

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. November 2007 (01.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/122090 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**Nicht klassifiziert**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053363

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. April 2007 (05.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
06112890.6 21. April 2006 (21.04.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÄURER, Torsten** [DE/DE]; Beethoven-Ring 23, 67245 Lamsheim (DE). **GITTER, Markus** [DE/DE]; Louisenstrasse 5a, 01099 Dresden (DE). **ROSOWSKI, Frank** [DE/DE]; Seckenheimer Hauptstrasse 137, 68239 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE IN A MICROCHANNEL REACTOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLENOXID IN EINEM MIKROKANALREAKTOR

(57) Abstract: Method for production of ethylene oxide in a microchannel reactor, wherein an ethylene-containing material stream and an oxygen- or oxygen-source-containing material stream are fed to the microchannel reactor and the reaction to give ethylene oxide takes place in the catalyst-containing microchannel reactor. Alkyl halides are continuously fed to the microchannel reactor at a concentration of 0.3 to 50 ppm by volume with respect to the total volume stream of all material streams fed to the reactor.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor, wobei man einen Ethylen enthaltenden Stoffstrom und einen Sauerstoff oder eine Sauerstoffquelle enthaltenden Stoffstrom dem Mikrokanalreaktor zuleitet und in dem den Katalysator enthaltenden Mikrokanalreaktor die Umsetzung zu Ethylenoxid erfolgt, wobei man dem Mikrokanalreaktor Alkylhalogenide in einer Konzentration von 0,3 bis 50 Volumen ppm bezogen auf den Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Stoffströme kontinuierlich zuleitet.



WO 2007/122090 A2

## Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid (EO) in einem Mikrokanalreaktor, wobei man einen Ethylen enthaltenden Stoffstrom und einen Sauerstoff oder eine Sauerstoffquelle enthaltenden Stoffstrom dem Mikrokanalreaktor zuleitet und in dem den Katalysator enthaltenden Mikrokanalreaktor die Umsetzung zu Ethylenoxid erfolgt.

10

Die Herstellung von Ethylenoxid aus Ethylen wird prinzipiell der Reaktionsklasse der Epoxidationen zugeordnet, die als Unterklasse der Oxidationen zu verstehen ist. Im Weiteren wird eine Unterscheidung dieser Begriffe nicht vorgenommen, wobei unter dem Begriff Oxidation von Ethylen die Epoxidation von Ethylen zu verstehen ist.

15

Für die Herstellung von Ethylenoxid sind verschiedene Herstellverfahren bekannt und beschrieben. So findet die technische Ethylenoxidherstellung durch Gasphasenepoxidation von Ethylen mit molekularem Sauerstoff üblicherweise in außengekühlten Rohrbündelreaktoren mit Rohrdurchmessern von 20 bis 50 mm als auch Reaktoren mit loser Katalysatorschüttung und Kühlrohren, beispielsweise die Reaktoren gemäß  
20 DE-A 34 14 717, EP-A 82 609 und EP-A 339 748, statt. Dabei wird etwa 10 - 20 % des in den Reaktor eingespeisten Ethylens zu Ethylenoxid und dem unerwünschten Nebenprodukt Kohlendioxid umgesetzt. Üblicherweise werden die nicht umgesetzten Edukte in einem Kreisgas zurückgeführt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial  
25 Chemistry; 5th Ed.; Vol. A10; S. 117-135, 123-125; VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim 1987).

In der US 2006/0036106 wird die Herstellung von Ethylenoxid durch Umsetzung in einem Mikrokanalreaktor beschrieben. Generell kann diese Verfahrensweise vorteilhaft  
30 sein, so ist z.B. eine verbesserte Wärmeabfuhr sowie ein intensivierter Kontakt der Eduktmoleküle (Ethylen und Sauerstoffquelle) möglich.

Die bekannten Herstellverfahren von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor erweisen sich jedoch in der Praxis als verfahrenstechnisch aufwändig bei dem Ziel, eine hohe  
35 Effektivität zu erreichen. Für die Gewährleistung hoher Raum-Zeit-Ausbeuten sind relativ hohe Reaktionstemperaturen erforderlich, was sich jedoch nachteilig auf die Selektivität hinsichtlich des Ethylenoxids auswirken könnte. In der EP 266015, Seite 11, Tabelle 2 wird beispielsweise für den Temperaturbereich des Katalysators 180 – 325°C offenbart. Bei hohen Reaktionstemperaturen besteht in konventionellen Reaktoren zu-  
40 dem die Gefahr, dass die produzierte Reaktionswärme nicht in ausreichendem Maße abgeführt werden kann. Als Folge kann es zum Durchgehen des Reaktors kommen.

Es stellte sich somit die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor zu finden, welches die genannten Nachteile vermeidet und das eine verfahrenstechnisch einfache und effektive Herstellung von Ethylenoxid ermöglicht.

5

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor gefunden, wobei man einen Ethylen enthaltenden Stoffstrom und einen Sauerstoff oder eine Sauerstoffquelle enthaltenden Stoffstrom dem Mikrokanalreaktor zuleitet und in dem den Katalysator enthaltenden Mikrokanalreaktor die Umsetzung zu Ethylenoxid erfolgt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man dem Mikrokanalreaktor Alkylhalogenide in einer Konzentration von insgesamt 0,3 bis 50 Volumen ppm, bezogen auf den Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Stoffströme kontinuierlich zuleitet.

15 In einer alternativen Ausgestaltung wurde ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor gefunden, wobei man einen Ethylen enthaltenden Stoffstrom und einen Sauerstoff oder eine Sauerstoffquelle enthaltenden Stoffstrom dem Mikrokanalreaktor zuleitet und in dem den Katalysator enthaltenden Mikrokanalreaktor die Umsetzung zu Ethylenoxid erfolgt, welches dadurch gekennzeichnet ist,  
20 dass man dem Mikrokanalreaktor stickstoffhaltige Verbindungen in einer Konzentration von insgesamt 0,3 bis 50 Volumen ppm, bezogen auf den Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Stoffströme kontinuierlich zuleitet.

25 Unter dem Gesamtvolumenstrom, auf den sich hierbei die erfindungsgemäßen Konzentrationen von Alkylhalogeniden bzw. stickstoffhaltigen Verbindungen beziehen, ist hier der Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Stoffströme zu verstehen, insbesondere O<sub>2</sub>, Ethylen sowie ggf. enthaltene Inertgaskomponenten, z.B. N<sub>2</sub>, Methan, und ggf. weiterer vorhandener Verunreinigungen wie z.B. CO<sub>2</sub>, CO, Ar und H<sub>2</sub>O.

30

Der Anteil des gegebenenfalls vorhandenen CO<sub>2</sub> im dem Mikrokanalreaktor zugeführten Gesamtstoffstrom ist geeigneterweise gering zu halten. Es wurde gefunden, dass eine CO<sub>2</sub> Konzentration von weniger als 2 Vol.-%, insbesondere weniger als 1 Vol.-% im Mikrokanalreaktor besonders vorteilhaft ist für die Effektivität des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens von Ethylenoxid durch Oxidation von Ethylen.

35

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch sowohl Alkylhalogenide als auch stickstoffhaltige Verbindungen zugeführt werden, die Gesamtkonzentration dieser beiden zusätzlich zugefügten Stoffströme beträgt hierbei  
40 0,6 – 100 Volumen ppm bezogen auf den Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Stoffströme, wobei der Anteil an Alkylhalogeniden bevorzugt etwa zwi-

schen 0,1 und 1, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1 bezogen auf die beiden zugeführten Stoffströme liegt.

5 Durch die gezielte, kontinuierliche Zugabe von Alkylhalogeniden und/oder stickstoffhaltigen Verbindungen in dem erfindungsgemäßen Konzentrationsbereich wird die Selektivität des Katalysators nachhaltig verbessert. Durch die erfindungsgemäße Einspeisung von Alkylhalogeniden und/oder stickstoffhaltigen Verbindungen wird die Bildung von CO<sub>2</sub> durch Totaloxidation des Ethylens vermindert. Hierdurch wird vorteilhafterweise eine Steigerung der Selektivität von 0,1 – 10 % im Vergleich zu einem Verfahren zur  
10 Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid im Mikrokanalreaktor ohne Einspeisung von Alkylhalogeniden und/oder stickstoffhaltigen Verbindungen erzielt. Auch die Aktivität des Katalysators kann durch die Einspeisung beeinflusst bzw. eingestellt werden, da es zur Ausbildung einer für die Oxidation von Ethylen günstigen Katalysatorphase kommen kann.

15 Die erfindungsgemäße, gezielte kontinuierliche Zuführung dieser Stoffe in dem beanspruchten Konzentrationsbereich zur Verbesserung des Herstellverfahrens wurde von dem Fachmann bei einem Herstellprozess in einem Mikrokanalreaktor nicht in Erwägung gezogen.

20 In der US 2006/0036106 findet sich lediglich ein allgemeiner, knapper Hinweis, dass der Zulaufstrom ein Alkylhalogenid enthalten könne (Seite 4, Absatz 0066). Hinsichtlich der positiven Wirkungen, welche sich bei der Verwendung im erfindungsgemäßen Konzentrationsbereich im Zuge einer gezielten, kontinuierlichen Zuführung ergeben  
25 können, findet der Fachmann keinerlei Hinweise.

In der EP 266015, Seite 11, Tabelle 2 wird offenbart, 0,3 bis 20 Volumen ppm eines Alkylhalogenids als Reaktionsmoderator einzuspeisen. Als Beispiele sind in  
30 EP 266015, Seite 11, Zeile 3 1,2-Dichlorethan, Vinylchlorid oder chlorierte Polyphenylverbindungen genannt.

Der erfindungsgemäße Konzentrationsbereich erweist sich bei dem Herstellprozess für Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor als besonders vorteilhaft. Im Fall geringerer  
35 Konzentrationen kommt es zu einer vermehrten Bildung von CO<sub>2</sub> durch Totaloxidation des Ethylens, welche ggf. die Selektivität stark vermindert. Auch die Aktivität des Katalysators kann negativ beeinflusst werden, da es nicht oder nur verzögert zur Ausbildung der Aktivphase kommt. Im Fall höherer Konzentrationen kann es zu einer Anreicherung der Alkylhalogenide am Katalysator durch z.B. Überdosierung kommen, welche zu einer verminderten Katalysatoraktivität und oder Selektivität bis hin zu einer  
40 Katalysatorvergiftung führen.

Die sich für das erfindungsgemäße Verfahren besonders empfehlende Konzentration an Alkylhalogenid und/oder stickstoffhaltiger Verbindung hängt von den konkreten Bedingungen ab. So hängt der erfindungsgemäß zuzuführende Stoffstrom an Alkylhalogeniden bzw. stickstoffhaltigen Verbindungen von der Temperatur, Zusammensetzung  
5 des Feedgases, Art der verwendeten Katalysatoren und der molekularen Struktur des Alkylhalogenids bzw. der stickstoffhaltigen Verbindung ab.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich allgemein bekannte Mikrokanalreaktoren. Im Gegensatz zu konventionellen Reaktionsapparaten,  
10 z.B. Rohr(bündel)- oder Wirbelbett-Reaktoren, bieten Mikrokanalreaktoren aufgrund der sehr kleinen Abmessungen der Reaktionskanäle (Dimension in mindestens einer Raumrichtung < 3 mm, bevorzugt 1 mm) eine inhärente Sicherheit, d.h. eine Ausbreitung von Flammen bzw. Explosionen ist nicht möglich (Unterschreiten des minimalen Quenchdurchmessers). Für die Prozessführung bedeutet dies eine größere Freiheit  
15 hinsichtlich der Wahl des Verhältnisses Organik / Sauerstoff bzw. Luft, da Explosionsgrenzen innerhalb des Reaktors nicht berücksichtigt bzw. nicht eingehalten werden müssen. Eine Reaktorauslegung auf maximale Explosionsdrücke entfällt. Weiterhin führen kurze Diffusionswege innerhalb der Mikrostrukturen zu stark verbesserten Stoff- und Wärmeübergängen, die um ein Vielfaches über jenen von herkömmlichen Reaktionsapparaten liegen können. Entsprechend entfallen weitgehend Transportlimitierungen,  
20 die häufig in konventionellen Rohrbündelreaktoren auftreten. Darüber hinaus ermöglicht das hohe Wärmeabfuhrpotenzial von Mikrokanal-Reaktoren eine präzisere Temperaturkontrolle, so dass z.B. die Ausbildung von Hot-spots unterdrückt und eine Fahrweise mit einem optimal gewählten axialen Temperaturprofil ermöglicht werden kann. Das Durchgehen des Reaktors wird wirkungsvoll unterbunden.  
25

Umfangreiche Beschreibungen zur Gestaltung von Mikrokanalreaktoren, welche sich hinsichtlich ihres grundsätzlichen Aufbaus für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen, finden sich beispielsweise in der US 2006/0036106 A1 sowie  
30 in der WO 02/18042 A1, worauf hiermit Bezug genommen wird.

Unter Mikrokanalreaktoren bzw. Mikroreaktoren, werden allgemein Reaktoren verstanden, deren charakteristischen Abmessungen der Reaktionskanäle, d.h. die Abmessungen in zumindest einer Raumrichtung, z.B. Höhe oder Breite bzw. Durchmesser, im  
35 Bereich von einigen Mikrometern bis wenigen Millimetern, bevorzugt < 3 mm liegen.

Auch in großtechnischen Anwendungen bleiben die charakteristischen Abmessungen des Reaktionsraumes erhalten. Die Kapazitätserweiterung erfolgt durch Numbering-up, so dass kosten- und zeitintensives Scale-up entfällt. Die Größe einer Produktionsanlage ist somit flexibel und kann bedarfsgerecht und kostengünstig angepasst werden.  
40 Zur Einbringung von Katalysatoren in Mikrokanäle gibt es unterschiedliche Konzepte (Wandbeschichtungen mit Aktivmaterialien, Mikro-Festbetten, Metallfolien, usw.).

Aufgrund der genannten Mikroeffekte eignen sich Mikrokanalreaktoren prinzipiell für Reaktionen mit schneller Kinetik (Aufhebung von Diffusionslimitierungen), starker Wärmetönung (bessere Temperaturkontrolle) und explosionsgefährlichen Stoffen (Durchgehreaktionen bzw. Explosionen nicht möglich). Ggf. ist durch Einsatz von Mikrokanalreaktoren eine Prozessintensivierung (höhere Raum-Zeit-Ausbeuten, Produktausbeuten, Selektivitäten) möglich. Dadurch können sowohl Investitionskosten (kleinere, kompaktere Apparate) als auch variable Kosten (Rohstoffkosten) reduziert werden.

Durch die erfindungsgemäße Ausgestaltung des Herstellverfahrens von Ethylenoxid unter Verwendung von Mikrokanalreaktoren kann vorteilhafterweise eine Prozessintensivierung erzielt werden. Diese führt u.a. zu einer erhöhten Produktivität des Katalysators, d.h. im Mikrokanalreaktor wird im Vergleich zu konventionellen Rohrreaktoren bei einer definierten Temperatur mit dem gleichen Katalysator eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute erzielt.

Es wurde gefunden, dass sich bei der Herstellung von Ethylenoxid unter vergleichbaren Prozessbedingungen im Falle der Verwendung eines Mikrokanalreaktors eine im Vergleich zu konventionellen Rohrreaktoren auf bis zu 50 Volumen ppm erhöhte Alkylhalogenid-Konzentration besonders vorteilhaft auf die Selektivität und Aktivität des Katalysators auswirkt. Hier wird vorteilhafterweise eine Steigerung der Selektivität von 0,1 – 5 % im Vergleich zu einem Verfahren zur Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid im Mikrokanalreaktor ohne erhöhte Einspeisung von Alkylhalogeniden erzielt.

Als Alkylhalogenide werden dabei im Mikrokanalreaktor bevorzugt Vinylchlorid, Ethylchlorid, Ethylendichlorid oder Gemische davon als Reaktionsmoderatoren eingespeist. Besonders bevorzugt ist hierbei Ethylchlorid.

Gegebenenfalls ist auch eine Erhöhung der Alkylhalogenid-Konzentration im Betrieb zur Performanceoptimierung sinnvoll.

Eine zu den Alkylhalogeniden zusätzliche Einspeisung von 0,3 – 50 Volumen ppm stickstoffhaltiger Verbindungen wirkt sich darüber hinaus positiv auf die Katalysatorperformance im Mikrokanalreaktor aus. Bevorzugte Stickstoffverbindungen sind  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , organische Nitroverbindungen wie z.B. Nitromethan, Nitroethan, 1- oder 2-Nitropropan. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von  $\text{NO}$ . Die Einspeisung von stickstoffhaltigen Verbindungen erfolgt insbesondere in Kombination mit einer Nitrat- oder Nitrit-Promotierung, z.B. Alkalimetallnitrat-Promotierung, bevorzugt  $\text{KNO}_3$ , der katalytisch aktiven Masse.

Es kann sich auch empfehlen, erfindungsgemäß nur eine stickstoffhaltige Verbindung in einer Konzentration von insgesamt 0,3 bis 50 Volumen ppm, bezogen auf den Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Edukte insbesondere  $\text{O}_2$ , Ethylen sowie ggf. Inertgaskomponenten, z.B.  $\text{N}_2$ , Methan, und ggf. weiterer (im Kreisgas) vor-

handener Verunreinigungen wie z.B. CO<sub>2</sub>, CO, Ar und H<sub>2</sub>O, beizufügen. Auch hier wird vorteilhafterweise eine Steigerung der Selektivität von 0,1 – 5 % im Vergleich zu einem Verfahren zur Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid im Mikrokanalreaktor ohne Einspeisung stickstoffhaltiger Verbindung erzielt.

5

Obwohl im Feedgas Methan als Inertgas eingesetzt werden kann, unterdrücken im Feed befindliche höhere Alkane wie z.B. Ethan, Propan, Butane und noch höhere Alkane die positive Wirkung der eingespeisten Alkylhalogenide. Die Konzentration der Summe an höheren Alkanen im Feed ist deshalb bevorzugt kleiner 5 Vol.-%, besonders bevorzugt kleiner 1 Vol.-%. Insbesondere bevorzugt ist eine Konzentration der Summe an höheren Alkanen im Feed kleiner 500 Volumen ppm. Unter „höheren Alkanen“ sind in diesem Zusammenhang alle gesättigten Kohlenwasserstoffe zu verstehen, deren Summenformel entsprechend der Formel C<sub>n</sub>R<sub>2n+2</sub> mit R = H, wobei n ≥ 2 ist. Durch die Reduzierung des Gehalts an höheren Alkanen kann somit das erfindungsgemäße Verfahren in seiner Effektivität weiter gesteigert werden.

10  
15

Auch im Falle einer geringeren Zufuhr von Alkylhalogeniden oder gar keiner Zugabe von Alkylhalogeniden erweist sich die Verringerung des Gehalts an höheren Alkanen im Feed als vorteilhaft.

20

Die erfindungsgemäße Performancesteigerung der EO-Katalysatoren durch Einspeisung von Alkylhalogeniden und/oder Stickstoffverbindungen bedarf einer genauen, kontinuierlichen Dosierung. Üblicherweise erfolgt die Dosierung durch Einspeisung der Alkylhalogenide und/oder der Stickstoffverbindungen durch das Eingangsgas am Reaktoreingang. Unter Reaktionsbedingungen kann es jedoch zur Zersetzung bzw. Oxidation der Alkylhalogenide und/oder der Stickstoffverbindungen kommen, so dass die effektive Konzentration der dosierten Alkylhalogenide und/oder der Stickstoffverbindungen über die Reaktorlänge variieren kann. Darüber hinaus kann es zu einer Anreicherung der Alkylhalogenide und/oder der Stickstoffverbindungen am Katalysator durch z.B. Überdosierung durch zu hohe Eingangskonzentration, kommen, welche zu einer verminderten Katalysatorleistung führen kann. Die optimale Konzentration der eingespeisten Alkylhalogenide und/oder Stickstoffverbindungen über die gesamte Reaktorlänge ist dann ggf. nicht mehr gewährleistet.

25  
30

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform werden deshalb die Alkylhalogenide bzw. die Alkylhalogenide und/oder die Stickstoffverbindungen gestuft über die Reaktorlänge in den Reaktionsraum geleitet. Durch diese spezielle Ausführungsform ist eine sehr genaue, abschnittsweise Dosierung der Alkylhalogenide und/oder der Stickstoffverbindungen möglich. Somit kann ein für den/die Katalysator(en) und/oder Betriebspunkt(e) günstiges Konzentrationsprofil über die Reaktorlänge (Konzentration fallend, konstant oder ansteigend) eingestellt und eine nochmals verbesserte Performance der EO-Katalysatoren erzielt werden.

35  
40

Die gestufte Zugabe kann man beispielsweise dadurch gewährleisten, dass man die Gesamtmenge an zu dosierenden Alkylhalogeniden und/oder der Stickstoffverbindungen in gleich oder unterschiedlich große Teilströme aufteilt, wobei ein Teilstrom über das Eingangsgas in den Reaktoreingang dosiert wird und zumindest ein weiterer Teilstrom an einer Dosierungsstelle oder bei mehr als zwei Teilströmen mehreren Dosierungsstellen nach dem Reaktoreingang in den Reaktor zudosiert wird. Die Anordnung der Dosierungsstellen für die Teilströme nach dem Reaktoreingang wird vorteilhaft so entlang der Reaktorlänge durchgeführt, dass über die gesamte Katalysatormasse eine optimale Katalysatorperformance, d.h. insbesondere eine maximale Selektivität erzielt wird.

Beispielsweise kann der Gesamtstrom in vier Teilströme geteilt werden, wobei die Reaktorlänge  $L_R$  in vier Abschnitte z.B. der Länge  $L_R/4$  geteilt wird. Der erste Teilstrom wird über den Reaktoreingang in den ersten Reaktorabschnitt dosiert. Die weiteren drei Teilströme werden dann in die, dem ersten Reaktorabschnitt folgenden, drei Reaktorabschnitte nach einer Reaktorlänge von  $L_R/4$  bzw.  $2 \cdot L_R/4$  bzw.  $3 \cdot L_R/4$  zudosiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die erfindungsgemäße exotherme Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid im Mikrokanalreaktor mit einer endothermen Reaktion gekoppelt, um die bei der EO-Synthese freiwerdende Wärme nutzen bzw. abführen zu können. Unter Kopplung ist in diesem Zusammenhang eine thermische Kopplung zu verstehen. Hierbei finden sowohl die exotherme Reaktion zur Herstellung des Ethylenoxids als auch die thermisch gekoppelte endotherme Reaktion im Mikrokanalreaktor bevorzugt in benachbarten Reaktionskanälen statt. Dadurch, dass diese beiden Reaktionen innerhalb des Mikrokanalreaktors in ggf. benachbarten Reaktionskanälen stattfinden, wird ein guter Wärmeaustausch über die Wände der Reaktionskanäle gewährleistet, wodurch die Effektivität des Gesamtverfahrens weiter verbessert wird. Die konkrete Ausgestaltung solcher Reaktionskanäle für die Kopplung von exothermer und endothermer Reaktion in einem Mikrokanalreaktor ist dem Fachmann bekannt. Hinweise dazu finden sich beispielsweise in der US 2006/0036106 A1, Seite 16, Absatz 143. Darin wird offenbart, dass man zur Wärmeabfuhr der exothermen Ethylenepoxidation zu Ethylenoxid entweder ein geeignetes und allgemein bekanntes Wärmeträgermedium einsetzen kann oder die Reaktion mit endothermen Reaktionen thermisch koppelt. Als Beispiele werden Steam-Reforming-Reaktionen und Dehydrierungs-Reaktion im Allgemeinen genannt. Bevorzugt wird die thermische Kopplung durch eine Reformierungsreaktion eines Alkohols erreicht, da diese Reaktion im gleichen Temperatur-Bereich abläuft wie die Herstellung von Ethylenoxid. Das Produkt aus der Reformierungsreaktion umfasst jedoch  $H_2$  und  $CO$ , diese Stoffe können so aber nicht im Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid genutzt werden.

Weiterhin wird in der US 2006/0036106 A1, Seite 4, Absatz 68, vorgeschlagen, der Ethylenoxid-Herstellung im Mikrokanalreaktor eine oxidative Dehydrierung von Ethan vorzuschalten („upstream“), wobei das so gebildete Ethylen zusammen mit einer Sauerstoffquelle über den EO-Katalysator geleitet werden kann um Ethylenoxid zu erhalten. Diese erwähnte, vorgeschaltete Reaktion erweist sich jedoch im Zuge der Verwendungsmöglichkeit mit der erfindungsgemäßen Herstellung von Ethylenoxid als nachteilig. So kann zwar grundsätzlich das bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan gewonnene Ethylen als Einsatzstoff für die Herstellung von Ethylenoxid eingesetzt werden, das ggf. hierbei jedoch noch enthaltene Ethan verschlechtert wie bereits vorstehend geschildert die positive Wirkung der eingespeisten Alkylhalogenide beträchtlich. Es ist somit ein zusätzlicher Reinigungsschritt nach der oxidativen Dehydrierung von Ethan erforderlich.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die exotherme Herstellung von Ethylenoxid mit der endothermen Reaktion der Dehydratisierung von Ethanol thermisch in der vorstehend geschilderten Weise gekoppelt. Dies erweist sich als besonders vorteilhaft, da hierbei als Produkt Ethylen mit sehr hohen Ausbeuten erhalten werden kann. Weiter von Vorteil ist, dass das gebildete Ethylen der Ethylenoxid-Synthese zugeführt werden kann. Bevorzugt wird das gebildete Ethylen nach Abtrennung durch z.B. Kondensation des bei der Dehydratisierung entstandenen Wassers und/oder anderer entstandener Produkte der Ethylenoxid-Synthese zugeführt.

Allgemein kann Ethylen durch Steam-Cracking von Öl bzw. Naphtha oder durch Steam-Cracking von Ethan hergestellt werden. Ethylen kann auch durch katalytische, oxidative oder autotherme Dehydrierung von Ethan dargestellt werden. Weitere Verfahren zur Herstellung von Ethylen sind die oxidative Kopplung von Methan oder Metathese-Reaktionen höhere Olefine wie z.B. Propen. Wesentlicher Nachteil aller dieser Verfahren ist die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen wie z.B. Öl und Erdgas.

Neben den genannten Verfahren kann Ethylen jedoch auch durch katalytische Dehydratisierung von Ethanol dargestellt werden. Die katalytische Dehydratisierung von Ethanol ist eine endotherm verlaufende Reaktion. Als Katalysatoren können oxidische Katalysatoren (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  (Bull. Soc. Chem. Jpn. 1975, 48, 3377), Salze (Sulfate (J. Catal. 1971, 22, 23), Phosphate (Kinet. Katal. 1964, 5, 347), (Hetero)polyphosphorsäuren (Chem. Lett. 1981, 391.; Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1981, 20, 734. (S: >97 %, Y: >90 %, T: <300°C), Ionenaustauscher-Harze oder geträgerte Mineralsäuren im Temperaturbereich bis 400°C eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Katalysatoren für die Dehydratisierung von Ethanol sind Zeolithe die im Temperaturbereich von 200 – 300°C eingesetzt werden können (z.B. ZSM-5 (J. Catal. 1978, 53, 40), Selektivität: 98 %, Umsatz: 100 %).

Die Synthese von EO an Silberkatalysatoren findet üblicherweise im Temperaturbereich von 200 – 300°C statt. Es ist deshalb eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die exotherme Synthese von Ethylenoxid aus Ethylen im Mikrokanalreaktor mit einer endothermen, katalytischen Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen zu koppeln. Hierbei ist unter „koppeln“ wiederum die vorstehend erläuterte thermische Kopplung in bevorzugt benachbarten Mikrokanälen zu verstehen.

Es kann sich auch allgemein im Falle der Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor ohne die erfindungsgemäße, kontinuierliche Zugabe von Alkylhalogeniden bzw. stickstoffhaltigen Verbindungen als vorteilhaft erweisen, die exotherme Oxidationsreaktion von Ethylen zu Ethylenoxid mit einer endothermen Reaktion zu koppeln.

Als Katalysatoren können in Mikrokanalreaktoren alle zur Herstellung von Ethylenoxid aus Ethylen und Sauerstoff allgemein geeigneten silberhaltigen Katalysatoren, ggf. mit einem geeigneten Trägermaterial, verwendet werden. Als Beispiele für allgemein übliche und für unser Verfahren geeignete, mit Promotoren dotierte Silberkatalysatoren, können z.B. die Silberkatalysatoren von DE-A 23 00 512, DE-A 25 21 906, EP-A 14 457, DE-A 24 54 972, EP-A 172 565, EP-A 357 293, EP-A 11 356, EP A 85 237, DE-A 25 60 684, DE-A 27 53 359 und EP 266015 genannt werden.

Als Promotoren für EO-Katalysatoren sind besonders geeignet die Elemente Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Fluor, Gruppe IA-Metalle, Gruppe IIA-Metalle, Rhenium, Molybdän, Wolfram, Chrom, Nickel, Kupfer, Platin, Palladium, Titan, Hafnium, Zirkonium, Vanadium, Thallium, Thorium, Tantal, Niob, Gallium, Indium, Zinn und Germanium sowie Gemische hiervon.

Zur besseren Veranschaulichung, was für Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, seien beispielhaft Silberkatalysatoren mit einem Silbergehalt von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 6 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtkatalysatormasse, einem Gehalt an den leichten Alkalimetallen Lithium und/oder Natrium von 1 bis 5000 Gew.-ppm, einem Gehalt an den schweren Alkalimetallen Rubidium und/oder Cäsium von 1 bis 5000 Gew.-ppm, einem Gehalt an Wolfram von 1 bis 5000 Gew.-ppm, einem Gehalt an Molybdän von 1 bis 3000 Gew.-ppm und/oder einem Gehalt an Rhenium von 1 bis 10 000 Gew.-ppm sowie einem Gehalt an Schwefel und/oder Phosphor und/oder Bor von 1 bis 3000 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtkatalysatormasse genannt.

Als Trägermaterial kann prinzipiell jeder poröse Werkstoff, der unter den Bedingungen der Ethylenoxidsynthese stabil ist, beispielsweise Aktivkohle, Aluminiumoxide, Titan-, Zirkonium- oder Siliciumdioxide oder andere keramische Massen oder entsprechende Mischungen eingesetzt werden.

Ebenso kann Silber in Form von z.B. einer Folie oder eines Netzes oder Filzes als Katalysator im Mikrokanalreaktor eingesetzt werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine effektive und verfahrenstechnisch einfache Art der Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor. Durch die gezielte, kontinuierliche Zugabe von Alkylhalogeniden und/oder stickstoffhaltigen Verbindungen in dem beanspruchten Bereich wird eine besonders hohe Steigerung der Effektivität erzielt. Diese Vorteile werden im Falle einer gestuften Zugabe noch gesteigert.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor, wobei man einen Ethylen enthaltenden Stoffstrom und einen Sauerstoff oder eine Sauerstoffquelle enthaltenden Stoffstrom dem Mikrokanalreaktor zuleitet und in dem den Katalysator enthaltenden Mikrokanalreaktor die Umsetzung zu Ethylenoxid erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Mikrokanalreaktor Alkylhalogenide in einer Konzentration von 0,3 bis 50 Volumen ppm bezogen auf den Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Stoffströme kontinuierlich zuleitet.
2. Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor, wobei man einen Ethylen enthaltenden Stoffstrom und einen Sauerstoff oder eine Sauerstoffquelle enthaltenden Stoffstrom dem Mikrokanalreaktor zuleitet und in dem den Katalysator enthaltenden Mikrokanalreaktor die Umsetzung zu Ethylenoxid erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Mikrokanalreaktor stickstoffhaltige Verbindungen in einer Konzentration von 0,3 bis 50 Volumen ppm bezogen auf den Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Stoffströme kontinuierlich zuleitet.
3. Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid in einem Mikrokanalreaktor, wobei man einen Ethylen enthaltenden Stoffstrom und einen Sauerstoff oder eine Sauerstoffquelle enthaltenden Stoffstrom dem Mikrokanalreaktor zuleitet und in dem den Katalysator enthaltenden Mikrokanalreaktor die Umsetzung zu Ethylenoxid erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Mikrokanalreaktor Alkylhalogenide und stickstoffhaltige Verbindungen in einer Konzentration von je 0,3 bis 50 Volumen ppm bezogen auf den Gesamtvolumenstrom aller in den Reaktor eingeleiteten Stoffströme kontinuierlich zuleitet.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkylhalogenide und/oder stickstoffhaltigen Verbindungen gestuft zuleitet.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die in den Mikrokanalreaktor eintretenden Stoffströme in ihrem Gehalt an höheren Alkanen vor ihrem Eintritt in den Mikrokanalreaktor auf einen Gehalt unter 5 Volumenprozent abreichert.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkylhalogenid Ethylchlorid zuleitet.
7. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als stickstoffhaltige Verbindung NO zuleitet.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung des Ethylenoxids mit einer endothermen Reaktion koppelt.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als endotherme Reaktion eine katalytische Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen koppelt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der auf Silber basierende Katalysator Silber und zumindest ein weiteres Element oder Verbindung hiervon, welches weitere Elemente von der aus Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Fluor, Gruppe IA-Metallen, Gruppe IIA-Metallen, Rhenium, Molybdän, Wolfram, Chrom, Nickel, Kupfer, Platin, Palladium, Titan, Hafnium, Zirkonium, Vanadium, Thallium, Thorium, Tantal, Niob, Gallium, Indium, Zinn und Germanium und Gemischen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählt ist, auf einem Träger, insbesondere einem  $\alpha$ -Aluminiumoxidträger, oder aufgebracht auf den Mikrokanal-Wänden oder einer auf den Mikrokanal-Wänden befindlichen Zwischenschicht aus einem oxidischen Material, insbesondere  $\alpha$ -Aluminiumoxid umfasst.
- 15
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, worin der auf Silber basierende Katalysator Silber, Rhenium oder eine Verbindung hiervon und zumindest ein weiteres Element oder eine Verbindung hiervon, welches weitere Elemente von der aus Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Fluor, Gruppe IA-Metallen, Gruppe IIA-Metallen, Molybdän, Wolfram, Chrom, Nickel, Kupfer, Platin, Palladium, Titan, Hafnium, Zirkonium, Vanadium, Thallium, Thorium, Tantal, Niob, Gallium, Indium, Zinn und Germanium und Gemischen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und wahlweise einen Rhenium-Co-Promotor, welcher unter einem oder mehreren von Schwefel, Phosphor, Bor oder einer Verbindung hiervon ausgewählt sein kann, auf einem Trägermaterial, insbesondere einem  $\alpha$ -Aluminiumoxidträger, oder aufgebracht auf den Mikrokanal-Wänden oder einer auf den Mikrokanal-Wänden befindlichen Zwischenschicht aus einem oxidischen Material, insbesondere  $\alpha$ -Aluminiumoxid umfasst.
- 25
- 30
- 35 12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Gesamtvolumenstrom, welcher dem Mikrokanalreaktor zugeführt wird, kleiner als 2 Volumen % einstellt.