

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 novembre 2018 (29.11.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/215313 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 29/08 (2006.01) *B01J 20/18* (2006.01)
C01B 39/24 (2006.01)

MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2018/063021

(22) Date de dépôt international :

17 mai 2018 (17.05.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1754631 24 mai 2017 (24.05.2017) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de

protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
(FR).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(72) Inventeurs : DODIN, Mathias ; 0020 BD DU GENERAL
DE GAULLE, 69600 OULLINS (FR). BATS, Nicolas ;
0059 AV C. DE LA COLOMBIERE, 69360 SAINT SYM-
PHORIEN D'OZON (FR). PATARIN, Joël ; 10 rue des
Merles, 68720 FLAXLANDEN (FR). DAOU, Jean ; 6 ave-
nue Robert Schuman, 68100 MULHOUSE (FR). BOREL,
Maëva ; 0050 Boulevard Charles Stoessel, 68200 MUL-
HOUSE (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A NANOMETRIC ZEOLITE Y IN PROTONATED FORM

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE ZEOLITHE Y NANOMETRIQUE SOUS FORME PROTONEE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing the protonated form of a nanometric zeolite Y, synthesised in the absence of an organic structuring agent, said method comprising at least one step of ion exchange of said zeolite Y in sodium form by placing said zeolite in suspension in an aqueous solution containing at least one compound capable of releasing an ammonium cation chosen from ammonium nitrate, ammonium chloride, ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium acetate and ammonium oxalate, alone or in a mixture, said aqueous solution having a concentration of between 0.01 and 5 mol/L, in order to obtain a zeolite in ammonium form, a step of heat treating the zeolite in ammonium form carried out in air or in an inert atmosphere, with a temperature increase of between 0.01 and 10°C/minute, up to temperatures of between 180 and 350°C, followed by a plateau for a period of between 30 minutes and 10 hours, and preferably of between 1 hour and 5 hours.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de la forme protonée d'une zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant ledit procédé comprenant au moins une étape d'échange d'ions de ladite zéolithe Y sous la forme sodium par mise en suspension de ladite zéolithe dans une solution aqueuse contenant au moins un composé pouvant libérer un cation ammonium choisi parmi le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, l'acétate d'ammonium et l'oxalate d'ammonium seul ou en mélange, ladite solution aqueuse ayant une concentration comprise entre 0,01 et 5 mol/L, pour obtenir une zéolithe sous forme ammonium, une étape de traitement thermique de la zéolithe sous forme ammonium réalisée sous air ou sous atmosphère inerte, avec une montée en température comprise entre 0,01 et 10 °C/minute, jusqu'à des températures comprises entre 180 et 350 °C, suivie d'un palier d'une durée comprise entre 30 minutes et 10 heures, de manière préférée entre 1 heure et 5 heures.



WO 2018/215313 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE ZEOLITHE Y NANOMETRIQUE SOUS FORME PROTONEE

Les zéolithes, ou tamis moléculaires, sont des matériaux cristallins constitués d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 interconnectés (T peut représenter Si, Al, B, P, Ge, Ti, Ga, Fe, par exemple). L'organisation des éléments TO_4 engendre un réseau ordonné de micropores constitué de canaux et de cavités dont les dimensions sont compatibles avec les molécules organiques de petite taille. Selon la manière dont sont disposés les atomes de charpente, on distingue différentes structures zéolithiques (il en existe à ce jour plus de 230 [<http://www.iza-structure.org/databases>]). Chaque structure possède donc un réseau cristallin propre qui peut être identifié par son diagramme de diffraction de rayons X.

Les applications des zéolithes sont nombreuses et concernent des domaines tels que la catalyse, l'adsorption, l'échange ionique ou encore la purification. L'utilisation d'une zéolithe est conditionnée par les caractéristiques de son réseau poreux (dimensions, etc.) et sa composition chimique. Une zéolithe aluminosilicique possède une charpente chargée négativement, en raison du déficit de charge apporté par chaque atome d'aluminium par rapport au silicium, et qui requiert donc la présence de cations de compensation facilement échangeables (Na^+ , K^+ , etc.). Lorsque ces derniers sont remplacés, partiellement ou totalement, par des cations ammonium NH_4^+ , il est ensuite possible de calciner la zéolithe afin d'obtenir la forme acide (les NH_4^+ sont transformés en H^+ par élimination de NH_3). De tels matériaux trouvent alors des applications en catalyse acide, où leur activité et leur sélectivité va dépendre de la force des sites acides, de leur densité et leur localisation, ainsi que de leur accessibilité.

Parmi les principales zéolithes utilisées de nos jours figurent les zéolithes de type structural FAU, qui sont employées dans de nombreux procédés industriels comme par exemple le craquage catalytique des coupes pétrolières lourdes. Ces zéolithes existent à l'état naturel : la faujasite a été décrite pour la première fois en 1842 suite à sa découverte en Allemagne [A. Damour, Annales des Mines 4 (1842) 395], mais ce n'est que plus d'un siècle plus tard qu'elle a été obtenue pour la première fois en laboratoire. A l'état synthétique, on distingue trois formes : la zéolithe X possédant un rapport Si/Al de structure compris entre 1 et 1,5 [R.M. Milton, Brevet US 2.882.244, 1959], la zéolithe Y pour laquelle le rapport Si/Al est supérieur à 1,5 [D.W. Breck, Brevet US 3.130.007, 1964] et la zéolithe EMC-1 (Elf Mulhouse

Chemistry One) possédant un rapport Si/Al de charpente compris entre 3 et 4 [F. Delprato, L. Delmote, J.L. Guth, L. Huve, Zeolites, 10 (1990) 546].

La structure cubique faces centrées à 192 tétraèdres TO_4 (groupe d'espace Fd-3m) de la faujasite a été résolue dès 1958 [G. Bergerhoff, W.H. Baur, W. Nowaki, Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte 9 (1958) 193] et peut être décrite comme un assemblage de cages sodalites, constituées de 24 tétraèdres, reliées entre elles par des unités de construction 6-6 ("doubles cycles à 6" ou "d6r") selon une symétrie de type centre d'inversion. Le paramètre de maille a_0 de la faujasite peut varier entre 24,2 et 24,8 Å selon le rapport Si/Al de charpente [D.W. Breck, E.M. Flanigen, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London (1968) 47 ; J.R. Sohn, S.J. DeCanio, J.H. Lunsford, D.J. O'Donnell, Zeolites 6 (1986) 225 ; H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, Crystal Research and Technology 19 (1984)]. A l'intérieur de la structure, l'agencement des tétraèdres donne naissance à des supercages d'un diamètre maximal de 11,6 Å et faisant office de nanoréacteurs adaptés au craquage des hydrocarbures et l'adsorption de gaz ; par ailleurs, les pores de la faujasite, d'un diamètre de 7,4 Å pour 12 tétraèdres TO_4 , permettent une bonne diffusion des molécules au sein du réseau poreux [C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Type, 6th revised edition, Elsevier (2007)].

Il existe aujourd'hui un grand intérêt pour les zéolithes de dimensions nanométriques [S. Mintova, J. Grand, V. Valtchev, Comptes Rendus Chimie 19 (2016) 183] en raison de leurs propriétés de diffusion améliorées : contrairement aux zéolithes de dimensions micrométriques dans lesquelles la longueur des chemins diffusionnels intracristallins entraîne une restriction des performances catalytiques [Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, Chemical Reviews 106 (2006) 896] et une désactivation progressive du catalyseur [K. Na, M. Choi, R. Ryoo, Microporous and Mesoporous Materials 166 (2013) 3], les zéolithes nanométriques affichent des gains en activité et en sélectivité [D. Karami, S. Rohani, Petroleum Science and Technology 31 (2013) 1625 ; Q. Cui, Y. Zhou, Q. Wei, X. Tao, G. Yu, Y. Wang, J. Yang, Energy & Fuels 26 (2012) 4664]. Cependant, les zéolithes nanométriques présentent aussi des inconvénients dus à leurs dimensions réduites. Pour les applications catalytiques visées, il est nécessaire de convertir les zéolithes en leur forme acide (i.e. protonée) par échange ionique avec un sel d'ammonium suivi d'une calcination [H. Toulhoat, P. Raybaud, Catalysis by transition metal sulphides, Ed. Technip, 2013]. Mais cette calcination peut affecter la structure zéolithique, tout particulièrement celle des zéolithes

nanométriques qui sont plus fragiles. Or, les caractéristiques physico-chimiques (y compris la stabilité) d'une zéolithe dépendent de son mode de préparation, en particulier la nature des réactifs utilisés et notamment l'agent structurant. Par exemple, la zéolithe Y nanométrique peut être obtenue en présence du cation tétraméthylammonium (TMA^+), ce dernier ayant un rôle structurant et stabilisateur de la cage sodalite [R.B. Benarmas, A. Bengueddach, F. Di Renzo, *Catalysis Today* 227 (2014) 33]. Son élimination par traitement thermique nécessite de chauffer la zéolithe à une température supérieure à 487 °C [S. Mintova, N.H. Olson, T. Bein, *Angewandte Chemie: International Edition* 38 (1999) 3201]. Ainsi, la calcination d'une telle zéolithe Y nanométrique à une température de 450 °C après un échange ionique n'entraîne pas une amorphisation de la structure zéolithique [M.S. Katsiotis, M. Fardis, Y. Al Wahedi, S. Stephen, V. Tzitzios, N. Boukos, H.J. Kim, S.M. Alhassan, G. Papavassiliou, *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 3428]. On peut penser que la présence de cations TMA après échange stabilise la structure zéolithique. Par ailleurs, l'échange ionique préalable à la calcination joue également un rôle dans la stabilité de la zéolithe. C'est la conclusion que l'on peut tirer des conditions d'échange utilisées par P. Morales et coll. qui ont obtenu une zéolithe Y nanométrique protonée. Toutefois, leur zéolithe Y nanométrique a été synthétisée en présence de cations TMA^+ et les auteurs indiquent clairement qu'après échange et calcination à 550 °C, la cristallinité de la zéolithe Y nanométrique protonée est fortement diminuée [P. Morales-Pacheco, F. Alvarez, L. Bucio, J.M. Dominguez, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 2247]. A fortiori, l'obtention de la forme protonée de zéolithes nanométriques ayant subi un échange ionique poussé s'avère donc particulièrement délicate.

La présente invention permet d'obtenir la forme protonée d'une zéolithe Y de type structural FAU dont les cristaux possèdent des dimensions inférieures à 100 nanomètres et synthétisée en absence d'agent organique structurant. Un avantage du procédé de préparation selon l'invention est de permettre l'obtention d'une telle zéolithe Y nanométrique de type structural FAU sous la forme protonée avec une très bonne cristallinité par rapport aux zéolithes nanométriques synthétisées selon l'art antérieur.

Résumé de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de la forme protonée d'une zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant et ayant une taille moyenne de cristaux inférieure à 100 nm, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- i) au moins une étape d'échange d'ions d'une zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant sous la forme sodium par mise en suspension de ladite zéolithe dans une solution aqueuse contenant au moins un composé pouvant libérer un cation ammonium choisi parmi le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, l'acétate d'ammonium et l'oxalate d'ammonium seul ou en mélange, ladite solution aqueuse ayant une concentration comprise entre 0,01 et 5 mol/L, de préférence entre 0,05 et 3 mol/L, de manière très préférée entre 0,3 et 2 mol/L, et de manière plus préférée entre 0,5 et 1 mol/L, pour obtenir une zéolithe sous forme ammonium,
- ii) une étape de traitement thermique de la zéolithe sous forme ammonium obtenue à l'issue de l'étape (i), ladite étape étant réalisée sous air ou sous atmosphère inerte, avec une montée en température comprise entre 0,01 et 10 °C/minute, de préférence entre 0,02 et 5 °C/minute, de manière préférée entre 0,03 et 3 °C/minute et de manière très préférée entre 0,5 et 1 °C/minute jusqu'à des températures comprises entre 180 et 350 °C, de manière préférée entre 200 et 300 °C, de manière très préférée entre 200 et 250 °C et de manière plus préférée entre 230 et 250 °C, suivie d'un palier d'une durée comprise entre 30 minutes et 10 heures, de manière préférée entre 1 heure et 5 heures et de manière très préférée entre 1 heure 30 minutes et 2 heures, pour obtenir ladite forme protonée de la zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant.

Un avantage de la présente invention est donc de fournir un procédé permettant l'obtention de la forme protonée d'une zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant présentant une très bonne cristallinité et ayant une taille moyenne de cristaux inférieure à 100 nm, grâce à la mise en place d'un traitement thermique modéré.

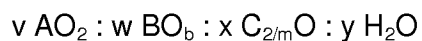
Il convient de noter que lorsque le traitement thermique du matériau sous forme ammonium obtenu à l'issue de l'étape (i) est réalisé à des températures supérieures à 350 °C, une baisse importante de la cristallinité est observée.

Description de l'invention

La zéolithe Y nanométrique de départ sous forme sodium peut être toute zéolithe Y de dimensions nanométriques synthétisée en l'absence d'agent organique structurant.

Par exemple, la zéolithe Y nanométrique sous sa forme sodium de départ peut être synthétisée selon un mode de préparation comprenant les étapes suivantes :

- a) le mélange, en milieu aqueux, d'au moins une source AO_2 d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane seul ou en mélange, d'au moins une source BO_b d'au moins un élément trivalent B choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium, le gallium, seul ou en mélange, d'au moins une source $C_{2/m}O$ d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium seul ou en mélange, ladite source $C_{2/m}O$ de métal alcalin ou alcalino-terreux C comportant également au moins une source d'ions hydroxyde pour obtenir un gel, le mélange réactionnel de l'étape a) étant réalisé en l'absence de structurant organique et présentant la composition molaire suivante :

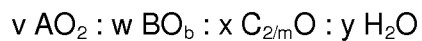


- A étant de préférence le silicium, B étant de préférence l'aluminium, C étant de préférence le sodium,
- v étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20 et de manière très préférée entre 15 et 20,
- w étant compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,2 et 1,5
- x étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20
- y étant compris entre 30 et 1000, de préférence entre 100 et 400
- b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel
- m étant égal à 1 ou 2,

- b) le mûrissement du gel obtenu à l'issue de l'étape (i) à une température comprise entre -15 et 60 °C, de manière préférée entre 0 et 50 °C, et de manière très préférée entre 20 et 40 °C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise entre 10 heures et 60 jours, de préférence entre 10 heures et 30 jours, de manière très préférée entre 1 jour et 30 jours, et de manière encore plus préférée entre 1 jour et 20 jours, et de manière encore plus préférée entre 10 heures et 15 jours.

- c) après au moins 10 heures et moins de 15 jours de mûrissement et de préférence après au moins 12 heures et moins de 7 jours, de manière préférée après au moins 12 heures et

moins de 3 jours, de manière très préférée après au moins 12 heures et moins de 48 heures et de manière encore plus préférée après au moins 24 heures et moins de 48 heures, l'ajout unique ou répété d'au moins une source AO_2 d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane, seul ou en mélange dans ledit gel, A étant de
5 préférence le silicium, la composition molaire du gel à l'issue de l'ajout étant la suivante :



- v étant compris entre 5 et 50, de préférence entre 10 et 35 et de manière très préférée entre 20 et 30,
- w étant compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,2 et 1,5
- 10 - x étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20
- y étant compris entre 200 et 1000, de préférence entre 200 et 500
- b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel
- m étant égal à 1 ou 2,

d) le traitement hydrothermal du gel obtenu à l'issue de l'étape c) à une température
15 comprise entre 20 et 200 °C, de préférence entre 40 et 140 °C, de manière préférée entre 50 et 100 °C, et de manière très préférée entre 60 et 80 °C, sous pression de réaction autogène, pendant une durée comprise entre 1 heure et 14 jours, de préférence entre 6 heures et 7 jours, de manière préférée entre 10 heures et 3 jours et de manière très préférée entre 16 heures et 24 heures, pour obtenir la cristallisation de ladite zéolithe Y
20 nanométrique ayant une taille de cristaux inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 60 nm et de manière préférée inférieure à 50 nm et un rapport A/B et de préférence Si/Al supérieur à 2, de préférence supérieur à 2,3, de manière préférée supérieur à 2,5 et de manière très préférée supérieur à 2,6. La taille des cristaux de la zéolithe obtenue est mesurée sur un ou plusieurs clichés de microscopie électronique en transmission ; il s'agit de
25 la taille maximale observée sur les clichés.

Le procédé de préparation de la zéolithe de départ comprend une étape b) de mûrissement du gel obtenu à l'issue de l'étape a) au cours duquel on réalise après une durée comprise entre 10 heures et moins de 15 jours de mûrissement et de préférence entre au moins 12 heures et moins de 7 jours, de manière préférée entre au moins 12 heures et moins de 3
30 jours, de manière très préférée entre au moins 12 heures et moins de 48 heures et de manière encore plus préférée entre au moins 24 heures et moins de 48 heures de ladite

étape b), l'ajout unique ou répété d'au moins une source AO_2 d'au moins un élément tétravalent A ayant la signification précitée.

L'ajout d'au moins ladite source d'oxyde AO_2 a donc lieu au cours de l'étape b) de mûrissement, a un moment bien spécifique de ladite étape b). Le mûrissement continue
 5 donc après l'ajout jusqu'à une durée totale de traitement pouvant atteindre 60 jours, de préférence une durée inférieure à 30 jours et de manière très préférée inférieure à 20 jours et de manière encore plus préférée inférieure à 15 jours.

La structure de ladite zéolithe Y de départ sous forme sodium est identifiée par diffractométrie des rayons X, dans le domaine d'angle de diffraction $2\theta = 5^\circ$ à $40^\circ \pm 0,02^\circ$, en
 10 géométrie de réflexion. La source de rayons X est une anticathode de cuivre alimentée sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, et fournissant une radiation monochromatique Cu-K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Ladite zéolithe Y de type structural FAU obtenue par le procédé selon l'invention présente avantageusement un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau correspondant au diagramme
 15 de diffraction de rayons X de la zéolithe ci-dessous :

Distance interréticulaire (Å)	Intensité (%)
14,11	F
8,68	f
7,40	f
5,63	m
4,72	f
4,35	mf
3,87	f
3,75	FF
3,44	ff
3,29	F
3,01	mf
2,89	m
2,85	FF
2,75	mf
2,62	f
2,37	f
2,18	f
2,09	ff

FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible

L'intensité relative I/I_0 est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X : $f < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

Conformément à l'invention, la forme sodium d'une zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant est soumise à au moins une étape d'échange ionique par mise en suspension à l'étape (i) de ladite zéolithe dans une solution aqueuse contenant au moins un composé pouvant libérer un cation ammonium choisi parmi le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, l'acétate d'ammonium et l'oxalate d'ammonium seul ou en mélange, ladite solution aqueuse ayant une concentration comprise entre 0,01 et 5 mol/L, de préférence entre 0,05 et 3 mol/L, de manière très préférée entre 0,3 et 2 mol/L, et de manière plus préférée entre 0,5 et 1 mol/L, pour obtenir une zéolithe sous forme ammonium.

Dans un mode préféré, le composé pouvant libérer un cation ammonium est le nitrate d'ammonium. Dans un autre mode préféré, le composé pouvant libérer un cation ammonium est le chlorure d'ammonium.

De préférence, ladite étape i) d'échange ionique est réalisée à une température comprise entre -15 et 150 °C, de manière préférée entre 0 et 100 °C et de manière très préférée entre 50 et 80 °C, avec ou sans agitation pendant une durée comprise entre 1 minute et 24 heures, de préférence entre 5 minutes et 15 heures, de manière très préférée entre 10 minutes et 8 heures, et de manière encore plus préférée entre 30 minutes et 2 heures.

De préférence, le nombre d'échange est compris entre 1 et 10, de manière préférée entre 2 et 10, de manière très préférée entre 2 et 8, et de manière plus préférée entre 3 et 6.

Après chaque réaction d'échange d'ions nécessaire à la formation de la forme ammonium de la zéolithe Y nanométrique, ladite zéolithe est avantageusement centrifugée et lavée. Après la dernière réaction d'échange, la forme ammonium de la zéolithe Y est centrifugée, lavée puis séchée. Le séchage est de préférence réalisé à une température comprise entre 20 et 150 °C, de manière préférée entre 70 et 120 °C, pendant une durée comprise entre 5 et 20 heures.

Conformément à l'étape (ii) du procédé selon l'invention, la zéolithe sous forme ammonium obtenu à l'issue de l'étape (i), éventuellement centrifugée, lavée et séchée, est soumise à un

- traitement thermique, réalisé sous air ou sous atmosphère inerte, avec une montée en température comprise entre 0,01 et 10 °C/minute, de préférence entre 0,02 et 5 °C/minute, de manière préférée entre 0,03 et 3 °C/minute et de manière très préférée entre 0,5 et 1 °C/minute jusqu'à des températures comprises entre 180 et 350 °C, de manière préférée entre 200 et 300 °C, de manière très préférée entre 200 et 250 °C et de manière plus préférée entre 230 et 250 °C, suivie d'un palier d'une durée comprise entre 30 minutes et 10 heures, de manière préférée entre 1 heure et 5 heures et de manière très préférée entre 1 heure 30 minutes et 2 heures, pour obtenir ladite forme protonée de la zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant.
- 10 La forme protonée de la zéolithe Y nanométrique est généralement analysée par diffraction de rayons X, cette technique permettant également de déterminer la pureté et la cristallinité de ladite zéolithe obtenue par le procédé de l'invention. De manière très avantageuse, le procédé de l'invention conduit à la formation de la forme protonée d'une zéolithe Y nanométrique de type structural FAU pure, en l'absence de phase amorphe. Ladite zéolithe Y
- 15 nanométrique de type structural FAU sous forme protonée obtenue par le procédé selon l'invention présente avantageusement un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau correspondant au diagramme de diffraction de rayons X de la zéolithe ci-dessous :

Distance interréticulaire (Å)	Intensité (%)
14,42	FF
8,76	ff
7,47	ff
5,68	mf
4,76	ff
4,37	f
3,90	ff
3,77	mf
3,46	ff
3,30	mf
3,02	ff
2,91	ff
2,85	f
2,76	ff
2,63	ff
2,38	ff
2,18	ff
2,09	ff

FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible

Par ailleurs, l'acidité de ladite forme protonée de la zéolithe Y nanométrique est communément mesurée par NH_3 -TPD ou par adsorption de pyridine.

La zéolithe obtenue par le procédé de l'invention peut être utilisée comme solide acide pour la catalyse, c'est-à-dire comme catalyseur dans les domaines du raffinage et de la pétrochimie. Elle peut être associée à une matrice inorganique, qui peut être inerte ou catalytiquement active, et à une phase métallique. La matrice inorganique peut être présente simplement comme liant pour maintenir ensemble les petites particules de zéolithe sous les différentes formes connues des catalyseurs (extrudés, pastilles, billes, poudres), ou bien peut être ajoutée comme diluant pour imposer le degré de conversion dans un procédé qui progresserait sinon à une allure trop rapide conduisant à un encrassement du catalyseur en conséquence d'une formation importante de coke. Des matrices inorganiques typiques sont notamment des matières de support pour les catalyseurs comme la silice, les différentes formes d'alumine, la magnésie, la zircone, les oxydes de titane, de bore, de zirconium, les phosphates d'aluminium, de titane, les argiles kaoliniques, les bentonites, les montmorillonites, la sépiolite, l'attapulgite, la terre à foulon, les matières poreuses synthétiques comme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-BeO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ou toute combinaison de ces composés. La matrice inorganique peut être un mélange de différents composés, en particulier d'une phase inerte et d'une phase active.

La phase métallique est introduite sur la zéolithe seule, la matrice inorganique seule ou l'ensemble matrice inorganique-zéolithe par échange d'ions ou imprégnation avec des cations ou oxydes choisis parmi les éléments suivants ; Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir et tout autre élément de la classification périodique des éléments.

Les métaux peuvent être introduits soit tous de la même façon, soit par des techniques différentes, à tout moment de la préparation, avant ou après mise en forme et dans n'importe quel ordre. De plus, des traitements intermédiaires tels que par exemple une calcination et/ou une réduction peuvent être appliqués entre les dépôts des différents métaux.

Les compositions catalytiques comportant la forme protonée de la zéolithe Y nanométrique préparée selon le procédé de l'invention, conviennent de façon générale à la mise en œuvre des principaux procédés de composés organiques tels que les éthers.

Toute méthode de mise en forme connue de l'Homme du métier convient pour le catalyseur comportant la forme protonée de la zéolithe Y nanométrique. On pourra utiliser, par exemple, le pastillage ou l'extrusion ou la mise sous forme de billes. La mise en forme du catalyseur contenant la zéolithe préparée selon le procédé de l'invention et se présentant au moins en partie sous forme acide est généralement telle que le catalyseur est de préférence sous forme d'extrudés ou de billes en vue de son utilisation.

Description des figures

Les figures 1, 3 et 5 comparent les diffractogrammes de rayons X des zéolithes Y nanométriques sous forme sodium (en bas sur la figure) et sous forme protonée (en haut sur la figure) obtenue respectivement dans les exemples 2, 3 et 4 dans le domaine d'angle de diffraction $2\theta = 5^\circ$ à 50° .

Les figures 2, 4 et 6 représentent les isothermes d'adsorption-désorption de diazote des zéolithes Y sous forme protonée obtenues respectivement dans les exemples 2, 3 et 4.

La figure 7 représente le diffractogramme de rayons X de la forme protonée d'une zéolithe Y nanométrique obtenue dans l'exemple 5, dans le domaine d'angle de diffraction $2\theta = 5^\circ$ à 50° .

Exemples :

Exemple 1 : Préparation de la zéolithe de départ Y nanométrique sous forme sodium et de rapport Si/Al égal à 2,3.

Une zéolithe Y nanométrique de type structural FAU contenant les éléments Si et Al, de rapport molaire Si/Al égal à 2,3 est synthétisée en l'absence d'agent organique structurant selon un mode de préparation dans lequel une source d'aluminium (aluminat de sodium, Sigma Aldrich, 53% Al_2O_3 , 43% Na_2O , 4% H_2O) et un agent minéralisant (hydroxyde de sodium, Carlo Erba, 99%) sont dissous dans de l'eau déionisée, sous agitation. Une source de silicium (Ludox AS-40, 40%, Sigma Aldrich) est alors ajoutée au goutte-à-goutte, afin d'obtenir un mélange réactionnel dont la composition molaire est $15 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$. Le gel ainsi formé est placé sous agitation à température ambiante. Au bout de 1 jour de mûrissement, une nouvelle source de silicium (Aerosil 130V, Evonik, >99,8%) est ajoutée. Après cet ajout de source de silicium, le gel ainsi formé possède la composition suivante : $36 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$. Le mélange réactionnel est maintenu sous

agitation durant 6 jours supplémentaires à température ambiante, puis est transféré dans un flacon en polypropylène. Ce flacon est placé dans une étuve à 70 °C durant 16 heures sous pression autogène et sans ajout de gaz. Après avoir refroidi le flacon jusqu'à température ambiante, le produit est lavé par centrifugation, avant d'être séché à l'étuve une nuit à 100 °C.

Exemple 2 : Préparation de nanocristaux de zéolithe Y sous forme protonée de rapport Si/Al égal à 2,3 selon un procédé conforme à l'invention.

Une masse de 0,5 g de zéolithe Y nanométrique sous forme sodium préparée selon l'exemple 1 est incorporée dans 12,5 mL d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration 1 mol/L. La forme ammonium de cette zéolithe Y nanométrique de formule idéalisée déshydratée $(\text{NH}_4)_{44}\text{Na}_{14}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ a été obtenue en réalisant trois échanges à 50 °C pendant 2 heures sous agitation lente (200 tours par minute). Après chaque échange, le produit est lavé avec de l'eau déminéralisée quatre fois par centrifugation à une vitesse de 10 000 tours par minute pendant 5 minutes. Celui-ci est ensuite séché une nuit dans une étuve à 100 °C. Une calcination sous air au four à moufle, avec une montée en température de 0,5 °C par minute jusqu'à 240 °C, suivie d'un palier de 1h30 permet d'obtenir une zéolithe Y nanométrique sous forme protonée cristallisée dont la formule par maille déshydratée déterminée par analyse élémentaire est $\text{H}_{44}\text{Na}_{14}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$.

En figure 1, les diffractogrammes de rayons X correspondent à la zéolithe Y sous forme sodium (bas) et sous forme protonée (haut), ils sont indexables dans le système cubique de la zéolithe de type structural FAU. Par ailleurs, le volume microporeux de 0,23 cm³/g déduit à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote représentée en figure 2, permet de confirmer le maintien de la structure et de la porosité de la zéolithe Y nanométrique sous forme protonée.

Exemple 3 : Préparation de nanocristaux de zéolithe Y sous forme protonée de rapport Si/Al égal à 2,3 selon un procédé conforme à l'invention dans des conditions d'échange différentes de l'exemple 2.

Une masse de 0,5 g de zéolithe Y nanométrique sous forme sodium préparée selon l'exemple 1 est incorporée dans 12,5 mL d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration 1 mol/L. La forme ammonium de cette zéolithe Y nanométrique de formule idéalisée déshydratée $(\text{NH}_4)_{48}\text{Na}_{10}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ a été obtenue en réalisant six échanges

à 80 °C pendant 30 minutes sous agitation lente (200 tours par minute). Après chaque échange, le produit est lavé avec de l'eau déminéralisée quatre fois par centrifugation à une vitesse de 10 000 tours par minute pendant 5 minutes. Celui-ci est ensuite séché une nuit dans une étuve à 100 °C. Une calcination sous air au four à moufle, avec une montée en température de 0,5 °C par minute jusqu'à 240 °C, suivie d'un palier de 1h30 permet d'obtenir une zéolithe Y nanométrique sous forme protonée cristallisée dont la formule par maille déshydratée déterminée par analyse élémentaire est $H_{48}Na_{10}[Al_{56}Si_{134}O_{384}]$.

En figure 3, les diffractogrammes de rayons X correspondent à la zéolithe Y sous forme sodium (bas) et sous forme protonée (haut), ils sont indexables dans le système cubique de la zéolithe de type structural FAU. Par ailleurs, le volume microporeux de 0,22 cm³/g déduit à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote représentée en figure 4, permet de confirmer le maintien de la structure et de la porosité de la zéolithe Y nanométrique sous forme protonée.

Exemple 4 : Préparation de nanocristaux de zéolithe Y sous forme protonée non conforme à l'invention

La zéolithe Y nanométrique sous forme ammonium a été préparée selon le protocole décrit dans l'exemple 2 à la différence que la calcination a été effectuée sous air, au four à moufle, avec une montée en température de 1 °C par minute jusqu'à 450 °C suivie d'un palier de 10 heures.

En figure 5, les diffractogrammes de rayons X correspondent à la zéolithe Y sous forme sodium (bas) et sous forme protonée (haut), ils sont indexables dans le système cubique de la zéolithe de type structural FAU. D'après ces diffractogrammes, la structure de la zéolithe Y sous forme protonée est légèrement affectée par le traitement thermique. Cependant, le volume microporeux de 0,17 cm³/g déduit à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote représentée en figure 6, permet de confirmer que ce traitement thermique engendre une amorphisation du matériau et une forte diminution de la porosité de la zéolithe Y nanométrique sous forme protonée.

Exemple 5 : non conforme à l'invention

La zéolithe Y nanométrique sous forme ammonium a été préparée selon le protocole décrit dans l'exemple 3 à la différence que la calcination a été effectuée sous air, au four à moufle,

avec une montée en température de 1 °C par minute jusqu'à 560 °C, suivie d'un palier de 1h30.

Le diffractogramme de rayons X du matériau représenté en figure 7 montre qu'aucun produit cristallisé ne subsiste après le traitement thermique détaillé ci-dessus. Le procédé de calcination décrit dans cet exemple ne permet donc pas d'obtenir une zéolithe Y nanométrique sous forme protonée avec une porosité accessible.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de la forme protonée d'une zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant et ayant une taille moyenne de cristaux inférieure à 100 nm, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

5 i. au moins une étape d'échange d'ions de ladite zéolithe Y nanométrique synthétisée en l'absence d'agent organique structurant, sous la forme sodium, par mise en suspension de ladite zéolithe dans une solution aqueuse contenant au moins un composé pouvant libérer un cation ammonium choisi parmi le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le phosphate
10 d'ammonium, l'acétate d'ammonium et l'oxalate d'ammonium seul ou en mélange, ladite solution aqueuse ayant une concentration comprise entre 0,01 et 5 mol/L, pour obtenir une zéolithe sous forme ammonium,

15 ii. une étape de traitement thermique de la zéolithe sous forme ammonium obtenue à l'issue de l'étape (i), ladite étape étant réalisée sous air ou sous atmosphère inerte, avec une montée en température comprise entre 0,01 et 10 °C/minute, jusqu'à des températures comprises entre 180 et 350 °C, suivie d'un palier d'une durée comprise entre 30 minutes et 10 heures, pour obtenir ladite forme protonée de la zéolithe Y nanométrique.

20 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zéolithe Y nanométrique sous sa forme sodium utilisée dans l'étape i) est synthétisée selon un mode de préparation comprenant les étapes suivantes :

25 a) le mélange, en milieu aqueux, d'au moins une source AO_2 d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane seul ou en mélange, d'au moins une source BO_b d'au moins un élément trivalent B choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium, le gallium, seul ou en mélange, d'au moins une source $C_{2/m}O$ d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium seul ou en mélange, ladite source $C_{2/m}O$ de métal alcalin ou alcalino-terreux C comportant également au moins une source d'ions hydroxyde pour obtenir un gel, le mélange réactionnel étant réalisé en
30 l'absence de structurant organique et présentant la composition molaire suivante :

$v \text{ AO}_2 : w \text{ BO}_b : x \text{ C}_{2/m}\text{O} : y \text{ H}_2\text{O}$

- v étant compris entre 1 et 40,

- w étant compris entre 0,1 et 5,

- x étant compris entre 1 et 40,

5 - y étant compris entre 30 et 1000,

- b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel

- m étant égal à 1 ou 2,

10 b) le mûrissement du gel obtenu à l'issue de l'étape (a) à une température comprise entre -15 et 60 °C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise entre 10 heures et 60 jours,

15 c) après au moins 10 heures et moins de 15 jours de mûrissement, l'ajout unique ou répété d'au moins une source AO_2 d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane, seul ou en mélange dans ledit gel, A étant de préférence le silicium, la composition molaire du gel à l'issue de l'ajout étant la suivante :

$v \text{ AO}_2 : w \text{ BO}_b : x \text{ C}_{2/m}\text{O} : y \text{ H}_2\text{O}$

- v étant compris entre 5 et 50,

- w étant compris entre 0,1 et 5,

- x étant compris entre 1 et 40,

20 - y étant compris entre 200 et 1000,

- b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel

- m étant égal à 1 ou 2,

25 d) le traitement hydrothermal du gel obtenu à l'issue de l'étape c) à une température comprise entre 20 et 200 °C, sous pression de réaction autogène, pendant une durée comprise entre 1 heure et 14 jours, pour obtenir la cristallisation de ladite zéolithe Y nanométrique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le composé pouvant libérer un cation ammonium utilisé dans l'étape i) est le nitrate d'ammonium.

30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le composé pouvant libérer un cation ammonium utilisé dans l'étape i) est le chlorure d'ammonium.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la solution aqueuse contenant au moins un composé pouvant libérer un cation ammonium utilisée dans l'étape i) a une concentration comprise entre 0,3 et 2 mol/L.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ladite étape i) d'échange ionique est réalisée à une température comprise entre -15 et 150 °C, avec ou sans agitation pendant une durée comprise entre 1 minute et 24 heures.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le nombre d'échange de ladite étape i) est compris entre 1 et 10.
8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le nombre d'échange de ladite étape i) est compris entre 2 et 8.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel après la dernière réaction d'échange, la forme ammonium de la zéolithe Y obtenu à l'issue de l'étape i) est centrifugée, lavée puis séchée à une température comprise entre 20 et 150 °C, pendant une durée comprise entre 5 et 20 heures.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le traitement thermique de l'étape ii) est réalisé avec une montée en température comprise entre 0,02 et 5 °C/minute, jusqu'à des températures comprises entre 200 et 300°C suivie d'un palier d'une durée comprise entre 1 heure et 5 heures.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel le traitement thermique de l'étape ii) est réalisé avec une montée en température comprise entre 0,5 et 1 °C/minute jusqu'à des températures comprises entre 200 et 250 °C suivie d'un palier d'une durée comprise entre 1 heure 30 minutes et 2 heures.

Figure 1 : comparaison des diffractogrammes de rayons X des zéolithes Y nanométriques sous forme sodium (en bas sur la figure) et sous forme protonée (en haut sur la figure) obtenue dans l'exemple 2.

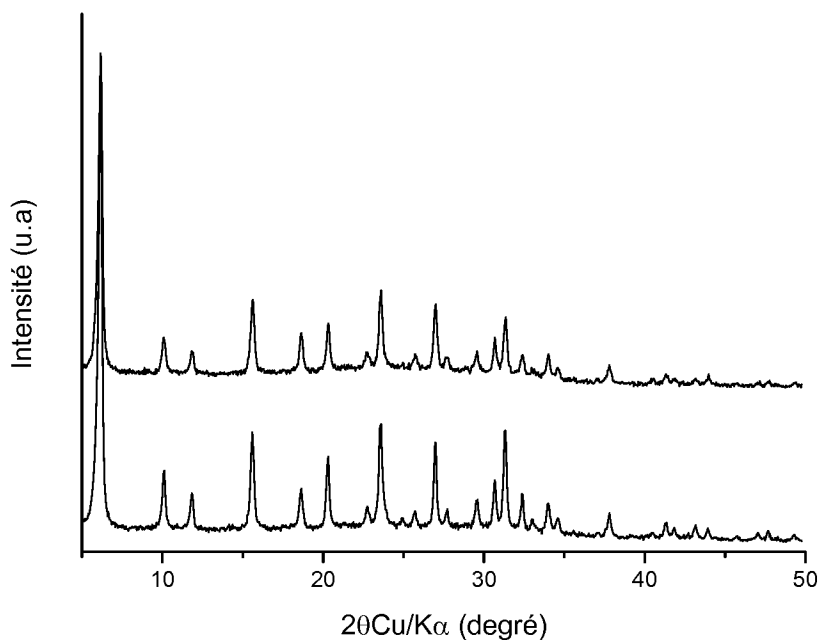


Figure 2 : isotherme d'adsorption-désorption de diazote de la zéolithe Y sous forme protonée obtenue dans l'exemple 2.

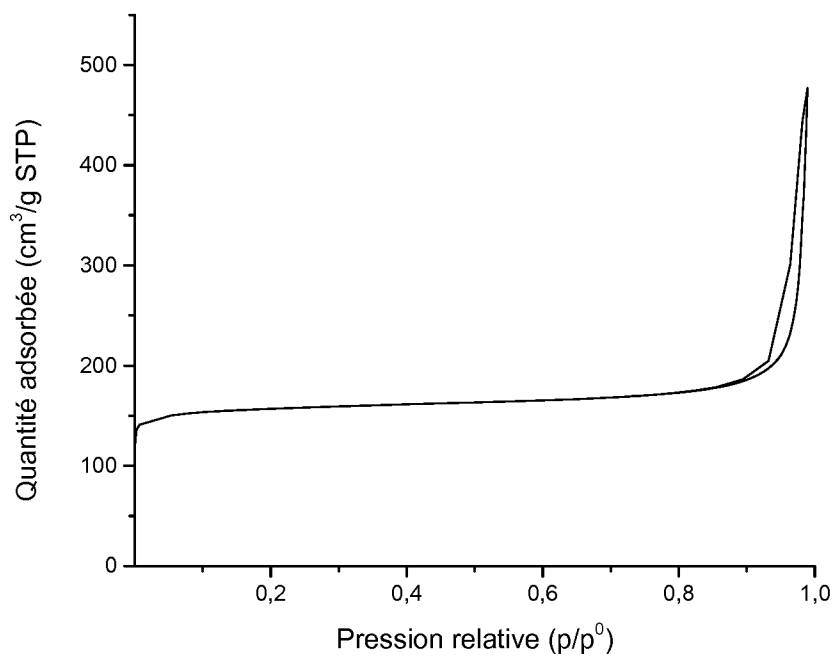


Figure 3 : comparaison des diffractogrammes de rayons X des zéolithes Y nanométriques sous forme sodium (en bas sur la figure) et sous forme protonée (en haut sur la figure) obtenue dans l'exemple 3.

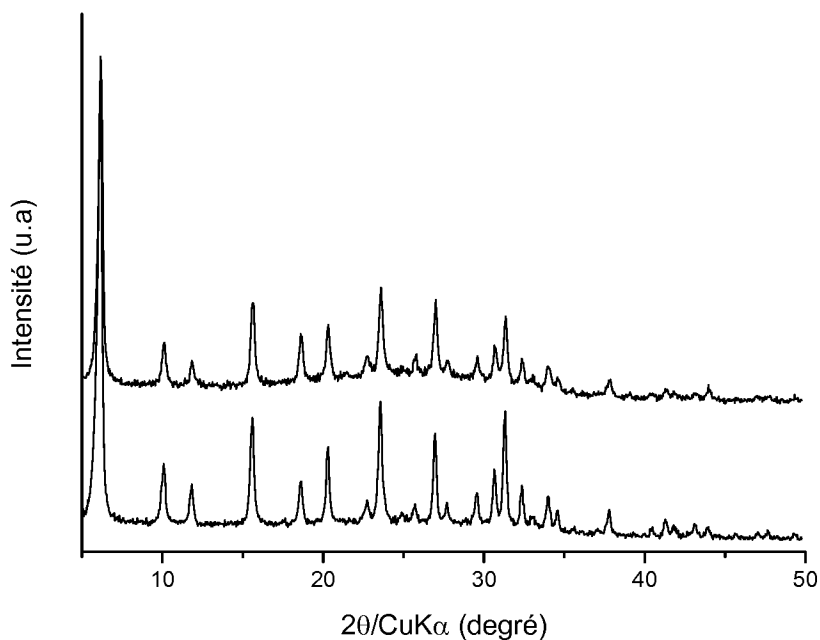


Figure 4 : isotherme d'adsorption-désorption de diazote de la zéolithe Y sous forme protonée obtenue dans l'exemple 3.

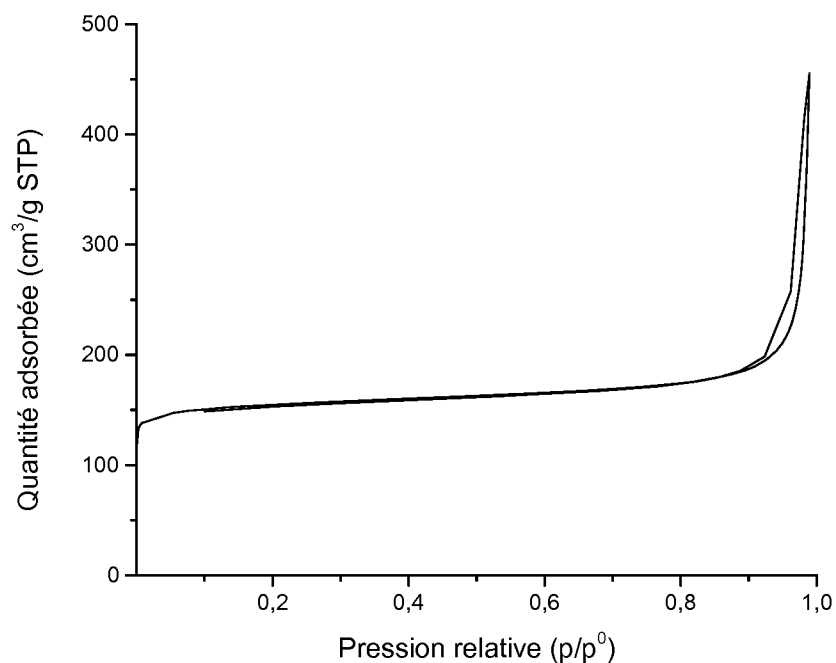


Figure 5 : comparaison des diffractogrammes de rayons X des zéolithes Y nanométriques sous forme sodium (en bas sur la figure) et sous forme protonée (en haut sur la figure) obtenue dans l'exemple 4.

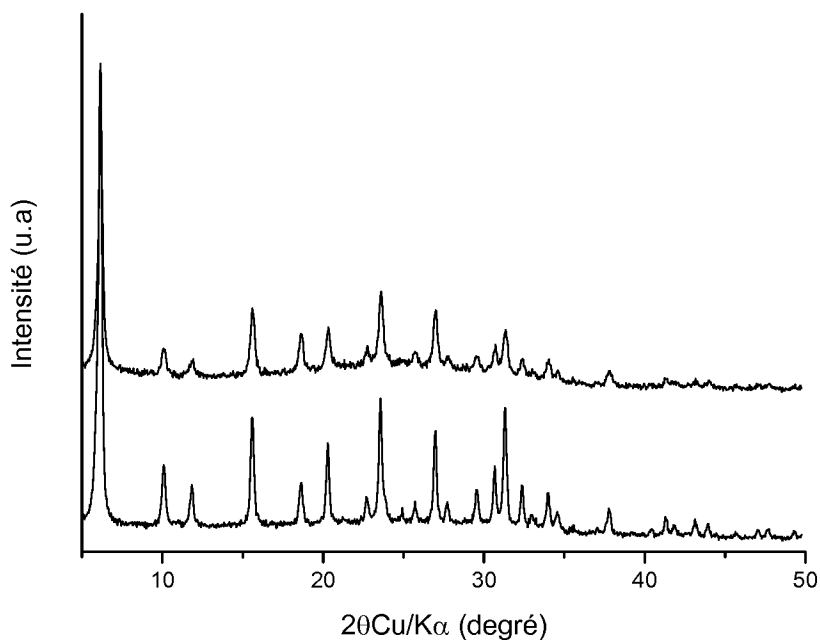


Figure 6 : isotherme d'adsorption-désorption de diazote de la zéolithe Y sous forme protonée obtenue dans l'exemple 4.

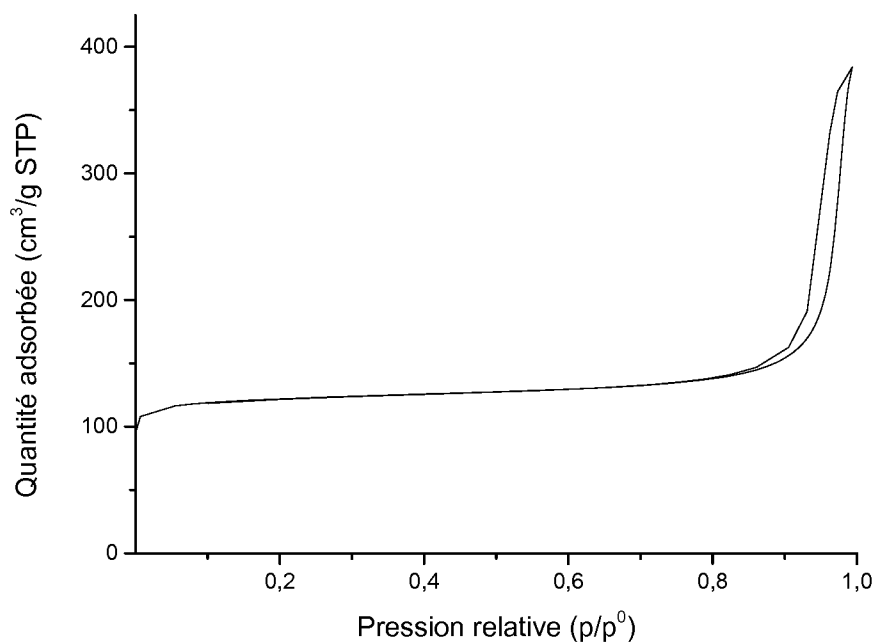
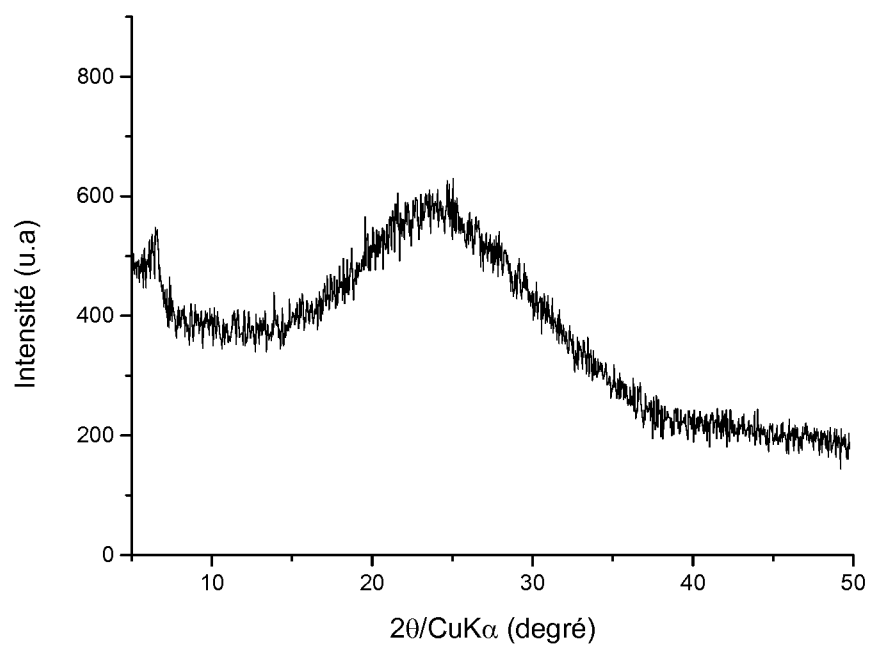


Figure 7 : diffractogramme de rayons X de la forme protonée d'une zéolithe Y nanométrique obtenue dans l'exemple 5, dans le domaine d'angle de diffraction $2\theta = 5^\circ$ à 50°



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/063021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J29/08 C01B39/24 B01J20/18
ADD.

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)
C01B B01J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/101800 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 9 July 2015 (2015-07-09) page 18, line 5 - line 11 page 14, line 26 - page 15, line 8 page 30, lines 12-15 page 6, lines 11-12 page 2, lines 13-14 -----	1-11
A	WO 2016/110534 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 14 July 2016 (2016-07-14) page 3, line 21 - page 5, line 16 page 7, lines 28-29 page 11, line 23 - page 12, line 5 -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

28 June 2018

Date of mailing of the international search report

11/07/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, Klaas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/063021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015101800 A1	09-07-2015	EP 3089942 A1	09-11-2016
		US 2016325271 A1	10-11-2016
		WO 2015101800 A1	09-07-2015

WO 2016110534 A1	14-07-2016	FR 3031513 A1	15-07-2016
		US 2018009670 A1	11-01-2018
		WO 2016110534 A1	14-07-2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/063021

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J29/08 C01B39/24 B01J20/18 ADD.		
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) C01B B01J		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2015/101800 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 9 juillet 2015 (2015-07-09) page 18, ligne 5 - ligne 11 page 14, ligne 26 - page 15, ligne 8 page 30, lignes 12-15 page 6, lignes 11-12 page 2, lignes 13-14 -----	1-11
A	WO 2016/110534 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 14 juillet 2016 (2016-07-14) page 3, ligne 21 - page 5, ligne 16 page 7, lignes 28-29 page 11, ligne 23 - page 12, ligne 5 -----	1-11
☐ 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	
28 juin 2018	11/07/2018	
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Hilgenga, Klaas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/063021

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015101800 A1	09-07-2015	EP 3089942 A1	09-11-2016
		US 2016325271 A1	10-11-2016
		WO 2015101800 A1	09-07-2015

WO 2016110534 A1	14-07-2016	FR 3031513 A1	15-07-2016
		US 2018009670 A1	11-01-2018
		WO 2016110534 A1	14-07-2016
