

(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
18 décembre 2008 (18.12.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/152214 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 39/48 (2006.01) **B01J 29/70** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/000525

(22) Date de dépôt international : 14 avril 2008 (14.04.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0703701 25 mai 2007 (25.05.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **IFP**
[FR/FR]; 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-
maison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GOER-
GEN, Simone** [FR/FR]; Le Lombard - studio 524, 124
Cours Gambetta, F-69007 Lyon (FR). **ROULEAU, Loïc**
[FR/FR]; 79, chemin des Pierronnières, F-69390 Charly
(FR). **PATARIN, Joël** [FR/FR]; 10, rue des Merles,
F-68720 Flaxlanden (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du
Pétrole, 1 & 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Malmai-
son Cédex (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(54) Title: NOVEL PROCESS FOR PREPARING ZEOLITE EU-1

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE LA ZEOLITHE EU-1

(57) Abstract: The invention describes a process for preparing a zeolite EU-1 having an XO_2/Y_2O_3 ratio between 10 and 100 that comprises the following steps: a) mixing, in an aqueous medium, of at least one source of at least one oxide XO_2 , X being chosen from silicon and/or germanium, of at least one source of at least one oxide Y_2O_3 , Y being chosen from aluminium, iron, gallium and boron and of at least one organic structurant Q, b) drying the reaction medium derived from step a) at a temperature below 200°C, c) hydrothermal treatment of the dry reaction mixture derived from step b) in an autoclave, said dry reaction mixture not being in contact with a liquid phase at the bottom of the autoclave.

(57) Abrégé : L'invention décrit un procédé de préparation d'une zeolithe EU-I ayant un rapport XO_2/Y_2O_3 compris entre 10 et 100 comprenant les étapes suivantes : a) mélange en milieu aqueux d'au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , X étant choisi parmi le silicium et/ou le germanium, d'au moins une source d'au moins un oxyde Y_2O_3 , Y étant choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium et le bore et d'au moins un structurant organique Q, b) séchage du mélange réactionnel issu de l'étape a) à une température inférieure à 200°C, c) traitement hydrothermal dans un autoclave du mélange réactionnel séché issu de l'étape b), ledit mélange réactionnel séché n'étant pas en contact avec une phase liquide au fond de l'autoclave.

WO 2008/152214 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE LA ZEOLITHE EU-1

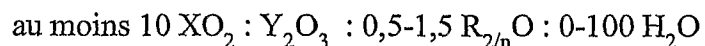
Domaine technique

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport XO_2/Y_2O_3 compris entre 10 et 100 et en particulier un rapport SiO_2/Al_2O_3 compris entre 10 et 100, mettant en oeuvre une étape b) de séchage réalisée à la suite d'une étape de préparation du mélange réactionnel et préalablement à une étape c) de traitement hydrothermal.

Art antérieur

La zéolithe EU-1, de type structural EUO est décrite dans l'art antérieur (W.M. Meier et D.H. Olson, « Atlas of Zeolite Structure types », 5^{ème} Edition, 2001) et présente un réseau microporeux monodimensionnel, dont le diamètre des pores est de $4,1 \times 5,7 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 1 \text{ Angström} = 1.10^{-10} \text{ m}$). N.A. Briscoe et al ont enseigné que ces canaux monodimensionnels possèdent des poches latérales de profondeur $8,1 \text{ \AA}$ et de diamètre $6,8 \times 5,8 \text{ \AA}$ (Zeolites, 8, 74, 1988).

La demande de brevet européen EP-A-0 042 226 décrit la zéolithe EU-1 de formule suivante:



où R représente un cation de valence n, X représente le silicium et/ou le germanium, Y représente au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium, le bore, ainsi que le procédé de préparation de ladite zéolithe EU-1. Le procédé de préparation comprend le mélange en milieu aqueux d'au moins une source d'un élément X, d'au moins une source d'un élément Y et d'un composé organique azoté jouant le rôle de structurant Q, qui est soit le dérivé alkylé d'un polyméthylène $\alpha-\omega$ diammonium, soit un produit de dégradation dudit dérivé, soit encore des précurseurs dudit dérivé. Le mélange réactionnel est ensuite placé sous pression autogène, à une température comprise entre 85 et 250°C, jusqu'à la formation de cristaux de zéolithe.

Dodwell et al (Zeolites, volume 5, 1985 May, pages 153 to 157) décrit la synthèse hydrothermale d'une zéolithe EU-1 avec un mélange réactionnel ne contenant pas d'ions alcalins. Le cation hexaméthonium sous la forme hydroxyde jouant le rôle d'agent structurant, suffit comme agent minéralisant et il n'est pas nécessaire d'ajouter un hydroxyde alcalin.

Objet de l'invention

La présente invention porte sur un nouveau procédé de préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport XO_2/Y_2O_3 compris entre 10 et 100 comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) le mélange en milieu aqueux d'au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , X étant choisi parmi le silicium et/ou le germanium, d'au moins une source d'au moins un oxyde Y_2O_3 , Y étant choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium et le bore et d'au moins un structurant organique Q,
- 10 b) le séchage du mélange réactionnel issu de l'étape a) à une température inférieure à 200°C,
- d) le traitement hydrothermal dans un autoclave du mélange réactionnel séché issu de l'étape b), ledit mélange réactionnel séché n'étant pas en contact avec une phase liquide au fond de l'autoclave.
- 15 Un avantage de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation d'une zéolithe EU-1 permettant la réduction du temps de synthèse de ladite zéolithe EU-1.

Un autre avantage de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation d'une zéolithe EU-1 permettant l'obtention d'une zéolithe EU-1 présentant une cristallinité supérieure à celle d'une zéolithe EU-1 obtenue par les procédés de préparation connus de l'Homme du métier.

20

Description de l'invention

- 25 Selon l'invention, l'étape a) du procédé de préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport XO_2/Y_2O_3 compris entre 10 et 100, de préférence compris entre 20 et 60 et de manière très préférée compris entre 30 et 50, consiste à préparer un mélange réactionnel aqueux et renfermant au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , X étant choisi parmi le silicium et/ou le germanium, et de préférence X étant le silicium, au moins une source d'au moins un
- 30 oxyde Y_2O_3 , Y étant choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium et le bore et de préférence Y étant l'aluminium, et au moins un agent structurant organique Q, Q étant de préférence l'hydroxyde d'hexaméthonium.

Ledit mélange réactionnel présente avantageusement la composition molaire suivante :

	XO_2/Y_2O_3	: 10 à 100, de préférence de 20 à 60, de manière très préférée de 30 à 50
	OH^- / XO_2	: 0,1 à 6,0, de préférence de 0,1 à 1,0
5	$(M^+ + Q)/Y_2O_3$: 0,5 à 100
	$Q/(M^+ + Q)$: 0,1 à 1
	H_2O/XO_2	: 1 à 100
	M^+ / XO_2	: 0 à 0,3, de préférence de 0 à 0,2, de manière préférée de 0 à 0,15, de manière très préférée de 0,01 à 0,12.

10

où M^+ représente un cation monovalent, provenant des sources des éléments X et Y, choisi parmi les métaux alcalins ou l'ammonium. De manière préférée, M^+ est le sodium Na^+ .

15 Selon un mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, ledit mélange est caractérisé par une teneur faible en cations monovalents M^+ , de préférence en ions alcalins Na^+ . De préférence ledit mélange est caractérisé par un rapport Na^+/SiO_2 compris entre 0 et 0,3, de manière préférée, compris entre 0 et 0,2 et de manière très préférée, compris entre 0 et 0,15 et de manière encore plus préférée, compris entre 0,01 et 0,12.

20 La source de l'élément X peut avantageusement être tout composé comprenant l'élément X et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Selon le mode de réalisation préféré dans lequel l'élément X est le silicium, la source de silicium peut être l'une quelconque de celles couramment utilisées dans la synthèse des zéolithes, par exemple de la silice solide en poudre, de l'acide silicique, de la silice colloïdale ou de la silice dissoute ou du

25 tétraéthoxysilane (TEOS). Parmi les silices en poudre, on peut utiliser les silices précipitées, notamment celles obtenues par précipitation à partir d'une solution de silicate de métal alcalin, des silices pyrogénées, par exemple l'"Aerosil" et des gels de silice. On peut utiliser des silices colloïdales présentant différentes tailles de particules, par exemple de diamètre équivalent moyen compris entre 10 et 15 nm ou entre 40 et 50 nm, telles que celles commercialisées sous

30 la marque déposée "LUDOX".

La source de l'élément Y peut avantageusement être tout composé comprenant l'élément Y et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Selon le mode de réalisation préféré dans lequel Y est l'aluminium, la source d'aluminium est de préférence de l'aluminate de sodium, ou un sel d'aluminium, par exemple du chlorure, du nitrate, de l'hydroxyde ou du sulfate, un alkoxyde d'aluminium ou de l'alumine proprement dite, de préférence sous forme hydratée ou hydratable, comme par exemple de l'alumine colloïdale, de la pseudoboehmite, de l'alumine gamma ou du trihydrate alpha ou bêta. On peut également utiliser des mélanges des sources citées ci-dessus.

10

Selon un mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, on fait réagir un mélange aqueux comportant de la silice, de l'aluminate de sodium et de l'hydroxyde d'hexaméthonium.

15 Selon un autre mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, on fait réagir un mélange aqueux comportant de la silice, un alkoxyde d'aluminium et de l'hydroxyde d'hexaméthonium.

Les quantités desdits réactifs définis ci-dessus sont ajustées de manière à conférer à ce mélange réactionnel une composition permettant sa cristallisation en zéolithe EU-1.

20

Selon un mode de réalisation préféré de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, il peut être avantageux d'ajouter des germes au mélange réactionnel afin de réduire le temps nécessaire à la formation des cristaux et/ou la durée totale de cristallisation. Il peut également être avantageux d'utiliser des germes afin de favoriser la formation du solide cristallisé EU-1 au détriment d'impuretés. De tels germes comprennent des solides cristallisés, notamment des cristaux de zéolithe de type structuraux LTA, LTL, FAU, MOR, MAZ, OFF, FER, ERI, BEA, MFI, MTW, MTT, LEV, TON, NES ou EUO. Les germes cristallins sont généralement ajoutés dans un rapport massique germes/ XO_2 compris entre 0,0001 et 0,1 XO_2 .

25

30 Conformément à l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, le mélange réactionnel issu de l'étape a) est séché à une température inférieure à 200°C et de préférence inférieure à

- 120°C et de manière très préférée inférieure à 100°C, en évaporant l'eau. Ce séchage est effectué par toutes techniques connues de l'Homme du métier et de manière préférée par chauffage, lequel est avantageusement effectué à une température inférieure à 120°C et de manière préférée, à une température inférieure à 100°C. A la fin dudit séchage, on obtient un
- 5 mélange réactionnel séché, constitué d'une phase solide de précurseurs de la zéolithe EU-1, contenant une teneur massique en eau h inférieure à 40% poids par rapport au poids total dudit mélange réactionnel séché, de manière préférée inférieure à 25% poids et de manière très préférée, inférieure à 20% poids.
- 10 Conformément à l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention, ledit mélange réactionnel séché issu de l'étape b) du procédé de préparation est soumis à un traitement hydrothermal dans un autoclave, ledit mélange réactionnel séché n'étant pas en contact avec une phase liquide au fond de l'autoclave.
- 15 Une masse m du mélange réactionnel séché issu de l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, constitué d'une phase solide de précurseurs de la zéolithe EU-1, est avantageusement placée sur un support inoxydable, localisé dans la partie supérieure ou centrale d'un autoclave ayant un volume V, au fond duquel on introduit un volume d'eau distillée correspondant à une masse H d'eau distillée.
- 20 La densité de l'eau distillée étant égale à 1, on exprime la masse d'eau distillée H introduite au fond de l'autoclave et correspondant au volume d'eau distillée introduit en fonction du volume V de l'autoclave.
- La masse H d'eau distillée introduite au fond de l'autoclave est avantageusement comprise entre 0 et 0,5V, de préférence entre 0 et 0,1V et de manière très préférée, entre 0 et 0,06V.
- 25 L'eau au fond de l'autoclave n'est pas en contact avec le mélange réactionnel séché constitué d'une phase solide de précurseurs de la zéolithe EU-1.

- Pour permettre la formation de la zéolithe EU-1, l'étape c) du procédé de préparation selon la présente invention est réalisée en présence d'une phase liquide. On entend par phase liquide
- 30 l'eau présente soit dans la phase solide de précurseurs solides de la zéolithe EU-1 constituant le mélange réactionnel séché, soit l'eau distillée introduite au fond de l'autoclave, soit les deux.

- Avec l'augmentation de la température à l'intérieur de l'autoclave, l'eau distillée éventuellement introduite au fond de l'autoclave ainsi que l'eau éventuellement encore contenue dans la phase solide de précurseurs solides de la zéolithe EU-1 constituant le mélange réactionnel séché, s'évapore. Conformément à l'étape c) du procédé de préparation
- 5 selon l'invention, la quantité totale d'eau dans l'autoclave, correspondant à la quantité d'eau contenue dans la phase solide de précurseurs solides de la zéolithe EU-1, additionnée à la quantité d'eau distillée introduite dans le fond de l'autoclave et qui est égale à $0,01 \cdot h \cdot m + H$, est telle que la pression générée par la vapeur d'eau atteigne au moins la pression en vapeur saturante, et que l'eau puisse re-condenser.
- 10 Conformément à l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention, le mélange réactionnel séché n'est pas en contact avec une phase liquide au fond de l'autoclave, c'est à dire qu'il n'est en contact avec aucune autre phase liquide que celle provenant de la re-condensation de l'eau. La teneur massique en eau h contenue dans la phase solide de précurseurs solides de la zéolithe EU-1 et la masse d'eau distillée H introduite au fond de l'autoclave ne sont donc pas
- 15 simultanément nulles.

La quantité totale minimale d'eau nécessaire peut être estimée à l'aide de l'équation de Van der Waals suivante :

$$(P_{\text{vap}} + a \cdot \frac{n^2}{V})(V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

- 20 où P_{vap} est la pression en vapeur saturante de l'eau à la température T (Pa), T est la température du traitement hydrothermal (K), V est le volume de l'autoclave, n est le nombre de moles d'eau présentes dans l'autoclave, ici n est alors égal à $(0,01 \cdot h \cdot m + H)/M$, où M est la masse molaire de l'eau ($18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), R est la constante de gaz ($8.314472(15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), a et b sont des constantes caractéristiques de l'eau et se calculent à l'aide des relations
- 25 suivantes : $a = 27 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{64 \cdot P_c} = 0,55350 \text{ Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2$ et $b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot P_c} = 0,00003 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$, où T_c est la température critique de l'eau (647.24 K) et P_c est la pression critique de l'eau (22064 Pa) (CRC Handbook of Chemistry and Physics 82e édition).

Plus précisément, trois modes de réalisation préférés de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention peuvent être mis en oeuvre.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention, on introduit dans l'autoclave le mélange réactionnel issu de l'étape b), totalement séché, c'est à dire contenant une teneur massique en eau h égale à 0% et on introduit au fond de l'autoclave une masse H d'eau distillée. L'introduction globale d'eau est telle que la quantité totale d'eau dans l'autoclave est supérieure ou égale à la quantité d'eau qui satisfait l'équation de Van der Waals.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention, on introduit dans l'autoclave le mélange réactionnel issu de l'étape b) partiellement séché, c'est à dire contenant une quantité massique en eau h et on introduit dans le fond de l'autoclave une masse H d'eau distillée. L'introduction globale d'eau est telle que la quantité totale d'eau dans l'autoclave est supérieure ou égale à la quantité d'eau qui satisfait l'équation de Van der Waals.

Selon un troisième mode de réalisation préféré de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention, on introduit dans l'autoclave le mélange réactionnel issu de l'étape b) partiellement séché jusqu'à une teneur massique en eau h. L'introduction globale d'eau est telle que la quantité totale d'eau dans l'autoclave, à savoir la quantité d'eau contenue dans la phase solide de précurseurs solides de la zéolithe EU-1 constituant le mélange réactionnel séché, est supérieure ou égale à la quantité d'eau qui satisfait l'équation de Van der Waals.

Selon ce troisième mode de réalisation préféré, on n'introduit pas d'eau distillée dans le fond de l'autoclave.

L'étape c) du procédé de préparation selon l'invention est de préférence réalisée selon les premier et deuxième modes de réalisation décrits ci-dessus.

Le mélange réactionnel séché issu de l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention est avantageusement mis sous les conditions hydrothermales de l'étape c) suivantes : sous une pression de réaction autogène, à une température comprise entre 120°C et 220°C, de

préférence entre 140°C et 200°C, et de manière très préférée à une température comprise entre 150 et 190°C jusqu'à la formation des cristaux de solide EU-1.

Le temps de réaction nécessaire pour obtenir la cristallisation de la zéolithe EU-1 varie généralement entre 1 heure et plusieurs mois et de préférence entre 1 jour et 3 semaines, et de manière plus préférée entre 2 et 8 jours, en fonction de la composition des réactifs dans le mélange réactionnel et de la température de réaction.

A l'issue de l'étape c) du procédé de préparation selon l'invention, la phase solide cristallisée obtenue est lavée. La zéolithe EU-1, de type structural EUO ainsi obtenue par le procédé de préparation selon l'invention est dite brute de synthèse. Elle est ensuite prête pour des étapes ultérieures telles que le séchage, la déshydratation et la calcination et/ou l'échange d'ions. Pour ces étapes, toutes les méthodes conventionnelles connues de l'Homme du métier peuvent être employées.

La zéolithe EU-1 ainsi obtenue est identifiée par diffractométrie de rayons X. Sa cristallinité est calculée à partir du diagramme de diffraction par comparaison avec une zéolithe de type structural EUO de référence ayant une cristallinité donnée. Dans les exemples de la présente demande, la zéolithe de type structural EUO de référence est choisie comme étant la zéolithe EU-1 préparée selon le procédé de l'invention dans l'exemple 1, sa cristallinité est donc fixée à 100%. La cristallinité correspond au rapport de la surface des pics des solides analysés sur la surface des pics de la zéolithe de type structural EUO de référence, après soustraction du bruit de fond dans le domaine d'angle de diffraction 2θ de 13° à 32°.

La zéolithe EU-1 obtenue par le procédé de préparation selon la présente invention présente un diagramme de diffraction conforme à celui des zéolithes de type structural EUO et elle présente une cristallinité de préférence supérieure à 90 %, de manière préférée supérieure à 95 % et de manière très préférée supérieure à 98 %.

Le procédé de préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport XO_2/Y_2O_3 compris entre 10 et 100 selon l'invention permet donc l'obtention d'une zéolithe EU-1 présentant une

cristallinité supérieure à celle d'une zéolithe EU-1 obtenue par les procédés de préparation connus de l'Homme du métier.

La zéolithe EU-1 obtenue par le procédé de préparation selon la présente invention présente,
 5 de préférence, une cristallinité de 10% supérieure et de manière préférée, de 20% supérieure à celle d'une zéolithe EU-1 obtenue par un procédé de préparation ne comportant ni l'étape b), ni l'étape c) du procédé selon l'invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

10

Exemples

Exemple 1 : préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40 et un rapport Na^+/SiO_2 de 0,09 selon le procédé de préparation de la présente invention.

15 Une solution aqueuse d'hydroxyde d'hexaméthonium est préparée en laissant réagir 6 g de bromure d'hexaméthonium (Acros) avec 4,6 g d'oxyde d'argent (Alfa Aesar) dans 12 g d'eau distillée. Ce mélange est laissé sous agitation pendant une nuit à l'abri de la lumière. Après
 20 séparation du précipité d'AgBr par filtration, on récupère une solution à 25% en hydroxyde d'hexaméthonium. Ensuite 9,41 g de cette solution sont ajoutés à 9,97 g de silice colloïdale (Ludox HS40, Sigma Aldrich) et 26,9 g d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation vigoureuse, on ajoute une solution formée par 0,31 g d'aluminate de sodium (Carlo Erba) et 13,4 g d'eau distillée. Ce mélange est mûri pendant 2 heures.

La composition molaire du mélange réactionnel est la suivante :

25

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 40$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0,3$$

$$(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) / \text{Al}_2\text{O}_3 = 9,5$$

(HM: cation hexaméthonium)

$$\text{HM}(\text{OH})_2 / (\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) = 0,6$$

30

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 45$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0,09$$

Le mélange réactionnel est alors séché par chauffage sous agitation à 80°C jusqu'à l'obtention d'une poudre sèche, sans aucune trace d'eau ($h = 0\%$). 5 g de cette poudre sèche sont placées
5 sur un support en inox qui est localisé dans la partie centrale d'un autoclave en inox ayant un volume $V=100$ mL. Au fond de l'autoclave on introduit 5 mL d'eau distillée ($H = 5\text{g}$). La quantité totale d'eau dans l'autoclave est égale à 5 g. D'après l'équation de Van der Waals, une quantité d'eau de 0,5 g est suffisante pour générer une phase liquide à 180°C dans un autoclave de 100 mL. Pendant le traitement hydrothermal on est alors bien en présence d'une
10 phase liquide. Le traitement hydrothermal est réalisé pendant une durée de 7 jours à 180°C par introduction de l'autoclave dans une étuve ventilée Binder de 50 L. Le produit est récupéré, lavé avec 500 ml d'eau distillée et séché à 100°C.

Une analyse par diffraction de rayons X montre que l'échantillon s'est transformé complètement en zéolithe EU-1. La cristallinité de cet échantillon est prise comme référence
15 et fixée arbitrairement à 100%.

Exemple 2 comparatif :

Cet échantillon est préparé selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1 ($h = 0\%$), sauf qu'on n'introduit pas d'eau distillée au fond de l'autoclave ($H = 0\text{g}$) et que la quantité totale d'eau
20 dans l'autoclave est égale à 0 mL.

Après 7 jours de traitement hydrothermal à 180°C, une analyse par diffraction de rayons X montre que l'échantillon est encore complètement amorphe.

Exemple 3 : préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40 et un
25 **rapport Na^+/SiO_2 de 0,09 selon le procédé de préparation de la présente invention.**

Cet échantillon est préparé selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, par contre, le séchage est arrêté lorsque le mélange réactionnel séché renferme une teneur massique en eau $h = 15\%$ d'eau. Au fond de l'autoclave on n'introduit pas d'eau distillée ($H = 0\text{g}$). La quantité
30 totale d'eau dans l'autoclave est égale à 0,75 g. Après 7 jours de traitement hydrothermal à 180°C, une analyse par diffraction de rayons X montre que l'échantillon s'est transformé

complètement en zéolithe EU-1. La cristallinité de l'échantillon est de 95% par rapport à l'échantillon de référence fixée dans l'exemple 1.

Exemple 4 : préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40 et un rapport Na^+/SiO_2 de 0,09 selon le procédé de préparation de la présente invention.

Cet échantillon est préparé selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1 ($h = 0\%$ et $H = 5\text{g}$), sauf que le traitement hydrothermal à 180°C est arrêté après 3 jours. Une analyse par diffraction de rayons X montre que l'échantillon s'est transformé en zéolithe EU-1 et la cristallinité de l'échantillon est de 99% par rapport à l'échantillon de référence fixée dans l'exemple 1.

Exemple 5 : préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 et un rapport Na^+/SiO_2 de 0,15 selon le procédé de préparation de la présente invention.

La solution d'hydroxyde d'hexaméthonium est préparée comme décrit à l'exemple 1. Ensuite 9,36 g de cette solution sont ajoutés à 9,92 g de silice colloïdale (Ludox HS40, Sigma Aldrich) et 26,7 g d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation vigoureuse, on ajoute une solution formée par 0,62 g d'aluminate de sodium (Carlo Erba) et 13,3 g d'eau distillée. Ce mélange est mûri pendant 2 heures.

La composition molaire du mélange réactionnel est :

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0,3$$

$$(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) / \text{Al}_2\text{O}_3 = 6$$

(HM: cation hexaméthonium)

$$\text{HM}(\text{OH})_2 / (\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) = 0,5$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 45$$

$$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2 = 0,15$$

Le séchage et le traitement hydrothermal sont effectués comme décrit à l'exemple 1 (h = 0% et H = 5g). Le produit est récupéré, lavé à l'eau distillée (500 mL) et séché à 100°C.

Une analyse par diffraction de rayons X montre que l'échantillon s'est transformé complètement en zéolithe EU-1. La cristallinité de l'échantillon est de 90% par rapport à l'échantillon de référence fixée dans l'exemple 1.

Exemple 6 : *préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 et un rapport Na^+/SiO_2 de 0,06 selon le procédé de préparation de la présente invention.*

Une solution aqueuse d'hydroxyde d'hexaméthonium est préparée comme décrit à l'exemple 1. Ensuite 9,42 g de cette solution sont ajoutés à 9,98 g de silice colloïdale (Ludox HS40, Sigma Aldrich) et 27,0 g d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation vigoureuse, on ajoute une solution formée par 0,21 g d'aluminate de sodium (Carlo Erba) et 13,5 g d'eau distillée. Ce mélange est mûri pendant 2 heures.

La composition molaire du mélange réactionnel est :

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 60$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0,3$$

$$(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) / \text{Al}_2\text{O}_3 = 12,8$$

(HM: cation hexaméthonium)

$$\text{HM}(\text{OH})_2 / (\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) = 0,7$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 45$$

$$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2 = 0,06$$

Le séchage et le traitement hydrothermal sont effectués comme décrit à l'exemple 1 (h = 0% et H = 5g). Le produit est récupéré, lavé à l'eau distillée (500 mL) et séché à 100°C.

Une analyse par diffraction de rayons X montre que l'échantillon s'est transformé complètement en zéolithe EU-1. La cristallinité de l'échantillon est de 99% par rapport à l'échantillon de référence fixée dans l'exemple 1.

Exemple 7 : préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40 et un rapport Na^+/SiO_2 de 0 selon le procédé de préparation de la présente invention.

- 5 Une solution aqueuse d'hydroxyde d'hexaméthonium est préparée comme décrit à l'exemple 1. Ensuite 9,44 g de cette solution sont ajoutés à 4,00 g d'une silice pyrogénée (Aerosil 380, Degussa) et 31,0 g d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation vigoureuse, on ajoute une solution formée par 0,68 g d'isopropoxyde d'aluminium (Aldrich) et 15,5 g d'eau distillée. Ce mélange est mûri pendant 2 heures.
- 10 La composition molaire du mélange réactionnel est :

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 40$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0,3$$

$$(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) / \text{Al}_2\text{O}_3 = 6$$

15 (HM: cation hexaméthonium)

$$\text{HM}(\text{OH})_2 / (\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) = 1$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 45$$

$$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2 = 0$$

- 20 Le séchage et le traitement hydrothermal sont effectués comme décrit à l'exemple 1 (h = 0% et H = 5g). Le produit est récupéré, lavé à l'eau distillée (500 mL) et séché à 100°C. Une analyse par diffraction de rayons X montre que l'échantillon s'est transformé complètement en zéolithe EU-1. La cristallinité de l'échantillon est de 98% par rapport à l'échantillon de référence fixée dans l'exemple 1.

25

Exemple comparatif 8 : préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40 et un rapport Na^+/SiO_2 de 0,09 selon un procédé ne comportant ni l'étape b) de séchage ni l'étape c) du procédé selon l'invention, mais un traitement hydrothermal classique.

Une solution aqueuse d'hydroxyde d'hexaméthonium est préparée comme décrit à l'exemple 1. Ensuite 9,97 g de cette solution sont ajoutés à 9,41 g de silice colloïdale (Ludox HS40, Sigma Aldrich) et 26,9 g d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation vigoureuse, on ajoute une solution formée par 0,31 g d'aluminate de sodium (Carlo Erba) et 13,4 g d'eau distillée.

5 Ce mélange est mûri pendant 2 heures.

La composition molaire du mélange réactionnel est :

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 40$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 = 0,3$$

10 $(\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) / \text{Al}_2\text{O}_3 = 9,5$

(HM: cation hexaméthonium)

$$\text{HM}(\text{OH})_2 / (\text{Na}^+ + \text{HM}(\text{OH})_2) = 0,6$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 45$$

$$\text{Na}^+ / \text{SiO}_2 = 0,09$$

15

Le mélange réactionnel est transféré dans un autoclave en inox (Autoclave France) de volume $V = 100$ mL. Le traitement hydrothermal est effectué sans agitation pendant une durée de 7 jours à 180°C par introduction de l'autoclave dans une étuve ventilée Binder de 50 L. Le produit est récupéré, lavé à l'eau distillée (500 mL) et séché à 100°C .

20 Une analyse par diffraction de rayons X montre que l'échantillon s'est transformé complètement en zéolithe EU-1. La cristallinité de l'échantillon est de 81% par rapport à l'échantillon de référence fixée dans l'exemple 1.

Exemple 9 comparatif : préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 40

25 **et un rapport Na^+/SiO_2 de 0,09 selon un procédé ne comportant ni l'étape b) de séchage ni l'étape c) du procédé selon l'invention, mais un traitement hydrothermal classique.**

Cet échantillon est préparé selon le mode opératoire décrit à l'exemple comparatif 8. Par contre, le traitement hydrothermal à 180°C est arrêté après 3 jours. Une analyse par
30 diffraction de rayons X montre que l'échantillon s'est transformé partiellement en zéolithe EU-

1. Une partie de l'échantillon est encore amorphe. La cristallinité est de 49% par rapport à l'échantillon de référence fixée dans l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une zéolithe EU-1 ayant un rapport XO_2/Y_2O_3 compris entre 10 et 100 comprenant les étapes suivantes :

a) mélange en milieu aqueux d'au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , X étant choisi parmi le silicium et/ou le germanium, d'au moins une source d'au moins un oxyde Y_2O_3 , Y étant choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium et le bore et d'au moins un structurant organique Q, ledit mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

XO_2/Y_2O_3 : 10 à 100,

OH^-/XO_2 : 0,1 à 6,0,

$(M^+ + Q)/Y_2O_3$: 0,5 à 100

$Q/(M^+ + Q)$: 0,1 à 1

H_2O/XO_2 : 1 à 100

M^+/XO_2 : 0 à 0,2

où M^+ représente un cation monovalent choisi parmi les métaux alcalins ou l'ammonium.

b) séchage du mélange réactionnel issu de l'étape a) à une température inférieure à 200°C,

c) traitement hydrothermal dans un autoclave du mélange réactionnel séché issu de l'étape b), ledit mélange réactionnel séché n'étant pas en contact avec une phase liquide au fond de l'autoclave.

2. Procédé de préparation selon la revendication 1 dans lequel X est le silicium, Y est l'aluminium et Q est l'hydroxyde d'hexaméthonium.

3. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel M^+/XO_2 est compris entre 0 à 0,15.

4. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel M^+/XO_2 est compris entre 0,01 à 0,12.

5

5. Procédé de préparation selon l'une des revendication 1 à 4 dans lequel M^+ est le sodium Na^+ .

6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le rapport Na^+/SiO_2 est compris entre 0,01 et 0,12.

10

7. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel on utilise des germes comprenant des solides cristallisés de type structuraux LTA, LTL, FAU, MOR, MAZ, OFF, FER, ERI, BEA, MFI, MTW, MTT, LEV, TON, NES ou EUO, les germes cristallins étant généralement ajoutés dans un rapport massique germes/ XO_2 compris entre 0,0001 et 0,1 XO_2 .

15

8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le séchage selon l'étape b) du mélange réactionnel est réalisé à une température inférieure à 120°C.

20

9. Procédé de préparation selon la revendication 8 dans lequel le séchage selon l'étape b) du mélange réactionnel est réalisé à une température inférieure à 100°C.

25

10. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on introduit dans l'autoclave le mélange réactionnel issu de l'étape b), totalement séché, c'est à dire contenant une teneur massique en eau h égale à 0% et on introduit au fond de l'autoclave une masse H d'eau distillée.

30

11. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on introduit dans l'autoclave le mélange réactionnel issu de l'étape b) partiellement séché, c'est à dire contenant

une quantité massique en eau h et on introduit dans le fond de l'autoclave une masse H d'eau distillée.

5 12. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on introduit dans l'autoclave le mélange réactionnel issu de l'étape b) partiellement séché jusqu'à une teneur massique en eau h.

10 13. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel l'étape c) opère sous les conditions hydrothermales suivantes : une pression de réaction autogène, une température comprise entre 120°C et 200°C.

14. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel le temps de réaction varie entre 1 heure et plusieurs mois.

15 15. Procédé de préparation selon la revendication 14 dans lequel le temps de réaction varie entre 1 jour et 3 semaines.

16. Procédé de préparation selon l'une des revendications 14 et 15 dans lequel le temps de réaction varie entre 2 et 8 jours.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/000525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01B39/48 B01J29/70

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

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)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>ARNOLD A ET AL: "Dry-gel synthesis of zeolites [Al]EU-1 and [Ga]EU-1" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 67, no. 2-3, 6 February 2004 (2004-02-06), pages 205-213, XP004485734 ISSN: 1387-1811 the whole document</p> <p>----- -/--</p>	1-17

☒ 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 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

15 octobre 2008

Date of mailing of the international search report

21/10/2008

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

Rigondaud, Bernard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/000525

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ARNOLD A ET AL: "Insight into the dry-gel synthesis of gallium-rich zeolite [Ga]Beta" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 62, no. 1-2, 14 August 2003 (2003-08-14), pages 97-106, XP004441138 ISSN: 1387-1811 figure 1</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/000525

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01B39/48 B01J29/70

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

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, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>ARNOLD A ET AL: "Dry-gel synthesis of zeolites [Al]EU-1 and [Ga]EU-1" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 67, no. 2-3, 6 février 2004 (2004-02-06), pages 205-213, XP004485734 ISSN: 1387-1811 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-17

☒ 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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 octobre 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/10/2008

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

Rigondaud, Bernard

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>ARNOLD A ET AL: "Insight into the dry-gel synthesis of gallium-rich zeolite [Ga]Beta"</p> <p>MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 62, no. 1-2, 14 août 2003 (2003-08-14), pages 97-106, XP004441138</p> <p>ISSN: 1387-1811</p> <p>figure 1</p> <p>-----</p>	1