

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 895 404

(21) Nº d'enregistrement national : 06 55720

(51) Int Cl⁸ : C 07 B 41/00 (2006.01), C 07 D 301/04, 303/04

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.12.06.

(30) Priorité : 22.12.05 US 60752974.

(71) Demandeur(s) : SHELL INTERNATIONALE
RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. — NL.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.06.07 Bulletin 07/26.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : BOLK JEROEN WILLEM, BOS ALOUIS
SIUS NICOLAAS RENEE, EVANS WAYNE ERROL,
LOCKEMEYER JOHN ROBERT, MCALLISTER PAUL
MICHAEL, RAMAKERS BERNARDUS FRANCISCUS
JOSEF, REKERS DOMINICUS MARIA et SLAPAK
MATHIAS JOZEF PAUL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : REGIMBEAU.

(54) PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN OXYDE D'OLEFINE OU D'UN PRODUIT CHIMIQUE POUVANT PROVENIR
D'UN OXYDE D'OLEFINE.

(57) La présente invention concerne un procédé d'époxydation et un réacteur d'époxydation améliorés. La présente invention utilise un réacteur qui comprend une pluralité de microcanaux. Ces microcanaux de traitement peuvent être adaptés de telle sorte que l'époxydation et éventuellement d'autres procédés puissent se produire dans les microcanaux et qu'ils soient dans une relation d'échange de chaleur avec des canaux adaptés pour contenir un fluide d'échange de chaleur. Un réacteur comprenant de tels microcanaux de traitement est appelé "réacteur à microcanaux". L'invention un certain procédé pour l'époxydation d'une oléfine et un procédé pour la préparation d'un produit chimique pouvant provenir d'un oxyde d'oléfine.

FR 2 895 404 - A1



DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention est relative à un procédé d'époxydation d'une oléfine. L'invention est également relative à un procédé de préparation d'un produit chimique provenant d'un oxyde d'oléfine. En particulier, un tel produit chimique peut être un 1,2-diol, un 1,2-diol éther, un 1,2-carbonate ou une alcanolamine.

FONDEMENT DE L'INVENTION

L'oxyde d'éthylène et d'autres oxydes d'oléfine sont des produits chimiques industriels importants utilisés comme charge d'alimentation pour la fabrication de produits chimiques comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, les éthers d'éthylène glycol, le carbonate d'éthylène, les éthanolamines et les détergents. Une méthode de fabrication d'un oxyde d'oléfine se fait par époxydation de l'oléfine, c'est-à-dire l'oxydation partielle catalysée de l'oléfine avec de l'oxygène pour donner l'oxyde d'oléfine. On peut faire réagir l'oxyde d'oléfine ainsi fabriqué avec de l'eau, un alcool, du dioxyde de carbone ou une amine pour produire un 1,2-diol, un 1,2-diol éther, un 1,2-carbonate ou une alcanolamine. Une telle production d'un 1,2-diol, d'un 1,2-diol éther, d'un 1,2-carbonate ou d'une alcanolamine est d'une manière générale réalisée séparément de la fabrication de l'oxyde d'oléfine, en tout cas les deux procédés sont normalement réalisés dans des réacteurs séparés.

Dans l'époxydation d'oléfine, on fait passer une alimentation contenant l'oléfine et de l'oxygène sur un lit de catalyseur contenu dans une zone de réaction qui est maintenue à certaines conditions réactionnelles. Un réacteur d'époxydation du commerce est d'une manière générale sous la forme d'un échangeur de chaleur à calandre, dans lequel une pluralité de tubes relativement étroits, allongés sensiblement parallèlement sont remplis de particules de catalyseur façonnées pour former un lit garni, et dans lequel la calandre contient un fluide de refroidissement. Quel que soit le type de

catalyseur d'époxydation utilisé, dans une opération à l'échelle industrielle le diamètre des tubes internes se situe fréquemment dans la plage de 20 à 40 mm, et le nombre de tubes par réacteur peut être de l'ordre de quelques milliers, 5 par exemple jusqu'à 12 000.

L'époxydation d'oléfine est d'une manière générale réalisée avec une conversion d'oléfine et une conversion d'oxygène relativement faibles. Un recyclage de l'oléfine et de l'oxygène non convertis est normalement appliqué afin 10 d'améliorer l'aspect économique du procédé. D'une manière générale, l'alimentation comprend de plus une grande quantité de ce que l'on appelle gaz de ballast pour faciliter l'opération en dehors des limites d'explosion. Un gaz de ballast comprend des hydrocarbures saturés, en particulier du méthane et de 15 l'éthane. Par conséquent, un recyclage implique d'une manière générale la manipulation de grandes quantités de courants de traitement, qui comprennent l'oléfine non convertie, l'oxygène non converti et le gaz de ballast. Le traitement du courant de recyclage tel que normalement appliqué dans une installation 20 d'époxydation d'oléfine est également relativement complexe, car il implique la récupération de l'oxyde d'oléfine, l'enlèvement de dioxyde de carbone, l'enlèvement d'eau et une represurisation. L'utilisation d'un gaz de ballast non seulement contribue au coût de traitement, mais il réduit également la 25 vitesse de réaction d'époxydation.

Le catalyseur d'époxydation contient d'une manière générale le composé catalytiquement actif, normalement un métal du Groupe 11 (en particulier de l'argent) et des composants promoteurs, sur une matière de support façonnée. Les 30 matières de support façonnées sont d'une manière générale soigneusement sélectionnées pour satisfaire à des exigences, par exemple, de résistance et de résistance contre l'abrasion, d'aires superficielles et de porosité. Les matières de support façonnées sont d'une manière générale fabriquées par un

frittage de matières inorganiques choisies dans la mesure où elles ont les propriétés désirées.

5 Au cours de l'époxydation, le catalyseur est soumis à un déclin de performance, qui représente en tant que tel une perte d'activité du catalyseur et de la sélectivité dans la formation de l'oxyde d'oléfine désiré. En réponse à la perte d'activité, la température de la réaction d'époxydation peut être élevée de telle sorte que la vitesse de production de l'oxyde d'oléfine soit maintenue. L'utilisation de réacteurs 10 industriels est normalement limitée dans le cadre de la température de réaction et lorsque la limite de température applicable a été atteinte, la production de l'oxyde d'oléfine doit être interrompue pour un échange de la charge de catalyseur d'époxydation existante par une charge fraîche.

15 Il serait d'un grand intérêt si l'on pouvait disposer de procédés d'époxydation améliorés et de réacteurs d'époxydation améliorés.

SOMMAIRE DE L'INVENTION

20 La présente invention prévoit de tels procédés d'époxydation améliorés et réacteurs d'époxydation améliorés. Des formes de réalisation de la présente invention font utilisation d'un réacteur qui comprend une pluralité de microcanaux (ci-après "microcanaux de traitement"). Les microcanaux de traitement peuvent être adaptés de telle sorte 25 que l'époxydation et éventuellement d'autres procédés puissent se produire dans les microcanaux et qu'ils soient en relation d'échange de chaleur avec des canaux adaptés pour contenir un fluide d'échange de chaleur (ci-après "canaux d'échange de chaleur"). Un réacteur comprenant des micro- 30 canaux de traitement est désigné ici par l'utilisation de l'expression "réacteur à microcanaux". Tel qu'utilisé ici, le terme "Groupe 11" se rapporte au Groupe 11 du Tableau Périodique des Éléments.

35 Suivant une forme de réalisation, l'invention prévoit un procédé d'époxydation d'une oléfine comprenant la mise en

réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'époxydation contenu dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux, et l'application de conditions pour faire réagir 5 l'alimentation de telle sorte que la conversion de l'oléfine ou la conversion d'oxygène soit d'au moins 90 moles %.

Suivant une autre forme de réalisation, l'invention prévoit un procédé de préparation d'un 1,2-diol, d'un 1,2-diol éther, d'un 1,2-carbonate ou d'une alkanolamine, lequel 10 procédé comprend

- la mise en réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'époxydation contenu dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux pour former un oxyde 15 d'oléfine, et l'application de conditions pour faire réagir l'alimentation de telle sorte que la conversion de l'oléfine ou la conversion d'oxygène soit d'au moins 90 moles %, et

- la conversion de l'oxyde d'oléfine avec de l'eau, un 20 alcool, du dioxyde de carbone ou une amine pour former le 1,2-diol, le 1,2-diol éther, le 1,2-carbonate ou l'alkanolamine.

DESCRIPTION DES DESSINS

La Figure 1 est une représentation schématique d'un réacteur à microcanaux et de ses principaux éléments.

La Figure 2 est une représentation schématique d'un 25 exemple caractéristique d'une unité structurale qui comprend des microcanaux de traitement et des canaux d'échange de chaleur et de son fonctionnement lorsque utilisée dans la pratique de l'invention. Un réacteur à microcanaux de la présente invention peut comprendre une pluralité de ces 30 unités structurales.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

L'utilisation d'un réacteur à microcanaux suivant la présente invention conduit à un ou plusieurs des avantages suivants :

- l'époxydation réalisée dans des microcanaux de traitement permet d'opérer à un niveau de conversion élevé d'oxygène ou de l'oxyde d'oléfine. En particulier lorsque le procédé est réalisé à un niveau de conversion d'oléfine élevé, 5 il est avantageux d'utiliser le procédé d'époxydation en une utilisation directe, ce qui implique de n'appliquer aucun courant de recyclage. De plus, il est avantageux que dans un tel cas de l'air puisse être amené aux microcanaux de traitement, à la place d'oxygène séparé de l'air, ce qui peut 10 éliminer la nécessité de la présence d'une unité de séparation d'air.

- Le refroidissement rapide de l'oxyde d'oléfine à l'intérieur des microcanaux de traitement permet d'opérer sous des conditions qui puissent être à l'intérieur des limites 15 d'explosion lorsque de telles conditions devaient être appliquées dans un réacteur échangeur de chaleur à calandre conventionnel. De telles conditions peuvent être réalisées par la mise en contact d'un composant d'alimentation riche en oxygène avec un composant d'alimentation riche en oléfine 20 dans les microcanaux de traitement, le composant d'alimentation riche en oxygène et le composant d'alimentation riche en oléfine étant normalement à l'extérieur des limites d'explosion. Le refroidissement rapide à l'intérieur des micro- 25 canaux de traitement diminue également la formation de sous- produits, comme des aldéhydes et des acides carboxyliques.

- La réalisation de l'époxydation d'oléfine à l'intérieur des microcanaux de traitement permet un refroidissement rapide à l'intérieur des mêmes microcanaux de traitement et une conversion dudit oxyde de carbone formé conjointement 30 avec au moins une partie de l'oxyde d'oléfine produit, et éventuellement la condensation d'un mélange liquide, normalement aqueux comprenant de l'oxyde d'oléfine non converti et le 1,2-carbonate. Quelle que soit sa composition, un courant gazeux restant qui peut comprendre de l'éthylène 35 et de l'oxygène non convertis convient pour un recyclage. Ceci

peut réduire la complexité du traitement ultérieur des courants de produit et de recyclage, éliminant la nécessité, par exemple, d'une unité de récupération d'oxyde d'oléfine et d'une unité d'élimination de dioxyde de carbone.

5 - L'époxydation dans les microcanaux de traitement peut avantageusement être réalisée à des conditions de concentration totale élevée de l'oléfine, de l'oxygène et de l'oxyde d'oléfine, ce qui peut conduire à une vitesse d'époxydation plus élevée et/ou à une température de réaction 10 d'époxydation plus basse. Un abaissement de la température de réaction d'époxydation peut conduire à une sélectivité améliorée et à une vie de catalyseur améliorée. L'utilisation de 15 conditions de concentration totale élevée de l'oléfine, de l'oxygène et de l'oxyde d'oléfine peut également éliminer la nécessité de l'utilisation d'un gaz de ballast, ce qui confère un traitement plus efficace et une réduction des coûts de recyclage.

20 - La réalisation de l'époxydation d'oléfine à l'intérieur des microcanaux de traitement permet une conversion de l'oxyde d'oléfine formé à l'intérieur des mêmes microcanaux de traitement en 1,2-diol, 1,2-diol éther, 1,2-carbonate ou alcool-amine. Ceci peut éliminer la nécessité de prévoir des 25 réacteurs additionnels pour cette conversion ultérieure. Cela peut également éliminer la nécessité de prévoir une unité de récupération d'oxyde d'oléfine et/ou une unité d'élimination de dioxyde de carbone, et cela peut réduire la nécessité de prévoir un équipement d'échange de chaleur. Par conséquent, cela peut réduire la complexité du traitement additionnel habituellement appliqué dans une installation de fabrication, 30 par exemple pour la récupération de produits. La conversion de l'oxyde d'oléfine à l'intérieur des microcanaux de traitement diminue également la formation de sous-produits, tels que aldéhydes et acides carboxyliques.

35 Des réacteurs à microcanaux utilisables dans le cadre de la présente invention et leurs utilisations ont été

décris dans les documents de brevet 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 et US-A-6192596, qui 5 sont incorporés ici à titre de référence. Les méthodes permettant de fabriquer le réacteur à microcanaux, de le charger de catalyseur et de l'utiliser, telles que décrites dans ces références, peuvent d'une manière générale être applicables dans la pratique de la présente invention.

10 En se référant à la Figure 1, un réacteur à microcanaux 100 peut être formé d'un élément de tête de traitement 102, d'une pluralité de microcanaux de traitement 104 et d'un élément de queue de traitement 108. L'élément de tête de traitement 102 confère un passage pour l'écoulement de fluide dans les microcanaux de traitement 104. L'élément de queue 108 confère un passage pour l'écoulement de fluide 15 des microcanaux de traitement 104.

20 Le nombre de microcanaux de traitement contenus dans un réacteur à microcanaux peut être très grand. Par exemple, le nombre peut atteindre 10^5 , ou même 10^6 ou 2×10^6 . Normalement, le nombre de microcanaux de traitement peut être d'au moins 10 ou d'au moins 100, ou même d'au moins 1000.

25 Les microcanaux de traitement sont normalement agencés parallèlement, par exemple ils peuvent former une rangée de microcanaux plans. Les microcanaux de traitement peuvent avoir au moins une dimension intérieure de hauteur ou largeur atteignant 15 mm, par exemple de 0,05 à 10 mm, en particulier de 0,1 à 5 mm, plus particulièrement de 0,5 à 2 mm. 30 L'autre dimension intérieure de hauteur ou largeur peut être, par exemple, de 0,1 à 100 cm, en particulier de 0,2 à 75 cm, plus particulièrement de 0,3 à 50 cm. La longueur des microcanaux de traitement peut être, par exemple, de 1 à 500 cm, en particulier de 2 à 300 cm, plus particulièrement de 3 à 200 35 cm, ou de 5 à 100 cm.

Le réacteur à microcanaux 100 comprend de plus des canaux d'échange de chaleur (non représentés sur la Figure 1) qui sont en contact d'échange de chaleur avec les microcanaux de traitement 104. Les canaux d'échange de chaleur peuvent également être également des microcanaux. 5 Le réacteur à microcanaux est adapté de telle sorte que le fluide d'échange de chaleur puisse s'écouler de l'élément de tête d'échange de chaleur 110 par les canaux d'échange de chaleur vers l'élément de queue d'échange de chaleur 112. 10 Les canaux d'échange de chaleur peuvent être alignés pour conférer un écoulement dans une direction cocourante, à contre-courant ou, avantageusement, une direction à courant transversal, par rapport à un écoulement dans les microcanaux de traitement 104. La direction à courant transversal est telle 15 que représentée par les flèches 114 et 116.

Les canaux d'échange de chaleur peuvent avoir au moins une dimension intérieure de hauteur ou largeur atteignant 15 mm, par exemple de 0,05 à 10 mm, en particulier de 0,1 à 5 mm, plus particulièrement de 0,5 à 2 mm. L'autre 20 dimension intérieure de hauteur ou largeur peut être, par exemple, de 0,1 à 100 cm, en particulier de 0,2 à 75 cm, plus particulièrement de 0,3 à 50 cm. La longueur des canaux d'échange de chaleur peut être, par exemple, de 1 à 500 cm, en particulier de 2 à 300 cm, plus particulièrement de 3 à 200 25 cm, ou de 5 à 100 cm.

La séparation entre un microcanal de traitement 104 et le canal d'échange de chaleur adjacent suivant peut se situer dans la plage de 0,05 mm à 5 mm, en particulier de 0,2 à 2 mm.

30 Dans certaines formes de réalisation de la présente invention, on prévoit des premiers canaux d'échange de chaleur et des seconds canaux d'échange de chaleur, ou des premiers canaux d'échange de chaleur, des seconds canaux d'échange de chaleur et des troisièmes canaux d'échange de chaleur, ou même jusqu'à cinq canaux d'échange de chaleur, 35

ou même plus de canaux d'échange de chaleur. C'est ainsi que, dans certains cas, il y a plusieurs séries de canaux d'échange de chaleur, et par conséquent il y a plusieurs éléments de tête d'échange de chaleur 110 et éléments de 5 queue d'échange de chaleur 112, les séries de canaux d'échange de chaleur pouvant être adaptées pour recevoir le fluide d'échange de chaleur d'un élément de tête d'échange de chaleur 110 et pour distribuer le fluide d'échange de chaleur dans un élément de queue d'échange de chaleur 112.

10 L'élément de tête de traitement 102, l'élément de queue de traitement 108, l'élément de tête d'échange de chaleur 110, l'élément de queue d'échange de chaleur 112, les microcanaux de traitement 104 et les canaux d'échange de chaleur peuvent indépendamment être faits de n'importe quel 15 matériau de construction qui confère des caractéristiques de résistance, stabilité dimensionnelle et transfert de chaleur suffisantes pour permettre de réaliser les procédés suivant la présente invention. Des matériaux de construction appropriés sont, par exemple, l'acier (par exemple l'acier inoxydable et 20 l'acier au carbone), le Monel, le titane, le cuivre, le verre et les compositions de polymère. Le type de fluide d'échange de chaleur ne fait pas partie de la présente invention et le fluide d'échange de chaleur peut être choisi parmi une grande variété de fluides. Des fluides d'échange de chaleur 25 appropriés sont la vapeur, l'eau, l'air et des huiles. Dans des formes de réalisation de l'invention qui comprennent plusieurs séries de canaux d'échange de chaleur, ces séries de canaux d'échange de chaleur peuvent fonctionner avec différents fluides d'échange de chaleur ou avec des fluides d'échange de 30 chaleur ayant différentes températures.

Un réacteur à microcanaux suivant l'invention peut comprendre une pluralité d'unités structurales comprenant un ou plusieurs microcanaux et un ou plusieurs canaux d'échange de chaleur. Référence est faite à présent à la Figure 2, qui

montre une unité structurale caractéristique et son fonctionnement.

Des microcanaux de traitement 210 ont une extrémité amont 220 et une extrémité aval 230 et peuvent être formés 5 d'une première section 240 qui peut contenir un catalyseur (non représenté), par exemple un catalyseur d'époxydation. La première section 240 peut être en contact d'échange de chaleur avec un premier canal d'échange de chaleur 250, en permettant un échange de chaleur entre la première section 10 240 d'un microcanal de traitement 210 et le premier canal d'échange de chaleur 250. L'unité structurale peut comprendre un premier canal d'alimentation 260 qui aboutit à la première section 240 par un ou plusieurs premiers orifices 280. Normalement le ou les plusieurs premiers orifices 280 peuvent 15 être positionnés en aval d'un autre premier orifice 280. En cours d'opération, une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène peut entrer dans la première section 240 d'un microcanal de traitement 210 par une ouverture dans l'extrémité amont 220 et/ou par un premier canal d'alimentation 260 et un ou premiers orifices 280. 20

Les microcanaux de traitement 210 peuvent comprendre une seconde section 340 qui peut ou peut ne pas être adaptée pour contenir un catalyseur. La seconde section 340 peut ou peut ne pas contenir un catalyseur, comme décrit ici. 25 La seconde section 340 est positionnée en aval de la première section 240. La seconde section 340 peut être en contact d'échange de chaleur avec un second canal d'échange de chaleur 350, en permettant un échange de chaleur entre la seconde section 340 du microcanal de traitement 210 et un 30 second canal d'échange de chaleur 350. Dans certaines formes de réalisation la seconde section 340 est adaptée pour refroidir rapidement l'oxyde d'oléfine obtenu dans la première section 240 et recueilli de celle-ci par échange de chaleur avec un fluide d'échange de chaleur dans le second canal 35 d'échange de chaleur 350. Le refroidissement rapide peut être

réalisé en un ou plusieurs stades par la présence d'une pluralité de seconds canaux d'échange de chaleur 350, par exemple deux ou trois ou quatre. Cette pluralité de seconds canaux d'échange de chaleur 350 peut être adaptée pour 5 contenir des fluides d'échange de chaleur ayant différentes températures, en particulier de telle sorte que dans la direction aval de la seconde section 340 un échange de chaleur se fasse avec un second canal d'échange de chaleur 350 contenant un fluide d'échange de chaleur ayant une 10 température plus basse. L'unité structurale peut comprendre un second canal d'alimentation 360 qui aboutit dans la seconde section 340 par un ou plusieurs seconds orifices 380. En cours d'opération, l'alimentation peut entrer dans la 15 seconde section 340 d'amont dans le microcanal de traitement 210 et par le second canal d'alimentation 360 et un ou plusieurs seconds orifices 380. Normalement le ou les plusieurs seconds orifices 380 peuvent être positionnés en aval d'un autre second orifice 380. Dans des formes de 20 réalisation dans lesquelles la seconde section 340 est adaptée pour permettre la conversion d'oxyde d'oléfine en 1,2-diol, 1,2-diol éther, 1,2-carbonate ou alcanolamine, l'alimentation entrant en cours d'opération par le second canal d'alimentation 360 et le ou les plusieurs seconds orifices 380 peut comprendre de l'eau, l'alcool, du dioxyde de carbone ou 25 l'amine. De plus, un catalyseur peut être amené par le second canal d'alimentation 360 et le ou les plusieurs seconds orifices 380. En fonction des nécessités, une série séparée de seconds canaux d'alimentation (non représentés) et d'un ou plusieurs seconds orifices (non représentés) peut être 30 présente afin de permettre un apport séparé d'alimentation et de catalyseur.

Les premier et second canaux d'alimentation 260 ou 360 combinés au premier et second orifice 280 ou 380, de telle sorte qu'un ou plusieurs premiers ou seconds orifices 280 ou 35 380 soient positionnés en aval respectivement d'un autre

premier ou second orifice 280 ou 380, permettent le recharge-
ment d'un réactif. Le recharge-
ment d'un réactif est une
caractéristique dans certaines formes de réalisation de la
présente invention.

5 Les microcanaux de traitement 210 peuvent compren-
dre une section intermédiaire 440, qui est positionnée en aval
de la première section 240 et en amont de la seconde section
340. La section intermédiaire 440 peut être en contact
10 d'échange de chaleur avec un troisième canal d'échange de
chaleur 450, en permettant un échange de chaleur entre la
section intermédiaire 440 du microcanal de traitement 210 et
la troisième canal d'échange de chaleur 450. Dans certaines
15 formes de réalisation, par exemple dans des formes de
réalisation dans lesquelles la seconde section 340 est adaptée
pour permettre la conversion d'oxyde d'oléfine en 1,2-diol,
1,2-diol éther, 1,2-carbonate ou alanolamine, la section
intermédiaire 440 est adaptée pour refroidir rapidement
20 l'oxyde d'oléfine obtenu dans la première section 240 et
recueilli de celle-ci par échange de chaleur avec un fluide
d'échange de chaleur dans le troisième canal d'échange de
chaleur 450. Le refroidissement rapide peut être réalisé par
paliers par la présence d'une pluralité de troisièmes canaux
25 d'échange de chaleur 450, par exemple deux ou trois ou
quatre. Cette pluralité de troisièmes canaux d'échange de
chaleur 450 peut être adaptée pour contenir des fluides
d'échange de chaleur ayant différentes températures, en
particulier de telle sorte que dans la direction aval de la
section intermédiaire 440 un échange de chaleur se produise
30 avec un troisième canal d'échange de chaleur 450 contenant
un fluide d'échange de chaleur ayant une température plus
basse.

Les canaux d'alimentation peuvent être des
microcanaux. Ils peuvent avoir au moins une dimension
intérieure de hauteur ou largeur atteignant 15 mm, par
35 exemple de 0,05 à 10 mm, en particulier de 0,1 à 5 mm, plus

particulièrement de 0,5 à 2 mm. L'autre dimension intérieure de hauteur ou largeur peut être, par exemple, de 0,1 à 100 cm, en particulier de 0,2 à 75 cm, plus particulièrement de 0,3 à 50 cm. La longueur des canaux d'alimentation peut être, par 5 exemple, de 1 à 250 cm, en particulier de 2 à 150 cm et plus particulièrement de 3 à 100 cm, ou de 5 à 50 cm.

La longueur des sections des microcanaux de traitement peut être choisie indépendamment l'une de l'autre, en fonction, par exemple, de la capacité d'échange de chaleur nécessaire ou de la quantité de catalyseur qui peut être contenue dans la section. Les longueurs des sections sont avantageusement d'au moins 1 cm, ou d'au moins 2 cm, ou d'au moins 5 cm. Les longueurs des sections sont avantageusement d'au plus 250 cm, ou d'au plus 150 cm, ou d'au 10 plus 100 cm, ou d'au plus 50 cm. Les autres dimensions des sections sont dictées par les dimensions correspondantes du microcanal de traitement 210.

Le réacteur à microcanaux de la présente invention peut être fabriqué en utilisant des techniques connues, par 20 exemple par un usinage, un découpage au laser, un moulage, un estampage et un décapage et leurs combinaisons. Le réacteur à microcanaux de la présente invention peut être fabriqué par le formage de plaques avec des structures enlevées qui permettent des passages. Un empilement de ces 25 plaques peut être assemblé pour former un dispositif intégré, en utilisant des techniques connues, par exemple un corroyage par diffusion, un soudage au laser, un soudage à froid, un brasage par diffusion et leurs combinaisons. Le réacteur à microcanaux de la présente invention comprend des 30 éléments de tête, des éléments de queue, des vannes, des conduites appropriés et d'autres structures pour commander l'apport de réactifs, la sortie de produit et l'écoulement de fluides d'échange de chaleur. Ceux-ci ne sont pas représentés dans les dessins, mais ils peuvent être aisément apportés par 35 les spécialistes de la technique. De plus, il peut y avoir un

équipement d'échange de chaleur supplémentaire (non représenté dans les dessins) pour le contrôle de la température de l'alimentation, en particulier pour le chauffage de l'alimentation ou des composants d'alimentation, avant 5 qu'elle n'entre dans les microcanaux de traitement, ou pour le contrôle de la température du produit, en particulier pour le refroidissement rapide du produit, après qu'il a quitté les microcanaux de traitement. Un tel équipement d'échange de chaleur supplémentaire peut être intégré au réacteur à 10 microcanaux, mais plus normalement ce sera un équipement séparé. Ils ne sont pas représentés dans les dessins, mais ils peuvent aisément être prévus par les spécialistes de la 15 technique. Une intégration de la chaleur peut être appliquée, par exemple, par l'utilisation de la chaleur de la réaction du procédé d'époxydation pour chauffer les composants de l'alimentation, ou pour d'autres objectifs de chauffage.

Normalement, les catalyseurs d'époxydation sont des catalyseurs solides sous des conditions de la réaction d'époxydation. Ce catalyseur d'époxydation, ou tout autre 20 catalyseur solide si approprié, peut être agencé par n'importe quelle technique connue dans la section concernée des microcanaux de traitement. Les catalyseurs peuvent former un lit garni dans la section concernée du microcanal de traitement et/ou ils peuvent former un revêtement sur au moins une partie 25 de la paroi de la section concernée des microcanaux de traitement. Le spécialiste de la technique notera que le revêtement sera positionné sur la paroi intérieure des microcanaux de traitement. Ou bien ou de plus, un ou plusieurs catalyseurs peuvent être sous la forme d'un 30 revêtement sur des éléments d'insertion qui peuvent être placés dans la section concernée des microcanaux de traitement. Les revêtements peuvent être préparés par n'importe quelle méthode de dépôt, comme une enduction de l'envers ou un dépôt en phase vapeur. Dans certaines formes 35 de réalisation, le catalyseur d'époxydation peut ne pas être un

5 catalyseur solide sous les conditions de l'époxydation, auquel cas le catalyseur d'époxydation peut être amené à la section concernée des microcanaux de traitement en même temps qu'un ou plusieurs composants de l'alimentation d'époxydation et peuvent passer par les microcanaux de traitement en même temps que les mélanges de réaction d'époxydation.

10 Le catalyseur d'époxydation qui peut être utilisé dans la présente invention est normalement un catalyseur qui comprend un ou plusieurs métaux du Groupe 11. Les métaux du Groupe 11 peuvent être choisis dans les groupes comprenant l'argent et l'or. Avantageusement, le métal du Groupe 11 comprend de l'argent. En particulier, le métal du Groupe 11 comprend de l'argent en une quantité d'au moins 90 % en poids, plus particulièrement d'au moins 95 % en poids, 15 par exemple d'au moins 99 % en poids, ou d'au moins 99,5 % en poids, calculée sous la forme du poids de métal argent par rapport au poids total du métal du Groupe 11, sous la forme de métal. Normalement, le catalyseur d'époxydation comprend de plus un ou plusieurs composants promoteurs. Plus spécifiquement, le catalyseur d'époxydation comprend le métal du Groupe 11, un ou plusieurs composants promoteurs et de plus un ou plusieurs composants comprenant un ou plusieurs autres éléments. Dans certaines formes de réalisation, le catalyseur d'époxydation peut comprendre une matière de 20 support sur laquelle le métal du Groupe 11, les éventuels composants promoteurs et les éventuels composants comprenant un ou plusieurs autres éléments peuvent être déposés. Des composants promoteurs appropriés et des composants appropriés comprenant un ou plusieurs autres éléments et des matières de support appropriés peuvent être 25 30 comme décrit ci-après.

35 Suivant une forme de réalisation, une méthode d'installation d'un catalyseur d'époxydation dans un ou plusieurs microcanaux de traitement dans un réacteur à microcanaux comprend l'introduction dans le ou les

microcanaux de traitement d'une dispersion du catalyseur d'époxydation dispersé dans un diluant essentiellement non aqueux, et l'enlèvement du diluant.

Le diluant essentiellement non aqueux peut être un liquide, ou bien il peut être sous forme gazeuse. Telle qu'utilisée ici, pour les diluants liquides, "essentiellement non aqueux" signifie que la teneur en eau du diluant est d'au plus 20 % en poids, en particulier d'au plus 10 % en poids, plus particulièrement d'au plus 5 % en poids, par exemple d'au plus 2 % en poids, ou même d'au plus 1 % en poids, ou d'au plus 0,5 % en poids, par rapport au poids du diluant. En particulier, pour les diluants gazeux, "essentiellement non aqueux" signifie que le diluant tel que présent dans les microcanaux de traitement est au-dessus du point de rosée. L'absence substantielle ou complète d'eau liquide dans le diluant permet au catalyseur de mieux maintenir son intégrité en cours d'installation, en présence de ses morphologie, composition et/ou propriétés, que lors de l'application d'un diluant aqueux. Des diluants liquides essentiellement non aqueux appropriés sont des diluants organiques, par exemple des hydrocarbures, des hydrocarbures halogénés, des alcools, des cétones, des éthers et des esters. Des alcools appropriés sont, par exemple, le méthanol et l'éthanol. La quantité de catalyseur qui peut être présent dans le diluant liquide peut aller de 1 à 50 % en poids, en particulier de 2 à 30 % en poids, par rapport au poids du total du catalyseur et du diluant liquide.

Des diluants en phase gazeuse essentiellement non aqueux appropriés sont, par exemple, l'air, l'azote, l'argon et le dioxyde de carbone. La quantité de catalyseur qui peut être présent dans le diluant en phase gazeuse peut aller de 10 à 500 g/l, en particulier de 22 à 300 g/l, calculée en fonction du poids du catalyseur par rapport au volume du diluant en phase gazeuse.

Le catalyseur d'époxydation présent dans la dispersion peut être obtenu par broyage d'un catalyseur façonné,

conventionnel et éventuellement suivi d'un tamisage. La taille de particule du catalyseur présent dans la dispersion est normalement telle que d_{50} se situe dans la plage de 0,1 à 100 μm , en particulier de 0,5 à 50 μm . Telle qu'utilisée ici, la taille de particule moyenne, appelée " d_{50} ", est telle que mesurée par un analyseur de tailles de particules Horiba LA900 et représente un diamètre de particule auquel il y a des volumes équivalents sphériques égaux de particules plus grandes et de particules plus petites que la taille de particule moyenne établie. La méthode de mesure implique une dispersion des particules par un traitement ultrasonore, en dissociant ainsi les particules secondaires en particules primaires. Ce traitement par ultrasons est poursuivi jusqu'à ce que l'on ne remarque plus d'autres changements dans la valeur d_{50} , ce qui nécessite normalement 5 minutes d'ultrasons lorsqu'on utilise l'analyseur de tailles de particules Horiba LA900. Avantageusement, le catalyseur d'époxydation comprend des particules ayant des dimensions telles qu'elles traversent un tamis avec des ouvertures d'une dimension d'au plus 50 %, en particulier d'au plus 30 % de la plus petite dimension du microcanal de traitement.

Les catalyseurs d'époxydation façonnés, conventionnels comprennent normalement un métal du Groupe 11, un ou plusieurs composants promoteurs et éventuellement un ou plusieurs composants comprenant un autre élément dispersé sur une matière de support façonnée. Des matières de support appropriées, des composants promoteurs appropriés, des composants appropriés comprenant un autre élément et des compositions du catalyseur appropriées dans le cadre des quantités de métal du Groupe 11, de composants promoteurs et de composants comprenant un autre élément peuvent être tels que décrits ci-après.

Ou bien, et avantageusement, le catalyseur d'époxydation présent dans la dispersion est préparé comme décrit ici.

La dispersion du catalyseur peut être introduite de telle sorte qu'un lit de catalyseur à garnissage soit formé dans la section concernée d'un ou plusieurs microcanaux de traitement, ou bien de telle sorte qu'au moins une partie des 5 parois desdites sections soit recouverte du catalyseur. Dans le premier cas, avant l'introduction de la dispersion du catalyseur, un dispositif de support, par exemple un tamis ou une matière particulière calibrée, peut avoir été placé dans la partie aval de la section concernée du ou des microcanaux de 10 traitement, pour supporter le catalyseur et pour empêcher celui-ci de se déplacer plus en aval. Dans ce dernier cas, le catalyseur peut être déposé sur les parois des microcanaux de 15 traitement avant ou après l'assemblage des microcanaux de traitement, ou bien le catalyseur peut être présent sur des éléments d'insertion placés dans la section concernée des microcanaux de traitement.

La quantité totale de métal du Groupe 11 présent dans la première section des microcanaux de traitement ne fait pas partie de l'invention, et peut être choisie dans de larges 20 proportions. Normalement, la quantité de métal du Groupe 11 peut aller de 10 à 500 kg/m³, plus spécifiquement de 50 à 400 kg/m³, en particulier de 100 à 300 kg/m³ de volume de réacteur, le volume de réacteur étant le volume total défini par 25 l'aire en coupe transversale et la longueur totale des parties des microcanaux de traitement qui est occupée par le catalyseur d'époxydation, par la présence d'un lit à garnissage et/ou par la présence d'un catalyseur d'époxydation sur la paroi. Pour éviter tout doute, le volume de réacteur ainsi défini 30 ne comprend pas les parties du microcanal de traitement qui ne comprennent pas de catalyseur d'époxydation. Dans des formes de réalisation de l'invention dans lesquelles l'alimentation comprend l'oléfine et l'oxygène en une quantité totale d'au moins 50 moles %, la quantité totale de métal du Groupe 11 peut aller de 5 à 250 kg/m³, plus spécifiquement de

20 à 200 kg/m², en particulier de 50 à 150 kg/m³ de volume de réacteur, tel que défini précédemment.

5 Suivant une forme de réalisation, l'invention prévoit un procédé de préparation d'un catalyseur d'époxydation particulaire, lequel procédé comprend le dépôt de métal du Groupe 11 et d'un ou plusieurs composants promoteurs sur une matière de support particulaire ayant une distribution de tailles de pores telle que les pores avec des diamètres allant de 0,2 à 10 µm représentent au moins 70 % du volume de pores total.

10 15 Les matières de support utilisables dans la présente invention peuvent être des matières inorganiques naturelles ou synthétiques et elles peuvent comprendre des matières réfractaires, du carbure de silicium, des argiles, des zéolites, du charbon et des carbonates de métaux alcalino-terreux, par exemple du carbonate de calcium. Avantageuses sont des matières réfractaires comme l'alumine, la magnésie, la zircone et la silice. La matière la plus avantageuse est l'α-alumine. Normalement, la matière de support comprend au moins 85 % 20 en poids, plus spécifiquement au moins 90 % en poids, en particulier au moins 95 % en poids d'α-alumine, fréquemment jusqu'à 99,9 % en poids d'α-alumine, par rapport au poids du support. D'autres composants de l'α-alumine peuvent être, par exemple, de la silice, des composants de métal alcalin, par 25 exemple des composants de sodium et/ou de potassium et/ou des composants de métal alcalino-terreux, par exemple des composants de calcium et/ou magnésium.

30 L'aire superficielle de la matière de support peut d'une façon appropriée être d'au moins 0,1 m²/g, avantageusement d'au moins 0,3 m²/g, plus avantageusement d'au moins 0,5 m²/g et en particulier d'au moins 0,6 m²/g, par rapport au poids du support, et l'aire superficielle peut d'une façon appropriée être d'au plus 10 m²/g, avantageusement d'au plus 5 m²/g, et en particulier d'au plus 3 m²/g, par rapport 35 au poids du support. On notera qu'on entend ici par "aire

superficielle" l'aire superficielle telle que déterminée par la méthode de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) telle que décrite dans le Journal of the American Chemical Society 60 (1938), pages 309-316. Des matières de support d'aire superficielle élevée, en particulier lorsqu'elles sont constituées d'une α -alumine, comprenant éventuellement en plus de la silice, des composants de métal alcalin et/ou métal alcalino-terreux confèrent une performance et une stabilité d'opération améliorées.

10 L'absorption d'eau de la matière de support se situe normalement dans la plage de 0,2 à 0,8 g/g, avantageusement dans la plage de 0,3 à 0,7 g/g. Une absorption d'eau plus élevée peut être favorable en vue d'un dépôt plus efficace de métal du Groupe 11, de composants promoteurs et de 15 composants comprenant un ou plusieurs éléments. Telle qu'utilisée ici, l'absorption d'eau est telle que mesurée suivant la méthode ASTM C20, et l'absorption d'eau est exprimée par le poids de l'eau qui peut être absorbée dans les pores du support, par rapport au poids du support.

20 La matière de support particulaire peut avoir une distribution de tailles de pores de telle sorte que les pores ayant des diamètres allant de 0,2 à 10 μm représentent au moins 70 % du volume total des pores. Cette distribution de tailles de pores relativement étroite peut contribuer à une ou 25 plusieurs propriétés concernant l'activité, la sélectivité et la longévité du catalyseur. La longévité peut être définie dans le cadre du maintien de l'activité du catalyseur et/ou du maintien de la sélectivité. Tels qu'utilisés ici, la distribution de tailles de pores et les volumes des pores sont tels que mesurés par 30 l'introduction de mercure à une pression de $3,0 \times 10^8$ Pa en utilisant un dispositif Micromeretics Autopore, modèle 9200 (angle de contact de 130°, mercure avec une tension superficielle de 0,473 N/m, et correction pour la compression de mercure appliquée).

Avantageusement, la distribution des tailles des pores est telle que les pores avec des diamètres allant de 0,2 à 10 µm représentent plus de 75 %, en particulier plus de 80 %, plus avantageusement plus de 85 %, le plus 5 avantageusement plus de 90 % du volume des pores total. Fréquemment, la distribution des tailles des pores est telle que les pores avec des diamètres allant de 0,2 à 10 µm représentent moins de 99,9 %, plus fréquemment moins de 99 % du volume des pores total.

10 Avantageusement, la distribution des tailles des pores est telle que les pores avec des diamètres allant de 0,3 à 10 µm représentent plus de 75 %, en particulier plus de 80 %, plus avantageusement plus de 85 %, le plus avantageusement plus de 90 %, en particulier jusqu'à 100 %, 15 du volume des pores contenu dans les pores avec des diamètres allant de 0,2 à 10 µm.

20 Normalement, la distribution des tailles des pores est telle que les pores avec des diamètres de moins de 0,2 µm représentent moins de 10 %, en particulier moins de 5 %, du volume des pores total. Fréquemment, les pores avec des diamètres de moins de 0,2 µm représentent plus de 0,1 %, plus fréquemment plus de 0,5 % du volume des pores total.

25 Normalement, la distribution des tailles des pores est telle que les pores avec des diamètres de plus de 10 µm représentent moins de 20 %, en particulier moins de 10 %, plus particulièrement moins de 5 %, du volume des pores total. Fréquemment, les pores avec des diamètres de plus de 10 µm représentent plus de 0,1 %, en particulier plus de 0,5 % du volume des pores total.

30 Le catalyseur d'époxydation qui comprend un ou plusieurs métaux du Groupe 11 dispersés sur une matière de support montre une activité catalytique appréciable lorsque la teneur en métal du Groupe 11 est d'au moins 10 g/kg, par rapport au poids du catalyseur. Avantageusement, le cataly-

seur comprend du métal du Groupe 11 en une quantité de 50 à 500 g/kg, le plus avantageusement de 100 à 400 g/kg.

Le composant promoteur peut comprendre un ou plusieurs éléments choisis parmi le rhénium, le tungstène, le molybdène, le chrome et leurs mélanges. Avantageusement, le composant promoteur comprend, comme l'un de ses éléments, du rhénium.

Le composant promoteur peut normalement être présent dans le catalyseur d'époxydation en une quantité d'au moins 0,05 mmole/kg, plus typiquement d'au moins 0,5 mmole/kg, et avantageusement d'au moins 1 mmole/kg, calculée par la quantité totale de l'élément (qui est du rhénium, du tungstène, du molybdène et/ou du chrome) par rapport au poids de métal du Groupe 11. Le composant promoteur peut être présent en une quantité d'au plus 250 mmole/kg, avantageusement d'au plus 50 mmoles/kg, plus avantageusement d'au plus 25 mmoles/kg, calculée par la quantité totale de l'élément par rapport au poids de métal du Groupe 11. La forme sous laquelle le composant promoteur peut être déposé ne fait pas partie de l'invention. Par exemple, le composant promoteur peut d'une façon appropriée être prévu sous la forme d'un oxyde ou d'un oxyanion, par exemple d'un rhénate, perrhénate ou tungstate, sous la forme de sel ou d'acide.

Lorsque le catalyseur d'époxydation comprend un composant promoteur contenant du rhénium, le rhénium peut normalement être présent en une quantité d'au moins 0,5 mmole/kg, plus spécifiquement d'au moins 2,5 mmoles/kg, et avantageusement d'au moins 5 mmoles/kg, en particulier d'au moins 7,5 mmoles/kg, calculée par la quantité de l'élément par rapport au poids de métal du Groupe 11. Le rhénium est normalement présent en une quantité d'au plus 25 mmoles/kg, avantageusement d'au plus 15 mmoles/kg, plus avantageusement d'au plus 10 mmoles/kg, en particulier d'au plus 7,5 mmoles/kg, sur la même base.

De plus, lorsque le catalyseur d'époxydation comprend un composant promoteur contenant du rhénium, le catalyseur peut avantageusement comprendre un copromoteur de rhénium, comme autre composant déposé sur le support.

5 D'une façon appropriée, le copromoteur de rhénium peut être choisi parmi les composants comprenant un élément choisi parmi le tungstène, le chrome, le molybdène, le soufre, le phosphore, le bore et leurs mélanges. Avantageusement, le copromoteur de rhénium est choisi parmi des composants 10 comprenant du tungstène, du chrome, du molybdène, du soufre et leurs mélanges. Il est particulièrement avantageux que le promoteur de rhénium comprenne, comme élément, du tungstène.

15 Le copromoteur de rhénium peut normalement être présent en une quantité totale d'au moins 0,05 mmole/kg, plus spécifiquement d'au moins 0,5 mmole/kg, et avantageusement d'au moins 2,5 mmoles/kg, calculée comme élément (c'est-à-dire le total de tungstène, chrome, molybdène, soufre, phosphore et/ou bore) par rapport au poids de métal du Groupe 11.

20 Le copromoteur de rhénium peut être présent en une quantité totale d'au plus 200 mmoles/kg, avantageusement d'au plus 50 mmoles/kg, plus avantageusement d'au plus 25 mmoles/kg, sur la même base. La forme sous laquelle le copromoteur de rhénium peut être déposé ne fait pas partie de l'invention. Par 25 exemple, il peut être d'une façon appropriée prévu sous la forme d'un oxyde ou d'un oxyanion, par exemple d'un sulfate, borate ou molybdate, sous la forme de sel ou d'acide.

Le catalyseur d'époxydation comprend avantageusement du métal du Groupe 11, le composant promoteur et un 30 composant comprenant un autre élément. D'autres éléments possibles peuvent être choisis dans le groupe comprenant l'azote, le fluor, les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le titane, l'hafnium, le zirconium, le vanadium, le thallium, le thorium, le tantale, le niobium, le gallium et le 35 germanium et leurs mélanges. Avantageusement, les métaux

alcalins sont choisis parmi le lithium, le potassium, le rubidium et le césium. Plus avantageusement, le métal alcalin est du lithium, du potassium et/ou du césium. Avantageusement, les métaux alcalino-terreux sont choisis parmi le calcium et le baryum. Normalement, l'autre élément est présent dans le catalyseur d'époxydation en une quantité totale de 0,05 à 2500 mmoles/kg, plus spécifiquement de 0,25 à 500 mmoles/kg, calculée comme élément par rapport au poids de métal du Groupe 11. Les autres éléments peuvent être prévus sous n'importe quelle forme. Par exemple, des sels d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux sont appropriés.

Telle qu'utilisée, la quantité de métal alcalin présent dans le catalyseur d'époxydation semble être la quantité dans la mesure où elle peut être extraite du catalyseur d'époxydation avec de l'eau désionisée à 100°C. La méthode d'extraction implique l'extraction d'un échantillon de 10 g du catalyseur trois fois en le chauffant dans des portions de 20 ml d'eau désionisée pendant 5 minutes à 100°C et la détermination dans les extraits combinés des métaux concernés en utilisant une méthode connue, par exemple une spectroscopie d'absorption atomique.

Telle qu'utilisée, la quantité de métal alcalino-terreux présent dans le catalyseur d'époxydation semble être la quantité dans la mesure où elle peut être extraite du catalyseur d'époxydation avec de l'acide nitrique à 10 % en poids dans de l'eau désionisée à 100°C. La méthode d'extraction implique l'extraction d'un échantillon de 10 g du catalyseur en le faisant bouillir avec une portion de 100 ml d'acide nitrique à 10 % en poids pendant 30 minutes (1 atmosphère, c'est-à-dire 101,3 kPa) et en déterminant dans les extraits combinés les métaux concernés en utilisant une méthode connue, par exemple une spectroscopie d'absorption atomique. Référence est faite au brevet US-A-5801259, qui est incorporé ici à titre de référence.

Des méthodes pour le dépôt de métal du Groupe 11, du ou plusieurs composants promoteurs et du ou plusieurs composants comprenant un autre élément sur une matière de support sont connues en pratique et ces méthodes peuvent 5 être appliquées dans la pratique de la présente invention. Référence peut être faite aux documents de brevet US-A-5380697, US-A-5739075, EP-A-266015 et US-A-6368998, qui sont incorporés ici à titre de référence. D'une façon appropriée, les méthodes impliquent l'imprégnation des matières de support 10 particulaires avec un mélange liquide comprenant un complexe de métal du Groupe 11 cationique-amine et un agent réducteur.

Dans certaines formes de réalisation, l'invention est 15 relative à des procédés d'époxydation d'une oléfine comprenant la réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'époxydation, tel que décrit précédemment, contenu dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux.

L'oléfine utilisable dans la présente invention peut 20 être une oléfine aromatique, par exemple du styrène, ou une dioléfine, qu'elle soit conjuguée ou non, par exemple du 1,9-décadiène ou du 1,3-butadiène. On peut utiliser un mélange d'oléfines. Normalement, l'oléfine est une mono-oléfine, par exemple du 2-butène ou de l'isobutène. Avantageusement, l'oléfine est une mono- α -oléfine, par exemple du 1-butène ou du propylène. L'oléfine la plus avantageuse est 25 l'éthylène.

L'alimentation pour le procédé d'époxydation de la 30 présente invention comprend l'oléfine et de l'oxygène. Telle qu'utilisée ici, on notera que l'alimentation à un procédé représente le total des réactifs et autres composants qui sont amenés à la section des microcanaux de traitement dans lesquels le procédé en question se fait. Certains des composants d'alimentation peuvent être amenés au procédé d'époxydation 35 par une ouverture dans l'extrémité amont 220 des

microcanaux de traitement 210. Certains des composants d'alimentation peuvent être amenés par le premier canal d'alimentation 260 et un ou plusieurs premiers orifices 280. Par exemple, un composant d'alimentation riche en oléfine 5 peut être amené par l'ouverture dans l'extrémité amont des microcanaux de traitement et un composant d'alimentation riche en oxygène peut être amené par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices. Ou bien, le composant d'alimentation riche en oxygène peut être amené 10 par l'ouverture dans l'extrémité amont des microcanaux de traitement et le composant d'alimentation riche en oléfine peut être amené par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices. Certains composants d'alimentation peuvent 15 être amenés par l'ouverture dans l'extrémité amont des microcanaux de traitement et par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices. Par exemple, l'oléfine peut être amenée partiellement par l'ouverture dans l'extrémité amont des microcanaux de traitement et partiellement par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices. À titre 20 d'autre exemple, l'oxygène peut être amené partiellement par l'ouverture dans l'extrémité amont des microcanaux de traitement et partiellement par le premier canal d'alimentation et le ou les premiers orifices.

Suivant une forme de réalisation, un composant 25 d'alimentation riche en oxygène peut être mis en contact dans les microcanaux de traitement avec un composant d'alimentation riche en oléfine. Le composant d'alimentation riche en oxygène est normalement pauvre en l'oléfine. Le composant d'alimentation riche en oxygène peut comprendre de l'oxygène 30 normalement en une quantité d'au moins 5 moles %, en particulier d'au moins 10 moles %, plus particulièrement d'au moins 15 moles %, par rapport au composant d'alimentation riche en oxygène total, et normalement en une quantité d'au plus 100 moles %, ou d'au plus 99,9 moles %, ou d'au plus 99,8 moles 35 %, par rapport au composant d'alimentation riche en oxygène

total. Le composant d'alimentation riche en oxygène peut comprendre l'oléfine normalement en une quantité d'au moins 5 moles %, en particulier d'au plus 1 mole %, par rapport au composant d'alimentation riche en oxygène total. Ce 5 composant d'alimentation riche en oxygène peut normalement être en dehors des limites d'explosion. Le composant d'alimentation riche en oléfine est normalement relativement pauvre en oxygène. Le composant d'alimentation riche en oléfine peut comprendre l'oléfine normalement en une quantité d'au moins 10 20 moles %, en particulier d'au moins 25 moles %, plus particulièrement d'au moins 30 moles %, par rapport au composant d'alimentation riche en oléfine total, et normalement en une quantité d'au plus 100 moles %, ou d'au plus 99,9 moles %, ou d'au plus 99,98 moles %, par rapport au composant 15 d'alimentation riche en oléfine total. Le composant d'alimentation riche en oléfine peut comprendre de l'oxygène normalement en une quantité d'au plus 15 moles %, en particulier d'au plus 10 moles %, plus particulièrement d'au plus 5 moles %, par rapport au composant d'alimentation riche 20 en oléfine total. Ce composant d'alimentation riche en oléfine peut normalement être en dehors des limites d'explosion.

Dans le cas où il y a une pluralité de premiers orifices 280, un ou plusieurs premiers orifices 280 positionnés en aval d'un autre premier orifice 280, on peut procéder à 25 nouveau pratiquement au remplissage du réactif converti. Par exemple, le remplissage à nouveau de l'oxygène converti peut être effectué de telle sorte que la concentration en oxygène dans l'alimentation puisse être maintenue sensiblement constante le long du catalyseur d'époxydation, ce qui peut 30 favoriser une conversion sensiblement complète de l'oléfine. Ou bien, la concentration de l'oléfine peut être maintenue pratiquement constante en procédant à nouveau au remplissage de l'oléfine convertie, ce qui peut favoriser une conversion sensiblement complète de l'oxygène.

De plus, suivant un aspect de l'invention, en amenant le composant d'alimentation riche en oléfine et le composant d'alimentation riche en oxygène par différents canaux et en mélangeant les composants d'alimentation dans les structures 5 des microcanaux de traitement, des compositions d'alimentation peuvent être réalisées dans les microcanaux de traitement, alors qu'à l'extérieur des microcanaux de traitement ces compositions d'alimentation pourraient conduire à une explosion.

10 Un halogénure organique peut être présent dans l'alimentation comme modificateur de réaction pour accroître la sélectivité, supprimer l'oxydation indésirable de l'oléfine ou de l'oxyde d'oléfine en dioxyde de carbone et eau, par rapport à la formation désirée de l'oxyde d'oléfine. L'halogénure organique peut être amené sous la forme de liquide ou de vapeur. L'halogénure organique peut être amené séparément ou en même temps que d'autres composants d'alimentation par une ouverture dans l'extrémité amont 220 des microcanaux de traitement 210 ou par le premier canal d'alimentation 260 et un 15 ou plusieurs premiers orifices 280. Un aspect de l'apport de l'halogénure organique par une pluralité de premiers orifices est qu'il peut y avoir une augmentation du niveau de la quantité de l'halogénure organique le long du catalyseur d'époxydation, par lequel l'activité et/ou la sélectivité du 20 catalyseur d'époxydation peuvent être traitées conformément aux enseignements de la demande de brevet EP-A-352850, qui est incorporée ici à titre de référence. Par exemple, lorsque l'on utilise un catalyseur d'époxydation contenant du rhénium, l'activité du catalyseur d'époxydation peut être accrue le long 25 du catalyseur d'époxydation. Ceci pourrait permettre une meilleure utilisation du catalyseur d'époxydation dans des zones où l'oxygène ou l'oléfine est en manque par rapport aux zones où l'oxygène et l'oléfine sont amenés.

30 Des halogénures organiques sont en particulier des bromures organiques, plus particulièrement des chlorures 35

organiques. Des halogénures organiques avantageux sont les chlorohydrocarbures ou les bromohydrocarbures. Plus avantageusement, ils sont choisis dans le groupe du chlorure de méthyle, du chlorure d'éthyle, du dichlorure d'éthylène, du dibromure d'éthylène, du chlorure de vinyle ou d'un mélange de ceux-ci. Les plus avantageux sont le chlorure d'éthyle et le dichlorure d'éthylène.

En plus d'un halogénure organique, on peut utiliser un composé azoté organique ou inorganique comme modificateur de réaction, mais ceci est d'une manière générale moins avantageux. On considère que sous les conditions opératoires du procédé d'époxydation les modificateurs de réaction contenant de l'azote sont des précurseurs de nitrates ou nitrites (c.f. par exemple la demande de brevet EP-A-3642 et le brevet US-A-4822900, qui sont incorporés ici à titre de référence). On peut utiliser des composés azotés organiques et des composés azotés inorganiques. Des composés organiques appropriés sont les composés nitro, les composés nitroso, les amines, les nitrates et les nitrites, par exemple le nitrométhane, le 1-nitropropane ou le 2-nitropropane. Des composés azotés inorganiques appropriés sont, par exemple, les oxydes d'azote, l'hydrazine, l'hydroxylamine ou l'ammoniac. Les oxydes d'azote appropriés sont de la formule générale NO_x dans laquelle x est de 1 à 2, et sont, par exemple, NO , N_2O_3 et N_2O_4 .

Les halogénures organiques des composés azotés organiques ou inorganiques sont d'une manière générale efficaces comme modificateur de réaction lorsque utilisés en faible concentration totale, par exemple jusqu'à 0,01 mole %, par rapport à l'alimentation totale. Il est avantageux que l'halogénure organique soit présent à une concentration d'au plus 50×10^{-4} mole %, en particulier d'au plus 20×10^{-4} mole %, plus particulièrement d'au plus 15×10^{-4} mole %, par rapport à l'alimentation totale, et avantageusement d'au moins $0,2 \times 10^{-4}$ mole %, en particulier d'au moins $0,5 \times 10^{-4}$ mole %, plus

particulièrement d'au moins 1×10^{-4} mole %, par rapport à l'alimentation totale.

En plus de l'oléfine, de l'oxygène et de l'halogénure organique, l'alimentation peut de plus comprendre un ou plusieurs autres composants, par exemple des hydrocarbures saturés, comme gaz de ballast, des gaz inertes et du dioxyde de carbone. Le ou les plusieurs autres composants peuvent être amenés séparément ou en même temps que d'autres composants d'alimentation par une ouverture dans l'extrémité amont 220 des microcanaux de traitement 210 ou par le premier canal d'alimentation 260 et un ou plusieurs premiers orifices 280.

La concentration en oléfine dans l'alimentation peut être choisie dans de larges proportions. Normalement, la concentration en oléfine dans l'alimentation sera d'au plus 80 moles %, par rapport à l'alimentation totale. Avantageusement, elle se situera dans la plage de 0,5 à 70 moles %, en particulier de 1 à 60 moles %, sur la même base.

La concentration en oxygène dans l'alimentation peut être choisie dans de larges proportions. Normalement, la concentration d'oxygène appliquée se situera dans la plage de 1 à 15 moles %, plus spécialement de 2 à 12 moles % de l'alimentation totale.

Les hydrocarbures saturés comprennent, par exemple, du méthane et de l'éthane. Sauf indication contraire spécifiée, les hydrocarbures saturés peuvent être présents en une quantité pouvant atteindre 80 moles %, en particulier jusqu'à 75 moles %, par rapport à l'alimentation totale, et fréquemment ils sont présents en une quantité d'au moins 30 moles %, plus fréquemment d'au moins 40 moles %, sur la même base.

Du dioxyde de carbone peut être présent dans l'alimentation car il est formé à la suite d'une oxydation indésirable de l'oléfine et/ou de l'oxyde d'oléfine, et il peut par conséquent être présent dans les composants d'alimentation

présents dans un courant de recyclage. Le dioxyde de carbone a d'une manière générale un effet défavorable sur l'activité du catalyseur. Avantageusement, la quantité de dioxyde de carbone est, par exemple, en dessous de 2 moles %, 5 avantageusement en dessous de 1 mole %, ou dans la plage de 0,2 à 1 mole %, par rapport à l'alimentation totale.

Les gaz inertes comprennent, par exemple, de l'azote ou de l'argon. Sauf indication contraire spécifiée, les gaz inertes peuvent être présents dans l'alimentation en une 10 concentration de 30 à 90 moles %, typiquement de 40 à 80 moles %.

Le procédé d'époxydation de la présente invention peut être à base d'air ou à base d'oxygène, voir "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3^{ème} édition, volume 9, 15 1980, pages 445-447. Dans le procédé à base d'air, on utilise de l'air ou de l'air enrichi en oxygène comme source de l'agent oxydant tandis que dans les procédés à base d'oxygène, on utilise de l'oxygène de haute pureté (d'au moins 95 moles %) comme source de l'agent oxydant. Actuellement, la plupart des 20 installations d'époxydation sont à base d'oxygène et ceci est avantageux dans la pratique de certaines formes de réalisation de la présente invention. Il est avantageux pour d'autres formes de réalisation de la présente invention que de l'air puisse être amené au procédé comme source de l'agent oxydant.

Le procédé d'époxydation peut être réalisé en utilisant des températures de réaction choisies dans un large intervalle. Avantageusement, la température de réaction se situe dans l'intervalle de 150 à 340°C, plus avantageusement dans l'intervalle de 180 à 325°C. Normalement, le liquide de 25 transfert de chaleur présent dans les premiers canaux d'échange de chaleur peut avoir une température qui est normalement de 0,5 à 10°C en dessous de la température de réaction.

Comme décrit ici précédemment, en cours d'utilisation, 30 les catalyseurs d'époxydation peuvent être enclins à un

déclin de performance. Afin de réduire les effets d'un déclin d'activité, la température de réaction peut être élevée progressivement ou en plusieurs étapes, par exemple dans des étapes allant de 0,1 à 20°C, en particulier de 0,2 à 10°C, plus 5 particulièrement de 0,5 à 5°C. L'élévation totale de la température de réaction peut se situer dans l'intervalle de 10 à 140°C, plus spécifiquement de 20 à 100°C. La température de réaction peut être élevée normalement d'un niveau allant de 10 10 150 à 300°C, plus spécifiquement de 200 à 280°C, lorsqu'on utilise un catalyseur d'époxydation frais ou un catalyseur d'époxydation régénéré, à un niveau allant de 230 à 340°C, plus spécifiquement de 240 à 325°C, lorsque le catalyseur d'époxydation a diminué d'activité.

Le procédé d'époxydation est avantageusement 15 réalisé à une pression, telle que mesurée à l'extrémité amont 220 des microcanaux de traitement 210, allant de 1000 à 3500 kPa.

L'oxyde d'oléfine quittant la section des microcanaux de traitement contenant le catalyseur d'époxydation est formé 20 dans un mélange de réaction qui peut de plus comprendre de l'oléfine n'ayant pas réagi, de l'oxygène n'ayant pas réagi, et d'autres produits de réaction comme du dioxyde de carbone. Normalement, la teneur en oxyde d'oléfine dans le produit de réaction se situe d'une manière générale dans la plage de 1 à 25 25 moles %, plus spécifiquement de 2 à 20 moles %, en particulier de 2 à 5 moles %.

Suivant une forme de réalisation, le procédé d'époxydation peut consister à faire réagir l'alimentation comprenant l'oléfine et l'oxygène en une quantité totale d'au moins 50 30 moles %, par rapport à l'alimentation totale. Dans cette forme de réalisation, l'oléfine et l'oxygène peuvent être présents dans l'alimentation en une quantité totale d'au moins 80 moles %, en particulier d'au moins 90 moles %, plus particulièrement d'au moins 95 moles %, par rapport à l'alimentation totale, et 35 spécifiquement jusqu'à 99,5 moles %, en particulier jusqu'à 99

moles %, par rapport à l'alimentation totale. Le rapport molaire de l'oléfine à l'oxygène peut se situer dans la plage de 3 à 100, en particulier de 4 à 50, plus particulièrement de 5 à 20. Les hydrocarbures saturés et les gaz inertes peuvent être 5 sensiblement absents. Tel qu'utilisé, dans ce contexte "sensiblement absents" signifie que la quantité d'hydrocarbures saturés dans l'alimentation est d'au plus 10 moles %, en particulier d'au plus 5 moles %, plus particulièrement d'au plus 2 moles %, par rapport à l'alimentation totale, et que la 10 quantité de gaz inertes dans l'alimentation est d'au plus 10 moles %, en particulier d'au plus 5 moles %, plus particulièrement d'au plus 2 moles %, par rapport à l'alimentation totale. Dans cette forme de réalisation particulière, les conditions de 15 traitement peuvent être appliquées de telle sorte que la quantité d'oxyde d'oléfine dans le mélange de réaction d'époxydation se situe dans la plage de 4 à 15 moles %, en particulier de 5 à 12 moles %, par exemple de 6 à 10 moles %. Avantageusement, le mélange de réaction d'époxydation, 20 incluant l'oxyde d'oléfine, est refroidi rapidement, tel que décrit ici.

Suivant une forme de réalisation, l'invention prévoit un procédé de d'époxydation d'une oléfine comprenant la mise en réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'époxydation contenu 25 dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux, et l'application de conditions pour faire réagir l'alimentation de telle sorte que la conversion de l'oléfine ou la conversion de l'oxygène soit d'au moins 90 moles %. La conversion de l'oléfine peut être d'au moins 90 moles % et la 30 conversion d'oxygène peut être d'au moins 90 moles %. En particulier, dans cette forme de réalisation, l'alimentation peut comprendre l'oléfine et l'oxygène en une quantité d'au plus 50 moles %, par rapport à l'alimentation totale, et l'alimentation peut de plus comprendre des hydrocarbures saturés, comme 35 gaz de ballast, et un gaz inerte. Normalement, les conditions

de traitement sont appliquées de telle sorte que la conversion de l'oléfine ou la conversion d'oxygène soit d'au moins 95 moles %, en particulier d'au moins 98 moles %, plus particulièrement d'au moins 99 moles %. Telle qu'utilisée ici, 5 la conversion est la quantité d'un réactif converti par rapport à la quantité du réactif dans l'alimentation, exprimée en moles %. Avantageusement, la conversion de l'oléfine est d'au moins 95 moles %, en particulier d'au moins 98 moles %, plus particulièremen 10 t d'au moins 99 moles % et l'oxygène peut être au moins partiellement rechargé. La présence d'un excès d'oxygène dans l'alimentation, par rapport à l'oléfine, aide à atteindre une conversion élevée de l'oléfine. Par exemple, le rapport molaire de l'oxygène vis-à-vis de l'oléfine dans l'alimentation peut être d'au moins 1,01 mole %, spécifiquement d'au moins 1,05, en particulier d'au moins 1,1, plus particulièremen 15 t d'au moins 1,2, et par exemple d'au plus 5, en particulier d'au plus 3, plus particulièrement d'au plus 2. Dans cette forme de réalisation, on obtient une sélectivité relativement élevée dans la conversion de l'oléfine en l'oxyde d'oléfine. Telle qu'utilisée ici, la sélectivité est la quantité 20 d'oxyde d'oléfine formé, par rapport à la quantité d'oléfine convertie, exprimée en moles %. De plus, cette conversion élevée de l'oléfine permet de pouvoir réaliser le procédé dans des conditions économiques selon un mode direct, ce qui 25 signifie qu'aucun recyclage de réactifs non convertis n'est appliqué, et que de l'air peut être amené au procédé d'éoxydation, ce qui signifie en fait qu'il n'est pas nécessaire de prévoir une unité de séparation d'air.

Dans la pratique de la présente invention, le produit 30 de réaction, comprenant l'oxyde d'oléfine, peut être rapidement refroidi par échange de chaleur avec un fluide d'échange de chaleur. Le refroidissement rapide peut être réalisé dans la seconde section 340 des microcanaux de traitement 210 par un échange de chaleur avec le fluide 35 d'échange de chaleur présent dans un ou plusieurs seconds

canaux d'échange de chaleur 350. Normalement, la température du produit de réaction, comprenant l'oxyde d'oléfine, peut être abaissée à une température d'au plus 250°C, plus spécifiquement d'au plus 225°C, avantageusement 5 dans l'intervalle de 20 à 200°C, plus avantageusement de 50 à 190°C, en particulier de 80 à 180°C. Le refroidissement rapide peut conduire à un abaissement de la température dans l'intervalle de 50 à 200°C, en particulier de 70 à 160°C. Le refroidissement rapide permet une élévation de la quantité 10 totale de l'oxyde d'oléfine et de l'oxygène dans l'alimentation du procédé d'époxydation, et une élimination du gaz de ballast ou une réduction de la quantité de gaz de ballast dans l'alimentation du procédé d'époxydation. De plus, le refroidissement rapide conduit au fait que l'oxyde d'oléfine 15 produit est un produit plus propre, comprenant moins d'impuretés du type aldéhyde et acide carboxylique.

Dans certaines formes de réalisation, le procédé d'époxydation peut comprendre :

20 - la mise en réaction d'une alimentation comprenant une oléfine et de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'époxydation contenu dans une première section 240 d'un ou plusieurs microcanaux de traitement 210 d'un réacteur à microcanaux pour former ainsi un premier mélange comprenant l'oxyde d'oléfine et du dioxyde de carbone, comme décrit 25 précédemment,

20 - le refroidissement rapide du premier mélange dans la section intermédiaire 440 du ou des microcanaux de traitement 210 positionnée en aval de la première section 240 par un échange de chaleur avec un fluide d'échange de chaleur, de la même manière que décrite précédemment, et 30

30 - la conversion dans la seconde section 340 du ou des microcanaux de traitement 210 positionnée en aval de la section intermédiaire 440 du premier mélange refroidi rapidement pour former un second mélange comprenant l'oxyde d'oléfine et un 1,2-carbonate.

La conversion du premier mélange refroidi rapidement comprenant l'oxyde d'oléfine et du dioxyde de carbone pour former le second mélange comprenant l'oxyde d'oléfine et un 1,2-carbone implique normalement la réaction d'au moins une partie de l'oxyde d'oléfine présent dans le premier mélange avec au moins une partie du dioxyde de carbone présent dans le premier mélange pour former le 1,2-carbonate. Normalement, le dioxyde de carbone présent dans le premier mélange est du dioxyde de carbone formé conjointement dans la réaction d'époxydation. La quantité molaire de dioxyde de carbone présent dans le premier mélange peut aller de 0,01 à 1 mole, en particulier de 0,02 à 0,8 mole, plus particulièrement de 0,05 à 0,6 mole %, par mole de l'oxyde d'oléfine présent dans le premier mélange. Des catalyseurs appropriés pour la conversion de l'oxyde d'oléfine avec du dioxyde de carbone peuvent être, par exemple, des résines comprenant des groupes d'halogénure de phosphonium quaternaire ou des groupes d'halogénure d'ammonium quaternaire sur une matrice de copolymère de styrène/divinylbenzène, dans lesquels l'halogénure peut être en particulier du chlorure ou du bromure. Ces catalyseurs pour cette conversion sont connus de T. Nishikubo, A. Kameyama, J. Y. Yamashita et M. Tomoi, *Journal of Polymer Science, Pt. A. Polymer Chemist*, 31, 939-947 (1993), qui est incorporé ici à titre de référence. D'autres catalyseurs appropriés pour la conversion de l'oxyde d'oléfine avec du dioxyde de carbone sont, par exemple, des halogénures de phosphonium quaternaire, des halogénures d'ammonium quaternaire et certains halogénures métalliques. Un exemple est l'iodure de méthyltributylphosphonium. La température peut se situer dans l'intervalle de 30 à 200°C, en particulier de 50 à 150°C. La pression peut se situer dans la plage de 500 à 3500 kPa, telle que mesurée au second canal d'alimentation, décrit précédemment. Normalement, au moins 50 moles %, en particulier au moins 80 moles %, plus particulièrement au moins 90 moles % du dioxyde de carbone

sont convertis, par exemple au moins 98 moles %, et dans la pratique de l'invention, fréquemment au plus 99,9 moles % sont convertis.

Le mélange de réaction d'époxydation, comprenant l'oxyde d'oléfine, peut être extrait des microcanaux de traitement et du réacteur à microcanaux et être traité de la manière usuelle, en utilisant des méthodes conventionnelles et un équipement conventionnel. Un système de séparation peut permettre de séparer l'oxyde d'oléfine de toute oléfine non convertie, tout oxygène non converti, tout gaz de ballast et dioxyde de carbone. Un fluide d'extraction aqueux comme l'eau peut être utilisé pour séparer ces composants. Le fluide d'extraction enrichi contenant l'oxyde d'oléfine peut être de plus traité pour récupérer l'oxyde d'oléfine. L'oxyde d'oléfine produit peut être récupéré du fluide d'extraction enrichi, par exemple par distillation ou extraction. Un mélange qui comprend toute oléfine non convertie, tout oxygène non converti, tout gaz de ballast et dioxyde de carbone et qui est pauvre en oxyde d'oléfine peut être extrait pour en chasser au moins partiellement le dioxyde de carbone. Le mélange pauvre en dioxyde de carbone résultant peut être recomprimé, séché et recyclé comme composant d'alimentation au procédé d'époxydation de la présente invention.

L'oxyde d'oléfine produit dans le procédé d'époxydation de l'invention peut être converti par des méthodes conventionnelles en un 1,2-diol, un 1,2-diol éther, un 1,2-carbonate ou une alcanolamine.

La conversion en le 1,2-diol ou le 1,2-diol éther peut consister, par exemple, à faire réagir l'oxyde d'éthylène avec de l'eau, dans un processus thermique ou par l'utilisation d'un catalyseur, qui peut être un catalyseur acide ou un catalyseur basique. Par exemple, pour obtenir principalement le 1,2-diol et moins de 1,2-diol éther, on peut faire réagir l'oxyde d'oléfine avec un excès dix fois molaire d'eau, dans une réaction en phase liquide en présence d'un catalyseur acide,

par exemple 0,5-1,0 % en poids d'acide sulfurique, par rapport au mélange de réaction total, à 50-70°C sous une pression absolue de 100 kPa, ou dans une réaction en phase gazeuse à 130-240°C et une pression absolue de 2000-4000 kPa, 5 avantageusement en l'absence d'un catalyseur. La présence d'une quantité aussi grande d'eau peut favoriser la formation sélective de 1,2-diol et peut servir de puits pour l'exotherme de réaction, en facilitant le contrôle de la température de réaction. Si la proportion d'eau est abaissée, la proportion de 10 1,2-diol éthers dans le mélange de réaction est augmentée. Les 1,2-diol éthers ainsi produits peuvent être un diéther, triéther, tétraéther ou un éther supérieur. Ou bien on peut préparer des 1,2-diol éthers en convertissant l'oxyde d'oléfine avec un alcool, en particulier un alcool primaire, comme le 15 méthanol ou l'éthanol, en remplaçant au moins une partie de l'eau par l'alcool.

L'oxyde d'oléfine peut être converti en le 1,2-carbonate correspondant en le faisant réagir avec du dioxyde de carbone. En fonction des nécessités, on peut préparer un 20 1,2-diol en faisant réagir ensuite le 1,2-carbonate avec de l'eau ou un alcool pour former le 1,2-diol. Pour des méthodes applicables, référence est faite au brevet US-A-6080897, qui est incorporé ici à titre de référence.

La conversion en l'alcanolamine peut consister à faire 25 réagir l'oxyde d'oléfine avec une amine, comme l'ammoniac, une alkylamine ou une dialkylamine. On peut utiliser de l'ammoniac anhydre ou aqueux. De l'ammoniac anhydre est normalement utilisé pour favoriser la production de mono-alcanolamine. Pour des méthodes applicables dans la conversion de l'oxyde d'oléfine en l'alcanolamine, référence peut être 30 faite, par exemple, au brevet US-A-4845296, qui est incorporé ici à titre de référence.

Les 1,2-diols et 1,2-diol éthers, par exemple l'éthylène 35 glycol, le 1,2-propylène glycol et les éthers d'éthylène glycol, peuvent être utilisés dans un grand nombre d'appli-

cations industrielles, par exemple dans les domaines de l'alimentation, des boissons, du tabac, des produits cosmétiques, des polymères thermoplastiques, des systèmes de résines durcissables, des détergents, des systèmes de transfert de chaleur, etc. Les 1,2-carbonates, par exemple le carbonate d'éthylène, peuvent être utilisés comme diluant, en particulier comme solvant. Les éthanol amines peuvent être utilisées, par exemple, dans le traitement ("adoucissement") de gaz naturel.

10 Sauf indication contraire, les composés organiques mentionnés ici, par exemple les oléfines, alcools, 1,2-diols, 1,2-diol éthers, 1,2-carbonates, éthanol amines et halogénures organiques, ont normalement au plus 40 atomes de carbone, plus spécifiquement au plus 20 atomes de carbone, en particulier au plus 10 atomes de carbone, plus particulièrement au plus 6 atomes de carbone. Normalement, les composés organiques ont au moins un atome de carbone. Telles que définies ici, les marges désignant les nombres d'atomes de carbone (c'est-à-dire le nombre de carbones) 15 incluent les nombres spécifiés pour les limites des marges.

20

L'Exemple suivant est donné pour illustrer les avantages de la présente invention et n'est pas à considérer comme limitant indûment le cadre de l'invention.

EXEMPLE

25 Cet Exemple caractéristique décrit comment une forme de réalisation de la présente invention peut être réalisée.

30 Un réacteur à microcanaux comprendra des microcanaux de traitement, des premiers microcanaux d'échange de chaleur, des seconds microcanaux d'échange de chaleur et des premiers canaux d'alimentation. Les microcanaux de traitement comprendront une extrémité amont, une première section et une seconde section.

35 La première section sera adaptée pour échanger de la chaleur avec un fluide d'échange de chaleur circulant dans

les premiers microcanaux d'échange de chaleur. Les seconds microcanaux d'échange de chaleur comprendront deux séries de seconds microcanaux d'échange de chaleur adaptés pour échanger de la chaleur avec la seconde section, de telle sorte 5 que dans la partie aval de la seconde section, on obtiendra une température plus basse que dans la partie amont de la seconde section. Un microcanal d'alimentation aboutira dans la première section du microcanal de traitement par des orifices. Les orifices seront positionnés à des distances 10 approximativement égales dans la direction aval de la première section de l'extrémité amont du microcanal jusqu'aux deux-tiers de la longueur de la première section, et dans la direction perpendiculaire les orifices seront positionnés à des distances approximativement égales approximativement sur la 15 largeur entière du microcanal de traitement.

La première section comprendra un catalyseur d'époxydation comprenant de l'argent, du rhénium, du tungstène, du césium et du lithium déposé sur une matière de support particulaire, suivant la présente invention. La matière de support particulaire sera une α -alumine ayant une aire superficielle de $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume des pores total de $0,4 \text{ ml/g}$, et une distribution des tailles des pores de telle sorte que les pores avec des diamètres allant de $0,2$ à $10 \text{ }\mu\text{m}$ représentent 95% du volume des pores total, et que les pores avec des diamètres allant de $0,3$ à $10 \text{ }\mu\text{m}$ représentent plus de 92% , du volume des pores contenu dans les pores avec des diamètres allant de $0,2$ à $10 \text{ }\mu\text{m}$. 20 25

Le réacteur à microcanaux sera assemblé suivant des méthodes connues de la demande de brevet WO-A-2004/ 30 35 099113, et les références qui y sont citées. La matière de support sera déposée sur les parois de la première section des microcanaux de traitement par une enduction de l'envers. Ensuite, les microcanaux de traitement seront assemblés, et après l'assemblage de l'argent, du rhénium, du tungstène, du césium et du lithium seront déposés sur la matière de support

en utilisant des méthodes, qui sont connues en tant que telles du brevet US-A-5380697.

Ou bien, le réacteur à microcanaux sera assemblé, sans une enduction de l'envers préalable, et après l'assemblage la première section sera remplie d'un catalyseur d'époxydation particulière qui sera préparé par broyage et tamisage d'un catalyseur d'époxydation HS-PLUS du commerce, qui peut être obtenu auprès de la société CRI Catalyst Company, Houston, Texas, USA.

Dans chaque alternative, la première section sera chauffée à 220°C par un échange de chaleur avec le fluide d'échange de chaleur circulant dans le premier microcanal d'échange de chaleur, alors que de l'éthylène est amené par une ouverture positionnée à l'extrémité amont des microcanaux de traitement. Un mélange d'oxygène et de chlorure d'éthylène (3 parties par million en volume) sera amené par les canaux d'alimentation. Le rapport molaire de l'oxygène à l'éthylène sera de 1/1. Le mélange sortant de la première section et entrant dans la seconde section des microcanaux de traitement sera refroidi rapidement dans la seconde section en deux étapes, initialement à une température de 150°C et ensuite à une température de 80°C. La température et le débit de l'éthylène et de l'oxygène seront ajustés de telle sorte que la conversion d'éthylène soit de 97 moles %. Ensuite, la quantité de chlorure d'éthyle dans le mélange d'oxygène et de chlorure d'éthylène sera ajustée de manière à optimiser la sélectivité en oxyde d'éthylène.

Le produit riche en oxyde d'éthylène peut être purifié en chassant le dioxyde de carbone et l'oxygène et l'éthylène non convertis. L'oxyde d'éthylène purifié peut être converti avec de l'eau pour donner de l'éthylène glycol.

REVENTICATIONS

- 1.- Procédé d'époxydation d'une oléfine comprenant la mise en réaction d'une alimentation comprenant l'oléfine et de l'oxygène en présence d'un catalyseur d'époxydation contenu dans un ou plusieurs microcanaux de traitement d'un réacteur à microcanaux, et l'application de conditions pour faire réagir l'alimentation telles que la conversion de l'oléfine ou la conversion de l'oxygène soit d'au moins 90 moles %.
- 2.- Procédé suivant la revendication 1, dans lequel le catalyseur d'époxydation comprend un métal du Groupe 11 en une quantité de 50 à 500 g/kg, par rapport au poids du catalyseur.
- 3.- Procédé suivant la revendication 2, dans lequel le catalyseur comprend le métal du Groupe 11 en une quantité de 100 à 400 g/kg, par rapport au poids du catalyseur.
- 4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le catalyseur d'époxydation comprend de l'argent déposé sur une matière de support.
- 5.- Procédé suivant la revendication 4, dans lequel le catalyseur comprend, comme composant(s) promoteur(s), un ou plusieurs éléments choisis parmi le rhénium, le tungstène, le molybdène, le chrome et leurs mélanges, et de plus un ou plusieurs métaux alcalins choisis parmi le lithium, le potassium et le césium.
- 6.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 4 et 5, dans lequel la matière de support est une alumine ayant une aire superficielle d'au moins $0,3\text{ m}^2/\text{g}$ et d'au plus $10\text{ m}^2/\text{g}$, par rapport au poids du support et ayant une distribution de tailles des pores telle que les pores avec des diamètres allant de 0,2 à 10 μm représentent plus de 80 % du volume des pores total.
- 7.- Procédé suivant la revendication 6, dans lequel l'aire superficielle est d'au moins $0,5\text{ m}^2/\text{g}$ et d'au plus $5\text{ m}^2/\text{g}$, par rapport au poids du support, et les pores avec des

diamètres allant de 0,2 à 10 µm représentent plus de 90 % du volume des pores total.

8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'alimentation comprend l'oléfine et de l'oxygène en une quantité totale d'au moins 50 moles %, par rapport à l'alimentation totale.

9.- Procédé suivant la revendication 8, dans lequel l'alimentation comprend l'oléfine et de l'oxygène en une quantité totale de 80 à 99,5 moles %, par rapport à l'alimentation totale.

10.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la conversion de l'oléfine est d'au moins 95 moles %.

11.- Procédé suivant la revendication 10, dans lequel la conversion de l'oléfine est d'au moins 98 moles %.

12.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 10 et 11, dans lequel le procédé comprend de plus un remplissage au moins partiel à nouveau en oxygène.

13.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'alimentation comprend l'oléfine et de l'oxygène dans un rapport molaire de l'oléfine à l'oxygène allant de 3 à 100.

14.- Procédé suivant la revendication 13, dans lequel le rapport molaire se situe dans la plage de 4 à 50.

25 15.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel l'alimentation comprend des hydrocarbures saturés en une quantité d'au plus 5 moles %, par rapport à l'alimentation totale, et l'alimentation comprend des gaz inertes en une quantité d'au plus 5 moles %, par rapport à l'alimentation totale.

30 16.- Procédé suivant la revendication 15, dans lequel la quantité d'hydrocarbures saturés est d'au plus 2 moles %, par rapport à l'alimentation totale, et la quantité de gaz inertes est d'au plus 2 moles %, par rapport à l'alimentation totale.

17.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le procédé comprend la réalisation du procédé suivant un mode direct.

5 18.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le procédé comprend une alimentation en air comme source d'oxygène.

10 19.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel l'alimentation comprend de plus un modificateur de réaction en une quantité pouvant atteindre 0,01 mole %.

15 20.- Procédé suivant la revendication 19, dans lequel le modificateur de réaction est un halogénure organique qui est présent à une concentration d'au moins $0,2 \times 10^{-4}$ mole %, et d'au plus 50×10^{-4} mole %, par rapport à l'alimentation totale.

20 21.- Procédé suivant la revendication 20, dans lequel le modificateur de réaction est un halogénure organique qui est présent à une concentration d'au moins $0,5 \times 10^{-4}$ mole %, et d'au plus 20×10^{-4} mole %, par rapport à l'alimentation totale.

22.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel le procédé comprend de plus un refroidissement rapide du produit de réaction dans une section aval des microcanaux de traitement.

25 23.- Procédé suivant la revendication 22, dans lequel le procédé comprend de plus la conversion dans le ou les microcanaux de traitement du produit de réaction refroidi rapidement pour former un mélange comprenant l'oxyde d'oléfine et un 1,2-carbonate.

30 24.- Procédé de préparation d'un 1,2-diol, d'un 1,2-diol éther, d'un 1,2-carbonate ou d'une alanolamine, lequel procédé comprend :

35 - la formation d'un oxyde d'oléfine par un procédé d'époxydation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 23, et

- la conversion de l'oxyde d'oléfine avec de l'eau, un alcool, du dioxyde de carbone ou une amine pour former le 1,2-diol, le 1,2-diol éther, le 1,2-carbonate ou l'alcanolamine.

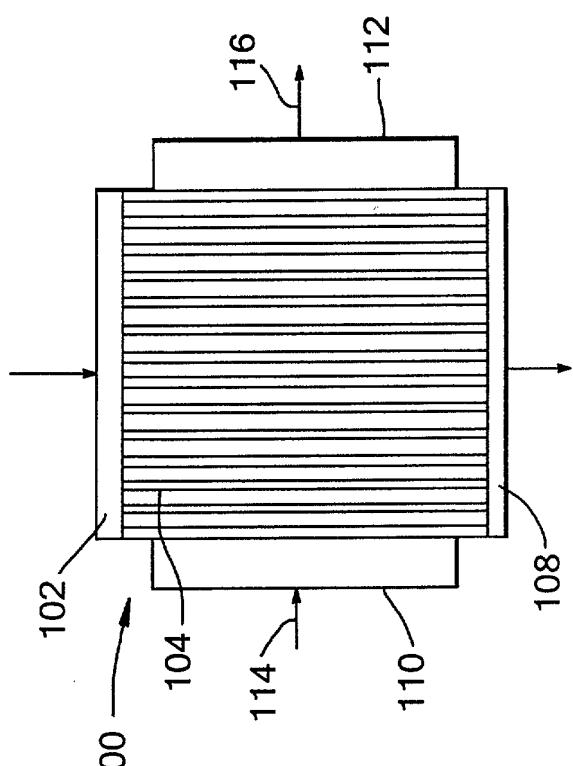


Fig. 1

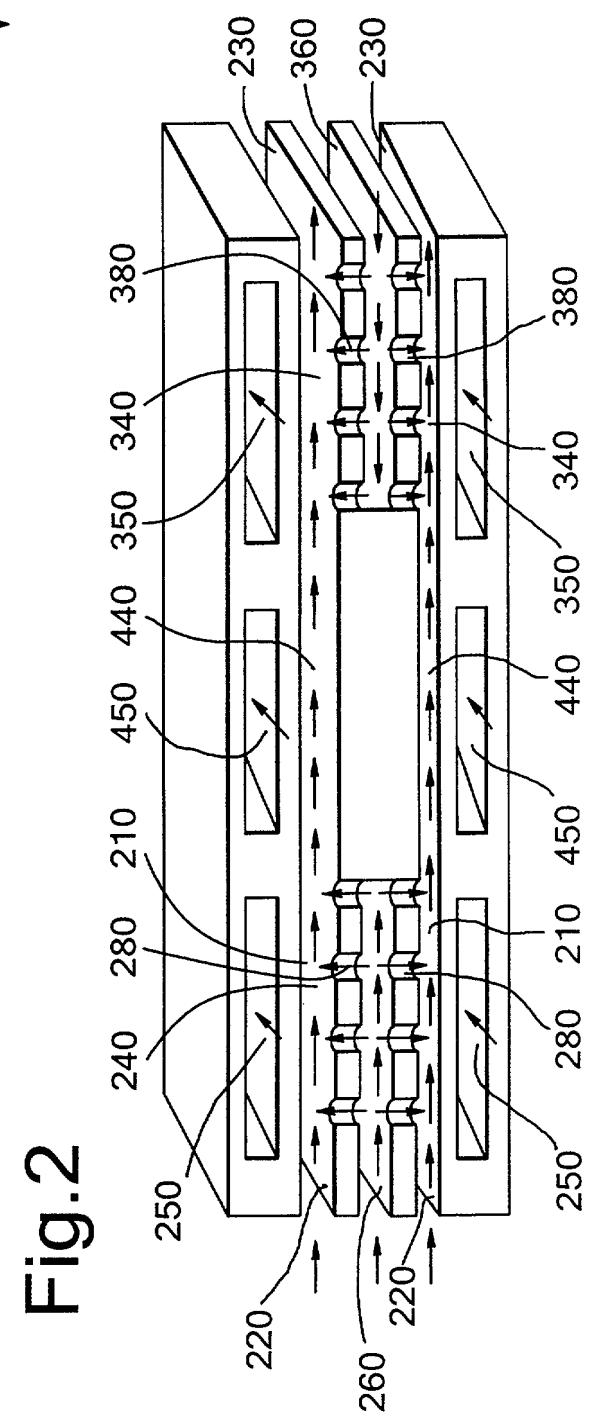


Fig. 2