

WO 2015/071605 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/071605 A1

(43) Date de la publication internationale  
21 mai 2015 (21.05.2015)

(51) Classification internationale des brevets :  
*B01J 20/18* (2006.01)      *B01J 29/00* (2006.01)  
*B01J 20/28* (2006.01)      *B01J 37/00* (2006.01)  
*B01J 20/30* (2006.01)

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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/FR2014/052907

(22) Date de dépôt international :  
14 novembre 2014 (14.11.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1361278      18 novembre 2013 (18.11.2013)      FR

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

(72) Inventeurs : BAZER-BACHI, Delphine; 0021 Chemin des Laies, F-69540 Irigny (FR). HARBUZARU, Bogdan; 0033 Pl Honduras, E-46022 Valencia (ES). LECOLIER, Eric; 0001 Vla Marie de Medicis, F-92370 Chaville (FR).

(74) Mandataire : SCHMITT, Nicolas; IFP Energies Nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (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).

Publiée :

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

(54) Title : ZEOLITE FORMED BY EXTRUSION AND PELLETING WITH A HYDRAULIC BINDER HAVING IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES AND PROCESS FOR PREPARING SAME

(54) Titre : ZÉOLITHE MISE EN FORME PAR EXTRUSION ET PASTILLAGE AVEC UN LIANT HYDRAULIQUE PRÉSENTANT DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES AMÉLIORÉE ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

(57) Abstract : The invention relates to a novel material comprising at least one zeolite formed with a binding formulation comprising at least one hydraulic binder. The invention also relates to a process for preparing said material, comprising at least one step of mixing at least one powder of at least one zeolite with at least one powder of at least one hydraulic binder and at least one solvent, and a step of forming, preferably by pelletting or extrusion, the mixture obtained at the end of the mixing step.

(57) Abrégé : L'invention concerne un nouveau matériau comprenant au moins une zéolithe mise en forme avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique. L'invention concerne également un procédé de préparation dudit matériau comprenant au moins une étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins une zéolithe avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique et au moins un solvant, une étape de mise en forme de préférence par pastillage ou extrusion du mélange obtenu à l'issue de l'étape de mélange.

**ZEOLITHE MISE EN FORME PAR EXTRUSION ET PASTILLAGE AVEC UN LIANT  
HYDRAULIQUE PRESENTANT DES PROPRIETES MECANIQUES AMELIOREES ET SON  
PROCEDE DE PRÉPARATION**

La présente invention concerne le domaine des zéolithes, en particulier, celui de leur mise en forme en vue d'une utilisation dans des applications industrielles pour la catalyse, le stockage ou la séparation. Plus précisément cette invention concerne une nouvelle formulation de matériau à base de zéolithe au moyen d'une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique. La présente invention concerne également le mode de préparation de la zéolithe mise en forme.

Art antérieur

Dans toute la suite du texte, on entend par zéolithes les solides cristallisés microporeux pour lesquelles leur structure est basée sur un enchaînement tridimensionnel et régulier de tétraèdres  $\text{TO}_4$ , l'élément T est généralement  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  mais d'autres éléments comme B, P, Ge, Ga, Ti ou Fe peuvent être également incorporés chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres. Des molécules d'eau et des cations (alcalins, alcalino-terreux) compensant la charge négative de la charpente minérale sont généralement présents au sein de la microporosité. Comme exemple de zéolithes nous pouvons donner sans être exhaustifs la liste suivante : zéolithe X, zéolithe Y, ZSM-12, mordenite, zéolithe A, zéolithe P, zéolithe beta, ZSM-5, EMC-2, mazzite, boggsite, gismondite, heulandite, chabasite, LTL, MCM-22, SAPO-31, AlPO-4, GaPO-4, VPI-5.

La mise en forme de zéolithes est généralement abordée par le biais des procédés de compaction, extrusion ou granulation avec ou sans additifs. La présence d'additifs est nécessaire pour améliorer les qualités du matériau final en terme de résistance mécanique. Les additifs généralement utilisés pour la mise en forme de zéolithe sont les formes hydroxyliques d'alumine tel que par exemple la boehmite, les silices ou les argiles. De nombreuses publications telles que "Zeolites in Industrial Separation and Catalysis" Wiley page 70, "Studies in surface science and catalysis 53" Elsevier, page 509, les brevets US7594995B2, US4579831A, US5180701A et la demande de brevet US2013197290 décrivent ce type d'additifs. Ces formulations avec un liant classique de l'art antérieur présentent le désavantage de nécessiter une étape de calcination opérant à une température d'au moins 400°C dans le cas où l'additif utilisé est l'alumine hydroxylique, pour l'obtention de la résistance mécanique désirée.

De plus, ces additifs doivent être ajoutés à des teneurs généralement supérieures à 20% poids pour l'obtention de la résistance mécanique désirée, mais aux dépends du volume poreux du matériau.

Un objectif de la présente invention est de fournir un nouveau matériau comprenant au moins une zéolithe mise en forme avec au moins un liant hydraulique, de préférence par pastillage en présence d'un solvant ou par extrusion, ledit matériau présentant des propriétés accrues, notamment en terme de résistance mécanique et étant également résistant à une élévation de température compatible avec la zéolithe.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation dudit matériau selon l'invention, ledit matériau obtenu présentant une bonne résistance mécanique et étant adapté à son utilisation en présence d'un solvant et donc dans un procédé industriel sur de longues périodes.

5    Résumé de l'invention :

La présente invention concerne un matériau comprenant au moins une zéolithe mise en forme avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique.

La présente invention concerne également un procédé de préparation dudit matériau selon l'invention  
10    comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) une étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins une zéolithe avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique et au moins un solvant pour obtenir un mélange,
- b) une étape de mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a).

15    Un avantage de la présente invention est de proposer un procédé de préparation permettant l'obtention d'un matériau comprenant au moins une zéolithe mise en forme avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique, ledit matériau présentant des propriétés accrues, notamment en terme de résistance mécanique et étant résistant à une élévation de température, ce qui permet d'envisager la mise en œuvre dudit matériau dans des procédés en présence d'eau ou de  
20    solvants et à des températures relativement élevées.

25    Un autre avantage de la présente invention est de proposer, dans un mode de réalisation préféré, un procédé simplifié de préparation dudit matériau présentant des propriétés accrues, notamment en terme de résistance mécanique, ne nécessitant pas d'étape de calcination après l'étape de mise en forme, l'absence d'étape de calcination n'ayant pas d'effet sur les propriétés du matériau obtenu.

30    Un autre avantage de la présente invention est de proposer un procédé de préparation dudit matériau selon l'invention, pouvant être mis en œuvre quelle que soit la teneur en zéolithe, ledit procédé permettant d'obtenir des matériaux présentant une bonne résistance mécanique et donc utilisables en lit fixe.

Description détaillée

Conformément à l'invention, ledit matériau comprend au moins une zéolithe mise en forme avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique.

La(es)dite(s) zéolithe(s) utilisée(s) dans le matériau selon la présente invention sont de préférence choisies parmi les zéolithes X, Y, la ZSM-12, la mordenite, la zéolithe A, la zéolithe P, la zéolithe beta, la ZSM-5, la mazzite, la boggsite, la gismondite, l'heulandite, la chabasite, la LTL, la MCM-22, la EMC-1, la SAPO-31, l'AlPO-4, la GaPO-4 et la VPI-5, seules ou en mélange.

- 5 De manière préférée, la(es)dite(s) zéolithe(s) utilisée(s) dans le matériau selon la présente invention sont choisies parmi les zéolithes X, Y, la ZSM-12, la mordenite, la zéolithe A, la zéolithe P, la zéolithe beta, la ZSM-5, la SAPO-31, l'AlPO-4, la GaPO-4 et la VPI-5, seules ou en mélange.

- Le(s)dit(s) liant(s) hydraulique(s) de la formulation liante avec le(s)quel(s) ladite zéolithe est mise en forme est (sont) avantageusement choisi(s) parmi les liants hydrauliques bien connus de l'Homme du métier. De manière préférée, le(s)dit(s) liant(s) hydraulique(s) est (sont) choisi(s) parmi le ciment Portland, les ciments alumineux tels que par exemple le ciment fondu, Ternal, SECAR 51, SECAR 71, SECAR 80, les ciments sulfoalumineux, le plâtre, les ciments à liaisons phosphate tels que par exemple le ciment phospho-magnésien, les ciments au laitier de haut fourneau et les phases minérales choisies parmi l'alite ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), la bélite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), l'alumino-ferrite (ou brownmillérite : de demi-formule  $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ ), l'aluminate tricalcique ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), des aluminates de calcium comme l'aluminate monocalcique ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ), l'hexoaluminate calcique ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{18}$ ), pris seul ou en mélange. De manière encore plus préférée le liant hydraulique est choisi parmi le ciment Portland et les ciments alumineux.
- 20 Le(s)dit(s) liant(s) hydraulique(s) permet(tent) la mise en forme dudit matériau selon l'invention et lui confère(nt) une bonne résistance mécanique.

Ladite formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique peut également éventuellement comprendre au moins une source de silice.

- 25 Dans le cas où ladite formulation liante comprend également au moins une source de silice, ladite source de silice est avantageusement choisie parmi la silice de précipitation et la silice issue de sous-produits comme les cendres volantes telle que par exemple les particules silico-alumineuses ou silico-calciques, et les fumées de silice.
- De préférence, la source de silice présente une taille inférieure à  $10 \mu\text{m}$ , et de façon préférée inférieure à  $5 \mu\text{m}$ , de manière encore préférée inférieure à  $1 \mu\text{m}$ .
- 30 De manière préférée, la source de silice est sous forme amorphe ou cristalline.

Ladite formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique peut également éventuellement comprendre au moins un adjuvant organique.

Dans le cas où ladite formulation liante comprend également au moins un adjuvant organique, ledit adjuvant organique est avantageusement choisi parmi les dérivés de cellulose, les polyéthylène glycols, les acides aliphatiques mono-carboxyliques, les composés aromatiques alkylés, les sels d'acide sulphonique, les acides gras, la polyvinyl pyrrolidone, l'alcool polyvinyle, la méthylcellulose, les 5 polyacrylates, les polyméthacrylates, le polyisobutène, le polytétrahydrofurane, l'amidon, les polymères de type polysaccharide (comme la gomme de xanthane), le scléroglucane, les dérivés de type cellulose hydroxyéthylée, la carboxyméthylcellulose, les lignosulfonates et les dérivés de galactomannane, pris seul ou en mélange.

Ledit adjuvant organique peut également être choisi parmi tous les additifs connus de l'Homme du 10 métier.

De préférence, ledit matériau présente la composition suivante :

- 1 % à 99 % poids, de préférence de 5 % à 99 % poids, de manière préférée de 7 % à 99 % poids, et de manière très préférée de 10 % à 95 % poids d'au moins une zéolithe,
- 15 - 1 % à 99 % poids, de préférence de 1 % à 90 % poids, de manière préférée de 1 % à 50 % poids, et de manière très préférée de 1 % à 20 % poids d'au moins un liant hydraulique,
- 0 % à 20 % poids, de préférence de 0 % à 15 % poids, de manière préférée de 0 % à 10 % poids, et de manière très préférée de 0 % à 5 % poids d'au moins une source de silice,
- 20 - 0 % à 20 % poids, de préférence de 0 % à 15 % poids, de manière préférée de 0 % à 10 % poids, et de manière très préférée de 0 % à 7 % poids d'au moins un adjuvant organique, les pourcentages poids étant exprimés par rapport au poids total dudit matériau et la somme des teneurs en chacun des composés dudit matériau étant égale à 100%.

Ledit matériau selon la présente invention se présente avantageusement sous forme d'extrudés, de 25 billes ou de pastilles.

Lesdits matériaux selon l'invention présentent des propriétés mécaniques accrues, notamment en terme de résistance mécanique, quelle que soit la teneur en zéolithe mise en œuvre, et sont résistants à une élévation de température, ce qui permet d'envisager la mise en œuvre dudit matériau dans des procédés 30 en présence d'eau ou de solvants et à des températures relativement élevées mais tout de même limitées par la tenue en température de la zéolithe.

Lesdits matériaux selon l'invention peuvent donc être employés pour des applications en catalyse, stockage de gaz et séparation.

En particulier, lesdits matériaux selon l'invention présentent une résistance mécanique mesurée par le test d'écrasement grain à grain, notée par la suite EGG au moins supérieure à 0,4 daN/mm et de préférence au moins supérieure à 0,9 daN/mm et de manière préférée au moins supérieure à 1 daN/mm. Ces propriétés de résistance mécanique sont maintenues, y compris après un traitement en 5 température jusqu'à 500°C (lorsque la zéolithe associée résiste à ces températures) et pour des compositions de matériaux comprenant jusqu'à 95% en poids zéolithe par rapport à la masse totale dudit matériau.

On entend par résistance mécanique à l'écrasement latéral, la résistance mécanique du matériau selon 10 l'invention déterminée par le test d'écrasement grain à grain (EGG). Il s'agit d'un test normalisé (norme ASTM D4179-01) qui consiste à soumettre un matériau sous forme d'objet millimétrique, comme une bille, une pastille ou un extrudé, à une force de compression générant la rupture. Ce test est donc une mesure de la résistance en traction du matériau. L'analyse est répétée sur un certain nombre de solides pris individuellement et typiquement sur un nombre de solides compris entre 10 et 15 200. La moyenne des forces latérales de rupture mesurées constitue l'EGG moyen qui est exprimé dans le cas des granules en unité de force (N), et dans le cas des extrudés en unité de force par unité de longueur (daN/mm ou décaNewton par millimètre de longueur d'extrudé).

La présente invention concerne également un procédé de préparation dudit matériau selon l'invention 20 comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) une étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins une zéolithe, avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique et au moins un solvant pour obtenir un mélange,
- b) une étape de mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a).

25 Étape a) :

Conformément à l'invention, ladite étape a) consiste en le mélange d'au moins une poudre d'au moins une zéolithe, avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique et au moins un solvant pour obtenir un mélange.

30 De préférence, au moins une source de silice et éventuellement au moins un adjuvant organique sont également mélangés au cours de l'étape a).

De manière préférée, au moins ladite source de silice et éventuellement au moins ledit adjuvant organique peuvent être mélangés sous forme de poudre ou en solution dans ledit solvant.

Ledit solvant est avantageusement choisi parmi l'eau, l'éthanol, les alcools et les amines. De préférence, ledit solvant est l'eau.

Dans le cadre de l'invention, il est tout à fait envisageable de procéder à des mélanges de plusieurs poudres de zéolithes différentes et/ou de poudres de sources de silice différentes et/ou de poudres de liants hydrauliques différents.

L'ordre dans lequel le mélange des poudres d'au moins une zéolithe, d'au moins un liant hydraulique, éventuellement d'au moins une source de silice et éventuellement d'au moins un adjuvant organique dans le cas où ceux-ci sont mélangés sous forme de poudres, avec au moins un solvant est réalisé est indifférent.

Le mélange desdites poudres et dudit solvant peut avantageusement être réalisé en une seule fois.

Les ajouts de poudres et de solvant peuvent également avantageusement être alternés.

De préférence, lesdites poudres d'au moins une zéolithe, d'au moins un liant hydraulique, éventuellement d'au moins une source de silice et éventuellement d'au moins un adjuvant organique, dans le cas où ceux-ci sont mélangés sous forme de poudres, sont d'abord pré-mélangées, à sec, avant l'introduction du solvant.

Lesdites poudres pré-mélangées sont ensuite avantageusement mises en contact avec ledit solvant. Dans un autre mode de réalisation, au moins ladite source de silice et au moins ledit adjuvant organique peuvent préalablement être en solution ou suspension dans ledit solvant quand ledit solvant est mis en contact avec les poudres d'au moins une zéolithe et d'au moins un liant hydraulique. La mise en contact avec ledit solvant conduit à l'obtention d'un mélange qui est ensuite malaxé.

De préférence, ladite étape a) de mélange est réalisée par malaxage, en batch ou en continu.

Dans le cas où ladite étape a) est réalisée en batch, ladite étape a) est avantageusement réalisée dans un malaxeur de préférence équipé de bras en Z, ou à cames, ou dans tout autre type de mélangeur tel que par exemple un mélangeur planétaire. Ladite étape a) de mélange permet d'obtenir un mélange homogène des constituants pulvérulents.

De préférence, ladite étape a) est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 5 et 60 min, et de préférence entre 10 et 50 min. La vitesse de rotation des bras du malaxeur est avantageusement comprise entre 10 et 75 tours/minute, de façon préférée entre 25 et 50 tours/minute.

De préférence,

- de 1 % à 99 % poids, de préférence de 5 % à 99 % poids, de manière préférée de 7 % à 99 % poids, et de manière très préférée de 10 % à 95 % poids d'au moins une poudre d'au moins une zéolithe,

- de 1 % à 99 % poids, de préférence de 1 % à 90 % poids, de manière préférée de 1 % à 50 % poids, et de manière très préférée de 1 % à 20 % poids d'au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique,

- éventuellement de 0 % à 20 % poids, de préférence de 0 % à 15 % poids, de manière préférée de 0 % à 10 % poids, et de manière très préférée de 0 % à 5 % poids d'au moins une source de silice, de préférence sous forme de poudre,

- éventuellement de 0 % à 20 % poids, de préférence de 0 % à 15 % poids, de manière préférée de 0 % à 10 % poids, et de manière très préférée de 0 % à 7 % poids d'au moins un adjuvant organique, de préférence sous forme de poudre,

sont introduits dans l'étape a), les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la quantité totale de composés et de préférence de poudres introduites dans ladite étape a) et la somme des quantités de chacun des composés et de préférence de poudres introduites dans ladite étape a) étant égale à 100%.

15

Étape b) :

Conformément à l'invention, ladite étape b) consiste en la mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a) de mélange.

De préférence, le mélange obtenu à l'issue de l'étape a) de mélange est avantageusement mis en forme par extrusion ou par pastillage.

Dans le cas où la mise en forme du mélange issu de l'étape a) est réalisée par extrusion, ladite étape b) est avantageusement réalisée dans une extrudeuse piston, mono-vis ou bi-vis.

Dans ce cas, un adjuvant organique peut éventuellement être ajouté dans l'étape a) de mélange. La présence dudit adjuvant organique facilite la mise en forme par extrusion. Ledit adjuvant organique est décrit plus haut et est introduit dans l'étape a) dans les proportions indiquées plus haut.

Dans le cas où ledit procédé de préparation est mis en œuvre en continu, ladite étape a) de mélange peut être couplée avec l'étape b) de mise en forme par l'extrusion dans un même équipement. Selon cette mise en œuvre, l'extrusion du mélange nommé aussi "pâte malaxée" peut être réalisée soit en extrudant directement en bout de malaxeur continu de type bi-vis par exemple, soit en reliant un ou plusieurs malaxeurs batch à une extrudeuse. La géométrie de la filière, qui confère leur forme aux extrudés, peut être choisie parmi les filières bien connues de l'Homme du métier. Elles peuvent ainsi être par exemple, de forme cylindrique, multilobée, cannelée ou à fentes.

Dans le cas où la mise en forme du mélange issu de l'étape a) est réalisée par extrusion, la quantité de solvant ajoutée dans l'étape a) de mélange est ajustée de façon à obtenir, à l'issue de cette étape et quelle que soit la variante mise en œuvre, un mélange ou une pâte qui ne coule pas mais qui n'est pas non plus trop sèche afin de permettre son extrusion dans des conditions convenables de pression bien connues de l'Homme du métier et dépendantes de l'équipement d'extrusion utilisé.

5 De préférence, ladite étape b) de mise en forme par extrusion est opérée à une pression d'extrusion supérieure à 1 MPa et de préférence comprise entre 3 MPa et 10 MPa.

Dans le cas où la mise en forme du mélange issu de l'étape a) est réalisée par pastillage, la quantité de solvant mise en œuvre dans l'étape a) de mélange est ajustée afin de permettre un remplissage facile des matrices de pastillage et un pastillage dans des conditions convenables de pression bien connues de l'Homme du métier et dépendantes de l'équipement de pastillage utilisé. De préférence, ladite étape b) de mise en forme par pastillage est opérée à une force de compression supérieure à 1kN et de préférence comprise entre 2kN et 20kN. La géométrie de la matrice de pastillage, qui confère leur 10 forme aux pastilles, peut être choisie parmi les matrices bien connues de l'Homme du métier. Elles peuvent ainsi être par exemple, de forme cylindrique. Les dimensions des pastilles (diamètre et longueur) sont adaptées pour convenir aux besoins du procédé dans lequel elles seront utilisées. De préférence les pastilles ont un diamètre compris entre 0,3 et 10mm et un rapport diamètre sur hauteur 15 de préférence entre 0,25 et 10.

20

Le procédé de préparation dudit matériau selon l'invention peut également éventuellement comprendre une étape c) de maturation du matériau mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b). Ladite étape de maturation est avantageusement réalisée à une température comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 20 et 200°C et de manière préférée entre 20 et 150°C, pendant une durée comprise entre 1 25 minute et 72 heures, de préférence entre 30 minutes et 72 h, et de manière préférée entre 1 h et 48 h et de manière plus préférée entre 1 et 24h.

De préférence, ladite étape de maturation est effectuée sous air et de préférence sous air humide avec une humidité relative entre 20 et 100% et de préférence entre 70 et 100%. Cette étape permet une bonne hydratation du matériau nécessaire pour une prise complète du liant hydraulique.

30

Selon un mode de réalisation préféré, le matériau mis en forme issu de l'étape b) de mise en forme et ayant éventuellement subi une étape c) de maturation, ne subit pas d'étape de calcination finale. Dans ce cas, les propriétés, notamment en terme de résistance mécanique, du matériau mis en forme obtenu

à l'issue de l'étape b) de mise en forme et éventuellement à l'issue de l'étape c) de maturation ne sont pas modifiées et restent très élevées.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le matériau mis en forme issu de l'étape b) de mise en forme et ayant éventuellement subi une étape c) de maturation, peut également subir une étape d) de calcination à une température comprise entre 50 et 500°C, de préférence entre 100 et 300°C pendant une durée comprise entre 1 et 6 h et de préférence comprise entre 1 et 4h. Cette étape de calcination est notamment utile afin d'éliminer les adjuvants organiques utilisés afin de faciliter la mise en forme du matériau. La température de ladite étape d) de calcination est de préférence comprise entre 50°C et 10 la température de dégradation de la zéolithe ou de la plus fragile des zéolithes utilisées dans le matériau selon la présente invention, de préférence entre 150 et 350°C sur une durée comprise entre 1 et 6 h et de préférence entre 2 et 4 h.

Ladite étape d) de calcination optionnelle est avantageusement mise en œuvre sous un flux gazeux comprenant de l'oxygène, par exemple de préférence les extrudés sont calcinés sous air sec ou avec 15 différents taux d'humidité ou encore traités en température en présence d'un mélange gazeux comprenant un gaz inerte, de préférence l'azote, et de l'oxygène. Le mélange gazeux utilisé comprend de préférence au moins 5 % volume, voire de préférence au moins 10 % volume d'oxygène.

Ladite étape de calcination est avantageusement mise en œuvre dans le cas où le matériau obtenu selon la présente invention est utilisé comme support de catalyseur dans des procédés opérant à haute 20 température. Dans ce cas, il est avantageux de traiter les matériaux utilisés à la température à laquelle il sera soumis dans le procédé.

A l'issue du procédé de préparation du matériau selon l'invention, le matériau obtenu se présente sous forme d'extrudés ou de pastilles.

25 Cependant, il n'est pas exclu que lesdits matériaux obtenus soient ensuite, par exemple, introduits dans un équipement permettant d'arrondir leur surface, tel qu'un drageoir ou tout autre équipement permettant leur sphéronisation.

Ledit procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir des matériaux selon l'invention 30 présentant des valeurs de résistance mécanique mesurées par écrasement grain à grain supérieures à 0,4 daN/mm, de préférence supérieure à 0,9 daN/mm et de manière préférée supérieure à 1 daN/mm, quelle que soit la teneur en zéolithe mise en œuvre.

Le matériau obtenu à l'issue du procédé de préparation selon l'invention peut être utilisé pour des applications en catalyse, séparation, purification, captage, stockage...

Ledit matériau est mis en contact avec la charge gazeuse à traiter dans un réacteur, qui peut être soit un réacteur en lit fixe, soit un réacteur radial, ou bien encore un réacteur en lit fluidisé.

5

Dans le cas d'une application dans les domaines de la catalyse et des séparations, la valeur d'EGG attendue est supérieure à  $0,9 \text{ daN:mm}^{-1}$ , de préférence supérieure à  $1,0 \text{ daN:mm}^{-1}$ .

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans en limiter la portée.

10

### EXEMPLES

Afin d'exemplifier l'invention, plusieurs mode de préparation sont décrits, sur la base de la mise en forme d'une zéolithe en particulier une zéolithe Y de rapport Si/Al = 2,5 préparé selon le procédé de préparation décrit dans "Verified syntheses of zeolitic materials" 2<sup>nd</sup> Revised Edition 2001.

15

#### Exemple 1 (comparatif) :

La poudre de zéolithe Y est pastillée à l'aide d'une machine de compression de marque MTS instrumentée en pression et déplacement et équipée d'un système composé d'une matrice et de poinçons et permettant la fabrication de compacts. Le diamètre du dispositif sélectionné pour ces essais est de 4 mm. La matrice est alimentée en poudre de zéolithe Y et une force de 7 kN est appliquée au système.

Les compacts obtenus présentent les caractéristiques suivantes :  $S_{BET}=800\text{m}^2/\text{g}$ , EGG=0,7 daN/mm.

L'analyse de ces compacts par diffraction des rayons X montre une faible perte de cristallinité induite par cette méthode de mise en forme qui se traduit également par une diminution de la surface spécifique (qui était de  $850\text{m}^2/\text{g}$  sur la poudre de zéolithe). Les pastilles se détruisent facilement au contact d'un solvant (tests réalisés avec de l'eau et de l'éthanol).

#### Exemple 2 (zéolithe Y mise en forme par extrusion selon l'invention) :

Préparation d'un solide comprenant 67 % de zéolithe Y : les poudres de zéolithe Y (67% poids), de silice (5,8%), de ciment portland (Black label produit par Dyckerhoff) (22,4%) et de methocel (K15M) (4,8%) sont introduites et pré-mélangées dans un malaxeur de marque Brabender. Les pourcentages poids sont exprimés par rapport à la quantité totale de poudres introduites. L'eau est ajoutée goutte à goutte jusqu'à obtention d'une pâte et le malaxage est poursuivi pendant 20 minutes. La pâte obtenue

est ensuite extrudée sur extrudeuse piston de marque MTS en utilisant une filière cylindrique de diamètre 2 mm.

Les extrudés sont stockés dans les conditions ambiantes le temps de la prise du ciment (48 heures).

Les extrudés obtenus présentent une valeur d'EGG de 2,0 daN/mm et une  $S_{BET}$  de 575m<sup>2</sup>/g.

5

Exemple 3 (zéolithe Y mise en forme par extrusion selon l'invention : effet du post-traitement) :

Préparation du solide comprenant 67% de zéolithe Y : la préparation est similaire à celle de l'exemple 2 à la différence près que le matériau mis en forme par extrusion subit ensuite une étape de maturation à une température de 20°C pendant 48h, sous air humide comprenant 100% poids d'eau.

10 Dans ce cas, la résistance mécanique est encore améliorée avec un EGG de 2,7 daN/mm.

Exemple 4 (zéolithe Y mise en forme par extrusion selon l'invention) :

Préparation du solide comprenant 80,9% de zéolithe Y : le mode de préparation est identique à l'exemple 2 à la différence près que les proportions massiques des différents composants sont : 11,4% de ciment portland (Black label produit par Dyckerhoff), 2,9% de silice et 4,8% de méthocel et que le matériau mis en forme par extrusion subit ensuite une étape de maturation à une température de 20°C pendant 48h, sous air humide comprenant 100% poids d'eau.

Les extrudés obtenus présentent une valeur d'EGG de 1,9 daN/mm et une  $S_{BET}$  de 685m<sup>2</sup>/g.

20 Exemple 5 (zéolithe Y mise en forme par pastillage selon l'invention) :

Les poudres de zéolithe Y (90% poids), de ciment portland (Black label produit par Dyckerhoff) (5%) et de méthocel (K15M) (5%) sont introduites et pré-mélangées dans un malaxeur de marque Brabender avec 10 % du poids total des poudres d'eau pendant 15 minutes. Le mélange obtenu est pastillé à l'aide d'une machine de compression de marque MTS instrumentée en pression et déplacement et équipée d'un système composé d'une matrice et de poinçons et permettant la fabrication de compacts. Le diamètre du dispositif sélectionné pour ces essais est de 4 mm. Une force de 7kN est appliquée au système. Le matériau mis en forme par pastillage subit ensuite une étape de maturation à une température de 20°C pendant 4 jours, sous air humide comprenant 100% poids d'eau.

Les compacts obtenus présentent les caractéristiques suivantes :  $S_{BET}=760\text{m}^2/\text{g}$ , EGG=1 daN/mm.

30 Les pastilles ne se détruisent pas au contact d'un solvant (tests réalisés avec de l'eau et de l'éthanol).

Exemple 6 (zéolithe Y mise en forme par extrusion selon l'invention) :

Préparation du solide comprenant 95% de zéolithe Y : le mode de préparation est identique à l'exemple 2 à la différence près que les proportions massiques des différents composants sont : 4% de ciment portland (Black label produit par Dyckerhoff) et 1% de méthocel et que le matériau mis en forme subit ensuite une étape de maturation à une température de 20°C pendant 48h, sous air humide comprenant 100% poids d'eau.

Les extrudés obtenus présentent une valeur d'EGG de 1 daN/mm et une  $S_{BET}$  de 800m<sup>2</sup>/g.

## REVENDICATIONS

1. Matériau comprenant au moins une zéolithe mise en forme avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique.

5

2. Matériau selon la revendication 1 dans lequel ladite zéolithe est choisie parmi les zéolithes X, Y, la ZSM-12, la mordenite, la zéolithe A, la zéolithe P, la zéolithe beta, la ZSM-5, la mazzite, la boggsite, la gismondite, l'heulandite, la chabasite, la LTL, la MCM-22, la EMC-2, la SAPO-31, l'AlPO-4, la GaPO-4 et la VPI-5, seules ou en mélange.

10

3. Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ledit liant hydraulique est choisi parmi le ciment Portland, les ciments alumineux, les ciments sulfoalumineux, le plâtre, le ciment à liaisons phosphate, les ciments au laitier de haut fourneau et les phases minérales choisies parmi l'alite ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), la bélite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), l'alumino-ferrite (ou brownmillérite : de demi-formule  $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ ), l'aluminate tricalcique ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), des aluminates de calcium comme l'aluminate monocalcique ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ), l'hexoaluminate calcique ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{18}$ ), pris seul ou en mélange.

15

4. Matériau selon la revendication 3 dans lequel le liant hydraulique est choisi parmi le ciment Portland et les ciments alumineux.

20

5. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ladite formulation liante comprend également au moins une source de silice.

25

6. Matériau selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ladite formulation liante comprend également au moins un adjuvant organique choisi parmi les dérivés de cellulose, les polyéthylène glycols, les acides aliphatiques mono-carboxyliques, les composés aromatiques alkylés, les sels d'acide sulphonique, les acides gras, la polyvinyl pyrrolidone, l'alcool polyvinyle, la méthylcellulose, les polyacrylates, les polyméthacrylates, le polyisobutène, le polytétrahydrofurane, l'amidon, les polymères de type polysaccharide, le scléroglucane, les dérivés de type cellulose hydroxyéthylée, la carboxyméthylcellulose, les lignosulfonates et les dérivés de galactomannane, pris seul ou en mélange.

30

7. Matériau selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ledit matériau présente la composition suivante :

- 1 % à 99 % poids d'au moins une zéolithe

- 1 % à 99 % poids d'au moins un liant hydraulique,
- 0 % à 20 % poids d'au moins une source de silice,
- 0 % à 20 % poids d'au moins un adjuvant organique, les pourcentages poids étant exprimés par rapport au poids total dudit matériau et la somme des teneurs en chacun des composés dudit matériau étant égale à 100%.

8. Matériau selon la revendication 7 dans lequel ledit matériau présente la composition suivante :

- 10 % à 95 % poids d'au moins une zéolithe,
- 1 % à 20 % poids d'au moins un liant hydraulique,
- 0 % à 5 % poids d'au moins une source de silice,
- 1 % à 7 % poids d'au moins un adjuvant organique, les pourcentages poids étant exprimés par rapport au poids total dudit matériau et la somme des teneurs en chacun des composés dudit matériau étant égale à 100%.

15 9. Matériau selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ledit matériau se présente sous forme d'extrudés, de billes ou de pastilles.

10. Procédé de préparation du matériau selon l'une des revendications 1 à 9 comprenant au moins les étapes suivantes :

20 a) une étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins une zéolithe avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique et au moins un solvant pour obtenir un mélange,  
b) une étape de mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a).

25 11. Procédé de préparation selon la revendication 10 dans lequel au moins une source de silice est également mélangée au cours de l'étape a).

12. Procédé de préparation selon l'une des revendications 10 ou 11 dans lequel au moins un adjuvant organique est également mélangé au cours de l'étape a).

30 13. Procédé de préparation selon l'une des revendications 10 à 12 dans lequel ladite étape b) est réalisée par extrusion ou par pastillage.

14. Procédé de préparation selon l'une des revendications 10 à 13 dans lequel ledit procédé de préparation comprend également une étape c) de maturation du matériau mis en forme obtenu à l'issue

de l'étape b), ladite étape de maturation étant réalisée à une température comprise entre 0 et 300°C, pendant une durée comprise entre 1 heure et 48 heures.

15. Procédé de préparation selon la revendication 14 dans lequel ladite étape de maturation est  
5 effectuée sous air et de préférence sous air humide contenant entre 20 et 100% poids d'eau.

16. Procédé de préparation selon l'une des revendications 10 à 15 dans lequel ledit matériau mis en forme issu de l'étape b) de mise en forme et ayant éventuellement subi une étape c) de maturation, ne subit pas d'étape de calcination finale.

10

17. Procédé de préparation selon l'une des revendications 10 à 15 dans lequel ledit procédé de préparation comprend également une étape d) de calcination à une température comprise entre 50 et 500°C, pendant une durée comprise entre 1 et 6 h.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2014/052907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	B01J20/18	B01J20/28	B01J20/30	B01J29/00
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)  
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.
X	US 2006/148642 A1 (RYU CHONG-KUL [KR] ET AL) 6 July 2006 (2006-07-06) claims 3-5,12-28 paragraph [0037] -----	1-17
X	DE 10 2008 036109 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 4 February 2010 (2010-02-04) claims 1-21 paragraphs [0017], [0065] -----	1-17
X	US 2006/029542 A1 (BURGFELS GOTZ [DE] ET AL BURGFELS GOETZ [DE] ET AL) 9 February 2006 (2006-02-09) paragraphs [0012] - [0024], [0045] - [0055], [0049] claims 1-9 examples 1-3,5-7 ----- -/-	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 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	Date of mailing of the international search report
13 February 2015	24/02/2015
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  Kaluza, Nicoleta

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2014/052907
---

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 113 494 A1 (ANMOROYE BVBA I O [BE] KABA ROSMALEN HOLDING N V [NL]) 4 November 2009 (2009-11-04) claims 1-11 paragraph [0022] -----	1-17
1		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/FR2014/052907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 2006148642	A1 06-07-2006	US 2006148642 A1			06-07-2006
		US 2008119356 A1			22-05-2008
DE 102008036109	A1 04-02-2010	NONE			
US 2006029542	A1 09-02-2006	AT 246664 T			15-08-2003
		DE 19951781 A1			03-05-2001
		EP 1230157 A1			14-08-2002
		JP 4184662 B2			19-11-2008
		JP 2004500297 A			08-01-2004
		TW 593147 B			21-06-2004
		US 6951638 B1			04-10-2005
		US 2006029542 A1			09-02-2006
		WO 0130697 A1			03-05-2001
EP 2113494	A1 04-11-2009	AT 473947 T			15-07-2010
		EP 2113494 A1			04-11-2009

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052907

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B01J20/18 B01J20/28 B01J20/30 B01J29/00 B01J37/00  
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)  
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
X	US 2006/148642 A1 (RYU CHONG-KUL [KR] ET AL) 6 juillet 2006 (2006-07-06) revendications 3-5,12-28 alinéa [0037] ----- DE 10 2008 036109 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 4 février 2010 (2010-02-04) revendications 1-21 alinéas [0017], [0065] ----- US 2006/029542 A1 (BURGFELS GOTZ [DE] ET AL BURGFELS GOETZ [DE] ET AL) 9 février 2006 (2006-02-09) alinéas [0012] - [0024], [0045] - [0055], [0049] revendications 1-9 exemples 1-3,5-7 ----- - / --	1-17 1-17 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

"&" 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
13 février 2015	24/02/2015

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

Kaluza, Nicoleta

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052907

## C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 113 494 A1 (ANMOROYE BVBA I O [BE] KABA ROSMALEN HOLDING N V [NL]) 4 novembre 2009 (2009-11-04) revendications 1-11 alinéa [0022] -----	1-17
1		

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052907

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 2006148642	A1 06-07-2006	US	2006148642 A1		06-07-2006
		US	2008119356 A1		22-05-2008
DE 102008036109	A1 04-02-2010	AUCUN			
US 2006029542	A1 09-02-2006	AT 246664 T			15-08-2003
		DE 19951781 A1			03-05-2001
		EP 1230157 A1			14-08-2002
		JP 4184662 B2			19-11-2008
		JP 2004500297 A			08-01-2004
		TW 593147 B			21-06-2004
		US 6951638 B1			04-10-2005
		US 2006029542 A1			09-02-2006
		WO 0130697 A1			03-05-2001
EP 2113494	A1 04-11-2009	AT 473947 T			15-07-2010
		EP 2113494 A1			04-11-2009