

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-521501  
(P2009-521501A)

(43) 公表日 平成21年6月4日(2009.6.4)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C O 7 D 301/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 301/10	4 C O 4 8
<b>C O 7 D 303/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 303/04	4 H O 0 6
<b>C O 7 B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 B 61/00	4 H O 3 9
		C O 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2008-547756 (P2008-547756)  
 (86) (22) 出願日 平成18年12月20日 (2006.12.20)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年8月18日 (2008.8.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/062420  
 (87) 国際公開番号 W02007/076407  
 (87) 国際公開日 平成19年7月5日 (2007.7.5)  
 (31) 優先権主張番号 60/752,974  
 (32) 優先日 平成17年12月22日 (2005.12.22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

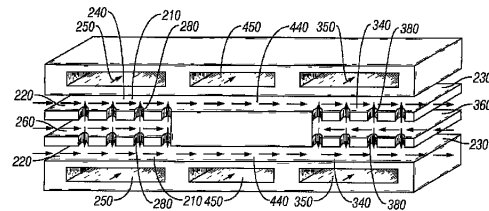
(71) 出願人 590002105  
 シエル・インターナショナル・リサーチ・  
 マートスハツペイ・ベー・ヴェー  
 オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー  
 ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ  
 ーン・30  
 (74) 代理人 100062007  
 弁理士 川口 義雄  
 (74) 代理人 100114188  
 弁理士 小野 誠  
 (74) 代理人 100140523  
 弁理士 渡邊 千尋  
 (74) 代理人 100119253  
 弁理士 金山 賢教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンオキシドまたはオレフィンオキシドから誘導できる化学物質の調製方法

(57) 【要約】

本発明は、改善されたエポキシ化方法および改善されたエポキシ化反応器に関する。本発明は、複数のマイクロチャンネルを含む反応器を使用する。その様なプロセスマイクロチャンネルは、エポキシ化および場合によりその他の方法をマイクロチャンネルにおいて実施することができ、これらが、熱交換流体を収容するために適合されるチャンネルと熱交換関係にある様に適合されてもよい。その様なプロセスマイクロチャンネルを含む反応器は「マイクロチャンネル反応器」と称される。本発明は、オレフィンのエポキシ化のための或種の方法およびオレフィンオキシドから誘導できる化学物質の調製のための方法を提供する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

マイクロチャンネル反応器の1つ以上のプロセスマイクロチャンネルに含まれるエポキシ化触媒の存在下において、オレフィンおよび酸素を含む供給原料を反応させる工程、およびオレフィンの転換または酸素の転換が少なくとも90モル%である様に供給原料を反応させるための条件を適用する工程を含む、オレフィンのエポキシ化方法。

## 【請求項 2】

エポキシ化触媒が、触媒の重量に対して50から500g/kgの量において第11族金属を含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

触媒が、触媒の重量に対して、100から400g/kgの量において第11族金属を含む、請求項2に記載の方法。

## 【請求項 4】

エポキシ化触媒が、担体材料に堆積した銀を含む、請求項1から3のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 5】

触媒が、促進剤成分として、レニウム、タングステン、モリブデン、クロム、およびこれらの混合物から選択される1つ以上の元素、ならびに更にリチウム、カリウム、およびセシウムから選択される1つ以上のアルカリ金属を含む、請求項4に記載の方法。

## 【請求項 6】

担体材料が、担体の重量に対して少なくとも $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、および最大 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有し、ならびに $0.2$ から $10 \mu\text{m}$ の範囲における直径を持つ細孔が、全細孔容積の80%超を示す様な細孔径分布を有するアルミナである、請求項4または5に記載の方法。

## 【請求項 7】

表面積が、担体の重量に対して、少なくとも $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、および最大 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、ならびに $0.2$ から $10 \mu\text{m}$ の範囲における直径を持つ細孔が、全細孔容積の90%超を示す請求項6に記載の方法。

## 【請求項 8】

供給原料が、合計供給原料に対して少なくとも50モル%の合計量においてオレフィンおよび酸素を含む、請求項1から7のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 9】

供給原料が、合計供給原料に対して80から99.5モル%の合計量においてオレフィンおよび酸素を含む、請求項8に記載の方法。

## 【請求項 10】

オレフィンの転換が少なくとも95モル%である、請求項1から9のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 11】

オレフィンの転換が少なくとも98モル%である、請求項10に記載の方法。

## 【請求項 12】

酸素を少なくとも部分的に補充する工程を更に含む、請求項10または11に記載の方法。

## 【請求項 13】

供給原料が、3から100の範囲のオレフィン対酸素のモル比においてオレフィンおよび酸素を含む、請求項1から12のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 14】

モル比が4から50の範囲にある、請求項13に記載の方法。

## 【請求項 15】

供給原料が、合計供給原料に対して、最大5モル%の量において飽和炭化水素を含み、および供給原料が、合計供給原料に対して、最大5モル%の量において不活性ガスを含む

10

20

30

40

50

、請求項 1 から 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

飽和炭化水素の量が、合計供給原料に対して、最大 2 モル%であり、および不活性ガスの量が、合計供給原料に対して、最大 2 モル%である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

一過式において実施する工程を含む、請求項 1 から 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

酸素源として空気を供給する工程を含む、請求項 1 から 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

供給原料が、0.01 モル%までの量において反応改良剤を更に含む、請求項 1 から 18 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 20】

反応改良剤が、合計供給原料に対して、少なくとも  $0.2 \times 10^{-4}$  モル%、および最大  $50 \times 10^{-4}$  モル%の濃度で存在する有機ハロゲン化物である、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

反応改良剤が、合計供給原料に対して、少なくとも  $0.5 \times 10^{-4}$  モル%、および最大  $20 \times 10^{-4}$  モル%の濃度で存在する有機ハロゲン化物である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

プロセスマイクロチャンネルの下流区分において反応生成物をクエンチする工程を更に含む、請求項 1 から 21 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 23】

クエンチされた反応生成物を 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルにおいて転換して、オレフィンオキシドおよび 1, 2 - カーボネートを含む混合物を形成する工程を更に含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

請求項 1 から 23 のいずれかに記載のエポキシ化方法によりオレフィンオキシドを形成する工程、および

オレフィンオキシドを、水、アルコール、二酸化炭素またはアミンで転換して、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンを形成する工程

30

を含む、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィンのエポキシ化方法に関する。本発明は、また、オレフィンオキシドから誘導できる化学物質の調製方法に関する。特に、その様な化学物質は、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンであつてもよい。

40

【背景技術】

【0002】

エチレンオキシドおよびその他のオレフィンオキシドは、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールエーテル、エチレンカーボネート、エタノールアミンおよび洗剤の様な化学物質を作るための供給原料として使用される重要な工業的物質である。オレフィンオキシドを製造するための 1 つの方法は、オレフィンオキシドを生成する、オレフィンの酸素による触媒的部分酸化であるオレフィンのエポキシ化によるものである。その様にして製造されたオレフィンオキシドは、水、アルコール、二酸化炭素、またはアミンと反応して、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カ

50

ーボネートまたはアルカノールアミンを製造してもよい。1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンのそのような製造は、一般に、オレフィンオキシドの製造とは別に行われ、いずれの場合においても2つの方法が通常は別々の反応器において実施される。

【0003】

オレフィンエポキシ化においては、オレフィンおよび酸素を含む供給原料は、或る反応条件で維持されている反応帯域内に含まれる触媒の床を通過する。工業的エポキシ化反応器は、一般に、外套管型（シェル - アンド - チューブ型）熱交換器の形式にあり、そこにおいては、複数の実質的に平行な細長い比較的狭い管が、充填床を形成するために、成形された触媒粒子で充填されていて、外套は冷却液を含む。使用されるエポキシ化触媒のタイプに拘わりなく、工業的操作においては、内管の直径は、多くの場合、20から40 mmの範囲にあり、反応器当たりの管の数は数千、例えば、12,000までの範囲であってもよい。

10

【0004】

オレフィンエポキシ化は、一般に、比較的低いオレフィン転換および酸素転換で行われる。未転換オレフィンおよび酸素の再循環は、通常は、方法の経済性を高めるために適用される。一般に、供給原料は、爆発限界外の操作を促進するために大量の所謂バラストガスを更に含む。バラストガスとしては、飽和炭化水素、特に、メタンおよびエタンが挙げられる。結果として、再循環は、一般に、未転換オレフィン、未転換酸素およびバラストガスを含む大量のプロセス流の取り扱いを含む。オレフィンエポキシ化プラントにおいて普通に適用される再循環流の処理工程は、また、オレフィンオキシドの回収、二酸化炭素の除去、水の除去および再加圧を含むので相当複雑である。バラストガスの使用は処理工程のコストの一因となるばかりでなく、それはまたエポキシ化反応速度を減少させる。

20

【0005】

エポキシ化触媒は、一般に、成形された担体材料上に、触媒的に活性な種、一般には、第11族金属（特に、銀）および促進剤成分を含む。成形された担体材料は、一般に、例えば、強度および摩耗抵抗性、表面積および空隙率の要件に合致させるために慎重に選択される。成形された担体材料は、一般に、選択された無機物質を、これらが所望の性質を有する範囲まで焼成することにより製造される。

【0006】

エポキシ化中に、触媒は、触媒の活性および所望のオレフィンオキシドの形成における選択率における損失でそれ自体を表す性能低下に陥る。活性の損失に応じて、エポキシ化反応温度は、オレフィンオキシドの生産速度が維持される様に増加されてもよい。工業的反応器の操作は、反応温度に対して普通制限され、適用可能な温度限界に達した場合、オレフィンオキシドの製造は、エポキシ化触媒の現在の投入量を新しい投入量へ交換するために中断されねばならない。

30

【0007】

改善されたエポキシ化方法および改善されたエポキシ化反応器が利用できるのであればそれは大きな価値のあるものである。

【発明の開示】

40

【0008】

本発明は、その様な改善されたエポキシ化方法および改善されたエポキシ化反応器を提供する。本発明の実施形態は、複数のマイクロチャンネル（以降「プロセスマイクロチャンネル」）を含む反応器を使用する。プロセスマイクロチャンネルは、エポキシ化および場合によりその他の方法が、マイクロチャンネルにおいて生起することができ、これらが、熱交換流体を収容するために適合されるチャンネル（以降「熱交換チャンネル」）と熱交換関係にある様に適合されてもよい。プロセスマイクロチャンネルを含む反応器は、本明細書においては、「マイクロチャンネル反応器」という用語を使用して参照される。本明細書において使用される「第11族」という用語は、元素の周期律表の第11族を意味する。

50

## 【0009】

一実施形態においては、本発明は、マイクロチャンネル反応器の1つ以上のプロセスマイクロチャンネルに含まれるエポキシ化触媒の存在下において、オレフィンおよび酸素を含む供給原料を反応させる工程、およびオレフィンの転換または酸素の転換が少なくとも90モル%である様に供給原料を反応させるための条件を適用する工程を含む、オレフィンのエポキシ化方法を提供する。

## 【0010】

その他の実施形態においては、本発明は、

マイクロチャンネル反応器の1つ以上のプロセスマイクロチャンネルに含まれるエポキシ化触媒の存在下において、オレフィンおよび酸素を含む供給原料を反応させて、オレフィンオキシドを形成する工程、およびオレフィンの転換または酸素の転換が少なくとも90モル%である様に供給原料を反応させるための条件を適用する工程、ならびに

オレフィンオキシドを、水、アルコール、二酸化炭素またはアミンで転換して、1,2-ジオール、1,2-ジオールエーテル、1,2-カーボネートまたはアルカノールアミンを形成する工程

を含む、1,2-ジオール、1,2-ジオールエーテル、1,2-カーボネートまたはアルカノールアミンの調製方法を提供する。

## 【0011】

本発明によるマイクロチャンネル反応器の使用は、以下の利点の1つ以上をもたらす。

## 【0012】

プロセスマイクロチャンネルにおいて行われるエポキシ化は、酸素またはオレフィンオキシドの高転換水準での操作を可能にする。特に、この方法が高オレフィン転換水準で行われる場合は、再循環流が適用されないことを意味する貫流式操作においてエポキシ化方法を操作することが有利である。更に、その様な場合においては、空気が、空気から分離される酸素に代わってプロセスマイクロチャンネルへ供給されてもよく、空気分離装置の必要性を排除することができることが有利である。

## 【0013】

プロセスマイクロチャンネル内でのオレフィンオキシドのクエンチは、通常の外套管型熱交換反応器において適用される場合の、爆発限界内であってもよい条件下での操作を可能にする。その様な条件は、酸素に富む供給原料成分とオレフィンに富む供給原料成分とを、酸素に富む供給原料成分およびオレフィンに富む供給原料成分が普通爆破限界外にあるプロセスマイクロチャンネル内で接触させることにより達成されてもよい。プロセスマイクロチャンネル内でのクエンチは、また、アルデヒドおよびカルボン酸等の副生成物の形成を減少する。

## 【0014】

プロセスマイクロチャンネル内でオレフィンエポキシ化を実施することは、同じプロセスマイクロチャンネル内でのクエンチおよび製造されたオレフィンオキシドの少なくとも一部で同時形成二酸化炭素の転換、ならびに場合により、液体、一般には、未転換オレフィンオキシドおよび1,2-カーボネートを含む水性混合物を凝縮することを可能にする。その組成に対しては、未転換エチレンおよび酸素を含んでもよい残りの気体流は再循環に好適である。これは、生成物および再循環流の更なる処理の複雑さを減少し、例えば、オレフィンオキシド回収装置および二酸化炭素除去装置の必要性を排除することができる。

## 【0015】

プロセスマイクロチャンネル内でのエポキシ化は、高いエポキシ化速度および/または低いエポキシ化反応温度をもたらすことのできる、オレフィン、酸素およびオレフィンオキシドの高い合計濃度の条件で都合よく行うことができる。エポキシ化反応温度の低下は、改善された選択率および改善された触媒寿命をもたらすことができる。オレフィン、酸素およびオレフィンオキシドの高い合計濃度の条件を採用することは、また、バラストガスを使用することの必要性を排除することができ、これは更に有効な処理および再循環の

10

20

30

40

50

コストの減少を与える。

【0016】

プロセスマイクロチャンネル内でオレフィンエポキシ化を実施することは、同じプロセスマイクロチャンネル内で形成されたオレフィンオキシドの1,2-ジオール、1,2-ジオールエーテル、1,2-カーボネートまたはアルカノールアミンへの転換を可能にする。これは、その様な更なる転換のための更なる反応器の必要性を排除することができる。また、オレフィンオキシド回収装置および/または二酸化炭素除去装置の必要性を排除することができ、熱交換装置の必要性を減少させることができる。故に、製造プラントにおいて通常適用される更なる処理工程、例えば、生成物の回収のための処理工程の複雑さを減少させることができる。プロセスマイクロチャンネル内でのオレフィンオキシドの転換は、また、アルデヒドおよびカルボン酸等の副生成物の形成を減少する。

10

【0017】

本発明における使用に適したマイクロチャンネル反応器およびこの操作は、参照として本明細書に組み込まれる、WO-A-2004/099113、WO-A-01/12312、WO-01/54812、US-A-6440895、US-A-6284217、US-A-6451864、US-A-6491880、US-A-6666909、US-6811829、US-A-6851171、US-A-6494614、US-A-6228434およびUS-A-6192596において記載されている。これらの参考文献において記載されている、マイクロチャンネル反応器が製造され、触媒で充填され、操作される方法は、一般に、本発明の実施において適用可能である。

20

【0018】

図1を参照すると、マイクロチャンネル反応器100は、プロセスヘッダー102、複数のプロセスマイクロチャンネル104、およびプロセスフッター108から構成されていてもよい。プロセスヘッダー102は、流体がプロセスマイクロチャンネル104中へ流れるための通路を準備する。プロセスフッター108は、流体がプロセスマイクロチャンネル104から流れるための通路を準備する。

【0019】

マイクロチャンネル反応器に含まれるプロセスマイクロチャンネルの数は非常に大きなものであってもよい。例えば、数は $10^5$ まで、もしくは $10^6$ まで、または $2 \times 10^6$ まであってもよい。普通は、プロセスマイクロチャンネルの数は、少なくとも10もしくは少なくとも100、または少なくとも1000であってもよい。

30

【0020】

プロセスマイクロチャンネルは、一般に平行に配列され、例えば、これらは平面マイクロチャンネルの配列を形成してもよい。プロセスマイクロチャンネルは、15mmまで、例えば、0.05から10mm、特に、0.1から5mm、更に具体的には0.5から2mmの高さまたは幅の少なくとも1つの内部寸法を有してもよい。高さまたは幅のその他の内部寸法は、例えば、0.1から100cm、特に、0.2から75cm、更に具体的には0.3から50cmであってもよい。プロセスマイクロチャンネルの長さは、例えば、1から500cm、特に、2から300cm、更に具体的には3から200cm、または5から100cmであってもよい。

40

【0021】

マイクロチャンネル反応器100は、プロセスマイクロチャンネル104と熱交換接触の状態にある熱交換チャンネル(図1においては示されない)を更に含む。熱交換チャンネルは、また、マイクロチャンネルであってもよい。マイクロチャンネル反応器は、熱交換流体が、熱交換チャンネルを通して熱交換ヘッダー110から熱交換フッター112へ流れることができる様に適合される。熱交換チャンネルは、プロセスマイクロチャンネル104における流動に対して、並流、向流または、好ましくは、横流方向における流動を与えるために並べられてもよい。横流方向は矢印の114および116で示されている方向である。

【0022】

50

熱交換チャンネルは、15 mmまで、例えば、0.05 から10 mm、特に、0.1 から5 mm、更に具体的には0.5 から2 mmの高さまたは幅の少なくとも1つの内部寸法を有してもよい。高さまたは幅のその他の内部寸法は、例えば、0.1 から100 cm、特に、0.2 から75 cm、更に具体的には0.3 から50 cmであってもよい。熱交換チャンネルの長さは、例えば、1 から500 cm、特に、2 から300 cm、更に具体的には3 から200 cm、または5 から100 cmであってもよい。

【0023】

プロセスマイクロチャンネル104 および次の隣接する熱交換チャンネルとの間の間隔は、0.05 mmから5 mm、特に、0.2 から2 mmの範囲であってもよい。

【0024】

本発明の幾つかの実施形態においては、第一熱交換チャンネルおよび第二熱交換チャンネル、もしくは第一熱交換チャンネル、第二熱交換チャンネルおよび第三熱交換チャンネル、またはなお第五熱交換チャンネルまで、またはなお更なる熱交換チャンネルが用意される。したがって、その様な場合においては、熱交換チャンネルの複数の組合せが存在し、したがって、複数の熱交換ヘッダー110 および熱交換フーター112 が存在してもよく、それによって熱交換チャンネルの組合せが、熱交換ヘッダー110 から熱交換流体を受け取るため、および熱交換流体を熱交換フーター112 中へ送達するために適合されてもよい。

【0025】

プロセスヘッダー102、プロセスフーター108、熱交換ヘッダー110、熱交換フーター112、プロセスマイクロチャンネル104 および熱交換チャンネルは、独立に、本発明による方法の操作を可能にする十分な強度、寸法安定性および熱伝導特性を与える任意の構造部材で作られてもよい。適当な構造部材としては、例えば、スチール（例えば、ステンレススチールおよび炭素スチール）、モネル、チタニウム、銅、ガラスおよびポリマー組成物が挙げられる。熱交換流体の種類は本発明にとって重要ではなく、熱交換流体は広い範囲から選択されてもよい。適当な熱交換流体としては、蒸気、水、空気および油が挙げられる。複数の熱交換チャンネルの組合せを含む本発明の実施形態においては、その様な熱交換チャンネルの組合せは、異なる熱交換流体で、または異なる温度を有する熱交換流体で操作してもよい。

【0026】

本発明によるマイクロチャンネル反応器は、1つ以上のプロセスマイクロチャンネルおよび1つ以上の熱交換チャンネルを含む複数の反復ユニットを含んでもよい。そこで、一般的な反復ユニットおよびその操作を示す図2 に対して参照をする。

【0027】

プロセスマイクロチャンネル210 は、上流端部220 および下流端部230 を有し、触媒（描かれていない）、例えば、エポキシ化触媒を含んでもよい第一区分240 を含んでもよい。第一区分240 は、第一熱交換チャンネル250 と熱交換接触の状態にあって、プロセスマイクロチャンネル210 の第一区分240 と第一熱交換チャンネル250 との間の熱交換を可能にしてもよい。反復ユニットは、1つ以上の第一オリフィス280 を通って第一区分240 中で終わる第一供給チャンネル260 を含んでもよい。一般に、1つ以上の第一オリフィス280 は、その他の第一オリフィス280 に対して下流に配置されてもよい。操作中、オレフィンおよび酸素を含む供給原料は、上流端部220 における開口をとおよび/または第一供給チャンネル260 および1つ以上の第一オリフィス280 を通ってプロセスマイクロチャンネル210 の第一区分240 中へ入ってもよい。

【0028】

プロセスマイクロチャンネル210 は、触媒を収容するために適合されてもされなくてもよい第二区分340 を含んでもよい。第二区分340 は、本明細書に記載される触媒を含んでも含まなくてもよい。第二区分340 は、第一区分240 の下流に配置される。第二区分340 は、第二熱交換チャンネル350 と熱交換接触の状態にあって、プロセスマイクロチャンネル210 の第二区分340 および第二熱交換チャンネル350 との間の熱

10

20

30

40

50

交換を可能にしてもよい。幾つかの実施形態においては、第二区分340は、第二熱交換チャンネル350における熱交換流体での熱交換により第一区分240において得られ、そこから受け取られるオレフィンオキシドをクエンチするために適合される。クエンチは、例えば、2つまたは3つまたは4つの複数の第二熱交換チャンネル350の存在により1つ以上の段階において達成されてもよい。その様な複数の第二熱交換チャンネル350は、異なる温度を有する熱交換流体を収容するために、特に、第二区分340の下流方向において熱交換が、低い温度を有する熱交換流体を含む第二熱交換チャンネル350で生起する様に適合されてもよい。反復ユニットは、1つ以上の第二オリフィス380を通過して第二区分340の中で終わる第二供給チャンネル360を含んでもよい。操作中、供給原料は、プロセスマイクロチャンネル210における上流からならびに第二供給チャンネル360および1つ以上の第二オリフィス380を通過して第二区分340に入ってもよい。一般に、1つ以上の第二オリフィス380は、その他の第二オリフィス380に対して下流に配置されてもよい。第二区分340が、オレフィンオキシドの、1,2-ジオール、1,2-ジオールエーテル、1,2-カーボネートまたはアルカノールアミンへの転換を適応させるために適合される実施形態においては、第二供給チャンネル360および1つ以上の第二オリフィス380を通過して操作中に入る供給原料は、水、アルコール、二酸化炭素またはアミンを含んでもよい。また、触媒は、第二供給チャンネル360および1つ以上の第二オリフィス380を通過して供給されてもよい。必要に応じて、第二供給チャンネル(描かれていない)と1つ以上の第二オリフィス(描かれていない)の別々の組合せが、供給原料および触媒の分離供給を適応させるために存在してもよい。

10

20

**【0029】**

第一および第二オリフィス280または380との組合せにおける第一および第二供給チャンネル260または360、それにより1つ以上の第一もしくは第二オリフィス280もしくは380は、その他の第一または第二オリフィス280または380のそれぞれに対して下流に配置されて反応体の補充を可能にする。反応体の補充は本発明の幾つかの実施形態における特徴である。

**【0030】**

プロセスマイクロチャンネル210は、第一区分240の下流で、第二区分340の上流に配置された中間区分440を含んでもよい。中間区分440は第三熱交換チャンネル450と熱交換接触の状態にあって、プロセスマイクロチャンネル210の中間区分440と第三熱交換チャンネル450との間の熱交換を可能にしてもよい。幾つかの実施形態においては、例えば、第二区分340が、オレフィンオキシドの、1,2-ジオール、1,2-ジオールエーテル、1,2-カーボネートまたはアルカノールアミンへの転換を適応させるために適合される実施形態においては、中間区分440は、第三熱交換チャンネル450における熱交換流体での熱交換により第一区分240において得られ、そこから受け取られるオレフィンオキシドをクエンチするために適合される。クエンチは、複数の、例えば、2つまたは3つまたは4つの第三熱交換チャンネル450の存在により段階において達成されてもよい。その様な複数の第三熱交換チャンネル450は、異なる温度を有する熱交換流体を、特に、中間区分440の下流方向において熱交換が、低い温度を有する熱交換流体を含む第三熱交換チャンネル450で生起する様に含むために適合されてもよい。

30

40

**【0031】**

供給チャンネルはマイクロチャンネルであってもよい。これらは、15mmまで、例えば、0.05から10mm、特に、0.1から5mm、更に具体的には0.5から2mmの高さまたは幅の少なくとも1つの内部寸法を有してもよい。高さまたは幅のその他の内部寸法は、例えば、0.1から100cm、特に、0.2から75cm、更に具体的には0.3から50cmであってもよい。供給チャンネルの長さは、例えば、1から250cm、特に、2から150cm、更に具体的には3から100cm、または5から50cmであってもよい。

**【0032】**

50



プロセスマイクロチャンネルの区分の長さは、互いに独立に、例えば、必要な熱交換能力または区分において含まれてもよい触媒の量によって選択されてもよい。区分の長さは、好ましくは、少なくとも1 cm、または少なくとも2 cm、または少なくとも5 cmである。区分の長さは、好ましくは、長くて250 cm、または長くて150 cm、または長くて100 cm、または長くて50 cmである。区分のその他の寸法は、プロセスマイクロチャンネル210の相当する寸法により決定される。

#### 【0033】

本発明のマイクロチャンネル反応器は、公知の方法、例えば、通常の機械加工、レーザー切断、成型、スタンピングおよびエッチングならびにこれらの組合せを使用して製造されてもよい。本発明のマイクロチャンネル反応器は、通過可能な取り外される形体を持つシートを形成することにより製造されてもよい。その様なシートのスタックは公知の方法、例えば、拡散接合、レーザー溶接、冷間溶接、拡散蝕付け、およびこれらの組合せを使用して、一体化装置を形成するために組立てられてもよい。本発明のマイクロチャンネル反応器は、反応体の投入量、生成物の吐出量、および熱交換流体の流れを制御するために、適当なヘッダー、フーター、バルブ、溝線、およびその他の形体を含む。これらは図面においては示されていないが、これらは当業者により簡単に準備することができる。また、プロセスマイクロチャンネルに入る前に、供給原料の温度制御のために、特に、供給原料または供給原料成分を加熱するために、またはプロセスマイクロチャンネルを出た後に生成物の温度制御のために、特に、生成物をクエンチするために更に熱交換装置（図面においては示されていない）が存在してもよい。その様な更なる熱交換装置はマイクロチャンネル反応器と一体化されていてもよいが、より一般には、別々の装置である。これらは図面においては示されていないが、これらは当業者により簡単に準備することができる。熱の集約は、例えば、供給原料成分を加熱するために、またはその他の加熱目的のために、エポキシ化方法の反応熱を使用して適用されてもよい。

#### 【0034】

一般に、エポキシ化触媒は、エポキシ化反応の条件下では固体触媒である。その様なエポキシ化触媒、および必要に応じた任意のその他の固体触媒は、プロセスマイクロチャンネルの指定区分において任意の公知の方法で装填されてもよい。触媒は、プロセスマイクロチャンネルの指定区分において充填床を形成してもよくおよび/またはこれらはプロセスマイクロチャンネルの指定区分の壁の少なくとも一部にコーティングを形成してもよい。当業者は、コーティングがプロセスマイクロチャンネルの内壁に配置されることを理解する。選択としてまたは追加として、触媒の1つ以上は、プロセスマイクロチャンネルの指定区分に置かれてもよいインサート上のコーティングの形態であってもよい。コーティングは、任意の堆積方法、例えば、ウォッシュコーティング(wash coating)または蒸着等により調製されてもよい。幾つかの実施形態においては、エポキシ化触媒は、エポキシ化触媒が、エポキシ化供給原料の1つ以上の成分と一緒にプロセスマイクロチャンネルの指定区分へ供給されてもよく、エポキシ化反応混合物と一緒にプロセスマイクロチャンネルを通過してもよいいずれの場合においては、エポキシ化の条件下で固体触媒でなくてもよい。

#### 【0035】

本発明において使用されてもよいエポキシ化触媒は、一般に、1つ以上の第1族金属を含む触媒である。第1族金属は、銀および金からなる群から選択されてもよい。好ましくは、第1族金属は銀を含む。特に、第1族金属は、金属として、第1族金属の全重量に対して銀金属の重量として計算して少なくとも90重量%、更に具体的には少なくとも95重量%、例えば、少なくとも99重量%、または少なくとも99.5重量%の量において銀を含む。一般に、エポキシ化触媒は1つ以上の促進剤成分を更に含む。更に一般には、エポキシ化触媒は、第1族金属、1つ以上の促進剤成分および更に、1つ以上の更なる元素を含む1つ以上の成分を含む。幾つかの実施形態においては、エポキシ化触媒は、第1族金属、任意の促進剤成分および1つ以上の更なる元素を含む任意の成分が堆積されてもよい担体材料を含んでもよい。適当な促進剤成分および1つ以上の更なる元

10

20

30

40

50

素を含む適当な成分ならびに適当な担体材料は以降で説明されるものであってもよい。

【0036】

一実施形態においては、マイクロチャンネル反応器の1つ以上のプロセスマイクロチャンネルにおいてエポキシ化触媒を装填するための方法は、本質的に非水性希釈剤において分散されたエポキシ化触媒の分散体を1つ以上のプロセスマイクロチャンネルへ導入する工程、および希釈剤を除去する工程を含む。

【0037】

本質的に非水性希釈剤は液体であってもよく、気体形態であってもよい。液体に対して本明細書において使用される「本質的に非水性」とは、希釈剤の水分含有量が、希釈剤の重量に対して、最大20重量%、特に、最大10重量%、更に具体的には最大5重量%、例えば、最大2重量%、または最大1重量%、または最大0.5重量%であることを意味する。特に、気体希釈剤に対して「本質的に非水性」とは、プロセスマイクロチャンネルにおいて存在する様な希釈剤が露点より上にあることを意味する。希釈剤における液体の水の実質的なまたは完全な不含有は、水性希釈剤が適用される場合よりも、その形態学、組成および性質の1つ以上に関して、触媒が装填中にその完全な状態を良好に維持することを可能にする。適当な本質的に非水性液体希釈剤としては、有機希釈剤、例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、およびエステルが挙げられる。適当なアルコールとしては、例えば、メタノールおよびエタノールが挙げられる。液体希釈剤において存在してもよい触媒の量は、触媒および液体希釈剤の合計の重量に対して1から50重量%、特に、2から30重量%の範囲にあってもよい。

10

20

【0038】

適当な本質的に非水性気相希釈剤としては、例えば、空気、窒素、アルゴンおよび二酸化炭素が挙げられる。気相希釈剤において存在してもよい触媒の量は、気相希釈剤の容積に対して触媒の重量として計算して10から500g/l、特に、22から300g/lの範囲にあってもよい。

【0039】

分散体において存在するエポキシ化触媒は、通常、成形された触媒を粉砕し、場合によりその後篩分けして得られてもよい。分散体において存在する触媒の粒径は、一般に、 $d_{50}$ が、0.1から100 $\mu\text{m}$ 、特に、0.5から50 $\mu\text{m}$ の範囲にある様なものである。本明細書で使用される、「 $d_{50}$ 」として本明細書において参照される平均粒径は、Horiba LA900粒径分析器で測定され、規定平均粒径よりも大きい粒子および小さい粒子の等球面等価体積が存在する粒子直径を表す。測定の方法としては、粒子を超音波処理で分散させ、この様にして二次粒子を一次粒子へ分割することを含む。この超音波処理は、 $d_{50}$ 値において更なる変化が認められなくなるまで続けられ、一般に、Horiba LA900粒径分析器を使用する場合は5分の超音波処理を必要とする。好ましくは、エポキシ化触媒は、これらが、プロセスマイクロチャンネルの最も小さい寸法の最大50%、特に、最大30%の大きさの開口を持つ篩を通過する様な寸法を有する粒子を含む。

30

【0040】

通常、成形されたエポキシ化触媒は、一般に、成形された担体材料上に分散した、第11族金属、1つ以上の促進剤成分および場合により、更なる元素を含む1つ以上の成分を含む。適当な担体材料、適当な促進剤成分、更なる元素を含む適当な成分ならびに第11族金属、促進剤成分および更なる元素を含む成分の量に関する適当な触媒組成物は、以降で説明される通りのものであってもよい。

40

【0041】

選択として、および好ましくは、分散体において存在するエポキシ化触媒は本明細書において説明される様に調製される。

【0042】

触媒の分散体は、充填触媒床がプロセスマイクロチャンネルの1つ以上の指定区分において形成される様に、または、区分の壁の少なくとも一部が触媒で被覆される様に導入さ

50

れてもよい。前者の場合においては、触媒の分散体を導入する前に、支持装置、例えば、篩または等級化粒状物質が、触媒を支持して、更に触媒が下流へ移動するのを防ぐために、プロセスマイクロチャンネルの1つ以上の指定区分の下流部分において設置されていてもよい。後者の場合においては、触媒は、プロセスマイクロチャンネルを組立てる前または後にプロセスマイクロチャンネルの壁の上に堆積されてもよく、または、触媒は、プロセスマイクロチャンネルの指定区分において設置されたインサート上に存在してもよい。

【0043】

プロセスマイクロチャンネルの第一区分において存在する第11族金属の合計量は本発明にとっては重要ではなく、広範囲の内から選択されてもよい。一般に、第11族金属の合計量は、反応器容積当たり10から500 kg/m<sup>3</sup>、更に一般には、50から400 kg/m<sup>3</sup>、特に、100から300 kg/m<sup>3</sup>の範囲にあってもよく、ここで反応器容積とは、エポキシ化触媒により、充填床の存在によりおよび/または壁上のエポキシ化触媒の存在により占められるプロセスマイクロチャンネルの部分の断面積および合計長さにより定義される合計容積である。疑念を避けるため、その様に定義される反応器容積は、エポキシ化触媒を含まないプロセスマイクロチャンネルの部分を含まない。供給原料が、少なくとも50モル%の合計量においてオレフィンおよび酸素を含む本発明の実施形態においては、第11族金属の合計量は、先に定義された通り、反応器容積当たり5から250 kg/m<sup>3</sup>、更に一般には、20から200 kg/m<sup>3</sup>、特に、50から150 kg/m<sup>3</sup>の範囲にあってもよい。

10

【0044】

一実施形態においては、本発明は、方法が、第11族金属および1つ以上の促進剤成分を、0.2から10 μmの範囲における直径を有する細孔が、全細孔容積の少なくとも70%に相当する様な細孔径分布を有する粒状担体材料上に堆積させる工程を含む、粒状エポキシ化触媒の調製方法を提供する。

20

【0045】

本発明における使用のための担体材料は、天然または合成無機物質であってもよく、これらは、耐火物質、炭化ケイ素、粘土、ゼオライト、木炭およびアルカリ土類金属炭酸塩、例えば、炭酸カルシウムを含んでもよい。好ましいのは、耐火物質、例えば、アルミナ、マグネシア、ジルコニアおよびシリカ等である。最も好ましい物質は - アルミナである。一般に、担体材料は、担体の重量に対して少なくとも85重量%、更に一般には、少なくとも90重量%、特に、少なくとも95重量%の - アルミナを含み、多くの場合、99.9重量%の - アルミナを含む。 - アルミナのその他の成分は、例えば、シリカ、アルカリ金属成分、例えば、ナトリウムおよび/またはカリウム成分、および/またはアルカリ土類金属成分、例えば、カルシウムおよび/またはマグネシウム成分を含んでもよい。

30

【0046】

担体材料の表面積は、担体の重量に対して、好適には、少なくとも0.1 m<sup>2</sup>/g、好ましくは、少なくとも0.3 m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは、少なくとも0.5 m<sup>2</sup>/g、特に、少なくとも0.6 m<sup>2</sup>/gであってもよく、表面積は、担体の重量に対して、好適には、最大10 m<sup>2</sup>/g、好ましくは、最大5 m<sup>2</sup>/g、特に、最大3 m<sup>2</sup>/gであってもよい。本明細書で使用される「表面積」は、Journal of the American Chemical Society 60 (1938年) 309頁 - 316頁において記載されているB. E. T (Brunauer, Emmett and Teller) 方法で決定される表面積に關係することが理解される。高表面積担体材料、特に、これらが、シリカに加えて、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属成分を場合により含む - アルミナである場合は、改善された性能および操作の安定性を与える。

40

【0047】

担体材料の水分吸収は、一般に、0.2から0.8 g/gの範囲、好ましくは、0.3から0.7 g/gの範囲にある。高い水分吸収は、第11族金属、促進剤成分および1つ以上の元素を含む成分の更に有効な堆積の観点から好ましいものであってもよい。本明細

50

書において使用される水分吸収は、ASTM C 20により測定されるもので、水分吸収は、担体の重量に対して、担体の細孔中へ吸収することのできる水の重量として表示される。

【0048】

粒状担体材料は、0.2から10 $\mu$ mの範囲における直径を持つ細孔が、全細孔容積の少なくとも70%に相当する様な細孔径分布を有してもよい。その様な比較的狭い細孔径分布は、触媒の活性、選択率および寿命の1つ以上に寄与することができる。寿命は、触媒活性の維持および/または選択率の維持に関わるものであってもよい。本明細書において使用される細孔径分布および細孔容積は、Micromeritics Autopore 9200モデル(130°の接触角、0.473N/mの表面張力を持つ水銀、および水銀圧縮に対する補正が適用された)を使用して、3.0 $\times$ 10<sup>8</sup>Paの圧力までの水銀侵入により測定されるものである。

10

【0049】

好ましくは、細孔径分布は、0.2から10 $\mu$ mの範囲における直径を持つ細孔が、全細孔容積の75%を超え、特に、80%を超え、更に好ましくは85%を超え、最も好ましくは、90%超に相当する様なものである。多くの場合、細孔径分布は、0.2から10 $\mu$ mの範囲における直径を持つ細孔が、全細孔容積の99.9%未満、更に多くの場合、99%未満に相当する様なものである。

【0050】

好ましくは、細孔径分布は、0.3から10 $\mu$ mの範囲における直径を持つ細孔が、0.2から10 $\mu$ mの範囲における直径を持つ細孔に含まれる細孔容量の75%を超え、特に、80%を超え、更に好ましくは85%を超え、最も好ましくは90%を超え、特に100%までに相当する様なものである。

20

【0051】

一般に、細孔径分布は、0.2 $\mu$ m未満の直径を持つ細孔が、全細孔容積の10%未満、特に、5%未満に相当する様なものである。多くの場合、0.2 $\mu$ m未満の直径を持つ細孔は、全細孔容積の0.1%超、更に多くの場合、0.5%超に相当する。

【0052】

一般に、細孔径分布は、10 $\mu$ mを超える直径を持つ細孔が、全細孔容積の20%未満、特に、10%未満、更に具体的には5%未満に相当する様なものである。多くの場合、10 $\mu$ m未満の直径を持つ細孔は、全細孔容積の0.1%超、特に、0.5%に相当する。

30

【0053】

担体材料上に分散した1つ以上の第11族金属を含むエポキシ化触媒は、第11族金属含有量が、触媒の重量に対して少なくとも10g/kgである場合にかかなりの触媒活性を示す。好ましくは、触媒は、50から500g/kg、更に好ましくは100から400g/kgの量において第11族金属を含む。

【0054】

促進剤成分は、レニウム、タングステン、モリブデン、クロム、およびこれらの混合物から選択される1つ以上の元素を含んでもよい。好ましくは、促進剤成分は、その元素の1つとしてレニウムを含む。

40

【0055】

促進剤成分は、一般に、エポキシ化触媒において、第11族金属に対して元素(即ち、レニウム、タングステン、モリブデンおよび/またはクロム)の合計量として計算して、少なくとも0.05ミリモル/kg、更に一般には、少なくとも0.5ミリモル/kg、好ましくは、少なくとも1ミリモル/kgの量において存在してもよい。促進剤成分は、第11族金属の重量に対して元素の合計量として計算して、最大250ミリモル/kg、好ましくは、最大50ミリモル/kg、更に好ましくは、最大25ミリモル/kgの量において存在してもよい。促進剤成分が堆積してもよい形態は本発明では重要ではない。例えば、促進剤成分は、好適には、酸化物としてまたはオキシアニオンとして、例えば、塩

50

または酸形態において、レネート、ペルレネート、またはタングステートとして与えられてもよい。

【0056】

エポキシ化触媒が、レニウム含有促進剤成分を含む場合、レニウムは、一般に、第11族金属の重量に対して元素の量として計算して、少なくとも0.5ミリモル/kg、更に一般には、少なくとも2.5ミリモル/kg、好ましくは、少なくとも5ミリモル/kg、特に、少なくとも7.5ミリモル/kgの量において存在してもよい。レニウムは、一般に、同じ基準で、最大25ミリモル/kg、好ましくは、最大15ミリモル/kg、更に好ましくは、最大10ミリモル/kg、特に、最大7.5ミリモル/kgの量において存在する。

10

【0057】

更に、エポキシ化触媒がレニウム含有促進剤成分を含む場合、触媒は、好ましくは、担体上に堆積した更なる成分としてレニウム助促進剤を含んでもよい。好適には、レニウム助促進剤は、タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、リン、ホウ素、およびこれらの混合物から選択される元素を含む成分から選択されてもよい。好ましくは、レニウム助促進剤は、タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、およびこれらの混合物を含む成分から選択される。レニウム助促進剤は、元素としてタングステンを含むことが特に好ましい。

【0058】

レニウム助促進剤は、一般に、第11族金属の重量に対して、元素（即ち、タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、リンおよび/またはホウ素の合計）として計算して、少なくとも0.05ミリモル/kg、更に一般には、少なくとも0.5ミリモル/kg、好ましくは、少なくとも2.5ミリモル/kgの合計量において存在してもよい。レニウム助促進剤は、同じ基準で、最大200ミリモル/kg、好ましくは、最大50ミリモル/kg、更に好ましくは、最大25ミリモル/kgの合計量において存在してもよい。レニウム助促進剤が堆積してもよい形態は本発明では重要ではない。例えば、それは、好適には、酸化物としてまたはオキシアニオンとして、例えば、塩または酸形態において、スルフェート、ボレートまたはモリブデートとして与えられてもよい。

20

【0059】

エポキシ化触媒は、好ましくは、第11族金属、促進剤成分、および更なる元素を含む成分を含む。望ましい更なる元素は、窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウムおよびゲルマニウムならびにこれらの混合物の群から選択されてもよい。好ましくは、アルカリ金属は、リチウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選択される。最も好ましくは、アルカリ金属は、リチウム、カリウムおよび/またはセシウムである。好ましくは、アルカリ土類金属は、カルシウムおよびバリウムから選択される。一般に、更なる元素は、エポキシ化触媒において、第11族金属の重量について元素として計算して、0.05から2500ミリモル/kg、更に一般には、0.25から500ミリモル/kgの合計量において存在する。更なる元素は任意の形態において与えられてもよい。例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩は好適である。

30

40

【0060】

本明細書において使用される、エポキシ化触媒において存在するアルカリ金属の量は、100の脱イオン水でエポキシ化触媒から抽出することができる範囲の量であるものとみなされる。抽出方法は、触媒の10gのサンプルを、それを脱イオン水の20ml部分において100で5分間加熱して3回抽出する工程および公知の方法、例えば、原子吸光分光法を使用して、関連金属を、一緒にした抽出物において決定する工程を含む。

【0061】

本明細書で使用される、エポキシ化触媒において存在するアルカリ土類金属の量は、100の脱イオン水において10重量%の硝酸でエポキシ化触媒から抽出することができる範囲の量とみなされる。抽出方法は、触媒の10gのサンプルを、それを10重量%の

50

硝酸の100ml部分と一緒に30分間(1atm、即ち、101.3kPa)沸騰させて抽出する工程および公知の方法、例えば、原子吸光分光法を使用して、関連金属を、一緒にした抽出物において決定する工程を含む。参照は、参照として本明細書に組み込まれるUS-A-5801259に対して為される。

【0062】

担体材料上に、第11族金属、1つ以上の促進剤成分および更なる元素を含む1つ以上の成分を堆積する方法は当該技術分野においては公知であり、その様な方法は、本発明の実施において適用されてもよい。参照は、参照として本明細書に組み込まれるUS-A-5380697、US-A-5739075、EP-A-266015、およびUS-B-6368998に対して為される。好適には、この方法は、粒状担体材料を、第11族金属-アミン錯体および還元剤を含む液体混合物で含浸する工程を含む。

10

【0063】

幾つかの実施形態においては、本発明は、オレフィンおよび酸素を含む供給原料を、マイクロチャンネル反応器の1つ以上のプロセスマイクロチャンネルに含まれる、先に述べた様なエポキシ化触媒の存在下において反応させる工程を含む、オレフィンのエポキシ化方法に関する。

【0064】

本発明における使用のためのオレフィンは、芳香族オレフィン、例えば、スチレン、またはジオレフィンであって、共役であってもなくてもよく、例えば、1,9-デカジエンまたは1,3-ブタジエンであってもよい。オレフィンの混合物が使用されてもよい。一般に、オレフィンはモノオレフィン、例えば、2-ブテンまたはイソブテンである。好ましくは、オレフィンはモノ-オレフィン、例えば、1-ブテンまたはプロピレンである。最も好ましいオレフィンはエチレンである。

20

【0065】

本発明のエポキシ化方法のための供給原料はオレフィンおよび酸素を含む。本明細書で使用される、方法への供給原料は、該当の方法が生起するプロセスマイクロチャンネルの区分へ供給される反応体およびその他の成分の合計を表すことが理解される。供給原料成分の幾らかはプロセスマイクロチャンネル210の上流端部220における開口を通過してエポキシ化方法へ供給されてもよい。供給原料成分の幾らかは、第一供給チャンネル260および1つ以上の第一オリフィス280を通過して供給されてもよい。例えば、オレフィンに富む供給原料成分は、プロセスマイクロチャンネルの上流端部における開口を通過して供給されてもよく、酸素に富む供給原料成分は、第一供給チャンネルおよび1つ以上の第一オリフィスを通過して供給されてもよい。別法として、酸素に富む供給原料成分は、プロセスマイクロチャンネルの上流端部における開口を通過して供給されてもよく、オレフィンに富む供給原料成分は、第一供給チャンネルおよび1つ以上の第一オリフィスを通過して供給されてもよい。或る供給原料成分は、プロセスマイクロチャンネルの上流端部における開口ならびに第一供給チャンネルおよび1つ以上の第一オリフィスを通過して供給されてもよい。例えば、オレフィンは、プロセスマイクロチャンネルの上流端部における開口を通過して部分的に、ならびに第一供給チャンネルおよび1つ以上の第一オリフィスを通過して部分的に供給されてもよい。その他の例としては、酸素は、プロセスマイクロチャンネルの上流端部における開口を通過して部分的に、ならびに第一供給チャンネルおよび1つ以上の第一オリフィスを通過して部分的に供給されてもよい。

30

40

【0066】

一実施形態においては、酸素に富む供給原料成分は、プロセスマイクロチャンネル内でオレフィンに富む供給原料成分と接触させられてもよい。酸素に富む供給原料成分は、一般に、相対的にオレフィンにおいて乏しい。酸素に富む供給原料成分は一般に、合計の酸素に富む供給原料成分に対して少なくとも5モル%、特に、少なくとも10モル%、更に具体的には、少なくとも15モル%の量において、および一般に、合計の酸素に富む供給原料成分に対して最大100モル%、または最大99.9モル%、または最大99.8モル%の量において酸素を含んでもよい。酸素に富む供給原料成分は、一般に、合計の酸素

50

に富む供給原料成分に対して最大5モル%、特に、最大1モル%の量においてオレフィンを含んでもよい。その様な酸素に富む供給原料成分は、普通、爆発限界外であってもよい。オレフィンに富む供給原料成分は、一般に、相対的に酸素において乏しい。オレフィンに富む供給原料成分は、一般に、合計のオレフィンに富む供給原料成分に対して少なくとも20モル%、特に、少なくとも25モル%、更に具体的には、少なくとも30モル%の量において、および一般に、合計のオレフィンに富む供給原料成分に対して最大100モル%、または最大99.99モル%、または最大99.98モル%の量においてオレフィンを含んでもよい。オレフィンに富む供給原料成分は、一般に、合計のオレフィンに富む供給原料成分に対して最大15モル%、特に、最大10モル%、更に具体的には、最大5モル%の量において酸素を含んでもよい。その様なオレフィンに富む供給原料成分は、普通、爆発限界外であってもよい。

10

**【0067】**

複数の第一オリフィス280、その他の第一オリフィス280の下流に配置された1つ以上の第一オリフィス280が存在する場合においては、転換された反応体は実質的に補充されてもよい。例えば、転換された酸素の補充は、供給原料における酸素の濃度が、オレフィンの実質的に完全な転換にとって好ましいものであってもよいエポキシ化触媒の長さに沿って実質的に一定に維持できる点で有効であってもよい。別法として、オレフィンの濃度は、酸素の実質的に完全な転換にとって好ましいものであってもよい転換されたオレフィンを補充することにより実質的に一定に保持されてもよい。

20

**【0068】**

更に、本発明の一態様においては、オレフィンに富む供給原料成分および酸素に富む供給原料成分を異なるチャンネルを通して供給し、供給原料成分をプロセスマイクロチャンネル効果において混合することにより、供給原料組成物はプロセスマイクロチャンネル内で遂行することができるが、プロセスマイクロチャンネル外では、その様な供給原料組成物は爆発を引き起こす可能性がある。

20

**【0069】**

有機ハロゲン化物は、オレフィンオキシドの所望の形成に対して、選択率を増加し、オレフィンまたはオレフィンオキシドの二酸化炭素および水への望ましくない酸化を抑制するための反応改良剤として供給原料において存在してもよい。有機ハロゲン化物は、液体としてまたは気体として供給されてもよい。有機ハロゲン化物は、その他の供給原料成分と別々にまたは一緒に、プロセスマイクロチャンネル210の上流端部220における開口を通して、または第一供給チャンネル260および1つ以上の第一オリフィス280を通して供給されてもよい。複数の第一オリフィスを通して有機ハロゲン化物を供給する一態様は、エポキシ化触媒の長さに沿って有機ハロゲン化物の量の水準の増加が存在してもよく、それによって、エポキシ化触媒の活性および/または選択率を、参照として本明細書に組み込まれるEP-A-352850の教示により操作することができるというものである。例えば、レニウム含有エポキシ化触媒を使用する場合、エポキシ化触媒の活性は、エポキシ化触媒の長さに沿って高めることができる。これは、酸素またはオレフィンが、酸素およびオレフィンが供給される領域に対して消尽される領域におけるエポキシ化触媒の良好な活用を可能とすることができる。

30

40

**【0070】**

有機ハロゲン化物は、特に有機臭化物であり、更に具体的に言えば、有機塩化物である。好ましい有機ハロゲン化物は、クロロ炭化水素またはブromo炭化水素である。更に好ましくは、これらは、塩化メチル、塩化エチル、二塩化エチレン、二臭化エチレン、塩化ビニルまたはこれらの混合物の群から選択される。最も好ましいのは、塩化エチルおよび二塩化エチレンである。

**【0071】**

有機ハロゲン化物に加えて、有機または無機窒素化合物が反応改良剤として使用されてもよいが、これは一般に好ましさに欠ける。エポキシ化方法の操作条件下では、窒素含有反応改良剤は、ナイトレートまたはナイトライトの前駆体であると考えられる(例えば、

50

参照として本明細書に組み込まれるEP-A-3642およびUS-A-4822900を参照されたい)。有機窒素化合物および無機窒素化合物が使用されてもよい。適当な有機窒素化合物は、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミン、ナイトレートおよびナイトライト、例えば、ニトロメタン、1-ニトロプロパンまたは2-ニトロプロパンである。適当な無機窒素化合物は、例えば、窒素酸化物、ヒドラジン、ヒドロキシルアミンまたはアンモニアである。適当な窒素酸化物は、一般式 $\text{NO}_x$ （ここで、 $x$ は、1から2の範囲にある）のもので、例えば、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ および $\text{N}_2\text{O}_4$ が挙げられる。

#### 【0072】

有機ハロゲン化合物および有機または無機窒素化合物は、一般に、低い合計濃度、例えば、合計供給原料に対して0.01モル%までにおいて使用される場合に反応改良剤として有効である。有機ハロゲン化合物は、合計供給原料に対して、最大 $50 \times 10^{-4}$ モル%、特に、最大 $20 \times 10^{-4}$ モル%、更に具体的には、最大 $15 \times 10^{-4}$ モル%、好ましくは、合計供給原料に対して、少なくとも $0.2 \times 10^{-4}$ モル%、特に、少なくとも $0.5 \times 10^{-4}$ モル%、更に具体的には、少なくとも $1 \times 10^{-4}$ モル%の濃度で存在する。

10

#### 【0073】

オレフィン、酸素および有機ハロゲン化合物に加えて、供給原料は、1つ以上の更なる成分、例えば、バラストガスとしての飽和炭化水素、不活性ガスおよび二酸化炭素を更にも含む。1つ以上の更なる成分は、その他の供給原料成分と別々にまたは一緒に、プロセスマイクロチャンネル210の上流端部220における開口を通して、または第一供給チャンネル260および1つ以上の第一オリフィス280を通して供給されてもよい。

20

#### 【0074】

供給原料におけるオレフィン濃度は、広範囲の内で選択されてもよい。一般に、供給原料におけるオレフィン濃度は、合計供給原料に対して最大80モル%である。好ましくは、それは、同じ基準で、0.5から70モル%、特に、1から60モル%の範囲にある。

#### 【0075】

供給原料における酸素濃度は、広範囲の内で選択されてもよい。一般に、適用される酸素の濃度は、合計供給原料の1から15モル%、更に一般には、2から12モル%の範囲内である。

#### 【0076】

飽和炭化水素は、例えば、メタンおよびエタンを含む。本明細書において別途言及しない限り、飽和炭化水素は、合計供給原料に対して80モル%まで、特に、75モル%までの量において存在してもよく、多くの場合、これらは、同じ基準で、少なくとも30モル%、更に多くの場合、少なくとも40モル%の量で存在する。

30

#### 【0077】

二酸化炭素は、オレフィンおよび/またはオレフィンオキシドの望ましくない酸化の結果として形成されるものとして供給原料において存在してもよく、したがって、再循環流において存在する供給原料成分において存在してもよい。二酸化炭素は、一般に、触媒活性には逆効果を有する。都合よくは、二酸化炭素の量は、例えば、合計供給原料に対して、2モル%より下、好ましくは、1モル%より下、または0.2から1モル%の範囲にある。

40

#### 【0078】

不活性ガスとしては、例えば、窒素またはアルゴンが挙げられる。本明細書において別途言及しない限り、不活性ガスは、30から90モル%、一般には40から80モル%の濃度において供給原料において存在してもよい。

#### 【0079】

本発明のエポキシ化方法は空気を基にしたものであってもよく、または酸素を基にしたものであってもよい、「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」、3<sup>rd</sup> edition、Volume 9、1980年、445頁-447頁を参照されたい。空気を基にした方法においては、空

50



気または酸素で富化された空気が酸化剤の源として使用され、一方、酸素を基にした方法においては、高純度（少なくとも95モル%）酸素が酸化剤の源として使用される。現在、殆どのエポキシ化プラントは酸素を基にしたものであり、これは、本発明の或種の実施形態の実施において好ましい。空気が酸化剤の源として方法へ供給されてもよいことは本発明のその他の実施形態の利点である。

【0080】

エポキシ化方法は、広範囲から選択される反応温度を使用して行われてもよい。好ましくは、反応温度は、150から340の範囲、更に好ましくは、180から325の範囲にある。一般に、第一熱交換チャンネルにおいて存在する熱伝導液体は、一般に、反応温度よりも0.5から10低い温度を有してもよい。

10

【0081】

本明細書において前に開示された通り、使用中にエポキシ化触媒は性能低下に陥る可能性がある。活性低下の影響を減少させるために、反応温度は徐々に以上の段階において、例えば、0.1から20、特に0.2から10、更に具体的には0.5から5の段階において増加されてもよい。反応温度における増加の合計は、10から140、更に一般には20から100の範囲にある。反応温度は、一般に、新たなエポキシ化触媒または活性を取り戻したエポキシ化触媒が使用される場合は、150から300、更に一般には200から280の範囲における水準から、エポキシ化触媒が活性を減少させている場合は、230から340、更に一般には240から325の範囲における水準まで増加されてもよい。

20

【0082】

エポキシ化方法は、好ましくは、プロセスマイクロチャンネル210の上流端部220で測定して、1000から3500kPaの範囲における圧力で行われる。

【0083】

エポキシ化触媒を含むプロセスマイクロチャンネルの区分を去るオレフィンオキシドは、未反応オレフィン、未反応酸素、およびその他の反応生成物、例えば、二酸化炭素等を更に含んでもよい反応混合物に含まれる。一般に、反応生成物におけるオレフィンオキシドの含有量は、一般に、1から25モル%、更に一般には、2から20モル%、特に、2から5モル%の範囲にある。

30

【0084】

一実施形態においては、エポキシ化方法は、合計供給原料に対して、少なくとも50モル%の合計量においてオレフィンおよび酸素を含む供給原料を反応させる工程を含んでもよい。この実施形態においては、オレフィンおよび酸素は、合計供給原料に対して、少なくとも80モル%、特に、少なくとも90モル%、更に具体的には、少なくとも95モル%、および一般に、合計供給原料に対して99.5モル%まで、特に、99モル%までの合計量において供給原料において存在してもよい。オレフィン対酸素のモル比は、3から100、特に4から50、更に具体的には、5から20の範囲にあってもよい。飽和炭化水素および不活性ガスは実質的に不存在であってもよい。本明細書において使用される、この文脈における「実質的に不存在」とは、供給原料における飽和炭化水素の量が、合計供給原料に対して最大10モル%、特に、最大5モル%、更に具体的には、最大2モル%であること、および供給原料における不活性ガスの量が、合計供給原料に対して最大10モル%、特に、最大5モル%、更に具体的には、最大2モル%であることを意味する。この特定の実施形態においては、反応条件は、エポキシ化反応混合物におけるオレフィンオキシドの量が、4から15モル%、特に、5から12モル%、例えば、6から10モル%の範囲にある様に適用されてもよい。好ましくは、オレフィンオキシドを含むエポキシ化反応混合物は、本明細書において記載されている様にクエンチされる。

40

【0085】

一実施形態においては、本発明は、マイクロチャンネル反応器の1つ以上のプロセスマイクロチャンネルに含まれるエポキシ化触媒の存在下において、オレフィンおよび酸素を含む供給原料を反応させる工程、およびオレフィンの転換または酸素の転換が少なくとも

50

90モル%である様に供給原料を反応させるための条件を適用する工程を含む、オレフィンのエポキシ化方法を提供する。オレフィンの転換は少なくとも90モル%であってもよく、酸素の転換は少なくとも90モル%であってもよい。特に、この実施形態においては、供給原料は、合計供給原料に対して、最大50モル%の量においてオレフィンおよび酸素を含んでもよく、供給原料は、バラストガスとしての飽和炭化水素、および不活性ガスを更に含んでもよい。一般に、方法条件は、オレフィンの転換または酸素の転換が少なくとも95モル%、特に、少なくとも98モル%、更に具体的には、少なくとも99モル%である様に適用される。本明細書で使用される転換は、モル%において表される、供給原料における反応体の量に対して転換された反応体の量である。好ましくは、オレフィンの転換は、少なくとも95モル%、特に、少なくとも98モル%、更に具体的には、少なくとも99モル%であり、酸素は少なくとも部分的に補充されてもよい。オレフィンに対して、供給原料における酸素の過剰の存在は、オレフィンの高転換を達成することにおいて助けとなる。例えば、供給原料においてオレフィンを超える酸素のモル比は、少なくとも1.01、一般には、少なくとも1.05、特に、少なくとも1.1、更に具体的には、少なくとも1.2、および、例えば、最大5、特に、最大3、更に具体的には、最大2であってもよい。この実施形態においては、オレフィンのオレフィンオキシドへの転換において比較的高い選択率が達成される。本明細書において使用される選択率は、モル%において表される、転換されるオレフィンの量に対して形成されるオレフィンオキシドの量である。更に、オレフィンのそのような高転換は、この方法が、未転換反応体の再循環が適用されないことを意味する一過式において経済的に行われてもよいこと、および空気が、空気分離装置の必要性が排除されることを事実上意味する、エポキシ化方法へ供給されてもよいことを可能にする。

#### 【0086】

本発明の実施においては、オレフィンオキシドを含む反応生成物は、熱交換流体での熱交換によりクエンチされてもよい。クエンチは、1つ以上の第二熱交換チャンネル350において存在する熱交換流体での熱交換により、プロセスマイクロチャンネル210の第二区分340において行われてもよい。一般に、オレフィンオキシドを含む反応生成物の温度は、高くても250、更に一般には、高くても225、好ましくは、20から200、更に好ましくは、50から190、特に、80から180の範囲における温度まで低下されてもよい。クエンチは、50から200、特に、70から160の範囲における温度における減少をもたらしてもよい。クエンチは、エポキシ化方法のオレフィンオキシドおよび供給原料における酸素の合計量を増加すること、およびエポキシ化方法のバラストガスを排除することまたは供給原料におけるバラストガスの量を減少させることを可能にする。また、クエンチの結果は、製造されたオレフィンオキシドが、アルデヒドおよびカルボン酸不純物の少ないきれいな生成物であるということである。

#### 【0087】

幾つかの実施形態においては、エポキシ化方法は、

先に記載した様に、オレフィンおよび酸素を含む供給原料を、マイクロチャンネル反応器の1つ以上のプロセスマイクロチャンネル210の第一区分240に含まれるエポキシ化触媒の存在下において反応させ、それによって、オレフィンオキシドおよび二酸化炭素を含む第一混合物を形成する工程、

先に記載したものと同一方法において、第一混合物を、第一区分240の下流に配置された、1つ以上のプロセスマイクロチャンネル210の中間区分440において、熱交換流体での熱交換によりクエンチする工程、および

クエンチされた第一混合物を、中間区分440の下流に配置された、1つ以上のプロセスマイクロチャンネル210の第二区分340において転換して、オレフィンオキシドおよび1,2-カーボネートを含む第二混合物を形成する工程を含んでもよい。

#### 【0088】

オレフィンオキシドおよび二酸化炭素を含むクエンチされた第一混合物の、オレフィン

オキシドおよび 1, 2 - カーボネートを含む第二混合物への転換は、一般に、第一混合物において存在するオレフィンオキシドの少なくとも一部を第一混合物において存在する二酸化炭素の少なくとも一部と反応させて、1, 2 - カーボネートを形成する工程を含む。一般に、第一混合物において存在する二酸化炭素は、エポキシ化反応において同時に形成された二酸化炭素である。第一混合物において存在する二酸化炭素のモル量は、第一混合物において存在するオレフィンオキシドの 1 モル当たり 0.01 から 1 モル、特に、0.02 から 0.8 モル、更に具体的には 0.05 から 0.6 モル% の範囲にあってもよい。二酸化炭素でのオレフィンオキシドの転換のための適当な触媒は、例えば、スチレン/ジビニルベンゼンコポリマーマトリックス上に第 4 級ホスホニウムハライド基または第 4 級アンモニウムハライド基を含む樹脂であってもよく、ハライドは特に塩化物または臭化物 10 であってもよい。この転換のためのそのような触媒は、参照として本明細書に組み込まれる T. Nishikubo, A. Kameyama, J. Yamashita and M. Tomoi, Journal of Polymer Science, Pt. A. Polymer Chemist, 31, 939 頁 - 947 頁 (1993 年) から知られる。二酸化炭素でのオレフィンオキシドの転換のためのその他の適当な触媒は、例えば、第 4 級ホスホニウムハライド、第 4 級アンモニウムハライド、および或種のハロゲン化金属 20 である。一例は、メチルトリブチルホスホニウムヨードである。温度は、30 から 200、特に、50 から 150 の範囲にあってもよい。圧力は、先に記載された第二供給チャンネルで測定して、500 から 3500 kPa の範囲にあってもよい。一般に、二酸化炭素の少なくとも 50 モル%、特に、少なくとも 80 モル%、更に具体的には少なくとも 90 モル% が転換され、例えば、少なくとも 98 モル%、本発明の実施においては、多くの場合、最大 99.9 モル% が転換される。

#### 【0089】

オレフィンオキシドを含むエポキシ化反応混合物は、プロセスマイクロチャンネルおよびマイクロチャンネル反応器から取り出されてもよく、通常の様式において、通常の方法および通常の使用装置を使用して処理されてもよい。分離システムは、任意の未転換オレフィン、任意の未転換酸素、任意のバラストガスおよび二酸化炭素からのオレフィンオキシドの分離のために用意されてもよい。水等の水性抽出液がこれらの成分を分離するために使用されてもよい。オレフィンオキシドを含む富化抽出液は、オレフィンオキシドの回収のために更に処理されてもよい。製造されたオレフィンオキシドは、富化抽出液から、例えば、蒸留または抽出により回収されてもよい。任意の未転換オレフィン、任意の未転換酸素、任意のバラストガスおよび二酸化炭素を含み、オレフィンオキシドにおいて乏しい混合物は、二酸化炭素を少なくとも部分的に除去するために抽出されてもよい。得られた二酸化炭素に乏しい混合物は、再圧縮され、乾燥され、本発明のエポキシ化方法へ供給原料成分として再循環されてもよい。 30

#### 【0090】

本発明のエポキシ化方法において製造されるオレフィンオキシドは、通常の方法により 1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンへ転換されてもよい。

#### 【0091】

1, 2 - ジオールまたは 1, 2 - ジオールエーテルへの転換は、例えば、エチレンオキシドと水とを、熱的方法において、または酸性触媒もしくは塩基性触媒であってもよい触媒を使用することにより反応させる工程を含んでもよい。例えば、主として 1, 2 - ジオールを作り、1, 2 - ジオールエーテルを少なくするために、オレフィンオキシドを、酸性触媒、例えば、全反応混合物を基準にして 0.5 - 1.0 重量% の硫酸の存在下において、50 - 70 で、100 kPa 絶対での液相反応において、または 130 - 240 40 で、2000 - 4000 kPa 絶対で、好ましくは、触媒の不存在における気相反応において水の 10 倍モル過剰と反応させてもよい。水のそのような多量の存在は、1, 2 - ジオールの選択的形成を助け、発熱反応に対する沈静化物として機能し、反応温度を制御するのを助けてもよい。水の割合が低い場合は、反応混合物における 1, 2 - ジオールエーテ 50

ルの割合が増加する。この様にして製造される 1, 2 - ジオールエーテルは、ジ - エーテル、トリ - エーテル、テトラ - エーテルまたはそれ以上のエーテルであってもよい。選択的な 1, 2 - ジオールエーテルは、オレフィンオキシドをアルコールで、特に、第 1 級アルコール、例えば、メタノールまたはエタノール等で転換して、水の少なくとも一部をアルコールで置換することにより調製されてもよい。

【0092】

オレフィンオキシドは、それを二酸化炭素と反応させることにより相当する 1, 2 - カーボネートへ転換されてもよい。必要に応じて、1, 2 - ジオールは、1, 2 - ジオールを形成するために、1, 2 - カーボネートを水またはアルコールと順番に反応させることにより調製されてもよい。適用可能な方法のための参照は、参照として本明細書に組み込まれる US - A - 6080897 に対して為される。

10

【0093】

アルカノールアミンへの転換は、オレフィンオキシドとアミン、例えば、アンモニア、アルキルアミンまたはジアルキルアミン等とを反応させる工程を含んでもよい。無水または水性アンモニアが使用されてもよい。無水アンモニアは、一般に、モノアルカノールアミンの製造を助けるために使用される。オレフィンオキシドのアルカノールアミンへの転換において適用可能な方法のための参照は、例えば、参照として本明細書に組み込まれる US - A - 4845296 に対して為されてもよい。

【0094】

1, 2 - ジオールおよび 1, 2 - ジオールエーテル、例えば、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコールおよびエチレングリコールエーテルは、広範囲の工業的用途、例えば、食品、飲料、タバコ、化粧品、熱可塑性ポリマー、硬化性樹脂系、洗剤、熱伝導系等の分野において使用されてもよい。1, 2 - カーボネート、例えば、エチレンカーボネートは、希釈剤、特に、溶剤として使用されてもよい。エタノールアミンは、例えば、天然ガスの処理（「甘味をつけること」）において使用されてもよい。

20

【0095】

別途特定しない限り、本明細書において言及される有機化合物、例えば、オレフィン、アルコール、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネート、エタノールアミンおよび有機ハロゲン化合物は、一般に、最大 40 個の炭素原子、更に一般には、最大 20 個の炭素原子、特に、最大 10 個の炭素原子、更に具体的には、最大 6 個の炭素原子を有する。一般に、有機化合物は、少なくとも 1 つの炭素原子を有する。本明細書において定義される炭素原子の数（即ち、炭素数）の範囲は、範囲の限界に対して特定された数を含む。

30

【0096】

以下の実施例は本発明の利点を例示することを意図するものであって、本発明の範囲を極度に限定することを意図するものではない。

【実施例】

【0097】

この例示的实施例は、本発明の実施形態が如何にして実施できるのかを説明する。

【0098】

マイクロチャンネル反応器は、プロセスマイクロチャンネル、第一熱交換マイクロチャンネル、第二熱交換マイクロチャンネルおよび第一供給チャンネルを含む。プロセスマイクロチャンネルは、上流端部、第一区分および第二区分を含む。

40

【0099】

第一区分は、第一熱交換マイクロチャンネルにおいて流動する熱交換流体で熱を交換するために適合される。第二熱交換マイクロチャンネルは、第二区分で熱を交換するために適合される第二熱交換マイクロチャンネルの 2 組を含み、そうすることにより、第二区分の下流部分において、低温が、第二区分の上流部分におけるよりも達成される。供給マイクロチャンネルは、オリフィスを通してプロセスマイクロチャンネルの第一区分において終わる。オリフィスは、第一区分の長さの 3 分の 2 まで、マイクロチャンネルの上流端部

50

から第一区分の下流方向へほぼ等しい間隔で配置され、垂直方向において、オリフィスは、プロセスマイクロチャンネルの全幅をほぼ横切ってほぼ等しい間隔で配置される。

【0100】

第一区分は、本発明によって、粒状担体材料上に堆積した銀、レニウム、タングステン、セシウムおよびリチウムを含むエポキシ化触媒を含む。粒状担体材料は、 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、 $0.4 \text{ ml} / \text{g}$ の全細孔容積、および $0.2$ から $10 \mu\text{m}$ の範囲における直径を有する細孔が、全細孔容積の $95\%$ を表し、 $0.3$ から $10 \mu\text{m}$ の範囲における直径を有する細孔が、 $0.2$ から $10 \mu\text{m}$ の範囲における直径を有する細孔に含まれる細孔容積の $92\%$ 以上に相当する様な細孔径分布を有する - アルミナである。

【0101】

マイクロチャンネル反応器を、WO-A-2004/099113、およびそこにおいて引用される参考文献から知られる方法により組立てる。担体材料を、ウォッシュコーティングでプロセスマイクロチャンネルの第一区分の壁上に堆積する。その後、プロセスマイクロチャンネルを組立て、組立て後に、銀、レニウム、タングステン、セシウムおよびリチウムを、US-A-5380697からそれ自体公知である方法を使用して担体材料上に堆積する。

【0102】

1つの選択枝として、マイクロチャンネル反応器を、事前のウォッシュコーティングなしで組立て、組立て後に、第一区分を、CRI Catalyst Company、Houston、Texas、USAから得られてもよい、市販のHS-PLUSエポキシ化触媒を粉碎および篩分けして調製される粒状エポキシ化触媒で充填する。

【0103】

どちらかの選択において、第一区分を、第一熱交換マイクロチャンネルにおいて流動する熱交換流体での熱交換により $220$  に加熱し、一方、エチレンを、プロセスマイクロチャンネルの上流端部に配置された開口を通して供給する。酸素および塩化エチルの混合物（容量で $100$ 万分の $3$ 部）を、供給チャンネルを通して供給する。酸素対エチレンのモル比は $1:1$ である。プロセスマイクロチャンネルの第一区分を出て第二区分に入る混合物を、初めに $150$  の温度まで、次いで、 $80$  の温度まで2段階において第二区分においてクエンチする。温度ならびにエチレンおよび酸素の供給速度を、エチレンの転換が $97$ モル%である様に調整する。次いで、酸素および塩化エチレンの混合物における塩化エチレンの量を、エチレンオキシドに対する選択率を最適化するために調整する。

【0104】

エチレンオキシドに富む生成物は、二酸化炭素ならびに未転換酸素およびエチレンを除去することにより精製されてもよい。精製されたエチレンオキシドは、エチレングリコールを生成するために水で転換されてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0105】

【図1】マイクロチャンネル反応器およびその主構成要素の概要を示す図である。

【図2】プロセスマイクロチャンネルおよび熱交換チャンネルを含む反復ユニットならびに本発明の実施における使用における場合のその操作の一般的な例の概要を示す図である。本発明のマイクロチャンネル反応器は、複数のその様な反復ユニットを含んでもよい。

10

20

30

40

【 図 1 】

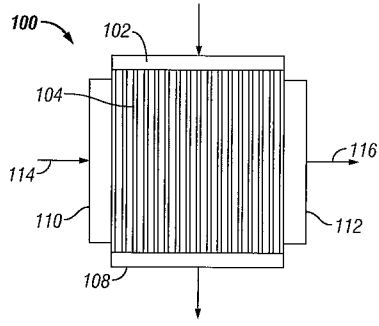


FIG. 1

【 図 2 】

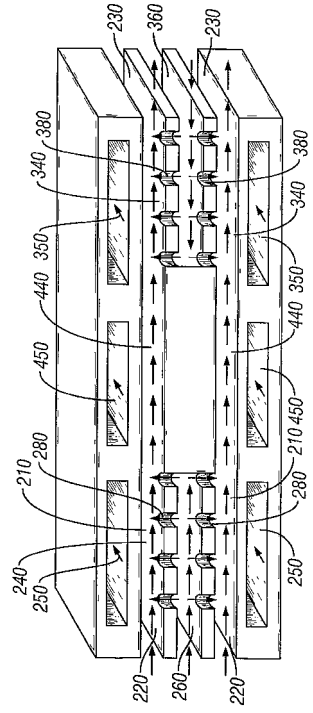


FIG. 2

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 06/62420

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC (8): C07 D 301/10 (2007.01) USPC: 549/536 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC: 549/536  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Electronic Databases Searched: USPTO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), Google, Thomson dialog. Search Terms Used: microchannel, ruthenium or tungsten or molybdenum or chromium, silver or catalyst, intermediate, epoxide, diol, downstream or upstream, heat exchange, ethylene oxide, catalyst.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/0049061 A1 (Lockemeyer et al.) 11 March 2004 (11.03.2004) para [0007]-[0008]; [0015]; [0025]; [0027]-[0029]; [0038]; [0053]-[0054]	1-5
Y	US 6,488,838 B1 (Tonkovich et al.) 03 December 2002 (03.12.2002) col 2, ln 33-46; col 3, ln 24-41	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 July 2007 (06.07.2007)		Date of mailing of the international search report <b>23 AUG 2007</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 06/62420

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

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

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.: 6-24  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

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



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ボルク, ユルーン・ウイレム

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 - セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

(72)発明者 ボス, アロウイシウス・ニコラス・レニー

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 - セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

(72)発明者 エバンス, ウエイン・エロール

アメリカ合衆国、テキサス・7 7 4 6 9、リッチモンド、ライプリー・コート・1 0 1 9

(72)発明者 ロックメイヤー, ジョン・ロバート

アメリカ合衆国、テキサス・7 7 4 7 9、シュガー・ランド、ストーニー・ミスト・ドライブ・3  
4 0 3

(72)発明者 マカリストター, ポール・マイケル

アメリカ合衆国、テキサス・7 7 0 0 8、ヒューストン、オールストン・1 4 2 2

(72)発明者 ラマケルス, ベルナルドス・フランシスカス・ヨセフ・マリー

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 - セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

(72)発明者 レケルス, ドミニクス・マリア

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 - セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

(72)発明者 スラパク, マテياس・ヨゼフ・ポウル

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 - セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB01 BB02 CC01 UU03 XX02

4H006 AA02 BA05 BA85

4H039 CA63