



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

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C07C 45/28, 47/22	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/10955 (43) Date de publication internationale: 2 mars 2000 (02.03.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02005 (22) Date de dépôt international: 18 août 1999 (18.08.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/10598 21 août 1998 (21.08.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DESCAT, Gilles [FR/FR]; 47, rue Foch, F-57500 Saint-Avoid (FR). ETIENNE, Eric [FR/FR]; 66, rue Hirschauer, F-57500 Saint-Avoid (FR). PHAM, Charlotte [FR/FR]; 3, rue des Eglises, F-67700 Saverne (FR). SCHIRMANN, Jean-Pierre [FR/FR]; 49, rue de la Glacière, F-69600 Oullins (FR). SIMON, Michel [FR/FR]; Route de Porcellette, F-57500 Saint-Avoid (FR). (74) Mandataire: RIEUX, Michel; Elf Atochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense (FR).		(81) Etats désignés: AE, 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, IN, 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, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (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 <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR MAKING ACROLEIN FROM PROPYLENE BY REDOX REACTION (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'ACROLEINE A PARTIR DU PROPYLENE PAR REACTION REDOX (57) Abstract The invention concerns the use of a solid composition of mixed oxides of formula (I): $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dSi_eK_fCr_gO_x$ $0.5 \leq a \leq 5$; $0.1 \leq b \leq 10$; $0.5 \leq c \leq 10$; $0 \leq d \leq 10$; $0 \leq e \leq 15$; $0 \leq f \leq 1$; $0.1 \leq g \leq 2$; x is the amount of oxygen bound with the other elements and depends on their oxidation conditions, in the production of acrolein by oxidation of propylene, said solid composition reacting with propylene by redox reaction (1): oxidisedSOLID + Propylene $\rightarrow$ reducedSOLID + Acrolein. The method for making acrolein consists in reacting gaseous propylene with a solid composition of formula (I), operating at a temperature ranging between 200 and 600 °C, under pressure ranging from 1.01×10^4 to 1.01×10^6 Pa (0.1 to 10 atmospheres), and with a retention time from 0.01 second to 90 seconds, in the absence of molecular oxygen, thereby producing said redox reaction (1). (57) Abrégé La présente invention porte sur l'utilisation d'une composition solide d'oxydes mixtes de formule (I): $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dSi_eK_fCr_gO_x$; $0,5 \leq a \leq 5$; $0,1 \leq b \leq 10$; $0,5 \leq c \leq 10$; $0 \leq d \leq 10$; $0 \leq e \leq 15$; $0 \leq f \leq 1$; $0,1 \leq g \leq 2$; x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation, dans la fabrication de l'acroléine par oxydation du propylène, ladite composition solide réagissant avec le propylène selon la réaction redox (1): SOLIDE_{oxydé} + Propylène $\rightarrow$ SOLIDE_{réduit} + Acroléine. Pour fabriquer l'acroléine, on fait réagir du propylène gazeux avec une composition solide de formule (I), en opérant à une température de 200 à 600 °C, sous une pression de $1,01 \times 10^4$ à $1,01 \times 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères), et avec un temps de séjour de 0,01 seconde à 90 secondes, en l'absence d'oxygène moléculaire, réalisant ainsi la réaction redox (1) ci-dessus.		

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.

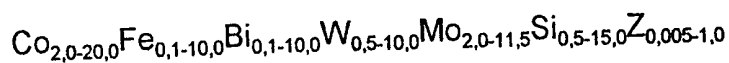
AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo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

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'ACROLÉINE À PARTIR DU PROPYLÈNE PAR RÉACTION REDOX

La présente invention concerne la fabrication de l'acroléine à partir du propylène par oxydation selon une réaction redox. L'invention concerne également l'utilisation d'une composition solide d'oxydes mixtes comme système redox dans ladite réaction.

La production industrielle de l'acroléine est à l'heure actuelle effectuée par oxydation catalytique du propylène en phase vapeur. Tous les efforts de perfectionnement de ce procédé ont porté jusqu'ici sur la mise au point de catalyseurs donnant un taux de conversion le plus élevé possible du propylène ainsi qu'une sélectivité la plus élevée possible pour l'acroléine désirée.

Ainsi, le brevet français n° 2 093 773 décrit la fabrication d'acroléine par oxydation catalytique du propylène en phase vapeur, avec de l'oxygène moléculaire, en présence d'un oxyde catalytique dont la composition des éléments catalytiques, exprimée en rapport atomique, est la suivante :

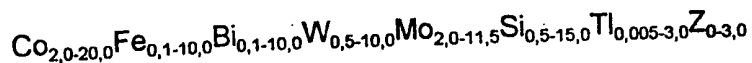


avec $W + Mo = 12,0$ et Z représentant un métal alcalin.

On peut préparer ce catalyseur en mélangeant des solutions aqueuses de molybdate d'ammonium et de paratungstate d'ammonium, en ajoutant au mélange aqueux des solutions de nitrate de cobalt, de nitrate de fer et de nitrate de bismuth, puis en ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde ou de carbonate d'un métal alcalin, puis de la silice colloïdale comme source de silicium, en moulant la substance obtenue et en la calcinant à 350-600°C dans un courant d'air.

Le brevet américain n° 3 855 308 décrit la préparation de l'acroléine par oxydation catalytique en phase vapeur du propylène avec l'oxygène moléculaire, en

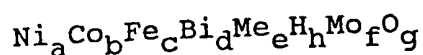
présence d'un oxyde catalytique dont la composition des éléments catalytiques, exprimée en rapport atomique, est la suivante :



- 5 W + Mo étant égal à 12,0 et Z représentant un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Les matières premières utilisées pour former le catalyseur peuvent être les oxydes des différents métaux, mais aussi, selon le cas, les nitrates, carbonates, hydroxydes. Dans
 10 le cas de Mo et W, les sels d'acides tels que le molybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium sont préconisés. Ainsi un catalyseur selon ce brevet américain est préparé en mélangeant des solutions aqueuses respectivement de molybdate d'ammonium et de paratungstate d'ammonium, en
 15 ajoutant des solutions respectivement de nitrate de cobalt, de nitrate de fer et de nitrate de bismuth, puis une solution aqueuse d'hydroxyde ou de carbonate de métal alcalin, puis de la silice colloïdale comme source de silicium, en concentrant le système par évaporation, en
 20 ajoutant un support si nécessaire, et en faisant suivre par une évaporation, un mélange de la substance résultante et une calcination à 350-600°C.

Le brevet japonais Showa 45-125 359 décrit un procédé de fabrication d'acroléine en phase vapeur par
 25 oxydation catalytique du propylène par l'air ou l'oxygène, en présence d'un catalyseur de formule :

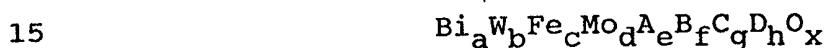


dans laquelle :

- 30 - a = 0 - 20 ; b = 0 - 20 avec a + b compris entre 0,5 et 20 ; c = 0,5 - 8 ; d = 0,1 - 7 ; 0 < e ≤ 2 ;
 h = 0 - 0,3 ; f = 12 ; g = 36 - 90 ;
 - Me est l'un parmi Sn, Zn, W, Cr, Mn et Ti ; et
 - H est au moins l'un parmi K, Rb et Cs.

Pour préparer ce catalyseur, on peut ajouter à une solution aqueuse d'un composé du molybdène (molybdate d'ammonium, acide molybdique ou oxyde de molybdène), des solutions aqueuses de composés de Ni, Co, Fe, K (et/ou Rb, Cs), Bi et
 5 Me, puis ajouter un support tel que l'alumine, le carbure de silicium et la silice (sol de silice ou gel de silice), puis on chauffe le mélange résultant à siccité, on le calcine à environ 500°C, et on le transforme en pastilles.

Le brevet français n° 2 534 904 décrit un
 10 catalyseur pour la fabrication d'aldéhydes insaturés, notamment l'acroléine et la méthacroléine, par oxydation en phase vapeur du propylène, de l'isobutylène ou du butanol tertiaire avec un gaz contenant de l'oxygène moléculaire. Ce catalyseur est représenté par la formule générale :



dans laquelle :

- A représente le nickel et/ou le cobalt ;
- B représente un ou plusieurs éléments choisis parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux et le thallium;
- 20 - C représente un ou plusieurs éléments choisis parmi le phosphore, l'arsenic, le bore, l'antimoine, l'étain, le cérium, le plomb et le niobium ;
- D représente un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, l'aluminium, le zirconium et le titane ; et
- 25 - a, b, c, d, e, f, g, h et x représentent les proportions atomiques des éléments individuels, et si d est pris égal à 12 : $0,1 \leq a \leq 10$; $0,5 \leq b \leq 10$; $0,1 \leq c \leq 10$; $2 \leq e \leq 20$; $0,001 \leq f \leq 10$; $0 \leq g \leq 10$; $0 \leq h \leq 30$; et
- 30 - x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

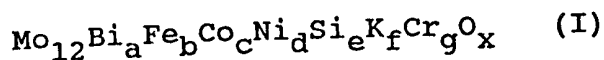
le bismuth étant introduit sous forme d'un oxyde préalablement obtenu par calcination entre 600 et 900°C d'un mélange d'un composé du bismuth et d'un composé du
 35 tungstène.

La Société déposante a maintenant découvert que l'on peut fabriquer l'acroléine par oxydation du propylène en phase gazeuse en l'absence d'oxygène moléculaire, en faisant réagir le propylène avec une composition solide particulière d'oxydes mixtes, laquelle agit comme système redox et fournit l'oxygène nécessaire à la réaction.

Les avantages de ce nouveau procédé, utilisant la voie redox et non plus la voie catalytique, sont les suivants :

- 10 - la limitation de la suroxydation des produits formés qui a lieu en présence d'oxygène moléculaire ; selon la présente invention, du fait que l'on opère en l'absence d'oxygène moléculaire, la formation de CO_x (monoxyde de carbone et dioxyde de carbone), produits de
15 dégradation, est réduite, ce qui permet d'augmenter la sélectivité en acroléine, comme montré ci-après par l'Exemple Comparatif 4 ;
- la sélectivité en acroléine reste bonne lorsque le taux de réduction de la composition solide augmente ;
- 20 - la composition solide, une fois qu'elle a subi une réduction et une perte progressive de son activité, est facilement régénérable par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène après une certaine période d'utilisation ; après la régénération,
25 le solide retrouve son activité initiale et peut être utilisé dans un nouveau cycle de réaction ;
- la séparation des étapes de réduction de la composition solide et de régénération de celle-ci permet :
 - d'augmenter la sélectivité en acroléine ; et
 - 30 - d'augmenter la pression partielle en propylène, une telle pression partielle d'alimentation en propylène n'étant plus limitée par l'existence d'une zone explosive par le mélange propylène + oxygène.

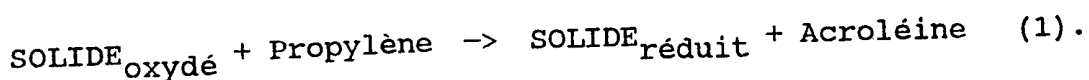
La présente invention a donc d'abord pour objet l'utilisation d'une composition solide d'oxydes mixtes de formule (I) :



5 dans laquelle :

- a est compris entre 0,5 et 5, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,1 et 10, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,5 et 10, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 10, bornes incluses ;
- 10 - e est compris entre 0 et 15, bornes incluses ;
- f est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g est compris entre 0,1 et 2, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

15 dans la fabrication de l'acroléine par oxydation du propylène, ladite composition solide réagissant avec le propylène selon la réaction redox (1) :



20 Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte de formule (I) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de cette composition, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer :

- 25 - dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium et l'acide molybdique ;
- dans le cas du bismuth, du fer, du cobalt et du nickel, les nitrates, carbonates et hydroxydes, tels que le nitrate de bismuth, le nitrate ferrique, le nitrate de cobalt, le nitrate de nickel ;
- 30 - dans le cas du chrome, le nitrate de chrome ; et
- dans le cas du potassium, l'hydroxyde, le carbonate ou le nitrate de potassium ;

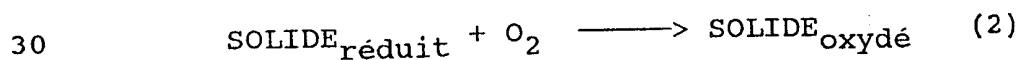
et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir sels métalliques d'acides organiques, sels métalliques d'acides minéraux, composés métalliques complexes, composés
5 métalliques organiques, etc.

La source de silicium est généralement constituée par de la silice colloïdale.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de l'acroléine à partir du propylène, procédé
10 suivant lequel on fait réagir du propylène gazeux avec une composition solide de formule (I) telle que définie ci-dessus, en opérant à une température de 200 à 600°C, notamment de 250 à 450°C, sous une pression de $1,01 \times 10^4$ à $1,01 \times 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères), notamment de
15 $5,05 \times 10^4$ à $5,05 \times 10^5$ Pa (0,5 - 5 atmosphères) et avec un temps de séjour de 0,01 seconde à 90 secondes, notamment de 0,1 seconde à 30 secondes, en l'absence d'oxygène moléculaire, réalisant ainsi la réaction redox (1) telle qu'indiquée ci-dessus.

20 Conformément à des modes de réalisation particuliers de la présente invention, on peut introduire le propylène gazeux en mélange avec un gaz inerte, tel que l'azote, et/ou avec de l'eau (vapeur d'eau).

Au cours de la réaction redox (1), la composition
25 solide subit une réduction et une perte progressive de son activité. C'est pourquoi, une fois que la composition solide est passée à l'état réduit, on conduit la régénération de ladite composition solide selon la réaction (2) :



par chauffage en présence d'un excès d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation de la composition solide.

Après la régénération, qui peut être effectuée dans des conditions de température et de pression identiques à ou différentes de celles de la réaction redox, la composition solide retrouve une activité initiale et peut
 5 être utilisée dans un nouveau cycle de réaction.

On peut conduire la réaction redox (1) et la régénération dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de
 10 composition solide ; on peut également conduire la réaction redox (1) et la régénération dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

La préparation de l'acroléine selon l'invention s'effectue selon une réaction stoechiométrique et non
 15 catalytique.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans les formules indiquées dans ces Exemples, x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états
 20 d'oxydation.

Les conversions, sélectivités et rendements sont définis comme suit :

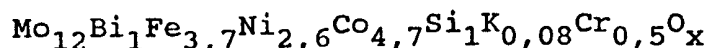
$$25 \quad \text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de propylène ayant réagi}}{\text{Nombre de moles de propylène introduites}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acroléine formées}}{\text{Nombre de moles de propylène ayant réagi}} \times 100$$

en acroléine

$$30 \quad \text{Sélectivité (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propylène ayant réagi}} \times 100$$

en acide acrylique

EXEMPLE 1(a) Préparation d'un solide de formule

A température ambiante, on dissout 205,8 g de
5 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 113,8 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 224,9 g
de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 1,22 g de KNO_3 dans 420 ml d'eau
distillée. Egalement à température ambiante, on dissout
76,7 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'eau distillée
acidifiée avec 16,67 ml de HNO_3 à 68% en volume. Toujours
10 à température ambiante, on dissout 30,1 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
dans 20 ml d'eau distillée. A 40°C, on dissout 318,7 g de
 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 900 ml d'eau distillée.

On verse successivement, sous agitation, la
solution contenant le bismuth et celle contenant le chrome
15 dans la solution contenant Co, Ni, Fe et K. La solution
résultante est ensuite versée, toujours sous agitation, dans
la solution contenant le molybdène. On y ajoute alors en
pluie 23,7 g de silice colloïdale (à 40% en masse). On
chauffe le mélange résultant à 80°C pendant 1,5 heure, puis
20 on le sèche à 140°C pendant 12 heures. Le solide obtenu est
calciné 6 heures à 500°C sous air. Les différents métaux
sont présents dans ce solide dans les rapports atomiques
tels qu'indiqués dans l'intitulé de cet exemple.

(b) Préparation d'acroléine à partir du propylène par
25 réaction redox

Dans un réacteur tubulaire à 340°C, on charge
200 mg de ce solide, puis on le balaye par un flux continu
de 11,5 ml/min. d'hélium. On injecte 2×10^{-6} mole de
propylène sur le solide, afin de conduire la réaction redox
30 du propylène et du solide. Le propylène est converti à
93,3%, avec des sélectivités en acroléine et acide acrylique
de respectivement 78,0% et 2,5%.

EXEMPLE 2

Après avoir conduit la réaction de l'Exemple 1(b), on soumet à nouveau le même solide à quatre injections successives de propylène, dans les mêmes conditions de test
 5 que dans l'Exemple 1. Les performances obtenues sont rapportées dans le Tableau 1.

Tableau 1

	N° d'injection	Conversion du propylène (%)	Sélectivité en acroléine (%)	Sélectivité en acide acrylique (%)
10	1	88,9	76,8	3,0
	2	76,1	76,8	3,3
	3	64,5	71,3	3,6
	4	56,5	66,7	3,2

EXEMPLE 3

Après le traitement réducteur de l'Exemple 2, le
 15 solide est régénéré 1 heure sous air à 340°C, puis replacé sous flux d'hélium. Quatre nouvelles injections successives de 2×10^{-6} mole de propylène sont envoyées sur le solide, afin de conduire la réaction redox du propylène et du solide. Les performances obtenues sont rapportées
 20 dans le Tableau 2.

Tableau 2

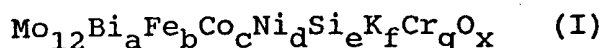
	N° d'injection	Conversion de propylène (%)	Sélectivité en acroléine (%)	Sélectivité en acide acrylique (%)
25	1	93,0	80,6	3,9
	2	84,0	76,7	3,2
	3	65,1	70,9	3,5
	4	51,6	67,1	2,9

EXEMPLE 4 (comparatif) : Préparation de l'acroléine par
voie catalytique

On charge 200 mg d'un solide préparé selon l'Exemple 1 dans un réacteur tubulaire à 340°C, puis on le
5 balaye par un flux continu de 11,5 ml/min. d'air. Cinq injections contenant 2×10^{-6} mole de propylène sont envoyées sur le solide, lequel est ici le catalyseur de la réaction. Le propylène est converti à 94,6 % avec des sélectivités en acroléine et acide acrylique de
10 respectivement 75,2% et 3,2%.

REVENDICATIONS

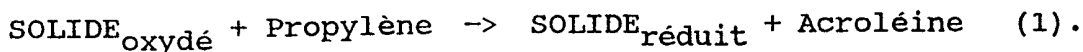
1 - Utilisation d'une composition solide d'oxydes mixtes de formule (I) :



5 dans laquelle :

- a est compris entre 0,5 et 5, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,1 et 10, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,5 et 10, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 10, bornes incluses ;
- 10 - e est compris entre 0 et 15, bornes incluses ;
- f est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g est compris entre 0,1 et 2, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

15 dans la fabrication de l'acroléine par oxydation du propylène, ladite composition solide réagissant avec le propylène selon la réaction redox (1) :



20 2 - Procédé de fabrication de l'acroléine à partir du propylène, caractérisé par le fait que l'on fait réagir du propylène gazeux avec une composition solide de formule (I) telle que définie à la revendication 1, en opérant à une température de 200 à 600°C, sous une pression de $1,01 \times 10^4$ à $1,01 \times 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères), et
 25 avec un temps de séjour de 0,01 seconde à 90 secondes, en l'absence d'oxygène moléculaire, réalisant ainsi la réaction redox (1) telle qu'indiquée à la revendication 1.

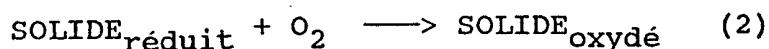
3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on introduit le propylène gazeux en
 30 mélange avec un gaz inerte tel que l'azote et/ou avec de l'eau.

4 - Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction redox (1) à une température de 250 à 450°C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction redox (1) sous une pression de $5,05 \times 10^4$ - $5,05 \times 10^5$ Pa (0,5 - 5 atmosphères).

6 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction redox (1) avec un temps de séjour de 0,1 seconde à 30 secondes.

7 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé par le fait qu'une fois que la composition solide est passée à l'état réduit, on conduit la régénération de ladite composition solide selon la réaction (2) :



par chauffage en présence d'un excès d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation de la composition solide.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction redox (1) et la régénération dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de composition solide.

9 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction redox (1) et la régénération dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/02005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/28 C07C47/22

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 7 C07C

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.
Y	FR 2 725 715 A (BASF AG) 19 April 1996 (1996-04-19) the whole document ---	1-9
Y	US 4 341 717 A (CALLAHAN JAMES L ET AL) 27 July 1982 (1982-07-27) the whole document ---	1-9
Y	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 73-21080U XP002101775 & JP 48 001645 B (NIPPON KAYAKU KK) abstract --- -/--	1-9

☒ 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

23 September 1999

Date of mailing of the international search report

04/10/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ernational Application No
PCT/FR 99/02005

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 169 449 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 29 January 1986 (1986-01-29) claims ---	1-9
P,Y	EP 0 861 819 A (ATOCHM ELF SA) 2 September 1998 (1998-09-02) claims ---	1-9
P,Y	WO 99 03809 A (DU PONT) 28 January 1999 (1999-01-28) claim 1; example 1 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02005

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2725715 A	19-04-1996	DE 4436385 A	18-04-1996
		US 5780700 A	14-07-1998
		BE 1008832 A	06-08-1996
		IT MI952022 A	12-04-1996
		JP 8176019 A	09-07-1996
		NL 1001349 C	12-09-1997
		NL 1001349 A	12-04-1996
US 4341717 A	27-07-1982	US 4152393 A	01-05-1979
JP 48001645 B		NONE	
EP 0169449 A	29-01-1986	JP 1822148 C	10-02-1994
		JP 5029502 B	30-04-1993
		JP 61033234 A	17-02-1986
		US 4604370 A	05-08-1986
EP 0861819 A	02-09-1998	FR 2760008 A	28-08-1998
		AU 707859 B	22-07-1999
		AU 5633198 A	24-09-1998
		CA 2230870 A	27-08-1998
		JP 10237007 A	08-09-1998
WO 9903809 A	28-01-1999	AU 8400798 A	10-02-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : le Internationale No
PCT/FR 99/02005

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07C45/28 C07C47/22		
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 7 C07C		
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
Y	FR 2 725 715 A (BASF AG) 19 avril 1996 (1996-04-19) le document en entier ---	1-9
Y	US 4 341 717 A (CALLAHAN JAMES L ET AL) 27 juillet 1982 (1982-07-27) le document en entier ---	1-9
Y	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 73-21080U XP002101775 & JP 48 001645 B (NIPPON KAYAKU KK) abrégé --- -/--	1-9
☒ 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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention 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 septembre 1999	04/10/1999	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale 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	Fonctionnaire autorisé Bonnevalle, E	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De : de Internationale No
PCT/FR 99/02005

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 169 449 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 29 janvier 1986 (1986-01-29) revendications ---	1-9
P,Y	EP 0 861 819 A (ATOCHER ELF SA) 2 septembre 1998 (1998-09-02) revendications ---	1-9
P,Y	WO 99 03809 A (DU PONT) 28 janvier 1999 (1999-01-28) revendication 1; exemple 1 -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 99/02005

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2725715 A	19-04-1996	DE 4436385 A US 5780700 A BE 1008832 A IT MI952022 A JP 8176019 A NL 1001349 C NL 1001349 A	18-04-1996 14-07-1998 06-08-1996 12-04-1996 09-07-1996 12-09-1997 12-04-1996
US 4341717 A	27-07-1982	US 4152393 A	01-05-1979
JP 48001645 B		AUCUN	
EP 0169449 A	29-01-1986	JP 1822148 C JP 5029502 B JP 61033234 A US 4604370 A	10-02-1994 30-04-1993 17-02-1986 05-08-1986
EP 0861819 A	02-09-1998	FR 2760008 A AU 707859 B AU 5633198 A CA 2230870 A JP 10237007 A	28-08-1998 22-07-1999 24-09-1998 27-08-1998 08-09-1998
WO 9903809 A	28-01-1999	AU 8400798 A	10-02-1999