catalytique, généralement un métal du groupe 11 (en particulier de l'argent) et des composants promoteurs, sur un matériau de support façonné. Des matériaux de support façonnés sont en général soigneusement choisis de manière à répondre à des exigences, par exemple de résistance mécanique et de résistance à l'abrasion, de surface spécifique et de porosité. Les matériaux de support façonnés sont en général fabriqués par frittage de matériaux inorganiques choisis, jusqu'à ce qu'ils présentent les propriétés souhaitées.

Pendant l'époxydation, le catalyseur est sujet à une baisse de performance, qui se manifeste par une perte de l'activité du catalyseur et de sélectivité dans la formation de l'oxyde d'oléfine souhaité. En réponse à cette perte d'activité, on peut augmenter la température de la réaction d'époxydation de manière à maintenir le débit de production de l'oxyde d'oléfine. Le fonctionnement de réacteurs commerciaux est normalement limité quant à la température de réaction et, lorsque la limite de température applicable est atteinte, il faut interrompre la production de l'oxyde d'oléfine pour remplacer la charge de catalyseur d'époxydation existante par une charge fraîche.

Il serait très appréciable de pouvoir disposer de procédés d'époxydation améliorés et de réacteurs d'époxydation améliorés.

Résumé de l'invention

La présente invention procure de tels procédés d'époxydation améliorés et de tels réacteurs d'époxydation améliorés. Des formes de réalisation de la présente invention font usage d'un réacteur qui comprend une pluralité de microcanaux (ci-après "microcanaux de traitement") Les microcanaux de traitement peuvent être adaptés de sorte que l'époxydation et éventuellement d'autres processus puissent avoir lieu dans les microcanaux et qu'ils soient en relation d'échange de chaleur avec des canaux adaptés pour contenir un fluide d'échange de chaleur (ci-après "canaux d'échange de chaleur"). Un réacteur comprenant des microcanaux de traitement est désigné ici

par l'utilisation du terme "réacteur à microcanaux"). Tel qu'utilisé ici, le terme "groupe 11" désigne le groupe 11 du Tableau Périodique des Éléments.

Dans une forme de réalisation, l'invention procure un
5 procédé d'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un ou plusieurs
microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux, lequel procédé
comprend le dépôt d'un métal du groupe 11 ou d'un composant
cationique d'un métal du groupe 11 sur au moins une partie des parois
dudit réacteur à microcanaux, le dépôt d'un ou plusieurs composants
10 promoteurs sur au moins une partie de ces parois avant, en même
temps ou après le dépôt du métal du groupe 11 ou du composant
cationique de métal du groupe 11, et, si l'on dépose un composant
cationique de métal du groupe 11, une réduction d'au moins une partie
du composant de métal du groupe 11.

15 Dans une autre forme de réalisation, l'invention procure un
procédé d'époxydation d'une oléfine, comprenant :

- l'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un ou plusieurs
microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux par dépôt d'un
métal du groupe 11 ou d'un composant cationique d'un métal du groupe
20 11 sur au moins une partie desdites parois des microcanaux de
traitement,

le dépôt d'un ou plusieurs composants promoteurs sur un moins une
partie de ces parois avant, en même temps ou après le dépôt du métal
du groupe 11 ou du composant cationique de métal du groupe 11, et
25 si l'on dépose un composant cationique de métal du groupe 11, une
réduction d'au moins une partie du composant cationique de métal du
groupe 11, et

- réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène en
présence du catalyseur d'époxydation installé dans le(s) un ou plusieurs
30 microcanaux de traitement.

Dans une autre forme de réalisation, l'in

vention procure un procédé de préparation d'un 1,2-diol, d'un éther de 1,2-diol, d'un 1,2-carbonate ou d'une alcanolamine, lequel procédé comprend :

- 5 - l'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux de traitement par dépôt d'un métal du groupe 11 ou d'un composant cationique d'un métal du groupe 11 sur au moins une partie desdites parois des microcanaux de traitement,
- 10 - le dépôt d'un ou plusieurs composants promoteurs sur au moins une partie de ces parois avant, en même temps que ou après le dépôt du métal du groupe 11 ou du composant cationique de métal du groupe 11, et si l'on dépose un composant de métal du groupe 11, une réduction d'au moins une partie du composant de métal du groupe 11, et
- 15 - réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène en présence du catalyseur d'époxydation installé dans le(s) un ou plusieurs microcanaux de traitement, et
- 20 - conversion de l'oxyde d'oléfine avec de l'eau, un alcool, du dioxyde de carbone ou une amine pour former un 1,2-diol, un éther de 1,2-diol, un 1,2-carbonate ou une alcanolamine.

Dans une autre forme de réalisation, l'invention procure un réacteur approprié pour l'époxydation d'une oléfine, lequel réacteur est un réacteur à microcanaux comprenant un ou plusieurs microcanaux de traitement dans lesquels est installé un catalyseur d'époxydation, qui

25 comprend un métal du groupe 11, où la quantité du métal du groupe 11 est de l'ordre de 10 à 500 kg /m³ de volume du réacteur, le volume du réacteur étant le volume total défini par la surface de la section transversale et la longueur totale des parties des microcanaux occupées par le catalyseur d'époxydation.

30 Description des dessins

La Fig. 1 montre une représentation schématique d'un

réacteur à microcanaux et de ses principaux constituants.

La Fig. 2 montre une représentation schématique d'un exemple caractéristique d'une unité structurale qui comprend des microcanaux de traitement et des canaux d'échange de chaleur, et de son fonctionnement lorsqu'il est utilisé dans la pratique de l'invention. Un réacteur à microcanaux selon cette invention peut comprendre une pluralité de telles unités structurales.

Description détaillée de l'invention

L'utilisation d'un réacteur à microcanaux dans lequel est installé un catalyseur conformément à la présente invention conduit à un ou plusieurs des avantages suivants :

- le catalyseur d'époxydation n'implique pas l'utilisation d'un support façonné, ce qui peut éliminer la nécessité d'une étape de production d'un support façonné,
- 15 - le refroidissement rapide de l'oxyde d'oléfine à l'intérieur des microcanaux de traitement permet d'opérer dans des conditions qui peuvent se trouver dans les limites d'explosion lorsque ces conditions doivent être appliquées dans un réacteur à échangeur de chaleur à tube et calandre conventionnel. De telles conditions peuvent être réalisées par
- 20 mise en contact d'un composant d'alimentation riche en oxygène et d'un composant d'alimentation riche en oléfine au sein des microcanaux de traitement, le composant d'alimentation riche en oxygène et le composant d'alimentation riche en oléfine étant normalement hors des limites d'explosion. Un refroidissement rapide dans les microcanaux de
- 25 traitement réduit aussi la formation de sous-produits tels que des aldéhydes et des acides carboxyliques,
- l'époxydation à l'intérieur des microcanaux de traitement peut avantageusement être entreprise à des conditions de concentration totale élevée de l'oléfine, d'oxygène et de l'oxyde d'oléfine, ce qui peut
- 30 conduire à une plus grande vitesse d'époxydation et/ou une plus basse température de la réaction d'époxydation. Un abaissement de la

température de la réaction d'époxydation peut conduire à une meilleure sélectivité et une plus grande durée de vie du catalyseur. L'emploi de conditions de concentration totale élevée de l'oléfine, d'oxygène et de l'oxyde d'oléfine peut aussi éliminer la nécessité de l'utilisation d'un gaz
5 de lestage, ce qui procure un traitement plus efficace et une réduction du coût de recyclage,

- l'époxydation entreprise dans des microcanaux de traitement peut être effectuée avec un taux plus élevé de conversion de l'oxygène ou de l'oxyde d'oléfine. En particulier lorsque le processus est entrepris avec un
10 haut taux de conversion d'oléfine, il est avantageux d'opérer le processus d'époxydation en une opération à un passage, ce qui implique que l'on n'applique pas de courant de recyclage. En outre, il est avantageux que, dans ce cas, de l'air puisse être alimenté dans les microcanaux de traitement, au lieu d'oxygène séparé de l'air, ce qui peut éliminer la
15 nécessité d'une installation de fractionnement d'air,

- le fait d'effectuer l'époxydation d'oléfine dans les microcanaux de traitement permet un refroidissement rapide au sein de ces microcanaux de traitement et une conversion du dioxyde de carbone formé conjointement avec au moins une partie de l'oxyde d'oléfine produit, et
20 éventuellement une condensation d'un liquide, généralement aqueux, un mélange comprenant de l'oxyde d'oléfine non converti et le 1,2-carbonate. En ce qui concerne sa composition, un courant gazeux restant, qui peut comprendre de l'éthylène et de l'oxygène non convertis convient au recyclage. Ceci peut réduire la complexité de la suite du
25 traitement du produit et de courants de recyclage, en éliminant par exemple la nécessité d'une unité de récupération d'oxyde d'oléfine et d'une unité d'élimination de dioxyde de carbone.

- le fait d'effectuer l'époxydation d'oléfine dans les microcanaux de traitement permet la conversion de l'oxyde d'oléfine formé dans les
30 mêmes microcanaux de traitement en un 1,2-diol, un éther de 1,2-diol, un 1,2-carbonate ou une alcanolamine. Ceci peut éliminer la nécessité

de réacteurs additionnels pour cette autre conversion. Ceci peut aussi éliminer la nécessité d'une unité de récupération d'oxyde d'oléfine et/ou d'une unité d'élimination de dioxyde de carbone, et peut réduire la nécessité d'un équipement d'échange de chaleur. Dès lors, ceci peut
5 réduire la complexité du traitement additionnel conventionnellement appliqué dans une usine de fabrication, par exemple pour la récupération du produit. Une conversion de l'oxyde d'oléfine dans les microcanaux de traitement réduit aussi la formation de sous-produits, tels que des aldéhydes et des acides carboxyliques.

10 Des réacteurs à microcanaux appropriés à l'utilisation dans cette invention, ainsi que leur fonctionnement, ont été décrits dans les documents WO-A-2004/099113, WO-A-01/12312, WO-01/54812, US-A-6 440 895, US-A-6 284 217, US-A-6 451 864, US-A-6 493 880, US-A-6 666 909, US-6 811 829, US-A-6 851 171, US-A-6 494 614, US-A-6 228
15 434 et US-A-6 192 596, lesquels sont incorporés ici à titre de références. Des procédés par lesquels le réacteur à microcanaux peut être fabriqué, chargé de catalyseur et utilisé, comme décrit dans ces références, peuvent en général être appliqués dans la pratique de la présente invention.

20 Se référant à la Fig. 1, le réacteur à microcanaux 100 peut se composer d'un collecteur d'entrée 102, d'une pluralité de microcanaux de traitement 104 et d'un collecteur de sortie 108. Le collecteur d'entrée 102 procure un passage permettant au fluide de s'écouler dans les microcanaux de traitement 104. Le collecteur de sortie 108 procure un
25 passage permettant au fluide de s'écouler hors des microcanaux de traitement 104.

Le nombre de microcanaux de traitement contenus dans un réacteur à microcanaux peut être très grand. Par exemple, le nombre peut aller jusqu'à 10^5 ou même 10^6 ou jusqu'à 2×10^6 . Normalement, le
30 nombre de microcanaux de traitement peut être d'au moins 10 ou au moins 100, ou même au moins 1000.

Les microcanaux de traitement sont généralement disposés en parallèle, par exemple ils peuvent former un réseau de microcanaux planaires. Les microcanaux de traitement peuvent avoir au moins une dimension interne en hauteur ou en largeur allant jusqu'à 15 mm, par exemple de 0,05 à 10 mm, en particulier de 0,1 à 5 mm, plus particulièrement de 0,5 à 2 mm. L'autre dimension interne en hauteur ou en largeur peut être, par exemple, de 0,1 à 100 cm, en particulier de 0,2 à 75 cm, plus particulièrement de 0,3 à 50 cm. La longueur des microcanaux de traitement peut être, par exemple, de 1 à 500 cm, en particulier de 2 à 300 cm, plus particulièrement de 3 à 200 cm, ou de 5 à 100 cm.

Le réacteur à microcanaux 100 comprend en outre des canaux d'échange de chaleur (non illustrés à la Fig. 1) qui sont en contact d'échange de chaleur avec les microcanaux de traitement 104. Les canaux d'échange de chaleur peuvent être aussi des microcanaux. Le réacteur à microcanaux est adapté de sorte que le fluide d'échange de chaleur puisse s'écouler depuis le collecteur d'entrée 110 dans les canaux d'échange de chaleur pour aboutir au collecteur de sortie 112. Les canaux d'échange de chaleur peuvent être alignés de sorte que l'écoulement se fasse en courants parallèles, en contre-courant ou, de préférence, en courants croisés vis-à-vis d'un écoulement dans les microcanaux de traitement 104. La direction en courants croisés est telle qu'indiquée par les flèches 114 et 116.

Les canaux d'échange de chaleur peuvent avoir au moins une dimension interne en hauteur ou en largeur allant jusqu'à 15 mm, par exemple de 0,05 à 10 mm, en particulier de 0,1 à 5 mm, plus particulièrement de 0,5 à 2 mm. L'autre dimension interne en hauteur ou en largeur peut être, par exemple, de 0,1 à 100 cm, en particulier de 0,2 à 75 cm, plus particulièrement de 0,3 à 50 cm. La longueur des canaux d'échange de chaleur peut être, par exemple, de 1 à 500 cm, en particulier de 2 à 300 cm, plus particulièrement de 3 à 200 cm, ou de 5 à

100 cm.

La séparation entre un microcanal de traitement 104 et le canal d'échange de chaleur juste adjacent peut être de l'ordre de 0,05 à 5 mm, en particulier de 0,2 à 2 mm.

5 Dans certaines formes de réalisation de cette invention, il y a de premiers canaux d'échange de chaleur et des deuxièmes canaux d'échange de chaleur, ou des premiers canaux d'échange de chaleur, des deuxièmes canaux d'échange de chaleur et des troisièmes canaux d'échange de chaleur, ou même jusqu'à des cinquièmes canaux
10 d'échange de chaleur, ou même d'autres canaux d'échange de chaleur. Dès lors, dans de tels cas, il existe une pluralité de groupes de canaux d'échange de chaleur et, par conséquent, il peut y avoir une pluralité de collecteurs d'échange de chaleur d'entrée 110 et de collecteurs d'échange de chaleur de sortie 112, les groupes de canaux d'échange de
15 chaleur pouvant être adaptés pour recevoir un fluide d'échange de chaleur provenant d'un collecteur d'échange de chaleur d'entrée 110 et l'envoyer à un collecteur d'échange de chaleur de sortie 112.

Le collecteur d'entrée 102, le collecteur de sortie 108, le collecteur d'échange de chaleur d'entrée 110, le collecteur d'échange de
20 chaleur de sortie 112, les microcanaux de traitement 104 et les canaux d'échange de chaleur peuvent indépendamment être faits de tout matériau de construction procurant une résistance, une stabilité dimensionnelle et des caractéristiques de transfert de chaleur suffisantes pour permettre le fonctionnement des procédés selon cette invention.
25 Des matériaux de construction appropriés comprennent, par exemple, de l'acier (par exemple de l'acier inoxydable et de l'acier au carbone), du monel, du titane, du cuivre, du verre et des compositions polymères. Le type de fluide d'échange de chaleur ne fait pas l'objet de la présente invention, et le fluide d'échange de chaleur peut être choisi dans une
30 vaste gamme. Des fluides d'échange de chaleur appropriés comprennent de la vapeur, de l'eau, de l'air et des huiles. Dans des formes de

réalisation de l'invention qui comprennent une pluralité de groupes de canaux d'échange de chaleur, de tels groupes de canaux d'échange de chaleur peuvent fonctionner avec différents fluides d'échange de chaleur ou avec des fluides d'échange de chaleur présentant des températures
5 différentes.

Un réacteur à microcanaux selon l'invention peut comprendre une pluralité d'unités structurales comprenant un ou plusieurs microcanaux de traitement et un ou plusieurs canaux d'échange de chaleur. On se réfère maintenant à la Fig. 2, qui montre
10 une unité structurale caractéristique et son fonctionnement.

Les microcanaux de traitement 210 possèdent une extrémité amont 220 et une extrémité aval 230 et peuvent comprendre une première section 240 qui peut contenir un catalyseur (non illustré), par exemple un catalyseur d'époxydation. La première section 240 peut
15 être en contact d'échange de chaleur avec un premier canal d'échange de chaleur 250, permettant l'échange de chaleur entre la première section 240 du microcanal de traitement 210 et le premier canal d'échange de chaleur 250. L'unité structurale peut comprendre un premier canal d'alimentation 260 qui aboutit dans la première section 240
20 via un ou plusieurs premiers orifices 280. Généralement, un ou plusieurs premier(s) orifice(s) 280 peu(ven)t être positionné(s) en aval d'un autre premier orifice 280. Pendant le fonctionnement, une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène peut pénétrer dans une première section 240 du microcanal de traitement 210 par une ouverture dans
25 l'extrémité amont 220 et/ou par le premier canal d'alimentation 260 et un ou plusieurs premier(s) orifice(s) 280.

Des microcanaux de traitement 210 peuvent comprendre une deuxième section 340 qui peut ou non être adaptée pour contenir un catalyseur. La deuxième section 340 peut contenir ou non un catalyseur,
30 comme décrit ici. La deuxième section 340 est positionnée en aval de la première section 240. La deuxième section 340 peut être en contact

d'échange de chaleur avec un deuxième canal d'échange de chaleur 350, permettant un échange de chaleur entre la deuxième section 340 du microcanal de traitement 210 et un deuxième canal d'échange de chaleur 350. Dans certaines formes de réalisation, la deuxième section

5 340 est adaptée pour refroidir rapidement l'oxyde d'oléfine obtenu et reçu de la première section 240 par échange de chaleur avec un fluide d'échange de chaleur dans un deuxième canal d'échange de chaleur 350. Le refroidissement rapide peut être réalisé en une ou plusieurs

10 étape(s) par la présence d'une pluralité de deuxièmes canaux d'échange de chaleur 350, par exemple deux ou trois ou quatre. Une telle pluralité de deuxièmes canaux d'échange de chaleur 350 peut être adaptée pour contenir des fluides d'échange de chaleur présentant des températures différentes, en particulier de manière qu'en direction aval de la deuxième

15 section 340, il se produise un échange de chaleur avec un deuxième canal d'échange de chaleur 350 contenant un fluide d'échange de chaleur présentant une température plus basse. L'unité structurale peut comprendre un deuxième canal d'alimentation 360 qui aboutit dans la deuxième section 340 via un ou plusieurs deuxièmes orifices 380. Pendant le fonctionnement, l'alimentation peut pénétrer dans la

20 deuxième section 340, depuis l'amont dans des microcanaux de traitement 210 et via le deuxième canal d'alimentation 360 et un ou plusieurs deuxièmes orifices 380. Généralement, un ou plusieurs deuxièmes orifices 380 peuvent être positionnés en aval vis-à-vis d'un autre deuxième orifice 380. Dans des formes de réalisation dans

25 lesquelles la deuxième section 340 est adaptée pour permettre la conversion d'oxyde d'oléfine en 1,2-diol, éther de 1,2-diol, 1,2-carbonate ou alcanolamine, l'alimentation pénétrant pendant le fonctionnement via le deuxième canal d'alimentation 360 et un ou plusieurs deuxièmes

30 orifices 380 peut comprendre de l'eau, l'alcool, du dioxyde de carbone ou l'amine. Également, du catalyseur peut être alimenté par le deuxième canal d'alimentation 360 et un ou plusieurs deuxièmes orifices 380. Si on

le souhaite, il peut se trouver un système séparé de deuxième canal d'alimentation (non illustré) avec un ou plusieurs deuxièmes orifices (non illustrés) pour permettre une amenée séparée de charge d'alimentation et de catalyseur.

5 Les premier et deuxième canaux d'alimentation 260 ou 360 en combinaison avec les premiers et deuxièmes orifices 280 ou 380, où un ou plusieurs premiers ou deuxièmes orifices 280 ou 380 sont respectivement positionnés en aval d'un autre premier ou deuxième orifice 280 ou 380, permettent l'appoint d'un réactif. L'appoint d'un réactif
10 est une caractéristique de certaines formes de réalisation de cette invention.

Les microcanaux de traitement 210 peuvent comprendre une section intermédiaire 440, qui est placée en aval de la première section 240 et en amont de la deuxième section 340. La section
15 intermédiaire 440 peut être en contact d'échange de chaleur avec un troisième canal d'échange de chaleur 450, permettant un échange de chaleur entre la section intermédiaire 440 du microcanal de traitement 210 et le troisième canal d'échange de chaleur 450. Dans certaines formes de réalisation, par exemple dans des formes de réalisation où la
20 deuxième section 340 est adaptée pour permettre la conversion d'oxyde d'oléfine en 1,2-diol, en éther de 1,2-diol, en 1,2-carbonate ou en alcanolamine, la section intermédiaire 440 est adaptée pour refroidir rapidement l'oxyde d'oléfine obtenu et provenant de la première section 240 par échange de chaleur avec un fluide d'échange de chaleur dans
25 un troisième canal d'échange de chaleur 450. Le refroidissement rapide peut être réalisé en étapes, en présence d'une pluralité de troisièmes canaux d'échange de chaleur 450, par exemple deux ou trois ou quatre. Une telle pluralité de troisièmes canaux d'échange de chaleur 450 peut
30 être adaptée pour contenir des fluides d'échange de chaleur ayant des températures différentes, en particulier de manière qu'en direction aval de la section intermédiaire 440 ait lieu un échange de chaleur avec un

troisième canal d'échange de chaleur 450 contenant un fluide à une plus basse température.

Les canaux d'alimentation peuvent être des microcanaux. Ils peuvent avoir au moins une dimension interne en hauteur ou en largeur allant jusqu'à 15 mm, par exemple de 0,05 à 10 mm, en particulier de 0,1 à 5 mm, plus particulièrement de 0,5 à 2 mm. L'autre dimension interne en hauteur ou en largeur peut être, par exemple, de 0,1 à 100 cm, en particulier de 0,2 à 75 cm, et plus particulièrement de 0,3 à 50 cm. La longueur des canaux d'alimentation peut être, par exemple, de 1 à 250 cm, en particulier de 2 à 150 cm, plus particulièrement de 3 à 100 cm, ou de 5 à 50 cm.

La longueur des sections des microcanaux de traitement peut être choisie indépendamment l'une de l'autre, en fonction, par exemple, de la capacité d'échange de chaleur requise ou de la quantité de catalyseur que peut contenir la section. Les longueurs des sections sont de préférence d'au moins 1 cm, ou d'au moins 2 cm, ou d'au moins 5 cm. Les longueurs des sections sont de préférence d'un maximum de 250 cm, ou d'un maximum de 150 cm, ou d'un maximum de 100 cm, ou d'un maximum de 50 cm. D'autres dimensions des sections sont dictées par les dimensions correspondantes du microcanal de traitement 210.

Le réacteur à microcanaux selon cette invention peut être fabriqué en utilisant des techniques connues, par exemple un usinage conventionnel, une découpe au laser, un moulage, un estampage et un mordantage, et des combinaisons de ces techniques. Le réacteur à microcanaux selon cette invention peut être fabriqué par formage de tôles en ôtant des postes permettant des passages. Un empilement de telles tôles peut être assemblé pour former un dispositif intégré, en utilisant des techniques connues, par exemple une liaison par diffusion un soudage au laser, un soudage à froid, un brasage par diffusion, et des combinaisons de ces techniques. Le réacteur à microcanaux selon cette invention comprend des collecteurs d'entrée, des collecteurs de

sortie, des vannes, des lignes de conduite appropriés et d'autres caractéristiques appropriée permettant de contrôler l'amenée de réactifs, la sortie de produit et le débit des fluides d'échange de chaleur. Celles-ci ne sont pas illustrées aux dessins, mais peuvent être directement

5 prévues par l'homme du métier. Il peut aussi y avoir un autre équipement d'échange de chaleur (non illustré aux dessins) pour le contrôle de la température de l'alimentation, en particulier pour chauffer l'alimentation ou des composants de l'alimentation, avant l'entrée dans les microcanaux de traitement, ou pour le contrôle de la température du

10 produit, en particulier pour refroidir rapidement le produit après sa sortie des microcanaux de traitement. Un tel autre équipement d'échange de chaleur peut être intégré au réacteur à microcanaux, mais plus généralement il s'agira d'un équipement séparé. Ceci n'est pas illustré aux dessins, mais peut être directement prévu par l'homme du métier.

15 L'intégration thermique peut être appliquée, par exemple, en utilisant la chaleur de réaction du processus d'époxydation pour chauffer des composants de l'alimentation, ou à d'autres fins de chauffage.

Généralement, les catalyseurs d'époxydation sont des catalyseurs solides dans les conditions de la réaction d'époxydation. Les

20 catalyseurs peuvent former un revêtement sur au moins une partie de la paroi de la section désignée des microcanaux de traitement. L'homme du métier comprendra que le revêtement sera positionné sur la paroi intérieure des microcanaux de traitement. Additionnellement, un ou plusieurs des catalyseurs peu(ven)t être sous la forme d'un revêtement

25 sur des éléments encastrables qui peuvent être placés dans la section désignée des microcanaux de traitement.

Le catalyseur d'époxydation qui peut être utilisé dans cette invention est généralement un catalyseur qui comprend un ou plusieurs métaux du groupe 11. Les métaux du groupe 11 peuvent être choisis

30 dans le groupe formé par l'argent et l'or. De préférence, le métal du groupe 11 comprend de l'argent. En particulier, le métal du groupe 11

comprend de l'argent en une quantité d'au moins 90% en poids, plus particulièrement d'au moins 95% en poids, par exemple d'au moins 99% en poids, ou d'au moins 99,5% en poids, calculé en poids d'argent métallique par rapport au poids total du métal du groupe 11, en tant que

5 métal. Généralement, le catalyseur d'époxydation comprend en outre un ou plusieurs composants promoteurs. Plus généralement, le catalyseur d'époxydation comprend le métal du groupe 11, un ou plusieurs composants promoteurs et en outre un ou plusieurs composants comprenant un ou plusieurs autres éléments. Dans certaines formes de

10 réalisation, le catalyseur d'époxydation peut comprendre un matériau de support sur lequel peuvent être déposés le métal du groupe 11, les éventuels composants promoteurs et d'éventuels composants comprenant un ou plusieurs autres éléments. Des composants promoteurs appropriés et des composants comprenant un ou plusieurs

15 autres éléments appropriés et des matériaux de support appropriés peuvent être tels que décrit ci-après.

Dans une forme de réalisation, un procédé d'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux, lequel procédé comprend le

20 dépôt d'un métal du groupe 11 ou d'un ou plusieurs composants cationiques de métal du groupe 11 sur au moins une partie des parois desdits microcanaux de traitement, le dépôt d'un ou plusieurs composants promoteurs sur au moins les mêmes parois avant, en même temps que ou après le dépôt du métal du groupe 11 ou du ou des

25 composants cationiques de métal du groupe 11 et, si l'on dépose un ou des composants cationiques de métal du groupe 11, une réduction d'au moins une partie du ou des composants cationiques de métal du groupe 11.

Le métal du groupe 11 peut être déposé sur au moins une

30 partie des parois des microcanaux de traitement par mise en contact des parois avec un liquide contenant du métal du groupe 11 dispersé, par

exemple un sol du métal du groupe 11, et élimination du liquide, par exemple par évaporation, le métal du groupe 11 demeurant sur la paroi. Un tel dépôt peut être effectué plus d'une fois, par exemple deux fois ou plus, pour accomplir le dépôt d'une quantité souhaitée de métal du

5 groupe 11. La quantité de métal du groupe 11 dans un tel liquide peut être de l'ordre de 1 à 30% en poids, en particulier de 2 à 15% en poids, par rapport au poids du liquide. Le liquide peut contenir des additifs, tels que des dispersants ou des stabilisants. De tels additifs peuvent être éliminés après l'élimination du liquide, par chauffage par exemple à une

10 température de 100 à 300°C, en particulier de 150 à 250°C, dans une atmosphère inerte, par exemple dans une atmosphère contenant de l'azote ou de l'argon, par exemple de l'air ou un mélange comprenant de l'oxygène et de l'argon.

En variante ou en outre, le métal du groupe 11 peut être

15 déposé sur au moins une partie des parois des microcanaux de traitement par des techniques de déposition en phase vapeur bien connues dans le technique.

Un composant cationique de métal du groupe 11 peut être déposé sur au moins une partie des parois des microcanaux de

20 traitement par mise en contact des parois avec un mélange liquide comprenant le composant cationique de métal du groupe 11, et élimination d'un composant liquide du mélange liquide. Un agent réducteur peut être appliqué avant, en même temps ou après le dépôt du composant cationique de métal du groupe 11. Généralement, le mélange

25 liquide peut contenir le composant cationique de métal du groupe 11 et un agent réducteur, auquel cas l'élimination du liquide et l'exécution de la réduction d'au moins une partie du composant cationique de métal du groupe 11 peuvent être accomplies en même temps. Un tel dépôt peut être effectué plus d'une fois, par exemple deux ou trois fois, pour

30 accomplir le dépôt d'une quantité souhaitée du composant cationique de métal du groupe 11. Le composant cationique de métal du groupe 11

comprend, par exemple, un sel de métal du groupe 11 non complexé ou complexé, en particulier un complexe de métal du groupe 11-amine. La mise en contact des parois avec un mélange liquide comprenant un complexe de métal du groupe 11-amine et un agent réducteur peut être

5 suivie d'un chauffage à une température de 100 à 300°C, en particulier de 150 à 250°C, dans une atmosphère inerte, par exemple dans de l'azote ou de l'argon, ou dans une atmosphère contenant de l'oxygène, par exemple de l'air ou un mélange comprenant de l'oxygène et de l'argon. Le chauffage provoquera en général la réduction d'au moins une

10 partie du complexe de métal du groupe 11-amine. Des exemples de complexes cationiques de métaux du groupe 11-amines sont un métal cationique du groupe 11 complexé par une monoamine ou une diamine, en particulier une 1,2-alkylènediamine. Des exemples d'amines appropriés sont l'éthylènediamine, la 1,2-propylènediamine, le 2,3-

15 propylènediamine et l'éthanolamine. On peut utiliser des amines supérieures, comme par exemple des triamines, des tétramines et des pentamines. Des exemples d'agents réducteurs sont des oxalates; des lactates et du formaldéhyde. La quantité de métal du groupe 11 dans un tel mélange liquide peut être de l'ordre de 1 à 40% en poids, en

20 particulier de 2 à 30% en poids, calculé en poids de métal du groupe 11 par rapport au poids du mélange liquide. Pour d'autres particularités de mélanges liquides comprenant un complexe de métal du groupe 11-amine et d'un agent réducteur, on pourra se reporter aux documents US-A-5 380 697, US-A-266 015 et US-B-6 368 998, qui sont incorporés ici à

25 titres de références.

Dans certaines formes de réalisation, un métal du groupe 11 ou un composant cationique de métal du groupe 11 peut être déposé sur au moins une partie des parois des microcanaux de traitement avant la fabrication du réacteur à microcanaux par assemblage de tôles,

30 comme décrit ici. Dans de telles formes de réalisation, des parties de parois sur lesquelles ne doit pas être déposé de métal du groupe 11

peuvent être protégées par un revêtement temporaire. Dans d'autres formes de réalisation, un métal du groupe 11 ou un composant cationique de métal du groupe 11 peut être déposé sur au moins une partie des parois des microcanaux de traitement après qu'elles aient été
5 formées par assemblage des tôles comme décrit plus haut. Dans de telles formes de réalisation, des éléments encastrés peuvent être temporairement placés dans les sections des microcanaux où du métal du groupe 11 ne doit pas être déposé sur les parois.

Dans certaines formes de réalisation, un métal du groupe
10 11 ou un composant cationique de métal du groupe 11 peut être déposé sur au moins une partie des parois des microcanaux de traitement dans laquelle lesdites parois sont au moins en partie revêtues d'un matériau de support, et un métal du groupe 11 ou un composant cationique de métal du groupe 11 est déposé sur ou dans le matériau de support,
15 adéquatement au moyen d'un procédé d'imprégnation. Lesdites parois peuvent être au moins en partie revêtues du matériau de support par revêtement au lavis, avant ou après l'assemblage des microcanaux de traitement. Des particularités de matériaux de support appropriés sont comme spécifié plus loin.

20 Dans certaines formes de réalisation, les parois des microcanaux de traitement sur lesquelles peut être déposé un métal du groupe 11 ou un composant cationique de métal du groupe 11 sont au moins en partie dépolies ou ondulées. L'ondulage ou le dépolissage peuvent procurer des rainures et des protubérances, de sorte que la
25 surface dépolie ou ondulée soit effectivement agrandie, par exemple, d'un facteur de 0,5 à 10, ou de 1 à 5, par rapport à la surface spécifique de la surface de paroi dépolie ou ondulée telle que définie par ses dimensions extérieures. Ceci peut augmenter l'adhérence du catalyseur d'époxydation déposé sur la paroi, et a pour résultat que davantage de
30 surface de catalyseur d'époxydation peut contribuer à la catalyse de la réaction d'époxydation. Le dépolissage et l'ondulage peuvent être

réalisés par des procédés connus dans la technique, par exemple par mordantage ou par application d'une force d'abrasion.

Dans certaines formes de réalisation, ledit dépôt de métal du groupe 11 ou de composant cationique de métal du groupe 11, avec
5 réduction subséquente, formera un miroir de métal du groupe 11 positionné sur les parois des microcanaux de traitement, et dans l'autres formes de réalisation ceci produira des particules discrètes de métal du groupe 11, par exemple sous la forme de sphères. Dans d'autres formes de réalisation encore, on produira une combinaison de miroir et de
10 particules discrètes. De telles différences de morphologie ne sont pas essentielles dans la pratique de la présente invention.

Un ou plusieurs composants promoteurs peuvent être déposés sur au moins une partie des mêmes parois des microcanaux de traitement que les parois sur lesquelles un métal du groupe 11 ou un
15 composant cationique de métal du groupe 11 est déposé. Le dépôt de composants promoteurs peut être réalisé avant, en même temps ou après le dépôt du métal du groupe 11 ou du composant cationique de métal du groupe 11. Des particularités de tels composants promoteurs, y compris les quantités appropriées de ceux-ci, sont divulguées plus loin.
20 Des procédés appropriés de dépôt des composants promoteurs peuvent comprendre, par exemple, la mise en contact des parois avec un mélange liquide comprenant un ou plusieurs des composants promoteurs à déposer et un diluant, et élimination du diluant tout en laissant au moins une partie du ou des composants promoteurs. Dans
25 des formes de réalisation particulières dans lesquelles les parois des microcanaux de traitement sont revêtues d'un matériau de support, le mélange liquide peut être maintenu e contact avec les parois pendant un certain temps avant l'élimination du diluant, par exemple pendant jusqu'à 10 heures, en particulier de 0,25 à 5 heures, et la température peut aller
30 jusqu'à 95°C, en particulier dans la plage de 10 à 80°C. Des liquides appropriés comprennent le ou les composants promoteurs dissous ou

dispersés dans un liquide aqueux, par exemple de l'eau ou un diluant organique aqueux, comme par exemple un mélange d'eau et d'un ou plusieurs composés parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, l'acétone ou la méthyléthylcétone. Le dépôt peut être
5 effectué plus d'une fois, par exemple deux fois ou trois fois, pour réaliser le dépôt d'une quantité souhaitée de composant promoteur. En variante, on peut déposer différents composants promoteurs dans différentes étapes de dépôt.

Outre le ou les composants promoteurs, un ou plusieurs
10 composants comprenant un ou plusieurs autres éléments peuvent être déposés sur au moins une partie des mêmes parois des microcanaux de traitement que les parois sur lesquelles est déposé un métal du groupe 11 ou un composant cationique de métal du groupe 11. Le dépôt de composants comprenant les autres éléments peut être effectué avant, en
15 même temps que ou après le dépôt du métal du groupe 11 ou du composant cationique de métal du groupe 11 et avant, en même temps que ou après le dépôt des composants promoteurs. Des particularités des composants comprenant les autres éléments, y compris des quantités appropriées de ceux-ci, sont divulguées plus loin. Des
20 procédés appropriés de dépôt des composants comprenant les autres éléments comprennent, par exemple la mise en contact des parois avec un mélange liquide comprenant un ou plusieurs des composants à déposer et un diluant, et élimination du diluant en laissant au moins une partie du ou des composants. En particulier dans des formes de
25 réalisation dans lesquelles les parois des microcanaux de traitement sont revêtues d'un matériau de support, le mélange liquide peut être maintenu en contact avec les parois pendant un certain temps avant l'élimination du diluant, par exemple pendant jusqu'à 10 heures, en particulier de 0,25 à 5 heures, et la température peut aller jusqu'à 95°C, en particulier dans
30 la plage de 10 à 80°C. Des liquides appropriés comprennent le ou les composants promoteurs dissous ou dispersés dans un liquide aqueux,

par exemple de l'eau ou un diluant organique aqueux, comme par exemple un mélange d'eau et d'un ou plusieurs composés parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le tétrahydrofurane, l'éthylène glycol, l'éther diméthylique d'éthylène glycol, le diéthylène glycol, l'éther diméthylique de diéthylène glycol, le diméthylformamide, l'acétone ou la méthyléthylcétone. Le dépôt peut être effectué plus d'une fois, par exemple deux fois ou trois fois, pour réaliser le dépôt d'une quantité souhaitée de composant promoteur. En variante, on peut déposer différents composants promoteurs dans différentes étapes de dépôt.

La quantité totale de métal du groupe 11 présente dans la première section des microcanaux de traitement ne fait pas l'objet de l'invention, et peut être choisie dans de larges plages. Généralement la quantité totale de métal du groupe 11 peut être de l'ordre de 10 à 500 kg/m³, plus généralement de 50 à 400 kg/m³, en particulier de 100 à 300 kg/m³ de volume du réacteur, le volume du réacteur étant le volume total défini par la surface de la section transversale et la longueur totale des parties des microcanaux de traitement occupées par le catalyseur d'époxydation, en présence d'un lit compacté et/ou en présence du catalyseur d'époxydation sur la paroi. Pour éviter tout doute, le volume du réacteur ainsi défini n'inclut pas les parties des microcanaux de traitement qui ne contiennent pas de catalyseur d'époxydation. Dans des formes de réalisation de l'invention, dans lesquelles l'alimentation comprend l'oléfine et de l'oxygène en une quantité totale d'au moins 50% molaires, la quantité de métal du groupe 11 peut être de l'ordre de 5 à 250 kg/m³, plus généralement de 20 à 200 kg/m³, en particulier de 50 à 150 kg/m³ de volume du réacteur, tel que défini ci-avant.

Les matériaux de support qui peuvent être utilisés dans cette invention peuvent être des matériaux inorganiques naturels ou artificiels et peuvent comprendre des matériaux réfractaires, du carbure de silicium, des argiles, des zéolites, du charbon actif et des carbonates

de métaux alcalino-terreux, par exemple du carbonate de calcium. On préfère des matériaux réfractaires tels que l'alumine, la magnésie, l'oxyde de zirconium et la silice. Le matériau le plus préféré est l' α -alumine. Généralement, le matériau de support comprend au moins 85%
5 en poids, plus généralement au moins 90% en poids, en particulier au moins 95% en poids d' α -alumine, fréquemment jusqu'à 99,9% en poids d' α -alumine, par rapport au poids du support; D'autres composants de l' α -alumine peuvent comprendre, par exemple, de la silice, des composants de métaux alcalins, par exemple des composants de
10 sodium et/ou de potassium, et/ou des composants de métaux alcalino-terreux, par exemple des composants de calcium et/ou de magnésium.

La surface spécifique du matériau de support peut adéquatement être d'au moins 0,1 m²/g, de préférence d'au moins 0,3 m²/g, plus préférentiellement d'au moins 0,5 m²/g, et en particulier d'au
15 moins 0,6 m²/g, par rapport au poids du support, et la surface spécifique peut adéquatement être d'au maximum 10 m²/g, de préférence d'au maximum 5 m²/g et en particulier d'au maximum 3 m²/g, par rapport au poids du support. "Surface spécifique", comme utilisé ici, est à comprendre comme se rapportant à la surface spécifique telle que
20 déterminée par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) comme décrit dans le Journal of the American Chemical Society 60 (1938), pages 309 à 316. Des matériaux à grande surface spécifique, en particulier lorsqu'il s'agit d'une α -alumine comprenant éventuellement en outre de la silice, des composants de métal alcalin et/ou de métal
25 alcalino-terreux, procurent une performance et une stabilité de fonctionnement améliorées.

L'absorption d'eau du matériau de support est généralement de l'ordre de 0,2 à 0,8 g/g, de préférence de l'ordre de 0,3 à 0,7 g/g. Une plus grande absorption d'eau peut être en faveur d'un
30 dépôt plus efficace de métal du groupe 11, de composants promoteurs et de composants comprenant un ou plusieurs éléments. Telle qu'utilisée

ici, l'absorption d'eau est telle que mesurée selon ASTM C20, et l'absorption d'eau est exprimée par le poids d'eau qui peut être absorbé dans les pores du support, par rapport au poids du support.

Le matériau de support particulaire peut avoir une
5 distribution de taille de pores telle que des pores ayant des diamètres de l'ordre de 0,2 à 10 μm représentent au moins 70% du volume poreux total. Une telle distribution relativement serrée de la taille des pores peut contribuer à une ou plusieurs propriétés telles que l'activité, la sélectivité et la longévité du catalyseur. La longévité peut s'appliquer au maintien de
10 l'activité du catalyseur et/ou au maintien de la sélectivité. Tel qu'utilisé ici, le terme de distribution de la taille des pores et les volumes poreux sont tels que mesurés par pénétration de mercure sous une pression de $3,0 \times 10^8$ Pa en utilisant un Micromeretics Autopore modèle 9200 (angle de contact 130° , mercure d'une tension superficielle de 0,473 N/m, avec
15 application de la correction de compression du mercure).

De préférence, la distribution de la taille des pores est telle que les pores ayant des diamètres de l'ordre de 0,2 à 10 μm représentent plus de 75%, en particulier plus de 80%, plus
20 préférablement plus de 85%, le plus préférablement plus de 90% du volume poreux total. Fréquemment, la distribution de la taille des pores est telle que les pores ayant des diamètres de l'ordre de 0,2 à 10 μm représentent moins de 99,9%, plus fréquemment moins de 99% du volume poreux total.

De préférence, la distribution de la taille des pores est telle
25 que les pores ayant des diamètres de l'ordre de 0,3 à 10 μm représentent plus de 75%, en particulier plus de 80%, plus préférablement plus de 85%, le plus préférablement plus de 90%, en particulier jusqu'à 100% du volume poreux contenu dans les pores ayant des diamètres de l'ordre de 0,2 à 10 μm .

30 Généralement, la distribution de la taille des pores est telle que des pores ayant des diamètres de moins de 0,2 μm représentent

moins de 10%, en particulier moins de 5% du volume poreux total. Fréquemment, les pores ayant des diamètres de moins de 0,2 μm représentent plus de 0,1%, plus fréquemment plus de 0,5% du volume poreux total.

5 Généralement, la distribution de la taille des pores est telle que des pores ayant des diamètres de plus de 10 μm représentent moins de 20%, en particulier moins de 10%, plus particulièrement moins de 5% du volume poreux total. Fréquemment, les pores ayant des diamètres de plus de 10 μm représentent plus de 0,1%, en particulier plus de 0,5% du
10 volume poreux total.

Le matériau de support particulaire possède en général un d_{50} de l'ordre de 0,1 à 100 μm , en particulier de 0,5 à 50 μm . Tel qu'utilisée ici, la taille moyenne des particules, désignée ici par " d_{50} ", est mesurée au moyen d'un analyseur de taille de particules Horiba LA 900
15 et représente un diamètre de particules pour lequel il se trouve des volumes sphériques équivalents égaux de particules plus grandes et de particules plus petites que le diamètre moyen stipulé. La méthode de mesure comprend la dispersion de particules par traitement ultrasonique, donc le bris de particules secondaires en particules primaires. Ce
20 traitement de sonication est poursuivi jusqu'à ce que l'on ne note plus de modification de la valeur d_{50} , ce qui prend en général 5 minutes de sonication lorsque l'on utilise l'analyseur de taille de particules Horiba LA 900. De préférence, le catalyseur d'époxydation comprend des particules ayant des dimensions telles qu'elles traversent un crible ASTM ayant des
25 ouvertures d'un maximum de 50%, en particulier d'un maximum de 30% de la plus petite dimension du microcanal de traitement.

Le catalyseur d'époxydation comprenant un ou plusieurs métaux du groupe 11 dispersés sur un matériau de support présente une activité catalytique appréciable lorsque la teneur en métaux du groupe 11
30 est d'au moins 10 g/kg, par rapport au poids du catalyseur. De préférence, le catalyseur comprend un métal du groupe 11 en une

quantité de 50 à 500 g/kg, plus préférablement de 100 à 400 g/kg.

Le composant promoteur peut comprendre un ou plusieurs éléments choisis parmi le rhénium, le tungstène, le molybdène, le chrome, et leurs mélanges. De préférence, le composant promoteur
5 comprend du rhénium en tant que l'un de ses éléments.

Le composant promoteur peut généralement être présent dans le catalyseur d'époxydation en une quantité d'au moins 0,05 mmole/kg, plus généralement d'au moins 0,5 mmole/kg, et de préférence d'au moins 1 mmole/kg, calculé comme la quantité totale de l'élément
10 (qui est du rhénium, du tungstène, du chrome, du molybdène et/ou du chrome) par rapport au poids de métal du groupe 11. Le composant promoteur peut être présent en une quantité d'un maximum de 250 mmoles/kg, de préférence d'un maximum de 50 mmoles/kg, plus préférablement d'un maximum de 25 mmoles/kg, calculé comme la
15 quantité totale de l'élément par rapport au poids de métal du groupe 11. La forme sous laquelle le composant promoteur peut être déposé ne fait pas l'objet de l'invention. Par exemple, le composant promoteur peut adéquatement être apporté sous forme d'un oxyde ou d'un oxyanion, par exemple, un rhénate, un perhrénate ou un tungstate, sous forme de sel
20 ou d'acide.

Lorsque le catalyseur d'époxydation comprend un composant promoteur contenant du rhénium, le rhénium peut généralement être présent en une quantité d'au moins 0,5 mmole/kg, plus généralement d'au moins 2,5 mmole/kg, et de préférence d'au
25 moins 5 mmoles/kg, en particulier d'au moins 7,5 mmoles/kg, calculé comme la quantité de l'élément par rapport au poids du métal du groupe 11. Du rhénium est généralement présent en une quantité d'un maximum de 25 mmoles/kg, de préférence d'un maximum de 15 mmoles/kg, plus préférablement d'un maximum de 10 mmoles/kg, en particulier d'un
30 maximum de 7,5 mmoles/kg, sur la même base.

En outre, lorsque le catalyseur d'époxydation comprend un

composant promoteur contenant du rhénium, le catalyseur peut de préférence comprendre un co-promoteur de rhénium, en tant qu'autre composant déposé sur le support. Adéquatement, le co-promoteur de rhénium peut être choisi parmi des composants comprenant un élément
5 choisi parmi le tungstène, le chrome, le molybdène, le soufre, le phosphore, le bore et leurs mélanges. De préférence, le co-promoteur de rhénium est choisi parmi des composants comprenant du tungstène, du chrome, du molybdène, du soufre et leurs mélanges. Il est particulièrement préféré que le co-promoteur de rhénium comprenne du
10 tungstène en tant qu'élément.

Le co-promoteur de rhénium peut généralement être présent en une quantité totale d'au moins 0,05 mmole/kg, plus généralement d'au moins 0,5 mmole/kg, et de préférence d'au moins 2,5 mmole/kg, calculé en tant que l'élément (c'est-à-dire le total du
15 tungstène, du chrome, du molybdène, du soufre, du phosphore et/ou du bore) par rapport au poids du métal du groupe 11. Le co-promoteur de rhénium peut être présent en une quantité totale d'un maximum de 200 mmoles/kg, de préférence d'un maximum de 50 mmoles/kg, plus préférentiellement d'un maximum de 25 mmoles/kg, sur la même base. La
20 forme sous laquelle le co-promoteur de rhénium peut être déposé ne fait pas l'objet de l'invention. Par exemple, il peut adéquatement être apporté sous forme d'un oxyde ou d'un oxyanion, par exemple, un sulfate, un borate ou un molybdate, sous forme de sel ou d'acide.

Le catalyseur d'époxydation comprend de préférence un
25 métal du groupe 11, le composant promoteur et un composant comprenant un autre élément. D'autres éléments envisageables peuvent être choisis dans le groupe formé par l'azote, le fluor, des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, le titane, l'hafnium, le zirconium, le vanadium, le thallium, le thorium, le tantale, le niobium, le gallium et le
30 germanium, et leurs mélanges. De préférence, les métaux alcalins sont choisis parmi le lithium, le potassium, le rubidium et le césium. Le plus

préférentiellement, le métal alcalin est le lithium, le potassium et/ou le césium. De préférence, les métaux alcalino-terreux sont choisis parmi le calcium et le baryum. Généralement, l'autre élément est présent dans le catalyseur d'époxydation en une quantité totale de 0,05 à 5 2500 mmoles/kg, plus généralement de 0,25 à 500 mmoles/kg, calculé en tant que l'élément sur le poids de métal du groupe 11. Les autres éléments peuvent être apportés sous une forme quelconque. Par exemple, des sels d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux sont appropriés.

10 Telle qu'utilisée ici, la quantité de métal alcalin présente dans le catalyseur d'époxydation est considérée comme étant la quantité telle qu'elle peut être extraite du catalyseur d'époxydation avec de l'eau déionisée à 100°C. Le procédé d'extraction implique l'extraction d'un échantillon de 10 g du catalyseur, trois fois, par chauffage dans des 15 portions de 20 ml d'eau déionisée pendant 5 minutes à 100°C et détermination, dans les extraits réunis, des métaux correspondants en utilisant une méthode connue, par exemple une spectroscopie d'absorption atomique.

Telle qu'utilisée ici, la quantité de métal alcalino-terreux 20 présente dans le catalyseur d'époxydation est considérée comme étant la quantité telle qu'elle peut être extraite du catalyseur d'époxydation avec de l'acide nitrique à 10% en poids dans de l'eau déionisée à 100°C. Le procédé d'extraction implique l'extraction d'un échantillon de 10 g du catalyseur, par ébullition avec une portion de 100 ml d'acide nitrique à 25 10% en poids pendant 30 minutes (1 atm., c'est-à-dire 101,3 kPa) et détermination, dans les extraits réunis, des métaux correspondants en utilisant une méthode connue, par exemple une spectroscopie d'absorption atomique. On se réfère au document US-A-5 801 259, qui est incorporé ici à titre de référence.

30 Dans certaines formes de réalisation, l'invention procure des procédés pour l'époxydation d'une oléfine, comprenant la mise en

réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène, en présence d'un catalyseur d'époxydation, comme décrit ci-avant, contenue dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux.

5 L'oléfine à utiliser dans la présente invention peut être une oléfine aromatique, par exemple du styrène, ou une dioléfine conjuguée ou non, par exemple du 1,9-décadiène ou du 1,3-butadiène. On peut utiliser un mélange d'oléfines. Généralement, l'oléfine est une monooléfine, par exemple du 2-butène ou de l'isobutène. De préférence,
10 l'oléfine est une mono- α -oléfine, par exemple du 1-butène ou du propylène. L'oléfine la plus préférée est l'éthylène.

L'alimentation destinée au processus d'époxydation selon cette invention comprend l'oléfine et de l'oxygène. Telle qu'utilisée ici, l'alimentation d'un processus est à comprendre comme représentant le
15 total des réactifs et autres composants alimentés dans la section des microcanaux de traitement dans laquelle a lieu le processus en question. Certains des composants de l'alimentation peuvent être amenés au processus d'époxydation par une ouverture à l'extrémité amont 220 de microcanaux de traitement 210. Certains composants de l'alimentation
20 peuvent être amenés via un premier canal d'alimentation 260 et un ou plusieurs orifices 280. Par exemple, un composant d'alimentation riche en oléfine peut être amené par l'ouverture à l'extrémité amont des microcanaux de traitement et un composant riche en oxygène peut être amené par le premier canal d'alimentation et les un ou plusieurs
25 premiers orifices. En variante, le composant riche en oxygène peut être amené par l'ouverture à l'extrémité amont des microcanaux de traitement et le composant riche en oléfine peut être amené par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices. Certains composants de l'alimentation peuvent être amenés par l'ouverture à l'extrémité amont
30 des microcanaux de traitement et via le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices. Par exemple, l'oléfine peut être amenée

partiellement par l'ouverture à l'extrémité amont des microcanaux de traitement et partiellement par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices. Comme autre exemple, de l'oxygène peut être amené partiellement par l'ouverture à l'extrémité amont des microcanaux de traitement et partiellement par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices.

Un halogénure organique peut être présent dans l'alimentation en tant que modificateur de réaction afin d'augmenter la sélectivité, de supprimer l'oxydation indésirable de l'oléfine ou de l'oxyde d'oléfine en dioxyde de carbone et eau, au niveau de la formation souhaitée de l'oxyde d'oléfine. L'halogénure organique peut être amené sous forme de liquide ou de vapeur. L'halogénure organique peut être amené séparément ou ensemble avec d'autres composants de l'alimentation via une ouverture à l'extrémité amont des microcanaux de traitement ou par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices. Un aspect de l'amenée de l'halogénure organique par une pluralité de premiers orifices réside en ce qu'il peut y avoir une augmentation du niveau quantitatif de l'halogénure organique le long du catalyseur d'époxydation, ce qui permet de manipuler l'activité et/ou la sélectivité du catalyseur d'époxydation conformément aux enseignements du document EP-A-352 850, lequel est incorporé ici à titre de référence. Par exemple, lorsque l'on utilise un catalyseur d'époxydation contenant du rhénium, l'activité du catalyseur d'époxydation peut être augmentée le long du catalyseur d'époxydation. Ceci pourrait permettre une meilleure utilisation du catalyseur d'époxydation dans des régions où il se trouve moins d'oxygène ou d'oléfine vis-à-vis des régions où sont amenés l'oléfine et l'oxygène.

Des halogénures organiques sont en particulier des bromures organiques, et plus particulièrement des chlorures organiques. Des halogénures organiques préférés sont des hydrocarbures chlorés ou des hydrocarbures bromés. Plus préférablement, ils sont choisis dans le

groupe formé par le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle, le dichlorure d'éthylène, le dibromure d'éthylène, le chlorure de vinyle ou un mélange de ces composés. On préfère en particulier le chlorure d'éthyle et le dichlorure d'éthylène.

5 Outre un halogénure organique, on peut utiliser un composé azoté organique ou inorganique en tant que modificateur de réaction, mais ceci est en général moins préféré. On considère que, dans les conditions opérationnelles du processus d'époxydation, les modificateurs de réaction contenant de l'azote sont des précurseurs de
10 nitrates ou de nitrites (voir par exemple les documents EP-A-3642 et US-A-4 822 900, qui sont incorporés ici à titre de référence). On peut utiliser des composés azotés organiques et des composés azotés inorganiques. Des composés azotés organiques appropriés sont des composés nitro, des composés nitroso, des amines, des nitrates et des nitrites, par
15 exemple du nitrométhane, du 1-nitropropane ou du 2-nitropropane. Des composés azotés inorganiques appropriés sont, par exemple, des oxydes d'azote, de l'hydrazine, de l'hydroxylamine ou de l'ammoniac. Des oxydes d'azote appropriés sont de la formule générale NO_x où x est de l'ordre de 1 à 2, et comprennent par exemple NO , N_2O_3 et N_2O_4 .

20 Les halogénures organiques et les composés azotés organiques ou inorganiques sont en général efficaces en tant que modificateurs de réaction lorsqu'ils sont utilisés à une faible concentration totale, par exemple jusqu'à 0,01% molaire par rapport à la totalité de l'alimentation. Il est préférable que l'halogénure organique soit
25 présent à une concentration d'un maximum de $50 \times 10^{-4}\%$ molaires, en particulier d'un maximum de $20 \times 10^{-4}\%$ molaires, plus particulièrement d'un maximum de $15 \times 10^{-4}\%$ molaires, par rapport à la totalité de la charge, et de préférence d'au moins $0,2 \times 10^{-4}\%$ molaire, en particulier d'au moins $0,5 \times 10^{-4}\%$ molaire, plus particulièrement d'au moins $1 \times$
30 $10^{-4}\%$ molaire, par rapport à la totalité de l'alimentation.

Outre l'oléfine, l'oxygène et l'halogénure organique,

l'alimentation peut en outre comprendre un ou plusieurs autres composants, par exemple des hydrocarbures saturés, comme des gaz de lestage, des gaz inertes et du dioxyde de carbone. Le ou les autres composants peuvent être amenés séparément ou ensemble avec
5 d'autres composants de l'alimentation par une ouverture à l'extrémité amont 220 des microcanaux de traitement 210 ou par le premier canal d'alimentation 260 et le ou les premiers orifices 280.

La concentration d'oléfine dans l'alimentation peut être choisie dans une large plage. Généralement, la concentration d'oléfine
10 dans l'alimentation sera d'un maximum de 80% molaires, par rapport à la totalité de l'alimentation. De préférence, elle sera de l'ordre de 0,5 à 70% molaires, en particulier de 1 à 60% molaires, sur la même base.

La concentration d'oxygène dans l'alimentation peut être choisie dans une large plage. Généralement, la concentration d'oxygène
15 appliquée sera de l'ordre de 1 à 15% molaires, plus généralement de 2 à 12% molaires du total de l'alimentation.

Les hydrocarbures saturés comprennent, par exemple, du méthane et de l'éthane. Sauf autre mention ici, des hydrocarbures saturés peuvent être présents en une quantité allant jusqu'à 80%
20 molaires, en particulier jusqu'à 75% molaires par rapport à la totalité de l'alimentation, et fréquemment ils sont présents en une quantité d'au moins 30% molaires, plus fréquemment d'au moins 40% molaires, sur la même base.

Du dioxyde de carbone peut être présent dans
25 l'alimentation car il est formé en résultat d'une oxydation indésirable de l'oléfine et/ou de l'oxyde d'oléfine, et il peut dès lors être présent dans des composants de l'alimentation présents dans un courant de recyclage. Le dioxyde de carbone a en général un effet défavorable sur l'activité du catalyseur. Avantagement, la quantité de dioxyde de
30 carbone est, par exemple, de moins de 2% molaires, de préférence de moins de 1% molaire, ou de l'ordre de 0,2 à 1% molaire, par rapport à la

totalité de l'alimentation.

Les gaz inertes comprennent, par exemple, de l'azote ou de l'argon. Sauf autre mention ici, les gaz inertes peuvent être présents dans l'alimentation une concentration de 30 à 90% molaires, généralement de 40 à 80% molaires.

Le processus d'époxydation de cette invention peut être à base d'air ou à base d'oxygène, voir "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3^{ème} édition, volume 9, 1980, pages 445 à 447. Dans le procédé à base d'air, on utilise de l'air ou de l'air enrichi en oxygène comme source de l'agent oxydant, tandis que dans le procédé à base d'oxygène, on utilise de l'oxygène à haute pureté (au moins 95% molaires) en tant que source de l'agent oxydant. Actuellement, la plupart des installations d'époxydation sont à base d'oxygène et ceci est préféré dans la pratique d'une certaine forme de réalisation de cette invention. Un avantage d'autres formes de réalisation de cette invention réside en ce que l'on peut alimenter de l'air dans le processus en tant que source de l'agent oxydant.

Le processus d'époxydation peut être entrepris en utilisant des températures de réaction choisies dans une large plage. De préférence, la température de réaction est de l'ordre de 150 à 340°C, plus préférentiellement de l'ordre de 180 à 325°C. Généralement, le liquide de transfert de chaleur présent dans les premiers canaux d'échange de chaleur peut avoir une température qui est généralement de 0,5 à 10°C inférieure à la température de réaction.

Le processus d'époxydation est de préférence entrepris à une pression, mesurée à l'extrémité amont 220 des microcanaux de traitement 210, de l'ordre de 1000 à 3500 kPa.

L'oxyde d'oléfine qui quitte la section des microcanaux de traitement contenant le catalyseur d'époxydation est compris dans un mélange réactionnel qui peut comprendre en outre de l'oléfine n'ayant pas réagi, de l'oxygène n'ayant pas réagi, et d'autres produits de réaction

tels que du dioxyde de carbone. Généralement, la teneur d'oxyde d'oléfine dans le produit de réaction est en général de l'ordre de 1 à 25% molaires, plus généralement de 2 à 20% molaires, en particulier de 2 à 5% molaires.

5 Le procédé d'époxydation peut comprendre la réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et l'oxygène en une quantité totale d'au moins 50% molaires, par rapport à la totalité de l'alimentation. Dans cette forme de réalisation, l'oléfine et l'oxygène peuvent être
10 présents dans l'alimentation en une quantité totale d'au moins 80% molaires, en particulier d'au moins 90% molaires, plus particulièrement d'au moins 95% molaires, par rapport à la totalité de l'alimentation, et généralement jusqu'à 99,5% molaires, en particulier jusqu'à 99% molaires, par rapport à la totalité de l'alimentation. La proportion molaire de l'oléfine à l'oxygène peut être de l'ordre de 3 à 100, en particulier de 4
15 à 50, plus particulièrement de 5 à 20. Les hydrocarbures saturés et les gaz inertes peuvent être substantiellement absents. Tel qu'utilisé ici, dans ce contexte, "substantiellement absent" signifie que la quantité d'hydrocarbures saturés dans l'alimentation est d'un maximum de 10% molaires, en particulier d'un maximum de 5% molaires, plus
20 particulièrement d'un maximum de 2% molaires, par rapport à la totalité de l'alimentation, et que la quantité de gaz inertes dans l'alimentation est d'un maximum de 10% molaires, en particulier d'un maximum de 5% molaires, plus particulièrement d'un maximum de 2% molaires, par rapport à la totalité de l'alimentation. Dans cette forme de réalisation
25 particulière, on peut appliquer des conditions de procédé telles que la quantité d'oxyde d'oléfine dans le mélange réactionnel d'époxydation est de l'ordre de 4 à 15% molaires, en particulier de 5 à 12% molaires, par exemple de 6 à 10% molaires. De préférence, le mélange réactionnel d'époxydation, y compris l'oxyde d'oléfine, est rapidement refroidi comme
30 décrit ici.

Le processus d'époxydation peut comprendre l'application

de conditions de réaction de l'alimentation telles que la conversion de l'oléfine ou la conversion de l'oxygène soit d'au moins 90% molaires. La conversion de l'oléfine peut être d'au moins 90% molaires et la conversion de l'oxygène peut être d'au moins 90% molaires. En particulier, dans cette forme de réalisation, l'alimentation peut comprendre l'oléfine et l'oxygène en une quantité d'un maximum de 50% molaires, par rapport à la totalité de l'alimentation, et l'alimentation peut comprendre en outre des hydrocarbures saturés, comme un gaz de lestage, et un gaz inerte. Généralement, on applique des conditions de traitement telles que la conversion de l'oléfine ou la conversion de l'oxygène soit d'au moins 95% molaires, en particulier d'au moins 98% molaires, plus particulièrement d'au moins 99% molaires. Telle qu'utilisée ici, la conversion est la quantité d'un réactif convertie par rapport à la quantité de réactif dans l'alimentation, exprimée en % molaires. De préférence, la conversion de l'oléfine est d'au moins 95% molaires, en particulier d'au moins 98% molaires, plus particulièrement d'au moins 99% molaires, et l'oxygène peut être au moins partiellement complété. La présence d'un excès d'oxygène dans l'alimentation, par rapport à l'oléfine, contribue à l'obtention d'une haute conversion de l'oléfine. Par exemple, la proportion molaire de l'oxygène à l'oléfine dans l'alimentation peut être d'au moins 1,01, généralement d'au moins 1,05, en particulier d'au moins 1,1, plus particulièrement d'au moins 1,2 et par exemple d'un maximum de 5, en particulier d'un maximum de 3, plus particulièrement d'un maximum de 2. Dans cette forme de réalisation, on réalise une relativement haute sélectivité de la conversion de l'oléfine en oxyde d'oléfine. Telle qu'utilisée ici, la sélectivité est la quantité d'oxyde d'oléfine formée par rapport à la quantité d'oléfine convertie, exprimée en % molaires. En outre, une telle haute conversion de l'oléfine permet d'exécuter le procédé de manière économique en une passe, ce qui signifie que l'on n'applique pas de recyclage de réactifs non convertis et que l'on peut alimenter de l'air dans le processus d'époxydation, ce qui

signifie effectivement l'élimination d'une unité de fractionnement d'air.

Dans la pratique de l'invention, le produit de réaction, comprenant l'oxyde d'oléfine, peut être rapidement refroidi par échange de chaleur avec un fluide d'échange de chaleur. Le refroidissement rapide peut être opéré dans la deuxième section 340 des microcanaux de traitement 210 par échange de chaleur avec du fluide d'échange de chaleur présent dans un ou plusieurs deuxièmes canaux d'échange de chaleur 350. Généralement, la température du produit de réaction, comprenant l'oxyde d'oléfine, peut être abaissée à une température d'un maximum de 250°C, plus généralement d'un maximum de 225°C, de préférence de l'ordre de 20 à 200°C, plus préférablement de 50 à 190°C, en particulier de 80 à 180°C. Le refroidissement rapide peut résulter en un abaissement de la température de l'ordre de 50 à 200°C, en particulier de 70 à 160°C. Le refroidissement rapide permet d'augmenter la quantité totale de l'oxyde d'oléfine et d'oxygène dans l'alimentation du processus d'époxydation, et d'éliminer le gaz de lestage ou de réduire la quantité de gaz de lestage dans l'alimentation du processus d'époxydation. Également, un résultat du refroidissement rapide est le fait que l'oxyde d'oléfine produit est un produit plus propre, qui contient moins d'impuretés d'aldéhydes et d'acides carboxyliques.

Dans certaines formes de réalisation, le processus d'époxydation peut comprendre :

- la réaction d'une alimentation comprenant une oléfine et de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'époxydation contenu dans une première section 240 d'un ou plusieurs microcanaux de traitement 210 d'un réacteur à microcanaux, pour former ainsi un premier mélange comprenant l'oxyde d'oléfine et du dioxyde de carbone, comme décrit plus haut,
- le refroidissement rapide du premier mélange dans une section intermédiaire 440 du ou des microcanaux 210, positionnés en aval de la première section 240, par échange de chaleur avec un fluide

d'échange de chaleur, de la même manière que décrit plus haut, et
- la conversion, dans une deuxième section 340 du ou des
microcanaux de traitement 210 positionnée en aval de la section
intermédiaire 440, du premier mélange refroidi pour former un
5 deuxième mélange comprenant l'oxyde d'oléfine et un 1,2-
carbonate.

La conversion du premier mélange rapidement refroidi
comprenant l'oxyde d'oléfine et du dioxyde de carbone pour former le
deuxième mélange comprenant l'oxyde d'oléfine et un 1,2-carbonate
10 implique généralement la réaction d'au moins une partie de l'oxyde
d'oléfine présent dans le premier mélange avec au moins une partie du
dioxyde de carbone présent dans le premier mélange pour former le 1,2-
carbonate. Généralement, le dioxyde de carbone présent dans le premier
mélange est du dioxyde de carbone formé conjointement dans la
15 réaction d'oxydation. La quantité molaire de dioxyde de carbone présente
dans le premier mélange peut être de l'ordre de 0,01 à 1 mole, en
particulier de 0,02 à 0,8 mole, plus particulièrement de 0,05 à 0,6%
molaire, par mole de l'oxyde d'oléfine présente dans le premier mélange.
Des catalyseurs appropriés pour la conversion de l'oxyde d'oléfine avec
20 du dioxyde de carbone peut être, par exemple, des résines qui
contiennent des groupes halogénure de phosphonium quaternaire ou
des groupes halogénure d'ammonium quaternaire sur une matrice de
copolymère de styrène/divinylbenzène, où l'halogénure peut être en
particulier un chlorure ou un bromure. De tels catalyseurs pour cette
25 conversion sont connus par T. Nishikubo, A. Kameyama, J. Yamashita et
M. Tomoi, Journal of Polymer Science, Pt. A. Polymer Chemist, 31, 939-
947 (1993), ce document étant incorporé ici à titre de référence. D'autres
catalyseurs appropriés pour la conversion de l'oxyde d'oléfine avec du
dioxyde de carbone sont, par exemple, des halogénures de
30 phosphonium quaternaire, des halogénures d'ammonium quaternaire, et
certains halogénures métalliques. Un exemple est l'iodure de

méthyltributylphosphonium. La température peut être de l'ordre de 30 à 200°C, en particulier de 50 à 150°C. La pression peut être de l'ordre de 500 à 3500 kPa, mesurée au deuxième canal d'alimentation, décrit plus haut. Généralement, on convertit au moins 50% molaires, en particulier
5 au moins 80% molaires, plus particulièrement au moins 90% molaires du dioxyde de carbone, par exemple au moins 98% molaires et, dans la pratique de l'invention, on convertit fréquemment au maximum 99,9% molaires.

Dans cette forme de réalisation, dans des cas où le
10 deuxième mélange est formé en phase gazeuse, le procédé peut en outre comprendre une condensation d'au moins une partie du deuxième mélange, comprenant l'oléfine et le 1,2-carbonate, dans une troisième section du ou des microcanaux de traitement, laquelle troisième section est positionnée en aval de la deuxième section. Généralement, la
15 condensation d'au moins une partie du deuxième mélange implique une dissipation de chaleur par échange de chaleur avec un fluide d'échange de chaleur. Un tel fluide d'échange de chaleur peut être présent dans un quatrième canal d'échange de chaleur, comme décrit ici. Généralement, on condense au moins 50% molaires, en particulier au moins 80%
20 molaires, plus particulièrement au moins 90% molaires du total de l'oxyde d'oléfine et du 1,2-carbonate de calcium présents dans le deuxième mélange, par exemple au moins 98% molaires et, dans la pratique de cette invention, fréquemment au maximum de 99,9% molaires. De préférence, dans des cas où le deuxième mélange contient
25 de l'eau et au moins en partie en phase gazeuse, le procédé peut en outre comprendre une condensation d'au moins une partie de cette eau présente dans le deuxième mélange dans la troisième section. Généralement, l'eau présente dans le deuxième mélange, s'il en est, est de l'eau formée conjointement lors de la réaction d'époxydation. La
30 quantité molaire d'eau présente dans le deuxième mélange peut être de l'ordre de 0,01 à 1 mole, en particulier de 0,02 à 0,8 mole, plus

particulièrement de 0,05 à 0,6% molaire par mole des quantités totales d'oxyde d'oléfine et de 1,2-carbonate présents dans le deuxième mélange. Généralement, on condense au moins 50% molaires, en particulier au moins 80% molaires, plus particulièrement au moins 90%
5 molaires, du total de l'eau présente dans le deuxième mélange, par exemple au moins 98% molaires et, dans la pratique de cette invention, fréquemment au maximum 99,9% molaires.

Le mélange de la réaction d'époxydation, comprenant l'oxyde d'oléfine, peut être évacué du microcanal de traitement et du
10 réacteur à microcanaux et être traité de manière conventionnelle, en utilisant des procédés conventionnels et un équipement conventionnel. Un système de séparation peut assurer la séparation de l'oxyde d'oléfine de l'oléfine éventuellement non convertie, de l'oxygène éventuellement non converti, de tout gaz de lestage et du dioxyde de carbone. On peut
15 utiliser un fluide d'extraction aqueux, tel que de l'eau, pour séparer ces composants. Le fluide d'extraction enrichi, qui contient l'oxyde d'oléfine, peut être encore traité aux fins de récupération de l'oxyde d'oléfine. L'oxyde d'oléfine produit peut être récupéré du fluide d'extraction enrichi, par exemple par distillation ou extraction. Un mélange comprenant de
20 l'oléfine non convertie, de l'oxygène non converti, du gaz de lestage et du dioxyde de carbone et qui est pauvre en oxyde d'oléfine peut être extrait pour en éliminer au moins en partie le dioxyde de carbone. Le mélange résultant, pauvre en dioxyde de carbone, peut être recomprimé, séché et recyclé en tant que composant d'alimentation dans le processus
25 d'époxydation de cette invention.

L'oxyde d'oléfine produit dans le processus d'époxydation de l'invention peut être converti par des procédés conventionnels en 1,2-diol, éther de 1,2-diol, 1,2-carbonate ou alcanolamine.

La conversion en 1,2-diol ou en éther de 1,2-diol peut
30 comprendre, par exemple, la réaction de l'oxyde d'éthylène avec de l'eau, dans un processus thermique, ou en utilisant un catalyseur qui

peut être un catalyseur acide ou un catalyseur basique. Par exemple, pour produire principalement le 1,2-diol et moins d'éther de 1,2-diol, on peut faire réagir l'oxyde d'oléfine avec un décuple excès molaire d'eau, en une réaction en phase liquide en présence d'un catalyseur acide, par exemple de l'acide sulfurique à 0,5-1,0% en poids, sur base de la totalité du mélange réactionnel, à une température de 50 à 70°C et sous une pression absolue de 100 kPa, ou en une réaction en phase gazeuse à une température de 130 à 240°C et une pression absolue de 2000 à 4000 kPa, de préférence en l'absence de catalyseur. La présence d'une telle grande quantité d'eau peut favoriser la formation sélective de 1,2-diol et peut agir comme puits pour la réaction exothermique, aidant à contrôler la température de réaction. Si la proportion d'eau est abaissée, la proportion d'éthers de 1,2-diol dans le mélange réactionnel augmente. Les éthers de 1,2-diol ainsi produits peuvent être un diéther, un triéther, un tétraéther ou un éther supérieur. En variante, d'autres éthers de 1,2-diol peuvent être préparés par conversion de l'oxyde d'oléfine avec un alcool, en particulier un alcool primaire, tel que le méthanol ou l'éthanol, par remplacement d'au moins une partie de l'eau par l'alcool.

L'oxyde d'oléfine peut être converti en le 1,2-carbonate correspondant par réaction avec du dioxyde de carbone. Si on le souhaite, on peut préparer un 1,2-diol par réaction subséquente du 1,2-carbonate avec de l'eau ou un alcool pour former le 1,2-diol. Pour les procédés applicables, on se reportera au document US-A-6 080 897, qui est incorporé ici à titre de référence.

La conversion en l'alcanolamine peut comprendre la réaction de l'oxyde d'oléfine avec une amine, comme de l'ammoniac, une alkylamine ou une dialkylamine. On peut utiliser de l'ammoniac anhydre ou aqueux. On utilise généralement de l'ammoniac anhydre pour favoriser la production de monoalcanolamine. Pour les procédés applicables à la conversion de l'oxyde d'oléfine en l'alcanolamine, on peut se reporter, par exemple, au document US-A-4 845 296, qui est

incorporé ici à titre de référence.

Les 1,2-diols et éthers de 1,2-diol, par exemple de l'éthylène glycol, du 1,2-propylène glycol et des éthers d'éthylène glycol peuvent être utilisés dans une grande variété d'applications industrielles, par exemple dans les domaines de l'alimentation, des boissons, du tabac, des cosmétiques, des polymères thermoplastiques, des systèmes de résines durcissables, des détergents, des systèmes de transfert de chaleur etc. Les 1,2-carbonates, par exemple le carbonate d'éthylène, peuvent être utilisés comme diluants, en particulier comme solvants. Des éthanolamines peuvent être utilisées, par exemple, dans le traitement ("adoucisement") de gaz naturel.

Sauf autrement spécifié, les composés organiques mentionnés ici, par exemple les oléfines, les alcools, les 1,2-diols, les éthers de 1,2-diols, les 1,2-carbonates, les éthanolamines et les halogénures organiques, comportent généralement un maximum de 40 atomes de carbone, plus généralement un maximum de 20 atomes de carbone, en particulier un maximum de 10 atomes de carbone, plus particulièrement un maximum de 6 atomes de carbone. Généralement, les composés organiques possèdent au moins un atome de carbone. Comme défini ici, des plages de nombres d'atomes de carbone (c'est-à-dire le nombre de carbones) comprennent les nombres spécifiés pour les limites des plages.

L'exemple qui suit vise à illustrer les avantages de la présente invention et ne vise pas à limiter indûment la portée de l'invention.

EXEMPLE

Cet exemple prophétique décrit la manière dont l'invention peut être mise en pratique.

Un réacteur à microcanaux comprendra des microcanaux de traitement, des premiers microcanaux d'échange de chaleur, des deuxièmes microcanaux d'échange de chaleur et des premiers canaux

d'alimentation. Les microcanaux de traitement comprennent une extrémité amont, une première section et une deuxième section.

La première section est adaptée pour échanger de la chaleur avec un fluide d'échange de chaleur qui s'écoule dans les premiers microcanaux d'échange de chaleur. Les deuxièmes microcanaux d'échange de chaleur comprennent deux groupes de deuxièmes microcanaux d'échange de chaleur adaptés pour échanger de la chaleur avec la deuxième section, de sorte que, dans la partie aval de la deuxième section, il règne une température inférieure à celle de la partie amont de la deuxième section. Un microcanal d'alimentation aboutit dans la première section du microcanal de traitement via des orifices. Les orifices sont positionnés à des distances approximativement égales dans la direction aval de la première section, à partir de l'extrémité amont du microcanal jusqu'aux deux premiers tiers de la longueur de la première section, et en direction perpendiculaire les orifices sont positionnés à des distances environ égales sur toute la largeur du microcanal de traitement.

La première section comprend un catalyseur d'époxydation comprenant de l'argent, du rhénium, du tungstène, du césium et du lithium déposés sur un matériau de support particulaire. Le matériau de support particulaire est une α -alumine ayant une surface spécifique de 1,5 m²/g, un volume poreux total de 0,43 ml/g et une distribution de taille des pores telle que des pores ayant des diamètres de l'ordre de 0,2 à 10 μ m représentent 95% du volume poreux total, et que des pores ayant des diamètres de l'ordre de 0,3 à 10 μ m représentent plus de 92% du volume poreux total contenu dans les pores ayant des diamètres de l'ordre de 0,2 à 10 μ m.

Le réacteur à microcanaux est assemblé selon des procédés connus par le document WO-A-2004/099 113 et les références citées ici. Le matériau de support est déposé sur les parois de la première section des microcanaux de traitement par revêtement au lavis.

Ensuite, les microcanaux de traitement sont assemblés, et après l'assemblage on dépose sur le matériau de support de l'argent, du rhénium, du tungstène, du césium et du lithium en utilisant des procédés en soi connus par le document US-5 380 697. La quantité d'argent est de
5 350 kg/m³ de volume de réacteur, le volume de réacteur étant le volume total défini par la surface de la section transversale et la longueur totale des parties des microcanaux occupées par le catalyseur d'époxydation.

La première section est chauffée à 220°C par échange de chaleur avec le fluide d'échange de chaleur s'écoulant dans le premier
10 microcanal d'échange de chaleur, tandis que de l'éthylène est alimentée par une ouverture placée à l'extrémité amont des microcanaux de traitement. Un mélange d'oxygène et de chlorure d'éthyle (3 parties par million en volume) est amené via les canaux d'alimentation. La proportion molaire d'oxygène à l'éthylène est de 1:1. Le mélange sortant
15 de la première section et pénétrant dans la deuxième section des microcanaux de traitement est rapidement refroidi dans la deuxième section, en deux étapes, d'abord à une température de 150°C et ensuite à une température de 80°C. La température et le débit d'amenée de l'éthylène et de l'oxygène sont ajustés de sorte que la conversion de
20 l'éthylène soit de 97% molaires. La quantité de chlorure d'éthyle dans le mélange d'oxygène et de chlorure d'éthyle est alors ajustée de manière à optimiser la sélectivité pour l'oxyde d'éthylène.

Le produit riche en oxyde d'éthylène peut être purifié par élimination de dioxyde de carbone, d'oxygène non converti et d'éthylène
25 non convertie. L'oxyde d'éthylène purifié peut être converti avec de l'eau pour donner de l'éthylène glycol.

5

REVENDICATIONS

- 10 1. Procédé d'installation d'un catalyseur d'époxydation
dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à
microcanaux, lequel procédé comprend le dépôt d'un métal du groupe 11
ou d'un composant cationique d'un métal du groupe 11 sur au moins une
partie des parois desdits microcanaux de traitement, le dépôt d'un ou
15 plusieurs composants promoteurs sur un moins une partie de ces parois
avant, en même temps ou après le dépôt du métal du groupe 11 ou du
composant cationique de métal du groupe 11, et, si l'on dépose un
composant cationique de métal du groupe 11, une réduction d'au moins
une partie du composant cationique de métal du groupe 11.
- 20 2. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 1,
dans lequel le métal du groupe 11 est déposé en tant que composant
cationique de métal du groupe 11.
3. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 2,
dans lequel le métal du groupe 11 est déposé par mise en contact des
25 parois avec un mélange liquide comprenant le composant cationique de
métal du groupe 11, élimination d'un composant liquide du mélange
liquide et application d'un agent réducteur avant, en même temps que ou
après le dépôt du composant cationique de métal du groupe 11.
4. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque
30 des revendications 1 à 3, dans lequel le procédé comprend en outre le
revêtement des parois des microcanaux de traitement, au moins en

partie, par un matériau de support, puis le dépôt du métal du groupe 11 ou d'un composant cationique de métal du groupe 11 sur ou dans le matériau de support.

5 5. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 4, dans lequel le matériau de support est un matériau particulaire ayant un d_{50} de l'ordre de 0,1 à 100 μm .

6. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 5, dans lequel le matériau particulaire a un d_{50} de l'ordre de 0,5 à 50 μm .

10 7. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 4, dans lequel le matériau de support est un matériau particulaire capable de traverser un crible ASTM ayant des ouvertures d'un maximum 50% de la plus petite dimension du microcanal de traitement.

15 8. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 7, dans lequel le matériau de support est un matériau particulaire capable de traverser un crible ASTM ayant des ouvertures d'un maximum 30% de la plus petite dimension du microcanal de traitement.

20 9. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 1, dans lequel le métal du groupe 11 est déposé par mise en contact des parois avec un liquide contenant le métal du groupe 11 dispersé, et élimination du liquide, en laissant le métal du groupe 11 sur la paroi.

10. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 1, dans lequel le métal du groupe 11 est déposé par une technique de déposition en phase vapeur.

25 11. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le métal du groupe 11 ou le composant cationique de métal du groupe 11 est déposé sur au moins une partie des parois par dépôt du métal du groupe 11 ou du composant cationique de métal du groupe 11 sur au moins une partie d'une ou plusieurs tôles, et fabrication d'un réacteur à microcanaux par
30 assemblage des tôles de manière à former des microcanaux de traitement ayant un métal du groupe 11 ou un composant cationique de

métal du groupe 11 déposé sur au moins une partie des parois.

12. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la quantité de métal du groupe 11 déposée est de l'ordre de 10 à 500 kg /m³ de volume du réacteur, le volume du réacteur étant le volume total défini par la surface de la section transversale et la longueur totale des parties des microcanaux occupées par le catalyseur d'époxydation.

13. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 12, dans lequel la quantité de métal du groupe 11 déposée est de l'ordre de 50 à 400 kg /m³ de volume du réacteur, le volume du réacteur étant le volume total défini par la surface de la section transversale et la longueur totale des parties des microcanaux occupées par le catalyseur d'époxydation.

14. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 4 à 13, dans lequel le procédé comprend le dépôt du métal du groupe 11 ou d'un composant cationique de métal du groupe 11 ou du matériau de support sur des parties au moins partiellement dépolies ou ondulées des parois des microcanaux de traitement, la surface de ces parties de paroi étant effectivement agrandie d'un facteur de 0,5 à 10 par rapport à la surface spécifique de la surface de paroi telle que définie par ses dimensions extérieures.

15. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le catalyseur comprend de l'argent en tant que métal du groupe 11.

16. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 15, dans lequel le catalyseur comprend en outre un composant promoteur comprenant un ou plusieurs éléments choisis parmi le rhénium, le tungstène, le molybdène, le chrome et leurs mélanges, et comprend en outre un métal alcalin choisi parmi le lithium, le potassium, le césium et leurs mélanges.

17. Procédé d'époxydation d'une oléfine, comprenant :

- l'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux par un procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 16, et
- la réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène en présence du catalyseur d'époxydation installé dans un ou plusieurs microcanaux de traitement.

18. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 17, dans lequel l'alimentation comprend l'oléfine et de l'oxygène en une quantité totale d'au moins 50% molaires par rapport à la totalité de l'alimentation.

19. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 17 ou 18, dans lequel le procédé comprend la réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène et l'application de conditions telles que la conversion de l'oléfine ou la conversion de l'oxygène est d'au moins 90% molaires.

20. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans lequel le procédé comprend en outre un refroidissement rapide du produit de réaction dans une section aval des microcanaux de traitement.

21. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 20, dans lequel le procédé comprend en outre la conversion, dans le ou les microcanaux de traitement, du produit de réaction rapidement refroidi pour former un mélange comprenant l'oxyde d'oléfine et un 1,2-carbonate.

22. Procédé de préparation d'un 1,2-diol, d'un éther de 1,2-diol, d'un 1,2-carbonate ou d'une alcanolamine, lequel procédé comprend :

- l'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux par un procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 16,
- la réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène

en présence du catalyseur d'époxydation installé dans le ou les microcanaux de traitement pour produire un oxyde d'oléfine, et

- la conversion de l'oxyde d'oléfine avec de l'eau, un alcool, du dioxyde de carbone ou une amine pour former un 1,2-diol, un éther de
- 5 1,2-diol, un 1,2-carbonate ou une alcanolamine.

23. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 17 à 22, dans lequel l'oléfine comprend de l'éthylène.

24. Réacteur approprié pour l'époxydation d'une oléfine, lequel réacteur est un réacteur à microcanaux comprenant un ou
- 10 plusieurs microcanaux de traitement dans le(s)quel(s) est installé un catalyseur d'époxydation comprenant un métal du groupe 11, la quantité de métal du groupe 11 étant de l'ordre de 10 à 500 kg/m³ de volume du réacteur, le volume du réacteur étant le volume total défini par la surface de la section transversale et la longueur totale des parties des
- 15 microcanaux occupées par le catalyseur d'époxydation.

25. Réacteur tel que revendiqué dans la revendication 24, dans lequel la quantité de métal du groupe 11 déposée est de l'ordre de 50 à 400 kg/m³ de volume du réacteur, le volume du réacteur étant le volume total défini par la surface de la section transversale et la longueur
- 20 totale des parties des microcanaux occupées par le catalyseur d'époxydation.

26. Réacteur tel que revendiqué dans la revendication 24 ou 25, dans lequel le catalyseur comprend de l'argent en tant que métal du groupe 11.

- 25 27. Réacteur tel que revendiqué dans la revendication 26, dans lequel le catalyseur comprend en outre un composant promoteur comprenant un ou plusieurs éléments choisis parmi le rhénium, le tungstène, le molybdène, le chrome et leurs mélanges, et comprend en outre un métal alcalin choisi parmi le lithium, le potassium,
- 30 le césium et leurs mélanges.

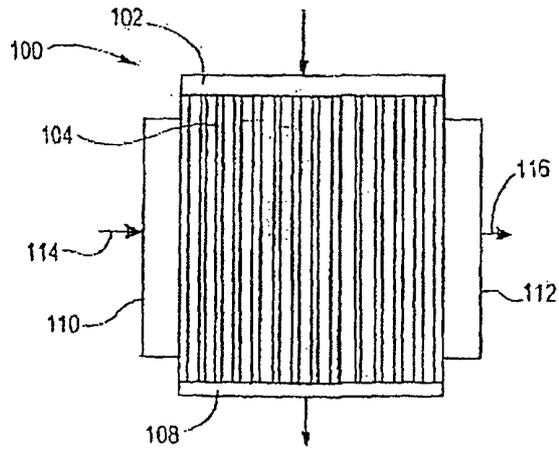


FIG. 1

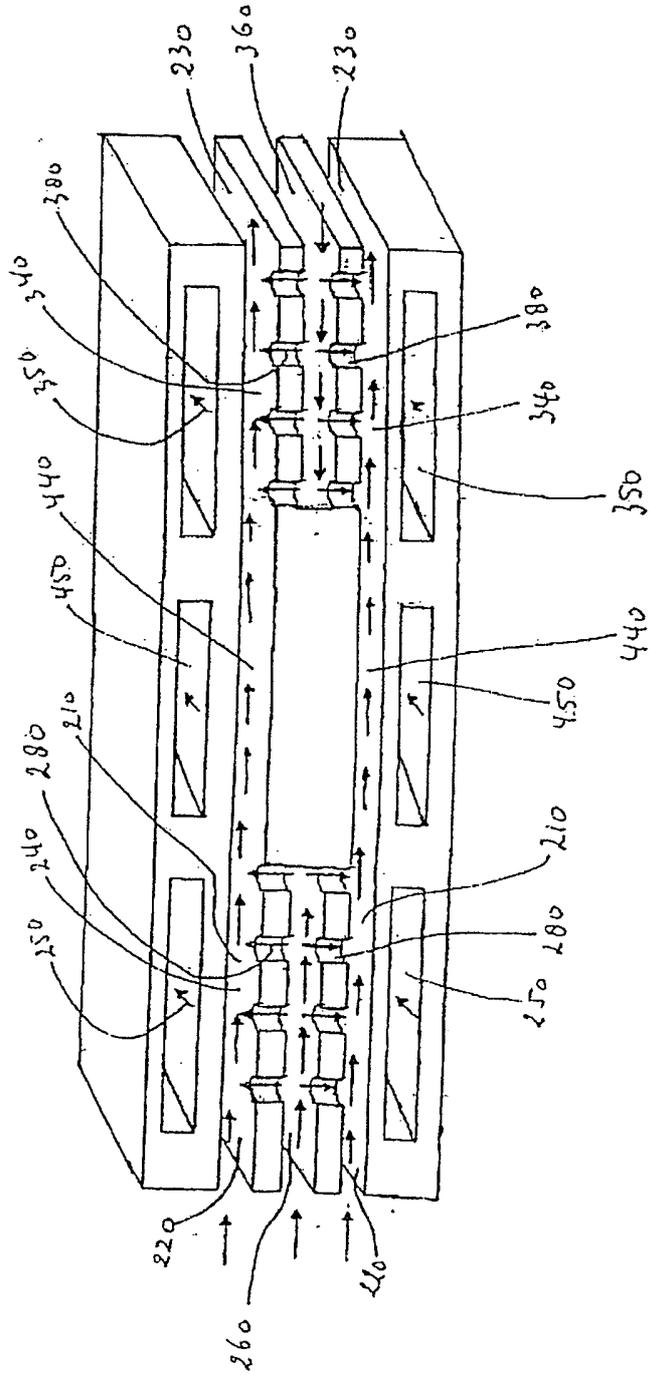


FIG. 2

ABREGE

5 PROCEDE D'INSTALLATION D'UN CATALYSEUR D'EPOXYDATION
DANS UN REACTEUR, PROCEDE DE PREPARATION D'UN OXYDE
D'OLEFINE OU D'UN PRODUIT CHIMIQUE DERIVABLE D'UN OXYDE
D'OLEFINE, ET REACTEUR APPROPRIE POUR UN TEL PROCEDE

La présente invention se rapporte à un procédé d'époxydation amélioré et un réacteur d'époxydation amélioré. La présente invention
10 fait usage d'un réacteur qui comprend une pluralité de microcanaux. De tels microcanaux de traitement peuvent être adaptés de sorte que l'époxydation et éventuellement d'autres processus puissent avoir lieu dans les microcanaux et de manière qu'ils soient dans une relation d'échange de chaleur avec des canaux adaptés pour contenir un fluide
15 d'échange de chaleur. Un réacteur comprenant de tels microcanaux de traitement est appelé "réacteur à microcanaux". L'invention procure un procédé d'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un réacteur à microcanaux. L'invention procure aussi un procédé d'époxydation d'une oléfine et un procédé de préparation d'un produit chimique dérivable d'un
20 oxyde d'oléfine. L'invention procure encore un réacteur à microcanaux.

RAPPORT DE RECHERCHE
 établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
 de la loi belge sur les brevets d'invention
 du 28 mars 1984

BO 9301
 BE 200600629

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	KESTENBAUM HARRY: "Zur Synthese von Ethenoxid in einem Mikroreaktionssystem" DISSERTATION, 1 janvier 2004 (2004-01-01), pages 1-114, XP002457744	1-21, 24-27	INV. B01J19/00 C07D301/10 B01J37/02
Y	* alinéa [4.1.4] * * tableau 9 * * pages 44,76,99 * * alinéa [5.1.3] *	1-27	
X	A. KURSAWE, D. HÖNICKE: "Ethene epoxidation in Ag/Al microchannel reactors: Effects of NO2 and Cs" CATALYSIS COMMUNICATIONS, vol. 2, 2001, pages 347-351, XP002510043 ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM	1-21, 24-27	
Y	* page 348, colonne de droite * * alinéa [03.3] *	1-27	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) B01J C07C C07D
X	FÖDISCH, R., KURSAWE, A., HÖNICKE, D.: "Immobilizing heterogeneous catalysts in microchannel reactors" PROCEEDINGS OF THE SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROREACTION TECHNOLOGY, IMRET 6, mars 2002 (2002-03), page 140-146, XP008100403 NEW ORLEANS, USA	1-21, 24-27	
Y	* pages 141,142 * * pages 144,145 * * tableau 2 *	1-27	
		----- -/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 janvier 2009		Zuurdeeg, Boudewijn	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C46)

RAPPORT DE RECHERCHE
 établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
 de la loi belge sur les brevets d'invention
 du 28 mars 1984

BO 9301
 BE 200600629

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	KESTENBAUM H ET AL: "Silver-Catalyzed Oxidation of Ethylene Oxide in a Microreaction System" INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 41, 1 janvier 2002 (2002-01-01), pages 710-719, XP002462405 ISSN: 0888-5885 * tableaux 1,2 *	1-27	
Y	WO 03/072246 A (SHELL OIL CO [US]; LOCKEMEYER JOHN ROBERT [US]; YEATES RANDALL CLAYTON) 4 septembre 2003 (2003-09-04) * exemples * * revendications 1-17 *	1-27	
Y	WO 2004/002954 A (SHELL OIL CO [US]; LOCKEMEYER JOHN ROBERT [US]; REINALDA DONALD [NL];) 8 janvier 2004 (2004-01-08) * revendications 1-12 * * exemples *	1-27	
D,A	WO 2004/099113 A (VELOCYS INC [US]; BROPHY JOHN H [GB]; PESA FREDERICK A [US]; TONKOVICH) 18 novembre 2004 (2004-11-18) * revendications 1,22,30,57,69,85 * * figures 1-6 * * page 7, ligne 16-20 * * page 11, ligne 3-5 *		
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		14 janvier 2009	Zuurdeeg, Boudewijn
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 9301
BE 200600629

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-01-2009

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03072246 A	04-09-2003	AU 2003217756 A1	09-09-2003
		BR 0307958 A	21-12-2004
		CA 2477069 A1	04-09-2003
		CN 1642637 A	20-07-2005
		CN 101085425 A	12-12-2007
		EP 1511563 A2	09-03-2005
		JP 2005518276 T	23-06-2005
		KR 20040086431 A	08-10-2004
		MX PA04008167 A	26-11-2004
		ZA 200406645 A	31-05-2006
WO 2004002954 A	08-01-2004	AU 2003243757 A1	19-01-2004
		BR 0312244 A	12-04-2005
		CA 2491523 A1	08-01-2004
		CN 1665594 A	07-09-2005
		EP 1517751 A2	30-03-2005
		JP 2006504510 T	09-02-2006
		KR 20050016905 A	21-02-2005
		MX PA04012745 A	17-11-2005
		RU 2314156 C2	10-01-2008
		US 2004049061 A1	11-03-2004
WO 2004099113 A	18-11-2004	BR PI0410039 A	25-04-2006
		CA 2523704 A1	18-11-2004
		CN 101014561 A	08-08-2007
		EP 1626948 A1	22-02-2006
		JP 2006525334 T	09-11-2006
		KR 20060026016 A	22-03-2006
		MX PA05011732 A	06-07-2006
		US 2004220434 A1	04-11-2004
		US 2008031788 A1	07-02-2008