

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-521497

(P2009-521497A)

(43) 公表日 平成21年6月4日 (2009. 6. 4)

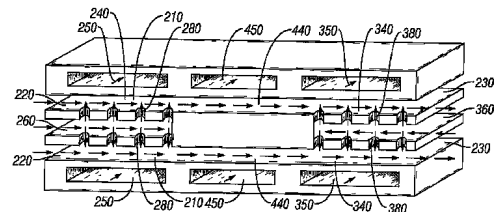
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 29/09 (2006.01)	C O 7 C 29/09	4 C O 4 8
C07C 68/04 (2006.01)	C O 7 C 68/04 A	4 H O O 6
C07C 67/26 (2006.01)	C O 7 C 67/26	4 H O 3 9
C07C 31/20 (2006.01)	C O 7 C 31/20 Z	
C07B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 O O	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-547746 (P2008-547746)	(71) 出願人	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ベー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ ーン・30
(86) (22) 出願日	平成18年12月20日 (2006.12.20)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(85) 翻訳文提出日	平成20年8月19日 (2008.8.19)	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/062400	(74) 代理人	100140523 弁理士 渡邊 千尋
(87) 国際公開番号	W02007/076393	(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢敦
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007.7.5)		
(31) 優先権主張番号	60/752, 974		
(32) 優先日	平成17年12月22日 (2005.12.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 オレフィンオキシドから誘導できる化学物質の調製方法、およびその方法に適した反応器

(57) 【要約】

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



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィンおよび酸素を含む供給原料を、マイクロチャンネル反応器の 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第一区分に収容されたエポキシ化触媒の存在下において反応させてオレフィンオキシドを形成する工程、

第一区分の下流に配置された 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第二区分においてオレフィンオキシドを二酸化炭素で転換して 1, 2-カーボネートを形成する工程、および

第二区分の下流に配置された 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第三区分において 1, 2-カーボネートを水またはアルコールで転換して 1, 2-ジオールを形成する工程、を含む、1, 2-ジオールの調製方法。

10

【請求項 2】

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

【請求項 3】

エポキシ化触媒が、担体材料に堆積した銀を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

触媒が、促進剤成分として、レニウム、タングステン、モリブデン、クロム、およびこれらの混合物から選択される 1 つ以上の元素、ならびに更にリチウム、カリウム、およびセシウムから選択される 1 つ以上のアルカリ金属を含む、請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 5】

担体材料が、担体の重量に対して少なくとも $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、および最大 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、ならびに 0.2 から $10 \mu\text{m}$ の範囲における直径を持つ細孔が、全細孔容積の 80 % 超を示す様な細孔径分布を有するアルミナである、請求項 3 または 4 に記載の方法。

【請求項 6】

供給原料が、合計供給原料に対して少なくとも 50 モル%の合計量においてオレフィンおよび酸素を含む、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

供給原料が、合計供給原料に対して 80 から 99.5 モル%の合計量においてオレフィンおよび酸素を含む、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

供給原料が、合計供給原料に対して最大 5 モル%の量において飽和炭化水素を含み、供給原料が、合計供給原料に対して最大 5 モル%の量において不活性ガスを含む、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

飽和炭化水素の量が、合計供給原料に対して最大 2 モル%であり、不活性ガスの量が、合計供給原料に対して最大 2 モル%である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

第一区分の下流および第二区分の上流に配置された第一中間区分においてオレフィンオキシドをクエンチする工程を更に含む、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 11】

クエンチする工程が、第一混合物の温度を 20 から 200 °C の範囲における温度まで下げる工程を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

熱交換流体との熱交換によりクエンチする工程を含む、請求項 10 または 11 に記載の方法。

【請求項 13】

異なる温度を有する複数の熱交換流体との熱交換により 1 つ以上の段階においてクエン

50

チする工程を含む、請求項 10 から 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

最大 10 の二酸化炭素対オレフィンオキシドのモル比を適用してオレフィンオキシドを二酸化炭素で転換する工程を含む、請求項 1 から 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

モル比が 1 から 8 の範囲にある、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

モル比が 1.1 から 6 の範囲にある、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

第二供給チャンネルで測定して、30 から 200℃の範囲における温度において、および 500 から 3500 kPa の範囲の圧力において、オレフィンオキシドを二酸化炭素で触媒的に転換する工程を含む、請求項 1 から 16 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 18】

温度が 50 から 150℃の範囲にある、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

オレフィンオキシドを二酸化炭素で転換する工程が、
スチレン／ジビニルベンゼンコポリマーマトリックス上に第 4 級ホスホニウムハライド基または第 4 級アンモニウムハライド基を含む樹脂；

金属塩が、元素の周期律表の第 3 周期の第 2 族、第 4 周期の第 2 族および第 4 族—第 12 族、第 5 周期の第 2 族、第 4 族—第 7 族、第 12 族および第 14 族、ならびに第 6 周期の第 2 族および第 4 族—第 6 族におけるものから選択される金属のカチオンを含む、固体担体において固定された金属塩を含み、担体が第 4 級アンモニウム、第 4 級ホスホニウム、第 4 級アルセノニウム、第 4 級スチボニウムまたは第 4 級スルホニウムカチオンを含み、カチオンが、一般式 $-(CH_2-O)_m-(CH_2)_n-$ のスペーサー基で担体の骨格から分離されていてもいなくてもよく、m および n は整数であり、m が 0 である場合、n は最大 10 であり、m が 1 である場合、n は 1 から 8 である触媒；

20

第 4 級ホスホニウムハライド、第 4 級アンモニウムハライド、および金属ハロゲン化物；

有機塩基が 8 を超える pK_a を有し、および 1 つ以上の少なくとも 1 つの自由電子対を伴う窒素および／またはリン原子を含む炭素を基にした化合物を含む、ハロゲン化水素で中和された有機塩基を含む触媒；および

30

混合物を基準にして 10 から 90 モル％の有機塩基ならびに混合物を基準にして 10 から 90 モル％の前記有機塩基とハロゲン化水素の塩を含み、有機塩基が 1 つ以上の少なくとも 1 つの自由電子対を伴う窒素および／またはリン原子を含む炭素を基にした化合物を含み、反応条件下で二酸化炭素を結合することができる十分高い pK_a を有する触媒、から選択される触媒の存在下においてオレフィンオキシドを転換する工程を含む、請求項 17 または 18 に記載の方法。

【請求項 20】

金属塩が、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、銅およびスズから選択される 1 つ以上の、ハロゲン化物、酢酸塩、ラウリン酸塩、硝酸塩および硫酸塩から選択される金属塩であり、または

40

金属塩を固定化するための固体担体が、シリカ—アルミナ、ゼオライト、ポリスチレン／ジビニルベンゼンコポリマー骨格を持つ樹脂、シリカを基にしたポリマー骨格、および第 4 級化ビニルピリジンモノマーを組み入れた樹脂であり、または

触媒がメチルトリブチルホスホニウムヨードであり、または

有機塩基が、そのままのまたはポリスチレン上の 2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチルペルヒドロ-1,3,2-ジアザホスホリン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、およびトリエタノールアミンから選択される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

50

塩基性無機化合物、
塩基性耐火酸化物
塩基性ゼオライト、および

1つ以上の正帯電部位を有する固体担体上に固定されたメタレートまたは炭酸水素塩から選択される触媒の存在下において水またはアルコールで1, 2-カーボネートを転換する工程を含み、メタレートが、少なくとも+3の正帯電官能性酸化状態を有する多価金属の金属酸化物アニオンである、請求項1から20のいずれかに記載の方法。

【請求項22】

塩基性無機化合物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属および元素の周期律表の第3族—第12族から選択される金属の水酸化物から選択され、または

10

塩基性耐火酸化物が塩基性アルミニウム酸化物から選択され、または
多価金属が、周期律表の第5および第6族から選択され、または

1つ以上の正帯電部位を有する固体担体が、無機担体から、および第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、第4級アルセノニウム、第4級スチボニウムもしくは第4級スルホニウムカチオン、または錯化大員環を含む樹脂から選択され、カチオンまたは錯化大員環が、メチレン部分間に1つ以上の酸素原子を場合により含むアルキレン基を含むスペーサー基で樹脂の骨格から分離されていてもよい、

請求項21に記載の方法。

【請求項23】

アルカリ金属が、リチウム、ナトリウムおよびカリウムから選択され、または

20

アルカリ土類金属が、カルシウムおよびマグネシウムから選択され、または

元素の周期律表の第3族—第12族からの金属が、ジルコニウムおよび亜鉛から選択され、または

多価金属が、タングステン、バナジウム、およびモリブデンから選択され、または

1つ以上の正帯電部位を有する固体担体が、シリカを含む無機担体、シリカアルミナ、ゼオライト、および第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、第4級アルセノニウム、第4級スチボニウムもしくは第4級スルホニウムカチオン、またはクラウンエーテルである錯化大員環を含む樹脂から選択され、樹脂がポリスチレン/ジビニルベンゼンコポリマー骨格、もしくはシリカを基にしたポリマー骨格を有し、または第4級化ビニルピリジンモノマーを組み入れる、請求項22に記載の方法。

30

【請求項24】

最大10の水およびアルコールの合計対オレフィンオキシドのモル比で、水またはアルコールにより1, 2-カーボネートを転換する工程を含む、請求項1から23のいずれかに記載の方法。

【請求項25】

モラー比が1から8の範囲にある、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

モラー比が1.1から6の範囲にある、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

第二供給チャンネルで測定して、50から250℃の範囲における温度、および200から3000kPaの範囲における圧力で、オレフィンオキシドを二酸化炭素で触媒的に転換する工程を含む、請求項1から26のいずれかに記載の方法。

40

【請求項28】

第二供給チャンネルで測定して、温度が80から200℃の範囲にあり、500から2000kPaの範囲の圧力にある、請求項27に記載の方法。

【請求項29】

アルコールが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノールおよび2-ブタノールから選択される、請求項1から28のいずれかに記載の方法。

【請求項30】

50

マイクロチャンネル反応器の1つ以上のプロセスマイクロチャンネルにおいて、1, 2-カーボネートを水またはアルコールで転換して1, 2-ジオールを形成する工程を含む、1, 2-ジオールの調製方法。

【請求項31】

上流端部、

下流端部、

エポキシ化触媒を収容し、オレフィンおよび酸素を含む供給原料を受け取り、およびエポキシ化触媒の存在下において供給原料の少なくとも一部の転換を引き起こしてオレフィンオキシドを形成するために適合される第一区分、

オレフィンオキシドを受け取り、二酸化炭素を受け取り、およびオレフィンオキシドの転換を引き起こして1, 2-カーボネートを形成するために適合される、第一区分の下流に配置された第二区分、および

1, 2-カーボネートを受け取り、水またはアルコールを受け取り、1, 2-カーボネートの転換を引き起こして1, 2-ジオールを形成するために適合される、第一区分の下流に配置された第三区分

を含む1つ以上のプロセスマイクロチャンネルを含むマイクロチャンネル反応器である、1, 2-ジオールの調製に適した反応器。

【請求項32】

前記プロセスマイクロチャンネルの第一区分と熱交換するために適合される1つ以上の第一熱交換チャンネル、

前記プロセスマイクロチャンネルの第二区分と熱交換するために適合される1つ以上の第二熱交換チャンネル、および

前記プロセスマイクロチャンネルの第三区分と熱交換するために適合される1つ以上の第三熱交換チャンネル

を更に含む、請求項31に記載の反応器。

【請求項33】

オレフィンオキシドの温度を制御するために適合される、第一区分から下流で、第二区分から上流の第一中間区分、および

1, 2-カーボネートの温度を制御するために適合される、第二区分から下流で、第三区分から上流の第二中間区分を更に含む、請求項31または32に記載の反応器。

【請求項34】

前記プロセスマイクロチャンネルの第一中間区分と熱交換するために適合される1つ以上の第四熱交換チャンネル、および

前記プロセスマイクロチャンネルの第二中間区分と熱交換するために適合される1つ以上の第五熱交換チャンネル

を更に含む、請求項33に記載の反応器。

【請求項35】

第二区分および第三区分が触媒を収容するために更に適合される、請求項31から34のいずれかに記載の反応器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィンオキシドから誘導できる化学物質の調製方法に関する。特に、その様な化学物質は1, 2-ジオールであってもよい。本発明は、また、その様な方法における使用に適した反応器に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンオキシドおよびその他のオレフィンオキシドは、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールエーテル、エチレンカーボネート、エタノールアミンおよび洗剤の様な化学物質を作るための供給原料として使用される重要な工業的化合物

10

20

30

40

50

質である。オレフィンオキシドを製造するための1つの方法は、オレフィンオキシドを生成する、オレフィンの酸素による触媒的部分酸化であるオレフィンのエポキシ化によるものである。その様にして製造されたオレフィンオキシドは、水、アルコール、二酸化炭素、またはアミンと反応して、1, 2-ジオール、1, 2-ジオールエーテル、1, 2-カーボネートまたはアルカノールアミンを製造してもよい。1, 2-ジオール、1, 2-ジオールエーテル、1, 2-カーボネートまたはアルカノールアミンのそのような製造は、一般に、オレフィンオキシドの製造とは別に行われ、いずれの場合においても2つの方法が通常は別々の反応器において実施される。

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

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

【0006】

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

【0007】

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、その様な改善されたエポキシ化方法および改善されたエポキシ化反応器を提供する。本発明の実施形態は、複数のマイクロチャンネル（以降「プロセスマイクロチャンネル」）を含む反応器を使用する。プロセスマイクロチャンネルは、エポキシ化および場合によりその他の方法が、マイクロチャンネルにおいて生起することができ、これらが

10

20

30

40

50

、熱交換流体を収容するために適合されるチャンネル（以降「熱交換チャンネル」）と熱交換関係にある様に適合されてもよい。プロセスマイクロチャンネルを含む反応器は、本明細書においては、「マイクロチャンネル反応器」という用語を使用して参照される。本明細書において使用される「第 1 1 族」という用語は、元素の周期律表の第 1 1 族を意味する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一実施形態においては、本発明は、

オレフィンおよび酸素を含む供給原料を、マイクロチャンネル反応器の 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第一区分において含まれるエポキシ化触媒の存在下において反応させてオレフィンオキシドを形成する工程、

第一区分の下流に配置された 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第二区分においてオレフィンオキシドを二酸化炭素で転換して 1, 2-カーボネートを形成する工程、および

第二区分の下流に配置された 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第三区分において 1, 2-カーボネートを水またはアルコールで転換して 1, 2-ジオールを形成する工程、

を含む、1, 2-ジオールの調製方法を提供する。

【0010】

その他の実施形態においては、本発明は、マイクロチャンネル反応器の 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルにおいて、1, 2-カーボネートを水またはアルコールで転換して 1, 2-ジオールを形成する工程を含む、1, 2-ジオールの調製方法を提供する。

【0011】

その他の実施形態においては、本発明は、

上流端部、

下流端部、

エポキシ化触媒を収容し、オレフィンおよび酸素を含む供給原料を受け取り、エポキシ化触媒の存在下において供給原料の少なくとも一部の転換を引き起こしてオレフィンオキシドを形成するために適合される第一区分、

オレフィンオキシドを受け取り、二酸化炭素を受け取り、オレフィンオキシドの転換を引き起こして 1, 2-カーボネートを形成するために適合される、第一区分の下流に配置された第二区分、および

1, 2-カーボネートを受け取り、水またはアルコールを受け取り、1, 2-カーボネートの転換を引き起こして 1, 2-ジオールを形成するために適合される、第一区分の下流に配置された第三区分、

を含む 1 つ以上のプロセスマイクロチャンネル、

を含むマイクロチャンネル反応器である、1, 2-ジオールの調製に適した反応器を提供する。

【0012】

後の実施形態の反応器は、プロセスマイクロチャンネルの第一区分で熱を交換するために適合される 1 つ以上の第一熱交換チャンネル、プロセスマイクロチャンネルの第二区分で熱を交換するために適合される 1 つ以上の第二熱交換チャンネル、およびプロセスマイクロチャンネルの第三区分で熱を交換するために適合される 1 つ以上の第三熱交換チャンネルを更に含んでもよい。

【0013】

更に、1 つ以上のプロセスマイクロチャンネルは、第一中間区分がオレフィンオキシドの温度を制御するために適合される、第一区分から下流で、第二区分から上流の第一中間区分、および第二中間区分が 1, 2-カーボネートの温度を制御するために適合される、第二区分から下流で、第三区分から上流の第二中間区分を更に含んでもよい。

【0014】

特に、反応器は、プロセスマイクロチャンネルの第一中間区分で熱を交換するために適合される1つ以上の第四熱交換チャンネル、およびプロセスマイクロチャンネルの第二中間区分で熱を交換するために適合される1つ以上の第五熱交換チャンネルを更に含んでもよい。

【0015】

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

【0016】

エポキシ化触媒は、成形された担体を製造するための工程の必要性を排除できる、成形された担体の使用を必ずしも含まない。

【0017】

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

【0018】

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

【0019】

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

【0020】

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

【0021】

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

10

20

30

40

50

【0022】

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

【0023】

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

10

【0024】

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

20

【0025】

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

【0026】

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

30

【0027】

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

【0028】

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

40

【0029】

プロセスヘッダー102、プロセスフーター108、熱交換ヘッダー110、熱交換フ

50

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

【0030】

10

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

【0031】

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

20

【0032】

プロセスマイクロチャンネル 210 は、触媒、特に、オレフィンオキシドを1, 2-カーボネートへ転換するのに適した触媒を収容するために適合されてもされなくてもよい第二区分 340 を含んでもよい。第二区分 340 は、本明細書に記載される触媒を含んでも含まなくてもよい。第二区分 340 は、第一区分 240 の下流に配置される。第二区分 340 は、第二熱交換チャンネル 350 と熱交換接触の状態にあって、プロセスマイクロチャンネル 210 の第二区分 340 および第二熱交換チャンネル 350 との間の熱交換を可能にしてもよい。反復ユニットは、1つ以上の第二オリフィス 380 を通って第二区分 340 中で終わる第二供給チャンネル 360 を含んでもよい。操作中、供給原料は、プロセスマイクロチャンネル 210 において上流から、ならびに第二供給チャンネル 360 および1つ以上の第二オリフィス 380 を通って第二区分 340 中へ入ってもよい。一般に、1つ以上の第二オリフィス 380 は、その他の第二オリフィス 380 に対して下流に配置されてもよい。第二区分 340 は、オレフィンオキシドの1, 2-カーボネートへの転換を適応させるために適合される。操作中に第二供給チャンネル 360 および1つ以上の第二オリフィス 380 を通って入る供給原料は二酸化炭素を含んでもよい。また、触媒は、第二供給チャンネル 360 および1つ以上の第二オリフィス 380 を通って供給されてもよい。必要に応じて、第二供給チャンネル（描かれていない）と1つ以上の第二オリフィス（描かれていない）の別々の組合せが、供給原料および触媒の分離供給を適応させるために存在してもよい。

30

40

【0033】

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

【0034】

50

プロセスマイクロチャンネル 210 は、第一区分 240 の下流で、第二区分 340 の上流に配置された中間区分 440 を含んでもよい。中間区分 440 は第三熱交換チャンネル 450 と熱交換接触の状態にあって、プロセスマイクロチャンネル 210 の中間区分 440 と第三熱交換チャンネル 450 との間の熱交換を可能にしてもよい。幾つかの実施形態においては、中間区分 440 は、第三熱交換チャンネル 450 において熱交換流体との熱交換により第一区分 240 において得られ、そこから受け取られるオレフィンオキシドをクエンチするために適合される。クエンチは、複数の、例えば、2 つまたは 3 つまたは 4 つの第三熱交換チャンネル 450 の存在により段階において達成されてもよい。そのような複数の第三熱交換チャンネル 450 は、異なる温度を有する熱交換流体を、特に、中間区分 440 の下流方向において熱交換が、低い温度を有する熱交換流体を含む第三熱交換チャンネル 450 で生起する様に含むために適合されてもよい。

10

【0035】

幾つかの実施形態においては、プロセスマイクロチャンネル 210 は、第二区分 340 の下流に第三区分（描かれていない）、および場合により、第二区分 340 の下流で、第三区分の上流に第二中間区分（描かれていない）を含んでもよい。第三区分は、触媒を収容するために適合されてもされなくてもよい。第三区分は、触媒、特に、オレフィンオキシドの 1, 2-カーボネートへの転換に適した触媒を収容してもしなくてもよい。第三区分は、第四熱交換チャンネル（描かれていない）と熱交換接触の状態にあって、プロセスマイクロチャンネル 210 の第三区分と第四熱交換チャンネルとの間の熱交換を可能にしてもよい。第二中間区分は第五熱交換チャンネル（描かれていない）と熱交換接触の状態にあって、プロセスマイクロチャンネル 210 の第二中間区分と第五熱交換チャンネルとの間の熱交換を可能にしてもよい。反復ユニットは、1 つ以上の第三オリフィス（描かれていない）を通して第三区分中で終わる第三供給チャンネル（描かれていない）を含んでもよい。一般に、1 つ以上の第三オリフィスは、その他の第三オリフィスに対して下流に配置されてもよい。操作中、供給原料は、プロセスマイクロチャンネル 210 における上流から、第三供給チャンネルおよび 1 つ以上の第三オリフィスを通して第三区分中へ入ってもよい。第三区分は、1, 2-カーボネートの 1, 2-ジオールへの転換を適応させるために適合される。第三供給チャンネルおよび 1 つ以上の第三オリフィスを通して操作に入る供給原料は、水、アルコール、またはアルコール／水混合物を含んでもよい。また、触媒は、第三供給チャンネルおよび 1 つ以上の第三オリフィスを通して供給されてもよい。必要に応じて、第三供給チャンネル（描かれていない）と 1 つ以上の第三オリフィス（描かれていない）の別々の組合せが、供給原料および触媒の分離供給を適応させるために存在してもよい。

20

30

【0036】

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

40

【0037】

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

【0038】

本発明のマイクロチャンネル反応器は、公知の方法、例えば、通常の機械加工、レーザ

50

一切断、成型、スタンピングおよびエッチングならびにこれらの組合せを使用して製造されてもよい。本発明のマイクロチャンネル反応器は、通過可能な取り外される形体を持つシートを形成することにより製造されてもよい。その様なシートのスタックは公知の方法、例えば、拡散接合、レーザー溶接、冷間溶接、拡散蝕付け、およびこれらの組合せを使用して、一体化装置を形成するために組立てられてもよい。本発明のマイクロチャンネル反応器は、反応体の投入量、生成物の吐出量、および熱交換流体の流れを制御するために、適当なヘッダー、フーター、バルブ、溝線、およびその他の形体を含む。これらは図面においては示されていないが、これらは当業者により簡単に準備することができる。また、プロセスマイクロチャンネルに入る前に、供給原料の温度制御のために、特に、供給原料または供給原料成分を加熱するために、またはプロセスマイクロチャンネルを出た後に生成物の温度制御のために、特に、生成物をクエンチするために更に熱交換装置（図面においては示されていない）が存在してもよい。その様な更なる熱交換装置はマイクロチャンネル反応器と一体化されていてもよいが、より一般には、別々の装置である。これらは図面においては示されていないが、これらは当業者により簡単に準備することができる。熱の集約は、例えば、供給原料成分を加熱するために、またはその他の加熱目的のために、エポキシ化方法の反応熱を使用して適用されてもよい。

【0039】

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

【0040】

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

【0041】

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

【0042】

本質的に非水性希釈剤は液体であってもよく、気体形態であってもよい。液体に対して

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

10

【0043】

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

【0044】

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

20

30

【0045】

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

【0046】

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

【0047】

触媒の分散体は、充填触媒床がプロセスマイクロチャンネルの1つ以上の指定区分において形成される様に、または、区分の壁の少なくとも一部が触媒で被覆される様に導入されてもよい。前者の場合においては、触媒の分散体を導入する前に、支持装置、例えば、篩または等級化粒状物質が、触媒を支持して、更に触媒が下流へ移動するのを防ぐために、プロセスマイクロチャンネルの1つ以上の指定区分の下流部分において設置されていてもよい。後者の場合においては、触媒は、プロセスマイクロチャンネルを組立てる前または後にプロセスマイクロチャンネルの壁の上に堆積されてもよく、または、触媒は、プロセスマイクロチャンネルの指定区分において設置されたインサート上に存在してもよい。

40

【0048】

プロセスマイクロチャンネルの第一区分において存在する第11族金属の合計量は本発

50

明にとっては重要ではなく、広範囲の内から選択されてもよい。一般に、第11族金属の合計量は、反応器容積当たり10から500 kg/m³、更に一般には、50から400 kg/m³、特に、100から300 kg/m³の範囲にあってもよく、ここで反応器容積とは、エポキシ化触媒により、充填床の存在によりおよび／または壁上のエポキシ化触媒の存在により占められるプロセスマイクロチャンネルの部分の断面積および合計長さにより定義される合計容積である。疑念を避けるため、その様に定義される反応器容積は、エポキシ化触媒を含まないプロセスマイクロチャンネルの部分を含まない。供給原料が、少なくとも50モル%の合計量においてオレフィンおよび酸素を含む本発明の実施形態においては、第11族金属の合計量は、先に定義された通り、反応器容積当たり5から250 kg/m³、更に一般には、20から200 kg/m³、特に、50から150 kg/m³の範囲にあってもよい。

10

【0049】

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

【0050】

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

20

【0051】

担体材料の表面積は、担体の重量に対して、好適には、少なくとも0.1 m²/g、好ましくは、少なくとも0.3 m²/g、更に好ましくは、少なくとも0.5 m²/g、特に、少なくとも0.6 m²/gであってもよく、表面積は、担体の重量に対して、好適には、最大10 m²/g、好ましくは、最大5 m²/g、特に、最大3 m²/gであってもよい。本明細書で使用される「表面積」は、Journal of the American Chemical Society 60 (1938年) 309頁-316頁において記載されているB. E. T (Brunauer, Emmett and Teller) 方法で決定される表面積に関係することが理解される。高表面積担体材料、特に、これらが、シリカに加えて、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属成分を場合により含むα-アルミナである場合は、改善された性能および操作の安定性を与える。

30

【0052】

担体材料の水分吸収は、一般に、0.2から0.8 g/gの範囲、好ましくは、0.3から0.7 g/gの範囲にある。高い水分吸収は、第11族金属、促進剤成分および1つ以上の元素を含む成分の更に有効な堆積の観点から好ましいものであってもよい。本明細書において使用される水分吸収は、ASTM C20により測定されるもので、水分吸収は、担体の重量に対して、担体の細孔中へ吸収することのできる水の重量として表示される。

40

【0053】

粒状担体材料は、0.2から10 μmの範囲における直径を持つ細孔が、全細孔容積の少なくとも70%に相当する様な細孔径分布を有してもよい。その様な比較的狭い細孔径分布は、触媒の活性、選択率および寿命の1つ以上に寄与することができる。寿命は、触媒活性の維持および／または選択率の維持に関わるものであってもよい。本明細書におい

50

て使用される細孔径分布および細孔容積は、Micromeritics Autopore 9200モデル（130°の接触角、0.473 N/mの表面張力を持つ水銀、および水銀圧縮に対する補正が適用された）を使用して、 3.0×10^8 Paの圧力までの水銀侵入により測定されるものである。

【0054】

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

10

【0055】

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

【0056】

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

【0057】

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

20

【0058】

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

【0059】

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

30

【0060】

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

40

【0061】

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

50

に好ましくは、最大10ミリモル／kg、特に、最大7.5ミリモル／kgの量において存在する。

【0062】

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

10

【0063】

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

20

【0064】

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

30

【0065】

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

【0066】

本明細書で使用される、エポキシ化触媒において存在するアルカリ土類金属の量は、100℃の脱イオン水において10重量%の硝酸でエポキシ化触媒から抽出することができる範囲の量とみなされる。抽出方法は、触媒の10gのサンプルを、それを10重量%の硝酸の100ml部分と一緒に30分間（1atm、即ち、101.3kPa）沸騰させて抽出する工程および公知の方法、例えば、原子吸光分光法を使用して、関連金属を、一緒にした抽出物において決定する工程を含む。参照は、参照として本明細書に組み込まれるUS-A-5801259に対して為される。

40

【0067】

担体材料上に、第11族金属、1つ以上の促進剤成分および更なる元素を含む1つ以上の成分を堆積する方法は当該技術分野においては公知であり、その様な方法は、本発明の実施において適用されてもよい。参照は、参照として本明細書に組み込まれるUS-A-

50

5380697、US-A-5739075、EP-A-266015、およびUS-B-6368998に対して為される。好適には、この方法は、粒状担体材料を、第11族金属-アミン錯体および還元剤を含む液体混合物で含浸する工程を含む。

【0068】

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

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

一実施形態においては、酸素に富む供給原料成分は、プロセスマイクロチャンネル内でオレフィンに富む供給原料成分と接触させられてもよい。酸素に富む供給原料成分は、一般に、相対的にオレフィンにおいて乏しい。酸素に富む供給原料成分は一般に、合計の酸素に富む供給原料成分に対して少なくとも5モル%、特に、少なくとも10モル%、更に具体的には、少なくとも15モル%の量において、および一般に、合計の酸素に富む供給原料成分に対して最大100モル%、または最大99.9モル%、または最大99.8モル%の量において酸素を含んでもよい。酸素に富む供給原料成分は、一般に、合計の酸素に富む供給原料成分に対して最大5モル%、特に、最大1モル%の量においてオレフィンを含んでもよい。その様な酸素に富む供給原料成分は、普通、爆発限界外であってもよい。オレフィンに富む供給原料成分は、一般に、相対的に酸素において乏しい。オレフィンに富む供給原料成分は、一般に、合計のオレフィンに富む供給原料成分に対して少なくとも20モル%、特に、少なくとも25モル%、更に具体的には、少なくとも30モル%の量において、および一般に、合計のオレフィンに富む供給原料成分に対して最大100モル%、または最大99.99モル%、または最大99.98モル%の量においてオレフィンを含んでもよい。オレフィンに富む供給原料成分は、一般に、合計のオレフィンに富む供給原料成分に対して最大15モル%、特に、最大10モル%、更に具体的には、最大5

モル%の量において酸素を含んでもよい。その様なオレフィンに富む供給原料成分は、普通、爆発限界外であってもよい。

【0072】

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

10

【0073】

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

【0074】

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

20

30

【0075】

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

【0076】

有機ハロゲン化物に加えて、有機または無機窒素化合物が反応改良剤として使用されてもよいが、これは一般に好ましさに欠ける。エポキシ化方法の操作条件下では、窒素含有反応改良剤は、ナイトレートまたはナイトライトの前駆体であると考えられる（例えば、参照として本明細書に組み込まれるEP-A-3642およびUS-A-4822900を参照されたい）。有機窒素化合物および無機窒素化合物が使用されてもよい。適当な有機窒素化合物は、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミン、ナイトレートおよびナイトライト、例えば、ニトロメタン、1-ニトロプロパンまたは2-ニトロプロパンである。適当な無機窒素化合物は、例えば、窒素酸化物、ヒドラジン、ヒドロキシルアミンまたはアンモニアである。適当な窒素酸化物は、一般式 NO_x （ここで、 x は、1から2の範囲にある）のもので、例えば、 NO 、 N_2O_3 および N_2O_4 が挙げられる。

40

【0077】

有機ハロゲン化物および有機または無機窒素化合物は、一般に、低い合計濃度、例えば

50

、合計供給原料に対して0.01モル%までにおいて使用される場合に反応改良剤として有効である。有機ハロゲン化合物は、合計供給原料に対して、最大 50×10^{-4} モル%、特に、最大 20×10^{-4} モル%、更に具体的には、最大 15×10^{-4} モル%、好ましくは、合計供給原料に対して、少なくとも 0.2×10^{-4} モル%、特に、少なくとも 0.5×10^{-4} モル%、更に具体的には、少なくとも 1×10^{-4} モル%の濃度で存在する。

【0078】

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

10

【0079】

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

【0080】

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

20

【0081】

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

【0082】

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

30

【0083】

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

【0084】

本発明のエポキシ化方法は空気を基にしたものであってもよく、または酸素を基にしたものであってもよい、「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」、3rd edition、Volume 9、1980年、445頁-447頁を参照されたい。空気を基にした方法においては、空気または酸素で富化された空気が酸化剤の源として使用され、一方、酸素を基にした方法においては、高純度（少なくとも95モル%）酸素が酸化剤の源として使用される。現在、殆どのエポキシ化プラントは酸素を基にしたものであり、これは、本発明の或種の実施形態の実施において好ましい。空気が酸化剤の源として方法へ供給されてもよいことは本発明のその他の実施形態の利点である。

40

【0085】

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

50

応温度よりも 0.5 から 10℃ 低い温度を有してもよい。

【0086】

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

10

【0087】

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

【0088】

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

20

【0089】

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

30

【0090】

一実施形態においては、エポキシ化方法は、オレフィンの転換または酸素の転換が少なくとも 90 モル% である様に供給原料を反応させるための条件を適用する工程を含む。オレフィンの転換は少なくとも 90 モル% であってもよく、酸素の転換は少なくとも 90 モル% であってもよい。特に、この実施形態においては、供給原料は、合計供給原料に対して、最大 50 モル% の量においてオレフィンおよび酸素を含んでもよく、供給原料は、バラストガスとしての飽和炭化水素、および不活性ガスを更に含んでもよい。一般に、方法条件は、オレフィンの転換または酸素の転換が少なくとも 95 モル%、特に、少なくとも 98 モル%、更に具体的には、少なくとも 99 モル% である様に適用される。本明細書で使用される転換は、モル% において表される、供給原料における反応体の量に対して転換された反応体の量である。好ましくは、オレフィンの転換は、少なくとも 95 モル%、特に、少なくとも 98 モル%、更に具体的には、少なくとも 99 モル% であり、酸素は少なくとも部分的に補充されてもよい。オレフィンに対して、供給原料における酸素の過剰の

40

50

存在は、オレフィンの高転換を達成することにおいて助けとなる。例えば、供給原料においてオレフィンを超える酸素のモル比は、少なくとも1.01、一般には、少なくとも1.05、特に、少なくとも1.1、更に具体的には、少なくとも1.2、および、例えば、最大5、特に、最大3、更に具体的には、最大2であってもよい。この実施形態においては、オレフィンのオレフィンオキシドへの転換において比較的高い選択率が達成される。本明細書において使用される選択率は、モル%において表される、転換されるオレフィンの量に対して形成されるオレフィンオキシドの量である。更に、オレフィンのそのような高転換は、この方法が、未転換反応体の再循環が適用されないことを意味する貫流方式において経済的に行われてもよいこと、および空気が、空気分離装置の必要性が排除されることを事実上意味する、エポキシ化方法へ供給されてもよいことを可能にする。

10

【0091】

本発明の実施においては、オレフィンオキシドを含む反応生成物は、一般に、熱交換流体との熱交換によりクエンチされてもよい。クエンチは、1つ以上の第三熱交換チャンネル450において存在する熱交換流体との熱交換により、プロセスマイクロチャンネル210の第一中間区分440において行われてもよい。一般に、オレフィンオキシドを含む反応生成物の温度は、高くても250℃、更に一般には、高くても225℃、好ましくは、20から200℃、更に好ましくは、50から190℃、特に、80から180℃の範囲における温度まで低下されてもよい。クエンチは、50から200℃、特に、70から160℃の範囲における温度における減少をもたらしてもよい。クエンチは、エポキシ化方法のオレフィンオキシドおよび供給原料における酸素の合計量を増加すること、および

20

【0092】

オレフィンオキシドを含むエポキシ化反応混合物の一部は、プロセスマイクロチャンネルおよびマイクロチャンネル反応器から部分的に取り出されてもよく、通常の様式において、通常の方法および通常の装置を使用して処理されてもよい。しかしながら、これは、本発明方法の好ましい実施形態を表すものではない。1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第二区分における二酸化炭素でのオレフィンオキシドの転換は、適当な触媒を使用して触媒される転換であってもよい。

30

【0093】

二酸化炭素でのオレフィンオキシドの転換のための適当な触媒は、例えば、スチレン/ジビニルベンゼンコポリマーマトリックス上に第4級ホスホニウムハライド基または第4級アンモニウムハライド基を含む樹脂であってもよく、ハライドは特に塩化物または臭化物であってもよい。この転換のためのそのような触媒は、参照として本明細書に組み込まれるT. Nishikubo, A. Kameyama, J. Yamashita and M. Tomoi, Journal of Polymer Science, Pt. A, Polymer Chemist, 31, 939頁-947頁(1993年)から知られる。更に適当な触媒は固体担体において固定された金属塩を含み、金属塩は、元素の周期律表の第3周期の第2族、第4周期の第2族および第4族-第12族、第5周期の第2族、第4族-第7族、第12族および第14族、ならびに第6周期の第2族および第4族-第6族におけるものから選択される金属のカチオンを含んでもよく、担体は、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、第4級アルセノニウム、第4級スチボニウムまたは第4級スルホニウムカチオンを含み、カチオンは、一般式 $-(CH_2-O)_m-(CH_2)_n-$ のスペーサー基で担体の骨格から分離されていてもよく、mおよびnは整数であり、例えば、mが0である場合、nは最大10、例えば、1、2、3または6であり、mが1である場合、nは1から8、例えば、2または4である。金属塩は、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、銅およびスズから選択される1つ以上の、ハロゲン化物、酢酸塩、ラウリン酸塩、硝酸塩および硫酸塩、例えば、臭化亜鉛、ヨウ

40

50

化亜鉛、酢酸亜鉛、または臭化コバルトから特に選択されてもよい。金属塩を固定化するための固体担体は、例えば、シリカ、シリカーアルミナ、またはゼオライトであってもよく、またはそれは、ポリスチレン／ジビニルベンゼンコポリマー骨格、またはポリシロキサンにおける様なシリカを基にしたポリマー骨格を持つ樹脂、または第4級化ビニルピリジンモノマーを導入する樹脂であってもよい。二酸化炭素でのオレフィンオキシドの転換のためのその他の適当な触媒は、例えば、第4級ホスホニウムハライド、第4級アンモニウムハライド、および或種の金属ハロゲン化物である。一例は、メチルトリブチルホスホニウムヨードである。更に好適には、触媒は、有機塩基が8を超える pK_a を有し、1つ以上の少なくとも1つの自由電子対を伴う窒素および／またはリン原子を含む炭素を基にした化合物を含む、ハロゲン化水素で中和された有機塩基を含む。ハロゲン化水素は臭化水素またはヨウ化水素であってもよい。8を超える pK_a を有するその様な有機塩基の例は、そのままのまたはポリスチレン上の2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、およびトリエタノールアミンである。この文脈においては、「中和された」という用語は、有機塩基およびハロゲン化水素が、反応生成物の水溶液が本質的に中性、即ち、6から8の pH を有する様に互いに関わる量において反応したことを意味する。

【0094】

二酸化炭素でのオレフィンオキシドの転換のためのその他の適当な触媒は、混合物を基準にして、有機塩基の10から90モル%および混合物を基準にして、有機塩基およびハロゲン化水素の塩の10から90モル%を含み、有機塩基は、1つ以上の少なくとも1つの自由電子対を伴う窒素および／またはリン原子を含む炭素を基にした化合物を含み、反応条件下で二酸化炭素を結合することのできる十分に高い pK_a を有する。ハロゲン化水素は、臭化水素またはヨウ化水素であってもよい。二酸化炭素を結合することの能力を有するその様な有機塩基の例は、そのままのまたはポリスチレン上の2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、およびトリエタノールアミンである。例示的触媒は、約6.6:4.71:1のモル比における1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、ヨウ化水素および三酸化モリブデンを基にしたものであってもよい。水および二酸化炭素の存在下においてこれらの触媒を使用する場合、形成された1, 2-カーボネートは、相当する1, 2-グリコールへ、その場で、少なくとも部分的に転換されてもよい。

【0095】

触媒は、反応の条件下で固体物質として存在する場合は、公知の方法で、1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第二区分において装填されてもよく、適用できる方法としては、例えば、充填床を形成するために第二区分の少なくとも一部を充填するか、または触媒で第二区分の壁の少なくとも一部を、例えば、ウォッシュコーティング(wash coating)で被覆することが挙げられる。エポキシ化触媒の装填に関連した方法の幾つかは、先に示した様に、類似の方法においてこれらの触媒へ適用可能であってもよい。反応の条件下で固体物質として存在する触媒の使用は好ましさに欠ける。触媒が、反応の条件下で液体としてそれ自体を表す実施形態においては、触媒は、第二供給チャンネルおよび1つ以上の第二オリフィスを通して、好適には、水、アルコール、二酸化炭素および／またはアミンを含む供給原料と一緒に、1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第二区分へ供給されてもよい。転換が熱的転換である場合は、温度は100から300℃、特に、150から250℃の範囲にあってもよい。転換が触媒的転換である場合は、温度は30から200℃、特に、50から150℃の範囲にあってもよい。二酸化炭素対オレフィンオキシドのモル比は、10を超え、例えば、最大20または最大30であってもよい。しかしながら、温度の適切な制御が、水、アルコール、二酸化炭素およびアミンの合計のモル比が比較的強く保たれる場合に達成できることが本発明の利点である。二酸化炭素対オレフィンオキシドのモル比は、最大10、特に、1から8、更に具体的には、1.1から6、例えば、1.2から4の範囲であってもよい。プロセスマイクロチャンネルの第

二区分へ供給される供給原料は、供給原料の合計重量に対して少なくとも60重量%、特に、少なくとも80重量%、更に具体的には、90重量%、例えば、少なくとも95重量%の、オレフィンオキシドおよび二酸化炭素の合計量を含んでもよい。圧力は、先に記載された第二供給チャンネルで測定して500から3500 kPaの範囲にあってもよい。反応条件は、オレフィンオキシドの転換が少なくとも50モル%、特に、少なくとも80モル%、更に具体的には、少なくとも90モル%、例えば、少なくとも95モル%である様に選択されてもよい。

【0096】

オレフィンオキシドを含むエポキシ化反応混合物の温度は、オレフィンオキシドが1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第二区分に入る前に制御されてもよく、そうすることにより、オレフィンオキシドは、1, 2-カーボネートへの転換のための所望の温度を取り入れてもよい。したがって、1つ以上のプロセスマイクロチャンネルは、中間区分がオレフィンオキシドの温度を制御するために適合される、第一区分から下流で、第二区分から上流の中間区分を更に含んでもよい。特に、反応器は、プロセスマイクロチャンネルの第一中間区分で熱を交換するために適合される1つ以上の第四熱交換マイクロチャンネルを更に含んでもよい。

【0097】

1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第三区分における、水またはアルコールでの1, 2-カーボネートの転換は熱的転換であってもよいが、好ましくは、触媒的方法である。温度は、50から250℃、特に、80から200℃、更に具体的には、100から180℃の範囲であってもよい。適当な触媒は、塩基性無機化合物、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属および元素の周期律表の第3族-第12族から選択される金属の水酸化物等；塩基性耐火酸化物、例えば、塩基性酸化アルミニウム等；および塩基性ゼオライトである。適当なアルカリ金属は、例えば、リチウム、ナトリウムおよびカリウムである。適当なアルカリ土類金属は、例えば、カルシウムおよびマグネシウムであってもよい。元素の周期律表の第3族-第12族からの適当な金属は、例えば、ジルコニウムおよび亜鉛である。その他の適当な触媒は、参照として本明細書に組み込まれるUS-A-4283580から知られるものである。更に適当な触媒は、1つ以上の正帯電部位を有する固体担体上に固定されたメタレート (metallate) または炭酸水素塩を含む。メタレートは、金属が、少なくとも+3の正帯電官能性酸化状態を有し、多価である（即ち、金属が1を超える原子価を有することができる）、金属酸化物アニオンである。多価金属は、好ましくは、周期律表の第5族および第6族、更に好ましくは、タングステン、バナジウム、特に、モリブデンから選択される。その様なメタレートアニオンの一般的な例としては、式 $[MoO_4]^{2-}$ 、 $[VO_3]^-$ 、 $[V_2O_7H]^{3-}$ 、 $[V_2O_7]^{4-}$ 、および $[WO_4]^{2-}$ で通常特徴付けられるアニオンが挙げられる。これらのメタレートアニオンの正確な式は、これらが使用される方法条件で変動してもよい。しかしながら、これらの式は、該当のメタレートアニオンの正しい特徴付けを表すものとして一般に受入れられる。炭酸水素塩は、水および二酸化炭素との反応によりヒドロキシルアニオンまたはカーボネートアニオンからその場で形成されてもされなくてもよい。1つ以上の正帯電部位を有する固体担体としては、無機担体、例えば、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト、および第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、第4級アルセノニウム、第4級スチボニウムもしくは第4級スルホニウムカチオン、または錯化大員環、例えば、クラウンエーテルを含む樹脂が挙げられる。カチオン、または錯化大員環は、メチレン部分間に1つ以上の酸素原子を場合により含むアルキレン基を好適に含むスパーサー基で樹脂の骨格から分離されていてもいなくてもよい。樹脂は、ポリスチレン/ジビニルベンゼンコポリマー骨格、またはシリカを基にしたポリマー骨格、例えば、ポリシロキサンにおけるポリマー骨格を有してもよく、または第4級化ビニルピリジンモノマーを導入する樹脂であってもよい。触媒は、市販のイオン交換樹脂、例えば、Amberjet 4200 (Amberjetは商標である) 上に、モリブデン酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムからイオン交換により吸収されたモリブデート $[MoO_4]^{2-}$ または炭酸水素塩アニオンを

10

20

30

40

50

含んでもよい。

【0098】

触媒は、反応の条件下で固体物質として存在する場合は、公知の方法で、1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第三区分において装填されてもよく、適用できる方法としては、例えば、充填床を形成するために第三区分の少なくとも一部を充填するか、または触媒で第三区分の壁の少なくとも一部を、例えば、ウォッシュコーティングで被覆することが挙げられる。エポキシ化触媒の装填に関連した方法の幾つかは、先に示した様に、類似の方法においてこれらの触媒へ適用可能であってもよい。触媒が、反応の条件下で液体としてそれ自体を表す実施形態においては、触媒は、第三供給チャンネルおよび1つ以上の第三オリフィスを通して、好適には、水および／またはアルコール供給原料と一緒に、1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第三区分へ供給されてもよい。水およびアルコールの合計対1，2-カーボネートのモル比は、10未満、特に、1から8、更に具体的には、1.1から6、例えば、1.2から4の範囲にあってもよい。プロセスマイクロチャンネルの第三区分へ供給される供給原料は、供給原料の合計重量に対して少なくとも60重量%、特に、少なくとも80重量%、更に具体的には、少なくとも90重量%、例えば、少なくとも95重量%の、1，2-カーボネート、水およびアルコールの合計量を含んでもよい。圧力は、先に記載された第三供給チャンネルで測定して100から5000 kPaの範囲、特に、200から3000 kPaの範囲、更に具体的には、500から2000 kPaの範囲にあってもよい。反応条件は、1，2-カーボネートの転換が、少なくとも50モル%、特に、少なくとも80モル%、更に具体的には、少なくとも90モル%、例えば、少なくとも95モル%である様に選択されてもよい。1，2-カーボネートの1，2-ジオールへの転換にとって適当なアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノールおよび2-ブタノールであってもよい。メタノールは好ましいアルコールである。アルコールの混合物および水と1つ以上のアルコールとの混合物が使用されてもよい。1つ以上のアルコールでの1，2-カーボネートの転換は、一般に、1，2-ジオールに加えて、1つ以上のアルコールと一致するカーボネートを生成する。例えば、メタノールでのエチレンカーボネートの転換は、エチレングリコールおよびジメチルカーボネートを一般に生成する。オレフィンオキシドを含むエポキシ化反応混合物の温度は、オレフィンオキシドが1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第二区分に入る前に制御されてもよく、そうすることにより、オレフィンオキシドは、1，2-カーボネートへの転換のための所望の温度を取り入れてもよい。1，2-カーボネートを含むカルボキシル化反応混合物の温度は、1，2-カーボネートが1つ以上のプロセスマイクロチャンネルの第三区分に入る前に制御されてもよく、そうすることにより、1，2-カーボネートは、1，2-ジオールへの転換のための所望の温度を取り入れてもよい。したがって、1つ以上のプロセスマイクロチャンネルは、第一中間区分がオレフィンオキシドの温度を制御するために適合される、第一区分から下流で、第二区分から上流の第一中間区分、および第二中間区分が1，2-カーボネートの温度を制御するために適合される、第二区分から下流で、第三区分から上流の第二中間区分を更に含んでもよい。特に、反応器は、プロセスマイクロチャンネルの第一中間区分で熱を交換するために適合される1つ以上の第四熱交換チャンネルおよびプロセスマイクロチャンネルの第二中間区分で熱を交換するために適合される1つ以上の第五熱交換チャンネルを更に含んでもよい。

【0099】

1，2-ジオール、例えば、エチレングリコールおよび1，2-プロピレングリコールは、広範囲の工業的用途、例えば、食品、飲料、タバコ、化粧品、熱可塑性ポリマー、硬化性樹脂系、洗剤、熱伝導系等の分野において使用されてもよい。

【0100】

別途特定しない限り、本明細書において言及される有機化合物、例えば、オレフィン、アルコール、1，2-ジオール、および有機ハロゲン化合物は、一般に、最大40個の炭素原子、更に一般には、最大20個の炭素原子、特に、最大10個の炭素原子、更に具体的

には、最大6個の炭素原子を有する。一般に、有機化合物は、少なくとも1つの炭素原子を有する。本明細書において定義される炭素原子の数（即ち、炭素数）の範囲は、範囲の限界に対して特定された数を含む。

【0101】

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

【実施例】

【0102】

この例示的实施例は、本発明の実施形態が如何にして実施できるのかを説明する。

【0103】

マイクロチャンネル反応器は、プロセスマイクロチャンネル、第一熱交換マイクロチャンネル、第二熱交換マイクロチャンネル、第三熱交換マイクロチャンネル、第四熱交換マイクロチャンネル、第五熱交換マイクロチャンネル、第一供給チャンネル、第二供給チャンネルおよび第三供給チャンネルを含む。プロセスマイクロチャンネルは、上流端部、第一区分、第一中間区分、第二区分、第二中間区分、および第三区分を含む。

【0104】

第一区分は、第一熱交換マイクロチャンネルにおいて流動する熱交換流体で熱を交換するために適合される。第一供給マイクロチャンネルは、第一オリフィスを通してプロセスマイクロチャンネルの第一区分において終わる。第一オリフィスは、第一区分の長さの3分の2まで、マイクロチャンネルの上流端部から第一区分の下流方向へほぼ等しい間隔で配置され、垂直方向において、オリフィスは、プロセスマイクロチャンネルの全幅をほぼ横切ってほぼ等しい間隔で配置される。第二オリフィスは、第二区分に対して同じ方法において配置され、プロセスマイクロチャンネルの第二区分と第二供給チャンネルを結合する。第三オリフィスは、第三区分に対して同じ方法において配置され、プロセスマイクロチャンネルの第三区分と第三供給チャンネルを結合する。第二熱交換マイクロチャンネルは、第二区分で熱を交換するために適合される第二熱交換マイクロチャンネルの1組を含み、そうすることにより、第二区分において、選択された温度が維持される。第三熱交換マイクロチャンネルは、第三区分で熱を交換するために適合される第三熱交換マイクロチャンネルの1組を含み、そうすることにより、第三区分において、選択された温度が維持される。第四熱交換マイクロチャンネルは、第一中間区分で熱を交換するために適合される第四熱交換マイクロチャンネルの2組を含み、そうすることにより、第一中間区分の下流部分において、第一中間区分の上流部分におけるよりも低温が達成される。第五熱交換マイクロチャンネルは、第二中間区分で熱を交換するために適合される第五熱交換マイクロチャンネルの1組を含み、そうすることにより、第二中間区分において、選択された温度が維持される。

【0105】

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

【0106】

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

【0107】

1つの選択肢として、マイクロチャンネル反応器を、事前のウォッシュコーティングなしで組立て、組立て後に、第一区分を、C R I Catalyst Company、H o u s t o n、T e x a s、U S Aから得られてもよい、市販のH S - P L U Sエポキシ化触媒を粉碎および篩分けして調製される粒状エポキシ化触媒で充填する。

【0108】

どちらかの選択において、第一区分を、第一熱交換マイクロチャンネルにおいて流動する熱交換流体との熱交換により220℃に加熱し、一方、エチレンを、プロセスマイクロチャンネルの上流端部に配置された開口を通して供給する。酸素および塩化エチルの混合物（容量で100万分の3部）を、供給チャンネルを通して供給する。酸素対エチレンのモル比は1：1である。プロセスマイクロチャンネルの第一区分を出て第一中間区分に入る混合物を、初めに150℃の温度まで、次いで、80℃の温度まで2段階において第一中間区分においてクエンチする。温度ならびにエチレンおよび酸素の供給速度を、エチレンの転換が97モル％である様に調整する。次いで、酸素および塩化エチレンの混合物における塩化エチレンの量を、エチレンオキシドに対する選択率を最適化するために調整する。

10

【0109】

第一中間区分を出て、第二区分に入る、エチレンオキシドを含むクエンチされた混合物を、第二区分において、メチルトリブチルホスホニウムヨードの1重量％水溶液の存在下において二酸化炭素と反応させて、エチレンオキシドをエチレンカーボネートへ転換する。水性メチルトリブチルホスホニウムヨード溶液および二酸化炭素は、第二オリフィスを通して第二区分に入る。二酸化炭素対エチレンオキシドのモル比は1.5：1である。第二区分における温度を、第二熱交換マイクロチャンネルにおいて流動する熱交換流体との熱交換により80℃に維持する。

20

【0110】

第二区分を出て、第二中間区分に入る、エチレンカーボネートを含む反応混合物を、第五熱交換マイクロチャンネルにおいて流動する熱交換流体との熱交換により90℃まで、第二中間区分において加熱する。次いで、エチレンカーボネートを含む反応混合物を、水酸化カリウムの1重量％水溶液の存在下において、第三区分において水と反応させて、エチレンカーボネートをエチレングリコールへ転換する。水性水酸化カリウム溶液は、第三オリフィスを通して第三区分に入る。水対エチレンカーボネートのモル比は2：1である。第二区分における温度を、第三熱交換マイクロチャンネルにおいて流動する熱交換流体との熱交換により90℃に維持する。

30

【0111】

エチレングリコールを含む反応生成物は分離され、精製されてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0112】

【図1】マイクロチャンネル反応器およびその主構成要素の概要を示す図である。

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

40

【图 2】

FIG. 1

FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 06/62400												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER USPC: 549/536 IPC (8): C07 D 301/10 (2007.01) 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) USPC: 549/536 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Electronic Databases Searched: USPTO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), Google, Thomson dialog. Search Terms Used: microchannel, ruthenium or tungsten or molybdenum or chromium, silver or catalyst, intermediate, epoxide, diol, downstream or upstream, heat exchange, ethylene oxide, catalyst.														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 6,407,279 B1 (Buchanan et al.) 18 June 2002 (18.06.2002) abstract; col 3, ln 31-51</td> <td>1-4 and 30-34</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2004/0049061 A1 (Lockmeyer et al.) 11 March 2004 (11.03.2004) para [0001]; [0015]; [0025]; [0027]-[0029];</td> <td>1-4 and 30-34</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6,488,838 B1 (Tonkovich et al.) 03 December 2002 (03.12.2002) col 2, ln 33-46; figure 7a, example 2</td> <td>1-4 and 30-34</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 6,407,279 B1 (Buchanan et al.) 18 June 2002 (18.06.2002) abstract; col 3, ln 31-51	1-4 and 30-34	Y	US 2004/0049061 A1 (Lockmeyer et al.) 11 March 2004 (11.03.2004) para [0001]; [0015]; [0025]; [0027]-[0029];	1-4 and 30-34	Y	US 6,488,838 B1 (Tonkovich et al.) 03 December 2002 (03.12.2002) col 2, ln 33-46; figure 7a, example 2	1-4 and 30-34
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	US 6,407,279 B1 (Buchanan et al.) 18 June 2002 (18.06.2002) abstract; col 3, ln 31-51	1-4 and 30-34												
Y	US 2004/0049061 A1 (Lockmeyer et al.) 11 March 2004 (11.03.2004) para [0001]; [0015]; [0025]; [0027]-[0029];	1-4 and 30-34												
Y	US 6,488,838 B1 (Tonkovich et al.) 03 December 2002 (03.12.2002) col 2, ln 33-46; figure 7a, example 2	1-4 and 30-34												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 06 July 2007 (06.07.2007)		Date of mailing of the international search report 11 SEP 2007												
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 06/62400

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

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

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 5-29 and 35
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 301/10	(2006.01)	C 0 7 D 301/10	
C 0 7 D 303/04	(2006.01)	C 0 7 D 303/04	
C 0 7 D 317/38	(2006.01)	C 0 7 D 317/38	

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

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ボルク, ユルーン・ウイレム

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

(72)発明者 ボス, アロウイシウス・ニコラス・レニー

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

(72)発明者 エバンス, ウエイン・エロール

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

(72)発明者 ロックメイヤー, ジョン・ロバート

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

(72)発明者 マカリスター, ポール・マイケル

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

(72)発明者 ラマケルス, ベルナルドス・フランシスカス・ヨセフ・マリー

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

(72)発明者 レケルス, ドミニクス・マリア

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

(72)発明者 スラバク, マティアス・ヨゼフ・ポウル

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

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB01 CC01 UU03 XX02 XX05

4H006 AA02 AA04 AC41 BA02 BA05 BA06 BA07 BA10 BA11 BA14

BA16 BA20 BA21 BA32 BA34 BA36 BA37 BA50 BA53 BA71

BA72 BC10 BC11 BC31 BD81 BD84 BE60

4H039 CA60 CA63 CA66 CC30 CH60