

(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2004-509937

(P2004-509937A)

(43) 公表日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷

C07C 29/10

B01J 31/08

C07C 31/20

// C07B 61/00

F I

C07C 29/10

B01J 31/08

C07C 31/20

C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4G069

4H006

4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2002-531063 (P2002-531063)

(86) (22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(85) 翻訳文提出日 平成15年3月27日 (2003.3.27)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2001/011306

(87) 国際公開番号 W02002/026675

(87) 国際公開日 平成14年4月4日 (2002.4.4)

(31) 優先権主張番号 00203387.6

(32) 優先日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(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・ペー・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・30

(74) 代理人 100062007

弁理士 川口 義雄

(74) 代理人 100105131

弁理士 井上 満

(74) 代理人 100113332

弁理士 一入 章夫

(74) 代理人 100114188

弁理士 小野 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応器産出物のリサイクルによってアルキレングリコールを製造する触媒法

(57) 【要約】

それぞれのアルキレンオキシドおよび水を含む供給混合物を、陰イオン交換樹脂に基づく固体触媒の固定層を含む少なくとも1つの反応器の入口に導入し、アルキレングリコールおよび未反応の供給混合物を含む反応器産出混合物を、反応器の少なくとも1つの出口から取り出すアルキレングリコールを製造する方法であって、反応器産出混合物の少なくとも一部を同一反応器の少なくとも1つの入口にリサイクルすることを特徴とする方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれのアルキレンオキシドおよび水を含む供給混合物を、陰イオン交換樹脂に基づく固体触媒の固定層を含む少なくとも 1 つの反応器の入口に導入し、アルキレングリコールおよび未反応の供給混合物を含む反応器産出混合物を、反応器の少なくとも 1 つの出口から取り出すアルキレングリコールを製造する方法であって、反応器産出混合物の少なくとも一部を同一反応器の少なくとも 1 つの入口にリサイクルすることを特徴とする方法。

【請求項 2】

反応器産出物のリサイクルする前記一部が、反応器産出物全体の 50 から 99.5 重量 % の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

反応器産出混合物のリサイクルする部分のための反応器出口を、反応器産出混合物のリサイクルしない部分のための反応器出口の上流に配置することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

反応器産出混合物のリサイクルする部分のための反応器出口を、反応器産出混合物のリサイクルしない部分のための反応器出口の下流に配置することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

反応器が、等温反応器であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項 6】

陰イオン交換樹脂が、強塩基性の第四級アンモニウム樹脂または第四級ホスホニウム樹脂であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

触媒の陰イオンを、重炭酸塩陰イオン、カルボン酸塩陰イオン、重亜硫酸塩陰イオンおよびメタレート陰イオンからなる群から選択することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

陰イオンがカルボン酸塩陰イオンであり、そのカルボン酸塩陰イオンがポリカルボン酸陰イオンであって、その鎖状分子内に 1 つまたは複数のカルボキシル基および 1 つまたは複数のカルボン酸塩の基を有しており、個々のカルボキシル基および / またはカルボン酸塩の基が鎖状分子内で少なくとも 1 つの原子からなる分離基によって互いに分離していることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。 30

【請求項 9】

陰イオン交換樹脂が、第四級アンモニウム樹脂であり、触媒の陰イオンが重炭酸塩陰イオンであることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

アルキレンオキシドが、エチレンオキシドであり、アルキレングリコールがエチレングリコールであることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、触媒組成物の存在下でアルキレンオキシドを水と反応させることによってアルキレングリコールを製造する方法に関する。

【0002】

発明の背景

アルキレングリコール、特にモノアルキレングリコールは、工業的な重要性が確立されているものである。例えば、モノアルキレングリコールは、不凍液組成物に使用され、溶媒としておよび例えば繊維並びにボトル用のポリアルキレンテレフタレートの製造における 50

基本材料として使用されている。

【0003】

アルキレンオキシドを液相加水分解することによるアルキレングリコールの製造は公知である。その加水分解は、アルキレンオキシド1モル当り例えば水20から25モルといった大過剰の水を加えることによって触媒なしで実施するかまたは小過剰の水を用いて触媒系で実施する。その反応は、水が求核試薬として作用してアルキレンオキシド環の開環が起こる求核置換反応であると考えられる。最初に形成されるモノアルキレングリコールは、求核試薬としても作用することができるために、通常、モノアルキレングリコール、ジアルキレングリコールおよびより炭素数の多いアルキレングリコールの混合物が形成される。モノアルキレングリコールへの選択性を高めるためには、アルキレンオキシドの加水分解と競争する一次生成物とアルキレンオキシドの間の二次反応を抑制することが必要である。

10

【0004】

その二次反応を抑制するための1つの有効な方法は、反応混合物中に存在する水の相対的な量を増すことである。この方法はモノアルキレングリコールの生産に向けた選択性を改良するが、生成物を回収するために多量の水を除去しなければならないという問題を引き起こす。

【0005】

大過剰の水を使用することを要せずに反応の選択性を増すための別法を見出すために多くの努力がなされてきた。通常これらの努力は、より活性な加水分解触媒の選択に焦点が置かれており、様々な触媒が開示されている。

20

【0006】

酸およびアルカリ加水分解触媒の両方が調査され、それによりモノアルキレングリコールが得られることに関して酸触媒の使用は選択性に重大な影響を及ぼすことなく反応速度を高めるのに対し、アルカリ触媒の使用は一般に選択性を低下させることが明らかとなった。

【0007】

一定の陰イオン、例えば、重炭酸塩（炭酸水素塩）、重亜硫酸塩（亜硫酸水素塩）、ギ酸塩、およびモリブデン酸塩が、アルキレンオキシドの転化およびモノアルキレングリコールへの選択性に関して優れた触媒作用を示すことが知られている。しかしながら、これらの陰イオンの塩を均一系の触媒として使用する時は、その塩がグリコール中に十分溶解せず、それが半固体になる傾向があるために蒸留による反応生成物の後処理が問題となる。

30

【0008】

EP-A 0 156 449およびEP-A 0 160 330（いずれもユニオンカーバイド社のもの）に開示されている方法によって、高い転化率、良好な選択性および低い水/アルキレンオキシド比を得ることができる。これらの文書によれば、アルキレンオキシドの加水分解は、好ましくは、メタレート陰イオンに対する親和性を有する電子的に陽性の錯化部位を有する固体であるメタレート陰イオン含有の選択性増加剤の存在下で行う。前記の固体は、好ましくは、陰イオン交換樹脂、特に、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体である。その電子的に陽性の錯化部位は、特に、第四級アンモニウム、プロトン付加した第三級アミンまたは第四級ホスホニウムである。メタレート陰イオンとしては、モリブデン酸塩陰イオン、タングステン酸塩陰イオン、メタバナジン酸塩陰イオン、水素ピロバナジン酸塩陰イオン、およびピロバナジン酸塩陰イオンが特定される。この方法が厄介であるのは、アルキレングリコール含有生成物の流れが固体メタレート陰イオン含有材料の電子的に陽性な錯化部位から移動したかなりの量のメタレート陰イオンもまた含むことである。アルキレングリコール生成物の流れの中のメタレート陰イオンの量を減少するためには、この流れを前記メタレート陰イオンによって置き換えることができる陰イオンを伴っている電子的に陽性な錯化部位を有する固体と接触させる。

40

【0009】

US-A 5,064,804およびEP-A 0 529 726（いずれもユニオン

50

カーバイド社のもの)には、ヒドロタルサイトタイプのクレーと錯体化したメタレートを含む固体触媒が開示されている。いずれの明細書にも対象となる方法は、バッチ法または連続法のいずれかで必要な場合は消費されなかった反応物をリサイクルして行うことができることが記述されている。反応器産出物のリサイクルについては記述されていない。

【0010】

RU - C 2 002 726 (Shvets 他)には、アルキレンオキシドの触媒的水和反応によるアルキレングリコールの製造法が開示されており、その方法によれば、アルキレングリコールが発混混合物に添加される。反応器産出物のリサイクルについては何ら記述されていない。

【0011】

WO 95 / 20559 (シェル社)には、アルキレングリコールの調製法が開示されており、そこではアルキレンオキシドを、特に第四級アンモニウムタイプの強塩基性陰イオン交換樹脂である1つまたは複数の電子的に陽性な部位を有する固体材料を含む触媒組成物の存在下で水と反応させる。その固体材料が第四級アンモニウムタイプの陰イオン交換樹脂であり且つその陰イオンが重炭酸塩陰イオンである時、その方法が二酸化炭素が実質的に存在しない中で実施されるならば、その電子的に陽性な部位は、メタレートまたはハロゲン陰イオン以外の1つまたは複数の陰イオン、例えば、重炭酸塩陰イオン、重亜硫酸塩陰イオン、カルボン酸塩陰イオン等によって配位されている。

【0012】

従来の陰イオン交換樹脂に共通する欠点は、それらが熱に対する許容限界があってそれらが膨潤しやすいことである。

【0013】

例えば、WO 99 / 31033 (ダウ社)には、例えばWO 95 / 20559に記載されている陰イオン交換樹脂を含む方法が、特に95より高い温度で膨潤がいに欠点であるかが記載されている。この文書にはさらに反応混合物にpHを5.0と9.0の間に維持するために十分な量の二酸化炭素と塩基とを含む添加剤の組み合わせを加えることを含む上記の膨潤を最小にする方法が記載されている。

【0014】

さらに、WO 99 / 31034 (ダウ社)は、断熱反応器を使用することによって陰イオン交換樹脂の膨潤を最小にする方法が提案されている。1つの実施形態においては、各反応器が別のバッチの触媒を含有する2つ以上の断熱反応器を連続して運転する。

【0015】

触媒の膨潤は、反応器中の反応物の流れを遅くしたり妨げたりすることになりかねないので問題である。したがって、アルキレンオキシドのアルキレングリコールへの転化に採用される陰イオン交換樹脂に基づく触媒の膨潤を最小にし、且つ/またはその触媒の寿命を引き伸ばすことができる方法がもしあれば有益であろう。

【0016】

発明の概要

意外なことに、陰イオン交換樹脂系の触媒を含有する反応器から出る反応器産出物を同じ反応器中にリサイクルして戻すことにより、触媒の膨潤を減少させることができることが今も見出された。

【0017】

発明の申告

本発明は、

- それぞれのアルキレンオキシドおよび水を含有する供給混合物を陰イオン交換樹脂に基づく固体触媒の固定層を含有する少なくとも1つの反応器の入口に導入し、
- アルキレングリコールおよび未反応の供給混合物を含有する反応器産出混合物を反応器の少なくとも1つの出口から取り出すアルキレングリコールを製造する方法であって、反応器産出混合物の少なくとも一部を同一反応器の少なくとも1つの入口にリサイクルすることを特徴とする方法を提供する。

10

20

30

40

50

発明の詳細な説明

本発明においては、反応器産出物の一部を同一反応器の少なくとも1つの入口にリサイクルする。反応器産出物のリサイクルする部分は、反応器産出物が反応器を出た後、リサイクルしない部分から都合よく分離することができ、あるいは、別法では、反応器産出物のリサイクルする部分は、反応器産出物のリサイクルしない部分を取り出す反応器の出口とは別の反応器出口を経て反応器から都合よく取り出すことができる。

【0018】

したがって、本発明の1つの好ましい実施形態においては、反応器産出混合物のリサイクルする部分用の反応器出口は、反応器産出混合物のリサイクルしない部分用の反応器出口の上流に配置する。

10

【0019】

さらに好ましい実施形態においては、反応器産出混合物のリサイクルする部分用の反応器出口は、反応器産出混合物のリサイクルしない部分用の反応器出口の下流に配置する。

【0020】

最も好ましい実施形態においては、反応器産出混合物のリサイクルする部分は、反応器産出物が反応器を出た後にリサイクルしない部分から分離する。

【0021】

本発明においては、反応器産出物のリサイクルする部分は、反応器に直接導く反応器入口にリサイクルすることができ、あるいは、反応器に行く途中で水および/またはアルキレンオキシドの供給流と最初に混合することもできる。反応器産出混合物のリサイクルする部分は、最初にアルキレンオキシドと水を含む供給混合物と混合し、次にリサイクルする反応器産出物およびアルキレンオキシドと水を組み合わせた混合物を少なくとも1つの反応器の入口に導入するのが便利である。

20

【0022】

反応器産出混合物のリサイクルする部分の量は、採用する他の反応のパラメーターとの関連で最適な操作を得るために変化させることができるが、反応器産出物のリサイクルする部分は、好ましくは、反応器産出物全体の50から99.5重量%の範囲内、より好ましくは、75から99.5重量%の範囲内、最も好ましくは、80から99.5重量%の範囲内である。

【0023】

本方法の温度は、好ましくは、60 から 200 の範囲内、より好ましくは、70 から 110 の範囲内、最も好ましくは、80 から 110 の範囲内である。

30

【0024】

本発明では、反応器産出混合物の一部を同一反応器中にリサイクルして戻すことによって触媒の膨潤が減少することを示した。この意外な効果の正確な理由はまだ知られていない。しかしながら、1つの考えられる解釈は、反応器産出物の成分が膨潤を減少させるということである。すなわち、明確な逆混合効果が起こっており、反応器産出物が反応物中には存在しない1つまたは複数の成分を含みそれが膨潤を減少させる。それとは別に、膨潤の減少は、触媒層を通る反応物の増大した見かけ速度、反応器入口と反応器出口の間の減少した温度勾配またはそれらの組み合わせおよび/または他の要因によるものかもしれない。

40

【0025】

本発明の方法においては、触媒膨潤の割合は、好ましくは、1% / 100時間より低く保たれる。

【0026】

本発明のさらに有利な特徴は、反応器産出混合物の一部をリサイクルして反応器に戻すことによって、反応器の上部と底部の間に発生する温度差を最小にすることができることである。したがって、反応温度を維持するための外部からの温度管理の必要性が従来の反応器におけるより少ない。このことは等温条件を選ぶ時、特に有利である。

【0027】

50

本発明の方法は、等温反応器または断熱反応器で実行することができる。しかしながら、本発明は、触媒の膨潤を最小にすることに関しては反応器が等温反応器である時に特に優れた結果を与えることが見出されており、本発明の特に好ましい実施形態においては、反応器は等温反応器である。

【0028】

等温反応器は一般に円筒管式反応器 (shell and tube reactors) であり、大部分は管に触媒が入っており、温度は管の外側に流体またはガスを通して制御する多管式のものである。本発明より以前は、等温反応器は、反応中の温度を効果的に制御するためには等温反応器の反応管は長くて細いことが必要であり、そのために、触媒の膨張が触媒層を通る反応物の流れを妨げることになるため陰イオン交換樹脂触媒を用いる使用には不適切であると考えられていた。 10

【0029】

本発明が等温反応器中で膨潤を減少するということは、以前に触媒の膨潤を最小化するためには断熱反応器が必要であるということが教示されていた (WO 99/31034 : ダウ社) ため、特に意外なことである。

【0030】

本発明の方法は、単一の反応器を使用するか、または2つ以上の反応器を連続して使用し、反応器産出混合物のリサイクルしない部分を少なくとも1つの後続の反応器に通すことによって操作することができる。この場合、その少なくとも1つの後続の反応器は、従来型の反応器であってもよく、または、便宜的に本発明の方法によって操作するリサイクル用の反応器であってもよい。 20

【0031】

本発明で使用する触媒は、陰イオン交換樹脂に基づくものである。多数の陰イオン交換樹脂のいずれもが本発明の固体触媒に使用することができる。都合よく触媒のもとにすることができる陰イオン交換樹脂の例としては、塩基性第四級アンモニウム樹脂、第四級ホスホニウム樹脂、プロトン付加された第三級アミン樹脂、ビニルピリジン樹脂、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0032】

好ましくは、触媒は強塩基性第四級アンモニウム樹脂または第四級ホスホニウム樹脂に基づくものである。触媒は、最も好ましくは、トリメチルベンジルアンモニウム基を含む陰イオン交換樹脂に基づくものである。 30

【0033】

本発明の触媒のもととすることができる陰イオン交換樹脂の入手できる市販品の例としては、Lewatit M 500 WS (Lewatitは商標)、Duolite A 368 (Duoliteは商標)、Amberjet 4200 (すべて、ジビニルベンゼンで架橋したポリスチレン樹脂に基づく)、およびReillex HPQ (ジビニルベンゼンで架橋したポリビニルピリジン樹脂に基づく) が挙げられる。

【0034】

固体触媒の固定相内の陰イオン交換樹脂は、複数の陰イオンを含むことができる。好ましくは、その陰イオンは、重炭酸塩陰イオン、重亜硫酸塩陰イオン、メタレート陰イオンおよびカルボン酸塩陰イオンからなる群から選択される。 40

【0035】

その陰イオンがカルボン酸塩陰イオンである時、その陰イオンはポリカルボン酸陰イオンであってその鎖状分子内に1つまたは複数のカルボキシル基および1つまたは複数のカルボン酸塩の基を有しており、個々のカルボキシル基および/またはカルボン酸塩の基が鎖状分子内で少なくとも1つの原子からなる分離基によって互いに分離していることが好ましい。好ましくは、そのポリカルボン酸陰イオンはクエン酸誘導体であり、より好ましくは、クエン酸の一価陰イオンである。

【0036】

最も好ましくは、その陰イオンは、重炭酸塩陰イオンである。 50

【 0 0 3 7 】

本発明の方法に採用した時、特に優れた結果を示した固体触媒は、第四級アンモニウム樹脂、好ましくは、トリメチルベンジルアンモニウム基を含む樹脂に基づき、その陰イオンが重炭酸塩陰イオンである触媒である。

【 0 0 3 8 】

触媒の陰イオンは、中性または弱酸性の適当な前駆化合物を陰イオン交換樹脂に加えることによって陰イオン交換樹脂に配位させることができるが、それは前の準備段階で適用しておいてもそうでなくてもよい。例えば、陰イオン交換樹脂が第四級アンモニウム樹脂で陰イオンが重炭酸塩陰イオンである時、触媒は、塩化物の形態の陰イオン交換樹脂に重炭酸ナトリウム等のアルカリ金属重炭酸塩の水溶液を加え続いて水で洗浄する 1 段階法で調製することができ、別法では、触媒は、最初に水酸化ナトリウム水溶液等の水酸化物で樹脂をヒドロキシルの形態に変換させ、その後二酸化炭素ガスを加え続いて水で洗浄する 2 段階法で調製することもできる。

10

【 0 0 3 9 】

安定化添加剤を触媒層に任意に加えることができる。好ましくは、その安定化添加剤は、酸性イオン交換樹脂、例えば、メタクリル酸エステルタイプの弱酸性イオン交換樹脂である。

【 0 0 4 0 】

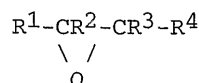
本発明の方法で出発材料として使用するアルキレンオキシドは、普通の定義のもの、すなわち、それらは分子中に隣接オキシド（エポキシ）基を有する化合物である。

20

好ましいアルキレンオキシドは、一般式

【 0 0 4 1 】

【 化 1 】



のアルキレンオキシドであり、式中、 R^1 から R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または任意に置換されていてもよい 1 個から 6 個の炭素原子を有するアルキル基である。 R^1 、 R^2 、 R^3 および / または R^4 で示すアルキル基のいずれかは、好ましくは 1 個から 3 個の炭素原子を有する。アルキル基上の任意の置換基は、ヒドロキシ基等の不活性部分である。好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子を表し、 R^4 は非置換の $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を表し、より好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、すべて水素原子を表す。

30

【 0 0 4 2 】

都合よく採用することができるアルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2 - エポキシブタン、2, 3 - エポキシブタン、グリシドール等が挙げられる。エチレングリコールおよびプロピレングリコールが工業的に特に重要なアルキレングリコールであり、アルキレンオキシドは、好ましくは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドである。最も好ましくは、本発明のアルキレンオキシドはエチレンオキシドであり、アルキレングリコールはエチレングリコールである。

40

【 0 0 4 3 】

本発明の方法は、好ましくは、過剰量の水を使用せずに実施する。本発明による方法において、水の量は、好ましくは、アルキレンオキシドのモル当り 1 から 3.5 モルの範囲内、より好ましくは、1 から 2.5 の範囲内、最も好ましくは、1 から 1.5 の範囲内である。

【 0 0 4 4 】

本発明において、反応器を通過する液体の 1 時間ごとの最適な空間速度は、他の反応のパラメーターによって変化するであろうが、好ましくは、1 から 15 l / l · 時間、より好ましくは、1 から 10 l / l · 時間、最も好ましくは、1 から 5 l / l · 時間の範囲内である。

50

【0045】

本発明の一定の実施形態においては、反応器に二酸化炭素を加えることが有利であるだろう。上記の二酸化炭素は、反応器に直接加えてもよいし、供給されるアルキレンオキシド、供給される水および/またはリサイクルの流れに加えてもよい。二酸化炭素を加える場合、加える二酸化炭素の量は、他の反応のパラメーター、特に採用する触媒のタイプとの関連で最適の成績を得るために変化させてもよいが、加える量は反応物の全量を基準として、好ましくは、0.1重量%未満、より好ましくは、0.01重量%未満である。

【0046】

本発明の方法は、場合によっては加圧下で実施してもよい。反応を加圧下で実施する時、その圧力は、200から3000 KPaの範囲内が都合よく、200から2000 KPaの範囲内でさらに都合がよい。

【0047】

本発明は、さらに、本発明の方法によって使用するために適するリサイクル用の反応器を提供する。

【0048】

本発明は、以下の実施例からよりよく理解されよう。

【0049】

本発明による実施例は等温リサイクル反応器中で行なわれたものであり、一方、比較例は通常の断熱反応器中で行なわれたものである。

【0050】

リサイクル反応器

リサイクル反応器は、触媒を詰めた反応管を備えていた。その反応管は9.2 mmの内径と53 cmの長さを有していた。反応器は、サーモスタットで制御された高温の油系によって加熱された加熱ジャケットを取り付けた等温反応器であった。反応器には反応器産出物パイプから反応器入口パイプに流れるリサイクルループを取り付け、そのリサイクルループは温度制御したテープヒーターで加熱した。リサイクル流は、ギアポンプで維持し、リサイクルの流量は、Rosemount Coriolisメーターで測定した。操作においては、アルキレンオキシドと水を含む供給混合物を、反応器入口から反応器中に供給し、その中でそれは反応管を通過して反応器産出混合物として反応器から出てくるが、前記反応器産出混合物の一部は、リサイクルループを通してアルキレンオキシドと水の供給混合物にリサイクルされる。

【0051】

従来型反応器

比較例は、触媒を充填した反応管を備えており、内側にステンレス鋼のパイプを取り付けた通常の断熱タイプの反応器中で行った。反応管は、20 mmの内径および24 cmの長さを有していた。反応管は、管とステンレス鋼のパイプの間にテフロン層を置いて断熱した。ステンレス鋼パイプは熱損失を補償するためのみに電気加熱した。操作においては、必要な入口温度を得るために水をアルキレンオキシドと混合する前に予備加熱した。

触媒の調製

第四級アンモニウム樹脂に基づくものであり、重炭酸塩陰イオンを有する固体触媒(A)を、塩化物の形態の第四級アンモニウムタイプのイオン交換樹脂(Amberjet 4200、元のロームアンドハース社製、交換能1.3 meq/ml)を洗浄することにより、以下のようにして調製した：

- i) 150 mlの湿体の触媒を、水を充填したガラス管中でスラリーにし、
- ii) 塩化物陰イオンを重炭酸ナトリウム溶液(水2500 g中10倍のモル過剰)で約5時間処理(液体の1時間毎の空間速度 = 4 l / l・時間)することにより交換し、
- iii) 交換した樹脂を1200 mlの水で2時間かけて洗浄した(LHSV = 4 l / l・時間)。

【0052】

得られた触媒中のAmberjet 4200からの塩化物陰イオンは、殆んど完全に望

ましい重炭酸塩陰イオンで置換されており、触媒の最終的な塩化物含量は32ppmであった。

【0053】

実施例1（本発明によるもの）

水/エチレンオキシドの供給（モル比25：1）を1000KPaの圧力で、15mlの湿体触媒（A）を含有する等温（70）リサイクル反応器にポンプで行きわたらせた。反応器産出混合物からの液体リサイクル流は、リサイクル率83.3%重量に維持し、反応器中の液体の1時間毎の空間速度（LHSV）は、13.61/l・時間であった。エチレンオキシドのグリコールへの全転化率は30%であった。

【0054】

リサイクル反応器は507時間運転し、その時間が経過後の触媒膨潤量は、使用前と後の触媒の容積を測定して2.5%であり、0.49%/100時間の膨潤の速度を示した。

【0055】

例2（比較例）

水/エチレンオキシドの供給（モル比36.5：1）を1000KPaの圧力で、60mlの湿体触媒（A）を含有する断熱反応器にポンプで行きわたらせた。反応器中の液体の1時間毎の空間速度（LHSV）は、3.91/l・時間であり、入口温度は68から69、出口温度は79から82であった。エチレンオキシドのグリコールへの全転化率は60～70%であった。

【0056】

反応器は500時間運転し、その時間が経過後の触媒膨潤量は、5.6%であり、1.12%/100時間の膨潤の速度を示した。

【0057】

実施例3（本発明によるもの）

水/エチレンオキシドの供給（モル比5～25：1）を1000KPaの圧力で、25mlの湿体触媒（A）を含有する等温リサイクル反応器にポンプで行きわたらせた。水エチレンオキシドの供給は、添加二酸化炭素の20ppmを含有していた。運転中、プロセスのパラメーターを変化させ、反応器産出混合物からの液体リサイクル流は、98.7%重量から99.3%重量のリサイクル率で維持し、反応器中の液体の1時間毎の空間速度（LHSV）は、2.0から3.21/l・時間とし、温度は75から105の範囲内とした。エチレンオキシドのグリコールへの全転化率は55～91%であった。

【0058】

リサイクル反応器は922時間運転し、その時間が経過後の触媒膨潤量は、使用前と後の触媒の容積を測定して8.4%であり、0.91%/100時間の膨潤の速度を示した。

【0059】

例4（比較例）

水/エチレンオキシドの供給（モル比20～32：1）を1000KPaの圧力で、60mlの湿体触媒（A）を含有する断熱反応器にポンプで行きわたらせた。運転中、プロセスのパラメーターを変化させ、反応器中の液体の1時間毎の空間速度（LHSV）は、2.4から2.61/l・時間とし、入口温度は67から74、出口温度は93から98とした。エチレンオキシドのエチレングリコールへの全転化率は94～99%であった。

【0060】

反応器は900時間運転し、その時間が経過後の触媒膨潤量は、19.8%であり、2.22%/100時間の膨潤の速度を示した。

【0061】

実施例1および3を比較例2および4とそれぞれ比較すると、類似した条件下で、本発明による方法を使用する時は通常の断熱法によるよりも触媒の膨潤の発生が著しく少ないことが分かる。

【0062】

10

20

30

40

50

実施例 5 (本発明によるもの)

本発明の有用性を立証するために、実施例 1 および 3 で採用したリサイクル反応器を使用して、広範な反応条件 (5 a ~ 5 u) のもとで、エチレンオキシド (EO) をエチレングリコールに転化させた。反応器は連続運転で作動させ、反応のエチレンオキシドに対する転化およびその転化のモノエチレングリコール (MEG) への選択性を各条件の組に対して記録した。

【0063】

反応器供給 (5 m ~ 5 u) には、必要な二酸化炭素添加量を与える計算量の二酸化炭素飽和水の流れを水の供給と予め混合することにより、二酸化炭素を加えた。反応のパラメーターを変化させた時は、転化と選択性が安定化した後にその値を記録した。

10

【0064】

実施例 5 において、反応器は連続して 1050 時間運転し、その時間が経過後の触媒膨潤量は、10% であり、0.95% / 100 時間の膨潤の速度を示した。

【0065】

その結果を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

表 1

実施例	H ₂ O/EO モル/モル	リサイクル (重量%)	温度 (°C)	LHSV (1/1・時間)	CO ₂ 添加量 (ppm)	EO 転化 (モル%)	MEG 選択性 (モル%)
5a	23.7	99.0	70	3.1	0	48.3	98.8
5b	23.7	99.0	80	3.1	0	61.4	98.2
5c	23.7	99.0	90	3.1	0	79.3	98.0
5d	23.7	99.0	100	3.1	0	89.6	97.6
5e	23.7	99.0	110	3.1	0	94.0	97.3
5f	9.8	99.4	70	2.0	0	62.1	97.3
5g	9.8	99.4	80	2.0	0	75.7	96.4
5h	9.8	99.4	90	2.0	0	86.8	95.6
5i	9.8	99.4	100	2.0	0	92.1	95.2
5j	9.8	99.4	110	2.0	0	95.8	94.4
5k	5.0	99.4	80	2.0	0	76.9	93.7
5l	5.0	99.4	100	2.0	0	91.1	91.3
5m	10.0	99.3	90	2.0	20	81.0	95.6
5n	10.0	99.2	90	2.0	20	80.5	95.6
5o	10.0	99.1	90	2.0	20	80.6	95.7
5p	10.0	99.1	90	2.0	40	72.3	94.7
5q	10.0	99.2	90	2.0	40	71.9	94.9
5r	10.0	99.2	90	2.0	40	72.9	94.7
5s	10.0	99.2	90	2.0	60	67.6	94.4
5t	10.0	99.2	90	2.0	60	66.3	94.1
5u	10.0	99.3	90	2.0	60	66.2	93.8

20

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
4 April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/26675 A1

- (51) International Patent Classification: **C07C 29/10**
- (21) International Application Number: PCT/EP01/11306
- (22) International Filing Date:
28 September 2001 (28.09.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
00203387.6 28 September 2000 (28.09.2000) EP
- (71) Applicant: **SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.** [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR The Hague (NL).
- (72) Inventors: **DERKS, Willem**; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL). **VAN KRUCHTEN, Eugene, Maria, Godfried, Andre**; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).
- (74) Agent: **SHELL INTERNATIONAL B.V.**; Intellectual Property Services, P.O. Box 384, NL-2501 CJ The Hague (NL).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/26675 A1

(54) Title: CATALYTIC PROCESS FOR PRODUCING AN ALKYLENE GLYCOL WITH REACTOR-OUTPUT RECYCLE

(57) Abstract: A process for the production of an alkylene glycol wherein: a feed mixture containing a respective alkylene oxide and water is introduced to at least one inlet of a reactor containing a fixed bed of a solid catalyst based on an anion exchange resin, and a reactor output mixture containing an alkylene glycol and unreacted feed mixture is removed from at least one outlet of the reactor, characterised in that at least a part of the reactor output mixture is recycled to at least one inlet of the same reactor.

CATALYTIC PROCESS FOR PRODUCING AN ALKYLENE GLYCOL WITH
REACTOR-OUTPUT RECYCLE

The present invention relates to a process for producing an alkylene glycol by reacting an alkylene oxide with water in the presence of a catalytic composition.

5 Background of the invention

Alkylene glycols, in particular monoalkylene glycols, are of established commercial interest. For example, monoalkylene glycols are being used in anti-freeze compositions, as solvents and as base materials in the production of polyalkylene terephthalates e.g. for fibres and bottles.

10 The production of alkylene glycols by liquid phase hydrolysis of alkylene oxide is known. The hydrolysis is performed without a catalyst by adding a large excess of water, e.g. 20 to 25 moles of water per mole of alkylene oxide, or it is performed with a smaller excess of water in a catalytic system. The reaction is considered to be a nucleophilic substitution reaction, whereby opening of the alkylene oxide ring occurs, water acting as the nucleophile. Because the primarily formed monoalkylene glycol may also act as a nucleophile, as a rule a mixture of monoalkylene glycol, dialkylene glycol and higher alkylene glycols is formed. In order to increase the selectivity to monoalkylene glycol, it is necessary to suppress the secondary reaction between the primary product and the alkylene oxide, which competes with the hydrolysis of the alkylene oxide.

25 One effective means for suppressing the secondary reaction is to increase the relative amount of water

WO 02/26675

- 2 -

PCT/EP01/11306

present in the reaction mixture. Although this measure improves the selectivity towards the production of the monoalkylene glycol, it creates a problem in that large amounts of water have to be removed for recovering the product.

5 Considerable efforts have been made to find an alternative for increasing the reaction selectivity without having to use a large excess of water. Usually these efforts have focused on the selection of more
10 active hydrolysis catalysts and various catalysts have been disclosed.

Both acid and alkaline hydrolysis catalysts have been investigated, whereby it would appear that the use of acid catalysts enhances the reaction rate without
15 significantly affecting the selectivity, whereas by using alkaline catalysts generally lower selectivities with respect to the monoalkylene glycol are obtained.

Certain anions, e.g. bicarbonate (hydrogen carbonate), bisulphite (hydrogen sulphite), formate and molybdate, are known to exhibit good catalytic activity
20 in terms of alkylene oxide conversion and selectivity towards monoalkylene glycol. However when the salts of these anions are used as the catalyst in a homogeneous system, work-up of the reaction product by distillation
25 will pose a problem because the salts are poorly soluble in the glycol and tend to make it semi-solid.

High conversions, good selectivity and a low water/alkylene oxide ratio can be obtained with the process, disclosed in EP-A 0 156 449 and EP-A 0 160 330
30 (both of Union Carbide). According to these documents the hydrolysis of alkylene oxides is carried out in the presence of a selectivity-enhancing metalate anion-containing material, preferably a solid having electropositive complexing sites having affinity for the
35 metalate anions. The said solid is preferably an anion

WO 02/26675

- 3 -

PCT/EP01/11306

exchange resin, in particular a styrene-divinyl benzene copolymer. The electropositive complexing sites are in particular quaternary ammonium, protonated tertiary amine or quaternary phosphonium. The metalate anions are
5 specified as molybdate, tungstate, metavanadate, hydrogen pyrovanadate and pyrovanadate anions. A complication of this process is that the alkylene glycol-containing product stream also comprises a substantial amount of metalate anions, displaced from the electropositive
10 complexing sites of the solid metalate anion containing material. In order to reduce the amount of metalate anions in the alkylene glycol product stream, this stream is contacted with a solid having electropositive complexing sites associated with anions which are
15 replaceable by the said metalate anions.

In US-A 5,064,804 and in EP-A 0 529 726 (both of Union Carbide) there are disclosed solid catalysts comprising a metalate complexed with a hydrotalcite-type clay. In both specifications it is mentioned that the
20 subject process can be carried out either as a batch or a continuous process with recycle of unconsumed reactants if required. Recycle of reactor output is not mentioned.

In RU-C 2 002 726 (Shvets et al.) there is disclosed a process for the production of alkylene glycols by
25 catalytic hydration of alkylene oxides, whereby alkylene glycol is added to the starting mixture. No recycle of reactor output is mentioned.

In WO 95/20559 (Shell) there is disclosed a process for the preparation of alkylene glycols wherein an
30 alkylene oxide is reacted with water in the presence of a catalyst composition comprising a solid material having one or more electropositive sites, in particular a strongly basic anion exchange resin of the quaternary ammonium type, which electropositive sites are
35 coordinated with one or more anions other than metalate

WO 02/26675

- 4 -

PCT/EP01/11306

or halogen anions, e.g. bicarbonate, bisulphite and
carboxylate - with the proviso that when the solid
material is an anionic exchange resin of the quaternary
ammonium type and the anion is bicarbonate the process is
5 performed in the substantial absence of carbon dioxide.

A drawback shared by the conventional anionic
exchange resins is their limited tolerance to heat and
their susceptibility to swelling.

For example, in WO 99/31033 (Dow) it is described how
10 processes comprising anion exchange resins, e.g. as
described in WO 95/20559, suffer from undesirable
swelling, particularly at temperatures greater than 95
°C. This document further describes a method of
minimising such swelling comprising adding to the
15 reaction mixture a combination of additives comprising
carbon dioxide and a base in an amount sufficient to
maintain a pH between 5.0 and 9.0.

Further, WO 99/31034 (Dow) proposes a method of
minimising the swelling of an anion exchange resin by
20 using an adiabatic reactor. In one embodiment two or more
adiabatic reactors are operated in series, each reactor
containing a separate batch of catalyst.

Catalyst swelling is problematic as it can result in
flow of reactants through the reactor being slowed or
25 blocked. Therefore, it would be advantageous if there was
a means by which swelling of a catalyst based on an anion
exchange resin employed in the conversion of alkylene
oxides to alkylene glycols could be minimised and/or the
life-time of that catalyst prolonged.

30 Summary of the invention

Surprisingly, it has now been found that by recycling
reactor output from a reactor containing a catalyst based
on an anion exchange resin back through the same reactor,
swelling of the catalyst may be reduced.

35

WO 02/26675

- 5 -

PCT/EP01/11306

Statement of the invention

The present invention provides a process for the production of an alkylene glycol wherein:-

- 5 - a feed mixture containing a respective alkylene oxide and water is introduced to at least one inlet of a reactor containing a fixed bed of a solid catalyst based on an anion exchange resin, and
- 10 - a reactor output mixture containing an alkylene glycol and unreacted feed mixture is removed from at least one outlet of the reactor,
- 15 characterised in that at least a part of the reactor output mixture is recycled to at least one inlet of the same reactor.

Detailed description of the invention

- 15 In the present invention, a part of the reactor output is recycled to at least one inlet of the same reactor. The part of the reactor output to be recycled may be conveniently separated from the part not to be recycled after the reactor output has left the reactor;
- 20 or alternatively the part of the reactor output to be recycled may be conveniently removed from the reactor via a different outlet of the reactor than that from which the part of the reactor output not to be recycled is removed.

- 25 Accordingly, in one preferred embodiment of the present invention, an outlet of the reactor for the part of the reactor output mixture which is to be recycled is positioned upstream of an outlet of the reactor for the part of the reactor output mixture which is not to be recycled.
- 30

- 35 In a further preferred embodiment, an outlet of the reactor for the part of the reactor output mixture which is to be recycled is positioned downstream of an outlet of the reactor for the part of the reactor output mixture which is not to be recycled.

In a most preferred embodiment, the part of the reactor output to be recycled is separated from the part not to be recycled after the reactor output has left the reactor.

5 In the present invention the part of the reactor output to be recycled may be recycled to a reactor inlet leading directly to the reactor, or it may be first mixed with a water and/or alkylene oxide feed stream on route to the reactor. Conveniently, the part of the reactor
10 output mixture to be recycled is first mixed with a feed mixture comprising an alkylene oxide and water, and the combined mixture of recycled reactor output, alkylene oxide and water then introduced to at least one inlet of the reactor.

15 The amount of reactor output mixture to be recycled may be varied to obtain optimum performance with regard to other reaction parameters employed, however it is preferred that the part of the reactor output which is recycled is in the range of from 50 to 99.5 wt% of the
20 total reactor output, more preferably in the range of from 75 to 99.5 wt%, and most preferably in the range of from 80 to 99.5 wt%.

The temperature of the present process is preferably in the range of from 60 °C to 200 °C, more preferably in
25 the range of from 70 °C to 110 °C, and most preferably in the range of from 80 °C to 110 °C.

In the present invention, it has been shown that recycling a part of a reactor output mixture back through the same reactor reduces catalyst swelling. The exact
30 reasons for this surprising effect are as yet unknown. However, one possible explanation is that a constituent of the reactor output is reducing swelling; i.e. a positive back-mixing effect is occurring wherein the reactor output comprises one or more constituents not
35 present in the reactants which reduce swelling.

WO 02/26675

- 7 -

PCT/EP01/11306

Alternatively, the reduction in swelling may be due to increased superficial velocity of reactants through the catalyst bed; the decreased temperature gradient between the reactor inlet and the reactor outlet, or a combination of these and/or other factors.

In the process of the present invention the rate of catalyst swelling is preferably kept to less than 1%/100 hrs.

A further advantageous feature of the present invention is that by recycling a part of the reactor output mixture back into the reactor, any temperature difference that may arise between the top and the bottom of the reactor is minimised. Accordingly, less external temperature control is required to maintain the reaction temperature than with a conventional reactor. This is particularly advantageous when isothermal conditions are preferred.

The process of the present invention may be implemented in an isothermal or an adiabatic reactor. However, the present invention has been found to give particularly good results in terms of minimising catalyst swelling when the reactor is an isothermal reactor and in a particularly preferred embodiment of the present invention the reactor is an isothermal reactor.

Isothermal reactors are generally shell and tube reactors, mostly of the multitubular type wherein the tubes contain the catalyst and the temperature is controlled by passing a fluid or gas outside the tubes. Prior to the present invention isothermal reactors were thought to be inappropriate for use with anion exchange resin catalysts as in order to control effectively the temperature during reaction, the reactor tubes of isothermal reactors needed to be long and narrow. Accordingly, catalyst expansion resulted in the flow of reactants through the catalyst bed being prevented.

WO 02/26675

- 8 -

PCT/EP01/11306

That the present invention reduces swelling in an isothermal reactor is especially surprising as it had been previously taught (WO 99/31034:Dow) that adiabatic reactors were required to minimise catalyst swelling.

5 The process of the present invention may be operated using a single reactor, or using two or more reactors in series wherein the part of the reactor output mixture not to be recycled is passed through at least one further reactor. In this instance the at least one further
10 reactor may be a conventional reactor or it may conveniently be a recycle reactor operated according to the process of the present invention.

The catalyst to be used in the present invention is based on an anion exchange resin. Any of a large number
15 of anion exchange resins can be used in the solid catalyst of the present invention. Examples of anion exchange resins on which the catalyst may conveniently be based include basic quaternary ammonium resins, quaternary phosphonium resins, protonated tertiary amine
20 resins, vinylpyridine resins, and polysiloxanes.

Preferably, the catalyst is based on a strongly basic quaternary ammonium resin or a quaternary phosphonium resin. The catalyst is most preferably based on an anion exchange resin comprising a trimethylbenzyl ammonium
25 group.

Examples of commercially available anion exchange resins on which the catalyst of the present may be based include Lewatit M 500 WS (Lewatit is a trade mark), Duolite A 368 (Duolite is a trademark) and Amberjet 4200,
30 (all based on polystyrene resins, cross-linked with divinyl benzene) and Reillex HPQ (based on a polyvinylpyridine resin, cross-linked with divinyl benzene)

The anion exchange resin in the fixed bed of solid
35 catalyst may comprise more than one anion. Preferably,

WO 02/26675

- 9 -

PCT/EP01/11306

the anion is selected from the group of bicarbonate, bisulfite, metalate and carboxylate anions.

When the anion is a carboxylate anion, it is preferred that the anion is a polycarboxylic acid anion having in its chain molecule one or more carboxyl groups and one or more carboxylate groups, the individual carboxyl and/or carboxylate groups being separated from each other in the chain molecule by a separating group consisting of at least one atom. Preferably the polycarboxylic acid anion is a citric acid derivative, more preferably a mono-anion of citric acid.

Most preferably the anion is a bicarbonate anion.

A solid catalyst which has given particularly good results when employed in the process of the present invention, is a catalyst based on a quaternary ammonium resin, preferably a resin comprising a trimethylbenzyl ammonium group, and wherein the anion is a bicarbonate anion.

The catalyst anion may be co-ordinated with the anion exchange resin by adding an aqueous solution of a suitable neutral or weakly acidic precursor compound to the anion exchange resin, which may or may not have been adapted in a foregoing preparatory step. For example, when the anion exchange resin is a quaternary ammonium resin and the anion is a bicarbonate, the catalyst may be prepared in a single step by adding to an anion exchange resin in the chloride form an aqueous solution of an alkali metal bicarbonate such as sodium bicarbonate, followed by washing with water, or alternatively the catalyst may be prepared in two steps by first converting the resin to the hydroxyl form with a hydroxide such as aqueous sodium hydroxide, and subsequently adding carbon dioxide gas, followed by washing with water.

A stabilising additive may optionally be added to the catalyst bed. Preferably, the stabilising additive is an

WO 02/26675

- 10 -

PCT/EP01/11306

acidic ion exchange resin, for example a weakly acidic ion exchange resin of the methacrylate type.

The alkylene oxides used as starting materials in the process of the present invention, have their conventional definition, i.e. they are compounds having a vicinal
5 oxide (epoxy) group in their molecules.
Preferred alkylene oxides are alkylene oxides of the general formula



wherein each of R¹ to R⁴ independently represents a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms. Any alkyl group,
15 represented by R¹, R², R³ and/or R⁴, preferably has from 1 to 3 carbon atoms. Optional substituents on the alkyl groups are inactive moieties such as hydroxy groups.
Preferably, R¹, R², and R³ represent hydrogen atoms and R⁴ represents a non-substituted C₁-C₃-alkyl group and,
20 more preferably, R¹, R², R³ and R⁴ all represent hydrogen atoms.

Examples of alkylene oxides which may conveniently be employed include ethylene oxide, propylene oxide, 1,2-epoxybutane, 2,3-epoxybutane and glycidol. The alkylene
25 oxide is preferably ethylene oxide or propylene oxide; ethylene glycol and propylene glycol being alkylene glycols of particular commercial importance. Most preferably the alkylene oxide of the present invention is ethylene oxide and the alkylene glycol is ethylene
30 glycol.

The process of the present invention is preferably performed without using excessive amounts of water. In the process according to the present invention, the amount of water is preferably in the range of from 1 to

WO 02/26675

- 11 -

PCT/EP01/11306

35 moles per mole of alkylene oxide, more preferably in the range of from 1 to 25 and most preferably of from 1 to 15.

5 In the present invention optimal liquid hourly space velocity through the reactor will vary depending on other reaction parameters, however it is preferably in the range of from 1 to 15 l/l.h, more preferably 1 to 10 l.l/h and most preferably 1 to 5 l/l.h.

10 In certain embodiments of the present invention it may be beneficial to add carbon dioxide to the reactor. Such carbon dioxide may either be added directly to the reactor or it may be added to the alkylene oxide feed, the water feed, and/or a recycle stream. If carbon dioxide is to be added, the amount of carbon dioxide added may be varied to obtain optimum performance in relation to other reaction parameters, in particular the type of catalyst employed, however the amount added will preferably be less than 0.1 % wt, more preferably less than 0.01 % wt, based on a total amount of reactants.

20 The process of the invention may optionally be performed under pressure. When the reaction is performed under pressure, the pressure is conveniently in the range of from 200 to 3000, more conveniently 200 to 2000 KPa.

25 The present invention further provides a recycle reactor suitable for use in accordance with the process of the present invention.

The present invention will be further understood from the following illustrative examples.

30 Examples according to the invention were performed in an isothermal recycle reactor, whilst comparative examples were performed in a conventional adiabatic reactor.

Recycle Reactor

35 The recycle reactor comprised a reactor tube filled with catalyst. The reactor tube had an internal diameter

WO 02/26675

- 12 -

PCT/EP01/11306

of 9.2 mm and a length of 53 cm. The reactor was isothermal, being fitted with a heating jacket heated by a thermostatically controlled hot oil system. The reactor was fitted with a recycle loop running from a reactor output pipe to a reactor inlet pipe; the recycle loop being heated with temperature controlled electrical tape. A recycle stream was maintained with a gear-pump and the recycle flow measured with a Rosemount Coriolis meter. In operation, a feed mixture containing alkylene oxide and water is fed into the reactor through a reactor inlet wherein it passes through the reactor tube and exits from the reactor as a reactor output mixture; a part of said reactor output mixture being recycled through the recycle loop to the feed mixture of alkylene oxide and water.

15 Conventional Reactor

Comparative examples were performed in a conventional adiabatic type reactor which comprised a reactor tube filled with catalyst and fitted inside a stainless steel pipe. The reactor tube had an internal diameter of 20 mm and a length of 24 cm. The reactor tube was insulated with a Teflon layer placed between the tube and the stainless steel pipe. The stainless steel pipe was electrically heated to compensate for heat loss only. In operation water was preheated prior to mixing with alkylene oxide to achieve the required inlet temperature.

25 Preparation of Catalyst

A solid catalyst (A) based on a quaternary ammonium resin and having a bicarbonate anion was prepared by washing an ion exchange resin of the quaternary ammonium type in the chloride form (Amberjet 4200, ex-Rhom & Hass, exchange capacity 1.3 meq/ml) as follows:-

30 i) 150 ml of wet catalyst was slurried in a water filled glass tube,

WO 02/26675

- 13 -

PCT/EP01/11306

ii) the chloride anion was exchanged by treatment with a sodium-bicarbonate solution (10 times molar excess in 2500 g of water) for approximately 5 hours (Liquid Hourly Space Velocity =4 l/l.h)

5 iii) the exchanged resin was washed with 1200 ml of water for 2 h (LHSV=4 l/l.h)

10 In the resulting catalyst the chloride anions from the Amberjet 4200 had been almost completely exchanged with the desired bicarbonate anions, the final chloride content of the catalyst being 32 ppm.

Example 1 (according to the invention)

15 A water / ethylene oxide feed (mol ratio 25:1) was pumped at 1000 Kpa pressure over an isothermal (70 °C) recycle reactor containing 15 ml of wet catalyst (A). A liquid recycle stream from the reactor output mixture was maintained at a recycle rate of 83.3 % wt; the liquid hourly space velocity (LHSV) through the reactor being 13.6 l/l.h. The overall conversion of ethylene oxide to glycols was 30 %.

20 The recycle reactor was operated for 507 hrs after which time the amount of catalyst swelling, as determined by measuring the volume of catalyst before and after use, was 2.5 %; giving a rate of swelling of 0.49% /100 hrs.

Example 2 (comparative)

25 A water / ethylene oxide feed (mol ratio 36.5:1) was pumped at 1000 Kpa pressure over an adiabatic reactor containing 60 ml of wet catalyst (A). The liquid hourly space velocity (LHSV) through the reactor was 3.9 l/l.h and the inlet temperature was from 68-69 °C and the outlet temperature from 79-82 °C. The overall conversion of ethylene oxide to glycols was 60-70 %.

30 The reactor was operated for 500 hrs after which time the amount of catalyst swelling was 5.6 %; giving a rate of swelling of 1.12% /100 hrs.

Example 3 (according to the invention)

A water / ethylene oxide feed (mol ratio 5-25:1) was pumped at 1000 Kpa pressure over an isothermal recycle reactor containing 25 ml of wet catalyst (A). The water ethylene oxide feed contained 20 ppm of added carbon dioxide. Process parameters were varied during the run: the liquid recycle stream from the reactor output mixture being maintained with a recycle rate of from 98.7% to 99.3% wt; the liquid hourly space velocity (LHSV) through the reactor being from 2.0 to 3.2 l/l.h, and the temperature being in the range of from 75 to 105 °C. The overall conversion of ethylene oxide to glycols was from 55-91%.

The recycle reactor was operated for 922 hrs after which time the amount of catalyst swelling, as determined by measuring the volume of catalyst before and after use, was 8.4%; giving a rate of swelling of 0.91% /100 hrs.

Example 4 (comparative)

A water / ethylene oxide feed (mol ratio 20-32:1) was pumped at 1000 Kpa pressure over an adiabatic reactor containing 60 ml of wet catalyst (A). Process parameters were varied during the run: the liquid hourly space velocity (LHSV) through the reactor being from 2.4 to 2.6 l/l.h, the inlet temperature being from 67-74 °C and the outlet temperature from 93-98 °C. The overall conversion of ethylene oxide to ethylene glycols was from 94-99%.

The reactor was operated for 900 hrs after which time the amount of catalyst swelling was 19.8 %; giving a rate of swelling of 2.22% /100 hrs.

By comparison of working Examples 1 and 3 with comparative Examples 2 and 4 respectively, it can be seen that under analogous conditions significantly less catalyst swelling occurs when using a process according to the present invention than with conventional adiabatic processes.

Example 5 (according to the invention)

To demonstrate the utility of the present invention the recycle reactor employed in Examples 1 and 3 was used to convert ethylene oxide (EO) to ethylene glycol under a wide range of reaction conditions (5a-5u). The reactor was run in continuous operation, and the conversion to ethylene oxide of the reaction and the selectivity of the conversion to mono ethylene glycol (MEG) recorded for each set of conditions.

Carbon dioxide was added to the reactor feed (5m-5u) by premixing a calculated amount of carbon dioxide saturated water stream with the water feed to give the required amount of added carbon dioxide. When a reaction parameter was changed, the conversion and selectivity were allowed to stabilize and the values then recorded.

In Experiment 5, the reactor was operated continuously for 1050 hrs after which time the amount of swelling was 10 %; giving a rate of swelling of 0.95% /100 hrs.

The results are shown in Table 1.

Table 1

Ex	H ₂ O/EO mol/mol	Recycle (% wt)	Temp. (°C)	LHSV (l/l.h)	CO ₂ added (ppm)	EO conv. (mol%)	MEG sel. (mol%)
5a	23.7	99.0	70	3.1	0	48.3	98.8
5b	23.7	99.0	80	3.1	0	61.4	98.2
5c	23.7	99.0	90	3.1	0	79.3	98.0
5d	23.7	99.0	100	3.1	0	89.6	97.6
5e	23.7	99.0	110	3.1	0	94.0	97.3
5f	9.8	99.4	70	2.0	0	62.1	97.3
5g	9.8	99.4	80	2.0	0	75.7	96.4
5h	9.8	99.4	90	2.0	0	86.8	95.6
5i	9.8	99.4	100	2.0	0	92.1	95.2
5j	9.8	99.4	110	2.0	0	95.8	94.4
5k	5.0	99.4	80	2.0	0	76.9	93.7
5l	5.0	99.4	100	2.0	0	91.1	91.3
5m	10.0	99.3	90	2.0	20	81.0	95.6
5n	10.0	99.2	90	2.0	20	80.5	95.6
5o	10.0	99.1	90	2.0	20	80.6	95.7
5p	10.0	99.1	90	2.0	40	72.3	94.7
5q	10.0	99.2	90	2.0	40	71.9	94.9
5r	10.0	99.2	90	2.0	40	72.9	94.7
5s	10.0	99.2	90	2.0	60	67.6	94.4
5t	10.0	99.2	90	2.0	60	66.3	94.1
5u	10.0	99.3	90	2.0	60	66.2	93.8

C L A I M S

1. A process for the production of an alkylene glycol wherein:-
 - a feed mixture containing a respective alkylene oxide
 - 5 and water is introduced to at least one inlet of a reactor containing a fixed bed of a solid catalyst based on an anion exchange resin, and
 - a reactor output mixture containing an alkylene glycol and unreacted feed mixture is removed from at
 - 10 least one outlet of the reactor, characterised in that at least a part of the reactor output mixture is recycled to at least one inlet of the same reactor.
2. A process according to claim 1, characterised in that
- 15 the part of the reactor output recycled is in the range of from 50 to 99.5 wt% of the total reactor output.
3. A process according to claim 1 or 2, characterised in that an outlet of the reactor for the part of the reactor output mixture which is to be recycled is positioned
- 20 upstream of an outlet of the reactor for the part of the reactor output mixture which is not to be recycled.
4. A process according to claim 1 or 2, characterised in that an outlet of the reactor for the part of the reactor output mixture which is to be recycled is positioned
- 25 downstream of an outlet of the reactor for the part of the reactor output mixture which is not to be recycled.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the reactor is an isothermal reactor.
- 30 6. A process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the anion exchange resin is a

WO 02/26675

- 18 -

PCT/EP01/11306

strongly basic quaternary ammonium resin or quaternary phosphonium resin.

7. A process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the catalyst anion is selected from the group of bicarbonate, carboxylate, bisulphite and metalate anions.

8. A process according to claim 7, characterised in that the anion is a carboxylate anion which carboxylate anion is a polycarboxylic acid anion having in its chain molecule one or more carboxyl groups and one or more carboxylate groups, the individual carboxyl and/or carboxylate groups being separated from each other in the chain molecule by a separating group consisting of at least one atom.

9. A process according to any one of claims 1 to 8, characterised in that the anion exchange resin is a quaternary ammonium resin and the catalyst anion is a bicarbonate anion.

10. A process according to any one of claims 1 to 9, characterised in that the alkylene oxide is ethylene oxide and the alkylene glycol is ethylene glycol.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/11306
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C29/10		
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) IPC 7 C07C		
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 practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 35840 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) 22 June 2000 (2000-06-22) the whole document	1-10
A	EP 0 160 330 A (UNION CARBIDE) 6 November 1985 (1985-11-06) cited in the application claims	1-10
A	US 5 064 804 A (J.H. ROBSON, ET AL.) 12 November 1991 (1991-11-12) cited in the application column 12, line 20 - line 24; claims	1-10
A	US 4 571 440 A (B.T. KEEN, ET AL.) 18 February 1986 (1986-02-18) the whole document	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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) *C* document relating 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 *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 February 2002		Date of mailing of the international search report 26/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5016 Patenthuis 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 01/11306

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0035840	A	22-06-2000	AU 1659100 A
			03-07-2000
			BR 9916254 A
			02-10-2001
			CN 1333740 T
			30-01-2002
EP 0160330	A	06-11-1985	WO 0035840 A1
			22-06-2000
			EP 1140748 A1
			10-10-2001
			US 6124508 A
			26-09-2000
EP 0160330	A	06-11-1985	AT 58718 T
			15-12-1990
			AU 579624 B2
			01-12-1988
			AU 4153585 A
			01-11-1985
			BR 8506207 A
			15-04-1986
			CA 1314566 A1
			16-03-1993
			CN 85101578 A
			18-02-1987
			DD 238786 A5
			03-09-1986
			DE 3580692 D1
			10-01-1991
			EP 0160330 A1
			06-11-1985
US 5064804	A	12-11-1991	ES 541613 D0
			16-04-1986
			ES 8606232 A1
			01-10-1986
			JP 5047528 B
			19-07-1993
			JP 61501630 T
			07-08-1986
			KR 9107570 B1
			28-09-1991
			PL 252629 A1
			03-12-1985
			WO 8504393 A1
			10-10-1985
			US 4982021 A
			01-01-1991
US 5064804	A	12-11-1991	US 4967018 A
			30-10-1990
			CA 1321383 A1
			17-08-1993
			EP 0318099 A2
			31-05-1989
US 4571440	A	18-02-1986	JP 1165535 A
			29-06-1989
			JP 1816971 C
			18-01-1994
			JP 5029372 B
			30-04-1993
US 4571440	A	18-02-1986	CA 1248143 A1
			03-01-1989
			EP 0158396 A1
			16-10-1985
US 4571440	A	18-02-1986	JP 5036422 B
			31-05-1993
US 4571440	A	18-02-1986	JP 60222433 A
			07-11-1985

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(72)発明者 デルクス, 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 フアン・クルフテン, エウヘーネ・マリー・ホトフリート・アンドレ

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) 4G069 AA02 AA08 BA23A BA23B BA47A CB70 DA08

4H006 AA02 AC41 BA72 BD32 BD52 BE60 FE11 FG24

4H039 CA60 CE20