PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :		(11) Numéro de publication internationale:
B01J 29/04, 37/00, C07D 301/12	**A1**	**WO 99/28029**
		(43) Date de publication internationale: 10 juin 1999 (10.06.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/07527

(22) Date de dépôt international: 18 novembre 1998 (18.11.98)

(30) Données relatives à la priorité:
9700962 27 novembre 1997 (27.11.97) BE

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: SOLVAY (SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B–1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: STREBELLE, Michel [BE/BE]; Rue Sombre 84, B–1150 Bruxelles (BE). CATINAT, Jean–Pierre [BE/BE]; Rue de la Résistance 93, B–7131 Waudrez (BE).

(74) Mandataires: VANDE GUCHT, Anne etc.; Solvay (Société Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B–1120 Bruxelles (BE).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: EPOXIDATION CATALYST, ITS USE AND EPOXIDATION METHOD IN THE PRESENCE OF SAID CATALYST

(54) Titre: CATALYSEUR D'EPOXYDATION, SON UTILISATION ET PROCEDE D'EPOXYDATION EN PRESENCE DE CE CATALYSEUR

(57) Abstract

The invention concerns an epoxidation catalyst based on titanium zeolite in the form of extruded granules and the use of said catalyst in the synthesis of oxirannes, preferably 1,2–epoxy–3–chloropropane or 1,2–epoxypropane, by reaction between an olefinic compound, preferably allyl chloride or propylene, and a peroxidized compound, preferably hydrogen peroxide. The invention also concerns the method for preparing an oxiranne, preferably 1,2–epoxy–3–chloropropane or 1,2–epoxypropane, by reaction between an olefinic compound, preferably allyl chloride or propylene, and a peroxidized compound, preferably hydrogen peroxide, in the presence of said catalyst.

(57) Abrégé

Catalyseur d'époxydation à base de zéolite au titane en forme de granules extrudés. Utilisation de ce catalyseur dans la synthèse d'oxirannes, de préférence le 1,2–époxy–3–chloropropane ou le 1,2–époxypropane, par réaction entre un composé oléfinique, de préférence le chlorure d'allyle ou le propylène, avec un composé peroxydé, de préférence le peroxyde d'hydrogène. Procédé de fabrication d'un oxiranne, de préférence le 1,2–époxy–3–chloropropane ou le 1,2–époxypropane, par réaction entre un composé oléfinique, de préférence le chlorure d'allyle ou le propylène, et un composé peroxydé, de préférence le peroxyde d'hydrogène, en présence du catalyseur précité.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

Catalyseur d'époxydation, son utilisation et procédé d'époxydation en présence de ce catalyseur

La présente invention concerne des catalyseurs d'époxydation, en particulier des catalyseurs à base de zéolite au titane. Elle concerne également l'utilisation de ces catalyseurs dans des réactions d'époxydation ainsi que des procédés d'époxydation en présence de ces catalyseurs.

Il est connu d'utiliser des catalyseurs à base de silicalite au titane dans des réactions d'époxydation. Par exemple, dans la demande de brevet EP-A2-0 200 260 on utilise des microsphères à base de silicalite au titane de diamètre d'environ 20 µm obtenues par atomisation dans des réactions d'époxydation. Ce catalyseur connu donne lieu à un phénomène de désactivation. Des cycles de régénération, impliquant des manipulations, sont donc nécessaires. Lorsque ces catalyseurs de diamètre relativement faible sont utilisés dans des réactions d'époxydation, ils sont difficiles à isoler du milieu réactionnel pour pouvoir les transférer dans un traitement de régénération.

La présente invention vise à remédier à ce problème en fournissant un catalyseur nouveau facile à séparer du milieu de réaction d'époxydation en vue de le transporter dans une unité de régénération. Un autre objectif de l'invention est de fournir un catalyseur d'époxydation qui présente une bonne résistance mécanique, une activité catalytique élevée et une sélectivité élevée. Encore un autre objectif de l'invention est de fournir un catalyseur facilement utilisable en lit fixe ou agité.

La présente invention concerne dès lors un catalyseur d'époxydation à base de zéolite au titane qui se présente sous la forme de granules extrudés. Il a été constaté qu'un tel catalyseur présente simultanément les avantages suivants :

- il est facile à séparer du milieu de réaction d'époxydation en vue de le transporter dans une unité de régénération,
- il présente une bonne résistance mécanique, une activité catalytique élevée et une sélectivité élevée, et
- il est facilement utilisable en lit fixe ou agité.

Par zéolite au titane on entend désigner un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse de type zéolite et dans laquelle plusieurs atomes de silicium sont remplacés par des atomes de titane.

La zéolite au titane présente avantageusement une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11 ou MCM-41. Elle peut aussi présenter une structure cristalline de type zéolite β exempte d'aluminium. Elle présente de préférence une bande d'absorption infrarouge à environ 950 - 960 cm^{-1}. Les zéolites au titane de type silicalite conviennent bien. Celles répondant à la formule $xTiO_2(1-x)SiO_2$ dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05, sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1, présentent une structure zéolitique cristalline microporeuse analogue à celle de la zéolite ZSM-5. Les propriétés et les principales applications de ces composés sont connues (B. Notari; Structure-Activity and Selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis; R.K. Grasselli and A.W. Sleight Editors; Elsevier; 1991; p. 243-256). Leur synthèse a été étudiée notamment par A. Van der Poel et J. Van Hooff (Applied Catalysis A; 1992; Volume 92, pages 93-111). D'autres matériaux de ce type ont une structure analogue à celle de la zéolite bêta ou de la zéolite ZSM-11.

Par granules extrudés on entend désigner des grains obtenus par extrusion. En particulier les granules sont obtenus en extrudant une masse extrudable contenant la zéolite au titane et en coupant l'extrudat sortant de l'extrudeuse en grains.

Les granules extrudés peuvent avoir une forme quelconque. Ils peuvent être pleins ou creux. Ils peuvent être de section ronde ou rectangulaire ou encore d'une autre section à surface extérieure plus élevée. On préfère les formes cylindriques. Les granules extrudés de forme cylindrique ont avantageusement un diamètre d'au moins 0,5 mm, de préférence d'au moins 1 mm. Le diamètre est couramment d'au plus 5 mm, en particulier d'au plus 2 mm. Les formes cylindriques ont habituellement une longueur d'au moins 1 mm, en particulier d'au moins 2 mm. Les longueurs d'au plus 8 mm sont courantes, celles d'au plus 4 mm donnent de bons résultats. Les formes cylindriques ayant un diamètre de 0,5 à 5 mm, de préférence de 1 à 2 mm, et une longueur de 1 à 8 mm, de préférence de 2 à 4 mm conviennent bien.

La teneur en zéolite au titane dans le catalyseur selon l'invention est en général d'au moins 1 % en poids, en particulier d'au moins 50 % en poids. La teneur en zéolite au titane est le plus souvent d'au plus 99 % en poids, en particulier d'au plus 98 % en poids. Le catalyseur selon l'invention contient généralement de 1 à 99 % en poids, de préférence de 50 à 98 % en poids, de

zéolite au titane, le restant étant constitué d'une matrice. Cette matrice contient de préférence une matière siliceuse.

Le catalyseur selon l'invention peut être obtenu par un procédé comprenant :

(a) une étape de malaxage d'un mélange comprenant une poudre de zéolite au titane, de l'eau, au moins un liant, au moins un plastifiant et éventuellement d'autres additifs, pour former une pâte,

(b) une étape de mise en forme de la pâte obtenue dans l'étape (a) par extrusion, pour obtenir un extrudat,

(c) une étape de séchage, afin d'éliminer au moins une partie de l'eau,

(d) une étape de calcination, afin d'éliminer au moins une partie des résidus organiques présents,

et comprenant une étape de granulation effectuée entre l'étape (b) d'extrusion et l'étape (c) de séchage ou après l'étape (d) de calcination, afin d'obtenir des granules extrudés.

L'étape (a) consiste généralement à mélanger une poudre de zéolite au titane avec de l'eau, au moins un liant, au moins un plastifiant et éventuellement d'autres additifs jusqu'à l'obtention d'une pâte de viscosité telle que l'on puisse la mettre en oeuvre dans une extrudeuse. Le mélange peut être effectué dans un mélangeur ou un malaxeur quelconque. Tous les constituants du mélange peuvent être mélangés simultanément. En variante, le liant, le plastifiant, l'eau et, le cas échéant, les autres additifs peuvent être prémélangés avant d'y ajouter la poudre de zéolite au titane. Le mélange est avantageusement réalisé à température ambiante. En variante, le mélange peut être refroidi au cours de l'étape (a), par exemple à l'eau. La durée de l'étape (a) peut varier de 5 à 60 min.

La granulométrie de la poudre de zéolite au titane mise en oeuvre dans l'étape (a) peut varier dans une large mesure . Elle est de préférence caractérisée par un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 µm, en particulier inférieur ou égal à 5 µm. Le diamètre moyen est généralement d'au moins 0,05 µm, en particulier d'au moins 0,1 µm. Des diamètres inférieurs à 0,05 µm conviennent également.

Le plastifiant utilisable dans l'étape (a) peut être un polysaccharide tel qu'un amidon ou une cellulose. Les celluloses conviennent bien. A titre d'exemples de cellulose on peut citer la méthyl-, carboxyméthyl- et hydroxyéthylcellulose. La méthylcellulose est préférée.

La quantité de plastifiant mise en oeuvre dans l'étape (a) peut varier dans une large mesure. Des quantités réduites d'au moins 1 % et inférieures à 10 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre sont recommandées

car elles conduisent à une meilleure résistance à l'attrition par rapport aux quantités plus élevées.

Le liant utilisable dans l'étape (a) peut être choisi parmi les dérivés du silicium tels que les siloxanes. On peut citer à titre d'exemples les éthers de méthyl- ou éthylsiloxane. Des résines siliconées à base de polyméthylsiloxane peuvent également être utilisées. Des résines siliconées de type polyméthyl/phénylsiloxane conviennent aussi. Il peut également s'agir de mélanges de différents oligomères de type méthylsiloxane. Le liant mis en oeuvre dans l'étape (a) peut être sous la forme d'une poudre. En variante, il peut être sous la forme d'une émulsion aqueuse. Il peut également être utilisé sous forme liquide. Les résines siliconées à base de polyméthylsiloxane sous forme d'une poudre et les mélanges de différents oligomères de type méthylsiloxane sous forme liquide sont préférés car ils conduisent à des catalyseurs de résistance mécanique plus élevée. Le liant est transformé, dans l'étape (d) de calcination, en une matière constituant la matrice présente dans le catalyseur selon l'invention.

La quantité de liant mise en oeuvre dans l'étape (a) peut varier dans une large mesure. Elle est habituellement d'au moins 3 % en poids, en particulier d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre. Elle est couramment d'au plus 70 % en poids, en particulier d'au plus 30 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre. Les quantités de 5 à 20 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre conviennent particulièrement bien car elles conduisent à un meilleur compromis entre l'activité catalytique et la résistance mécanique par rapport aux quantités plus faibles et plus élevées.

Des lubrifiants peuvent également être ajoutés dans le mélange de l'étape (a). Il peut s'agir de composés à base de paraffine, de polyvinylpyrrolidone, de polyéthylèneoxyde et d'alcool polyvinylique.

Des substances porogènes peuvent aussi être ajoutées dans le mélange de l'étape (a). Ces substances sont éliminées lors de l'étape (d) de calcination et augmentent ainsi la porosité du catalyseur. On peut citer à titre d'exemples de substance porogène la mélamine. La quantité de substance porogène mise en oeuvre est généralement d'au moins 5 % en poids, en particulier d'au moins 6 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre. Elle est habituellement d'au plus 35 % en poids, en particulier d'au plus 14 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre. Les quantités de 6 à 14 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre conviennent

particulièrement bien car elles conduisent à une meilleure résistance à l'attrition par rapport aux quantités plus élevées.

L'étape (b) d'extrusion peut être réalisée dans une extrudeuse à piston. En variante, elle peut être réalisée dans une extrudeuse à vis.

L'étape (c) de séchage est avantageusement réalisée à des vitesses faibles de séchage pour assurer une bonne cohésion du catalyseur. Par exemple, un préséchage à basse température (par exemple de la température ambiante à 90 °C, éventuellement en combinaison avec une irradiation infrarouge ou de micro-ondes) peut d'abord être réalisé; ensuite, la température peut être montée lentement pour atteindre la température finale de séchage. En variante, lorsque l'eau peut être évacuée rapidement par une ventilation adéquate, la température peut être augmentée à une vitesse plus élevée. Typiquement on élève la température à une vitesse de 1 ° par minute. Le séchage est généralement effectué à une température finale d'au moins 400 °C. La température finale de séchage est habituellement d'au plus 500°C. Des températures plus basses de 100 à 400 °C peuvent convenir lorsque la durée du séchage est suffisamment longue, par exemple de 10 à 20 h.

L'étape (d) de calcination est généralement effectuée à une température d'au moins 300 °C, en particulier d'au moins 400 °C. La température est habituellement d'au plus 550°C, en particulier d'au plus 520 °C. Des températures qui dépassent 550 °C ne sont pas recommandées car la plupart des zéolites au titane ne résistent pas à de telles températures. La durée de l'étape (d) de calcination doit être suffisamment longue pour pouvoir éliminer la plus grande partie des résidus organiques provenant du liant et/ou du plastifiant. Des durées de 60 h sont typiques. Généralement, la durée est d'au moins 50 h et d'au plus 100 h. L'étape (d) de calcination est de préférence opérée sous atmosphère oxydante, par exemple sous air.

Le procédé comprenant les étapes (a) à (d) et une étape de granulation comme décrit ci-avant peut être utilisé pour fabriquer d'autres catalyseurs en forme de granules extrudés.

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans la synthèse d'oxirannes par réaction entre un composé oléfinique avec un composé peroxydé.

L'invention concerne dès lors également l'utilisation du catalyseur décrit plus haut dans ces synthèses.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre un composé oléfinique et un composé peroxydé en présence du

catalyseur décrit plus haut. L'oxiranne est de préférence le 1,2-époxy-3-chloropropane ou le 1,2-époxypropane. Le composé oléfinique est de préférence le chlorure d'allyle ou le propylène. Le composé peroxydé peut être choisi parmi ceux contenant de l'oxygène actif et capables d'effectuer une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés peroxydés qui peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le composé peroxydé est de préference le peroxyde d'hydrogène.

Exemple (conforme à l'invention)

Dans cet exemple, des granules extrudés contenant du TS-1 ont d'abord été fabriqués. Ils ont ensuite été utilisés dans la synthèse d'épichlorhydrine (EPI) à partir de chlorure d'allyle (CAL) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Une poudre de TS-1 a été mélangée avec :

- 15,8 g de liant (une poudre de résine siliconée de type polyméthylsiloxane avec une teneur en SiO_2 de 87 % après calcination à 500°C) pour 100 g de TS-1,
- 4 g de plastifiant (méthylcellulose de viscosité de 12000 mPas, la viscosité étant mesurée en solution aqueuse à 2 % en poids) pour 100 g de TS-1,
- 10 g de substance porogène (mélamine) pour 100 g de TS-1,
- 60 g d'eau pour 100 g de TS-1.

Le mélange a ensuite été malaxé à température ambiante pendant 25 min à une vitesse de rotation des cannes de 50 tours/min. La pâte obtenue a été introduite dans une extrudeuse munie d'une filière de 1 mm. L'extrudat a été séché à 120 °C pendant 15 h avant d'être calciné à 500 °C durant 60 h sous air avec un gradient de température de 1 ° par minute. L'extrudat séché et calciné a ensuite été découpé par une granulatrice à une longeur de 3 mm. Les granules obtenus contiennent 88 % en poids de TS-1 et 12 % de matrice siliceuse provenant de la calcination du liant.

Dans un réacteur boucle contenant un lit du catalyseur obtenu ci-avant (quantité de TS-1 introduite = 2 % en poids du milieu réactionnel) on a fait circuler un milieu réactionnel contenant du CAL, du méthanol et de l'H_2O_2 (à 35 %) dans des proportions molaires CAL/H_2O_2 = 2, méthanol/CAL = 7,8. Après 2,5 h de réaction à 25 °C, 89 % de la quantité d'H_2O_2 mise en oeuvre a été consommée. La sélectivité en EPI (le rapport molaire entre la quantité d'EPI produite et la somme des quantités de produits formés) était de 99 %.

REVENDICATIONS

1 - Catalyseur d'époxydation à base de zéolite au titane caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de granules extrudés.

2 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la zéolite au titane présente une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite β exempte d'aluminium.

3 - Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la zéolite au titane présente une bande d'absorption infrarouge à environ 950 - 960 cm^{-1}.

4 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la zéolite au titane est une silicalite répondant à la formule $xTiO_2(1-x)SiO_2$ dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05.

5 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les granules extrudés sont cylindriques et ont un diamètre de 0,5 à 5 mm, de préférence de 1 à 2 mm, et une longeur de 1 à 8 mm, de préférence de 2 à 4 mm.

6 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient de 1 à 99 % en poids, de préférence de 50 à 98 % en poids, de zéolite au titane, le restant étant constitué d'une matrice.

7 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les granules extrudés sont susceptibles d'être obtenus par un procédé comprenant :

(a) une étape de malaxage d'un mélange comprenant une poudre de zéolite au titane, de l'eau, au moins un liant, au moins un plastifiant et éventuellement d'autres additifs, pour former une pâte,
(b) une étape de mise en forme de la pâte obtenue dans l'étape (a) par extrusion, pour obtenir un extrudat,
(c) une étape de séchage, afin d'éliminer au moins une partie de l'eau,
(d) une étape de calcination, afin d'éliminer au moins une partie des résidus organiques présents,

et comprenant une étape de granulation effectuée entre l'étape (b) d'extrusion et l'étape (c) de séchage ou après l'étape (d) de calcination, afin d'obtenir des granules extrudés.

8 - Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que le plastifiant est un polysaccharide, tel qu'un amidon ou une cellulose, de préférence choisie parmi la méthyl-, carboxyméthyl- et hydroxyéthylcellulose, et en ce que le liant est choisi parmi les dérivés du silicium tels que les siloxanes.

9 - Catalyseur selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la poudre de zéolite au titane mise en oeuvre dans l'étape (a) présente un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 µm.

10 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la quantité de plastifiant mise en oeuvre dans l'étape (a) est d'au moins 1 % et inférieure à 10 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre.

11 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que la quantité de liant mise en oeuvre dans l'étape (a) est de 3 à 70 % en poids, de préférence de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre.

12 - Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'une substance porogène est ajoutée au mélange de l'étape (a) en une quantité de 5 à 35 % en poids par rapport au poids de zéolite au titane mis en oeuvre.

13 - Utilisation d'un catalyseur à base de zéolite au titane en forme de granules extrudés dans la synthèse d'oxirannes, de préférence le 1,2-époxy-3-chloropropane ou le 1,2-époxypropane, par réaction entre un composé oléfinique, de préférence le chlorure d'allyle ou le propylène, avec un composé peroxydé, de préference le peroxyde d'hydrogène.

14 - Procédé de fabrication d'un oxiranne, de préférence le 1,2-époxy-3-chloropropane ou le 1,2-époxypropane, par réaction entre un composé oléfinique, de préférence le chlorure d'allyle ou le propylène, et un composé peroxydé, de préférence le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur à base de zéolite au titane en forme de granules extrudés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 98/07527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J29/04 B01J37/00 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 659 685 A (ARCO CHEM TECH) 28 June 1995 see page 7, line 30 - line 40 see claims 1,26,27	1,2,4, 13,14
Y	---	3,7-9,11
A	EP 0 326 759 A (MOBIL OIL CORP) 9 August 1989	2
Y	---	3
	EP 0 376 453 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 4 July 1990 see claim 1	
Y	---	7-9,11
	EP 0 706 824 A (CORNING INC) 17 April 1996 see claims 1,3	
A	---	
	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3 November 1993	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 February 1999	03/03/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thion, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int ional Application No
PCT/EP 98/07527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0659685 A	28-06-1995	US 5374747 A	20-12-1994
		US 5453511 A	26-09-1995
		CA 2138840 A	24-06-1995
		CN 1113454 A	20-12-1995
		JP 7242649 A	19-09-1995
		SG 50357 A	20-07-1995
		US 5621122 A	15-04-1997
		US 5527520 A	18-06-1996
		US 5684170 A	04-11-1997
		US 5695736 A	09-12-1997
EP 0326759 A	09-08-1989	US 4828812 A	09-05-1989
		AU 2741088 A	29-06-1989
		DK 717088 A	30-06-1989
		JP 2004455 A	09-01-1990
EP 0376453 A	04-07-1990	AU 628439 B	17-09-1992
		AU 4636289 A	28-05-1990
		CA 2002494 A	08-05-1990
		DE 68910101 D	25-11-1993
		DE 68910101 T	30-06-1994
		DK 163890 A	23-08-1990
		ES 2059782 T	16-11-1994
		WO 9005126 A	17-05-1990
		JP 3503741 T	22-08-1991
		NO 173821 C	09-02-1994
		RU 2036191 C	27-05-1995
		US 5021607 A	04-06-1991
EP 0706824 A	17-04-1996	US 5565394 A	15-10-1996
		BR 9504327 A	08-10-1996
		JP 8268712 A	15-10-1996
EP 0568336 A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
		AT 129708 T	15-11-1995
		DE 69300720 D	07-12-1995
		DE 69300720 T	11-04-1996
		ES 2079236 T	01-01-1996
		JP 6009592 A	18-01-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le internationale No
PCT/EP 98/07527

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J29/04 B01J37/00 C07D301/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01J C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 659 685 A (ARCO CHEM TECH) 28 juin 1995 voir page 7, ligne 30 - ligne 40 voir revendications 1,26,27	1,2,4, 13,14
Y		3,7-9,11

A	EP 0 326 759 A (MOBIL OIL CORP) 9 août 1989	2

Y	EP 0 376 453 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 4 juillet 1990 voir revendication 1	3

Y	EP 0 706 824 A (CORNING INC) 17 avril 1996 voir revendications 1,3	7-9,11

A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3 novembre 1993	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 février 1999	03/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thion, M

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le internationale No
PCT/EP 98/07527

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0659685 A	28-06-1995	US 5374747 A	20-12-1994
		US 5453511 A	26-09-1995
		CA 2138840 A	24-06-1995
		CN 1113454 A	20-12-1995
		JP 7242649 A	19-09-1995
		SG 50357 A	20-07-1995
		US 5621122 A	15-04-1997
		US 5527520 A	18-06-1996
		US 5684170 A	04-11-1997
		US 5695736 A	09-12-1997
EP 0326759 A	09-08-1989	US 4828812 A	09-05-1989
		AU 2741088 A	29-06-1989
		DK 717088 A	30-06-1989
		JP 2004455 A	09-01-1990
EP 0376453 A	04-07-1990	AU 628439 B	17-09-1992
		AU 4636289 A	28-05-1990
		CA 2002494 A	08-05-1990
		DE 68910101 D	25-11-1993
		DE 68910101 T	30-06-1994
		DK 163890 A	23-08-1990
		ES 2059782 T	16-11-1994
		WO 9005126 A	17-05-1990
		JP 3503741 T	22-08-1991
		NO 173821 C	09-02-1994
		RU 2036191 C	27-05-1995
		US 5021607 A	04-06-1991
EP 0706824 A	17-04-1996	US 5565394 A	15-10-1996
		BR 9504327 A	08-10-1996
		JP 8268712 A	15-10-1996
EP 0568336 A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
		AT 129708 T	15-11-1995
		DE 69300720 D	07-12-1995
		DE 69300720 T	11-04-1996
		ES 2079236 T	01-01-1996
		JP 6009592 A	18-01-1994