

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月30日(30.09.2021)

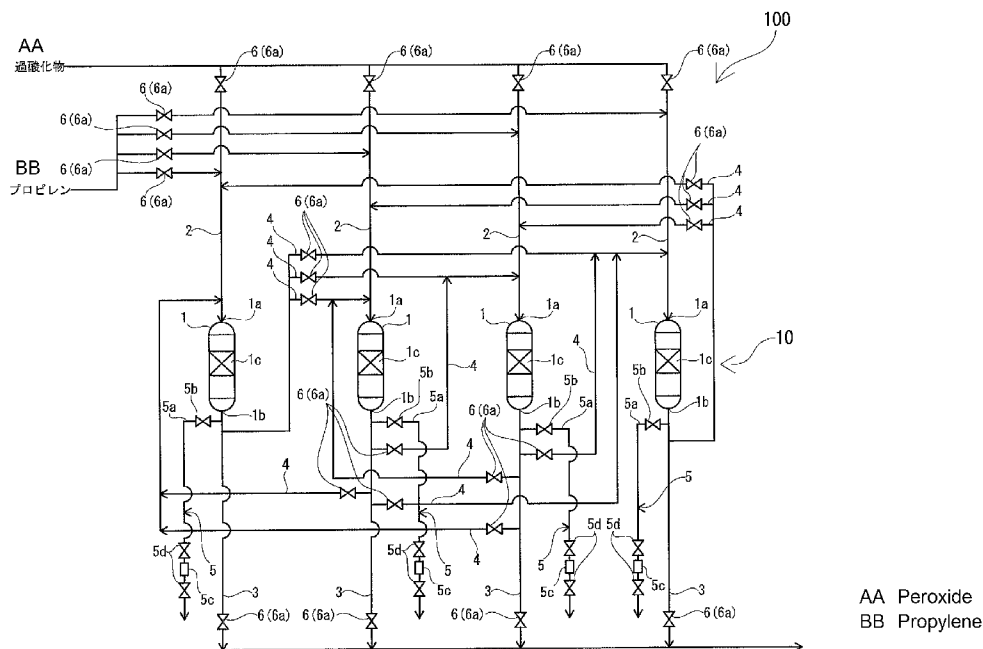


(10) 国際公開番号
WO 2021/192592 A1

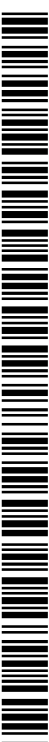
- (51) 国際特許分類:
C07D 303/04 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/002953
- (22) 国際出願日: 2021年1月28日(28.01.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-057674 2020年3月27日(27.03.2020) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMIT-
ED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小池 弘文 (KOIKE, Hirofumi); 〒2990246 千葉県袖ヶ浦市長浦駅前2-15-15 Chiba (JP). 吉田 周平 (YOSHIDA, Shuhei); 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 住友化学株式会社内 Tokyo (JP). 織田 和憲 (ODA, Kazunori); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP). 池田 翔子 (IKEDA, Shoko); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 藤本パートナーズ (FUJIMOTO & PARTNERS); 〒5420081 大阪

(54) Title: PROPYLENE OXIDE PRODUCTION APPARATUS AND PROPYLENE OXIDE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: プロピレンオキシドの製造装置、及び、プロピレンオキシドの製造方法



(57) Abstract: A propylene oxide production apparatus is provided with: a switching mechanism in which the state of each of reactors can be switched between an operating state where a reaction raw material is supplied and an epoxidation reaction is carried out and a non-operating state where the supply of the reaction raw material is blocked, a reactor in the non-operating state can be switched one by one, and switching can be carried out in such a manner that only reactors in the operating state can be connected fluidically in series or in parallel so that the reaction raw material can be supplied to



WO 2021/192592 A1

府大阪市中央区南船場1丁目15番14号 堺筋稲畑ビル2階 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

the reactors in the operating state; and a sampling mechanism in which a portion of the reaction mixture is sampled from each of discharge lines respectively connected to the reactors.

(57) 要約: プロピレンオキシドの製造装置は、各反応器の状態を、反応原料が供給されてエポキシ化反応が行われる稼働状態と、前記反応原料の供給が遮断された非稼働状態と、に切り替え可能であると共に、非稼働状態の反応器を順次交代可能とし、かつ、稼働状態の反応器のみが直列又は並列に流体的に連結されるように切り替えて前記反応原料を稼働状態の反応器に供給可能とする切替機構と、各反応器に接続される排出ラインのそれぞれから前記反応混合物の一部をサンプリングするサンプリング機構とを備える。

明 細 書

発明の名称：

プロピレンオキシドの製造装置、及び、プロピレンオキシドの製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本願は、日本国特願2020-057674号の優先権を主張し、引用によって本願明細書の記載に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、プロピレンオキシドの製造装置、及び、プロピレンオキシドの製造方法に関する。

背景技術

[0003] プロピレンオキシドの製造方法としては、触媒の存在下、過酸化物を用いてプロピレンをエポキシ化する方法が知られている（特許文献1，2参照）。

斯かる方法でプロピレンオキシドを製造する装置としては、触媒が収容された複数の反応器と、プロピレン及び過酸化物を反応原料として各反応器に供給する供給ラインと、各反応器からプロピレンオキシドを含む反応混合物を排出する排出ラインと、反応器同士を連結して各反応器から排出される前記反応原料を含む前記反応混合物を他の複数の反応器へ供給可能とする連結ラインとを備えるものが知られている（特許文献3参照）。

[0004] このような製造装置を用いてプロピレンオキシドを製造する際には、複数の反応器のうち、一部の反応器の状態を、前記反応原料の供給が遮断された非稼働状態にし、他の複数の反応器の状態を、前記反応原料が供給されてエポキシ化反応が行われる稼働状態にする。これにより、稼働状態の複数の反応器でプロピレンオキシドの生成を行う。

[0005] このようにしてプロピレンオキシドの生成を継続すると、触媒の活性が低下し、エポキシ化反応を効率的に行うことができなくなる。このため、反

応器ごとに、活性が低下した（失活した）触媒を交換する必要がある。具体的には、稼働状態の複数の反応器のうち、触媒が失活したものを非稼働状態に切り替えると共に、非稼働状態であった反応器を稼働状態に切り替える。そして、稼働状態の複数の反応器でプロピレンオキシドの生成を行いつつ、非稼働状態に切り替えた反応器の触媒を交換する。これにより、プロピレンオキシドの生成を停止することなく、触媒の交換を行うことができるため、効率的な操業を行うことができる。

[0006] しかしながら、触媒が失活するまでの時間を反応器ごとに事前に把握することが困難であるため、反応器ごとに触媒を交換するタイミングを決定することは困難である。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開2005-97175号公報
特許文献2：日本国特開2005-97185号公報
特許文献3：日本国特表2001-526280号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明は、反応器ごとに触媒を交換するタイミングを容易に決定することができるプロピレンオキシドの製造装置、及び、プロピレンオキシドの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明に係るプロピレンオキシドの製造装置は、
チタノシリケートの存在下、過酸化物を用いてプロピレンをエポキシ化することによりプロピレンオキシドを製造するプロピレンオキシドの製造装置であって、
チタノシリケートが収容されると共に、プロピレン及び過酸化物が反応原料として供給される少なくとも3つの反応器と、

各反応器に供給される前の前記反応原料を各反応器に供給する供給ラインと、

各反応器に接続され、各反応器からプロピレンオキサイドを含む反応混合物を排出する排出ラインと、

各反応器の状態を、前記反応原料が供給されてエポキシ化反応が行われる稼働状態と、前記反応原料の供給が遮断された非稼働状態と、に切り替え可能であると共に、非稼働状態の反応器を順次交代可能とし、かつ、稼働状態の反応器のみが直列又は並列に流体的に連結されるように切り替えて前記反応原料を稼働状態の反応器に供給可能とする切替機構と、

各反応器に接続される排出ラインのそれぞれから前記反応混合物の一部をサンプリングするサンプリング機構と、
を備える。

[0010] 本発明に係るプロピレンオキサイドの製造装置は、

反応器同士を流体的に連結し、連結された一方の反応器から排出される前記反応原料を含む前記反応混合物を他方の反応器へ供給する連結ラインを備えてもよく、

切替機構は、稼働状態の反応器のみを連結ラインによって直列に連結してもよい。

[0011] 各反応器は、前記反応原料が供給される供給部と、前記反応混合物が排出される排出部と、を備えてもよく、

前記供給部及び前記排出部それぞれの内部の温度を測定する温度計を備えてもよい。

[0012] 各反応器は、収容されたチタノシリケートで形成されたチタノシリケート層を備えてもよく、

前記チタノシリケート層の内部の温度を測定する温度計を備えてもよい。

[0013] 各反応器は、前記反応原料が供給される供給部と、前記反応混合物を排出する排出部と、を備えてもよく、

前記供給部及び前記排出部それぞれの内部の圧力を測定する圧力計を備え

てもよい。

[0014] 少なくとも3つの反応器が略同一の大きさを有してもよい。

[0015] 各反応器は、円筒形状を有してもよく、その内径をD (m)、高さをL (m)として、L/Dが0.5~20であってもよい。

[0016] 各反応器は、内部の圧力を放出可能な圧力放出弁を備えてもよい。

[0017] 前記サンプリング機構は、各反応器に接続される排出ラインのそれぞれから分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングラインを備えてもよく、

該サンプリングラインの内径は、該サンプリングラインが連結される排出ラインの内径よりも小さくてもよい。

[0018] 前記サンプリングラインは、前記反応混合物を溜める密閉領域を形成可能な密閉部を備えてもよく、該密閉部にサンプリング口を有してもよい。

[0019] 前記チタノシリケートがシリル化されたチタノシリケートであってもよい。

[0020] 前記チタノシリケートが1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンでシリル化されたものであってもよい。

[0021] 前記過酸化物が有機過酸化物であってもよい。

[0022] 前記有機過酸化物が、クメンヒドロパーオキシド、エチルベンゼンヒドロパーオキシド、及び、tert-ブチルヒドロパーオキシドからなる群から選択される少なくとも1つであってもよい。

[0023] 本発明に係るプロピレンオキシドの製造方法は、

上記のプロピレンオキシドの製造装置を用い、

(1) 稼働状態の反応器に前記反応原料を供給してエポキシ化を行いつつ、非稼働状態の反応器のチタノシリケートを交換する第一工程、

(2) 切替機構によって、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器を稼働状態とすると共に、稼働状態の複数の反応器のうち、一部の反応器を非稼働状態とし、稼働状態の反応器に前記反応原料を供給してエポキシ化を行う第二工程、

(3) サンプリング機構により、前記反応混合物の一部をサンプリングし、チタノシリケートの失活状況を確認するサンプリング工程、を有しており、

前記第一工程と前記第二工程とを繰り返し、非稼働状態とする反応器を順次交代させてチタノシリケートを交換しつつ、エポキシ化を行う。

[0024] 本発明に係るプロピレンオキシドの製造方法は、

上記のプロピレンオキシドの製造装置を用い、

(1) 稼働状態の反応器のみを連結ラインによって直列に連結し、前記反応原料を稼働状態の反応器に供給してエポキシ化を行いつつ、非稼働状態の反応器のチタノシリケートを交換する第一工程、

(2) 切替機構によって、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器を稼働状態とすると共に、稼働状態の複数の反応器のうち、一部の反応器を非稼働状態とし、稼働状態の反応器のみを連結ラインによって直列に連結すると共に、前記反応原料を稼働状態の反応器に供給してエポキシ化を行う第二工程、

(3) 前記サンプリング機構により、前記反応混合物の一部をサンプリングし、チタノシリケートの失活状況を確認するサンプリング工程、を有しており、

前記第一工程と前記第二工程とを繰り返し、非稼働状態とする反応器を順次交代させてチタノシリケートを交換しつつ、エポキシ化を行う。

[0025] チタノシリケートの失活状況に応じて、前記第二工程における一部の反応器を非稼働状態にするタイミングを決定してもよい。

[0026] 前記反応混合物からアルコールを分離する工程を備えてもよい。

[0027] 前記第二工程は、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器を稼働状態にし、プロピレン、次いで、過酸化物の順番で前記反応原料を供給する第一供給工程、を備えてもよく、

前記第一供給工程では、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器に収容されたチタノシリケートの体積 (α) に対し、非稼働状態から稼働状態に

切り替えた反応器において過酸化物を供給するまでに供給したプロピレンの総通液体積 (β) の比率 (β / α) が 5 ~ 6000 であってもよい。

[0028] 前記第一供給工程では、過酸化物を反応器に供給して非稼働状態の反応器を稼働状態にした際の反応器内のチタノシリケート層出口温度を 40 ~ 150 °C としてもよい。

[0029] 前記第一供給工程では、プロピレンのみを反応器に供給する間、反応器内のチタノシリケート層出口温度を 40 ~ 150 °C としてもよい。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の一実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置における反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図2A]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図2B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 2 A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図3A]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 2 B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図3B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 3 A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図4]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 3 B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図5A]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図5B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 5 A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図6A]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 5 B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

略図。

[図6B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 6 A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図7A]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 6 B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図7B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 7 A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図8]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 7 B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図9A]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図9B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 9 A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図10A]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 9 B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図10B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 1 0 A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図11]同実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図 1 0 B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図12A]他の実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図12B]更に他の実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図13A]更に他の実施形態に係るプロピレンオキシドの製造装置において、

稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図13B]更に他の実施形態に係るプロピレンオキサイドの製造装置において、稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図14A] [実施例]における試験1の運転例1について、稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図14B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図14A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図14C]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図14B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図15A] [実施例]における試験1の運転例1について、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図14C] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図15B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図15A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図15C]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図15B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図16] [実施例]における試験1の運転例1について、稼働状態の反応器同士の連結状態を [図15C] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図17A] [実施例]における試験1の運転例2について、稼働状態の反応器同士の連結状態を示した概略図。

[図17B]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図17A] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

[図17C]稼働状態の反応器同士の連結状態を [図17B] の状態から切り替えた状態を示す概略図。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下の図面において同一又は相当する部分には同一の参照符号を付しその説明は繰り返さない。

[0032] 本実施形態に係るプロピレンオキサイドの製造装置（以下では、単に「製

造装置」とも記す) 100は、図1に示すように、チタノシリケートの存在下、過酸化物を用いてプロピレンをエポキシ化することによりプロピレンオキサイドを製造するものである。

具体的には、本実施形態に係る製造装置100は、チタノシリケートが触媒として収容されると共にプロピレン及び過酸化物が反応原料として供給される4つの反応器1と、各反応器1に供給される前の前記反応原料を各反応器1に供給する供給ライン2と、各反応器1に接続され、各反応器からプロピレンオキサイドを含む反応混合物を排出する排出ライン3と、反応器1同士を流体的に連結し、連結された一方の反応器1から排出される前記反応原料を含む前記反応混合物を他方の反応器1へ供給する連結ライン4とを備える。更に、製造装置100は、各反応器1に接続される排出ライン3のそれぞれから前記反応混合物の一部をサンプリングするサンプリング機構5と、各反応器1の状態を、前記反応原料が供給されてエポキシ化反応が行われる稼働状態と、前記反応原料の供給が遮断された非稼働状態と、に切り替え可能とする切替機構6とを備える。

[0033] 4つの反応器1の大きさとしては、特に限定されるものではなく、例えば、略同一の大きさであることが好ましい。略同一の大きさとは、例えば、4つの反応器1の容積の平均値に対して各反応器1の容積が0.5~1.5倍であり、好ましくは0.6~1.4倍であることをいう。

また、反応器1の形状としては、特に限定されるものではなく、例えば、円筒形状であることが好ましい。この場合、反応器1の内径(直径の最大値)をD(m)、高さ(内部空間の高さ)をL(m)としたとき、 L/D が0.5~20であることが好ましく、0.4~15であることがより好ましい。

一態様として、4つの反応器1の容積の平均値に対して各反応器1の容積が0.6~1.4倍であり、 L/D が0.5~20である態様が挙げられる。一態様として、4つの反応器1の容積の平均値に対して各反応器1の容積が0.6~1.4倍であり、 L/D が0.4~15である態様が挙げられる。

。

[0034] また、各反応器 1 は、前記反応原料が供給される供給部 1 a と、前記反応混合物が排出される排出部 1 b と、収容されたチタノシリケートを用いて形成されたチタノシリケート層 1 c と、を備える。また、各反応器 1 は、内部の圧力を放出可能な圧力放出弁（図示せず）を備える。

供給部 1 a は、供給ライン 2 及び連結ライン 4 と流体的に連結される。そして、供給部 1 a は、供給ライン 2 から供給される前記反応原料（反応器 1 へ供給される前のもの）、及び、連結ライン 4 から供給される前記反応原料（反応器 1 から排出されたもの）の少なくとも一方を反応器 1 内へ供給可能に構成される。

排出部 1 b は、排出ライン 3 及び連結ライン 4 と流体的に連結される。そして、排出部 1 b は、排出ライン 3 及び連結ライン 4 へ前記反応混合物を排出可能に構成される。

チタノシリケート層 1 c は、流動床（スラリー状）であってもよく、固定床であってもよいが、大規模な工業的操作の場合には、固定床とすることが好ましい。

[0035] また、製造装置 100 は、供給部 1 a 及び排出部 1 b の内部の温度を測定する温度計（図示せず）を備えてもよい。又は、製造装置 100 は、チタノシリケート層 1 c の内部の温度を測定する温度計（図示せず）を備えてもよい。又は、製造装置 100 は、供給部 1 a、排出部 1 b、及び、チタノシリケート層 1 c それぞれの内部の温度を測定する温度計（図示せず）を備えてもよい。

[0036] 製造装置 100 が供給部 1 a 及び排出部 1 b の内部の温度を測定する温度計を備える場合、供給部 1 a 及び排出部 1 b のそれぞれは、前記温度計が設置された温度測定部（図示せず）を備える。

供給部 1 a 及び排出部 1 b の温度測定部は、供給部 1 a 及び排出部 1 b の内側に伸びるさや管部（図示せず）を備えてもよい。そして、該さや管部に温度計の熱電対が挿入されることで、さや管部を介して供給部 1 a 内及び排

出部 1 b 内の温度が測定されてもよい。又は、供給部 1 a 及び排出部 1 b の温度測定部は、供給部 1 a 及び排出部 1 b の内側に温度計の熱電対を直接挿入可能に構成されてもよい。

[0037] 製造装置 100 がチタノシリケート層 1 c の内部の温度を測定する温度計を備える場合、チタノシリケート層 1 c は、前記温度計が設置される温度測定部（図示せず）を備える。該チタノシリケート層 1 c の温度測定部は、チタノシリケート層 1 c における前記反応原料の出口部分に設けてもよく、該出口部分に加え、チタノシリケート層 1 c における前記反応原料の入口部分と出口部分との間に一つ以上設けてもよい。又は、チタノシリケート層 1 c の温度測定部は、チタノシリケート層 1 c における前記反応原料の入口部分と出口部分との間に一つ以上設けてもよい。

チタノシリケート層 1 c の温度測定部は、チタノシリケート層 1 c 内に配置された保護管部（図示せず）を備えてもよい。そして、該保護管部に温度計の熱電対が挿入されることで、保護管部を介してチタノシリケート層 1 c 内の温度が測定されてもよい。又は、チタノシリケート層 1 c の温度測定部は、チタノシリケート層 1 c 内に温度計の熱電対を直接挿入可能に構成されてもよい。

[0038] また、製造装置 100 は、供給部 1 a 及び排出部 1 b の内部の圧力を測定する圧力計（図示せず）を備えてもよい。この場合、供給部 1 a 及び排出部 1 b のそれぞれは、前記圧力計が設置された圧力測定部を備える。

[0039] 各反応器 1 に収容されるチタノシリケートの量としては、特に限定されるものではなく、例えば、3つの反応器 1 を用いて行われるエポキシ化工程全体で使用される全チタノシリケート量の 10 質量%以上であることが好ましく、20 質量%以上であることがより好ましい。

[0040] チタノシリケートは、エポキシ化触媒として公知のものであれば特に限定されない。チタノシリケートとは、多孔質シリケート (SiO_2) の Si の一部が Ti に置き換わった化合物をいう。該化合物は、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ で表される結合を有する。例えば、チタン化合物をシリカ担体に担持したもの

、共沈法やゾルゲル法でケイ素酸化物と複合したもの、あるいはチタンを含むゼオライト化合物などを挙げるができる。

より具体的な例として、特開2004-195379号公報、特許3731384号公報、及び特許3797107号公報等に記載の触媒；US2005014960、及びCN102311363B等に記載の触媒；US2007260074に記載のTi担持型シリカ；US5783167号公報等に記載のTi-MCM-41；特開平7-300312等に記載のTi-MCM-48；Nature 368 (1994) p321、CN101348472B、CN101307039B、CN101279960B、CN102872847B、及びCN103030611B等に記載のTi-HMS；Chemistry of Material 14, 1657-1664, (2002) 等に記載のTi-SBA-15；Journal of Catalysis 130, 1-8, (1991) 等に記載のTS-1；Applied Catalysis 58, L1-L4, (1991) 等に記載のTS-2；Journal of Catalysis 199, 41-47, (2001) 等に記載のTi-Beta；Zeolites 15, 236-242, (1995) 等に記載のTi-ZSM-12；Zeolites 15, 228-235, (1995) 等に記載のTAPSO-5；The Journal of Physical Chemistry B 102, 9297-9303 (1998) 等に記載のTi-MOR；Chemical Communications 761-762, (2000) 等に記載のTi-ITQ-7；Zeolites 15, 519-525, (1995) 等に記載のTi-UTD-1；Chemistry Letters 2000 p774等に記載のTi-MWW及びその前駆体（例えば特開2005-262164号公報）；を挙げるができる。

また、チタノシリケートは、シリル化されたものを用いることが好ましい。シリル化処理は、チタノシリケートをシリル化剤と接触させ、チタノシリ

ケートの表面に存在する水酸基をシリル基に変換することにより行う。

シリル化剤の例には、有機シラン、有機シリルアミン、有機シリルアミドとその誘導体、及び有機シラザン及びその他のシリル化剤が挙げられる。

有機シランとしては、例えば、クロロトリメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、クロロブロモジメチルシラン、ニトロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、ヨードジメチルブチルシラン、クロロジメチルフェニルシラン、クロロジメチルシラン、ジメチル*n*-プロピルクロロシラン、ジメチルイソプロピルクロロシラン、*tert*-ブチルジメチルクロロシラン、トリプロピルクロロシラン、ジメチルオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、ジメチルエチルクロロシラン、ジメチルオクタデシルクロロシラン、*n*-ブチルジメチルクロロシラン、ブロモメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、ジメトキシメチルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、メチルフェニルビニルクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルビニルクロロシラン、トリベンジルクロロシラン、メトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、メトキシトリエチルシラン、エトキシトリエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、メトキシトリフェニルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、トリメトキシフェニルシラン、エトキシトリフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、ジクロロテトラメチルジシロキサン、3-シアノプロピルジメチルクロロシラン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、及び1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

有機シリルアミンとしては、*N*-トリメチルシリルイミダゾール、*N*-*t*

tert-ブチルジメチルシリルイミダゾール、N-ジメチルエチルシリルイミダゾール、N-ジメチル-n-プロピルシリルイミダゾール、N-ジメチルイソプロピルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリルジメチルアミン、N-トリメチルシリルジエチルアミン、N-トリメチルシリルピロール、N-トリメチルシリルピロリジン、N-トリメチルシリルピペリジン、1-シアノエチル（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルシリルアミン等が挙げられる。

有機シリルアミド及び誘導体としては、N, O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、N, O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N-（トリメチルシリル）アセトアミド、N-メチル-N-（トリメチルシリル）アセトアミド、N-メチル-N-（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-（トリメチルシリル）ヘptaフルオロブチルアミド、N-（tert-ブチルジメチルシリル）-N-トリフルオロアセトアミド、及びN, O-ビス（ジエチルヒドロシリル）トリフルオロアセトアミド等が挙げられる。

有機シラザンとしては、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス（クロロメチル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、及び1, 3-ジフェニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン等が挙げられる。

その他のシリル化剤としては、N-メトキシ-N, O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N-メトキシ-N, O-ビス（トリメチルシリル）カーバメート、N, O-ビス（トリメチルシリル）スルファメート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート、及びN, N'-ビス（トリメチルシリル）尿素等が挙げられる。

好ましいシリル化剤は有機シラザンであり、より好ましくは1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンである。

[0041] 供給ライン2は、各反応器1の供給部1aに流体的に連結される。また、供給ライン2は、前記反応原料であるプロピレン及び過酸化物を混合した状態で、又は、プロピレン及び過酸化物を別々に、反応器1に供給可能に構成される。

また、供給ライン2は、前記反応原料の温度を調節する温度調節手段（図示せず）を備える。該温度調節手段としては、特に限定されるものではなく、例えば、熱交換器、ヒーター、冷却器等を用いることができる。

[0042] 排出ライン3は、各反応器1の排出部1bに流体的に連結される。また、排出ライン3は、連結ライン4から分岐するように形成される。また、排出ライン3は、各反応器1から排出される前記反応混合物を他の反応器1へ供給しないように構成される。つまり、排出ライン3は、反応器1によってプロピレンのエポキシ化が行われる領域の外（具体的には、前記反応混合物から生成アルコールを分離する蒸留装置等）へ前記反応混合物を排出する。

[0043] 連結ライン4は、該連結ライン4によって連結された一方の反応器1の排出部1bと他方の反応器1の供給部1aとに流体的に連結される。本実施形態では、各反応器1は、他の全ての反応器1と連結ライン4によって連結される。これにより、各反応器1から排出される前記反応混合物（具体的には、前記反応混合物に含まれる前記反応原料）を他の全ての反応器1へ供給可能に構成される。また、連結ライン4は、排出ライン3から分岐するように形成される。また、連結ライン4は、連結ライン4を流通する前記反応混合物の温度を調節する温度調節手段（図示せず）を備える。該温度調節手段としては、特に限定されるものではなく、例えば、熱交換器、ヒーター、冷却器等を用いることができる。

[0044] サンプリング機構5は、各反応器1に接続される排出ライン3のそれぞれから分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングライン5aと、該サンプリングライン5aへの前記反応混合物の取り込みを可能とするサンプリングバルブ5bとを備える。各サンプリングライン5aの内径は、各サンプリングライン5aが連結された排出ライン3の内径よりも小さいことが

好ましい。また、サンプリングライン5 aは、前記反応混合物を溜める密閉領域を形成可能な密閉部5 cを備え、該密閉部5 cにサンプリング口（図示せず）が形成される。具体的には、サンプリングライン5 aは、密閉部5 cを挟んで前記反応混合物の流通方向の上流側と下流側に密閉バルブ5 dを備えており、該2つの密閉バルブ5 dが閉じられることで、密閉領域が形成される。

[0045] 切替機構6は、非稼働状態の反応器1を順次交代可能とし、かつ、稼働状態の反応器1のみが直列又は並列に流体的に連結されるように切り替えて前記反応原料を稼働状態の反応器1に供給可能とする。具体的には、切替機構6は、供給ライン2、排出ライン3、及び、連結ライン4を開閉する複数の切替バルブ6 aによって構成される。そして、各切替バルブ6 aが開閉されることで、非稼働状態の反応器1が順次交代可能となり、かつ、稼働状態の反応器1のみが直列又は並列に流体的に連結されるように切り替えられると共に、前記反応原料が稼働状態の反応器1に供給可能となる。

[0046] 次に、上記のように構成される製造装置100を用いて、プロピレンをエポキシ化するエポキシ化工程について説明する。

本実施形態では、エポキシ化工程を行う際に、切替機構6によって、図2Aに示すように、1つの反応器1（以下では、「第4反応器1D」とも記す）を非稼働状態とし、残る3つの反応器1（以下では、「第1反応器1A、第2反応器1B、第3反応器1C」とも記す）を稼働状態にすると共に、稼働状態の反応器1のみ（第1反応器1A、第2反応器1B、及び、第3反応器1C）を、連結ライン4によって直列に連結する。そして、直列に連結された稼働状態の反応器1に前記反応原料を供給してエポキシ化工程を行う。

[0047] 具体的には、直列に連結された第1～第3反応器1A～1Cの最初に位置する第1反応器1Aに、供給ライン2から前記反応原料が供給される。これにより、第1反応器1A内でプロピレンがエポキシ化されてプロピレンオキサイドが生成されると共に、該プロピレンオキサイドを含む前記反応混合物が、第1反応器1Aから連結ライン4に排出される。第1反応器1Aへの前

記反応原料の供給は、第1反応器1Aでエポキシ化を新たに行う場合には、プロピレン、次いで、過酸化物の順で行い、その後、プロピレン及び過酸化物を混合して行うことが好ましい。

[0048] 第1反応器1Aから排出された前記反応混合物は、第1反応器1Aに連結ライン4によって連結された第2反応器1Bに供給される。第1反応器1Aから排出された前記反応混合物には、前記反応原料であるプロピレン及び過酸化物が含まれる。このため、第1反応器1Aから排出された前記反応混合物が第2反応器1Bに供給されることで、前記反応混合物中のプロピレンが第2反応器1B内でエポキシ化され、プロピレンオキサイドが生成される。

[0049] 第2反応器1Bから排出された前記反応混合物は、第2反応器1Bに連結ライン4によって連結された更に他の反応器1C（以下では、「第3反応器1C」とも記す）に供給される。これにより、第2反応器1Bから排出された前記反応混合物中のプロピレンが第3反応器1C内でエポキシ化され、プロピレンオキサイドが生成される。そして、プロピレンオキサイドを含む前記反応混合物が第3反応器1Cから排出ライン3に排出される。

[0050] 以上のように、本実施形態では、供給ライン2から供給された前記反応原料が複数の反応器1を通過する（具体的には、第1反応器1A～第3反応器1Cを順に通過する）ことでエポキシ化工程が行われる。

なお、エポキシ化工程の後、排出ライン3の前記反応混合物から未反応のプロピレンを分離・回収してエポキシ化工程の前記反応原料としてリサイクルする工程を更に行ってもよい。未反応のプロピレンを分離・回収する方法として蒸留を用いることができる。蒸留では通常、プロピレンが気化しやすい条件を用いる。蒸留の条件としては、蒸留塔に供給される反応液（前記反応混合物）の温度や組成によっても変化する。例えば、通常、蒸留塔内の圧力は、好ましくはゲージ圧で0～5MPa、より好ましくは0～3MPaを挙げることができる。また、塔頂温度は、好ましくは-50～150℃、より好ましくは-30～140℃を挙げることができ、塔底温度は好ましくは50～200℃、より好ましくは80～200℃を挙げることができる。ま

た、複数の蒸留塔を用いて段階的にプロピレンを蒸留する方法を用いてもよい。

この様にして分離・回収された未反応のプロピレンは、新たに供給されるプロピレンと混合されてエポキシ化反応器へ供給することができる。

[0051] 各反応器 1 におけるエポキシ化反応の温度としては、例えば、0～200℃であることが好ましく、反応速度と触媒の経済的利用の観点から25～200℃であることが好ましく、反応選択率の観点から40～150℃であることが好ましい。斯かる温度は、反応器 1 内の前記チタノシリケート層 1 c における前記反応原料の出口部分で測定される温度（以下では、「チタノシリケート層出口温度」とも記す）である。エポキシ化反応の温度が上記の範囲であることで、良好な反応速度が得られるため、所望する反応量を得るための触媒必要量を低減することができる。また、エポキシ化反応の温度が上記の範囲であることで、反応選択率が低下するのを抑制することができる。これにより、特に炭素数 4 の化合物の生成量が低減されるため、この物質を除去する際の有効成分のロスや必要エネルギーを低減することができる。

[0052] エポキシ化反応時の各反応器 1 内の圧力は、前記反応混合物を液体の状態に保つことができるように調整されることが好ましい。各反応器 1 内の圧力としては、特に限定されるものではなく、例えば、100～10000 kPa であることが好ましい。なお、各反応器 1 内の圧力は、各反応器 1 の供給部 1 a の内部の圧力と排出部 1 b の内部の圧力との差で算出されるものである。

[0053] 第 1 反応器 1 A の排出部 1 b における前記反応混合物の温度としては、特に限定されるものではなく、例えば、90℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましい。斯かる温度は、第 1 反応器 1 A の排出部 1 b の内部の温度を前記温度計で測定することで得られるものである。

[0054] 第 1 反応器 1 A の排出部 1 b における前記反応混合物の温度は、例えば、エポキシ化反応による発熱を考慮して、第 1 反応器 1 A の供給部 1 a における前記反応原料（供給ライン 2 から反応器 1 に供給される前記反応原料）の

温度、及び、第1反応器1A内の温度（具体的には、前記チタノシリケート層出口温度）の少なくとも一方を調整することで制御することができる。第1反応器1Aの供給部1aにおける前記反応混合物の温度は、第1反応器1Aの供給部1aが備える前記温度測定部で測定される温度であり、第1反応器1A内の前記チタノシリケート層出口温度は、チタノシリケート層1cの前記温度測定部で測定される温度である。

[0055] 第3反応器1Cの排出部1bにおける前記反応混合物の温度としては、140℃未満であることが好ましく、139℃以下であることがより好ましく、138℃以下であることが更に好ましい。ここで、前記反応混合物は、プロピレンオキサイドと共に生成されるギ酸メチルを不純物として含まれうるが、第3反応器1Cの排出部1bにおける前記反応混合物の温度を上記の範囲とすることで、前記反応混合物中のギ酸メチル濃度を低減することができる。

また、第3反応器1Cの排出部1bにおける前記反応混合物の温度としては、エポキシ化反応の速度を向上させる観点から、115℃以上であることが好ましく、117℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることが更に好ましい。斯かる温度は、第3反応器1Cの排出部1bの内部の温度を前記温度計で測定することで得られるものである。

[0056] 第3反応器1Cの排出部1bにおける前記反応混合物の温度は、第3反応器1Cの供給部1aにおける前記反応混合物の温度、及び、第3反応器1C内の温度（具体的には、第3反応器1C内の前記チタノシリケート層出口温度）の少なくとも一方を調節することで制御することができる。第3反応器1Cの供給部1aにおける前記反応混合物の温度は、第3反応器1Cの供給部1aが備える前記温度測定部で測定される温度であり、第1反応器1A内の前記チタノシリケート層出口温度は、チタノシリケート層1cの前記温度測定部で測定される温度である。

また、第3反応器1Cの排出部1bにおける前記反応混合物の温度から第3反応器1Cの供給部1aにおける前記反応混合物の温度を引いた差は、3

0℃以下であることが好ましく、15℃以下であることがより好ましい。

[0057] エポキシ化工程の前記反応原料である過酸化物としては、特に限定されるものではなく、例えば、過酸化水素や有機過酸化物等を用いることができる。該有機過酸化物としては、特に限定されるものではなく、例えば、クメンヒドロパーオキサイド、エチルベンゼンヒドロパーオキサイド、及び、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイドからなる群から選択される少なくとも1つを用いることができ、特に、クメンヒドロパーオキサイドを用いることが好ましい。

[0058] 過酸化物としてクメンヒドロパーオキサイドを用いる場合、クメンヒドロパーオキサイドに対するプロピレンのモル比（プロピレン／クメンヒドロパーオキサイド）としては、特に限定されるものではなく、例えば、2／1～50／1であることが好ましい。前記モル比が2／1以上であることで、エポキシ化を良好な反応速度で行うことができるため、エポキシ化反応を効率的に行うことができる。また、前記モル比が50／1以下であることで、反応器1へのプロピレンの供給量が過剰になるのを抑制することができるため、プロピレンを回収してリサイクルする工程で要するエネルギーを抑制することができる。

[0059] 各反応器1におけるエポキシ化反応は、溶媒を用いて液相中で行うことができる。該溶媒としては、エポキシ化反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ、前記反応原料材料及び反応生成物に対して実質的に不活性なものであることが好ましい。例えば、溶媒としては、供給ライン2から供給される過酸化物の溶液中に存在する物質を用いることができる。具体的には、過酸化物がエチルベンゼンヒドロパーオキサイドやクメンヒドロパーオキサイドである場合、供給ライン2から供給される過酸化物の溶液中に存在するエチルベンゼンやクメンを溶媒として使用することができる。また、これら以外の溶媒としては、例えば、単環式芳香族溶媒（具体的には、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等）や、アルカン（具体的には、オクタン、デカン、ドデカン等）が挙げられる。

[0060] 各反応器1のエポキシ化工程で得られる前記反応混合物中のプロピレンオキシドの含有量としては、1～31質量%であることが好ましく、1～23質量%であることがより好ましい。

過酸化物としてクメンヒドロパーオキシドを用いる場合、前記反応混合物（連結ライン4で反応器1へ供給されるもの、及び、排出ライン3で排出されるもの）は、プロピレンオキシドと、クミルアルコールとを含有する。各反応器1のエポキシ化工程で得られる前記反応混合物中のクミルアルコールの含有量としては、5～80質量%であることが好ましく、5～60質量%であることがより好ましく、5～40質量%であることが更に好ましい。ここで、クミルアルコールは、2-フェニル-2-プロパノールを意味する。

[0061] なお、上記のエポキシ化工程後、前記反応混合物（排出ライン3から排出されるもの）からアルコール（具体的には、過酸化物としてクメンヒドロパーオキシドを用いる場合には、クミルアルコール）を分離する工程（以下では、「アルコール分離工程」とも記す）を行ってもよい。アルコール分離工程を行うことで、前記反応混合物（排出ライン3から排出されるもの）からアルコールが分離されてなる粗プロピレンオキシドを得ることができる。アルコール分離工程の対象となる前記反応混合物は、エポキシ化工程の後に、未反応のプロピレンが分離されたものであってもよい。

[0062] アルコール分離工程でアルコールを分離する方法としては、蒸留塔（好ましくは複数の蒸留塔）を用いる方法が挙げられる。斯かる方法では、蒸留塔内の圧力は、100～5000kPaであることが好ましく、100～3000kPaであることがより好ましい。また、斯かる方法では、塔頂温度は、-50～150℃であることが好ましく、0～130℃であることがより好ましい。このとき、塔底温度は50～230℃であることが好ましく、60～210℃であることがより好ましい。

[0063] アルコール分離工程を行うことで得られる粗プロピレンオキシド中のプロピレンオキシドの含有量としては、特に限定されるものではなく、例え

ば、粗プロピレンオキサイド100質量%あたり、99質量%以上であることが好ましい。

- [0064] アルコール分離工程で分離されたアルコールを、他の化合物へ変換するアルコール変換工程を行ってもよい。アルコール変換工程としては、触媒の存在下、アルコールを水素化分解し、炭化水素を得る工程；触媒の存在下、アルコールを脱水し、次いで水素と反応させ、炭化水素を得る工程；触媒の存在下、アルコールと過酸化物とを反応させ、過酸化ジアルキルを得る工程；が挙げられる。

アルコールがクミルアルコールの場合、炭化水素はクメンである。アルコールがクミルアルコールの場合、過酸化ジアルキルはジクミルパーオキサイドである。換言すれば、該アルコール変換工程は、例えば、分離されたアルコールがクミルアルコールの場合、クミルアルコールをクメン、及び／又はジクミルパーオキサイドへ変換する工程である。

- [0065] 一つの態様において、アルコール変換工程は、触媒の存在下、アルコール分離工程で得たクミルアルコールを含有する残留混合物中のクミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを含有する混合物を得る工程（以下、「脱水工程」という）と、触媒の存在下、脱水工程で得た α -メチルスチレンを含有する上記混合物と水素とを接触させて、上記混合物中の α -メチルスチレンと水素とを反応させることにより、クメンを含有する変換混合物を得る工程（以下、「水添工程」という）を含む。

- [0066] また、別の一つの態様において、アルコール変換工程は、触媒の存在下、アルコール分離工程で得たクミルアルコールを含有する残留混合物と、水素とを接触させ、残留混合物中のクミルアルコールと水素とを反応させることにより、クメンを含有する変換混合物を得る工程（以下、「水素化分解工程」という）である。

- [0067] アルコール変換工程が脱水工程と水添工程とを含む場合について以下に説

明する。

[0068] 脱水工程において使用される触媒（以下、「脱水触媒」という）としては、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸等の酸や、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物を挙げることができる。反応効率を向上させる観点から、固体触媒が好ましく、活性アルミナがより好ましい。

[0069] 脱水工程における脱水反応は、通常、クミルアルコールと脱水触媒とを接触させることにより行われる。一実施形態においては、脱水反応に引き続いて水添工程における水添反応を行なうため、水素の存在下に、クミルアルコールと脱水触媒とを接触させてもよい。脱水反応は、溶媒の存在下、液相中で実施できる。溶媒は、反応原料及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は、使用されるクミルアルコールを含有する残留混合物中に存在する物質であってもよい。例えば、クミルアルコールを含有する残留混合物が、クメンを含有する場合には、このクメンを溶媒とすることができ、他の溶媒を用いなくてもよい。脱水反応温度は、通常50～450℃であることが好ましく、150～300℃がより好ましい。脱水反応圧力は、通常10～10000kPa-Gであることが好ましく、500～4000kPa-Gであることがより好ましく、1000～2000kPa-Gであることが更に好ましい。

[0070] 水添工程において使用される触媒（以下、「水添触媒」という）としては、周期律表10族又は11族の金属を含む触媒が挙げられ、具体的には、ニッケルを含む触媒、パラジウムを含む触媒、白金を含む触媒、銅を含む触媒が挙げられる。芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点から、ニッケルを含む触媒、パラジウムを含む触媒又は銅を含む触媒が好ましい。ニッケルを含む触媒としては、ニッケル、ニッケル・アルミナ、ニッケル・シリカ、ニッケル・カーボンが好ましく、パラジウムを含む触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボンが好ましく、銅を含む触媒としては、銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜

鉛、銅・シリカ、銅・アルミナが好ましい。これらの触媒は単一でも用いることができるし、複数のものを組み合わせて用いることもできる。

[0071] 水添工程における水添反応は、 α -メチルスチレンと水素とを水添触媒に接触させることにより行われる。一実施形態においては、脱水反応に引き続いて水添反応を行なうが、この態様では、脱水反応において発生した水の一部を油水分離等によって分離してもよいし、分離せずに α -メチルスチレンとともに水添触媒に接触させてもよい。水添反応に必要な水素の量は α -メチルスチレンと等モルであればよいが、通常、脱水工程で得られる α -メチルスチレンを含有する混合物中には水素を消費する α -メチルスチレン以外の成分も含まれているため、過剰の水素が用いられる。また水素の分圧を上げるほど反応はより速やかに進むことから、通常、水素/ α -メチルスチレンのモル比は、好ましくは $1/1 \sim 20/1$ 、より好ましくは $1/1 \sim 10/1$ 、更に好ましくは $1/1 \sim 3/1$ である。水添反応後に残存した過剰分の水素は反応液（変換混合物）と分離した後にリサイクルして使用することもできる。水添反応は、溶媒の存在下液相中で、又は気相中で実施できる。溶媒は、反応原料及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は、 α -メチルスチレンを含有する混合物中に存在する物質であってもよい。例えば、 α -メチルスチレンを含有する混合物がクメンを含有する場合には、このクメンを溶媒とすることができ、他の溶媒を用いなくてもよい。水添反応温度は、通常 $0 \sim 500^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $30 \sim 400^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。水添反応圧力は、通常 $100 \sim 10000 \text{ kPa-G}$ が好ましく、より好ましくは $500 \sim 4000 \text{ kPa-G}$ であり、更に好ましくは $1000 \sim 2000 \text{ kPa-G}$ である。

[0072] 脱水反応及び水添反応は、スラリー又は固定床の形式で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、脱水反応及び水添反応は、回分法、半連続法、連続法等の反応形態によって実施できる。脱水反応と水添反応には別々の反応器を用いてもよいし、単一の反応器を用いてもよい。連続法の反応器には、断熱反応器と等温反応器とが

あるが、等温反応器は除熱をするための設備が必要となるため、断熱反応器が好ましい。

[0073] 水素化分解工程において使用される触媒（以下、「水素化分解触媒」という）としては周期律表9族又は10族又は11族又は12族の金属を含む触媒を挙げることができ、具体的には、コバルトを含む触媒、ニッケルを含む触媒、パラジウムを含む触媒、銅を含む触媒、亜鉛を含む触媒が挙げられる。副生成物の生成を抑制する観点から、ニッケルを含む触媒、パラジウムを含む触媒又は銅を含む触媒が好ましい。ニッケルを含む触媒としては、ニッケル、ニッケル・アルミナ、ニッケル・シリカ、ニッケル・カーボンが挙げられ、パラジウムを含む触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等が挙げられ、銅を含む触媒としては、銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等が挙げられる。水素化分解反応は、溶媒の存在下液相中で、又は気相中で実施できる。溶媒は、反応原料及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は、使用されるクミルアルコールを含有する残留混合物中に存在する物質であってもよい。例えばクミルアルコールを含有する残留混合物がクメンを含有する場合には、このクメンを溶媒とすることができ、他の溶媒を用いなくてもよい。水素化分解反応に必要な水素の量はクミルアルコールと等モルであればよいが、通常、アルコール分離工程で得たクミルアルコールを含有する残留混合物中には水素を消費するクミルアルコール以外の成分も含まれているため、過剰の水素が用いられる。また、水素の分圧を上げるほど反応はより速やかに進むことから、通常、水素／クミルアルコールモル比は、好ましくは1／1～20／1に調整され、より好ましくは1／1～10／1であり、更に好ましくは1／1～3／1である。水素化分解反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後にリサイクルして使用することもできる。水素化分解反応温度は、通常、好ましくは0～500℃であり、50～450℃がより好ましく、150～300℃が更に好ましい。水素化分解反応圧力は、通常100～10000kPa-G

が好ましく、より好ましくは500~4000kPa-Gであり、更に好ましくは1000~2000kPa-Gである。水素化分解反応は、スラリー又は固定床の形式で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、水素化分解反応は、回分法、半連続法、連続法等の反応形態によって実施できる。

[0074] クメンを含有する変換混合物中のクメンの含有量は、クメンを含有する該変換混合物100質量%あたり、通常90質量%以上であることが好ましい。

[0075] 次に、上記のように構成される製造装置100において、各反応器1に収容されたチタノシリケートを交換する方法について説明する。

稼働状態の3つの反応器1のうち、1つの反応器1のチタノシリケートが失活した場合には、切替機構6によって、チタノシリケートが失活した反応器1を非稼働状態に切り替えると共に、既に非稼働状態である反応器1を稼働状態に切り替える。また、切替機構6によって、稼働状態の反応器1のみ（具体的には、稼働状態に切り替えた反応器1及び当初から稼働状態である反応器1）を連結ライン4によって直列に連結し、稼働状態の反応器1に前記反応原料を供給する。具体的には、直列に連結された最初に位置する反応器1に供給ライン2から前記反応原料を供給し、直列に連結された他の反応器1に連結ライン4から前記反応混合物を供給する。これにより、稼働状態の反応器1でプロピレンのエポキシ化を行いつつ（即ち、上記のエポキシ化工程を行いつつ）、非稼働状態に切り替えた反応器1に収容されたチタノシリケートを交換する。

[0076] そして、上記の工程を繰り返すことで、非稼働状態とする反応器1を順次交代させてチタノシリケートを交換する。つまり、製造装置100では、各反応器1に収容されたチタノシリケートを交換する際には、交換対象外の複数の反応器1でプロピレンのエポキシ化を行いつつ、交換対象の反応器1のチタノシリケートを交換する。

[0077] 以下では、各反応器1に収容されたチタノシリケートを交換する方法につ

いて、より具体的に説明する。

[0078] <第3反応器1Cのチタノシリケートが失活した場合>

図2Aに示すように、第1反応器1A、第2反応器1B、及び第3反応器1Cを連結ライン4で直列に連結すると共に、第4反応器1Dを非稼働状態にした状態で、上述のようにエポキシ化工程を行うことで、第3反応器1Cのチタノシリケートが失活した場合、まず初めに、上述の切替機構6によって、図2Bに示すように、供給ライン2から第1反応器1Aに供給しているプロピレンを第4反応器1Dに供給するように徐々に切り替えると共に、第4反応器1Dから排出されるプロピレンを連結ライン4を介して第1反応器1Aに供給するように切り替える。これにより、第4反応器1Dから排出されるプロピレンを第1反応器1Aに供給する。

[0079] 第4反応器1Dから第1反応器1Aにプロピレンを供給する時間としては、特に限定されるものではなく、例えば、6時間～720時間であってもよく、72～340時間であることが好ましい。

また、第4反応器1Dから第1反応器1Aにプロピレンを供給している間のチタノシリケート層の温度（前記チタノシリケート層出口温度）としては、特に限定されるものではなく、例えば、40℃～150℃であることが好ましく、40℃～90℃であることがより好ましい。

また、第4反応器1Dから第1反応器1Aにプロピレンを供給する際には、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器1に収容されたチタノシリケートの体積（ α ）に対する過酸化物を供給するまでに供給したプロピレンの総通液体積（ β ）／の比率（ β/α ）としては、特に限定されるものではなく、例えば、5～6000であることが好ましく、600～3000がより好ましい。

[0080] 次に、上述の切替機構6によって、図3Aに示すように、供給ライン2から第1反応器1Aに供給していた過酸化物の一部を第4反応器1Dに供給するように切り替える。これにより、第4反応器1Dでプロピレンをエポキシ化する。そして、第4反応器1Dから排出される前記反応混合物を連結ライ

ン4を介して第1反応器1Aに供給する。

過酸化物を第4反応器1Dに供給した後におけるチタノシリケート層の温度（前記チタノシリケート層出口温度）としては、特に限定されるものではなく、例えば、150℃以下であることが好ましく、80℃～140℃であることがより好ましい。

[0081] また、上述の切替機構6によって、第2反応器1Bから連結ライン4を介して第3反応器1Cに供給する前記反応混合物の一部を第2反応器1Bから排出ライン3で排出するように切り替えると共に、第2反応器1Bから排出ライン3への前記反応混合物の排出量を徐々に増やし、第2反応器1Bから第3反応器1Cへの前記反応混合物の供給量を徐々に減らし、第2反応器1Bから第3反応器1Cへの前記反応混合物の供給を遮断する。これにより、図3Bに示すように、第3反応器1Cを非稼働状態にする。

[0082] そして、上述の切替機構6によって、供給ライン2から第4反応器1Dへの過酸化物の供給量を徐々に増やし、供給ライン2から第1反応器1Aへの過酸化物の供給量を徐々に減らし、図4に示すように、供給ライン2から第1反応器1Aへの過酸化物の供給を遮断する。

[0083] これにより、第4反応器1D、第1反応器1A、及び、第2反応器1Bでプロピレンのエポキシ化を行いつつ（即ち、上述のエポキシ化工程を行いつつ）、非稼働状態となった第3反応器1Cのチタノシリケートを失活していないものと交換する。

[0084] <第1反応器1Aのチタノシリケートが失活した場合>

図5Aに示すように、第1反応器1A、第2反応器1B、及び第3反応器1Cを連結ライン4で直列に連結すると共に、第4反応器1Dを非稼働状態にした状態で、上述のようにエポキシ化工程を行うことで、第1反応器1Aのチタノシリケートが失活した場合、まず初めに、上述の切替機構6によって、図5Bに示すように、供給ライン2から第1反応器1Aに供給しているプロピレンを第4反応器1Dに供給するように徐々に切り替えると共に、第4反応器1Dから排出されるプロピレンを連結ライン4を介して第1反応器

1 Aに供給するように切り替える。これにより、第4反応器1 Dから排出されるプロピレンを第1反応器1 Aに供給する。

[0085] 第4反応器1 Dから第1反応器1 Aにプロピレンを供給する時間については、上記の<第3反応器1 Cのチタノシリケートが失活した場合>と同様とすることができる。

また、第4反応器1 Dから第1反応器1 Aにプロピレンを供給している間のチタノシリケート層の温度（前記チタノシリケート層出口温度）については、上記の<第3反応器1 Cのチタノシリケートが失活した場合>と同様とすることができる。

また、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器1に収容されたチタノシリケートの体積（ α ）に対する過酸化物を供給するまでに供給したプロピレンの総通液体積（ β ）／の比率（ β/α ）については、上記の<第3反応器1 Cのチタノシリケートが失活した場合>と同様とすることができる。

[0086] 次に、切替機構6によって、図6 Aに示すように、供給ライン2から第1反応器1 Aに供給していた過酸化物の一部を第4反応器1 D及び第2反応器1 Bに供給するように切り替える。これにより、第4反応器1 Dでプロピレンをエポキシ化する。そして、第4反応器1 Dから排出される前記反応混合物を連結ライン4を介して第1反応器1 Aに供給する。

過酸化物を第4反応器1 Dに供給した後におけるチタノシリケート層の温度（前記チタノシリケート層出口温度）については、上記の<第3反応器1 Cのチタノシリケートが失活した場合>と同様とすることができる。

[0087] 次に、上述の切替機構6によって、供給ライン2から第4反応器1 D及び第2反応器1 Bへの過酸化物の供給量を徐々に増やし、供給ライン2から第1反応器1 Aへの過酸化物の供給量を徐々に減らし、図6 Bに示すように、供給ライン2から第1反応器1 Aへの過酸化物の供給を遮断する。

[0088] 次に、上述の切替機構6によって、図7 A、図7 Bに示すように、第4反応器1 Dから排出される前記反応混合物を連結ライン4を介して第2反応器1 Bに供給するように切り替えると共に、第4反応器1 Dから第2反応器1

Bへの前記反応混合物の供給量を徐々に増やし、第1反応器1Aから第2反応器1Bへの前記反応混合物の供給量を徐々に減らし、更に、第4反応器1Dから第1反応器1Aへの前記反応混合物の供給量を徐々に減らし、第1反応器1Aへの反応混合物の供給を遮断する。これにより、第1反応器1Aを非稼働状態にする。

[0089] そして、上述の切替機構6によって、供給ライン2から第4反応器1Dへの過酸化物の供給量を徐々に増やし、供給ライン2から第2反応器1Bへの過酸化物の供給量を徐々に減らし、図8に示すように、供給ライン2から第2反応器1Bへの過酸化物の供給を遮断する。

[0090] これにより、第4反応器1D、第2反応器1B、及び、第3反応器1Cでプロピレンのエポキシ化を行いつつ（即ち、上述のエポキシ化工程を行いつつ）、非稼働状態となった第1反応器1Aのチタノシリケートを失活していないものと交換する。

[0091] <第2反応器1Bのチタノシリケートが失活した場合>

図9Aに示すように、第1反応器1A、第2反応器1B、及び第3反応器1Cを連結ライン4で直列に連結すると共に、第4反応器1Dを非稼働状態にした状態で、上述のようにエポキシ化工程を行うことで、第1反応器1Aのチタノシリケートが失活した場合、まず初めに、切替機構6によって、図9Bに示すように、供給ライン2から第1反応器1Aに供給しているプロピレンを第4反応器1Dに供給するように徐々に切り替えると共に、第4反応器1Dから排出されるプロピレンを連結ライン4を介して第1反応器1Aに供給するように切り替える。これにより、第4反応器1Dから排出されるプロピレンを第1反応器1Aに供給する。

[0092] 第4反応器1Dから第1反応器1Aにプロピレンを供給する時間については、上記の<第3反応器1Cのチタノシリケートが失活した場合>と同様とすることができる。

また、第4反応器1Dから第1反応器1Aにプロピレンを供給している間のチタノシリケート層の温度（前記チタノシリケート層出口温度）について

は、上記の<第3反応器1Cのチタノシリケートが失活した場合>と同様とすることができる。

また、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器1に収容されたチタノシリケートの体積(α)に対する過酸化物を供給するまでに供給したプロピレンの総通液体積(β)の比率(β/α)については、上記の<第3反応器1Cのチタノシリケートが失活した場合>と同様とすることができる。

[0093] 次に、上述の切替機構6によって、図10Aに示すように、供給ライン2から第1反応器1Aに供給していた過酸化物の一部を第4反応器1Dに供給するように切り替えると共に、第1反応器1Aから排出される前記反応混合物を第3反応器1Cに供給するように切り替える。これにより、第4反応器1Dでプロピレンをエポキシ化する。そして、第4反応器1Dから排出される前記反応混合物を連結ライン4を介して第1反応器1Aに供給すると共に、第1反応器1Aから排出される前記反応混合物を連結ライン4を介して第3反応器1Cに供給する。

過酸化物を第4反応器1Dに供給した後におけるチタノシリケート層の温度(前記チタノシリケート層出口温度)については、上記の<第3反応器1Cのチタノシリケートが失活した場合>と同様とすることができる。

[0094] 次に、上述の切替機構6によって、第1反応器1Aから第3反応器1Bへの前記反応混合物の供給量を徐々に増やし、第1反応器1Aから第2反応器1Bへの前記反応混合物の供給量を徐々に減らし、更に、第2反応器1Bから第3反応器1Cへの前記反応混合物の供給量を徐々に減らし、第2反応器1Bへの反応混合物の供給を遮断する。これにより、図10Bに示すように、第2反応器1Bを非稼働状態にする。

[0095] そして、上述の切替機構6によって、供給ライン2から第4反応器1Dへの過酸化物の供給量を徐々に増やし、供給ライン2から第1反応器1Aへの過酸化物の供給量を徐々に減らし、図11に示すように、供給ライン2から第1反応器1Aへの過酸化物の供給を遮断する。

[0096] これにより、第4反応器1D、第1反応器1A、及び、第3反応器1Cで

プロピレンのエポキシ化を行いつつ（即ち、上述のエポキシ化工程を行いつつ）、非稼働状態となった第2反応器1Bのチタノシリケートを失活していないチタノシリケートと交換する。

[0097] 上述のように、各反応器1のチタノシリケートを交換する際には、図1に示すように、排出ライン3における前記反応混合物の一部をサンプリング機構5によってサンプリングしてチタノシリケートの失活状況を確認し（サンプリング工程）、該失活状況に応じて、稼働状態の反応器1を非稼働状態に切り替える。

チタノシリケートの失活状況は、稼働状態にした当初の反応器1から排出される前記反応混合物中の所定成分の含有量（以下では、「当初含有量」とも記す）と、稼働状態にして所定時間使用した反応器1から排出された前記反応混合物中の所定成分の含有量（以下では、「使用後含有量」とも記す）とに基づいて、把握することができる。例えば、チタノシリケートの失活状況は、後述するチタノシリケートの活性 k （具体的には、当初含有量に基づく活性 k_0 及び使用後含有量に基づく活性 k_e ）を求めることで、把握することができる。

[0098] 当初含有量及び使用後含有量を求める際には、サンプリングライン5aのサンプリングバルブ5bを開いて排出ライン3から前記反応混合物の一部をサンプリングライン5aに取り込む。そして、前記反応混合物がサンプリングライン5aの密閉部5cに流入した状態で、2つの密閉バルブ5d、5dを閉じることで、密閉領域を形成する。そして、密閉部5cのサンプリング口から前記反応混合物を採取し、採取した前記反応混合物中の所定の成分の含有量（当初含有量又は使用後含有量）を求める。含有量を求める成分としては、チタノシリケートの活性状況と関連する成分であれば、特に限定されるものではなく、例えば、過酸化物等が挙げられる。過酸化物の含有量を求める際には、公知の方法を用いてよいが、ヨウ素滴定法（ヨードメトリー）や赤外線（NIR）、液体クロマトグラフィー（LC）による測定を用いることができる（ただし、測定サンプルがプロピレンを含む場合は、測定結果

からプロピレンを除外した濃度に補正を要する)。

[0099] 稼働状態の反応器1を非稼働状態に切り替えるタイミングとしては、反応器1を非稼働状態から稼働状態に切り替えた時に採取された前記反応混合物中の過酸化物の含有量(前記当初含有量)から算出した活性 k_0 と稼働状態の反応器1から排出される前記反応混合物中の過酸化物の含有量(前記使用後含有量)から算出した活性 k_e との比率(k_e/k_0)が $1/2 \sim 1/50$ となったときであることが好ましく、 $1/5 \sim 1/20$ となったときであることがより好ましい。なお、チタノシリケートの活性 k (前記 k_0 、前記 k_e)は、以下のように求める。

[0100] チタノシリケートの活性化エネルギー E_a (kJ/mol)は、使用するチタノシリケートのアレニウスプロットを作成して求める。

[0101] 接触時間 t は、以下の(1)式を用いて計算する。

$$t \text{ (時間)} = (\text{チタノシリケートの体積}) / \{ (\text{プロピレンの供給質量}) / \rho_{C3'} + (\text{過酸化物の供給質量}) / \rho_{OX} + (\text{過酸化物の溶媒の供給質量}) / \rho_s \} \dots (1)$$

[0102] 前記(1)式の「チタノシリケートの体積」は、以下の(2)式により計算する。

$$\text{チタノシリケートの体積 (L)} = (\text{チタノシリケート層 } 1c \text{ を備える位置の反応器1の断面積}) \times (\text{チタノシリケート層 } 1c \text{ の高さ}) \dots (2)$$

[0103] 前記(1)、及び、下記(3)(4)式の「 ρ 」は、密度を意味し、過酸化物の密度 ρ_{OX} (g/ml) = 0.985、過酸化物を希釈する溶媒の密度 ρ_s (g/ml) = 0.886、プロピレンの密度 $\rho_{C3'}$ (g/ml) = 0.367を使用する。

[0104] また、過酸化物のモル濃度 A 、プロピレンのモル濃度 B を以下の(3)(

4) 式により求める。

$$\text{過酸化物のモル濃度 } A \text{ (mol/L)} = \{ (FOX) \times (\text{過酸化物の濃度}) \times 1000 \} / \{ (FOX/\rho_{OX} + F_s/\rho_s + FC3' / \rho_{C3'}) \times (\text{過酸化物の分子量}) \} \dots (3)$$

$$\text{プロピレンのモル濃度 } B \text{ (mol/L)} = (FC3') \times 1000 / \{ (FOX/\rho_{OX} + F_s/\rho_s + FC3' / \rho_{C3'}) \times (\text{プロピレンの分子量}) \} \dots (4)$$

上記の(3)(4)式の「FOX」は、過酸化物の供給質量(kg)、「Fs」は、過酸化物を希釈する溶媒の供給質量(kg)、「FC3'」は、プロピレンの供給質量(kg)である。

[0105] また、過酸化物の転化率X(%)を下記の(5)式により求める。

$$\text{過酸化物の転化率 } X \text{ (%) } = \{ (\text{反応器入口の過酸化物濃度}) - (\text{反応器出口の過酸化物濃度}) \} / (\text{反応器入口の過酸化物濃度}) \times 100 \dots (5)$$

上記(5)式の「反応器入口」は、供給部1aであり、「反応器出口」は、排出部1bである。

また、「反応器入口の過酸化物濃度」は、供給部1aから前記反応混合物の一部を採取し、採取した反応混合物中の過酸化物の含有量を求めることで得ることができ、又は、供給ライン2から供給される反応原料中の過酸化物の含有量を求めることで得ることができる。

また、「反応器出口の過酸化物濃度」は、サンプリングライン5aから前記反応混合物の一部を採取し、採取した反応混合物中の過酸化物の含有量を求めることで得ることができる。

[0106] また、台形積分平均温度 T_{av} を以下の (6) 式により求める。

$$T_{av} = \{ (T_1 + T_2) \times L_2 + (T_2 + T_3) \times L_3 + \dots + (T_{(z-1)} + T_z) \times L_z \} / 2 / (L_2 + L_3 + \dots + L_z) \dots (6)$$

上記 (6) 式の「 T_1 」は、反応器 1 の供給部 1 a の温度である。

上記 (6) 式の「 T_z 」は、反応器 1 の排出部 1 b の温度である。

上記 (6) 式の「 $T_2, T_3 \dots T_{(z-1)}$ 」は、チタノシリケート層 1 c の高さ方向に間隔を空けて設けた複数の前記温度測定部で測定される温度であって、この順で、温度測定部の高さが低くなるものである。

上記 (6) 式の「 L_2 」は、チタノシリケート層 1 c の最上部と T_2 の温度測定部との間の長さである。

上記 (6) 式の「 $L_3 \dots L_{(z-1)}$ 」は、 $T_2, T_3 \dots T_{(z-1)}$ それぞれの温度測定部における上下方向で隣り合うもの同士の間長さである。

上記 (6) 式の「 L_z 」は、チタノシリケート層 1 c の最下部と $T_{(z-1)}$ の温度測定部との間の長さである。

[0107] そして、上記の「過酸化物のモル濃度 A」、「プロピレンのモル濃度 B」、「接触時間 t」、「過酸化物の転化率 X」、「チタノシリケートの活性化エネルギー E_a 」、「台形積分平均温度 T_{av} 」から、活性 k を下記の (7) 式により求める。

$$k = [1 / (B - A) \times \ln \{ (B - AX / 100) / (A - AX / 100) \}] / t \times \exp \{ -E_a \times 1000 / 8.13 \times (T_{av} + 273) / (80 + 273) \} \dots (7)$$

[0108] チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器 1 を稼働状態に切り替えて前記反応原料の供給を開始する際には、プロピレン、次いで、過酸化物

の順番で前記反応原料を供給することが好ましい。この際、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器 1 に收容されたチタノシリケートの体積 (α) に対する非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器 1 において過酸化物を供給するまでに供給したプロピレンの総通液体積 (β) の比率 (β/α) は、5~6000 であることが好ましく、600~3000 であることがより好ましい。チタノシリケートの体積は、(反応器の断面積) × (チタノシリケート層 1 c の高さ) から求めることができる。供給したプロピレンの通液体積は、供給したプロピレンの質量と密度とを用いて計算することができる。

供給されるプロピレンは、プロパンやブタン等の不純物を含んでいてもよい。不純物濃度によって前記密度は一般的に変化するが、上記のプロピレンの通液体積は、密度を 0.5027 g/ml として計算したものである。

また、上記のように、稼働状態に切り替えた反応器 1 へプロピレンのみを供給する間、反応器 1 内の前記チタノシリケート層出口温度は、40~150℃であることが好ましく、40~90℃であることがより好ましい。

また、上記のように、稼働状態に切り替えた反応器 1 にプロピレンを供給後、過酸化物を供給した際の反応器 1 内の前記チタノシリケート層出口温度は、40~150℃であることが好ましく、80~140℃であることがより好ましい。

[0109] 本実施形態に係る製造装置 100 は、上記の通り、チタノシリケートの存在下、過酸化物を用いてプロピレンをエポキシ化することによりプロピレンオキシドを製造するプロピレンオキシドの製造装置であって、チタノシリケートが收容されると共に、プロピレン及び過酸化物が反応原料として供給される少なくとも 3 つの反応器 1 と、各反応器に供給される前の前記反応原料を各反応器に供給する供給ラインと、各反応器 1 に接続され、各反応器 1 からプロピレンオキシドを含む前記反応混合物を排出する排出ライン 3 と、各反応器 1 の状態を、前記反応原料が供給されてエポキシ化反応が行われる稼働状態と、前記反応原料の供給が遮断された非稼働状態と、に切り替

え可能であると共に、非稼働状態の反応器 1 を順次交代可能とし、かつ、稼働状態の反応器 1 のみが直列又は並列に流体的に連結されるように切り替えて前記反応原料を稼働状態の反応器 1 に供給可能とする切替機構 6 と、各反応器 1 に接続される排出ライン 3 のそれぞれから前記反応混合物の一部をサンプリングするサンプリング機構 5 とを備える。

[0110] 斯かる構成によれば、稼働状態の反応器 1 でプロピレンのエポキシ化を行いつつ、非稼働状態の反応器 1 を順次交代して、チタノシリケートの交換を行うことができる。これにより、プロピレンオキシドの生成を行いつつ、チタノシリケートの交換を行うことができるため、プロピレンオキシドの製造を効率的に行うことができる。

また、サンプリング機構 5 を備えることで、各反応器 1 から排出される前記反応混合物のそれぞれについて、成分を把握することができる。これにより、チタノシリケートの活性の低下（失活状況）を把握することができるため、反応器 1 ごとにチタノシリケートを交換するタイミングを容易に決定することができる。

[0111] また、本実施形態に係る製造装置 100 は、反応器 1 同士を流体的に連結し、連結された一方の反応器 1 から排出される前記反応原料を含む前記反応混合物を他方の反応器 1 へ供給する連結ライン 4 を備えており、切替機構 6 は、稼働状態の反応器 1 のみを連結ライン 4 によって直列に連結する。

[0112] 斯かる構成によれば、稼働状態の反応器 1 のみを連結ライン 4 によって直列に連結することができる。これにより、前記反応原料を稼働状態の反応器 1 に供給することで、前記反応原料が複数の反応器 1 を流通するため、プロピレンオキシドの生成を効率的に行うことができる。

[0113] また、各反応器 1 は、前記反応原料が供給される供給部 1 a と、前記反応混合物が排出される排出部 1 b と、を備え、製造装置 100 は、前記供給部 1 a 及び前記排出部 1 b それぞれの内部の温度を測定する温度計を備える。

[0114] ここで、過酸化物とプロピレンとのエポキシ化反応は発熱反応である。このため、排出部 1 b と供給部 1 a との温度差がより小さくなることは、チタ

ノシリケートの活性が低下したことを示す。このため、前記温度計により測定した温度により、チタノシリケートの活性の低下を把握することができる。

[0115] また、各反応器 1 は、收容されたチタノシリケートで形成されたチタノシリケート層 1 c を備え、製造装置 100 は、前記チタノシリケート層 1 c の内部の温度を測定する温度計を備える。

[0116] 上記のように、過酸化物とプロピレンとのエポキシ化反応は発熱反応である。このため、排出部 1 b と供給部 1 a との温度差がより小さくなることは、チタノシリケートの活性が低下したことを示す。このため、前記温度計により測定した温度により、チタノシリケートの活性の低下を把握することができる。

[0117] また、各反応器 1 は、前記反応原料が供給される供給部 1 a と、前記反応混合物を排出する排出部 1 b と、を備え、製造装置 100 は、前記供給部 1 a 及び前記排出部 1 b それぞれの内部の圧力を測定する圧力計を備える。

[0118] 斯かる構成によれば、該圧力計により測定した圧力により、チタノシリケートの圧力損失の変動を把握することができる。触媒の粉化や詰まり物などによる前記圧力損失の上昇を前記圧力計を用いて把握することで、前記反応原料を供給するのに用いられるポンプなどの機器の故障を防ぐことができる。該圧力計により、チタノシリケートの活性低下が原因でない場合の反応器の切り替えタイミングを容易に把握することができる。

[0119] また、本実施形態に係る製造装置 100 は、少なくとも 3 つの反応器 1 が略同一の大きさを有する。

[0120] 製造装置 100 は、非稼働状態の反応器 1 と稼働状態の反応器 1 とを切り替えながら運転を行うため、反応器 1 同士の大きさが異なると、滞留時間や温度の調整が煩雑になって運転を制御し難くなるが、反応器 1 同士の大きさが略同一であることで、運転制御性を向上させることができる。

[0121] また、各反応器 1 は、円筒形状を有し、その内径を D (m)、高さを L (m) として、 L/D が $0.5 \sim 20$ である。

- [0122] 斯かる構成によれば、 L/D が上記の範囲であることで、チタノシリケート層内における流体の偏流が抑制されるため、プロピレンオキシドの生成効率が該偏流によって低下するのを抑制することができる。
- [0123] また、各反応器1は、内部の圧力を放出可能な圧力放出弁を備える。
- [0124] 斯かる構成によれば、圧力放出弁を備えることで、反応器1内の圧力が意図しない圧力に上昇した場合でも、反応器1内の圧力を反応器1の外へ放出することができる。これにより、反応器1の内部の圧力によって、反応器1が破損したり、プロピレンオキシドの生成効率が低下したりするのを防止することができる。
- [0125] また、前記サンプリング機構5は、各反応器1に接続される排出ライン3のそれぞれから分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングライン5aを備え、該サンプリングライン5aの内径は、該サンプリングライン5aが連結される排出ライン3の内径よりも小さい。
- [0126] 斯かる構成によれば、サンプリングライン5aの内径がサンプリングライン5aが連結される排出ライン3の内径よりも小さいことで、サンプリングライン5aを流通する前記反応混合物の流通量が排出ライン3を流通する前記反応混合物の流通量よりも少なくなるため、排出ライン3から前記反応混合物をサンプリングするよりも安全にサンプリングすることができる。
- [0127] また、前記サンプリングライン5aは、前記反応混合物を溜める密閉領域を形成可能な密閉部5cを備え、該密閉部5cにサンプリング口を有する。
- [0128] 斯かる構成によれば、サンプリングライン5aが備える密閉部5cにサンプリング口を備えることで、密閉部5cに滞留した前記反応混合物をサンプリングすることができる。このため、サンプリングライン5aを流通する前記反応混合物からサンプリングを行う場合よりも、安全にサンプリングを行うことができる。
- [0129] また、前記チタノシリケートがシリル化されたチタノシリケートであることが好ましい。
- [0130] 斯かる構成によれば、シリル化によりチタノシリケート表面が疎水的にな

ることで、反応原料であるプロピレンがチタノシリケート内を拡散しやすくなり、反応速度が向上する。

[0131] また、前記チタノシリケートが1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンでシリル化されたものであることが好ましい。

[0132] 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンは、比較的安価であり、且つ取り扱いやすいシリル化剤であるため、シリル化されたチタノシリケートを比較的安価に、且つ容易に得ることができる。

[0133] また、前記過酸化物が有機過酸化物であってもよい。

[0134] また、前記有機過酸化物が、クメンヒドロパーオキシド、エチルベンゼンヒドロパーオキシド、及び、tert-ブチルヒドロパーオキシドからなる群から選択される少なくとも1つであってもよい。

[0135] 本実施形態に係るプロピレンオキシドの製造方法は、上記に記載のプロピレンオキシドの製造装置を用い、(1)稼働状態の反応器1に前記反応原料を供給してエポキシ化を行いつつ、非稼働状態の反応器1のチタノシリケートを交換する第一工程、(2)切替機構6によって、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器1を稼働状態とすると共に、稼働状態の複数の反応器1のうち、一部の反応器1を非稼働状態とし、稼働状態の反応器1に前記反応原料を供給してエポキシ化を行う第二工程、を繰り返し、非稼働状態とする反応器1を順次交代させてチタノシリケートを交換しつつ、エポキシ化を行うプロピレンオキシドの製造方法であって、更に、(3)サンプリング機構5により、前記反応混合物の一部をサンプリングし、チタノシリケートの失活状況を確認するサンプリング工程を有する。

[0136] 斯かる構成によれば、上記の第一工程及び第二工程を行うことで、稼働状態の反応器1でプロピレンのエポキシ化を行いつつ、非稼働状態の反応器1を順次交代して、チタノシリケートの交換を行うことができる。これにより、プロピレンオキシドの生成を行いつつ、チタノシリケートの交換を行うことができるため、プロピレンオキシドの製造を効率的に行うことができる。

また、サンプリング工程を備えることで、各反応器1から排出される前記反応混合物のそれぞれについて、成分を把握することができる。これにより、チタノシリケートの活性の低下（失活状況）を把握することができるため、反応器1ごとにチタノシリケートを交換するタイミングを容易に決定することができる。

[0137] 本実施形態に係るプロピレンオキサイドの製造方法は、上記に記載のプロピレンオキサイドの製造装置を用い、（1）稼働状態の反応器1のみを連結ライン4によって直列に連結し、前記反応原料を稼働状態の反応器1に供給してエポキシ化を行いつつ、非稼働状態の反応器1のチタノシリケートを交換する第一工程、（2）切替機構6によって、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器1を稼働状態とすると共に、稼働状態の複数の反応器1のうち、一部の反応器1を非稼働状態とし、稼働状態の反応器1のみを連結ライン4によって直列に連結すると共に、前記反応原料を稼働状態の反応器1に供給してエポキシ化を行う第二工程、を繰り返し、非稼働状態とする反応器1を順次交代させてチタノシリケートを交換しつつ、エポキシ化を行うプロピレンオキサイドの製造方法であって、更に、（3）前記サンプリング機構5により、前記反応混合物の一部をサンプリングし、チタノシリケートの失活状況を確認するサンプリング工程、を有する。

[0138] 斯かる構成によれば、第一工程及び第二工程を備えることで、少なくとも2つの稼働状態の反応器1を連結ライン4によって直列に連結し、少なくとも1つの稼働状態の反応器1へ供給ライン2から前記反応原料を供給し、少なくとも1つの稼働状態の反応器1へ連結ライン4から前記反応原料を供給とすることで、前記反応原料であるプロピレンが複数の反応器1を通過してエポキシ化されるため、プロピレンオキサイドの生成を効率的に行うことができる。

また、サンプリング工程を備えることで、各反応器1から排出される前記反応混合物のそれぞれについて、成分を把握することができる。これにより、チタノシリケートの活性の低下（失活状況）を把握することができるため

、反応器 1 ごとにチタノシリケートを交換するタイミングを容易に決定することができる。

[0139] 本実施形態に係るプロピレンオキシドの製造方法は、チタノシリケートの失活状況に応じて、前記第二工程における一部の反応器 1 を非稼働状態にするタイミングを決定することが好ましい。

[0140] 斯かる構成によれば、サンプリング工程で確認したチタノシリケートの失活状況に応じて、前記第二工程における一部の反応器 1 を非稼働状態にするタイミングを決定することで、反応器 1 ごとにチタノシリケートを交換するタイミングを容易に決定することができる。

[0141] 本実施形態に係るプロピレンオキシドの製造方法は、前記反応混合物からアルコールを分離する工程を備えてもよい。

[0142] 本実施形態に係るプロピレンオキシドの製造方法では、前記第二工程は、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器 1 を稼働状態にし、プロピレン、次いで、過酸化物の順番で前記反応原料を供給する第一供給工程、を備えており、該第一供給工程では、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器 1 に収容されたチタノシリケートの体積 (α) に対し、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器 1 において過酸化物を供給するまでに供給したプロピレンの総通液体積 (β) の比率 (β/α) を 5~6000 とすることが好ましく、600~3000 がより好ましい。

[0143] 斯かる構成によれば、エポキシ化工程で得られた反応混合物から分離したアルコールを、他の化合物へ変換するアルコール変換工程において、アルコールの転化率を高くすることができる。

[0144] 本実施形態に係るプロピレンオキシドの製造方法は、前記第一供給工程で過酸化物を反応器 1 に供給して非稼働状態の反応器 1 を稼働状態にした際の反応器 1 内のチタノシリケート層出口温度を 40~150℃ とすることが好ましい。

[0145] 斯かる構成によれば、エポキシ化反応を効率的に進行させるという観点から、チタノシリケート層出口温度は 40℃ 以上が好ましい。また、エポキシ

化反応において副生物の生成を抑制するという観点から、チタノシリケート層出口温度は150℃以下が好ましい。副生物とは、過酸化物が分解して生成したものや生成物であるプロピレンオキサイドが変換されたものなどが挙げられる。

[0146] 本実施形態に係るプロピレンオキサイドの製造方法は、前記第一供給工程で、プロピレンのみを反応器1に供給する間、反応器1内のチタノシリケート層出口温度を40～150℃とすることが好ましい。

[0147] 斯かる構成によれば、反応器1内におけるプロピレンの気化を防ぐことができると共に、熱効率を向上させることができる。

[0148] なお、本発明に係るプロピレンオキサイドの製造装置、及び、プロピレンオキサイドの製造方法は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。また、上記以外の実施形態の構成や方法等を任意に採用して組み合わせてもよく、上記の1つの実施形態に係る構成や方法等を上記の他の実施形態に係る構成や方法等に適用してもよい。

[0149] 例えば、上記実施形態では、稼働状態の反応器1全てが連結ライン4によって直列に連結されてエポキシ化工程を行うように構成されているが、これに限定されるものではなく、例えば、図12Aに示すように、稼働状態の反応器1を全て並列に連結するように（つまり、一方の反応器1から他方の反応器1へ前記反応混合物が供給されない連結状態で）構成してもよい。

[0150] また、上記実施形態では、稼働状態の複数の反応器1が全て連結ライン4によって直列に連結されてエポキシ化工程を行うように構成されているが、これに限定されるものではなく、例えば、図12B～図13Bに示すように、稼働状態の複数の反応器1同士が連結ライン4によって直列に連結された部分と並列に連結された部分とが混在するように構成してもよい。

[0151] また、上記実施形態では、全ての反応器1の大きさが略同一となるように構成されているが、これに限定されるものではなく、例えば、異なる大きさとなるように構成してもよい。

[0152] また、上記実施形態では、エポキシ化工程の際に、各反応器 1 への反応原料の供給は、供給ライン 2 及び連結ライン 4 の一方によって行われているが、これに限定されるものではなく、例えば、供給ライン 2 及び連結ライン 4 の両方から反応器 1 に反応原料の供給が行われてもよい。

[0153] また、上記実施形態では、排出ライン 3 から分岐したサンプリングライン 5 a にサンプリング口が設けられているが、これに限定されるものではなく、例えば、排出ライン 3 自体にサンプリング口を設け、該排出ライン 3 から直接反応混合物を採取するように構成してもよい。

[0154] また、上記実施形態では、特定の反応器 1 が、直列に連結された複数の反応器 1 の最初の反応器 1 となるように構成されているが、これに限定されるものではなく、例えば、製造装置 100 において、複数の反応器 1 の何れであっても、直列に連結された複数の反応器 1 の最初の反応器 1 とすることができる。

実施例

[0155] 以下、運転例、及び、試験例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の運転例、及び、試験例に限定されるものではない。

[0156] [試験 1]

1. 使用設備及び材料

- ・ 反応器 1 : 上記実施形態の反応器 1 を 5 つ用いた。
- ・ 過酸化物の溶液 : クメンヒドロパーオキシド (CMHP) を含むクメン (CUM) 溶液
- ・ プロピレン溶液

[0157] 2. 運転例 1

運転例 1 では、図 14 A に示す 4 基運転、図 15 C に示す 5 基運転、図 16 に示す 4 基運転の順に各反応器 1 同士の連結状態を切り替えた。具体的には、以下の通りである。

<4 基運転>

図14Aに示すように、5つの反応器1のうち、1つを非稼働状態にする
と共に、4つを稼働状態にして連結ライン4で直列に連結した。そして、1
基目の反応器1にCUM溶液及びプロピレン溶液を供給し、上記実施形態の
ようにエポキシ化工程を行い、プロピレンオキサイド（PO）を製造した。

また、直列に接続した3基目、及び4基目にあたる反応器1に接続する排
出ライン3から分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングライ
ン5aから前記反応混合物をサンプリングした。

なお、（排出ライン3の外径）／（サンプリングライン5aの外径）の比
率は、1.3とした。

1基目の反応器1に供給されたCMHPを基準とした3基目の反応器1に
おけるCMHP転化率は、98.1%だった。また、1基目の反応器1に供
給されたCMHPを基準とした4基目の反応器1におけるCMHP転化率は
、99.3%だった。なお、CMHP転化率は、以下の（9）式により計算
した。

CMHP転化率（%）＝

{（1基目の反応器1に供給するCUM溶液中のCMHP濃度）－（n基
目の反応器1から排出される反応混合物中のCMHP濃度）}／（1基目の
反応器1に供給するCUM溶液中のCMHP濃度）×100…（9）

※n塔目はサンプリングした反応器の基数を意味する。

<5基運転>

非稼働状態の反応器1に対し、図14Bに示すように、プロピレン溶液の
みを供給し、その後、図14Cに示すように、プロピレン溶液の供給を維持
しつつ、1基目の反応器1から反応混合物を供給して2基目の稼働状態の反
応器1とした。

その後、図15Aに示すように、2基目の反応器1へのプロピレン溶液の
供給を維持しつつ、1基目の反応器1から2基目の反応器1への反応混合物
の供給を停止し、2基目の反応器1へCUM溶液を供給した。

そして、図15Bに示すように、2基目の反応器1へのプロピレン溶液及びCUM溶液の供給を維持しつつ、1基目の反応器1から2基目の反応器1へ反応混合物を供給した。

その後、図15Cに示すように、1基目の反応器1から2基目の反応器1への反応混合物の供給を維持しつつ、2基目の反応器1へのプロピレン溶液及びCUM溶液の供給を停止し、稼働状態の5つの反応器1を連結ライン4で直列に連結した状態とすることで、上記実施形態のようにエポキシ化工程を行い、プロピレンオキサイド（PO）を製造した。

また、直列に接続した4基目及び5基目にあたる反応器1に接続する排出ライン3から分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングライン5aから前記反応混合物をサンプリングした。

1基目の反応器1に供給されたCMHPを基準とした4基目の反応器1におけるCMHP転化率は、99.9%だった。また、1基目の反応器1に供給されたCMHPを基準とした5基目の反応器1におけるCMHP転化率は、100.0%だった（下記表1参照）。

<4基運転>

図16に示すように、5基で運転している反応器の4基目にあたる反応器1を他の反応器1から切り離して非稼働状態にすると共に、3基目の反応器1から排出される前記反応混合物を5基目の反応器1に供給するように切り替えて4基目の反応器1とした。そして、1基目の反応器1にCUM溶液及びプロピレン溶液を供給し、上記実施形態のようにエポキシ化工程を行い、プロピレンオキサイド（PO）を製造した。

また、直列に接続した4基目にあたる反応器1に接続する排出ライン3から分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングライン5aから前記反応混合物をサンプリングした。

1基目の反応器1に供給されたCMHPを基準とした4基目の反応器1におけるCMHP転化率は、99.9%だった。

運転例 2 では、図 1 7 A に示す 4 基運転、図 1 7 B に示す 3 基運転、図 1 7 C に示す 4 基運転の順に各反応器 1 同士の連結状態を切り替えた。具体的には、以下の通りである。

<4 基運転>

図 1 7 A に示すように、稼働状態の 4 つの反応器 1 を連結ライン 4 で直列に連結した。そして、1 基目の反応器 1 に CUM 溶液及びプロピレン溶液を供給し、上記実施形態のようにエポキシ化工程を行い、プロピレンオキサイド (PO) を製造した。

また、直列に接続した 3 基目、及び 4 基目にあたる反応器 1 に接続する排出ライン 3 から分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングライン 5 a から前記反応混合物をサンプリングした。

なお、(排出ライン 3 の外径) / (サンプリングライン 5 a の外径) の比率は、1.3 であった。

1 基目の反応器 1 に供給された CMHP を基準とした 3 基目の反応器 1 における CMHP 転化率は、98.1% だった。また、1 基目の反応器 1 に供給された CMHP を基準とした 4 基目の反応器 1 における CMHP 転化率は、99.3% だった。

<3 基運転>

4 基で運転している反応器の 4 基目にあたる反応器 1 を他の反応器 1 から切り離して、図 1 7 B に示すように、非稼働状態にした。そして、1 基目の反応器 1 に CUM 溶液及びプロピレン溶液を供給し、上記実施形態のようにエポキシ化工程を行い、プロピレンオキサイド (PO) を製造した。

また、直列に接続した 3 基目にあたる反応器 1 に接続する排出ライン 3 から分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングライン 5 a から前記反応混合物をサンプリングした。

1 基目の反応器 1 に供給された CMHP を基準とした 4 基目の反応器 1 における CMHP 転化率は、98.1% だった (下記表 1 参照)。

<4 基運転>

図17Cに示すように、非稼働状態の反応器1を稼働状態に切り替えると共に、該反応器1が2基目となるように稼働状態の4つの反応器1を連結ライン4で直列に連結した。そして、1基目の反応器1にCUM溶液及びプロピレン溶液を供給し、上記実施形態のようにエポキシ化工程を行い、プロピレンオキサイド（PO）を製造した。

また、直列に接続した4基目にあたる反応器1に接続する排出ライン3から分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングライン5aから前記反応混合物をサンプリングした。

1基目の反応器1に供給されたCMHPを基準とした4基目の反応器1におけるCMHP転化率は、99.9%だった。

[0159] [表1]

	CMHP 転化率
運転例 1 (5基運転時)	100%
運転例 2 (3基運転時)	98%

[0160] [試験2]

<クミルアルコール（CMA）の転化率、 α -メチルスチレン（AMS）の転化率>

=試験例1=

1. エポキシ化反応工程

内径16mmの金属製反応器（該金属製反応器は、温度計を内部に備えた外径6mmの鞘管を含む）に触媒（特開2004-195379号公報の実施例1に準じて調製したチタノシリケート3.5g、10ml）を充填した。触媒は充填長6cmの固定床として保持された。

電気炉で反応器を加温の開始と同時に、プロピレンを0.8g/minで供給した。プロピレンの供給により反応器圧力が昇圧され、6MPa-Gとなるように出口のPCV（流量弁）を調整した。60分後、触媒層出口温度は120℃に達した。その後、触媒層出口温度を120℃になるよう電気炉温

度を調整し、プロピレンを合計で406分間供給した。このとき供給したプロピレンの体積／チタノシリケートの体積の比率は64.6だった。

その後、3wt%CMHP／CUM／CMAを2.25g/minで供給した。3wt%CMHP／CUM／CMAを供給し始めて60分後の触媒層出口温度は130℃だった。その後、4時間反応を継続し、触媒層出口温度を130℃になるように調整して運転した。

3wt%CMHP／CUM／CMAを供給しはじめてから、停止まで液を全量回収した。回収した液は、506gだった。

回収した液のHPO滴定を行ったところ、CMHP濃度は0.06%だった。

2. 単蒸留工程

エポキシ化反応工程で得た液をフラスコに490g仕込んだ。留出してきた液を冷却するため、リービッヒ冷却管を接続し、留出液を回収するための受器を設置した。リービッヒ冷却管温度を-5℃に設定した。反応液を仕込んだフラスコをオイルバスにつけて加温していき、反応液の温度が160℃になるまでオイルバスを昇温した。160℃になってから20分保持したのち、フラスコをオイルバスからおろした。フラスコの液を自然冷却したのち、室温付近になった液を回収したところ、477gだった。留出液の割合は仕込み液に対し、2.7%だった。

3. 脱水水添工程

内径14mmの金属製反応器（該金属製反応器は、温度計を内部に備えた外径3mmの鞘管を含む）に触媒（触媒質量3.0g、触媒はアルミナと0.05質量%のパラジウムとを含む。）を充填した。触媒の保持方法は固定床とした。

反応器に液体クメンを供給し反応器内を液体クメンで満たした。その後、窒素ガス84Nm³/分と液体クメン24g/時間を反応器に供給しながら、触媒層の入口部温度が220℃になるように電気炉で加熱した。触媒層の入口部温度が220℃で安定した後、窒素ガスを水素含有ガスに切り替え、

該水素含有ガスを72Nm³/分で供給した。水素含有ガスへの切り替えとほぼ同時に、液体供給ラインの入れ替えにより、液体クメンに変えて、原料液として、単蒸留工程で得た液を24g/時間で反応器に供給した。水素ガスの供給開始を基準として、165～180分に反応器から排出された液体（反応液）を回収した。原料液、及び反応液はそれぞれガスクロマトグラフィーでクミルアルコールと α -メチルスチレンの濃度を分析した。

前記原料液、及び前記反応液のクミルアルコール濃度と α -メチルスチレン濃度から算出したクミルアルコールの転化率は33%、 α -メチルスチレンの転化率は79%であった。分析結果を表2に示す。なお、反応液回収中に測定した触媒層平均温度は224℃だった。

[0161] なお、クミルアルコールの転化率及び α -メチルスチレンの転化率は、下記の(10)式、(11)式により算出した。

$$\text{クミルアルコール転化率} = \{ (\text{原料液中のクミルアルコール濃度}) - (\text{反応液中のクミルアルコール濃度}) \} / (\text{原料液中のクミルアルコール濃度}) \times 100 \dots (10)$$

$$\alpha\text{-メチルスチレン転化率} = \{ (\text{原料液中のクミルアルコール濃度}) - (\text{反応液中のクミルアルコール濃度}) + (\text{原料液中の}\alpha\text{-メチルスチレン濃度}) - (\text{反応液中の}\alpha\text{-メチルスチレン濃度}) \} / \{ (\text{原料液中のクミルアルコール濃度}) - (\text{反応液中のクミルアルコール濃度}) + (\text{原料液中の}\alpha\text{-メチルスチレン濃度}) \} \times 100 \dots (11)$$

[0162] =試験例2=

1. エポキシ化反応工程

チタノシリケート3.5gを使用し、試験例1と同じ条件で、反応器内にチタノシリケートを充填した。

電気炉で反応器を加熱の開始と同時に、プロピレンを0.8g/minで

供給した。プロピレンの供給により反応器圧力が昇圧され、6 MP a - Gとなるように出口のPCV（流量弁）を調整した。10分後、触媒層出口温度は40℃に達した。その後、触媒層出口温度を40℃になるよう電気炉温度を調整し、プロピレンを合計で405分間供給した。このとき供給したプロピレンの体積／チタノシリケートの体積の比率は64.5だった。それ以外は実施例1と同様の方法でエポキシ化反応工程を行った。

回収した液は、513gだった。

回収した液のHPO滴定を行ったところ、CMHP濃度は0.14%だった。

2. 単蒸留工程

エポキシ化反応工程で得た液をフラスコに485g仕込んだ。留出してきた液を冷却するため、リービッヒ冷却管を接続し、留出液を回収するための受器を設置した。リービッヒ冷却管温度は、-5℃に設定した。反応液を仕込んだフラスコをオイルバスにつけて加温していき、反応液の温度が160℃になるまでオイルバスを昇温した。160℃になってから15分保持したのち、フラスコをオイルバスからおろした。フラスコの液を自然冷却したのち、室温付近になった液を回収したところ、471gだった。留出液の割合は仕込み液に対し、2.9%だった。

3. 脱水水添工程

試験例1と同一の条件で、脱水水添工程を行った。そして、水素ガスの供給開始を基準として、165～180分に反応器から排出された液体（反応液）を回収した。試験例1と同様に、原料液、及び反応液のクミルアルコールと α -メチルスチレンの濃度を分析した。前記反応液、及び前記反応液のクミルアルコール濃度と α -メチルスチレン濃度から算出したクミルアルコールの転化率は32%、 α -メチルスチレンの転化率は79%であった。反応液回収中に測定した触媒層平均温度は225℃だった。

[0163] = 試験例3 =

1. エポキシ化反応工程

チタノシリケート 3.6 g を使用し、試験例 1 と同じ条件で、反応器内にチタノシリケートを充填した。

電気炉で反応器を加熱の開始と同時に、プロピレンを 0.8 g/min で供給した。プロピレンの供給により反応器圧力が昇圧され、6 MPa-G となるように出口の PCV (流量弁) を調整した。プロピレンを 26 分間供給したところ、触媒層出口の温度が 93°C に達した。このとき供給したプロピレンの体積/チタノシリケートの体積の比率は 4.1 だった。その後、3 wt% CMHP/CUM/CMA を 2.25 g/min で供給した。3 wt% CMHP/CUM/CMA の供給を開始した時間を反応開始 0 min とした。

3 wt% CMHP/CUM/CMA を供給し始めて 60 分経過した時点で、触媒層出口温度は 130°C だった。触媒層出口温度が 130°C になるように電気炉温度を調整し、4 h 反応した。

3 wt% CMHP/CUM/CMA を供給しはじめてから、停止まで液を全量回収した。回収した液は、540 g だった。回収した液の HPO 滴定を行ったところ、CMHP 濃度は 0.08% だった。

2. 単蒸留工程

エポキシ化反応工程で得た液をフラスコに 519 g 仕込んだ。留出してきた液を冷却するため、リービッヒ冷却管を接続し、留出液を回収するための受器を設置した。リービッヒ冷却管温度は -5°C に設定した。反応液を仕込んだフラスコをオイルバスにつけて加熱していき、反応液の温度が 161°C になるまでオイルバスを昇温した。161°C になってから 20 分保持したのち、フラスコをオイルバスからおろした。フラスコの液を自然冷却したのち、室温付近になった液を回収したところ、507 g だった。留出液の割合は仕込み液に対し、2.3% だった。

3. 脱水水添工程

試験例 1 と同一の条件で、脱水水添工程を行った。そして、水素ガスの供給開始を基準として、165~180 分に反応器から排出された液体 (反応

液)を回収した。試験例1と同様に、原料液、及び反応液のクミルアルコールと α -メチルスチレンの濃度を分析した。反応液、及び前記反応液のクミルアルコール濃度と α -メチルスチレン濃度から算出したクミルアルコールの転化率は27%、 α -メチルスチレンの転化率は64%であった。反応液回収中に測定した触媒層平均温度は223℃だった。

[0164] [表2]

	試験例 1	試験例 2	試験例 3
クミルアルコールの転化率	33%	32%	27%
α -メチルスチレンの転化率	79%	79%	64%

[0165] <まとめ>

エポキシ化反応工程における反応器に收容されたチタノシリケートの体積(α)に対する反応器に過酸化物を供給するまでに供給したプロピレンの総通液体積(β)の比率(β/α)は、試験例1では「64.6」であり、試験例2では「64.5」であり、試験例3では「4.1」である。そして、上記の表2を見ると、試験例1, 2の方が試験例3よりも、クミルアルコールの転化率、及び、 α -メチルスチレンの転化率が高くなることが認められる。つまり、前記比率を5以上としてエポキシ化反応工程を行うことで、脱水水添工程での前記各転化率を向上させることができる。

符号の説明

[0166] 1…反応器、1a…供給部、1b…排出部、1c…チタノシリケート層、2…供給ライン、3…排出ライン、4…連結ライン、5…サンプリング機構、5a…サンプリングライン、5b…サンプリングバルブ、5c…密閉部、5d…密閉バルブ、6…切替機構、6a…切替バルブ、10…エポキシ化反応部、100…製造装置

請求の範囲

[請求項1]

チタノシリケートの存在下、過酸化物を用いてプロピレンをエポキシ化することによりプロピレンオキサイドを製造するプロピレンオキサイドの製造装置であって、

チタノシリケートが収容されると共に、プロピレン及び過酸化物が反応原料として供給される少なくとも3つの反応器と、

各反応器に供給される前の前記反応原料を各反応器に供給する供給ラインと、

各反応器に接続され、各反応器からプロピレンオキサイドを含む反応混合物を排出する排出ラインと、

各反応器の状態を、前記反応原料が供給されてエポキシ化反応が行われる稼働状態と、前記反応原料の供給が遮断された非稼働状態と、に切り替え可能であると共に、非稼働状態の反応器を順次交代可能とし、かつ、稼働状態の反応器のみが直列又は並列に流体的に連結されるように切り替えて前記反応原料を稼働状態の反応器に供給可能とする切替機構と、

各反応器に接続される排出ラインのそれぞれから前記反応混合物の一部をサンプリングするサンプリング機構と、

を備える、

プロピレンオキサイドの製造装置。

[請求項2]

反応器同士を流体的に連結し、連結された一方の反応器から排出される前記反応原料を含む前記反応混合物を他方の反応器へ供給する連結ラインを備えており、

切替機構は、稼働状態の反応器のみを連結ラインによって直列に連結する、

請求項1に記載のプロピレンオキサイドの製造装置。

[請求項3]

各反応器は、前記反応原料が供給される供給部と、前記反応混合物が排出される排出部と、を備え、

前記供給部及び前記排出部それぞれの内部の温度を測定する温度計を備える、

請求項 1 又は 2 に記載のプロピレンオキサイドの製造装置。

[請求項4] 各反応器は、収容されたチタノシリケートで形成されたチタノシリケート層を備え、

前記チタノシリケート層の内部の温度を測定する温度計を備える、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のプロピレンオキサイドの製造装置。

[請求項5] 各反応器は、前記反応原料が供給される供給部と、前記反応混合物を排出する排出部と、を備え、

前記供給部及び前記排出部それぞれの内部の圧力を測定する圧力計を備える、

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のプロピレンオキサイドの製造装置。

[請求項6] 少なくとも 3 つの反応器が略同一の大きさを有する、

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のプロピレンオキサイドの製造装置。

[請求項7] 各反応器は、円筒形状を有し、その内径を D (m)、高さを L (m) として、 L/D が 0.5 ～ 20 である、

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のプロピレンオキサイドの製造装置。

[請求項8] 各反応器は、内部の圧力を放出可能な圧力放出弁を備える、

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のプロピレンオキサイドの製造装置。

[請求項9] 前記サンプリング機構は、各反応器に接続される排出ラインのそれぞれから分岐して前記反応混合物の一部を取り込むサンプリングラインを備え、

該サンプリングラインの内径は、該サンプリングラインが連結され

る排出ラインの内径よりも小さい、
請求項 1～8 のいずれか一項に記載のプロピレンオキシドの製造装置。

[請求項10] 前記サンプリングラインは、前記反応混合物を溜める密閉領域を形成可能な密閉部を備え、該密閉部にサンプリング口を有する、
請求項 9 に記載のプロピレンオキシドの製造装置。

[請求項11] 前記チタノシリケートがシリル化されたチタノシリケートである、
請求項 1～10 のいずれか一項に記載のプロピレンオキシドの製造装置。

[請求項12] 前記チタノシリケートが 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンでシリル化されたものである、
請求項 11 に記載のプロピレンオキシドの製造装置。

[請求項13] 前記過酸化物が有機過酸化物である、
請求項 1～12 のいずれか一項に記載のプロピレンオキシドの製造装置。

[請求項14] 前記有機過酸化物が、クメンヒドロパーオキシド、エチルベンゼンヒドロパーオキシド、及び、tert-ブチルヒドロパーオキシドからなる群から選択される少なくとも 1 つである、
請求項 13 に記載のプロピレンオキシドの製造装置。

[請求項15] 請求項 1 に記載のプロピレンオキシドの製造装置を用い、
(1) 稼働状態の反応器に前記反応原料を供給してエポキシ化を行いつつ、非稼働状態の反応器のチタノシリケートを交換する第一工程、
(2) 切替機構によって、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器を稼働状態とすると共に、稼働状態の複数の反応器のうち、一部の反応器を非稼働状態とし、稼働状態の反応器に前記反応原料を供給してエポキシ化を行う第二工程、
(3) サンプリング機構により、前記反応混合物の一部をサンプリングし、チタノシリケートの失活状況を確認するサンプリング工程、

を有しており、

前記第一工程と前記第二工程とを繰り返し、非稼働状態とする反応器を順次交代させてチタノシリケートを交換しつつ、エポキシ化を行う、
プロピレンオキサイドの製造方法。

[請求項16]

請求項2に記載のプロピレンオキサイドの製造装置を用い、

(1) 稼働状態の反応器のみを連結ラインによって直列に連結し、前記反応原料を稼働状態の反応器に供給してエポキシ化を行いつつ、非稼働状態の反応器のチタノシリケートを交換する第一工程、

(2) 切替機構によって、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器を稼働状態とすると共に、稼働状態の複数の反応器のうち、一部の反応器を非稼働状態とし、稼働状態の反応器のみを連結ラインによって直列に連結すると共に、前記反応原料を稼働状態の反応器に供給してエポキシ化を行う第二工程、

(3) 前記サンプリング機構により、前記反応混合物の一部をサンプリングし、チタノシリケートの失活状況を確認するサンプリング工程、

を有しており、

前記第一工程と前記第二工程とを繰り返し、非稼働状態とする反応器を順次交代させてチタノシリケートを交換しつつ、エポキシ化を行う、
プロピレンオキサイドの製造方法。

[請求項17]

チタノシリケートの失活状況に応じて、前記第二工程における一部の反応器を非稼働状態にするタイミングを決定する、
請求項15又は16に記載のプロピレンオキサイドの製造方法。

[請求項18]

前記反応混合物からアルコールを分離する工程を備える、
請求項15～17のいずれか一項に記載のプロピレンオキサイドの製造方法。

[請求項19] 前記第二工程は、チタノシリケートの交換された非稼働状態の反応器を稼働状態にし、プロピレン、次いで、過酸化物の順番で前記反応原料を供給する第一供給工程、を備えており、

前記第一供給工程では、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器に収容されたチタノシリケートの体積 (α) に対し、非稼働状態から稼働状態に切り替えた反応器において過酸化物を供給するまでに供給したプロピレンの総通液体積 (β) の比率 (β / α) が5～6000である、

請求項15又は16に記載のプロピレンオキシドの製造方法。

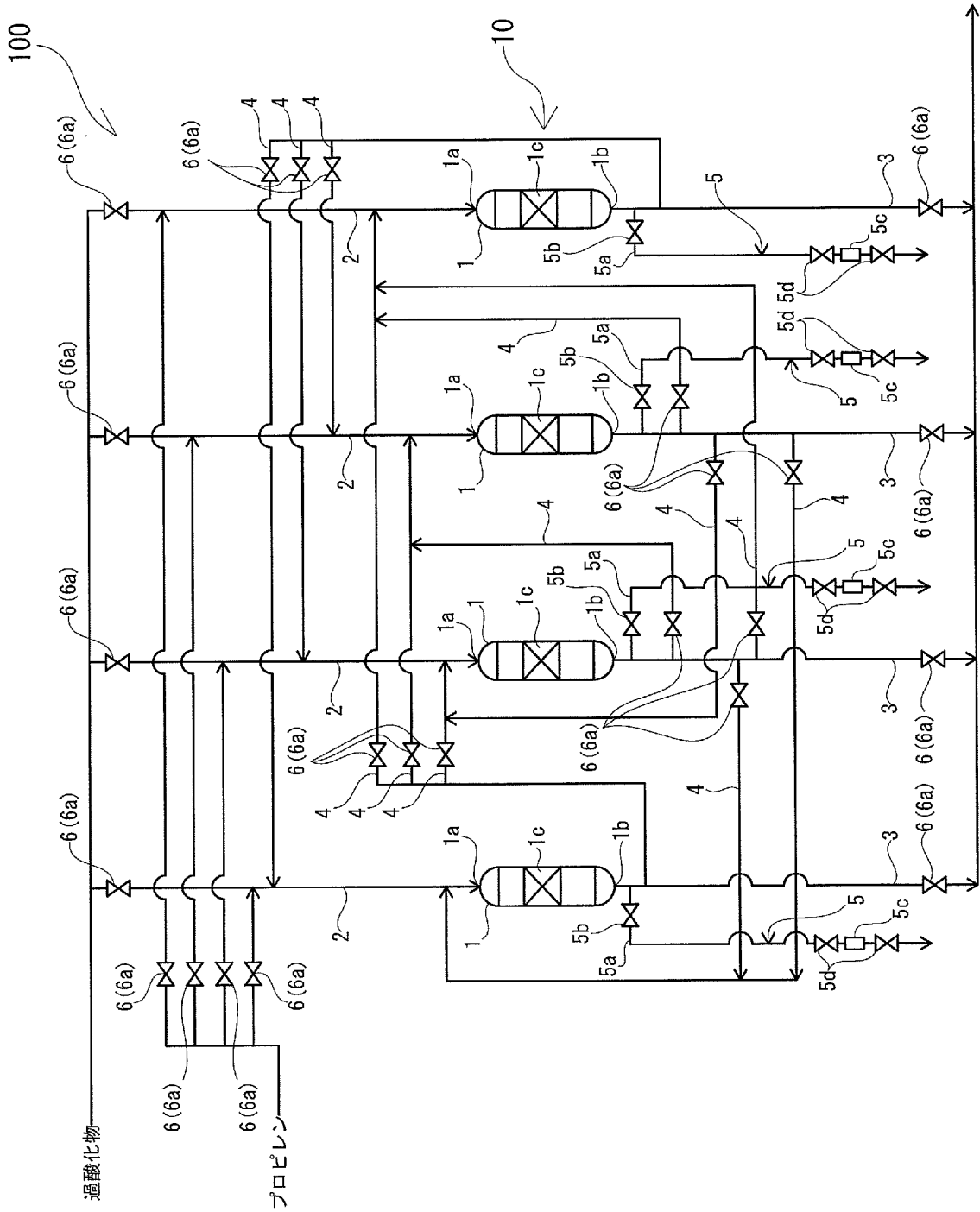
[請求項20] 前記第一供給工程では、過酸化物を反応器に供給して非稼働状態の反応器を稼働状態にした際の反応器内のチタノシリケート層出口温度を40～150℃とする、

請求項19に記載のプロピレンオキシドの製造方法。

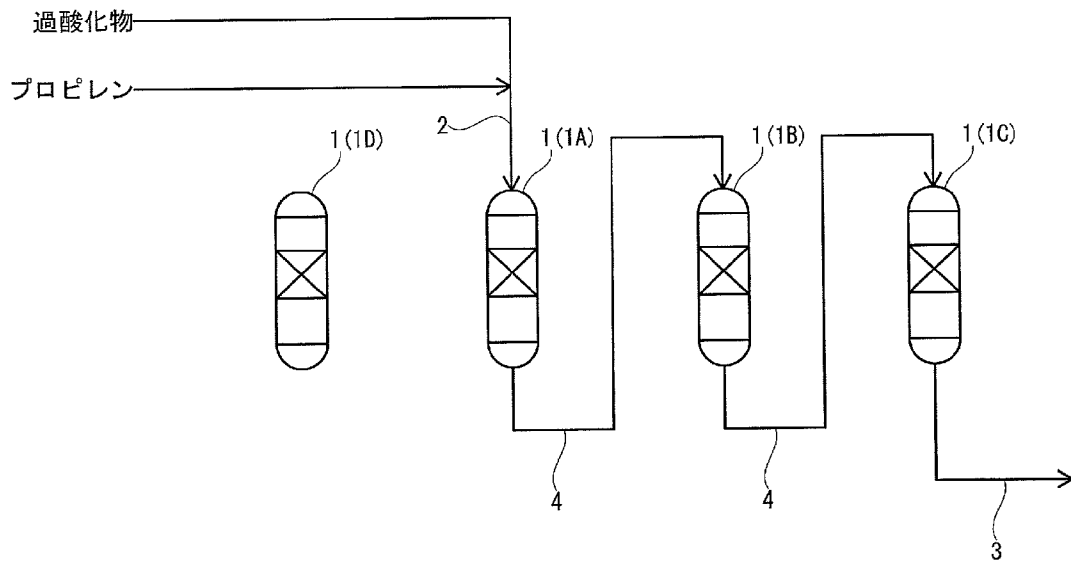
[請求項21] 前記第一供給工程では、プロピレンのみを反応器に供給する間、反応器内のチタノシリケート層出口温度を40～150℃とする、

請求項19に記載のプロピレンオキシドの製造方法。

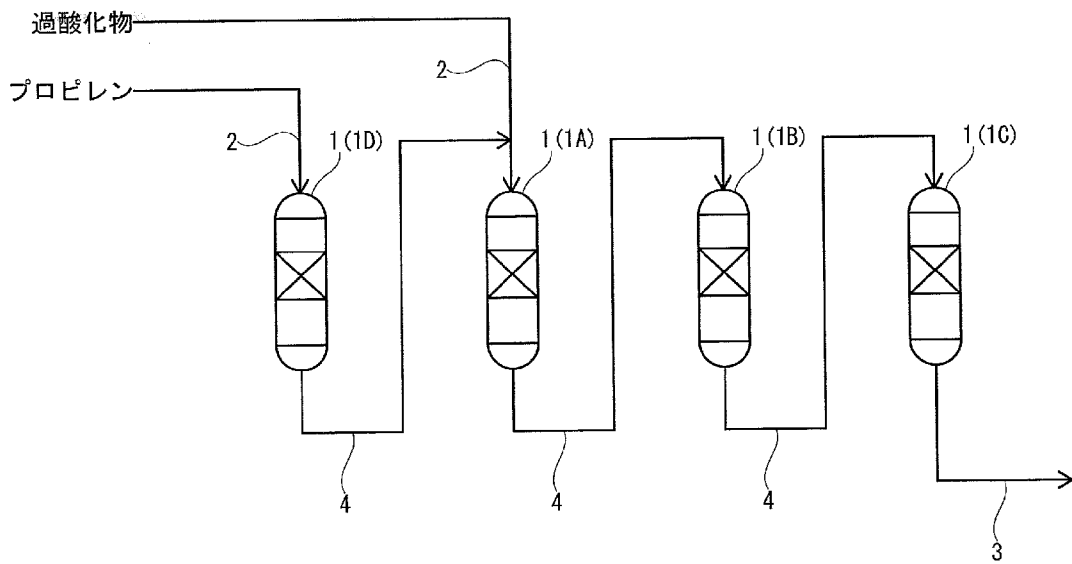
[図1]



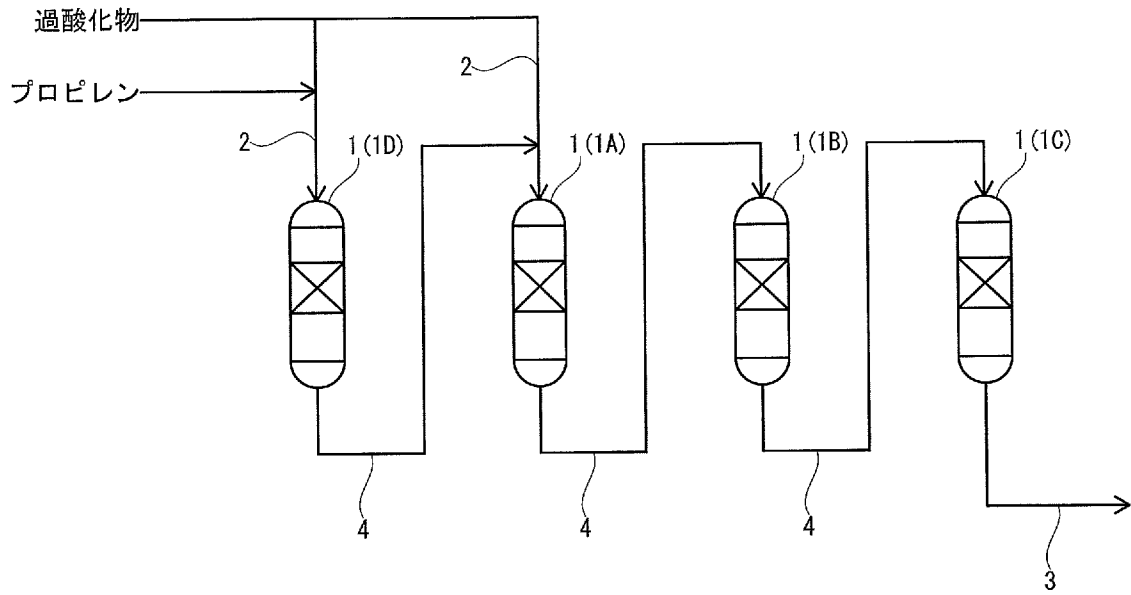
[図2A]



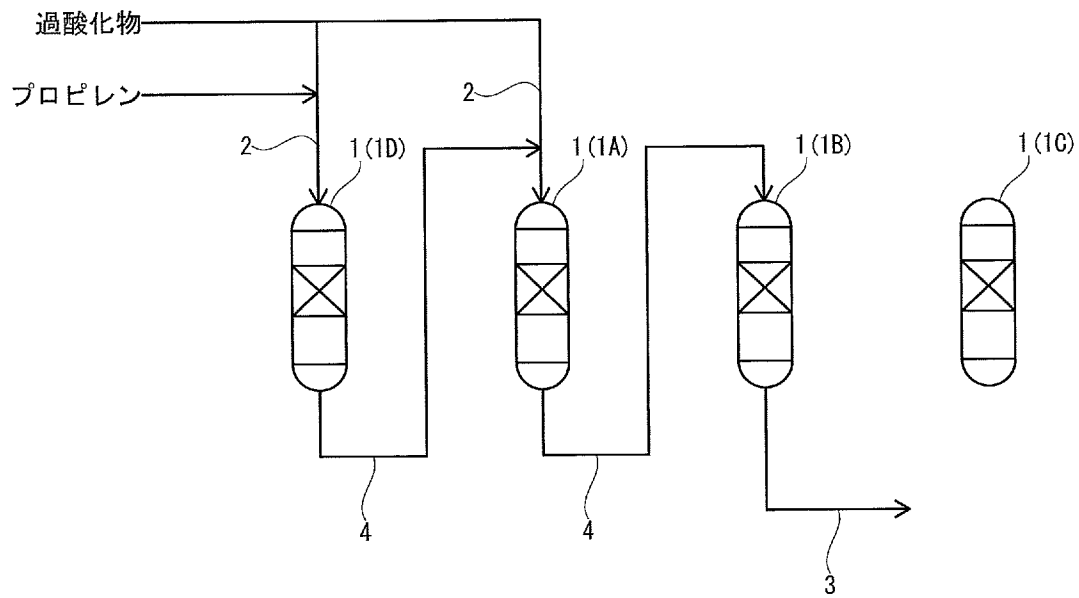
[図2B]



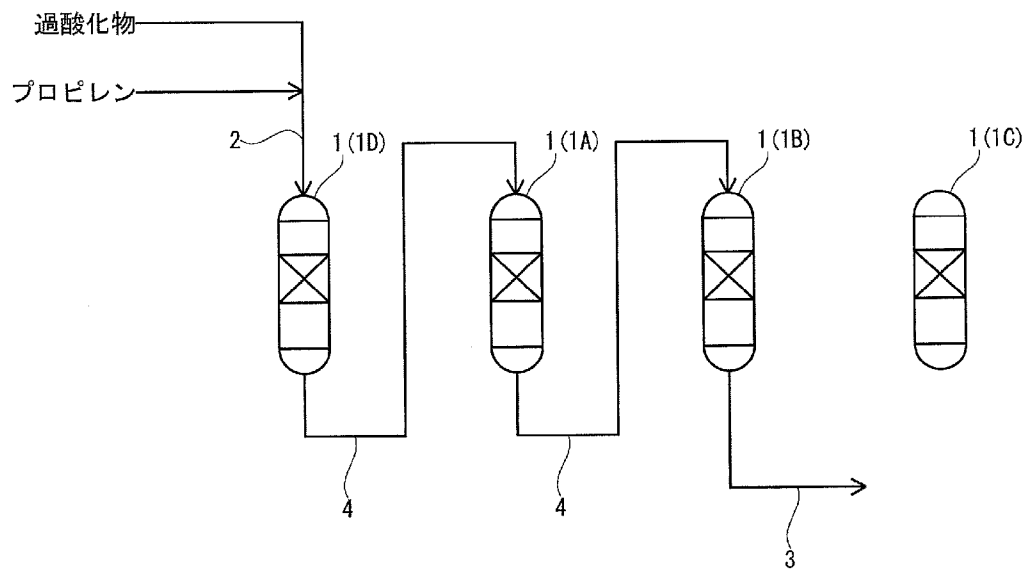
[図3A]



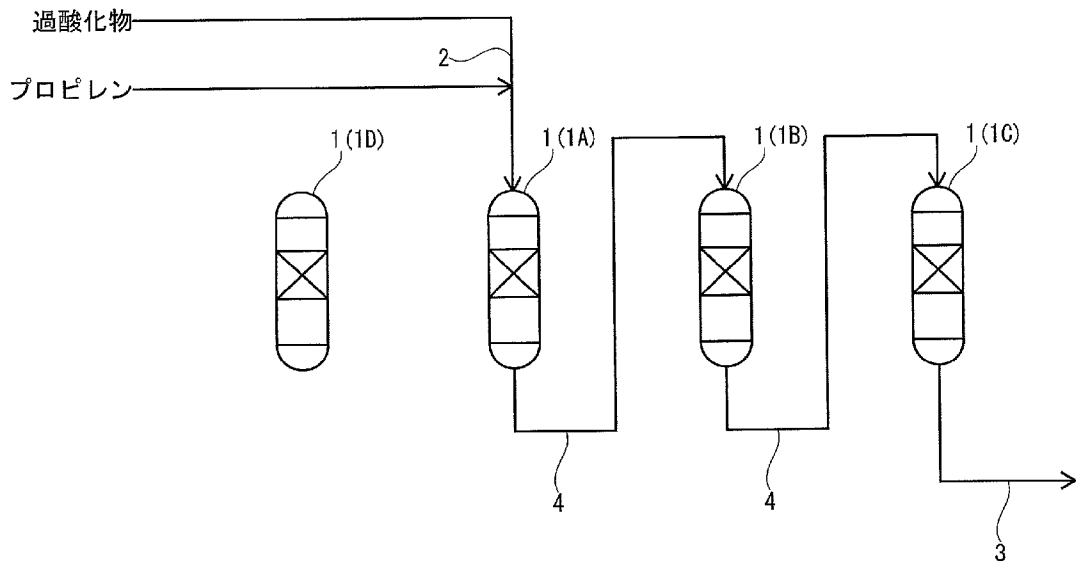
[図3B]



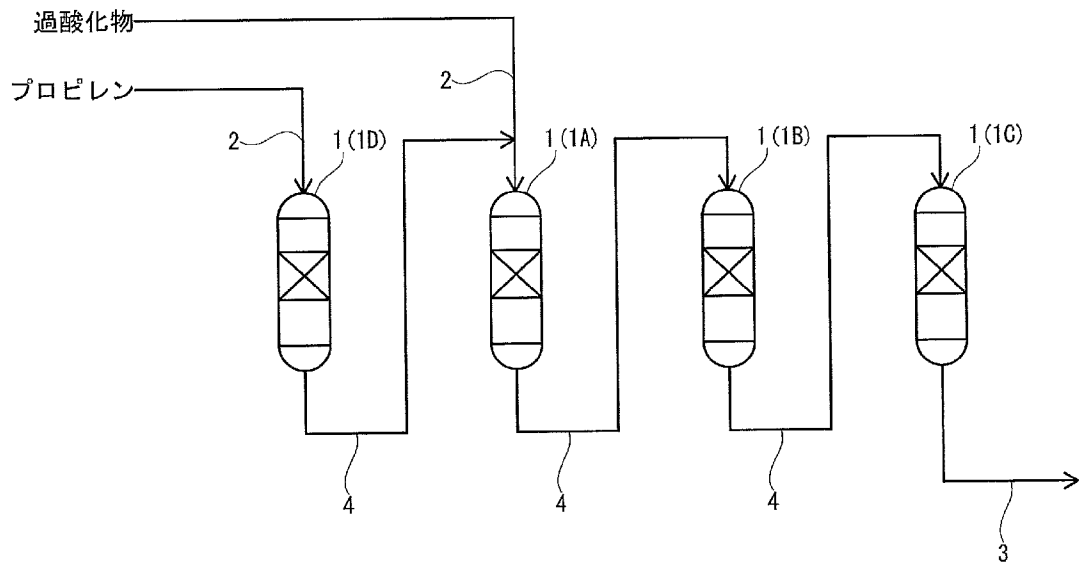
[図4]



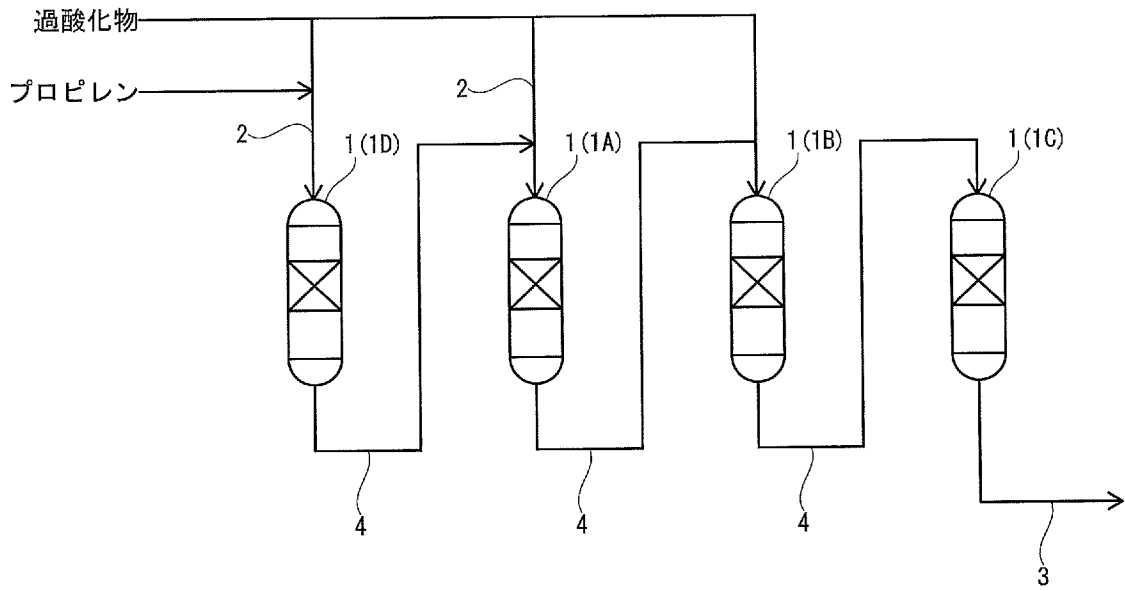
[図5A]



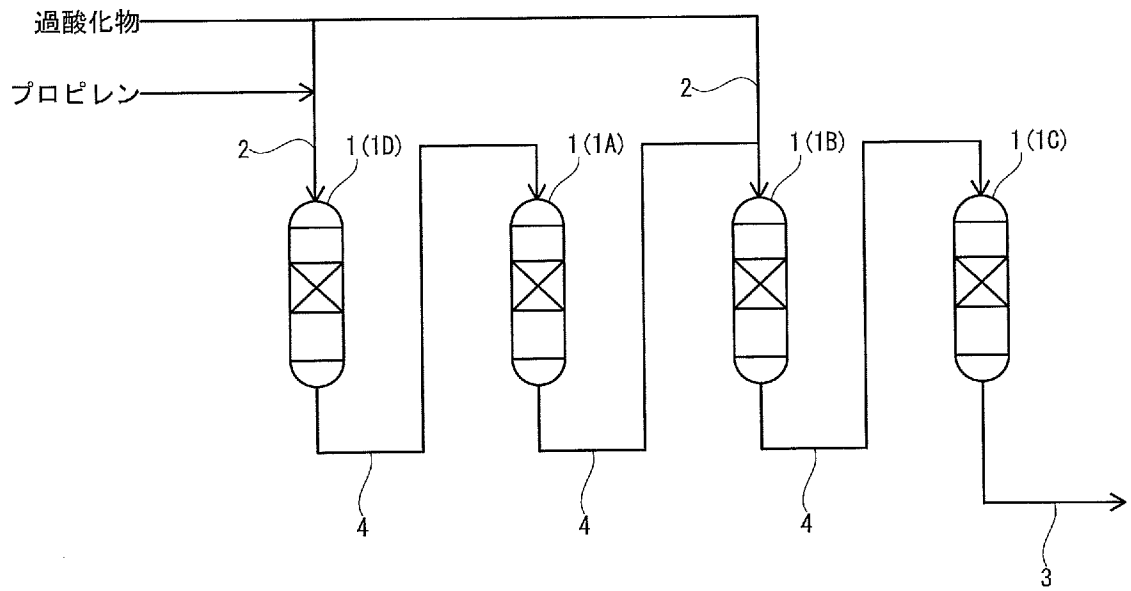
[図5B]



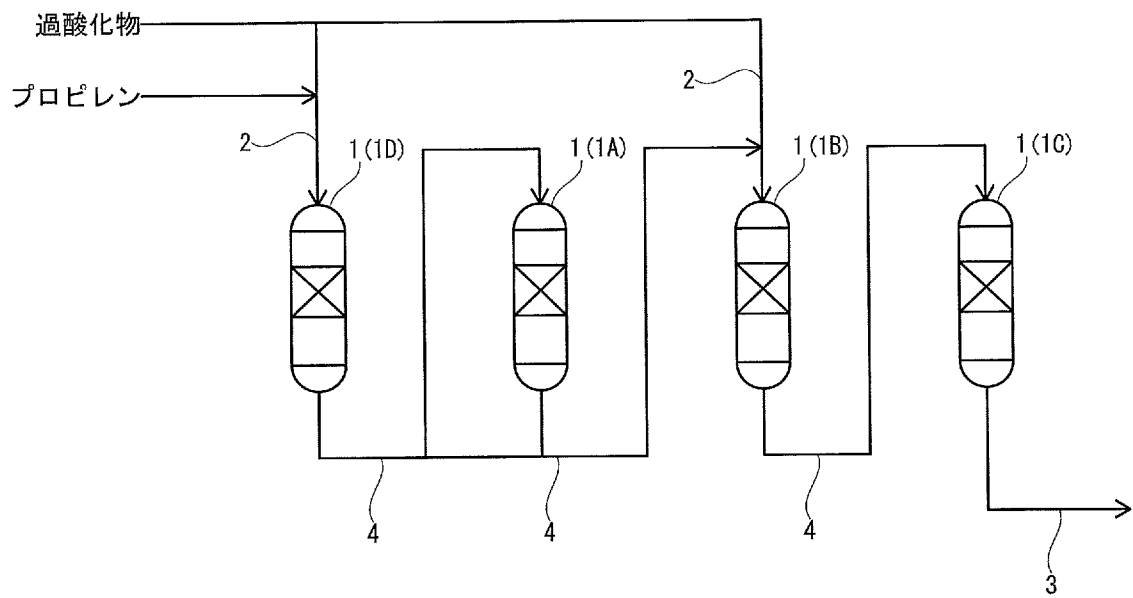
[図6A]



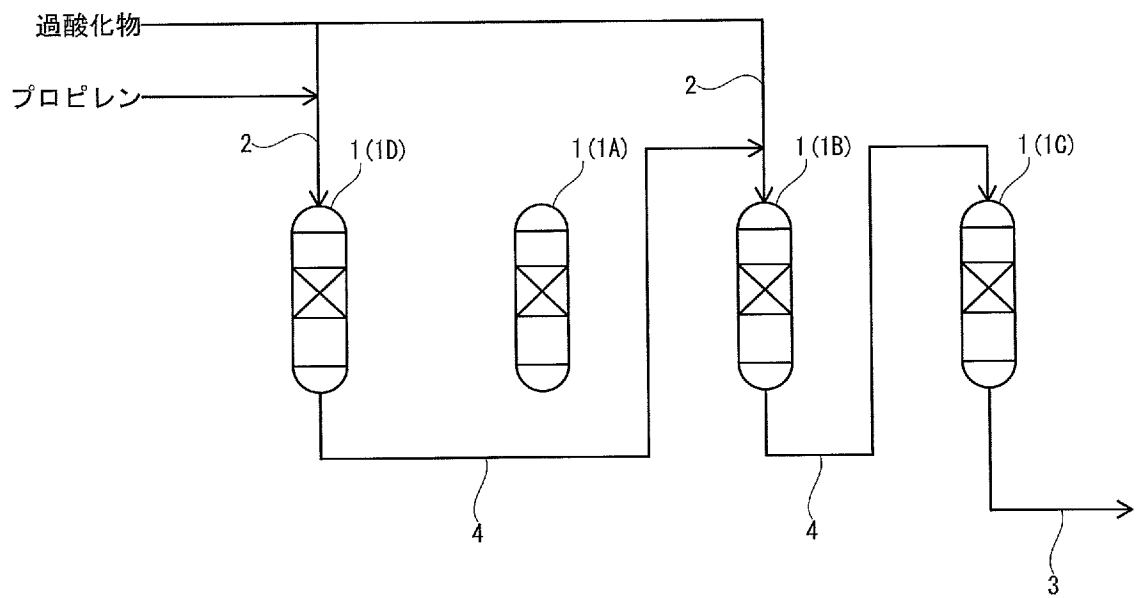
[図6B]



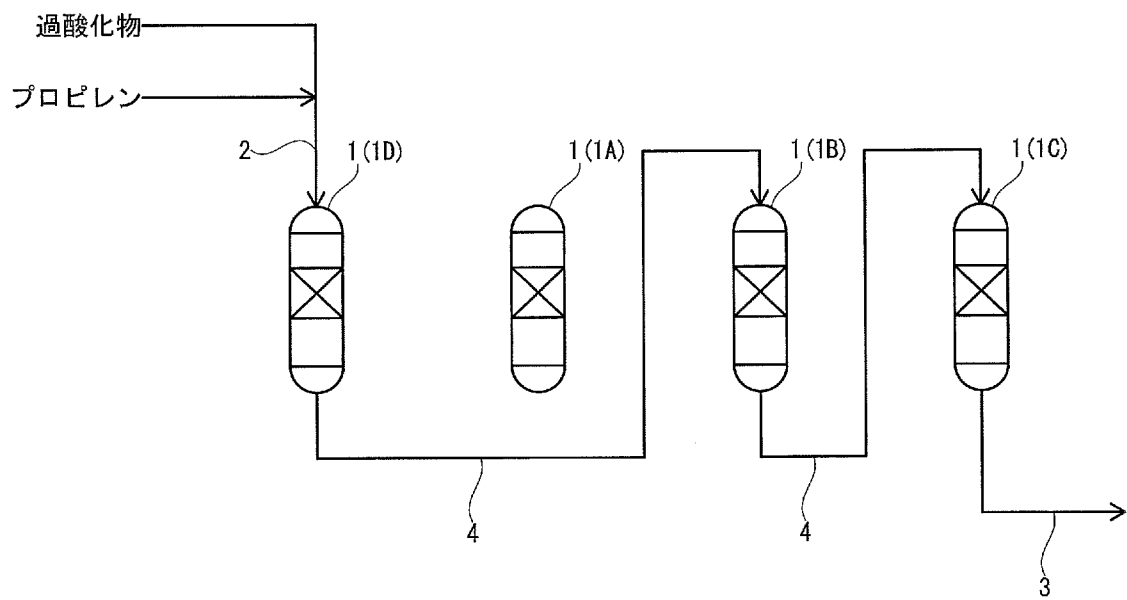
[図7A]



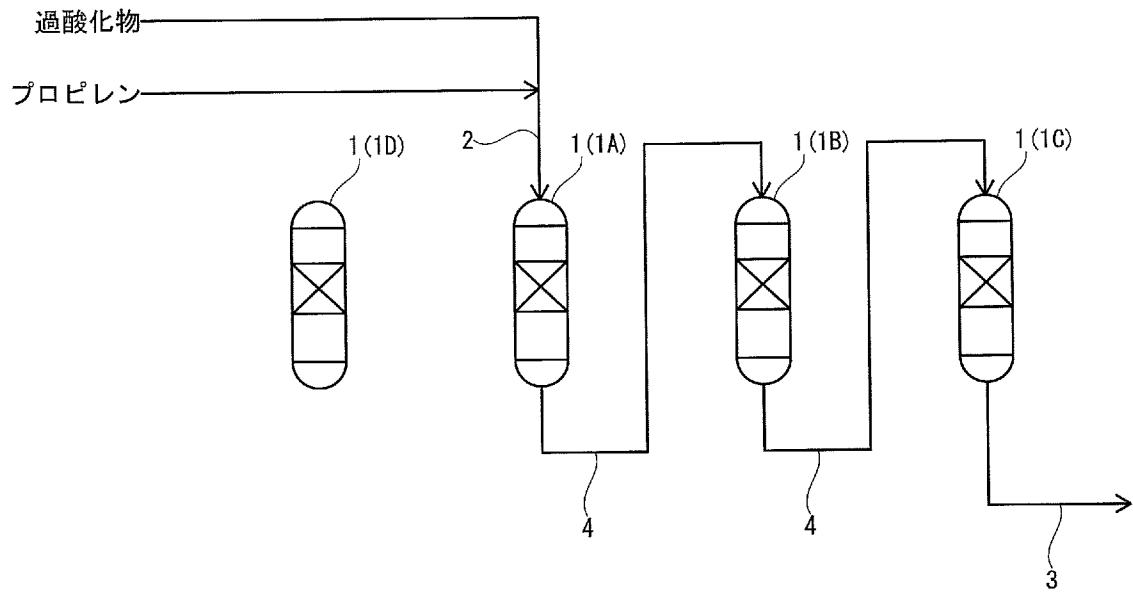
[図7B]



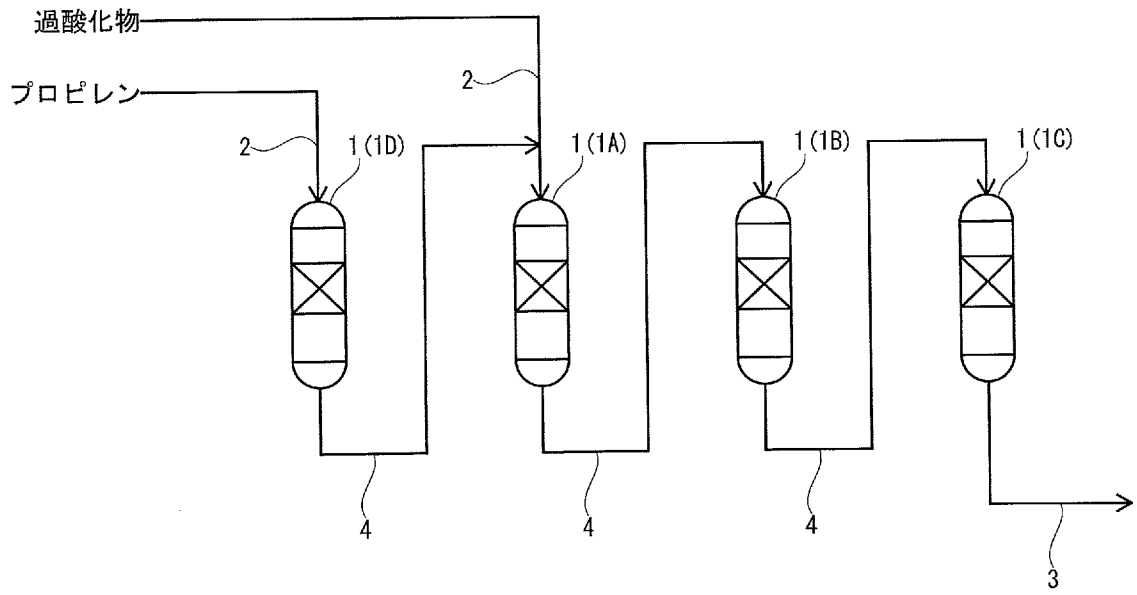
[図8]



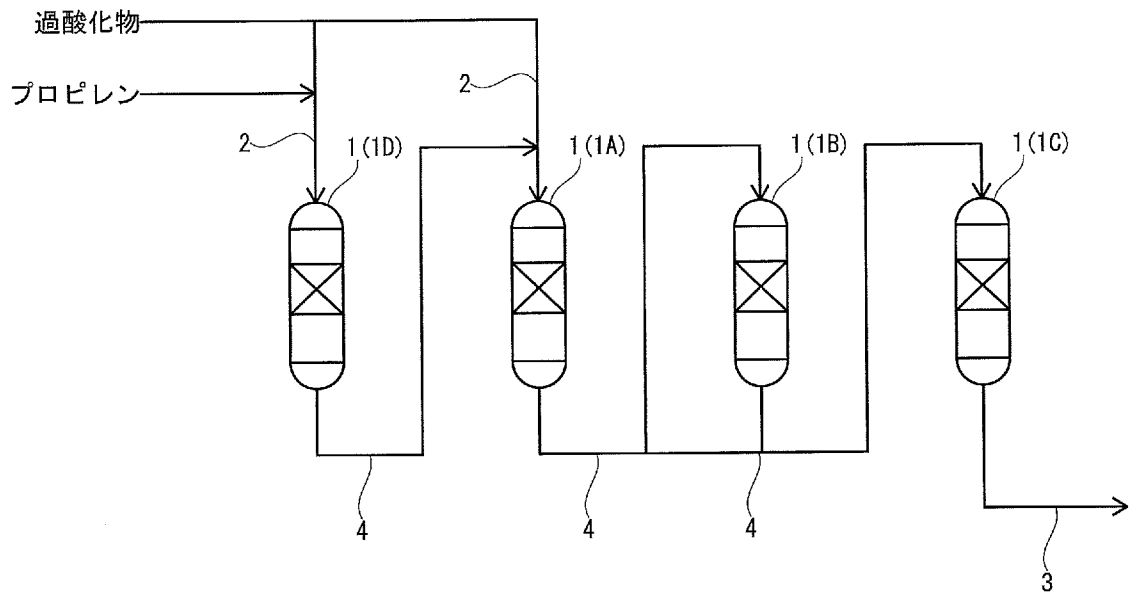
[図9A]



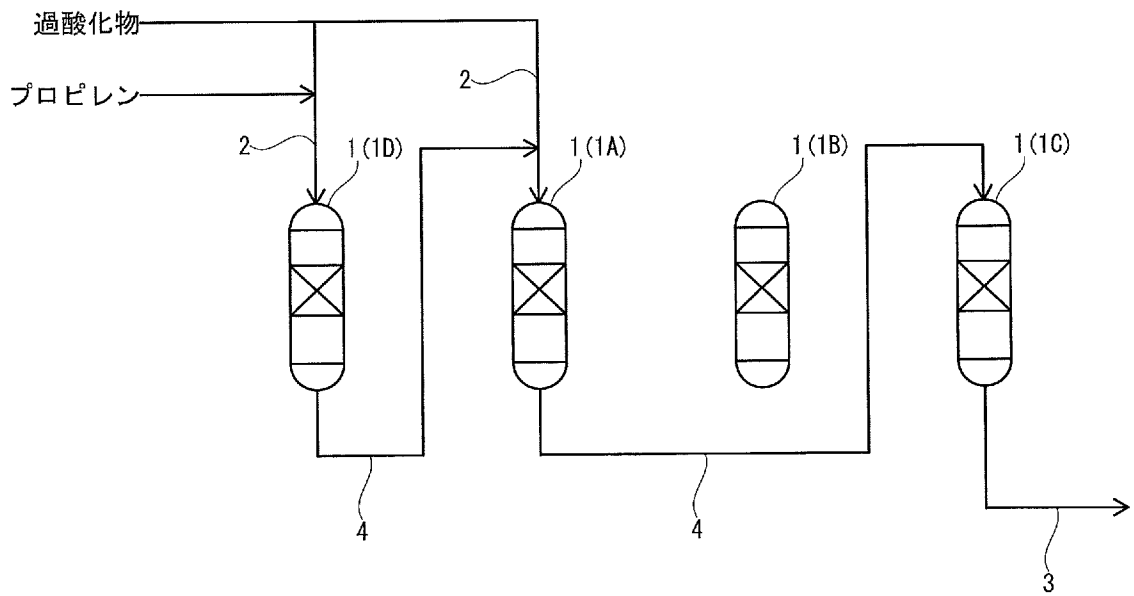
[図9B]



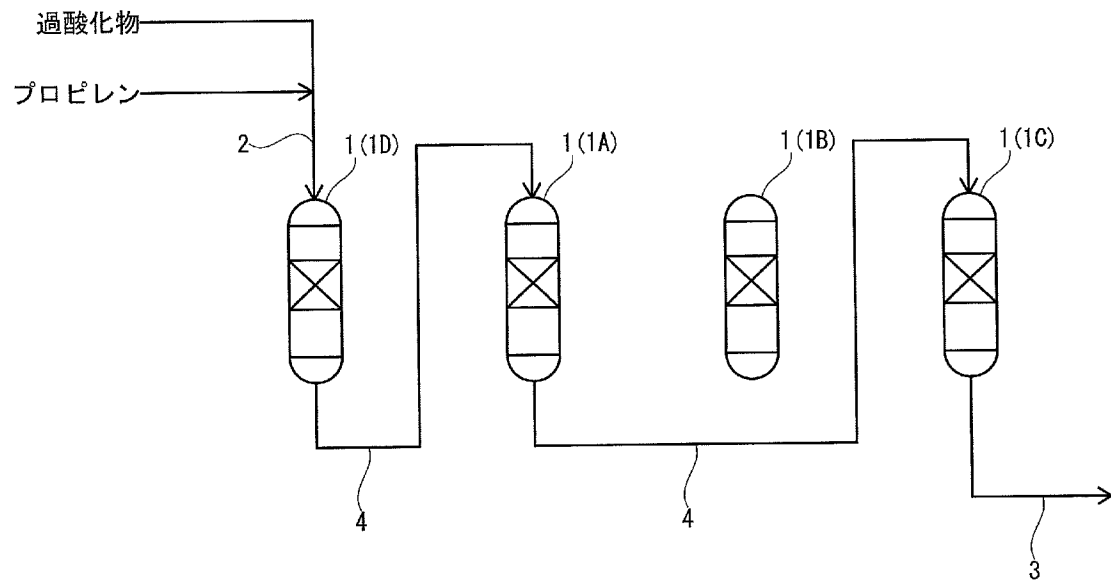
[図10A]



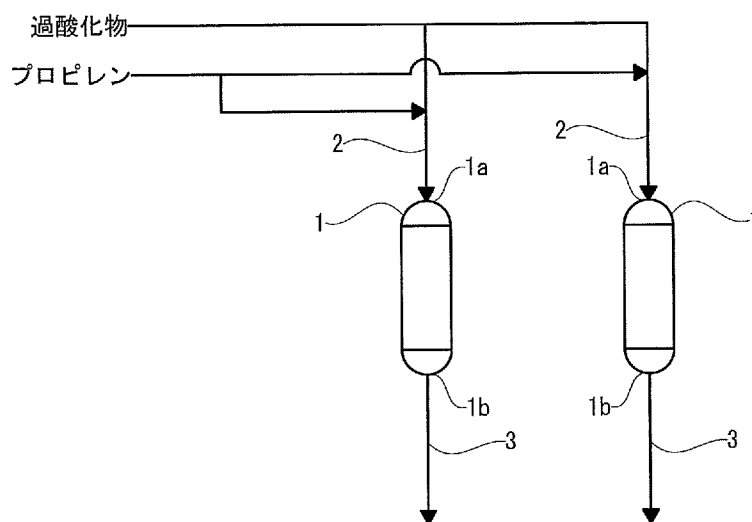
[図10B]



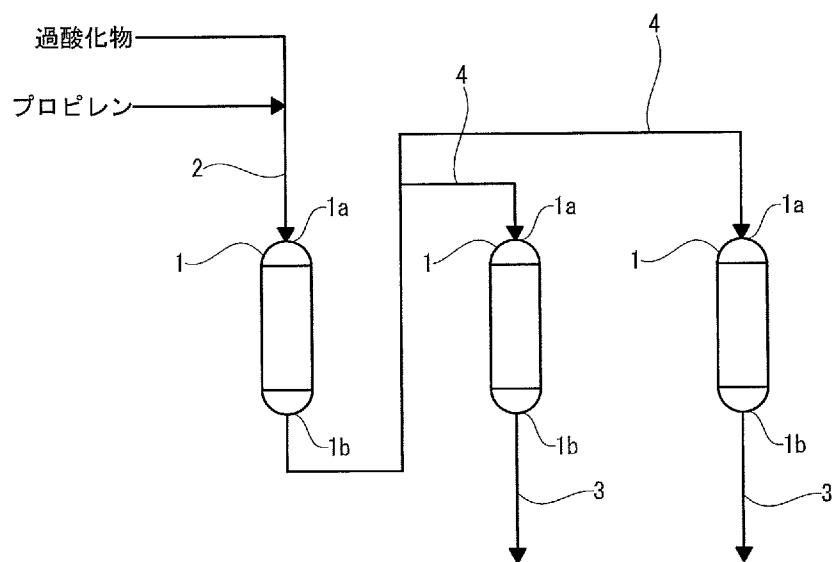
[図11]



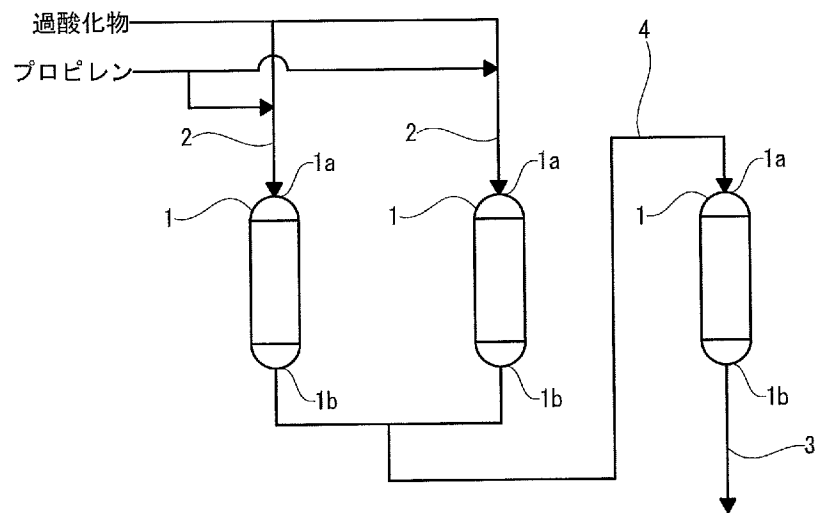
[図12A]



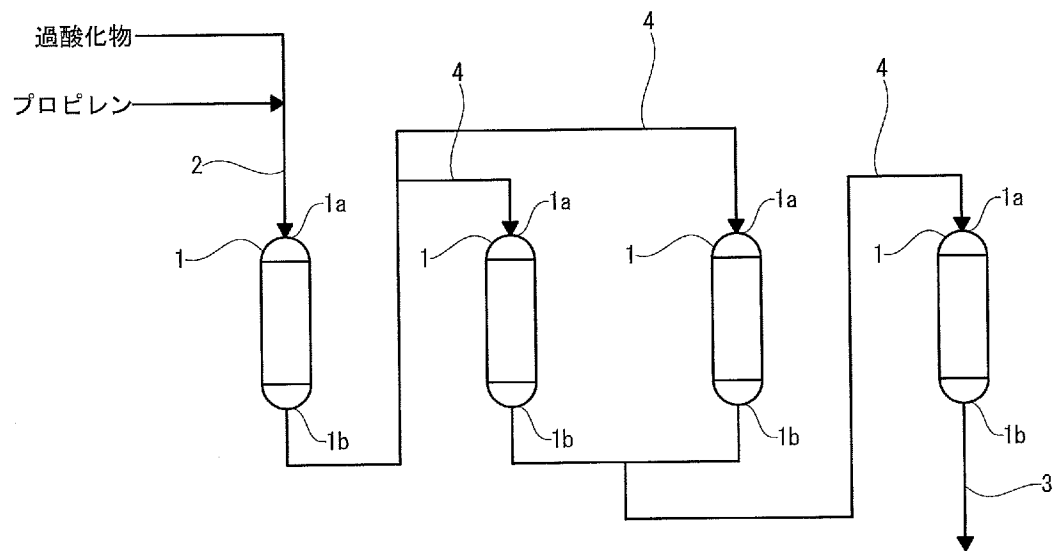
[図12B]



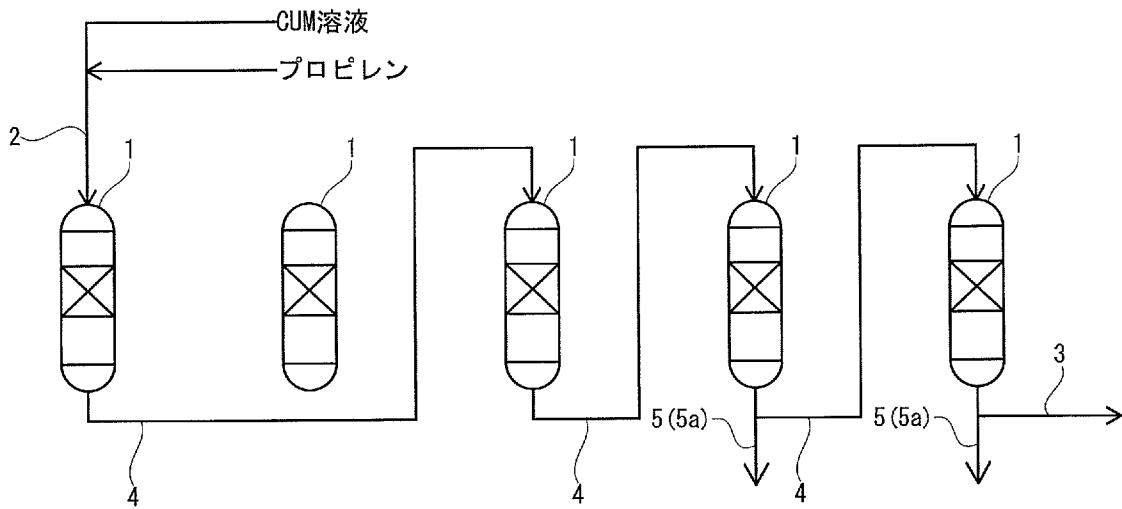
[図13A]



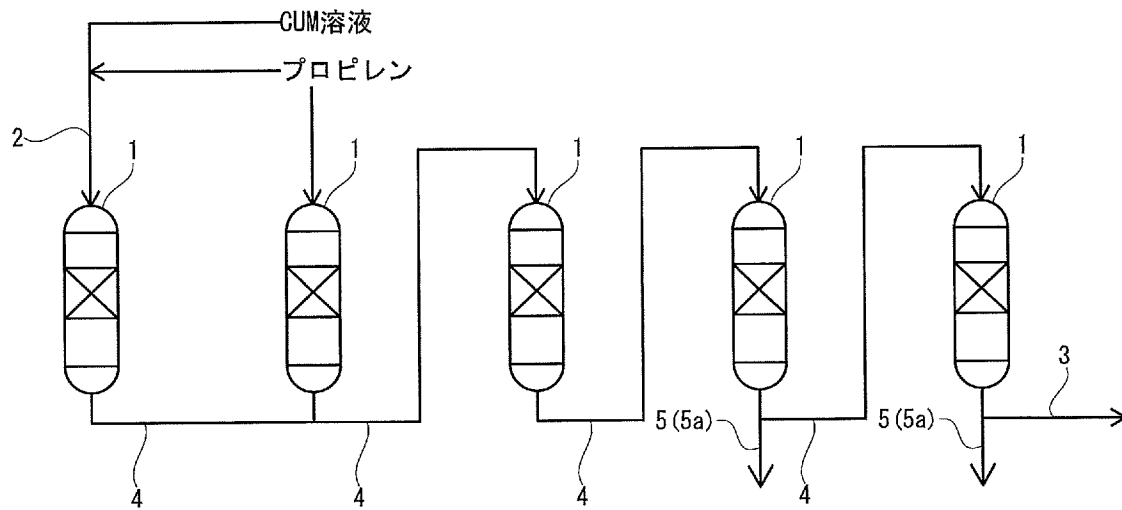
[図13B]



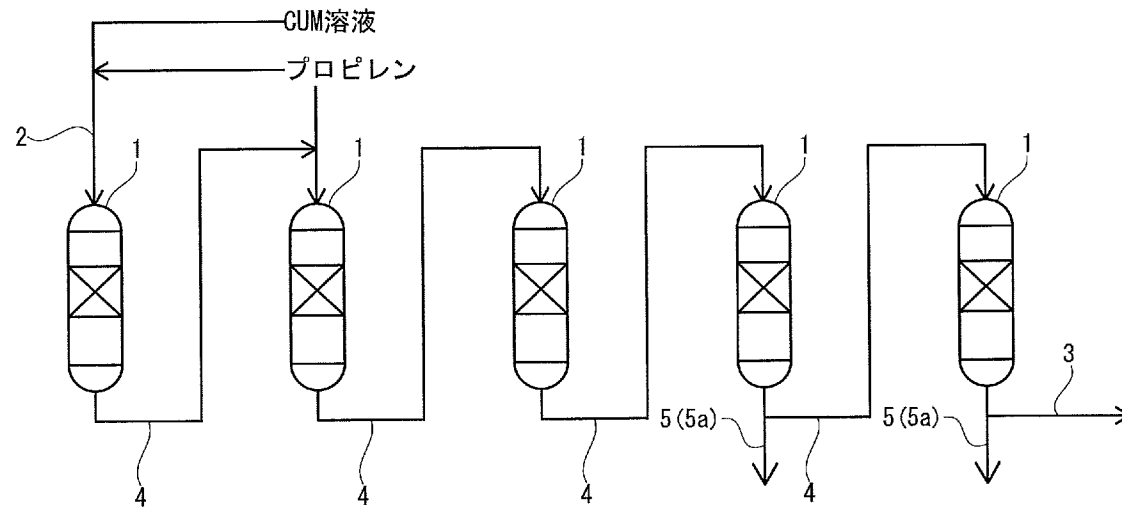
[図14A]



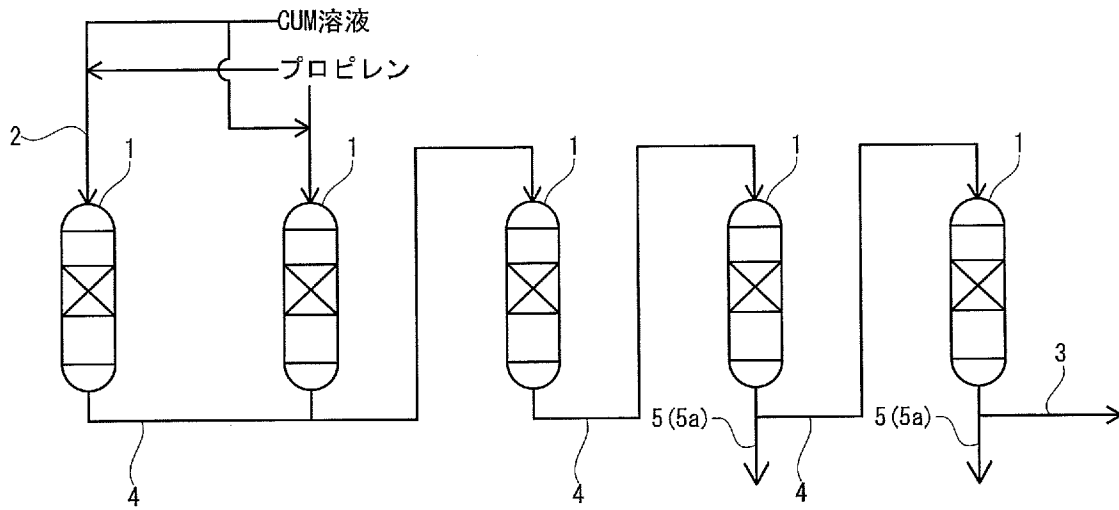
[図14B]



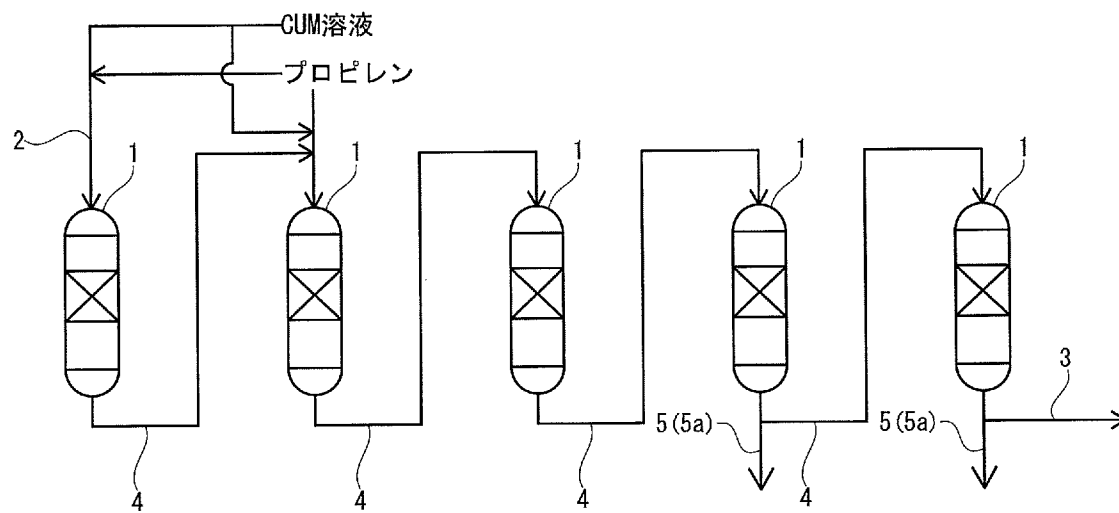
[図14C]



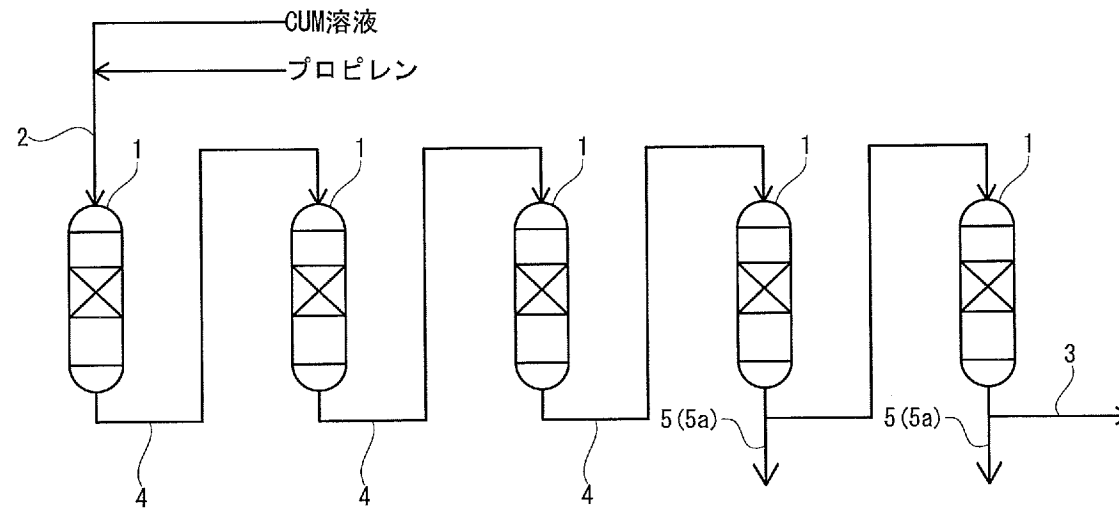
[図15A]



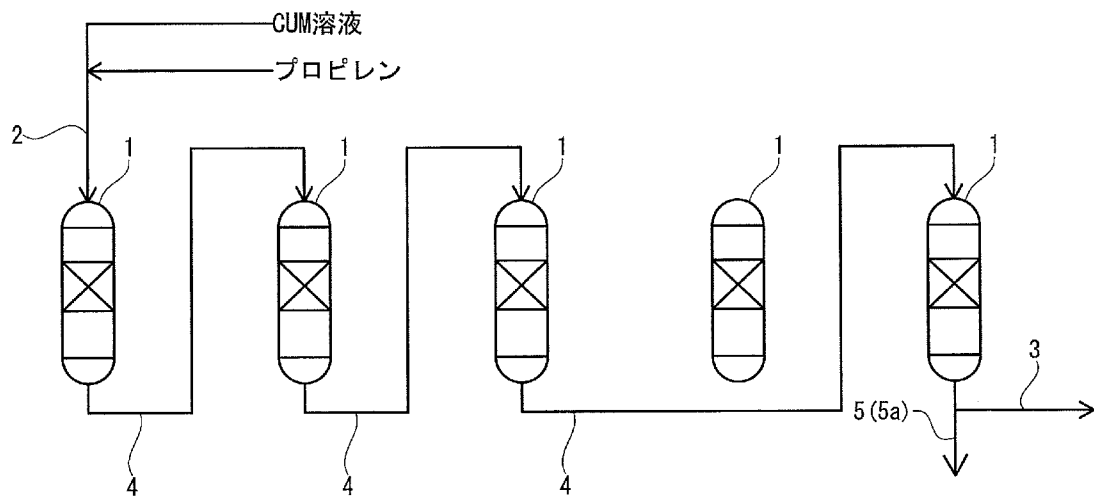
[図15B]



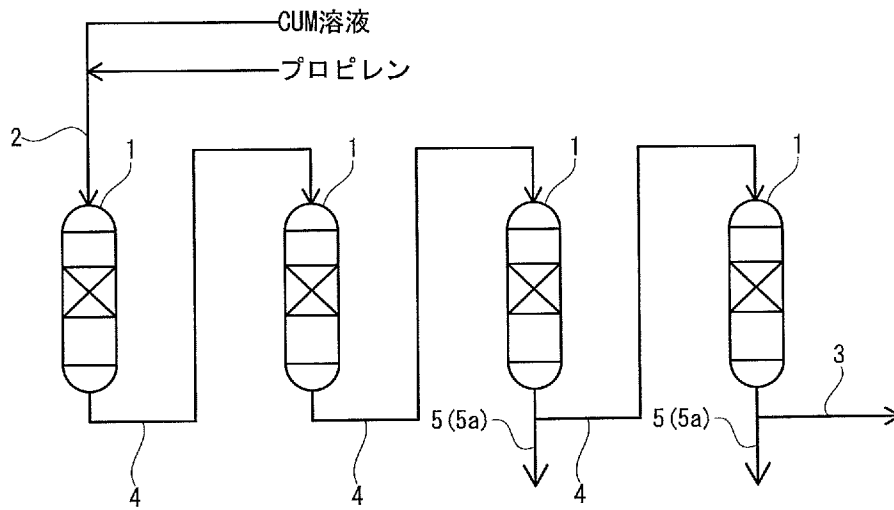
[図15C]



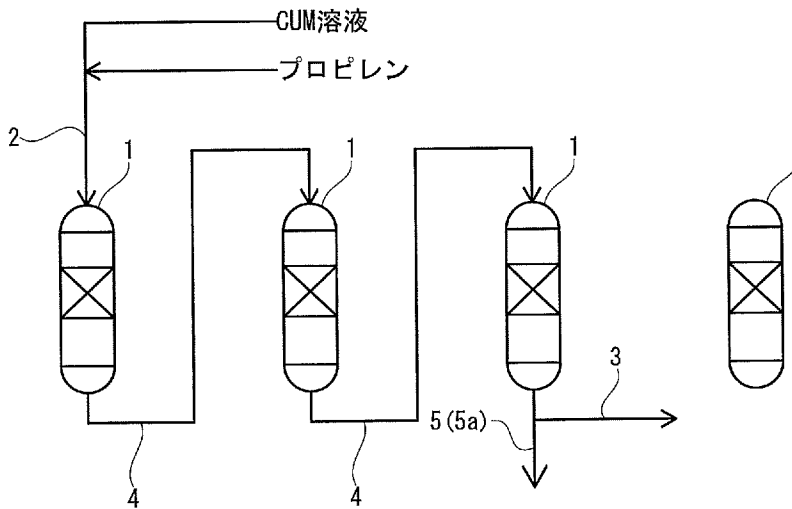
[図16]



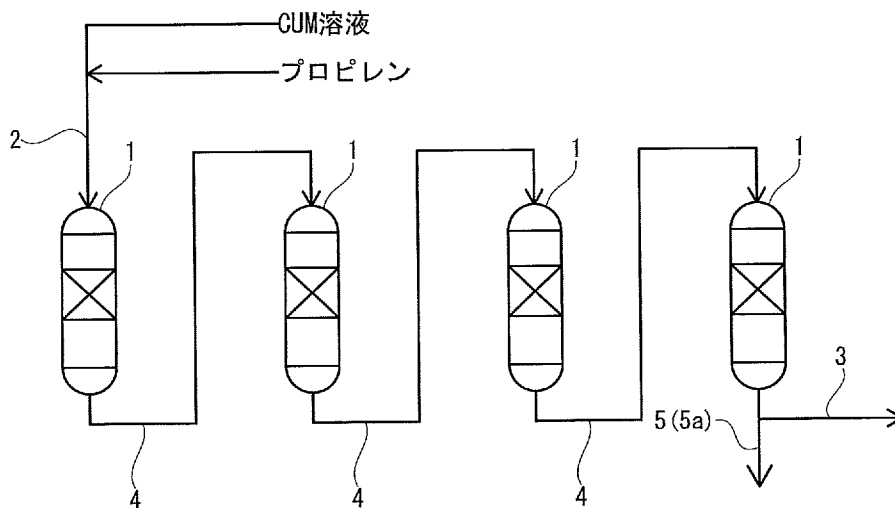
[図17A]



[図17B]



[図17C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/002953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C07D303/04 (2006.01) i, B01J31/16 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) i
 FI: C07D303/04, B01J31/16 Z, C07B61/00 300

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C07D303/04, B01J31/16, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

GApus/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-526280 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L. P.) 18 December 2001, claims, paragraphs [0007], [0011]-[0029], examples 2, 3, fig. 2	1-21
Y	JP 2008-266304 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06 November 2008, claims, paragraphs [0024]-[0027]	1-21
Y	JP 2006-131562 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 25 May 2006, claims, paragraphs [0017]-[0020]	1-21
Y A	JP 2004-501906 A (SOLVAY) 22 January 2004, claims, paragraph [0009], entire text	1-14 15-21
A	JP 2006-513155 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L. P.) 20 April 2006, entire text	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23.03.2021

Date of mailing of the international search report
06.04.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/002953

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2001-526280 A	18.12.2001	US 5849937 A claims, column 2, lines 30-39, column 3, line 21 to column 7, line 7, examples 2, 3, fig. 2 WO 1999/032472 A1 EP 1047681 A1 AU 1026099 A BR 9813834 A CA 2310427 A KR 10-0559160 B1 CN 1282328 A RU 2205181 C	
JP 2008-266304 A	06.11.2008	US 2010/0048925 A1 claims, paragraphs [0030]-[0034] WO 2008/123384 A1 EP 2137174 A1 CN 101636393 A KR 10-2009-0123949 A AT 542807 T ES 2378857 T	
JP 2006-131562 A	25.05.2006	(Family: none)	
JP 2004-501906 A	22.01.2004	JP 2013-49726 A US 2003/0187285 A1 claims, paragraphs [0016]-[0018] WO 2002/000635 A1 EP 1299369 A1 FR 2810982 A MX PA02012471 A AU 7636801 A BR 111939 A CA 2411790 A AT 292125 T ES 2239151 T CN 1440397 A RU 2259362 C ZA 200210153 A	
JP 2006-513155 A	20.04.2006	US 6583300 B1 entire text WO 2004/035559 A1 EP 1551819 A1 CA 2502509 A BR 315277 A AT 318802 T ES 2254987 T KR 10-2005-0070061 A CN 168852 A AU 2003260134 A KR 10-0987066 B1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 303/04(2006.01)i; B01J 31/16(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i FI: C07D303/04; B01J31/16 Z; C07B61/00 300		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D303/04; B01J31/16; C07B61/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-526280 A (アルコ・ケミカル・テクノロジー・エル・ピー) 18.12.2001 (2001-12-18) 特許請求の範囲、段落[0007], [0011]-[0029]、例2, 3、図2	1-21
Y	JP 2008-266304 A (住友化学株式会社) 06.11.2008 (2008-11-06) 特許請求の範囲、段落[0024]-[0027]	1-21
Y	JP 2006-131562 A (住友化学株式会社) 25.05.2006 (2006-05-25) 特許請求の範囲、段落[0017]-[0020]	1-21
Y	JP 2004-501906 A (ソルヴェイ) 22.01.2004 (2004-01-22) 特許請求の範囲、段落[0009]	1-14
A	全文	15-21
A	JP 2006-513155 A (アルコ ケミカル テクノロジィ, エル. ピー.) 20.04.2006 (2006-04-20) 全文	1-21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 23.03.2021	国際調査報告の発送日 06.04.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 早乙女 智美 4P 3759 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-526280 A	18.12.2001	US 5849937 A 特許請求の範囲、第2欄第30-39行、第3欄第21行-第7欄第7行、例2、3、図2	
		WO 1999/032472 A1	
		EP 1047681 A1	
		AU 1026099 A	
		BR 9813834 A	
		CA 2310427 A	
		KR 10-0559160 B1	
		CN 1282328 A	
		RU 2205181 C	
JP 2008-266304 A	06.11.2008	US 2010/0048925 A1 特許請求の範囲、段落[0030]-[0034]	
		WO 2008/123384 A1	
		EP 2137174 A1	
		CN 101636393 A	
		KR 10-2009-0123949 A	
		AT 542807 T	
		ES 2378857 T	
JP 2006-131562 A	25.05.2006	(ファミリーなし)	
JP 2004-501906 A	22.01.2004	JP 2013-49726 A	
		US 2003/0187285 A1 特許請求の範囲、段落[0016]-[0018]	
		WO 2002/000635 A1	
		EP 1299369 A1	
		FR 2810982 A	
		MX PA02012471 A	
		AU 7636801 A	
		BR 111939 A	
		CA 2411790 A	
		AT 292125 T	
		ES 2239151 T	
		CN 1440397 A	
		RU 2259362 C	
		ZA 200210153 A	
JP 2006-513155 A	20.04.2006	US 6583300 B1 全文	
		WO 2004/035559 A1	
		EP 1551819 A1	
		CA 2502509 A	
		BR 315277 A	
		AT 318802 T	
		ES 2254987 T	
		KR 10-2005-0070061 A	
		CN 1688562 A	
		AU 2003260134 A	
		KR 10-0987066 B1	