

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 145 293

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 23 00783

51 Int Cl<sup>8</sup> : B 01 J 29/40 (2023.01), B 01 J 35/60, 37/08, 20/18

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.01.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 02.08.24 Bulletin 24/31.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme  
— FR.

72 Inventeur(s) : EL HAYEK Elsy, LUTZ Cécile et  
MECHERI Ablasis.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

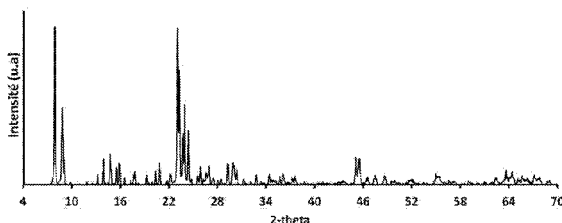
54 CRISTAUX DE SILICALITE-1 ET LEUR PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE.

57 CRISTAUX DE SILICALITE-1 ET LEUR PROCÉDÉ  
DE SYNTHÈSE

La présente invention concerne des cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 individualisés et présentant une morphologie tridimensionnelle dont la coupe transversale parallèle à la plus grande longueur épouse la forme d'un disque (ou d'une ellipse) tronqué(e) droit.

L'invention concerne également le procédé de synthèse desdits cristaux, ainsi que leurs utilisations comme adsorbants zéolithiques.

Figure à publier avec l'abrégié. : Figure 2



FR 3 145 293 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : CRISTAUX DE SILICALITE-1 ET LEUR PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE**

- [0001] La présente invention concerne le domaine de zéolithes, plus précisément le domaine des zéolithes de type structural MFI et en particulier celui de la Silicalite-1. La présente invention s'intéresse en particulier à la synthèse de zéolithe Silicalite-1, ainsi qu'au procédé de synthèse de petits cristaux de Silicalite-1.
- [0002] Le terme « zéolithes » englobe de manière générale des aluminosilicates microporeux cristallisés bénéficiant de différentes structures cristallines dans lesquelles la proportion de silicium et d'aluminium, souvent notée ratio atomique Si/Al, est très variable. Notamment, les zéolithes de type structural cristallin MFI sont dénommées « ZSM-5 » en présence d'aluminium dans leur charpente, ou dénommées « Silicalite-1 » lorsque la charpente est purement silicique. Grâce à l'absence d'aluminium dans leur réseau, ces dernières bénéficient d'une meilleure stabilité thermique, d'une hydrophobicité et d'une organophilicité accrues. Ainsi, les zéolithes Silicalite-1 sont industriellement utilisées pour diverses applications telles que l'adsorption, la catalyse et la séparation.
- [0003] Les voies de synthèse des zéolithes Silicalite-1 connues aujourd'hui utilisent fréquemment des gels de synthèses contenant des agents minéralisants (« mineralizers » en langue anglaise), tels que des agents minéralisants fluorés, ainsi que des agents structurants organiques, souvent utilisés en quantités élevées voire très élevées.
- [0004] Ces voies de synthèse connues aujourd'hui se caractérisent en outre généralement par des durées relativement longues, par exemples de quelques dizaines d'heures à plusieurs jours, voire une dizaine de jours. En outre, ces synthèses peuvent nécessiter des températures de cristallisation élevées, ce qui impose le plus souvent de réaliser les opérations sous pression, ce qui peut représenter un handicap certain, et des surcoûts dans les installations industrielles.
- [0005] Par ailleurs les synthèses de zéolithes Silicalite-1 connues de l'art antérieur conduisent souvent à des cristaux de tailles relativement importantes, et par exemple de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.
- [0006] D'autres synthèses de silicalite-1 font intervenir différents réactifs générant une certaine complexité opératoire. Ainsi, des synthèses de silicalite-1 avec agent minéralisant fluoré, sont par exemple décrites dans le document CN105858672B. L'utilisation d'agent fluoré complique l'opération de la synthèse en raison de la dangerosité des molécules fluorées potentiellement formées (acide fluorhydrique par exemple). D'autre part, le document CN112607746A expose un moyen de synthèse de

cristaux de silicalite-1 à porosité hiérarchisée qui fait intervenir obligatoirement, en plus de l'agent structurant, un composé supplémentaire dérivé de la guanidine pour créer un certain degré de mésoporosité.

- [0007] D'autres synthèses de zéotypes, qui sont des zéolites de structures cristallines analogues mais incorporant dans la charpente, en plus du silicium, un ou plusieurs autres éléments, parmi lesquels on peut citer le titane et bore à titre d'exemples non limitatifs, sont également décrites dans la littérature. Ainsi, les demandes de brevets US10766871 AA et US20220266236 A1 décrivent-elles des synthèses de zéotypes de silicalite comprenant du titane et du bore, ce qui n'est pas recherché ici du fait de la complexité et du coût de telles synthèses et de telles structures finales.
- [0008] L'article (*Catalysts*, **2019**, 9, 13, doi:10.3390/catal9010013) de Jianguang Zhang et coll. propose des synthèses de silicalite-1 à partir de différentes sources de silice, à haute température (453 K, soit environ 180°C), engageant des quantités importantes d'agent structurant organique, de l'ordre de 30%. Mais aucune ne conduit à des cristaux individuels, c'est-à-dire sans mâclage, et de morphologies régulières et homogènes.
- [0009] Le brevet CN112850740 propose une synthèse conduisant à la formation de cristaux en forme d'aiguilles de dimensions irrégulières et donc difficiles à mettre en œuvre dans les domaines d'applications où la silicalite-1 est couramment utilisée.
- [0010] Un des objectifs de la présente invention est de proposer des cristaux individualisés de silicalite-1 présentant une morphologie tout à fait particulière et régulière, et présentant notamment une morphologie dite de « disque (ou ellipse) tronqué(e) droit » avec une certaine épaisseur. Une telle morphologie peut être dénommée par le terme anglais « squircle », assemblant le mot « square » (carré) et le mot « circle » (cercle) pour désigner ces formes tridimensionnelles dont la coupe transversale et parallèle à la plus grande dimension du cristal est un disque (ou une ellipse) tronqué(e) par au moins deux droites, parallèles deux à deux. Des exemples de telles morphologies sont par exemple illustrées sur la [Fig.1], annexée à la présente description.
- [0011] Un autre objectif de la présente invention est de proposer des cristaux individualisés de silicalite-1 ayant un diamètre moyen en nombre, mesuré par microscopie électronique à balayage, relativement faible, par exemple compris entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 7  $\mu\text{m}$  et une distribution granulométrique monomodale, également déterminée par comptage MEB, étroite, typiquement de largeur de pic ( $2\sigma$ ) inférieure à 5.
- [0012] D'autres objectifs encore apparaîtront à la lumière de la description qui suit. Dans la présente invention, et sauf indication contraire, toutes les gammes de valeurs introduites par les expressions « de ... à ... » ou « entre ... et ... » ou autres expressions similaires visant à encadrer deux valeurs, s'entendent bornes incluses, sauf exception expressément indiquée.

- [0013] Selon un premier aspect, la présente invention concerne des cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 :
- dont le diamètre moyen en nombre, mesuré par microscopie électronique à balayage, est compris entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 7  $\mu\text{m}$ ,
  - dont le rapport largeur/longueur, mesuré par observation au microscope électronique à balayage, est compris entre 0,1 et 1, et le rapport épaisseur/longueur, mesuré par observation au microscope électronique à balayage, est compris entre 0,05 et 0,5, et
  - dont la distribution granulométrique monomodale, déterminée par observation au microscope électronique à balayage, présente une largeur de pic  $2\sigma$  égale ou inférieure à 5.
- [0014] Selon un mode de réalisation préféré, le diamètre moyen en nombre, mesuré par microscopie électronique à balayage, est compris 0,2  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$ , mieux encore entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 6,0  $\mu\text{m}$ , avantageusement entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 5,0  $\mu\text{m}$ , et de manière tout particulièrement préférée entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 4,0  $\mu\text{m}$ .
- [0015] Selon un autre mode de réalisation préféré de la présente invention, les cristaux présentent un rapport largeur/longueur compris entre 0,15 et 0,90, de préférence encore entre 0,2 et 0,85. Selon un autre mode de réalisation, le rapport épaisseur/longueur des cristaux selon la présente invention est de préférence compris entre 0,1 et 0,4. Sauf indication contraire, toutes les grandeurs des cristaux sont mesurées par observation au microscope électronique à balayage (MEB), comme explicité plus loin dans les paragraphes relatifs aux techniques analytiques.
- [0016] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, la distribution granulométrique du diamètre moyen est une distribution granulométrique monomodale de largeur de pic  $2\sigma$  égale ou inférieure à 4, avantageusement égale ou inférieure à 3, mieux encore égale ou inférieure à 2, et de manière tout à fait préférée égale ou inférieure à 1.
- [0017] Par distribution « monomodale », on entend une distribution qui n'est pas significativement différente de la loi log-normale au risque de 1%, loi log-normale appliquée sur les résultats statistiques issus du test du  $\chi^2$  (Chi2) (logiciel utilisé « Statistica » de la société StatSoft France). Plus spécifiquement, par distribution non significativement différente de la loi log-normale au risque de 1%, on entend que le risque « p » du test du  $\chi^2$  est supérieur ou égal à 1%, de préférence supérieur ou égal à 5%, de préférence encore supérieur ou égal à 8%.
- [0018] Les cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 de l'invention présentent une morphologie tridimensionnelle tout à fait particulière dont la coupe transversale parallèle à la plus grande longueur épouse la forme d'un disque ou d'une ellipse tronqué(e) droit, comme défini précédemment.
- [0019] En outre, les cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 de l'invention présentent

une grande régularité de forme et de taille, et plus précisément chacune des caractéristiques dimensionnelles (longueur, largeur et épaisseur) des cristaux de l'invention ne présentent pas de variations supérieures à 15% de préférence supérieures à 10%, sur par observation au microscope électronique à balayage.

- [0020] Dans encore un autre aspect préféré de la présente invention, les cristaux de Silicalite-1 sont purs, cette pureté étant vérifiée par l'absence de phases parasites identifiées et identifiables par diffraction des Rayons X (DRX).
- [0021] Ainsi, les cristaux obtenus selon le procédé de la présente invention se caractérisent généralement et le plus souvent par un volume de Dubinin égal ou supérieur à  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence égal ou supérieur à  $0,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence égal ou supérieur à  $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- [0022] Selon un autre aspect, la présente invention concerne le procédé de synthèse des cristaux de zéolithe MFI Silicalite-1 tels qu'ils viennent d'être définis. Le procédé de synthèse de l'invention comprend au moins les étapes a) à d) suivantes :
- [0023] a) alimentation d'un réacteur batch ou tubulaire avec un milieu de synthèse comprenant une source de silicium, un agent structurant organique et des semences ;
- [0024] b) montée en température du milieu de synthèse jusqu'à une valeur comprise entre  $70^\circ\text{C}$  et  $170^\circ\text{C}$  ;
- [0025] c) cristallisation à une température au moins égale à la température de l'étape précédente, à une température allant de  $70^\circ\text{C}$  à  $170^\circ\text{C}$  ;
- [0026] d) récupération des cristaux de zéolithe silicalite-1, tels que définis précédemment.
- [0027] Le milieu de synthèse est préparé, par mélange d'une source de silicium, d'un agent structurant et des semences, ledit mélange pouvant être effectuée selon toute méthode bien connue de l'homme du métier, et tout type d'appareillage également bien connu de l'homme du métier.
- [0028] Par source de silicium, on entend toute source bien connue de l'homme du métier et notamment une solution, de préférence aqueuse, de silicate, en particulier de silicate ou d'*ortho*-silicate de métal alcalin ou alcalino-terreux, par exemple de sodium, ou de silice colloïdale ou encore d'*ortho*-silicate de tétraéthyle, pour ne citer que les principales sources de silicium les plus courantes et les plus généralement utilisées pour la préparation de cristaux de zéolithes.
- [0029] Par agent structurant, on entend toute source organique bien connue de l'homme du métier permettant l'obtention d'une structure de type MFI, notamment une solution contenant des amines, de préférence aqueuse, telle qu'un halogénure, de préférence bromure, de tétrapropylammonium, l'hydroxyde de tétrapropylammonium, l'hydroxyde de tétrabutylammonium, et autres, pour ne citer que les agents structurants les plus connus et le plus utilisés.
- [0030] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le milieu de synthèse comprend :

- une source de silicium qui est une solution aqueuse de silicate ou d'*ortho*-silicate de métal alcalin ou alcalino-terreux, par exemple et de préférence de sodium, ou de la silice colloïdale,
- un agent structurant organique qui est une solution aqueuse de bromure de tétrapropylammonium, d'hydroxyde de tétrapropylammonium, d'hydroxyde de tetrabutylammonium, en particulier d'hydroxyde de tétrapropylammonium ou d'hydroxyde de tetrabutylammonium, et
- des semences.

- [0031] De manière optionnelle, le milieu de synthèse peut aussi comprendre une source de sodium, par exemple sous forme d'hydroxyde de sodium.
- [0032] Par semences au sens de, et dans le procédé de synthèse de la présente invention, on entend toutes semences bien connues de l'homme de métier et notamment celles choisies parmi :
- les solutions nucléantes, c'est-à-dire des suspensions de nuclei obtenues à partir d'une source de silicium, d'un agent structurant organique et optionnellement de l'eau et de l'hydroxyde de sodium,
  - les cristaux de zéolithes de type MFI, et tout particulièrement de zéolithes de type MFI ZSM-5 ou MFI Silicalite-1, ou de type MEL, lesquels cristaux de zéolithes pouvant éventuellement être préalablement broyés ou cryo-broyés, de préférence à une taille submicronique.
- [0033] Selon un aspect tout à fait préféré du procédé de la présente invention, les semences sont introduites soit en mélange avec la source de silicium et/ou l'agent structurant, ou encore après l'introduction de la source de silicium et de l'agent structurant dans le réacteur de synthèse. L'introduction des semences peut être réalisée selon tout mode opératoire bien connu de l'homme du métier, et de manière tout à fait préférée en amont de l'étape de cristallisation.
- [0034] Le pourcentage en poids des semences par rapport au poids total du milieu de synthèse est généralement et le plus souvent compris entre 0,1% et 20%, de préférence entre 0,1% et 10%, de préférence encore entre 0,1% et 5%.
- [0035] Le ratio molaire  $H_2O/SiO_2$  dans le milieu de synthèse, avant introduction des semences est généralement compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 90 et de manière tout à fait préférée entre 5 et 70. Le ratio molaire  $Na_2O/SiO_2$  est compris entre 0 et 0,5, de préférence entre 0 et 0,3, de manière préférée entre 0 et 0,2, bornes incluses.
- [0036] Le ratio molaire  $R/SiO_2$  est compris entre 0 et 0,5, de préférence entre 0 et 0,3, de manière préférée entre 0 et 0,2, bornes exclues, où R représente l'agent structurant organique. Le procédé de la présente invention se caractérise ainsi par le fait qu'au moins un agent structurant est nécessairement présent dans le milieu de synthèse,

même s'il est présent en très faible quantité.

- [0037] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, le milieu de synthèse, avant introduction des semences, présente :
- [0038] - un ratio molaire  $H_2O/SiO_2$  compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 90 et de manière préférée entre 5 et 70,
- [0039] - un ratio molaire  $Na_2O/SiO_2$  compris entre 0 et 0,5, de préférence entre 0 et 0,3, de manière préférée entre 0 et 0,2, et
- [0040] - un ratio molaire  $R/SiO_2$  compris entre 0 et 0,5, de préférence entre 0 et 0,3, de manière préférée entre 0 et 0,2, bornes exclues, où R représente l'agent structurant organique.
- [0041] Le procédé de synthèse de cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 de la présente invention peut être mis en œuvre dans tout type de réacteur couramment utilisé pour la synthèse de cristaux de zéolithe et bien connu de l'homme du métier. En particulier, le réacteur peut être un réacteur batch alimenté en discontinu ou encore un réacteur tubulaire alimenté en continu, pour ce dernier, éventuellement de préférence muni d'un ou plusieurs systèmes d'agitation choisis parmi agitation mécanique et système d'agitation par oscillations, et également les combinaisons d'un ou plusieurs systèmes d'agitation mécanique avec un ou plusieurs systèmes d'agitation par oscillations.
- [0042] On préfère pour le procédé de la présente invention, les réacteurs permettant des synthèses de type batch ou de type continu, avec un type de système d'agitation, et de préférence un seul type de système d'agitation, soit mécanique, soit oscillatoire.
- [0043] Les moyens d'agitation précités peuvent être de tout type bien connu de l'homme du métier, et par exemple et de manière non limitative, lorsque le réacteur est un réacteur batch, de type mobile à pâles, défloculeur, mobile cisailant de type turbine, vis d'Archimède ou encore ancre, et lorsque le réacteur est un réacteur tubulaire, les systèmes d'agitation adaptés peuvent être simulés par des restrictions, telles que anneaux, chicanes et autres, présents dans ledit réacteur tubulaire. En variante, ou en complément, ledit réacteur peut être équipé d'un ou plusieurs systèmes d'agitation, tels que par exemple arbre d'agitation muni de plusieurs mobiles d'agitation, cascade d'agitateurs répartis le long du réacteur, et/ou d'un ou plusieurs systèmes oscillants ou pulsatoires, qui permettent de générer un mouvement de va-et-vient du milieu réactionnel au moyen par exemple de piston, membrane, pompes tête-bêche, et autres, ainsi que deux ou plusieurs de ces techniques combinées.
- [0044] Le réacteur utilisé pour le procédé de la présente invention comprend en outre au moins un système de chauffage de tout ou partie du réacteur, ainsi qu'éventuellement un système de calorifugeage de toute ou partie du réacteur. Le réacteur peut également comprendre une ou plusieurs sources d'ultra-sons afin de favoriser la cristallisation et/ou la formation de cristaux bien individualisés, c'est-à-dire sans ou avec peu

d'agrégats.

- [0045] Ledit au moins un système de chauffage peut être de tout type bien connu de l'homme du métier, et par exemple choisi parmi les systèmes par injection de vapeur, par fluide caloporteur en double enveloppe, par ajout d'une source de micro-ondes, et par combinaison d'un ou plusieurs des moyens précités.
- [0046] Le système de chauffage doit permettre une montée en température pendant l'étape b), puis la montée jusqu'à la température de cristallisation et le maintien de la température lors de l'étape c). La température de cristallisation de l'étape c) est le plus souvent et avantageusement égale ou supérieure à la température atteinte à l'étape b).
- [0047] La montée en température de l'étape b) est réalisée jusqu'à une température comprise entre 70°C et 170°C. Typiquement, mais de manière non exclusive, la durée de montée en température est comprise entre 0,1 heure et 10 heures. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la température atteinte à l'issue de la montée était maintenue pendant une durée comprise entre 0,1 heure et 20 heures.
- [0048] Selon la présente invention, l'étape de cristallisation (étape c)) est réalisée à une température allant de 70°C à 170°C, de préférence encore de 70°C à 160°C, et de manière tout à fait préférée de 70°C à 150°C, par exemple de 70°C à 130°C.
- [0049] La durée de l'étape de cristallisation peut varier dans de grandes proportions et est généralement comprise entre quelques minutes et plusieurs heures, le plus souvent pendant une durée variant de 30 minutes à 72 heures, de préférence de 30 minutes à 48 heures, de préférence encore de 1 heure à 30 heures.
- [0050] Lors des étapes de montée en température (étape b)) et de cristallisation (étape c)), la pression est comprise entre la pression atmosphérique et 1,5 MPa. De manière préférée, la pression est égale à la pression autogène.
- [0051] La récupération des cristaux de Silicalite-1 est effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple par tout moyen ou combinaison de moyens choisis parmi filtration continue, filtration discontinue, centrifugation et lyophilisation. Les cristaux sont ensuite généralement et le plus souvent lavés par tout moyen approprié, par exemple au moyen d'une solution aqueuse. Les cristaux sont ensuite éventuellement calcinés selon des techniques classiques et connues de l'homme du métier, par exemple, et à titre non limitatif, à 550°C pendant 6h.
- [0052] Le procédé de synthèse de la présente invention apporte de très nombreux avantages parmi lesquels on peut notamment citer l'obtention de cristaux de taille réduite, la diminution des dépenses énergétiques et des dépenses liées aux matières premières, ainsi qu'une qualité de production accrue et une amélioration de la régularité de production.
- [0053] Par ailleurs, le procédé de la présente invention permet une synthèse dans un milieu non fluoré, mettant en œuvre de faibles quantités d'agent structurant organique, possiblement à des températures de cristallisation relativement faibles. Ainsi, cette

invention fournit un procédé de synthèse facilement industrialisable, économique et efficace.

- [0054] Comme indiqué précédemment, le procédé selon la présente invention permet l'obtention, de manière tout à fait simple et efficace, de cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 présentant une granulométrie et une morphologie homogènes.
- [0055] En outre, le procédé de la présente invention permet l'obtention de cristaux de zéolithe MFI Silicalite-1 bien cristallisée, sans impureté qui se caractérise par des petits cristaux ayant une morphologie régulière, de préférence de morphologie « disque (ou ellipse) tronqué(e) droit », présentant un diamètre moyen en nombre de cristaux, compris entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 7  $\mu\text{m}$  et une distribution granulométrique monomodale.
- [0056] Du fait des propriétés particulières des cristaux de zéolithe de la présente invention, notamment son homogénéité en taille et sa morphologie régulière, de type « disque (ou ellipse) tronqué(e) droit », l'incorporation desdits cristaux dans diverses matrices, organiques, polymères s'en trouve grandement facilitée par rapport à des cristaux présentant une distribution granulométrique plus large et/ou des morphologies moins régulières.
- [0057] Un autre avantage, est notamment de s'affranchir de l'utilisation d'un agent fluoré. Outre l'avantage de simplification de mise en œuvre, l'absence d'agent fluoré réduit notablement l'impact sur l'environnement, ces agents étant très souvent corrosifs. En outre, le procédé sans agent fluoré simplifie l'étape de traitement des effluents permettant ainsi une réduction des coûts de production de la zéolithe.
- [0058] La morphologie particulière des cristaux de la présente invention permet leur utilisation et leur dispersion aisée dans tous types de matrices, qu'elles soient liquides, pâteuses ou solides pulvérulentes, en comparaison des morphologies typiquement obtenues dans l'art antérieur (boules, hexagones, aiguilles), que ce soit pour des applications d'adsorption, de séparation ou de catalyse.
- [0059] La taille homogène des cristaux (distribution monomodale) ainsi que leur faible diamètre moyen, permettent par exemple une bonne coulabilité des cristaux, une maîtrise optimale des propriétés de diffusion dans bon nombre d'applications et favorisent encore davantage la dispersion dans tous types de matrices.
- [0060] Les cristaux de l'invention peuvent également, et avantageusement être agglomérés, selon toutes techniques classiques bien connues de l'homme du métier, et par exemple à l'aide de liant d'agglomération, par exemple de type argile ou alumine. En raison notamment de leur forme, leur homogénéité, et le fait qu'ils soient bien individualisés, les cristaux de l'invention présentent peu de mésoporosité, voire pas de mésoporosité. En outre, lorsque les cristaux de l'invention sont agglomérés et mis en forme, ils conduisent à la formation d'un réseau poreux particulièrement régulier au sein de l'aggloméré.

[0061] Ainsi, les cristaux de l'invention, sous forme de poudre, éventuellement mais de préférence activée, ou bien sous forme d'agglomérés mis en forme, trouvent des applications tout à fait intéressantes comme adsorbants zéolithiques dans de nombreux domaines parmi lesquels on peut citer les domaines du recyclage, de l'emballage (« packaging » en langue anglaise), des batteries électriques, des revêtements (tels que peintures et vernis), du traitement de l'eau, de l'électronique, dans le domaine médical, le domaine alimentaire et dans l'industrie chimique en général, domaines utilisant les propriétés d'adsorption des zéolithes, par exemple adsorption de composés organiques, en particulier de composés organiques volatils, en milieu aqueux et/ou organique, adsorption d'odeurs, séparation de composés chimiques en milieu liquide ou gazeux, ou encore comme support de métaux catalytiques, et autres, pour ne citer que les principaux domaines d'application.

### **Breve description des figures**

[0062] Les Figures 1a, 1b, 1c et 1d représentent des schémas illustrant des exemples de formes de cristaux selon l'invention où les coupes transversales et parallèles à la plus grande dimension sont des « squirele ».

[0063] La [Fig.2] représente un diffractogramme des rayons X des cristaux de silicalite-1 issus de l'Exemple 1.

[0064] La [Fig.3] (décomposée en Figures 3a et 3b) présente des clichés MEB des cristaux de silicalite-1 issus de l'Exemple 1.

[0065] La [Fig.4] représente le diffractogramme des rayons X des cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 issus de l'Exemple 2.

### **Techniques analytiques**

#### **Estimation de la taille des cristaux**

[0066] L'estimation de la taille des cristaux de zéolithe est réalisée par observation au microscope électronique à balayage (MEB). Afin d'estimer la taille des cristaux de zéolithe sur les échantillons, on effectue un ensemble de clichés à un grossissement d'au moins 5000. Le diamètre d'un disque tronqué droit est défini comme le diamètre du cercle circonscrit.

[0067] On mesure ensuite la longueur (ce qui équivaut au diamètre du cercle circonscrit), ainsi que la largeur et l'épaisseur d'au moins 200 cristaux à l'aide d'un logiciel dédié, par exemple le logiciel Smile View de l'éditeur LoGraMi. Le diamètre moyen en nombre est obtenu en calculant la moyenne en nombre des longueurs des cristaux. La précision est de l'ordre de 3%.

#### **Analyse qualitative par diffraction des rayons X**

[0068] La pureté des zéolithes dans les matériaux adsorbants zéolithiques est évaluée par analyse de diffraction aux rayons X, connue de l'homme du métier sous l'acronyme

DRX. Cette identification est réalisée sur un appareil DRX de la marque Bruker.

- [0069] Cette analyse permet d'identifier les différentes zéolithes présentes dans le matériau adsorbant puisque chaque structure de zéolithe possède un diffractogramme unique défini par le positionnement des pics de diffraction et par leurs intensités relatives.
- [0070] Préalablement à la mesure, les matériaux zéolithiques sont broyés puis étalés et lissés sur un porte échantillon par simple compression mécanique.
- [0071] Les conditions d'acquisition du diffractogramme réalisé sur l'appareil D5000 Bruker sont les suivantes :
- [0072] • tube Cu utilisé à 40 kV – 30 mA ;
  - [0073] • taille des fentes (divergentes, de diffusion et d'analyse) = 0,6 mm ;
  - [0074] • filtre : Ni ;
  - [0075] • dispositif d'échantillon tournant : 15 tr.min<sup>-1</sup> ;
  - [0076] • plage de mesure : 3° < 2θ < 50° ;
  - [0077] • pas : 0,02° ;
  - [0078] • temps de comptage par pas : 2 secondes.
- [0079] L'interprétation du diffractogramme obtenu s'effectue avec le logiciel EVA avec identification des zéolithes à l'aide de la base ICDD PDF-2, release 2011.

### **Microcristallinité par volume de Dubinin**

- [0080] Le volume de Dubinin (ou microporeux  $V_{mi}$ ) est déterminé de manière classique et bien connue de l'homme du métier, notamment à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption d'un gaz à sa température de liquéfaction, par exemple azote, argon, oxygène, et autres. De préférence, l'azote est utilisé. Préalablement à cette mesure d'adsorption, les cristaux de zéolithe de l'invention sont dégazés entre 300°C et 450°C pendant une durée allant de 9 heures à 16 heures, sous vide (Pression < 6,7.10<sup>4</sup> Pa). Par exemple, pour une zéolithe de structure MFI tel que la Silicalite-1, la mesure de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K est ensuite effectuée sur un appareil de type ASAP 2020 de Micromeritics, en prenant au moins 35 points de mesure à des pressions relatives de rapport P/P<sub>0</sub> compris entre 0,002 et 1. Le volume microporeux est déterminé selon l'équation de Dubinin et Raduskevitch à partir de l'isotherme obtenu, en appliquant la norme ISO 15901-3: 2007. Le volume microporeux ainsi évalué s'exprime en cm<sup>3</sup> d'adsorbant liquide par gramme d'adsorbant anhydre. L'incertitude de mesure est de ± 0,003 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

### **Exemple 1 (selon l'invention)**

- [0081] La synthèse en batch de la zéolithe Silicalite-1 consiste à introduire dans un réacteur batch une solution d'*ortho*-silicate de tétraéthyle (Sigma-Aldrich, CAS 78-10-4), une solution d'hydroxyde de tétrapropylammonium (Thermo-Fisher, CAS 4499-86-9) et des semences, comme indiqué plus loin. Une solution d'hydroxyde de tétrapropy-

lammonium de composition 0,03 TPAOH (hydroxyde de tétrapropylammonium), 13,22 H<sub>2</sub>O est préparée. Une solution de silicate de composition 1 SiO<sub>2</sub> 7,78 H<sub>2</sub>O est préparée. Les semences sont constituées de cristaux de ZSM-5 (Alfa AESAR, CAS 1318-02-1) à raison de 0,27% en poids par rapport au poids du milieu de synthèse.

[0082] Le milieu de synthèse est préparé en mélangeant dans le réacteur batch la solution d'hydroxyde de tétrapropylammonium, la solution d'orthosilicate de tétraéthyle, puis les semences. Le réacteur est ensuite chauffé à 98°C par une double enveloppe. Le temps de séjour dans le réacteur est de 26 heures.

[0083] À l'issue de cette synthèse, une zéolithe Silicalite-1 pure, c'est-à-dire présentant un diffractogramme strictement caractéristique d'une zéolithe de type MFI, est obtenue (voir diffractogramme des rayons X sur la [Fig.2]), et présente un volume de Dubinin de 0,170 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Les cristaux obtenus sont de taille homogène, bien individualisés (pas de mâcles) et présentent une taille moyenne en nombre (longueur) par observation au microscope électronique à balayage (MEB), voir paragraphe techniques analytiques de 0,5 µm et une morphologie d'ellipse tronquée (voir Figures 3a et 3b) et présentant un rapport moyen épaisseur/longueur des cristaux de 0,3 et un rapport moyen largeur/longueur des cristaux de 0,7. La valeur 2σ est égal à 0,16 µm.

### **Exemple 2 (selon l'invention)**

[0084] La synthèse en batch de la zéolithe Silicalite-1 consiste à introduire dans un réacteur batch une suspension de silice colloïdale (Sigma Aldrich, CAS 7631-86-9), une solution de TPAOH (Thermo-Fisher, CAS 4499-86-9) et des semences qui sont détaillées plus loin. Une solution d'hydroxyde de tétrapropylammonium de composition 0,03 TPAOH 13,22 H<sub>2</sub>O est préparée. Une solution de silicate de composition 1 SiO<sub>2</sub> 7,78 H<sub>2</sub>O est préparée. Les semences sont constituées de cristaux de ZSM-5 (Alfa AESAR, CAS 1318-02-1) à raison de 0,27% en poids par rapport au poids du milieu de synthèse.

[0085] Le milieu de synthèse est préparé en mélangeant dans le réacteur batch la solution d'hydroxyde de tétrapropylammonium, la suspension de silice colloïdale, puis les semences. Le réacteur est ensuite chauffé à 98°C par une double enveloppe. Le temps de séjour dans le réacteur est de 26 heures.

[0086] À l'issue de cette synthèse, une zéolithe de type MFI Silicalite-1 pure, c'est-à-dire présentant un diffractogramme strictement caractéristique d'une zéolithe de type MFI, est obtenue (voir diffractogramme des rayons X, [Fig.4]), et présente un volume de Dubinin de 0,172 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Les cristaux obtenus sont bien individualisés (pas de mâcles) et présentent une taille moyenne en nombre (longueur) de 0,52 µm, une morphologie d'ellipse tronquée. Le rapport moyen épaisseur/longueur des cristaux est de 0,26 et le rapport moyen largeur/longueur des cristaux est de 0,64. La valeur 2σ est égal à 0,18 µm.

**Exemple 3 (comparatif)**

[0087] On reproduit l'exemple 1 du brevet CN112850740. On obtient, comme indiqué dans ce brevet, des cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 ayant une morphologie lamellaire ([Fig.2] du brevet CN112850740), c'est-à-dire des cristaux de morphologie tout à fait différente de celle de la présente invention. Les cristaux de silicalite-1 obtenus présentent des morphologies d'aiguilles de différentes dimensions. Les aiguilles de dimensions très diverses présentent en moyenne environ les grandeurs suivantes 20 nm x 200 nm x 2000 nm et donc une taille moyenne des cristaux (longueur) de 2  $\mu\text{m}$ , de rapport moyen épaisseur/longueur calculé de 0,01 et de rapport moyen largeur/longueur calculé de 0,1. Les cristaux sont de morphologie très différente par rapport à la morphologie des cristaux de la présente invention et présentent une grande hétérogénéité.

## Revendications

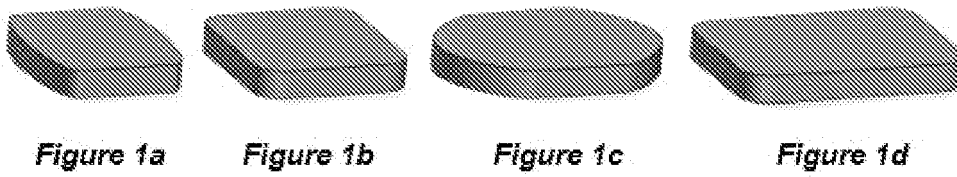
- [Revendication 1] Cristaux de zéolithe de type MFI Silicalite-1 :
- dont le diamètre moyen en nombre, mesuré par microscopie électronique à balayage, est compris entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 7  $\mu\text{m}$ ,
  - dont le rapport largeur/longueur, mesuré par observation au microscope électronique à balayage, est compris entre 0,1 et 1, et le rapport épaisseur/longueur, mesuré par observation au microscope électronique à balayage, est compris entre 0,05 et 0,5, et
  - dont la distribution granulométrique monomodale, déterminée par observation au microscope électronique à balayage, présente une largeur de pic  $2\sigma$  égale ou inférieure à 5.
- [Revendication 2] Cristaux selon la revendication 1 dont le diamètre moyen en nombre, mesuré par microscopie électronique à balayage, est compris 0,2  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$ , mieux encore entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 6,0  $\mu\text{m}$ , avantageusement entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 5,0  $\mu\text{m}$ , et de manière tout particulièrement préférée entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 4,0  $\mu\text{m}$ .
- [Revendication 3] Cristaux selon la revendication 1 ou la revendication 2 dont le rapport largeur/longueur et compris entre 0,15 et 0,90, de préférence encore entre 0,2 et 0,85, mesuré par observation au microscope électronique à balayage.
- [Revendication 4] Cristaux selon l'une quelconque des revendications précédentes dont le rapport épaisseur/longueur est compris entre 0,1 et 0,4, mesuré par observation au microscope électronique à balayage.
- [Revendication 5] Cristaux selon l'une quelconque des revendications précédentes dont la largeur de pic  $2\sigma$  de la distribution granulométrique monomodale du diamètre moyen en nombre est égale ou inférieure à 4, avantageusement égale ou inférieure à 3, mieux encore égale ou inférieure à 2, et de manière tout à fait préférée égale ou inférieure à 1.
- [Revendication 6] Cristaux selon l'une quelconque des revendications précédentes présentant une morphologie tridimensionnelle tout à fait particulière dont la coupe transversale parallèle à la plus grande longueur épouse la forme d'un disque ou d'une ellipse tronqué(e) droit.
- [Revendication 7] Cristaux selon l'une quelconque des revendications précédentes dont chacune des caractéristiques dimensionnelles (longueur, largeur et épaisseur) ne présentent pas de variations supérieures à 15% de préférence supérieures à 10%, par observation au microscope électronique à balayage.

- [Revendication 8] Procédé de synthèse des cristaux définis dans l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins les étapes a) à d) suivantes :
- a) alimentation d'un réacteur batch ou tubulaire avec un milieu de synthèse comprenant une source de silicium, un agent structurant organique et des semences ;
  - b) montée en température du milieu de synthèse jusqu'à une valeur comprise entre 70°C et 170°C ;
  - c) cristallisation à une température au moins égale à la température de l'étape précédente, à une température allant de 70°C à 170°C ;
  - d) récupération des cristaux de zéolithe silicalite-1, tels que définis précédemment.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, dans lequel le milieu de synthèse comprend :
- une source de silicium qui est une solution aqueuse de silicate ou d'*ortho*-silicate de métal alcalin ou alcalino-terreux, ou de la silice colloïdale,
  - un agent structurant organique qui est une solution aqueuse de bromure de tétrapropylammonium, d'hydroxyde de tétrapropylammonium, d'hydroxyde de tetrabutylammonium, en particulier d'hydroxyde de tétrapropylammonium ou d'hydroxyde de tetrabutylammonium, et
  - des semences.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 8 ou la revendication 9, dans lequel le milieu de synthèse comprend en outre une source de sodium.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel le pourcentage en poids des semences par rapport au poids total du milieu de synthèse est compris entre 0,1% et 20%, de préférence entre 0,1% et 10%, de préférence encore entre 0,1% et 5%.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel le ratio molaire  $R/SiO_2$  est compris entre 0 et 0,5, de préférence entre 0 et 0,3, de manière préférée entre 0 et 0,2, bornes exclues, où R représente l'agent structurant organique.
- [Revendication 13] Utilisation des cristaux définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, sous forme de poudre, éventuellement mais de préférence activée, ou bien sous forme d'agglomérés mis en forme, comme adsorbants zéolithiques dans les domaines du recyclage, du packaging, des batteries électriques, des revêtements (tels que peintures et vernis), du traitement

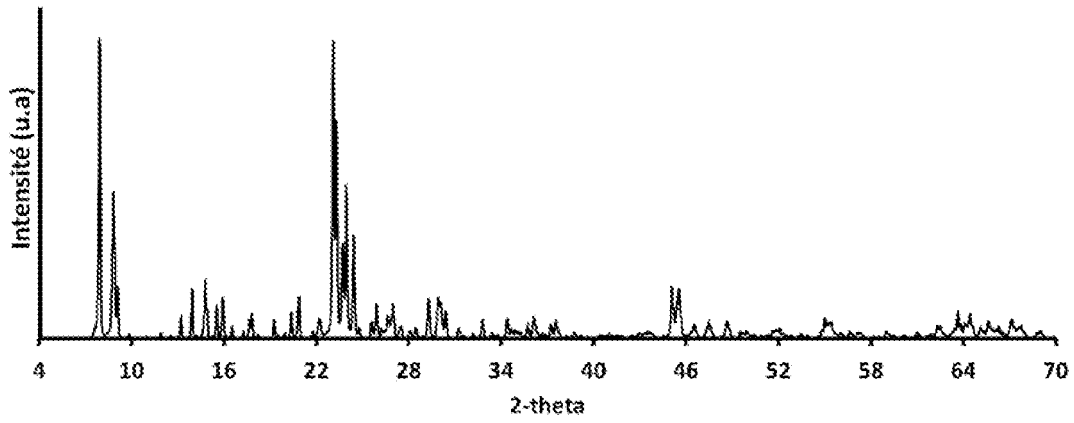
de l'eau, de l'électronique, dans le domaine médical, le domaine alimentaire et dans l'industrie chimique en général.

[Revendication 14] Utilisation selon la revendication 13, pour l'adsorption de composés organiques, l'adsorption de composés organiques volatils, en milieu aqueux et/ou organique, adsorption d'odeurs, séparation de composés chimiques en milieu liquide ou gazeux ou comme support de métaux catalytiques.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

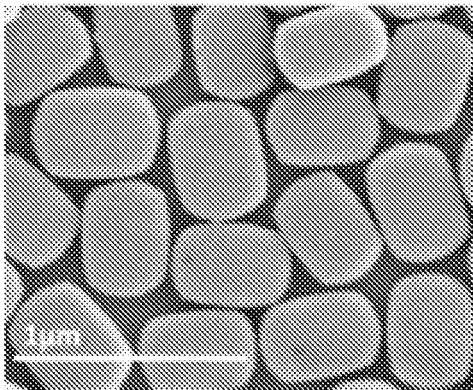


Figure 3a

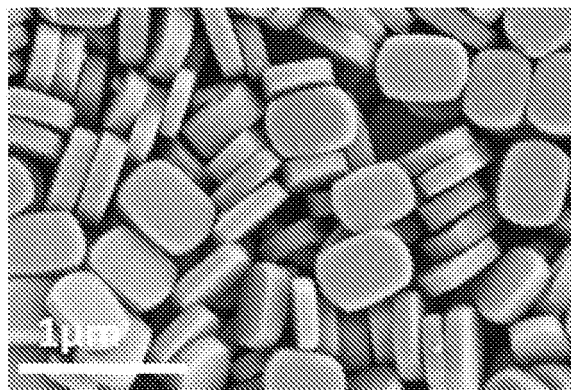
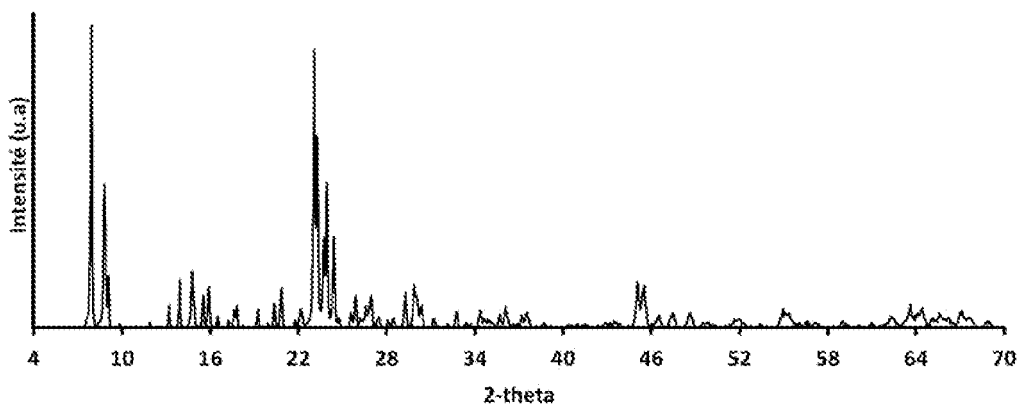


Figure 3b

[Fig. 4]





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 915609**  
**FR 2300783**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p><b>POL VAN DER A J H P ET AL:</b> "PARAMETERS AFFECTING THE SYNTHESIS OF TITANIUM SILICALITE 1",  <b>APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,</b>                      vol. 92, no. 2,                      16 décembre 1992 (1992-12-16), pages 93-111, XP001247236,                      ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/0926-860X(92)80309-Z                      * page 95 - page 98; tableau 2 *                      * page 93 *                      * le document en entier *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14	<p>B01J 20/18                      B01J 29/40                      B01J 35/10                      B01J 37/08</p>
X	<p><b>LI Q ET AL:</b> "Synthesis and characterization of colloidal zoned MFI crystals",  <b>MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM ,NL,</b>                      vol. 78, no. 1,                      4 février 2005 (2005-02-04), pages 1-10, XP027704789,                      ISSN: 1387-1811                      [extrait le 2005-02-04]                      * page 1 *                      * pointe 2.2;                      page 2, colonne droit; figures 2-3 *                      * le document en entier *</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: right;">-/--</p>	1-14	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>C01B                      G01N                      B01J</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>24 juillet 2023</b>		<b>Follens, Lana</b>	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 915609**  
**FR 2300783**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
<b>X</b>	<b>CHEN DONGHANG ET AL: "Comparative studies on the toluene sorption performance over silicalite-1 zeolites with different morphologies", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 346, 14 octobre 2022 (2022-10-14), page 112275, XP093066734, Amsterdam ,NL ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.112275 Extrait de l'Internet: URL:https://pdf.sciencedirectassets.com/271888/1-s2.0-S1387181122X00164/1-s2.0-S1387181122005935/main.pdf?X-Amz-Security-Token=IQoJb3JpZ2luX2VjEHwaCXVzLWVhc3QtMSJGMEQCIHwU6NS/B1ReoVx25MayvvaR7HekK8PVYGYNEwk1JYHVAiAgUBF2mhzKb1ydId+T9QaPlKlyIPqBNmXfcxFI5zdaqSqzBQgVEAUaDDA1OTAwMzU0Njg2NSIM1GzsWNxKA6wiHvvcK&gt;</b>	<b>1-7,13, 14</b>	
<b>A</b>	<b>* page 6, colonne de droite, dernier alinéa - page 7, colonne de droite, dernier alinéa; figures 3-5,6, 9; tableau 1 * * le document en entier *</b> -----	<b>8-12</b>	<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>24 juillet 2023</b>		<b>Follens, Lana</b>	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			