



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0077020
(43) 공개일자 2008년08월20일

(51) Int. Cl.

C07D 301/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7017245

(22) 출원일자 2008년07월15일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년07월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/062420

국제출원일자 2006년12월20일

(87) 국제공개번호 WO 2007/076407

국제공개일자 2007년07월05일

(30) 우선권주장

60/752,974 2005년12월22일 미국(US)

(71) 출원인

셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레
르 반 부란트란 30

(72) 발명자

볼크, 제로엔 빌렘

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그
3

보스, 알로이시우스 니콜라스 레니

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그
3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차윤근

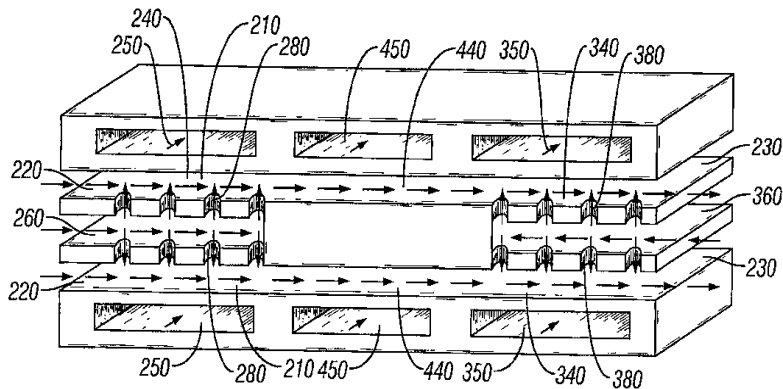
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 산화올레핀 또는 산화올레핀에서 유도할 수 있는화학물질의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 개선된 에폭시화 방법 및 개선된 에폭시화 반응기에 관한 것이다. 본 발명은 다수의 마이크로채널(microchannel)을 포함하는 반응기를 이용한다. 그러한 프로세스 마이크로채널(process microchannel)에서는 에폭시화 및 경우에 따라 다른 공정이 마이크로채널에서 일어날 수 있고, 열 교환 유체를 포함하도록 개조된 채널과 열을 교환하는 관계가 되도록 개조될 수 있다. 그러한 프로세스 마이크로 채널을 포함하는 반응기는 "마이크로채널 반응기"라 한다. 본 발명은 올레핀의 특정 에폭시화 방법 및 산화올레핀에서 유도할 수 있는 화학물질의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

에반스, 웨인 에를

미국 텍사스 77469 리치몬드 라이블리 코트 1019

록케마이어, 존 로버트

미국 텍사스 77479 슈가 랜드 스톤 미스트 드라이브 3403

매칼리스터, 폴 마이클

미국 텍사스 77008 휴스턴 울스톤 1422

라마커스, 베르나두스 프랜시스크스 요세프 마리

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그 3

레커스, 도미니쿠스 마리아

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그 3

슬라팍, 마티아스 요제프 폴

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그 3

특허청구의 범위

청구항 1

마이크로채널 반응기(microchannel reactor)의 1개 이상의 프로세스 마이크로채널(process microchannel)에 포함된 에폭시화 촉매의 존재 하에 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시키는 단계를 포함하고, 올레핀의 전환율 및 산소의 전환율이 90mol% 이상이 되도록 상기 공급물을 반응시키는 조건을 이용하는, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에폭시화 촉매가 11족 금속을 촉매의 중량 대비 50 내지 500g/kg의 양으로 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 촉매가 11족 금속을 촉매의 중량 대비 100 내지 400g/kg의 양으로 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시화 촉매가 담체 물질에 침착된 은을 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 촉매가, 레늄, 텅스텐, 몰리브덴, 크롬, 및 이들의 혼합물에서 선택된 1종 이상의 원소, 및 추가적으로 리튬, 칼륨, 및 세슘에서 선택된 1종 이상의 알칼리 금속을 촉진제 성분(들)으로서 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 담체 물질이, 담체의 중량 대비 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 이상 및 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 보유하고, 직경이 0.2 내지 $10\mu\text{m}$ 범위인 세공(pore)이 전체 세공 부피의 80% 이상을 차지하는 세공크기분포를 보유하는 알루미나인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 표면적이 담체의 중량 대비 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 및 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 보유하고, 직경이 0.2 내지 $10\mu\text{m}$ 범위인 세공이 전체 세공 부피의 90% 이상을 차지하는 세공크기분포를 보유하는 알루미나인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급물이, 전체 공급물 대비 50mol% 이상의 총량으로 올레핀 및 산소를 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 공급물이, 전체 공급물 대비 80 내지 99.5mol%의 총량으로 올레핀 및 산소를 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 올레핀의 전환율이 95mol% 이상인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 올레핀의 전환율이 98mol% 이상인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 적어도 부분적으로 산소를 보충하는 단계를 추가로 포함하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급물이 3 내지 100 범위의 올레핀 대 산소의 몰비율로 올레핀 및 산소를 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 몰비율이 4 내지 50 범위인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급물이 전체 공급물 대비 5mol% 이하의 양으로 포화 탄화수소를 함유하고, 상기 공급물이 전체 공급물 대비 5mol% 이하의 양으로 비활성 기체(inert gas)를 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 포화 탄화수소의 양이 전체 공급물 대비 2mol% 이하이고, 상기 비활성 기체의 양이 전체 공급물 대비 2mol% 이하인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 관류형(once-through) 모드로 상기 방법을 수행하는 것을 포함하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 산소의 공급원으로서 공기를 공급하는 것을 포함하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급물이 0.01mol% 이하의 양으로 반응 조절제(reaction modifier)를 추가로 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 반응 조절제가 전체 공급물 대비 0.2×10^{-4} mol% 이상 및 50×10^{-4} mol% 이하의 농도로 존재하는 유기 할로겐화물(organic halide)인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 반응 조절제가 전체 공급물 대비 0.5×10^{-4} mol% 이상 및 20×10^{-4} mol% 이하의 농도로 존재하는 유기 할로겐화물인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프로세스 마이크로채널의 다운스트림 구역에서 반응 생성물을 급냉(quenching)하는 단계를 추가로 포함하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 1개 이상의 프로세스 마이크로채널에서 상기 급냉된 반응 생성물을 전환시켜 산화올레핀 및

1,2-카보네이트를 함유하는 혼합물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

청구항 24

- 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시화 방법에 의해 산화올레핀을 형성하는 단계, 및
- 물, 알콜, 이산화탄소 또는 아민을 이용하여 상기 산화올레핀을 전환시켜 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민을 형성하는 단계를 포함하는, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민의 제조방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 올레핀의 에폭시화 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 산화올레핀에서 유도할 수 있는 화학물질의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 그러한 화학물질은 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민일 수 있다.

배경기술

- <2> 산화에틸렌 및 기타 산화올레핀은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 에테르, 에틸렌 카보네이트, 에탄올 아민 및 세정제와 같은 화학물질을 제조하는데 공급원료(feedstock)로서 이용되는 중요한 산업상 화학물질이다. 산화올레핀을 제조하는 한 방법은 올레핀의 에폭시화, 즉 산소로 촉진된 부분적인 올레핀의 산화로써 산화올레핀을 생성하는 것이다. 그렇게 제조된 산화올레핀은 물, 알콜, 이산화탄소, 또는 아민과 반응하여 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민을 생성한다. 그러한 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민의 생성은 일반적으로 산화올레핀의 제조와는 별도로 수행되며, 많은 경우에 상기 두 방법은 정상적으로는 별도의 반응기에서 수행된다.
- <3> 올레핀의 에폭시화에 있어서, 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물은 특정 반응 조건에서 유지되는 반응 영역 내에 포함된 촉매의 베드를 통과한다. 상업적인 에폭시화 반응기는 일반적으로 셸-튜브형(shell-and-tube) 열교환기의 형태인데, 실질적으로 나란히 신장된, 상대적으로 좁은 다수의 튜브가 성형된 촉매 입자로 채워져 패킹된 베드(packed bed)를 형성하고, 셸(shell)은 냉각제를 포함한다. 사용되는 에폭시화 촉매의 유형과는 상관없이, 상업적 작업에 있어서, 튜브의 내경은 빈번하게는 20 내지 40mm이고, 반응기 당 튜브의 개수는 1000개 정도의 범위, 예컨대 12,000개 이하일 수 있다.
- <4> 올레핀의 에폭시화는 일반적으로 상대적으로 낮은 올레핀 전환율 및 산소 전환율로 수행된다. 전환되지 않은 올레핀의 재생은 일반적으로 공정의 경제성을 증진시키기 위해 적용된다. 일반적으로 공급물은 추가적으로 소위 벨레스트가스(ballast gas)를 대량으로 함유하여 폭발한계(explosion limit) 밖에서의 작업을 촉진한다. 벨레스트가스에는 포화 탄화수소, 특히 메탄 및 에탄이 포함된다. 그 결과, 재생은 일반적으로, 미전환(unconverted) 올레핀, 미전환 산소 및 벨레스트가스를 함유하는 대량의 공정 스팀(process steam)의 조절을 수반한다. 정상적으로 올레핀 에폭시화 공장에 이용되는 재생 스트림의 가공법은 또한 상당히 복잡한데, 이는 상기 가공법이 산화올레핀의 회수, 이산화탄소의 제거, 물의 제거 및 재-가압(re-pressurizing)을 포함하기 때문이다. 벨레스트가스의 이용은 공정의 비용에 기여할 뿐만아니라, 에폭시화 반응 속도를 감소시킨다.
- <5> 에폭시화 촉매는 일반적으로 촉매적 활성종(active sepcies), 전형적으로 성형된 운반체 물질 상의 11족 금속(구체적으로 은) 및 촉진제 성분을 포함한다. 성형된 운반체 물질은 일반적으로 강도 및 마모에 대한 저항성, 표면적 및 다공성과 같은 요구조건을 충족하도록 주의 깊게 선택된다. 성형된 운반체 물질은 일반적으로 선택된 무기 물질을 이들이 원하는 특성을 보유하는 범위까지 소결하여 제조된다.
- <6> 에폭시화 동안에, 촉매는 성능이 감퇴되기 쉽고, 이는 그 자체로, 원하는 산화올레핀의 형성에 있어서 촉매의 활성 및 선택성에 손실을 나타낸다. 활성의 손실에 대응하여, 산화 올레핀의 생산속도를 유지하도록 에폭시화 반응온도가 증가될 수 있다. 상업적 반응기의 작동은 정상적으로 반응온도와 관계하여 제한되며, 허용되는 한계 온도에 도달할 경우, 존재하는 에폭시화 촉매를 새로운 촉매로 교환하기 위해서 산화올레핀의 생산이 중단된다.
- <7> 만일 개선된 에폭시화 공정 및 개선된 에폭시화 반응기가 이용가능하게 된다면, 매우 높은 가치를 갖게될 것이다.

발명의 상세한 설명

<8>

발명의 개요

<9>

본 발명은 개선된 에폭시화 방법 및 개선된 에폭시화 반응기를 제공한다. 본 발명의 구체예는 다수의 마이크로채널(이하 "프로세스 마이크로채널(process microchannel)"이라 한다)을 포함하는 반응기를 이용한다. 프로세스 마이크로채널은 에폭시화 공정 및 경우에 따라 다른 공정이 마이크로채널에서 일어날 수 있고, 열교환 유체를 포함하도록 개조된 채널(이하, "열교환 채널"이라 한다)과 열을 교환하는 관계로 존재하도록 개조될 수 있다. 본원에서, 프로세스 마이크로채널을 포함하는 반응기는 "마이크로채널 반응기(microchannel reactor)"라는 용어로 언급된다. 본원에서 사용하는 바와 같이 "11족"이라는 용어는 원소주기율표의 11족을 의미한다.

<10>

일 구체예에서, 본 발명은 마이크로채널 반응기(microchannel reactor)의 1개 이상의 마이크로채널에 포함된 에폭시화 촉매의 존재 하에 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시키는 단계를 포함하고, 올레핀의 전환율 또는 산소의 전환율이 90mol% 이상이 되도록 상기 공급물을 반응시키는 조건을 이용하는, 올레핀의 에폭시화 방법을 제공한다.

<11>

다른 구체예에서, 본 발명은 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민의 제조방법을 제공하는데, 이 방법은,

<12>

- 마이크로채널 반응기의 1개 이상의 마이크로채널에 포함된 에폭시화 촉매의 존재 하에 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시키고, 올레핀의 전환율 또는 산소의 전환율이 90mol% 이상이 되도록 상기 공급물을 반응시키는 조건을 이용하는 단계, 및

<13>

- 물, 알콜, 이산화탄소 또는 아민을 이용하여 상기 산화올레핀을 전환시켜 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민을 형성하는 단계를 포함한다.

실시예

<106>

하기 예측적 실시예는 본 발명의 구체예가 어떻게 실시될 수 있는지를 설명하는 것이다.

<107>

마이크로채널 반응기는 프로세스 마이크로채널, 제1 열교환 마이크로채널, 제2 열교환 마이크로채널 및 제1공급채널을 포함한다. 프로세스 마이크로채널은 업스트림 엔드, 제1구역 및 제2구역을 포함한다.

<108>

제1구역은 제1 열교환 마이크로채널 내를 흐르는 열교환 유체와 열교환하도록 개조되어 있다. 제2 열교환 마이크로채널은 제2구역과 열교환하도록 개조된 2세트의 제2 열교환 마이크로채널을 포함하여, 제2구역의 업스트림 부분에서보다 제2구역의 다운스트림 부분의 온도가 더 낮게된다. 공급 마이크로채널은 오리피스를 통하여 프로세스 마이크로채널의 제1구역에서 마감된다. 오리피스는 마이크로채널의 업스트림 엔드에서부터 제1구역 길이의 2/3까지 제1구역의 다운스트림 방향으로 대략 동일한 거리에 위치하며, 수직 방향으로 오리피스들이 프로세스 마이크로채널의 전체 너비를 대략적으로 횡단하여 대략 동일한 거리에 위치한다.

<109>

제1구역은 본 발명에 따라, 미립자 담체 물질 상에 침착된 은, 레늄, 텅스텐, 세슘 및 리튬을 함유하는 에폭시화 촉매를 포함한다. 미립자 담체 물질은 표면적 $1.5\text{m}^2/\text{g}$, 총 세공부피 0.4ml/g , 및 직경이 0.2 내지 $10\mu\text{m}$ 범위인 세공이 전체 세공부피의 95%를 차지하고, 직경이 0.3 내지 $10\mu\text{m}$ 범위인 세공이 0.2 내지 $10\mu\text{m}$ 범위의 직경을 보유하는 세공 내에 포함된 세공부피의 92% 이상을 차지하는 세공크기분포를 보유하는 α -알루미나이다.

<110>

마이크로채널 반응기는, 본원에 참고인용된 WO-A-2004/099113에 공지된 방법에 따라 조립된다. 담체 물질은 위시 코팅에 의해 프로세스 마이크로채널의 제1구역의 벽면에 침착된다. 이후, 프로세스 마이크로채널이 조립되고, 조립 후에 은, 레늄, 텅스텐, 세슘 및 리튬이 US-A-5380697에 원래 공지된 방법을 이용하여 담체 물질에 침착된다.

<111>

대안으로서, 마이크로채널 반응기가 사전(prior) 위시 코팅 없이 조립될 수 있고, 조립 후에 제1구역은, 미국 텍사스주 휴스턴 소재 CRI 캐탈리스트 컴패니(CRI Catalyst Company)에서 입수할 수 있는 상업적 HS-PLUS 에폭시화 촉매를 밀링 및 분급하여 제조된 미립자 에폭시화 촉매로 채워지게된다.

<112>

또 다른 대안에서, 제1구역은 제1 열교환 마이크로채널에 흐르는 열교환 유체와의 열교환에 의해 220°C 로 가열되고, 동시에 에틸렌이 프로세스 마이크로채널의 업스트림 엔드에 위치한 개구부를 통하여 공급된다. 산소 및 염화에틸의 혼합물(3 부피백만분율(parts by million by volume))이 공급채널을 통해 공급된다. 산소 대 에틸렌의 몰비율은 1:1이다. 제1구역에 존재하고 프로세스 마이크로채널의 제2구역에 진입하는 혼합물은, 초기 150°C

의 온도까지, 이어서 80℃의 온도까지 2단계로 제2구역에서 급냉된다. 에틸렌 및 산소의 공급속도 및 온도는 에틸렌의 전환율이 97mol%이도록 조절된다. 이후, 산소 및 염화에틸의 혼합물 내에 염화에틸의 양은 산화에틸렌의 선택성을 최적화하기 위해 조절된다.

- <113> 산화에틸렌이 풍부한 생성물은 이산화탄소 및 미전환 산소 및 에틸렌을 제거함으로써 정제할 수 있다. 정제된 산화올레핀은 물을 이용하여 전환되어 에틸렌 글리콜을 생성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <14> 도 1은 마이크로채널 반응기 및 이의 주요 구성요소의 개략도를 나타낸다.
- <15> 도 2는 본 발명의 실시예에 이용될 경우 프로세스 마이크로채널 및 열교환 채널을 포함하는 반복 유닛(repeating unit)의 전형적인 예 및 이의 작동의 개략도를 나타낸다. 본 발명의 마이크로채널 반응기는 다수의 그러한 반복 유닛을 포함할 수 있다.
- <16> 상세한 설명
- <17> 본 발명에 따라 마이크로채널 반응기를 이용하면 하기의 이점 중 1 이상을 수득한다:
- <18> - 프로세스 마이크로채널에서 수행되는 에폭시화는 산소 또는 산화올레핀의 높은 전환율 수준으로 작동될 수 있다. 구체적으로, 공정이 높은 올레핀 전환율 수준에서 수행될 경우에, 관류형(once-through) 작동으로 에폭시화 공정이 작동되는 것이 유리한데, 관류형이란 재생 스트림이 이용되지 않는다는 것을 의미한다. 이외에도, 그러한 경우에, 공기와 분리된 산소 대신에 공기가 프로세스 마이크로채널에 공급될 수 있으며, 이는 공기 분리 유닛을 불필요하게 할 수 있다.
- <19> - 프로세스 마이크로채널 내부의 산화올레핀에 대한 급냉(quenching)은 폭발한계 내에 있을 수 있는 조건이 종래의 헬-튜브형 열교환 반응기 내에서 이용될 경우, 그러한 조건 하에서 작업이 가능하게 한다. 그러한 조건은 산소 풍부 공급물 성분율 올레핀 풍부 공급물 성분과 프로세스 마이크로 채널 내에서 접촉시킴으로써 달성될 수 있는데, 이때 산소 풍부 공급물 성분 및 올레핀 풍부 공급물 성분은 정상적으로 폭발한계 밖에 존재한다. 프로세스 마이크로채널 내부에서의 급냉은 또한 알데하이드 및 카르복실산과 같은 부산물의 형성을 감소시킨다.
- <20> - 프로세스 마이크로채널 내에서 올레핀의 에폭시화를 수행하는 것은 동일한 프로세스 마이크로채널 내에서 급냉을 가능하게 하고, 생성된 산화올레핀의 적어도 일부분과 공동으로 형성된 이산화 탄소의 전환, 및 경우에 따라 액체, 전형적으로 미전환 산화올레핀 및 1,2-카보네이트를 함유하는 수성 혼합물을 응축할 수 있게 한다. 이의 구성에 관하여, 미전환 에틸렌 및 산소를 함유할 수도 있는 잔류 기체 스트림은 재생에 적합하다. 이러한 것은, 예컨대 산화올레핀 회수 유닛 및 이산화탄소 제거 유닛의 필요성을 배제하여, 생성물 및 재생 스트림의 추가적인 가공의 복잡성을 줄이게 할 수 있다.
- <21> - 프로세스 마이크로채널 내에서의 에폭시화는 유리하게도 올레핀, 산소 및 산화올레핀의 높은 전농도(total concentration)의 조건에서 수행될 수 있는데, 이는 보다 높은 에폭시화 속도 및/또는 낮은 에폭시화 반응 온도를 수득하게 할 수 있다. 에폭시화 반응 온도를 낮추면 개선된 선택성 및 개선된 촉매 수명이 수득된다. 올레핀, 산소 및 산화올레핀의 높은 전농도 조건을 이용하는 것은 또한 벨레스트가스를 이용할 필요가 없게 하고, 이는 보다 효율적인 공정 및 재생 비용의 감소를 제공한다.
- <22> - 프로세스 마이크로채널 내에서 산화올레핀의 에폭시화를 수행하는 것은 동일한 프로세스 마이크로채널 내에서 형성된 산화올레핀의 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민으로의 전환을 가능하게 한다. 이는 그러한 추가 전환을 위한 추가적 반응기의 필요성을 배제할 수 있다. 이는 또한 산화올레핀의 회수 유닛 및/또는 이산화탄소 제거 유닛의 필요성을 배제할 수 있으며, 열교환 장치의 필요성을 감소시킬 수 있다. 따라서, 제조 공장에 종래 이용되던 추가적인 공정, 예컨대 생성물 회수 공정의 복잡성을 감소시킬 수 있다. 프로세스 마이크로채널 내의 산화올레핀의 전환은 또한, 알데하이드 및 카르복실산과 같은 부산물의 형성을 감소시킨다.
- <23> 본 발명에 이용하기에 적절한 마이크로채널 반응기 및 이들의 작동은 본원에 참고인용된 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 및 US-A-6192596에 기술되어왔다. 상기 참고인용에 기술된 바와 같이, 마이크로채널 반응기가 제조되는 방법, 촉매로 적재되는 방법, 및 작동되는 방법은 일반적으로 본 발명의 실시에도 적용될 수 있다.

- <24> 도 1을 참고로 설명하면, 마이크로채널 반응기(100)는 프로세스 헤더(header)(102), 다수의 프로세스 마이크로채널(104), 및 프로세스 풋터/footer)(108)를 포함할 수 있다. 프로세스 헤더(102)는 유체가 프로세스 마이크로채널(104)로 흘러들어가는 통로를 제공한다. 프로세스 풋터(108)는 유체가 프로세스 마이크로채널(104)에서 흘러나오는 통로를 제공한다.
- <25> 마이크로채널 반응기에 포함된 프로세스 마이크로채널의 개수는 매우 클 수 있다. 예를 들어, 상기 개수는 10^5 개 이하, 또는 10^6 개 이하, 또는 2×10^6 개 이하일 수 있다. 정상적으로, 프로세스 마이크로채널의 개수는 적어도 10개 이상 또는 100개 이상, 또는 심지어 1000개 이상일 수 있다.
- <26> 프로세스 마이크로채널은 전형적으로 나란히 배열되는데, 예를 들어, 프로세스 마이크로채널은 평편한 마이크로채널의 어레이(array)를 형성할 수 있다. 프로세스 마이크로채널은 15mm 이하, 예컨대 0.05 내지 10mm, 구체적으로 0.1 내지 5mm, 보다 구체적으로는 0.5 내지 2mm인 높이 또는 너비 중 적어도 하나의 내부규격을 보유할 수 있다. 다른 높이 또는 너비의 내부규격은, 예컨대 0.1 내지 100cm, 구체적으로 0.2 내지 75cm, 보다 구체적으로는 0.3 내지 50cm일 수 있다. 프로세스 마이크로채널의 길이는, 예컨대 1 내지 500cm, 특히 2 내지 300cm, 보다 구체적으로는 3 내지 200cm, 또는 5 내지 100cm일 수 있다.
- <27> 마이크로채널 반응기(100)는 프로세스 마이크로채널(104)과 열교환 접촉 상태에 있는 열교환 채널(도 1에는 나타내지 않았음)을 추가로 포함할 수 있다. 상기 열교환 채널도 또한 마이크로채널이다. 마이크로채널 반응기는 열교환 유체가 열교환 헤더(110)에서 열교환 채널을 통해 열교환 풋터(112)까지 흐를 수 있도록 개조되어있다. 열교환 채널은 프로세스 마이크로채널(104) 내의 흐름에 상대적으로 정류, 역류 또는 바람직하게는 교차류(cross-current) 방향의 흐름을 제공한다. 교차류 방향은 화살표(114 및 116)로 표시한 바와 같다.
- <28> 열교환 채널은 15mm 이하, 예컨대 0.05 내지 10mm, 특히 0.1 내지 5mm, 보다 특히 0.5 내지 2mm인 높이 또는 너비 중 적어도 하나의 내부규격을 보유할 수 있다. 높이 또는 너비의 다른 내부규격은, 예컨대, 0.1 내지 100cm, 특히 0.2 내지 75cm, 보다 특히 0.3 내지 50cm일 수 있다. 열교환 채널의 길이는, 예컨대 1 내지 500cm, 특히 2 내지 300cm, 보다 특히 3 내지 200cm, 또는 5 내지 100cm일 수 있다.
- <29> 프로세스 마이크로채널(104)과 이의 옆에 인접하는 열교환 채널 사이의 이격 거리는 0.05mm 내지 5mm, 구체적으로 0.2 내지 2mm 범위일 수 있다.
- <30> 본 발명의 어떤 구체예에서, 제1 열교환 채널 및 제2 열교환 채널, 또는 제1 열교환 채널, 제2 열교환 채널 및 제3 열교환 채널, 또는 심지어 제5 열교환 채널까지, 또는 그 이상의 열교환 채널까지 제공될 수 있다. 따라서, 그러한 경우에는, 다수의 열교환 채널의 세트가 존재하며, 따라서 다수의 열교환 헤더(110) 및 열교환 풋터(112)가 존재할 수 있고, 이 경우 열교환 채널의 세트는 열교환 헤더(110) 유래의 열교환 유체를 수취하고, 열교환 유체를 열교환 풋터(112)로 운반하도록 개조될 수 있다.
- <31> 프로세스 헤더(102), 프로세스 풋터(108), 열교환 헤더(110), 열교환 풋터(112), 프로세스 마이크로채널(104) 및 열교환 채널은 독립적으로, 본 발명에 따른 방법의 작동을 가능하게 하기 위해 충분한 강도, 규모 안정성 및 열전달 특성을 제공하는 임의의 구성물질로 제조될 수 있다. 적절한 구성물질에는, 예를 들어, 강철(예컨대 스테인리스강 및 탄소강), 모넬(monel), 티타늄, 구리, 유리 및 중합체 조성물이 포함된다. 열교환 유체의 종류는 본 발명의 구성요건은 아니며, 열교환 유체는 광범위하게 다양한 유체에서 선택될 수 있다. 적절한 열교환 유체에는, 스팀, 물, 공기 및 오일이 포함된다. 다수의 열교환 채널의 세트를 포함하는 본 발명의 구체예에서, 그러한 열교환 채널의 세트는 상이한 열교환 유체로 작동될 수 있거나, 또는 상이한 온도를 보유하는 열교환 유체로 작동될 수도 있다.
- <32> 본 발명에 따른 마이크로채널 반응기는 1개 이상의 프로세스 마이크로채널 및 1개 이상의 열교환 채널을 포함하는 다수의 반복 유닛을 포함할 수 있다. 도 2를 참고할 수 있는데, 도 2에서는 전형적인 반복 유닛 및 이의 작동이 나타나 있다.
- <33> 프로세스 마이크로채널(210)은 업스트림 엔드(220) 및 다운스트림 엔드(230)를 포함하며 축매(나타내지 않음), 예컨대 예폭시화 축매를 포함할 수 있는 제1구역(240)을 포함할 수 있다. 제1구역(240)은 제1 열교환 채널(250)과 열교환 접촉 상태에 있어서, 프로세스 마이크로채널(210)과 제1 열교환 채널(250) 사이의 열교환을 가능하게 한다. 반복 유닛은 1개 이상의 제1오리피스(280)를 통해 제1구역에서 종료되는 제1공급채널(first feed channel)(260)을 포함할 수 있다. 전형적으로 1개 이상의 제1오리피스(280)는 또 다른 제1오리피스(280)에 대하여 다운스트림에 위치될 수 있다. 작동 중에, 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물은 업스트림 엔드(220)의 개구

부(opening)를 통해서 및/또는 제1공급채널(260) 및 1개 이상의 제1오리피스(280)를 통해서 프로세스 마이크로 채널(210)의 제1구역(240)으로 진입할 수 있다.

<34> 프로세스 마이크로채널(210)은 촉매를 포함하도록 개조될 수 있는 또는 그렇지 않을 수도 있는 제2구역(340)을 포함할 수 있다. 상기 설명한 바와 같이, 제2구역(340)은 촉매를 포함 또는 포함하지 않을 수 있다. 제2구역(340)은 제1구역(240)의 다운스트림에 위치한다. 제2구역(340)은 제2 열교환 채널(350)과 열교환 접촉 상태에 있어서, 프로세스 마이크로채널(210)의 제2구역과 제2 열교환 채널(350) 사이의 열교환을 가능하게 한다. 어떤 구체예에서, 제2구역(340)은 제2 열교환 채널(350)에서의 열교환 유체와의 열교환에 의해 제1구역(240)에서 수득 및 수취한 산화올레핀을 급냉하도록 개조되어 있다. 급냉은 다수, 예컨대 2 또는 3 또는 4개의 제2 열교환 채널(350)의 존재 하에 1개 단계 이상에서 달성될 수 있다. 그러한 다수의 제2 열교환 채널(350)은 특히, 보다 낮은 온도의 열교환 유체를 함유하는 제2 역교환 채널(350)을 이용하여 제2구역(340)의 다운스트림 방향으로 열교환이 일어날 경우, 상이한 온도를 보유하는 열교환 유체를 함유하도록 개조될 수 있다. 반복 유닛은 1개 이상의 제2오리피스(380)를 통해 제2구역에서 종료되는 제2공급채널(260)을 포함할 수 있다. 작업 중에, 공급물은 프로세스 마이크로채널(210)의 업스트림에서부터 제2공급채널(360) 및 1개 이상의 제2오리피스(380)를 통하여 제2구역(340)으로 진입할 수 있다. 전형적으로 1개 이상의 제2오리피스(380)는 또 다른 제2오리피스(380)에 대하여 다운스트림에 위치될 수 있다. 제2구역(340)이 산화올레핀의 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민으로의 전환을 수행하기 위해 개조된 구체예에서, 작업 중에, 제2공급채널(360) 및 1개 이상의 제2오리피스(380)를 통하여 진입하는 공급물은 물, 알콜, 이산화탄소 또는 아민을 함유할 수 있다. 또한 촉매가 제2공급채널(360) 및 1개 이상의 제2오리피스(380)를 통하여 공급될 수 있다. 원한다면, 1개 이상의 제2오리피스(나타내지 않음)와 분리된 제2공급채널(나타내지 않음)의 세트가 존재하여 공급물 및 촉매의 분리 공급을 수행할 수 있다.

<35> 1개 이상의 제1 또는 제2오리피스(280 또는 380)이 또 다른 제1 또는 제2오리피스(280 또는 380)의 다운스트림에 위치한, 제1 및 제2오리피스(280 또는 380)와 결합한 제1 및 제2공급채널(260 또는 360)은 각각 반응물의 보충을 가능하게 한다. 반응물의 보충은 본 발명의 몇몇 구체예의 특징이다.

<36> 프로세스 마이크로채널(210)은 중간구역(440)을 포함할 수 있는데, 이는 제1구역(240)의 다운스트림 및 제2구역(340)의 업스트림에 위치한다. 중간구역(440)은 제3 열교환 채널(450)과 열교환 접촉 상태에 있어서, 프로세스 마이크로채널(210)의 중간구역(440)과 제3 열교환 채널(450) 사이의 열교환을 가능하게 한다. 어떤 구체예, 예컨대 제2구역(340)이 산화올레핀의 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민으로의 전환을 수용하기 위해 개조된 구체예에서, 중간구역(440)은 제3 열교환 채널(450)에서 열교환 유체와의 열교환에 의해 제1구역(240)에서 수득 및 수취된 산화올레핀을 급냉하도록 개조되어 있다. 급냉은 다수, 예컨대 2 또는 3 또는 4개의 제3 열교환 채널의 존재에 의해 단계적으로 이루어질 수 있다. 그러한 다수의 제3 열교환 채널(450)은 상이한 온도를 보유하는 열교환 유체를 함유하도록, 구체적으로, 중간구역(440)의 다운스트림 방향에서 열교환이 이루어지고 제3 열교환 채널(450)은 낮은 온도의 열교환 유체를 포함하도록 개조될 수 있다.

<37> 공급채널은 마이크로채널일 수 있다. 공급채널은 15mm 이하, 예컨대 0.05 내지 10mm, 구체적으로 0.1 내지 5mm, 보다 구체적으로 0.5 내지 2mm인 높이 또는 너비 중 적어도 하나의 내부규격을 보유할 수 있다. 다른 높이 또는 너비의 내부규격은, 예를 들어, 0.1 내지 100cm, 구체적으로 0.2 내지 75cm, 보다 구체적으로 0.3 내지 50cm이다. 공급채널의 길이는, 예를 들어 1 내지 250cm, 바람직하게는 2 내지 150cm, 및 보다 구체적으로 3 내지 100cm, 또는 5 내지 50cm일 수 있다.

<38> 프로세스 마이크로채널의 구역의 길이는, 예를 들어 필요한 열교환 용량 또는 구역에 포함될 수 있는 촉매의 양에 따라, 서로 독립적으로 선택될 수 있다. 구역의 길이는 바람직하게는 1cm 이상, 또는 2cm 이상, 또는 5cm 이상이다. 구역의 길이는 바람직하게는 250cm 이하, 또는 150cm 이하, 또는 100cm 이하, 또는 50cm 이하이다. 구역의 다른 규격은 프로세스 마이크로채널(210)의 규격에 상응하여 정해진다.

<39> 본 발명의 마이크로채널은 공지된 기법, 예컨대 종래 기계가공, 레이저 절단, 몰딩(molding), 스탬핑(stamping) 및 에칭 및 이들의 통합기법을 이용하여 제조될 수 있다. 본 발명의 마이크로채널 반응기는 통로를 허용하도록 제거된 형태를 보유한 시트로 형성하여 제조될 수 있다. 그러한 시트의 스택이 공지된 방법, 예컨대 확산 접합(diffusion bonding), 레이저 웰딩(laser welding), 콜드 웰딩(cold welding), 확산 브레이징(diffusion brazing), 및 이들의 통합기법을 이용하여 조립되어 통합 장치를 형성할 수 있다. 본 발명의 마이크로채널 반응기는 적절한 헤더, 풋터, 밸브, 도관 라인, 및 반응물의 유입, 생성물의 배출, 및 열교환 유체의 흐름을 조절하는 기타 장치를 포함한다. 이들은 도면에 나타내지 않았으나, 당해 기술분야에서 숙련된 자(이하 "당업자"라

함)에 의해 용이하게 제공될 수 있다. 또한, 공급물의 온도 조절, 구체적으로, 공급물 또는 공급물 성분이 프로세스 마이크로채널이 진입하기 이전에 공급물 또는 공급 성분을 가열하거나, 또는 생성물의 온도 조절, 구체적으로 생성물이 프로세스 마이크로채널에서 배출된 후 생성물을 급냉하기 위한 열교환 장치(도면에는 나타나지 않음)가 추가로 존재할 수 있다. 그러한 추가 열교환 장치는 마이크로채널 반응기와 통합될 수 있으나, 보다 전형적으로는 별도의 장치일 것이다. 이들은 도면에 나타나지 않았지만, 당업자에 의해 용이하게 제공될 수 있다. 예컨대, 공급물 성분을 가열하기 위해 또는 기타 가열 목적을 위해 에폭시화 공정의 반응열을 이용함으로써 열 통합(heat interaction)이 제공될 수 있다.

<40> 전형적으로, 에폭시화 촉매는 에폭시화 반응 조건 하에서 고체 촉매이다. 그러한 에폭시화 촉매, 및 임의의 다른 적절한 고체 촉매가 프로세스 마이크로채널의 지정된 구역에 임의의 공지된 방법으로 설치될 수 있다. 촉매는 프로세스 마이크로채널의 지정된 구역에서 패킹된 베드를 형성할 수 있고/있거나 프로세스 마이크로채널의 지정된 구역의 적어도 일부분의 벽 상에 코팅을 형성할 수 있다. 당업자는 코팅이 프로세스 마이크로채널의 내벽 상에 위치된다는 것을 이해할 것이다. 선택적 또는 추가적으로, 1개 이상의 촉매가 프로세스 마이크로채널의 지정된 구역에 위치될 수 있는 인서트(insert) 상에 코팅의 형태로 존재할 수 있다. 코팅은 임의의 침착법, 예컨대 워시 코팅(wash coating) 또는 증착에 의해 제조될 수 있다. 어떤 구체예에서, 에폭시화 촉매는 에폭시화 조건 하에서 고체 촉매가 아닐 수 있으며, 이 경우에는 에폭시화 촉매가 1개 이상의 에폭시화 공급물 성분과 함께 프로세스 마이크로채널의 지정된 구역에 공급될 수 있고, 에폭시화 반응 혼합물과 함께 프로세스 마이크로채널을 통하여 통과할 수 있다.

<41> 본 발명에 이용될 수 있는 에폭시화 촉매는 전형적으로 1개 이상의 11족 금속을 함유하는 촉매이다. 11족 금속은 은 및 금으로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 11족 금속은 은을 함유한다. 구체적으로, 11족 금속은 11족 금속의 전체 중량 대비 은의 중량으로 계산했을 때, 금속으로서의 은을 적어도 90중량%, 보다 구체적으로는 95중량% 이상, 예컨대 99중량% 이상, 또는 99.5중량% 이상의 양으로 함유할 수 있다. 전형적으로, 에폭시화 촉매는 1종 이상의 촉진제(promoter) 성분을 추가로 함유할 수 있다. 보다 전형적으로, 에폭시화 촉매는 11족 금속, 1종 이상의 촉진제 성분, 및 1종 이상의 추가 원소를 함유하는 1종 이상의 추가적 성분을 함유할 수 있다. 어떤 구체예에서, 에폭시화 촉매는 11족 금속, 임의의 촉진제 성분 및 1종 이상의 추가 원소를 함유하는 임의의 성분이 침착될 수 있는 담체 물질을 함유할 수 있다. 적절한 촉진제 성분 및 1종 이상의 추가 원소를 함유하는 적절한 성분 및 적절한 담체 물질은 하기에 설명되는 바와 같을 수 있다.

<42> 일 구체예에서, 마이크로채널 반응기의 1개 이상의 프로세스 마이크로채널 내에 에폭시화 촉매를 설치하는 방법은 본질적으로 비수성(non-aqueous)인 회석제 내에 분산된 에폭시화 촉매의 분산체를 1개 이상의 마이크로채널에 주입하는 단계, 및 회석제를 제거하는 단계를 포함한다.

<43> 본질적으로 비수성의 회석제는 액체일 수 있거나, 또는 기체 형태로 존재할 수 있다. 액체 회석제에 대하여 본원에서 사용하는 "본질적으로 비수성"이라는 용어는 회석제의 중량 대비 회석제의 수분 함량이 20중량% 이하, 구체적으로 10중량% 이하, 보다 구체적으로는 5중량% 이하, 예를 들어 2중량% 이하, 또는 심지어 1중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하인 것을 의미한다. 특히, 기체 회석제에 대하여, "본질적으로 비수성"이라는 용어는 프로세스 마이크로채널 내에 존재하는 회석제가 이슬점 이상이라는 것을 의미한다. 회석제에 액상 수분의 실질적 또는 완전한 부존재는 촉매의 형태, 조성 및 특질 중 1 이상의 측면에서 수성 회석제가 이용되는 경우보다 설치 동안 촉매의 무결성(integrity)을 더 양호하게 유지할 수 있게 한다. 본질적으로 비수성의 적절한 액체 회석제에는 유기 회석제, 예컨대 탄화수소, 할로젠화 탄화수소, 알콜, 케톤, 에테르 및 에스테르가 포함된다. 적절한 알콜에는, 예컨대 메탄올 및 에탄올이 포함된다. 액체 회석제 내에 존재할 수 있는 촉매의 양은 촉매 및 액체 회석제의 총량 대비 1 내지 50중량%, 구체적으로 2 내지 30중량% 범위일 수 있다.

<44> 본질적으로 비수성의 적절한 기체상 회석제에는, 예컨대 공기, 질소, 아르곤 및 이산화탄소가 포함된다. 기체상 회석제에 존재할 수 있는 촉매의 양은 기체상 회석제의 부피 대비 촉매의 중량으로 계산했을 때 10 내지 500g/1, 구체적으로 22 내지 300g/1 범위일 수 있다.

<45> 분산체에 존재하는 에폭시화 촉매는 종래의 성형된 촉매를 분쇄한 후 경우에 따라 분급(sieving)하여 수득될 수 있다. 분산체 내에 존재하는 촉매의 입자크기는 전형적으로 d_{50} 이 0.1 내지 100 μm , 구체적으로 0.5 내지 50 μm 범위가 되게 하는 크기이다. 본원에 사용하는 바와 같이, " d_{50} "으로 언급되는 평균입자크기는 Horiba LA900 입자크기 분석기에 의해 측정된 것과 같으며 언급된 평균입자크기보다 큰 입자 및 작은 입자에 해당하는 구의 당량 부피(equivalent volume)가 존재하는 입자 직경을 나타낸다. 측정 방법에는 초음파 처리로써 2차 입자를 1차 입

자로 분쇄하여 입자를 분산시키는 단계를 포함한다. 이러한 초음파 처리는 d_{50} 값의 추가적인 변화가 감지되지 않을 때까지 계속되는데, Horiba LA900 입자크기 분석기를 이용할 경우 전형적으로 5분의 초음파 처리가 요구된다. 바람직하게는, 에폭시화 촉매는 이들이 프로세스 마이크로채널의 가장 작은 규모의 50% 이하, 구체적으로는 30% 이하 크기의 구멍을 보유한 체를 통과할 수 있게 하는 규모를 보유한 입자를 포함한다.

<46> 종래의 성형된 에폭시화 촉매는 전형적으로 11족 금속, 1종 이상의 촉진제 성분 및 경우에 따라 성형된 담체 물질 상에 분산된 추가 원소를 함유하는 1종 이상의 성분을 함유한다. 11족 금속, 촉진제 성분 및 추가 원소를 함유하는 성분에 대하여 적절한 담체 물질, 적절한 촉진제 성분, 추가 원소를 함유하는 적절한 성분은 하기에 설명되어있다.

<47> 대안적으로 및 바람직하게는, 분산체에 존재하는 에폭시화 촉매는 본원에 설명한 바와 같이 제조된다.

<48> 촉매의 분산체는 패키징된 촉매 베드가 1개 이상의 프로세스 마이크로 채널의 지정된 구역에서 형성되도록, 또는 대안적으로, 상기 구역의 적어도 일부분의 벽이 촉매로 덮히도록 주입될 수 있다. 전자의 경우에는 촉매의 분산체가 주입되기 이전에, 지지 장치, 예컨대 분급 또는 등급화된 입자 물질이 1개 이상의 프로세스 마이크로채널의 지정된 구역의 다운스트림 부분에 위치되어 촉매를 지지하고 촉매가 다운스트림으로 더 움직이는 것을 막아줄 수 있다. 후자의 경우에는, 촉매는 프로세스 마이크로채널을 조립하기 이전 또는 이후에 프로세스 마이크로채널의 벽에 침착될 수 있거나, 또는 촉매가 프로세스 마이크로채널의 지정된 구역에 위치한 인서트 상에 존재할 수도 있다.

<49> 프로세스 마이크로채널의 제1구역에 존재하는 11족 금속의 총량은 본 발명의 구성요건은 아니고, 넓은 범위에서 선택될 수 있다. 전형적으로, 11족 금속의 총량은 반응기 부피에 대하여 10 내지 500kg/m^3 , 보다 전형적으로는 50 내지 400kg/m^3 , 특히 100 내지 300kg/m^3 범위일 수 있는데, 반응기 부피는 패키징된 베드의 존재 및/또는 벽 상의 에폭시화 촉매의 존재에 의해 에폭시화 촉매에 의해 점유된 프로세스 마이크로채널의 부분의 횡단면적 및 총 길이에 의해 정의된다. 의식의 여지를 없애기 위해, 상기와 같이 정의된 반응기 부피에는 에폭시화 촉매를 포함하지 않는 프로세스 마이크로채널의 부분은 포함되지 않는다. 공급물이 올레핀 및 산소를 총량의 50mol% 이상을 함유하는 본 발명의 구체예에서, 11족 금속의 총량은 상기 정의한 바와 같이, 반응기 부피에 대하여 5 내지 250kg/m^3 , 보다 전형적으로는 20 내지 200kg/m^3 , 특히 50 내지 150kg/m^3 범위일 수 있다.

<50> 일 구체예에서, 본 발명은 미립자 에폭시화 촉매의 제조방법을 제공하는데, 상기 방법은, 0.2 내지 $10\mu\text{m}$ 범위의 직경을 보유하는 세공(pore)이 총 세공부피의 70% 이상을 차지하게 하는 세공크기분포를 보유하는 미립자 담체 물질 상에 11족 금속 및 1종 이상의 촉진제 성분을 침착하는 것을 포함한다.

<51> 본 발명에 이용하기 위한 담체 물질은 중성 또는 인공적 무기 물질일 수 있으며, 이에 는 내화성 물질, 실리콘 카바이드(silicon carbide), 클레이(clay), 제올라이트, 차콜(charcoal) 및 알칼리토금속 카보네이트, 예컨대 탄산칼슘이 포함된다. 알루미늄, 마그네시아, 지르코니아 및 실리카와 같은 내화성 물질이 바람직하다. 가장 바람직한 물질은 α -알루미나이다. 전형적으로, 담체 물질은 담체의 중량 대비 85중량% 이상, 보다 전형적으로는 90중량% 이상, 구체적으로 95중량% 이상의 α -알루미나, 빈번하게는 99.9중량%의 α -알루미나를 함유한다. α -알루미나의 기타 성분에는 예컨대, 실리카, 알칼리 금속 성분, 예컨대 나트륨 및/또는 칼륨 성분, 및/또는 알칼리토금속 성분, 예컨대 칼슘 및/또는 마그네슘 성분이 포함될 수 있다.

<52> 담체 물질의 표면적은 적절하게는 담체의 중량 대비 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 및 구체적으로 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있으며; 표면적은 적절하게는 담체의 총 중량 대비 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 특히 $3\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다. 본원에서 사용하는 바와 같이 "표면적"이란 문헌 [Journal of the American Chemical Society 60(1938)pp.309-316]에 기술된 바와 같은 B.E.T.(브루нау어, 에멧트 및 텔러) 방법에 의해 측정된 표면적에 관한 것이라는 것은 이해될 것이다. 특히 담체가 선택적으로 실리카, 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속 성분을 추가로 함유하는 α -알루미나일 경우에, 넓은 표면적의 담체는 개선된 성능 및 작동 안정성을 제공한다.

<53> 담체 물질의 수분 흡수율은 전형적으로 0.2 내지 0.8g/g 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.7g/g이다. 11족 금속, 촉진제 성분 및 1종 이상의 원소를 함유하는 성분의 보다 효율적인 침착이라는 관점에서 높은 수분 흡수율이 선호될 수 있다. 본원에서 사용하는 바와 같이, 수분 흡수율은 ASTM C20에 의거하여 측정된 것이고, 수분 흡수율은 담체의 중량에 대비하여 담체의 세공으로 흡수될 수 있는 물의 중량으로 나타낸다.

- <54> 미립자 담체 물질은 0.2 내지 10 μm 범위의 직경을 보유한 세공이 총 세공 부피의 70% 이상을 차지하게 하는 세공크기분포를 보유할 수 있다. 그렇게 상대적으로 좁은 세공크기분포는 촉매의 활성, 선택성 및 수명 중 하나 이상에 기여할 수 있다. 수명은 촉매의 활성을 유지하고/유지하거나 선택성을 유지하는 것에 관한 것이다. 본원에서 사용하는 세공크기분포 및 세공부피는 Micromeritics Autopore 9200 모델(접촉각 130° , 표면장력이 0.473N/m인 수은, 및 적용된 수은 압축에 대한 보정)을 이용하여 $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 의 압력으로 수은을 관입함에 의해 측정된 것이다.
- <55> 바람직하게는, 세공크기분포는 0.2 내지 10 μm 범위의 직경을 보유한 세공이 총 세공 부피의 75% 이상, 특히 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상을 차지하는 분포이다. 빈번하게는, 세공크기분포는 0.2 내지 10 μm 범위의 직경을 보유한 세공이 총 세공 부피의 99.9% 미만, 보다 빈번하게는 99% 미만을 차지하는 세공크기분포이다.
- <56> 바람직하게는, 세공크기분포는 0.3 내지 10 μm 범위의 직경을 보유한 세공이 0.2 내지 10 μm 범위의 직경을 보유한 세공 내에 포함된 세공부피의 75% 이상, 특히 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상, 특히 100%까지를 차지하는 세공크기분포이다.
- <57> 전형적으로, 세공크기분포는 0.2 μm 미만의 직경을 보유한 세공이 총 세공 부피의 10% 미만, 특히 5% 미만이 되게 하는 세공크기분포이다. 빈번하게는 0.2 μm 미만의 직경을 보유한 세공은 총 세공 부피의 0.1% 이상, 보다 빈번하게는 0.5% 이상을 나타낸다.
- <58> 전형적으로, 세공크기분포는 10 μm 보다 큰 직경을 보유하는 세공이 총 세공부피의 20% 미만, 특히 10% 미만, 보다 특히 5% 미만을 차지하는 세공크기분포이다. 빈번하게는, 10 μm 보다 큰 직경을 보유한 세공은 총 세공부피의 0.1% 이상, 특히 0.5% 이상을 차지한다.
- <59> 담체 물질 상에 분산된 1종 이상의 11족 금속을 함유하는 에폭시화 촉매는 11족 금속 함량이 촉매의 중량 대비 10g/Kg 이상일 경우 감지할 수 있는 촉매 활성을 나타낸다. 바람직하게는, 촉매는 50 내지 500g/kg, 보다 바람직하게는 100 내지 400g/kg의 양으로 11족 금속을 함유한다.
- <60> 촉진제 성분은 레늄, 텅스텐, 몰리브덴, 크롬, 및 이들의 혼합물에서 선택된 1종 이상의 원소를 함유할 수 있다. 바람직하게는 촉진제 성분은 촉진제 원소 중 하나로서 레늄을 함유한다.
- <61> 촉진제 성분은 전형적으로 11족 금속의 중량 대비 원소(즉, 레늄, 텅스텐, 몰리브덴 및/또는 크롬)의 총량으로 계산했을 때, 0.05mmol/kg 이상, 보다 전형적으로는 0.5mmol/kg 이상, 및 바람직하게는 1mmol/kg 이상의 양으로 에폭시화 촉매 내에 존재할 수 있다. 촉진제 성분은 11족 금속의 중량 대비 원소의 총량으로서 계산했을 때, 250mmol/kg 이하, 바람직하게는 50mmol/kg 이하, 보다 바람직하게는 25mmol/kg 이하의 양으로 존재할 수 있다. 침착될 수 있는 촉진제 성분의 형태는 본 발명의 주요사항은 아니다. 예를 들어, 촉진제 성분은 적절하게는 산화물 또는 옥시음이온(oxyanion), 예컨대 레네이트(rhenate), 퍼레네이트(perrenate), 또는 텅스테이트(tungstate)로서, 염 또는 산 형태로 제공될 수 있다.
- <62> 에폭시화 촉매가 촉진제 성분을 포함하는 레늄을 함유할 경우, 레늄은 전형적으로, 11족 금속의 중량 대비 원소의 양으로서 계산했을 때, 0.5mmol/kg 이상, 보다 전형적으로는 2.5mmol/kg 이상, 및 바람직하게는 5mmol/kg 이상, 특히 7.5mmol/kg 이상의 양으로 존재할 수 있다. 레늄은 전형적으로는 동일한 기준에서 25mmol/kg 이하, 바람직하게는 15mmol/kg 이하, 보다 바람직하게는 10mmol/kg 이하, 특히 7.5mmol/kg 이하의 양으로 존재한다.
- <63> 또한, 에폭시화 촉매가 레늄 함유 촉진제 성분을 함유할 경우, 촉매는 바람직하게는 담체 상에 침착되는 추가 성분으로서 레늄 공촉진제를 함유할 수도 있다. 적절하게는 레늄 공촉진제는 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 인, 보론, 및 이들의 혼합물에서 선택된 원소를 함유하는 성분에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 레늄 공촉진제는 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황 및 이들의 혼합물을 함유하는 성분에서 선택된다. 레늄 공촉진제가 일 요소로서 텅스텐을 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- <64> 레늄 공촉진제는 전형적으로 11족 금속의 중량 대비 원소(즉, 전체 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 인 및/또는 보론)로서 계산했을 때, 0.05mmol/kg, 보다 전형적으로는 0.5mmol/kg, 및 바람직하게는 2.5mmol/kg의 총량으로 존재할 수 있다. 레늄 공촉진제는 동일한 기준에서, 200mmol/kg 이하, 바람직하게는 50mmol/kg, 보다 바람직하게는 25mmol/kg의 총량으로 존재할 수 있다. 레늄 공촉진제가 침착될 수 있는 형태는 본 발명의 구성요건은 아니다. 예를 들어, 레늄 공촉진제는 적절하게는 산화물 또는 옥시음이온으로서, 예컨대 설페이트, 보레이트 또는 몰리브데이트로서 염 또는 산 형태로 제공될 수 있다.

- <65> 에폭시화 촉매는 바람직하게는 11족 금속, 촉진제 성분, 및 추가 원소를 함유하는 성분을 함유한다. 가능한 추가 원소는 질소, 플루오르, 알칼리 금속, 알칼리토금속, 티타늄, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, 탈륨, 토륨, 탄탈, 니오브, 갈륨 및 게르마늄 및 이들의 혼합물에서 선택될 수 있다. 바람직하게는 알칼리 금속은 리튬, 칼륨, 루비듐 및 세슘에서 선택된다. 가장 바람직하게는 알칼리 금속은 리튬, 칼륨 및/또는 세슘이다. 바람직하게는 알칼리토금속은 칼슘 및 바륨에서 선택된다. 전형적으로, 추가 원소는 11족 금속의 중량에 대한 원소로서 계산했을 때 0.05 내지 2500mmol/kg, 보다 전형적으로는 0.25 내지 500mmol/kg의 총량으로 에폭시화 촉매 내에 존재한다. 추가 원소는 임의의 형태로 제공될 수 있다. 예를 들어, 알칼리 금속 또는 알칼리토금속의 염이 적절하다.
- <66> 본원에서 사용하는 바와 같이, 에폭시화 촉매 내에 존재하는 알칼리 금속의 양은 100℃에서 탈이온수로 에폭시화 촉매로부터 추출될 수 있는 만큼의 양인 것으로 간주된다. 추출법은 10g의 촉매 샘플을 20ml 양의 탈이온수로 100℃에서 5분간 가열하여 3회 추출하는 단계 및, 공지된 방법, 예컨대 원자흡광광도계(atomic absorption spectroscopy)를 이용하여 관련 금속을 측정하는 단계를 포함한다.
- <67> 본원에서 사용하는 바와 같이, 에폭시화 촉매 내에 존재하는 알칼리토금속의 양은 100℃에서 탈이온수 내에 질산 10중량%를 이용하여 에폭시화 촉매에서 추출될 수 있는 만큼의 양으로 간주된다. 추출법은 10g 촉매 샘플을 100ml 양의 10중량% 질산으로 30분간 끓여서(1atm, 즉 101.3kPa) 10g의 촉매 샘플을 추출하는 단계 및 공지된 방법, 예컨대 원자흡광광도계를 이용하여 혼합 추출물 내에서 관련 금속을 측정하는 단계를 포함한다. 본원에 참고인용된 US-A-5801259호를 참조했다.
- <68> 11족 금속, 1종 이상의 촉진제 성분 및 추가 원소를 함유하는 1종 이상의 성분을 담체 물질 상에 침착하는 방법은 당해 기술분야에 공지되어 있고, 그러한 방법은 본 발명의 실시예에 적용될 수 있다. 본원에 참고인용된 US-A-5380697, US-A-5739075, EP-A-266015, 및 US-B-6368998을 참조했다. 적절하게는, 상기 방법은 양이온성 11족 금속-아민 착물 및 환원제를 함유하는 액체 혼합물로 미립자 담체 물질을 함침하는 것을 포함한다.
- <69> 어떤 구체예에서, 본 발명은 상기 설명한 바와 같이, 마이크로채널 반응기의 1개 이상의 프로세스 마이크로채널에 포함된 에폭시화 촉매의 존재 하에 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시키는 것을 포함하는 올레핀의 에폭시화 방법에 관한 것이다.
- <70> 본 발명에 이용하기 위한 올레핀은 방향족 올레핀, 예컨대 스티렌, 또는 공액 여부와는 상관없는 디-올레핀, 예컨대 1,9-데카디엔 또는 1,3-부타디엔일 수 있다. 올레핀의 혼합물이 이용될 수도 있다. 전형적으로, 올레핀은 모노올레핀, 예컨대 2-부텐 또는 이소부텐이다. 바람직하게는, 올레핀은 모노- α -올레핀, 예컨대 1-부텐 또는 프로필렌이다. 가장 바람직한 올레핀은 에틸렌이다.
- <71> 본 발명의 에폭시화 방법을 위한 공급물은 올레핀 및 산소를 함유한다. 본원에서 사용하는 바와 같이, 공정에 대한 공급물은 반응물 및 당해 공정이 일어날 경우 프로세스 마이크로채널의 구역에 공급되는 기타 성분 전부를 표현하는 것이라고 이해된다. 공급물 성분 중 몇몇은 프로세스 마이크로채널(210)의 업스트림 엔드(220) 내에 개구부를 통하여 에폭시화 공정에 공급될 수 있다. 공급물 성분 중 몇몇은 제1공급채널(260) 및 1개 이상의 제1오리피스(280)를 통해 공급될 수 있다. 예를 들어, 올레핀이 풍부한 공급물 성분은 프로세스 마이크로채널의 업스트림 엔드 내의 개구부를 통해 공급될 수 있고 산소가 풍부한 공급물 성분은 제1공급채널 및 1개 이상의 제1오리피스를 통해 공급될 수 있다. 대안적으로, 산소가 풍부한 공급물 성분이 프로세스 마이크로채널의 업스트림 엔드 내에 개구부를 통하여 공급될 수 있고, 올레핀이 풍부한 공급물 성분이 제1공급채널 및 1개 이상의 제1오리피스를 통해 공급될 수 있다. 특정 공급물 성분은 프로세스 마이크로채널의 업스트림 엔드 내에 개구부를 통하여 및 제1공급채널 및 1개 이상의 제1오리피스를 통하여 공급될 수 있다. 예를 들어, 올레핀은 부분적으로는 프로세스 마이크로채널의 업스트림 엔드 내에 개구부를 통하여 공급될 수 있고 부분적으로는 제1공급채널 및 1개 이상의 제1오리피스를 통해 공급될 수 있다. 또 다른 예에서는, 산소가 부분적으로는 프로세스 마이크로채널의 업스트림 엔드 내에 개구부를 통하여 공급될 수 있고, 부분적으로는 제1공급채널 및 1개 이상의 제1오리피스를 통하여 공급될 수 있다.
- <72> 일 구체예에서, 산소 풍부 공급물 성분은 프로세스 마이크로채널 내에서 올레핀 풍부 공급물 성분과 접촉할 수 있다. 전형적으로, 산소 풍부 공급물 성분은 상대적으로 올레핀이 결핍되어 있다. 산소 풍부 공급물 성분은 전형적으로, 전체 산소 풍부 공급물 성분 대비 5mol% 이상, 특히 10mol% 이상, 보다 특히 15mol% 이상의 양 및 전형적으로 전체 산소 풍부 공급물 성분 대비 100mol% 이하, 또는 99.9mol% 이하, 또는 99.8mol% 이하의 양으로 산소를 함유한다. 산소 풍부 공급물 성분은 전체 산소 풍부 공급물 성분 대비 5mol% 이하, 특히 1mol% 이하의 양으로 올레핀을 함유할 수 있다. 그러한 산소 풍부 공급물 성분은 정상적으로 폭발한계 외에서 존재한다. 전형적으로, 올레핀 풍부 성분은 상대적으로 산소가 결핍되어 있다. 올레핀 풍부 공급물 성분은 전형적으로 전체 올

레핀 풍부 공급물 성분 대비 20mol% 이상, 특히 25mol% 이상, 보다 특히 30mol% 이상의 양 및 전형적으로 전체 올레핀 풍부 공급물 성분 대비 100mol% 이하, 또는 99.99mol% 이하, 또는 99.98mol% 이하의 양으로 올레핀을 함유한다. 올레핀 풍부 공급물 성분은 전형적으로 전체 올레핀 풍부 공급물 성분 대비, 15mol% 이하, 특히 10mol% 이하, 보다 특히 5mol% 이하의 양으로 산소를 함유할 수 있다. 그러한 올레핀 풍부 공급물 성분은 정상적으로 폭발한계 외에서 존재할 수 있다.

<73> 다수의 제1오리피스(280), 즉 또 다른 제1오리피스(280)의 다운스트림에 위치한 1개 이상의 제1오리피스(230)가 존재하는 경우에는, 전환된 반응물이 실질적으로 보충될 수 있다. 예를 들어, 전환된 산소를 보충하는 것은 공급물 내에 산소의 농도가 에폭시화 촉매의 길이를 따라 실질적으로 일정하기 유지될 수 있게 할 수 있으며, 이는 올레핀의 실질적으로 완벽한 전환에 유리할 수 있다. 대안적으로, 올레핀의 농도는 전환된 올레핀을 보충함으로써 실질적으로 일정하게 유지될 수 있으며, 이는 산소의 실질적으로 완벽한 전환에 유리할 수 있다.

<74> 추가적으로, 본 발명의 양태에서, 상이한 채널을 통해 올레핀 풍부 공급물 성분 및 산소 풍부 공급물 성분을 공급하고, 공급물 성분이 프로세스 마이크로채널에서 혼합되게 함으로써, 공급 조성물이 프로세스 마이크로채널 내에서 달성될 수 있으며, 반면 프로세스 마이크로채널 밖에서는 그러한 공급 조성물은 폭발을 초래할 수 있다.

<75> 선택성을 증가시키기 위해, 즉 원하는 산화올레핀의 형성에 대하여 원하지 않는 올레핀의 산화물 또는 산화올레핀이 이산화탄소 및 물로 전환되는 것을 억제하기 위해서, 유기 할로겐화물(organic halide)이 반응 조절제로서 공급물에 존재할 수 있다. 유기 할로겐화물은 액체 또는 기체로서 공급될 수 있다. 유기 할로겐화물은 프로세스 마이크로채널(210)의 업스트림 엔드(220) 내에 개구부를 통하여 또는 제1공급채널(260) 및 1개 이상의 제1오리피스(280)를 통하여 다른 공급물 성분과는 별도로 또는 함께 공급될 수 있다. 다수의 제1오리피스를 통해 유기 할로겐화물을 공급하는 양태는 에폭시화 촉매의 길이를 따라 유기 할로겐화물의 양의 수준이 증가할 수도 있다는 것이고, 이로써 본원에 참고인용된 EP-A-352850의 교시에 의거하여 에폭시화 촉매의 활성 및/또는 선택성이 증폭될 수도 있다는 것이다. 예를 들어, 레늄 함유 에폭시화 촉매를 이용할 경우에, 에폭시화 촉매의 활성은 에폭시화 촉매의 길이를 따라 증가될 수 있다. 이는 산소 및 올레핀이 공급되는 영역에 비하여 산소 또는 올레핀이 고갈된 영역에서 에폭시화 촉매의 보다 양호한 이용을 가능하게 할 수 있다.

<76> 유기 할로겐화물은 특히 유기 브롬화물(bromide), 및 보다 특히 유기 염화물(chloride)이다. 바람직한 유기 할로겐화물은 염화탄화수소(chlorohydrocarbon) 또는 브롬화탄화수소(bromohydrocarbon)이다. 보다 바람직하게는 유기 할로겐화물은 염화메틸, 염화에틸, 이염화에틸렌, 이브롬화에틸렌, 염화비닐 또는 이들의 혼합물에서 선택된다. 염화에틸 및 이염화에틸렌이 가장 바람직하다.

<77> 유기 할로겐화물 이외에도, 유기 또는 무기 질소 화합물이 반응 조절제로서 이용될 수 있으나, 이는 일반적으로 덜 바람직하다. 에폭시화 공정의 작동 조건 하에서 질소 함유 반응 조절제는 질산염(nitrate) 또는 아질산염(nitrite)의 전구체인 것으로 여겨진다(참조. 예컨대 본원에 참고인용된 EP-A-3642 및 US-A-4822900). 유기 질소 화합물 및 무기 질소 화합물이 이용될 수 있다. 적절한 유기 질소 화합물은 니트로 화합물, 니트로소 화합물, 아민, 질산염 및 아질산염, 예컨대 니트로메탄, 1-니트로소프로판 또는 2-니트로프로판이다. 적절한 무기 질소 화합물은, 예를 들어, 산화질소, 하이드라진(hydrazine), 하이드록실아민(hydroxylamine) 또는 암모니아이다. 적절한 산화질소는 일반식 NO_x 의 산화질소 이고, 상기 x는 1 내지 2 범위이며, 이에는, 예를 들어 NO , N_2O_3 및 N_2O_4 가 포함된다.

<78> 유기 할로겐화물 및 유기 또는 무기 질소 화합물은 일반적으로 낮은 총 농도, 예컨대 총 공급물 대비 0.01mol% 이하로 이용될 경우에 반응 조절제로서 효율적이다. 유기 할로겐화물은 총 공급물 대비 50×10^{-4} mol% 이하, 특히 20×10^{-4} mol% 이하, 보다 특히 15×10^{-4} mol% 이하의 농도 및 총 공급물 대비 바람직하게는 0.2×10^{-4} mol% 이상, 특히 0.5×10^{-4} mol% 이상, 보다 특히 1×10^{-4} mol% 이상의 농도로 존재하는 것이 바람직하다.

<79> 올레핀, 산소 및 유기 할로겐화물 이외에도, 공급물은 추가적으로 1종 이상의 추가 성분, 예컨대 벨레스트가스로서 포화 탄화수소, 비활성 기체 및 이산화탄소를 함유할 수 있다. 1종 이상의 추가 성분은 프로세스 마이크로채널(210)의 업스트림 엔드(220) 내에 개구부를 통해서 또는 제1공급채널(260) 및 1개 이상의 제1오리피스(280)를 통해서 다른 공급물 성분과 별도로 또는 함께 공급될 수 있다.

<80> 공급물 내에 올레핀 농도는 넓은 범위 내에서 선택될 수 있다. 전형적으로, 공급물 내에 올레핀 농도는 전체 공급물 대비 80mol% 이하일 것이다. 바람직하게는, 올레핀 농도는 동일한 기준에서 0.5 내지 70mol%, 특히 1 내지 60mol%일 것이다.

- <81> 공급물 내에 산소 농도는 넓은 범위 내에서 선택될 수 있다. 전형적으로 이용되는 산소의 농도는 총 공급물의 1 내지 15mol% 범위, 보다 전형적으로는 2 내지 12mol% 범위 내일 수 있다.
- <82> 포화 탄화수소에는, 예컨대 메탄 및 에탄이 포함된다. 본원에서 달리 언급하지 않는 한, 포화 탄화수소는 총 공급물 대비 80mol% 이하, 특히 75mol% 이하의 양으로 존재할 수 있고, 빈번하게는 동일한 기준에서 30mol% 이상, 보다 빈번하게는 40mol% 이상의 양으로 존재한다.
- <83> 이산화탄소는 올레핀 및/또는 산화올레핀의 바람직하지 않은 산화의 결과로서 형성되기 때문에 공급물에 존재할 수 있으며, 따라서 재생 스트림 내 존재하는 공급물 성분 내에 존재할 수 있다. 이산화탄소는 일반적으로 촉매 활성에 역효과를 갖는다. 유리하게는 이산화탄소의 양은, 예컨대 총 공급물 대비 2mol% 이하, 바람직하게는 1mol% 이하, 또는 0.2 내지 1mol% 범위이다.
- <84> 비활성 기체에는 예컨대 질소 또는 아르곤이 포함된다. 본원에서 달리 언급하지 않으면, 비활성 기체는 30 내지 90mol%, 전형적으로는 40 내지 80mol%의 농도로 공급물 내에 존재할 수 있다.
- <85> 본 발명의 에폭시화 방법은 공기-기반 또는 산소-기반일 수 있는데, 이는 문헌["Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd edition, Volume 9, 1980, pp. 445-447]을 참고하길 바란다. 공기-기반 공정에서, 공기 또는 산소가 풍부한 공기가 산화제의 공급원으로서 이용되는 반면, 산소-기반 공정에서는 고순도(적어도 95mol%)의 산소가 산화제의 공급원으로서 이용된다. 현재 대부분의 에폭시화 공장은 산소-기반이며, 본 발명의 특정 구체예를 실시하는데 있어서 산소-기반 공정이 바람직하다. 공기가 산화제의 공급원으로서 공정에 공급될 수 있다는 것은 본 발명의 다른 구체예의 이점이다.
- <86> 에폭시화 방법은 넓은 범위에서 선택된 반응 온도를 이용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는 반응 온도는 150 내지 340℃, 보다 바람직하게는 180 내지 325℃ 범위이다. 전형적으로, 제1 열교환 채널에 존재하는 열교환 유체의 온도는 반응 온도 보다 0.5 내지 10℃ 낮다.
- <87> 상기 언급한 바와 같이, 사용하는 동안에, 에폭시화 촉매는 성능이 감퇴될 수 있다. 활성 감퇴의 영향을 감소시키기 위해서, 반응 온도가 점진적으로 또는 다수의 단계, 예컨대 0.1 내지 20℃, 특히 0.2 내지 10℃, 보다 특히 0.5 내지 5℃의 단계로 증가될 수 있다. 상승되는 전체 반응 온도는 10 내지 140℃ 범위, 보다 전형적으로는 20 내지 100℃이다. 반응 온도는, 미사용 에폭시화 촉매 또는 재생된 에폭시화 촉매가 이용될 경우, 전형적으로 150 내지 300℃ 범위, 보다 전형적으로는 200 내지 280℃ 범위의 수준으로 증가될 수 있으며, 에폭시화 촉매의 활성이 감소된 경우에는 230 내지 340℃, 보다 전형적으로는 240 내지 325℃ 범위의 수준으로 증가될 수 있다.
- <88> 에폭시화 방법은 바람직하게는 프로세스 마이크로채널(210)의 업스트림 엔드(220)에서 측정했을 때, 1000 내지 3500kPa 범위의 압력에서 수행된다.
- <89> 에폭시화 촉매를 포함하는 프로세스 마이크로채널의 구역에서 배출되는 산화올레핀은 추가로 미반응 올레핀, 미반응 산소, 및 이산화탄소와 같은 기타 반응 생성물을 함유할 수 있는 반응 혼합물 내에 함유되어 있다. 전형적으로, 반응 생성물 내의 산화올레핀 함량은 일반적으로 1 내지 25mol%, 보다 전형적으로는 2 내지 20mol%, 특히 2 내지 5mol%이다.
- <90> 일 구체예에서, 에폭시화 방법은 총 공급물 대비 50mol% 이상의 총량으로 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시키는 것을 포함한다. 이러한 구체예에서, 올레핀 및 산소는 공급물 내에, 총 공급물 대비 80mol% 이상, 특히 90mol% 이상, 보다 특히 95mol% 이상의 총량으로 존재하고, 전형적으로는 총 공급물 대비 99.5mol% 이하, 특히 99mol% 이하의 총량으로 존재한다. 올레핀 대 산소의 몰비율은 3 내지 100, 특히 4 내지 50, 보다 특히 5 내지 20 범위일 수 있다. 포화 탄화수소 및 비활성 기체는 실질적으로 부존재할 수 있다. 본원에서 사용하는 바와 같이, 명세서의 내용에서 "실질적으로 부존재한다"는 것은 공급물 내에 포화 탄화수소의 양이 총 공급물 대비 10mol% 이하, 특히 5mol% 이하, 보다 특히 2mol% 이하이고, 공급물 내의 비활성 기체의 양은 총 공급물 대비 10mol% 이하, 특히 5 mol% 이하, 보다 특히 2mol% 이하라는 것을 의미한다. 이러한 특정 구체예에서는, 에폭시화 반응 혼합물 내에 산화올레핀의 양이 4 내지 15mol%, 특히 5 내지 12mol%, 예컨대 6 내지 10mol% 범위이도록 반응 조건이 적용될 수 있다. 바람직하게는, 산화올레핀을 함유한 에폭시화 반응 혼합물은 본원에 설명한 바와 같이 급냉된다.
- <91> 일 구체예에서, 본 발명은 마이크로채널 반응기의 1개 이상의 프로세스 마이크로채널에 포함된 에폭시화 촉매의 존재 하에 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시키는 단계를 포함하고, 올레핀의 전환율 또는 산소의 전환율이 90mol% 이상이 되도록 상기 공급물을 반응시키는 조건을 이용하는, 올레핀의 에폭시화 방법을 제공한다.

올레핀의 전환율은 90mol% 이상일 수 있고, 산소의 전환율도 90mol% 이상일 수 있다. 구체적으로, 이러한 실시예에서 공급물은 올레핀 및 산소를 총 공급물 대비 50mol% 이하의 양으로 함유할 수 있고, 공급물은 추가적으로 벨레스트가스로서 포화 탄화수소, 및 비활성 기체를 함유할 수 있다. 전형적으로, 올레핀의 전환율 또는 산소의 전환율이 95mol% 이상, 특히 98mol% 이상, 보다 특히 99mol% 이상이 되게 하는 공정 조건이 이용된다. 본원에서 사용하는 전환율이란, mol%로 나타낸, 공급물 내 반응물의 양 대비 전환된 반응물의 양이다. 바람직하게는, 올레핀의 전환율은 95mol% 이상, 특히 98mol% 이상, 보다 특히 99mol% 이상이고, 산소는 적어도 부분적으로 보충될 수 있다. 올레핀에 비하여 공급물 내에 산소가 과량으로 존재하면, 올레핀의 높은 전환율을 달성하는데 도움이 된다. 예를 들어, 공급물 내에 올레핀에 대한 산소의 몰비율은 1.01 이상, 전형적으로 1.05 이상, 특히 1.1 이상, 보다 특히 1.2 이상일 수 있고; 예를 들어 5 이하, 특히 3 이하, 보다 특히 2 이하일 수 있다. 이러한 구체예에서, 올레핀의 산화올레핀으로의 전환이 상대적으로 높은 선택성으로 달성된다. 본원에서 사용하는 바와 같이, 선택성은 전환된 올레핀의 양 대비, 형성된 산화올레핀의 양이며, mol%로 나타낸다. 게다가, 그렇게 높은 올레핀의 전환율은 공정이 관류식 모드에서 경제적으로 수행될 수 있게하며, 이는 미전환 반응물의 재생이 이용되지 않고, 공기가 에폭시화 공정에 공급될 수 있다는 것을 의미하며, 공기가 이용될 수 있다는 것은 공기 분리 유닛의 필요성이 배제된다는 것을 의미한다.

<92> 본 발명의 실시예에 있어서, 산화올레핀을 함유하는 반응 생성물은 전형적으로 열교환 유체와의 열교환에 의해 급냉될 수 있다. 급냉은 1개 이상의 제2 열교환 채널(350) 내에 존재하는 열교환 유체와의 열교환에 의해서 프로세스 마이크로채널(210)의 제2구역(340) 내에서 수행될 수 있다. 전형적으로, 산화올레핀을 함유하는 반응 생성물의 온도는 250℃ 이하, 보다 전형적으로는 225℃ 이하, 바람직하게는 20 내지 200℃ 범위, 보다 바람직하게는 50 내지 190℃ 범위, 특히 80 내지 180℃ 범위의 온도로 하강될 수 있다. 급냉은 50 내지 200℃ 범위, 특히 70 내지 160℃ 범위로 온도를 감소시킬 수 있다. 급냉은 에폭시화 공정의 공급물 내에 산화올레핀 및 산소의 총량을 증가시키고, 에폭시화 공정의 공급물 내에 벨레스트 가스를 제거 또는 벨레스트 가스의 양을 감소시킨다. 또한 급냉의 결과, 생성된 산화올레핀은 알데하이드 및 카르복실산 불순물을 더 적게 함유하는 순수한 생성물로서 수득된다.

<93> 어떤 구체예에서, 에폭시화 방법은

<94> - 마이크로채널 반응기의 1개 이상의 프로세스 마이크로채널(210)의 제1구역(240)에 포함된 에폭시화 촉매의 존재 하에 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시켜, 상기 설명한 바와 같이 산화올레핀 및 이산화탄소를 함유하는 제1혼합물을 형성하는 단계,

<95> - 상기 설명한 바와 동일한 방식으로, 열교환 유체와의 열교환에 의해 제1구역(240)의 다운스트림에 위치한 1개 이상의 프로세스 마이크로채널(210)의 중간구역(440)에서 상기 제1혼합물을 급냉하는 단계, 및

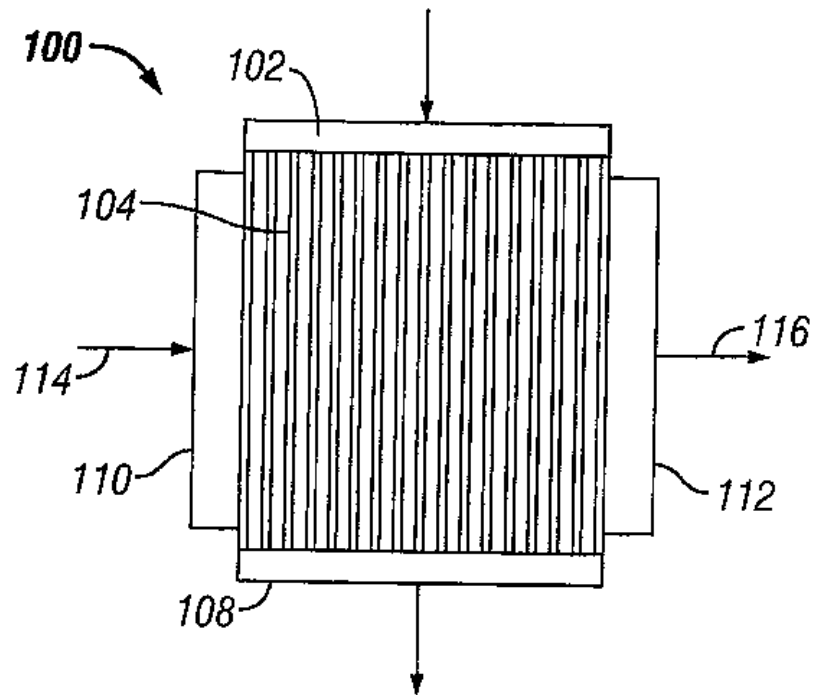
<96> - 상기 중간구역(440)의 다운스트림에 위치한 1개 이상의 프로세스 마이크로채널(210)의 제2구역(340)에서 상기 급냉된 제1혼합물을 전환시켜 산화올레핀 및 1,2-카보네이트를 함유하는 제2혼합물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

<97> 산화올레핀 및 이산화탄소를 함유하는 급냉된 제1혼합물의 산화올레핀 및 1,2-카보네이트를 함유하는 제2혼합물로의 전환은, 전형적으로 제1혼합물 내에 존재하는 이산화탄소의 적어도 일부분을 이용하여 제1혼합물 내에 존재하는 산화올레핀의 적어도 일부분을 반응시켜 1,2-카보네이트를 형성하는 것을 포함한다. 전형적으로, 제1혼합물 내에 존재하는 이산화탄소는 에폭시화 반응에서 공동으로 형성된 이산화탄소이다. 제1혼합물 내에 존재하는 이산화탄소의 몰량(molar quantity)은 0.01 내지 1mol%, 특히 0.02 내지 0.8mol%, 보다 특히 0.05 내지 0.6mol% 범위일 수 있다. 이산화탄소를 이용한 산화올레핀의 전환을 위한 적절한 촉매는, 예컨대, 스티렌/디비닐벤젠 공중합체 매트릭스 상의 4차 포스포늄 할라이드 그룹(phosphonium halide group) 또는 4차 암모늄 할라이드 그룹을 함유하는 수지일 수 있는데, 이때 할로젠화물은 염화물 또는 브롬화물일 수 있다. 상기 전환을 위한 그러한 촉매는 본원에 참고인용된, 문헌[T. Nishikubo, A. Kameyama, J. Yamashita and M. Tomoi, Journal of Polymer Science, Pt. A. Polymer Chemist, 31, 939-947(1993)]에 공지되어 있다. 이산화탄소를 이용한 산화올레핀의 전환을 위한 다른 적절한 촉매는, 예컨대, 4차 포스포늄 할라이드(quaternary phosphonium halide), 4차 암모늄 할라이드, 및 특정 금속 할라이드이다. 일례로 메틸트리부틸포스포늄 아이오다이드(methyltributylphosphonium iodide)가 있다. 온도는 30 내지 200℃, 특히 50 내지 150℃ 범위일 수 있다. 압력은 상기 설명한 바와 같이, 제2공급채널에서 측정할 경우, 500 내지 3500KPa 범위일 수 있다. 전형적으로 50mol% 이상, 특히 80mol% 이상, 보다 특히 90mol% 이상, 예컨대 98mol% 이상의 이산화탄소가 전환되며, 본 발명의 실시예에 있어서는, 종종 99.9mol% 이하의 이산화탄소가 전환된다.

- <98> 산화올레핀을 함유하는 에폭시화 반응 혼합물은 프로세스 마이크로채널 및 마이크로채널 반응기에서 제거되고 종래의 방법 및 종래의 장치를 이용하는 종래의 방식으로 가공될 수 있다. 분리 시스템은 미전환 올레핀, 임의의 미전환 산소, 임의의 벨레스트가스 및 이산화탄소의 분리를 제공할 수 있다. 물과 같은 수성 추출액(extraction fluid)이 이러한 성분을 분리하는데 이용할 수 있다. 산화올레핀을 함유하는 포화된 추출액은 산화올레핀의 재생을 위해 추가로 가공될 수 있다. 생성된 산화올레핀은 예컨대 증류 또는 추출에 의해 포화 추출액에서 회수될 수 있다. 임의의 미전환 올레핀, 임의의 미전환 산소, 임의의 벨레스트가스 및 이산화탄소를 함유할 수 있고, 산화올레핀이 결핍된 혼합물은 추출되어 적어도 부분적으로 이산화탄소가 제거된다. 수득된 이산화탄소 부족 혼합물은 재압축되고, 건조되며, 본 발명의 에폭시화 방법에 공급물 성분으로서 재순환된다.
- <99> 본 발명의 에폭시화 방법에서 생성된 산화올레핀은 종래의 방법에 의하여 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민으로 전환될 수 있다.
- <100> 1,2-디올 또는 1,2-디올 에테르로의 전환은, 예컨대, 열적 공정에서 또는 산성 촉매 또는 염기성 촉매일 수 있는 촉매를 이용함으로써 산화에틸렌을 반응시키는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 1,2-디올을 우세하게 제조하고 1,2-디올 에테르를 적게 제조하기 위해서 산화올레핀은 산성 촉매, 예컨대 총 반응 혼합물을 기준으로 0.5-1.0중량%의 황산의 존재하에, 50-70℃ 및 100kPa의 절대기압에서 액체상 반응으로 또는 130-240℃ 및 2000-4000 kPa 절대기압에서, 바람직하게는 촉매 없이 기체상 반응으로 10배 과량의 물과 반응될 수 있다. 그렇게 많은 양의 물의 존재는 1,2-디올의 선택적 형성을 촉진할 수 있고, 반응 온도를 조절하는데 도움을 주어 반응 발열의 흡수원으로서 기능할 수 있다. 반응 혼합물에서 물의 비율이 낮아지면, 반응 혼합물 내의 1,2-디올 에테르의 비율은 증가한다. 이렇게 생성된 1,2-디올 에테르는 디-에테르, 트리-에테르, 테트라-에테르 또는 후속의 에테르일 수 있다. 적어도 일부분의 물을 알콜로 대체함으로써, 알콜, 특히 메탄올 또는 에탄올과 같은 1차 알콜을 이용하여 산화올레핀을 전환시켜 대안적인 1,2-디올 에테르가 제조될 수 있다.
- <101> 산화올레핀은 이산화탄소와의 반응에 의해 1,2-카보네이트로 전환될 수 있다. 원한다면, 후속적으로 1,2-카보네이트를 물 또는 알콜과 반응시켜 1,2-디올을 형성함으로써, 1,2-디올이 제조될 수 있다. 적용 가능한 방법에 대해서는, 본원에 참고인용된 US-A-6080897호를 참고할 수 있다.
- <102> 알칸올아민으로의 전환은 암모니아, 알킬 아민 또는 디알킬 아민과 같은 아민과 산화올레핀을 반응시키는 것을 포함할 수 있다. 전형적으로 무수 암모니아가 이용되어 모노 알칸올아민의 생성을 촉진한다. 산화올레핀의 알칸올아민으로의 전환에 있어서 적용가능한 방법에 대하여는, 예컨대, 본원에 참고인용된 US-A-4845296호를 참고할 수 있다.
- <103> 1,2-디올 및 1,2-디올 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜 에테르는 광범위한 산업상 용도, 예컨대 식품, 음료, 담배, 화장품, 열가소성 중합체, 경화성 수지 시스템, 세정제, 열교환 시스템 등에 이용될 수 있다. 1,2-카보네이트, 예컨대 에틸렌 카보네이트는 희석제, 특히 용매로서 이용될 수 있다. 에탄올 아민은 예컨대, 천연가스의 처리("감미(sweetening)")에 이용될 수 있다.
- <104> 달리 특정하지 않는 한, 본원에서 언급한 유기 화합물, 예컨대 올레핀, 알콜, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트, 에탄올 아민 및 유기 할로젠화물의 탄소원자수는 40개 이하, 보다 전형적으로는 20개 이하, 특히 10개 이하, 보다 특히 6개 이하이다. 전형적으로 유기 화합물은 적어도 하나의 탄소원자를 보유한다. 본원에서 정의한 바와같이, 탄소원자의 개수(즉, 탄소수)의 범위에는 범위의 한계에 대하여 특정된 수도 포함한다.
- <105> 하기의 실시예는 본 발명의 이점을 예증하려 의도된 것이지만 본 발명의 범주를 부당하게 제한하려는 의도가 아니다.

도면

도면1



도면2

