

WO 2010/076399 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



(43) Date de la publication internationale
8 juillet 2010 (08.07.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2010/076399 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 39/46 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01) B01J 20/18 (2006.01)

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP, 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/001347

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
26 novembre 2009 (26.11.2009)

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

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

(25) Langue de dépôt : français
(26) Langue de publication : français
(30) Données relatives à la priorité :
08/07.271 18 décembre 2008 (18.12.2008) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DODIN, Mathias** [FR/FR]; 5 rue du Bourg, F-68100 Mulhouse (FR). **LORGUILLIOUX, Yannick** [FR/FR]; 14 Rue Lesage, F-87100 Limoges (FR). **PAILLAUD, Jean-Louis** [FR/FR]; 58 Rue du Docteur Mangeney, F-68100 Mulhouse (FR). **CAULLET, Philippe** [FR/FR]; 4, Rue Kellermann, F-68110 Illzach (FR). **PATARIN, Joël** [FR/FR]; 10 Rue des Merles, F-68720 Flaxlanden (FR). **BATS, Nicolas** [FR/FR]; 6 IMP Giuseppe Verdi, F-69320 Feyzin (FR).

(54) Title : IM-20 CRYSTALLISED SOLID AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : SOLIDE CRISTALLISE IM-20 ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

(57) Abstract : The invention relates to a crystallised solid denoted by EV1-20, which has an X-ray diffraction pattern as given below. Said solid has a chemical composition expressed by the empirical formula $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O$, where R is one or more organic species, X is one or more tetravalent element(s) different from germanium, Z is at least one trivalent element and F is fluorine.

(57) Abrégé : L'invention concerne un solide cristallisé, désigné sous l'appellation EV1-20, lequel présente un diagramme de diffraction de rayons X tel que donné ci-dessous. Ledit solide présente une composition chimique exprimée selon la formule empirique $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O$, où R représente une ou plusieurs espèce(s) organique(s), X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, Z représente au moins un élément trivalent et F est le fluor.

SOLIDE CRISTALLISE IM-20 ET SON PROCEDE DE PREPARATION

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un nouveau solide cristallisé appelé ci-après IM-20 présentant une nouvelle structure cristalline ainsi qu'au procédé de préparation dudit solide.

Art antérieur

La recherche de nouveaux tamis moléculaires microporeux a conduit au cours des dernières années à la synthèse d'une grande variété de cette classe de produits. Une grande variété d'aluminosilicates à structure zéolithique caractérisés notamment par leur composition chimique, le diamètre des pores qu'ils contiennent, la forme et la géométrie de leur système microporeux a ainsi été développée.

Parmi les zéolithes synthétisées depuis une quarantaine d'années, un certain nombre de solides ont permis de réaliser des progrès significatifs dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse. Parmi celles-ci, on peut citer la zéolithe Y (US 3,130,007) et la zéolithe ZSM-5 (US 3,702,886). Le nombre de nouveaux tamis moléculaires, recouvrant les zéolithes, synthétisés chaque année est en progression constante. Pour avoir une description plus complète des différents tamis moléculaires découverts, on peut utilement se référer à l'ouvrage suivant : "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, Fifth Revised Edition, 2001, Elsevier. On peut citer la zéolithe NU-87 (US-5,178,748), la zéolithe MCM-22 (US-4,954,325) ou bien encore le gallophosphate (clovérite) de type structural CLO (US-5,420,279), ou encore les zéolithes ITQ-12 (US-6,471,939), ITQ-13 (US-6,471,941), CIT-5 (US-6,043,179), ITQ-21 (WO-02/092511), ITQ-22 (Corma, A. et al, *Nature Materials* 2003, 2, 493), SSZ-53 (Burton, A., et al, *Chemistry : a Eur. Journal*, 2003, 9, 5737), SSZ-59 (Burton, A., et al, *Chemistry : a Eur. Journal*, 2003, 9, 5737), SSZ-58 (Burton, A., et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 1633) et UZM-5 (Blackwell, C.S. et al, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 1737).

Plusieurs des zéolithes précédemment citées ont été synthétisées en milieu fluorure dans lequel l'agent mobilisateur n'est pas l'ion hydroxyde habituel mais l'ion fluorure selon un procédé initialement décrit par Flanigen et al (US-4,073,865), puis développé par J.-L. Guth et al. (Proc. Int. Zeol. Conf., Tokyo, 1986, p. 121). Les pH des milieux de synthèses sont typiquement proches de la neutralité. Un des avantages de ces systèmes réactionnels fluorés est

de permettre l'obtention de zéolithes purement siliciques contenant moins de défauts que les zéolithes obtenues en milieu OH⁻ traditionnel (J.M. Chézeau et al., *Zeolites*, 1991, 11, 598). Un autre avantage décisif lié à l'utilisation de milieux réactionnels fluorés est de permettre l'obtention de nouvelles topologies de charpente silicique contenant des doubles cycles à quatre tétraèdres (D4R), comme dans le cas des zéolithes ITQ-7, ITQ-12 et ITQ-13. Par ailleurs, l'utilisation conjointe de sources de germanium et de silicium dans les milieux de synthèse peut aussi permettre l'obtention de nouvelles charpentes de ce type, c'est-à-dire contenant des unités D4R, aussi bien en milieu basique classique non fluoré qu'en milieu fluoré, comme dans le cas des zéolithes ITQ-17 et ITQ-21 (A. Corma et al, *Chem. Commun.*, 10 2001, 16, 1486, *Chem. Commun.*, 2003, 9, 1050), ou IM-12 (JL.Paillaud et al, *Science*, 2004, 304, 990).

Description de l'invention

La présente invention a pour objet un nouveau solide cristallisé, appelé solide cristallisé IM-20, présentant une nouvelle structure cristalline. Ledit solide présente une composition chimique exprimée par la formule générale suivante : mXO₂ : nGeO₂ : pZ₂O₃ : qR : sF : wH₂O dans laquelle R représente une ou plusieurs espèce(s) organique(s), X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, Z représente au moins un élément trivalent et F est le fluor, m, n, p, q, s et w représentant respectivement le nombre de moles de XO₂, GeO₂, Z₂O₃, R, F et H₂O et m est compris entre 0,3 et 0,8, n est compris entre 0,2 et 0,7, p est compris entre 0 et 0,1, q est compris entre 0 et 0,2, s est compris entre 0 et 0,2 et w est compris entre 0 et 1.

Le solide cristallisé IM-20 selon l'invention présente, sous sa forme brute de synthèse, un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1. Le solide cristallisé IM-20 selon l'invention présente, sous sa forme calcinée, un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 2. Ce nouveau solide cristallisé IM-20 présente une nouvelle structure cristalline.

Ces diagrammes de diffraction sont obtenus par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement Kα₁ du cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ,

on calcule, par la relation de Bragg, les équidistances réticulaires d_{hkl} caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ . Une erreur absolue $\Delta(2\theta)$ égale à $\pm 0,02^\circ$ est communément admise. L'intensité relative I/I_0 affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé IM-20 selon l'invention, sous sa forme brute de synthèse, comporte au moins les raies aux valeurs de d_{hkl} données dans le tableau 1. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé IM-20 selon l'invention, sous sa forme calcinée, comporte au moins les raies aux valeurs de d_{hkl} données dans le tableau 2.

5 Dans la colonne des d_{hkl} , on a indiqué les valeurs moyennes des distances inter-réticulaires en Angströms (\AA). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ comprise entre $\pm 0,2\text{\AA}$ et $\pm 0,003\text{\AA}$.

10

15 Tableau 1 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de

diffraction de rayons X du solide cristallisé IM-20 brut de synthèse

2 thêta (°)	d_{hkl} (\AA)	I/I_0	2 thêta (°)	d_{hkl} (\AA)	I/I_0
3,49	25,32	ff	22,27	3,99	mf
6,93	12,75	FF	22,52	3,94	f
6,99	12,64	FF	22,99	3,87	m
7,61	11,61	mf	23,36	3,80	mf
7,76	11,39	f	23,54	3,78	ff
9,85	8,97	mf	24,06	3,70	mf
10,30	8,59	m	24,29	3,66	ff
10,87	8,13	mf	24,70	3,60	m
12,46	7,10	f	25,08	3,55	ff
12,98	6,81	ff	25,33	3,51	ff
17,57	5,04	ff	25,87	3,44	ff
19,79	4,48	ff	26,95	3,31	ff
20,69	4,29	f	27,98	3,19	ff
20,79	4,27	f	28,45	3,13	ff
21,13	4,20	ff	32,43	2,76	ff
22,06	4,03	f	33,97	2,64	ff

Tableau 2 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide cristallisé IM-20 calciné

2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 theta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
3,49	25,27	ff	18,21	4,87	ff
6,95	12,72	FF	19,82	4,48	ff
7,02	12,59	F	20,70	4,29	ff
7,63	11,58	f	21,15	4,20	ff
7,79	11,34	ff	22,10	4,02	ff
8,38	10,54	ff	22,32	3,98	f
9,87	8,95	ff	22,57	3,94	ff
10,32	8,56	f	22,99	3,86	ff
10,90	8,11	f	23,39	3,80	ff
12,47	7,09	ff	24,05	3,70	ff
12,98	6,81	ff	24,30	3,66	ff
13,91	6,36	ff	24,70	3,60	ff
14,05	6,30	ff	25,10	3,54	ff
15,27	5,80	ff	25,30	3,52	ff
15,89	5,57	ff	28,05	3,18	ff
17,59	5,04	ff	28,67	3,11	ff

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

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

Le solide cristallisé IM-20 selon l'invention présente une nouvelle structure cristalline de base ou topologie qui est caractérisée par ses diagrammes de diffraction X sous les formes brute de synthèse et calcinée donnés par la figure 1 et la figure 2 respectivement.

Ledit solide IM-20 présente une composition chimique définie par la formule générale suivante : $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O$ (I), où R représente une ou plusieurs espèce(s) organique(s), X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, Z représente au moins un élément trivalent et F est le fluor. Dans la formule (I), m, n, p, q, s et w représentent respectivement le nombre de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R, F et

H_2O et m est compris entre 0,3 et 0,8, n est compris entre 0,2 et 0,7, p est compris entre 0 et 0,1, q est compris entre 0 et 0,2, s est compris entre 0 et 0,2 et w est compris entre 0 et 1.

Avantageusement, le rapport molaire m/n de la charpente du solide cristallisé IM-20 selon l'invention est compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5 et de manière très préférée entre 1,5 et 2. Le rapport molaire $\{(n+m)/p\}$ est supérieur ou égal à 10 et est de manière préférée supérieur ou égal à 20. La valeur de p est comprise entre 0 et 0,1, très préférentiellement comprise entre 0 et 0,05 et de manière encore plus préférée comprise entre 0,005 et 0,02. La valeur de q est comprise entre 0 et 0,2, avantageusement entre 0,02 et 0,2 et très avantageusement entre 0,05 et 0,15. Selon l'invention, s est compris entre 0 et 0,2, de manière préférée, s est compris entre 0,01 et 0,2 et de manière très préférée s est compris entre 0,02 et 0,1. La valeur prise par w est, selon l'invention, comprise entre 0 et 1, de préférence comprise entre 0,3 et 0,5. Sous la forme sèche et calcinée du solide cristallisé IM-20 selon l'invention, les valeurs de q, s et w sont nulles.

Conformément à l'invention, X est préférentiellement choisi parmi le silicium, l'étain et le titane, très préférentiellement X est le silicium, et Z est préférentiellement choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium et le gallium et très préférentiellement Z est l'aluminium. De manière préférée, X est le silicium : le solide cristallisé IM-20 selon l'invention est alors, lorsque l'élément Z est présent, un métallogermanosilicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le tableau 1 lorsqu'il se trouve sous sa forme brute de synthèse et identique à celui décrit dans le tableau 2 lorsqu'il se trouve sous sa forme calcinée. De manière encore plus préférée, X est le silicium et Z est l'aluminium : le solide cristallisé IM-20 selon l'invention est alors un aluminogermanosilicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le tableau 1 lorsqu'il se trouve sous sa forme brute de synthèse et identique à celui décrit dans le tableau 2 lorsqu'il se trouve sous sa forme calcinée.

Dans le cas où le solide cristallisé IM-20 selon l'invention se présente sous sa forme brute de synthèse, c'est-à-dire directement issu de la synthèse et préalablement à toute étape de calcination(s) et/ou d'échange(s) d'ions bien connue de l'Homme du métier, ledit solide IM-20 comporte au moins une espèce organique telle que celle décrite ci-après ou ses produits de décomposition, ou encore ses précurseurs. Sous forme brute de synthèse, la (ou les) espèce(s) organique(s) R présente(s) dans la formule générale définissant le solide IM-20 est (sont) au

moins en partie, et de préférence entièrement, la(les)dite(s) espèce(s) organique(s). Selon un mode préféré de l'invention, R est le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium. Ladite espèce organique R, qui joue le rôle de structurant, peut être éliminée par les voies classiques de l'état de la technique comme des traitements thermiques et/ou chimiques.

5 Le solide cristallisé IM-20 selon l'invention est de préférence un solide zéolithique.

L'invention concerne également un procédé de préparation du solide cristallisé IM-20 dans lequel on fait réagir un mélange aqueux comportant au moins une source d'au moins un oxyde de germanium, au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , éventuellement au moins une source d'au moins un oxyde Z_2O_3 , au moins une espèce organique R et au moins une source d'ions fluorures, le mélange présentant préférentiellement la composition molaire suivante :

10 $(XO_2+GeO_2)/Z_2O_3$: au moins 5, de préférence au moins 10,
 $H_2O/(XO_2+GeO_2)$: 1 à 50, de préférence 5 à 20,
 $R/(XO_2+GeO_2)$: 0,3 à 3, de préférence 0,4 à 1,5,
 XO_2/GeO_2 : 0,5 à 10, de préférence 1 à 10, et de manière très préférée de 1 à 5,
15 $F/(XO_2+ GeO_2)$: 0,1 à 2, de préférence 0,2 à 1,

où X est un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, de préférence choisi(s) parmi le silicium, l'étain et le titane et très préférentiellement X est le silicium, Z est un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : aluminium, fer, bore, indium et gallium, de préférence l'aluminium.

20 Conformément au procédé selon l'invention, R est une espèce organique jouant le rôle de structurant organique. Préférentiellement, R est le composé 1-butyl-3-méthylimidazolium.

La source de l'élément X peut être tout composé comprenant l'élément X et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Avantageusement, lorsque l'élément X est le silicium, la source de silice peut être l'une quelconque de celles couramment utilisées dans la synthèse des zéolithes, par exemple de la silice solide en poudre, de l'acide silicique, de la silice colloïdale ou de la silice dissoute ou du tétraéthoxysilane (TEOS). Parmi les silices en poudre, on peut utiliser les silices précipitées, notamment celles obtenues par précipitation à partir d'une solution de silicate de métal alcalin, telles que des silices aérosiles, des silices pyrogénées, par exemple du "CAB-O-SIL" et des gels de silice. On peut utiliser des silices colloïdales présentant différentes tailles de particules, par exemple de diamètre équivalent

moyen compris entre 10 et 15 nm ou entre 40 et 50 nm, telles que celles commercialisées sous la marque déposée "LUDOX".

La source de germanium peut être tout composé comprenant l'élément germanium et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. La source de germanium peut être un oxyde de germanium cristallisé sous les formes dites quartz ou rutile. On peut aussi utiliser des sources de germanium telles que le tétraéthoxygermanium ou le téraisopropoxygermanium. La source de germanium peut être de préférence un oxyde de germanium amorphe GeO_2 .

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

Le fluor peut être introduit sous forme de sels de métaux alcalins ou d'ammonium comme par exemple NaF , NH_4F , NH_4HF_2 ou sous forme d'acide fluorhydrique ou encore sous forme de composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau comme le fluorure de silicium SiF_4 ou les fluorosilicates d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ou de sodium Na_2SiF_6 .

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on fait réagir un mélange aqueux comportant de la silice, éventuellement de l'alumine, un oxyde de germanium, du 1-butyl-3-méthylimidazolium et une source d'ions fluorures.

Le procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange réactionnel aqueux appelé gel et renfermant au moins une source d'au moins un oxyde de germanium, au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , éventuellement au moins une source d'au moins un oxyde Z_2O_3 , au moins une source d'ions fluorures, et au moins une espèce organique R. Les quantités desdits réactifs sont ajustées de manière à conférer à ce gel une composition permettant sa cristallisation en solide cristallisé IM-20 de formule générale $\text{mXO}_2 : \text{nGeO}_2 : \text{pZ}_2\text{O}_3 : \text{qR} : \text{sF} : \text{wH}_2\text{O}$, où m, n, p, q, s et w répondent aux critères définis plus haut. Puis le gel est soumis à un traitement hydrothermal jusqu'à ce que le solide cristallisé IM-20 se forme. Le gel est avantageusement mis sous conditions hydrothermales sous une pression de réaction autogène,

éventuellement en ajoutant du gaz, par exemple de l'azote, à une température comprise entre 120°C et 200°C, de préférence entre 140°C et 180°C, et de manière encore plus préférentielle à une température comprise entre 150°C et 175°C jusqu'à la formation des cristaux de solide IM-20 selon l'invention. La durée nécessaire pour obtenir la cristallisation varie généralement entre 1 heure et plusieurs mois, de préférence entre 10 heures et 20 jours, en fonction de la composition des réactifs dans le gel, de l'agitation et de la température de réaction. La mise en réaction s'effectue sous agitation ou en absence d'agitation.

Il peut être avantageux d'additionner des germes au mélange réactionnel afin de réduire le temps nécessaire à la formation des cristaux et/ou la durée totale de cristallisation. Il peut également être avantageux d'utiliser des germes afin de favoriser la formation du solide cristallisé IM-20 au détriment d'impuretés. De tels germes comprennent des solides cristallisés, notamment des cristaux de solide IM-20. Les germes cristallins sont généralement ajoutés dans une proportion comprise entre 0,01 et 10 % de la masse des oxydes (XO_2+GeO_2), XO_2 étant de préférence de la silice, utilisée dans le mélange réactionnel.

A la fin de la réaction, la phase solide est filtrée et lavée ; elle est ensuite prête pour des étapes ultérieures telles que le séchage, la déshydratation et la calcination et/ou l'échange d'ions. Pour ces étapes, toutes les méthodes conventionnelles connues de l'Homme du métier peuvent être employées.

L'étape de calcination s'effectue avantageusement par une ou plusieurs étapes de chauffage à des températures allant de 100 à 1000°C pour des durées allant de quelques heures à plusieurs jours. De manière préférée, pour obtenir la forme calcinée du solide cristallisé IM-20 selon l'invention, le solide cristallisé sous sa forme brute de synthèse subit tout d'abord un chauffage sous balayage d'un gaz neutre, par exemple sous balayage d'azote, à une température préférentiellement comprise entre 100 et 250°C pendant une durée avantageusement comprise entre 2 et 8 heures puis une calcination sous atmosphère d'un gaz neutre, par exemple sous atmosphère d'azote, à une température préférentiellement comprise entre 400 et 700°C pendant une durée avantageusement comprise entre 6 et 10 heures. A la suite de ces premiers traitements, le solide cristallisé IM-20 obtenu est calciné à une température comprise entre 400 et 700°C pendant une durée comprise entre 6 et 10 heures sous flux d'air puis encore pendant une durée préférentiellement comprise entre 6 et 10 heures sous flux d'oxygène.

La présente invention concerne également l'utilisation dudit solide IM-20 en tant qu'adsorbant. De préférence, ledit solide IM-20 est débarrassé de l'espèce organique, de préférence du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium, lorsqu'il est utilisé comme adsorbant. Lorsqu'il est utilisé comme adsorbant, le solide cristallisé IM-20 selon l'invention est généralement dispersé dans une phase matricielle inorganique qui contient des canaux et des cavités qui permettent l'accès du fluide à séparer au solide cristallisé. Ces matrices sont préférentiellement des oxydes minéraux, par exemple des silices, des alumines, des silices-alumines ou des argiles. La matrice représente de manière générale entre 2 et 25% en masse de l'adsorbant ainsi formé.

10 L'invention est illustrée au moyen des exemples suivants.

Exemple 1 : préparation d'un solide cristallisé IM-20 selon l'invention.

4,335 g d'hydroxyde de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Solvionic) sont ajoutés à 9,17 mL d'eau distillée dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur. 2,330 g d'oxyde de germanium (Aldrich) sont ensuite ajoutés à cette solution. Le mélange est agité pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. 2,002 g d'Aerosil 200 (silice précipitée, Degussa) sont alors introduits. Le mélange est ensuite agité pendant 2 heures à température ambiante. 1,218 ml (1,389 g) de solution aqueuse de HF (acide fluorhydrique 40 % massique, Riedel de Haën) sont ensuite ajoutés. Le mélange est alors agité pendant 15 minutes. Après pesée et ajustement de la teneur en eau requise, la composition molaire du mélange obtenu est : 0,6 SiO₂ : 0,4 GeO₂ : 0,5 1-butyl-3-méthylimidazolium : 0,5 HF : 10 H₂O.

La chemise en Téflon contenant le mélange de synthèse (pH ~ 9) est alors introduite dans un autoclave, qui est placé dans une étuve à 170 °C pour une durée de 14 jours en absence d'agitation.

25 Après filtration, le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Il est ensuite séché à 70 °C pendant 24 heures. La masse de produit sec obtenue est d'environ 4,23 g.

Le produit solide séché subit tout d'abord un chauffage sous balayage d'azote à la tempéraure de 200°C pendant 4 heures puis une calcination toujours sous atmosphère d'azote à 550°C pendant 8 heures. A la suite de ces premiers traitements, la solide obtenu est calciné à 550°C pendant 8 heures sous flux d'air puis encore 8 heures sous flux d'oxygène.

Le solide obtenu a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide cristallisé IM-20 : le diffractogramme effectué sur le solide IM-20 est donné sur la figure 2.

5 **Exemple 2 : préparation d'un solide cristallisé IM-20 selon l'invention**

3,476 g d'hydroxyde de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Solvionic) sont ajoutés à 8,30 mL d'eau distillée dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur. 1,862 g d'oxyde de germanium (Aldrich) sont ensuite ajoutés à cette solution. Le mélange est agité pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. 5,945 ml (5,553 g) de TEOS (tétraéthoxysilane, Aldrich) sont alors introduits. Le mélange est ensuite agité pendant 48 heures à température ambiante, afin d'évaporer l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS. 0,975 ml (1,113 g) de solution aqueuse de HF (acide fluorhydrique 40 % massique, Riedel de Haën) sont ensuite ajoutés. Le mélange est alors agité pendant 15 minutes. Après pesée et ajustement de la teneur en eau requise, la composition molaire du mélange obtenu est : 0,6 SiO₂ : 0,4 GeO₂ : 0,5 15 1-butyl-3-méthylimidazolium : 0,5 HF : 10 H₂O.

La chemise en Téflon contenant le mélange de synthèse (pH ~ 9) est alors introduite dans un autoclave, qui est placé dans une étuve à 170 °C pour une durée de 14 jours en absence d'agitation.

Après filtration, le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Il est ensuite 20 séché à 70 °C pendant 24 heures. La masse de produit sec obtenue est d'environ 2,45 g.

Le produit solide séché subit tout d'abord un chauffage sous balayage d'azote à la température de 200°C pendant 4 heures puis une calcination toujours sous atmosphère d'azote à 550°C pendant 8 heures. A la suite de ces premiers traitements, le solide obtenu est calciné à 550°C pendant 8 heures sous flux d'air puis encore 8 heures sous flux d'oxygène.

25 Le solide obtenu a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide cristallisé IM-20 : le diffractogramme effectué sur le solide IM-20 est donné sur la figure 2.

Exemple 3 : préparation d'un solide cristallisé IM-20 selon l'invention

30 6,952 g d'hydroxyde de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Solvionic) sont ajoutés à 7,64 mL d'eau distillée dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur. 0,349 g d'hydroxyde d'aluminium (63 à 67% en masse d'Al₂O₃, Fluka) et 1,862 g d'oxyde de germanium (Aldrich)

sont ensuite ajoutés à cette solution. Le mélange est agité pendant 1 heure à l'aide d'un agitateur magnétique. Environ 0,070 g du produit de la synthèse décrite dans l'exemple 1 préalablement broyé (soit 2% en masse par rapport aux oxydes SiO₂ et GeO₂) sont alors introduits en tant que germes, puis le mélange est agité pendant 15 minutes. 5,945 ml (5,553 g) de TEOS (tétraéthoxysilane, Aldrich) sont alors introduits. Le mélange est ensuite agité pendant 48 heures à température ambiante, afin d'évaporer l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS. 1,952 ml (2,225 g) de solution aqueuse de HF (acide fluorhydrique 40% massique, Riedel de Haën) sont alors ajoutés puis le mélange est agité pendant 15 minutes. Après pesée et ajustement de la teneur en eau requise, la composition molaire du mélange obtenu est : 0,6 SiO₂ : 0,4 GeO₂ : 0,05 Al₂O₃ : 1 1-butyl-3-méthylimidazolium : 1 HF : 10 H₂O (+ 2% en masse de germes par rapport aux oxydes SiO₂ et GeO₂).

La chemise en Téflon contenant le mélange de synthèse (pH ~ 9) est alors introduite dans un autoclave, qui est placé dans une étuve à 170 °C pour une durée de 14 jours en absence d'agitation.

Après filtration, le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Il est ensuite séché à 70 °C pendant 24 heures. La masse de produit sec obtenue est d'environ 2,27 g.

Le produit solide séché subit tout d'abord un chauffage sous balayage d'azote à la température de 200°C pendant 4 heures puis une calcination toujours sous atmosphère d'azote à 550°C pendant 8 heures. A la suite de ces premiers traitements, le solide obtenu est calciné à 550°C pendant 8 heures sous flux d'air puis encore 8 heures sous flux d'oxygène.

Le solide obtenu a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide cristallisé IM-20 : le diffractogramme effectué sur le solide IM-20 est donné sur la figure 2.

Exemple 4 : préparation d'un adsorbant contenant le solide cristallisé IM-20.

Le solide utilisé est le solide calciné de l'exemple 1. Il est mis sous forme d'extrudés par malaxage avec de la boehmite (Pural SB3, Sasol) dans un malaxeur à bras en Z et extrusion de la pâte obtenue avec une extrudeuse piston. Les extrudés sont alors séchés à 120°C pendant 12 h sous air et calcinés à 550°C pendant 2 heures sous flux d'air dans un four à moufle.

L'adsorbant ainsi préparé est composé de 80% poids du solide zéolithique IM-20 et de 20% poids d'alumine.

REVENDICATIONS

1. Solide cristallisé IM-20 présentant sous sa forme calcinée un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

2 thêta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀	2 thêta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀
3,49	25,27	ff	18,21	4,87	ff
6,95	12,72	FF	19,82	4,48	ff
7,02	12,59	F	20,70	4,29	ff
7,63	11,58	f	21,15	4,20	ff
7,79	11,34	ff	22,10	4,02	ff
8,38	10,54	ff	22,32	3,98	f
9,87	8,95	ff	22,57	3,94	ff
10,32	8,56	f	22,99	3,86	ff
10,90	8,11	f	23,39	3,80	ff
12,47	7,09	ff	24,05	3,70	ff
12,98	6,81	ff	24,30	3,66	ff
13,91	6,36	ff	24,70	3,60	ff
14,05	6,30	ff	25,10	3,54	ff
15,27	5,80	ff	25,30	3,52	ff
15,89	5,57	ff	28,05	3,18	ff
17,59	5,04	ff	28,67	3,11	ff

5

où FF = très fort ; m = moyen ; f = faible ; F = fort ; mf = moyen faible ; ff = très faible et présentant une composition chimique exprimée par la formule générale suivante : mXO₂ : nGeO₂ : pZ₂O₃ : qR : sF : wH₂O dans laquelle R représente une ou plusieurs espèce(s) organique(s), X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, Z représente au moins un élément trivalent et F est le fluor, m, n, p, q, s et w représentant respectivement le nombre de moles de XO₂, GeO₂, Z₂O₃, R, F et H₂O et m est compris entre 0,3 et 0,8, n est compris entre 0,2 et 0,7, p est compris entre 0 et 0,1, q est compris entre 0 et 0,2, s est compris entre 0 et 0,2 et w est compris entre 0 et 1.

10 2. Solide cristallisé IM-20 selon la revendication 1 dans lequel X est le silicium.

15 3. Solide cristallisé IM-20 selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel Z est l'aluminium.

4. Solide cristallisé IM-20 selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le rapport molaire {(n+m)/p} est supérieur ou égal à 10, p est compris entre 0,005 et 0,02, q est compris entre 0 et 0,2, s est compris entre 0 et 0,2 et w est compris entre 0 et 1.

5. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-20 selon l'une des revendications 1 à 4 consistant à procéder au mélange, en milieu aqueux, d'au moins une source d'au moins un oxyde de germanium, d'au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , éventuellement d'au moins une source d'au moins un oxyde Z_2O_3 , d'au moins une source d'ions fluorures, et d'au moins une espèce organique R puis à procéder au traitement hydrothermal dudit mélange jusqu'à ce que ledit solide cristallisé IM-20 se forme.

6. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-20 selon la revendication 5 tel que la composition molaire du mélange réactionnel est telle que :

$(XO_2+GeO_2)/Z_2O_3$: au moins 5,

10 $H_2O/(XO_2+GeO_2)$: 1 à 50,

$R/(XO_2+GeO_2)$: 0,3 à 3,

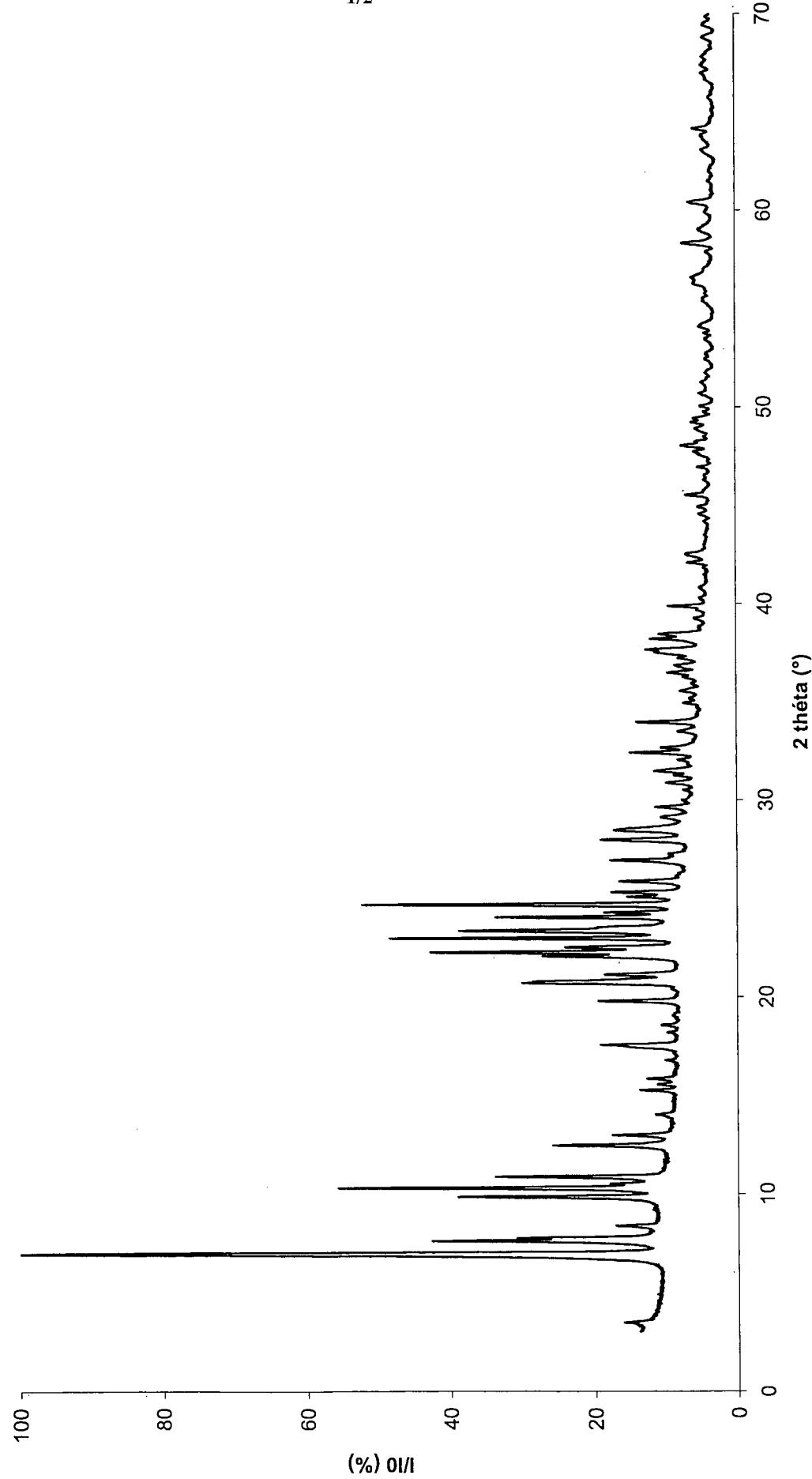
XO_2/GeO_2 : 0,5 à 10,

$F/(XO_2+ GeO_2)$: 0,1 à 2.

7. Procédé de préparation selon la revendication 5 ou la revendication 6 tel que ladite espèce organique R est le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium.

8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 5 à 7 tel que des germes sont additionnés au mélange réactionnel.

9. Utilisation du solide cristallisé IM-20 selon l'une des revendications 1 à 4 ou préparé selon l'une des revendications 5 à 8 comme adsorbant.

Fig. 1

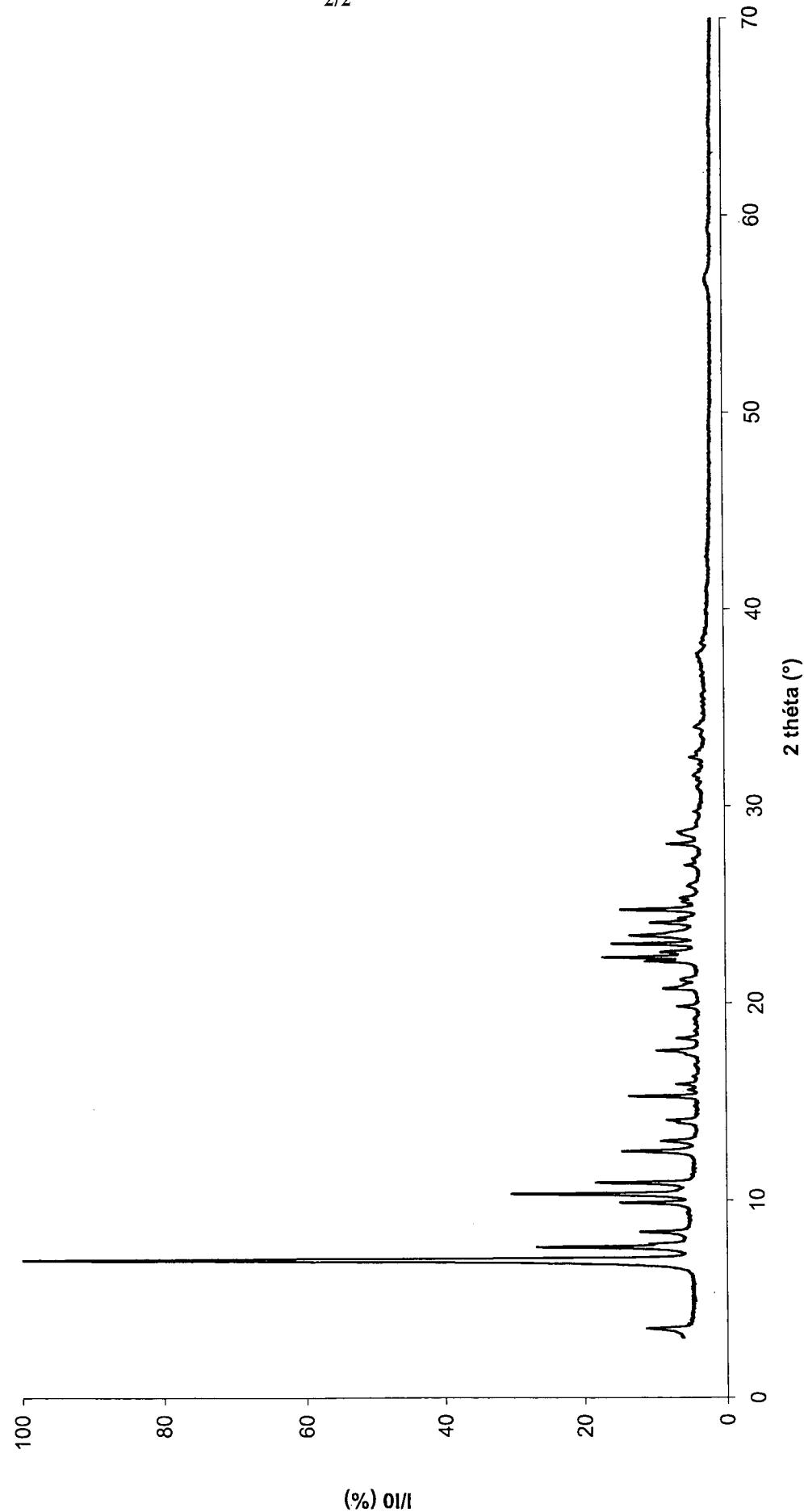


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/001347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B39/46 C01B39/48 B01J29/70 B01J20/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>C. J. ADAMS, A. E. BRADLEY AND K. R. SEDDON: "Rapid Communication: The Synthesis of Mesoporous Materials Using Novel Ionic Liquid Templates in Water" AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, [Online] 2001, XP002545181 Retrieved from the Internet: URL:http://www.publish.csiro.au/paper/CH01191.htm [retrieved on 2009-09-10] abstract</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

19 April 2010

29/04/2010

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

Arnotte, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2009/001347

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BRIAN G. TREWYN, CHAD M. WHITMAN, AND VICTOR S.-Y. LIN: "Morphological Control of Room-Temperature Ionic Liquid Templat ed Mesoporous Silica Nanoparticles for Controlled Release of Antibacterial Agents" NANO LETTERS, vol. 4, no. 1, 28 September 2004 (2004-09-28), pages 2139-2143, XP002545182 DOI: 10.1021/nl048774r page 2139, left-hand column, paragraph 2 page 2139, column DROITE, paragraph 1 figure 1 page 2140, column GAUCHE, paragraph 1 - column DROITE, paragraphs 1,2,ET -----	1-9
A	L. A. ASLANOV, M. A. ZAKHAROV, E. E. KNYAZEVA AND A. V. YATSENKO: "Preparation of mesoporous aluminum hydroxide and oxide in ionic liquids" RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, vol. 52, no. 10, October 2007 (2007-10), pages 1511-1513, XP002545183 10.1134/S0036023607100051 abstract -----	1-9
A	YANNICK MATHIEU, JEAN-LOUIS PAILLAUD, PHILIPPE CAULLET AND NICOLAS BATS: "Synthesis and characterization of IM-10: a new microporous silicogermanate with a novel topology" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 75, no. 1-2, 12 October 2004 (2004-10-12), pages 13-22, XP002545184 doi:10.1016/j.micromeso.2004.06.023 abstract figure 1 -----	1-9
A	EP 1 518 827 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 March 2005 (2005-03-30) claims 1-8 page 3; table 1 -----	1-9
A	A. CORMA, M.-J. DIAZ CABANAS, J. MARTINEZ-TRIGUERO, F. REY AND J. RIUS,: "A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst" NATURE, vol. 418, 2002, page 514, XP002545185 DOI: 10.1038/nature00924 the whole document -----	1-9
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2009/001347

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIQIU TANG AND XIAODONG ZOU: "SU-21, a layered silicogermanate with organic amines covalently-bonded to germanium" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 101, no. 1-2, April 2007 (2007-04), pages 24-29, XP002545186 doi:10.1016/j.micromeso.2006.11.005 abstract -----	1-9
A	H.LI AND O. M. YAGH: "Transformation of Germanium Dioxide to Microporous Germanate 4-Connected Nets" J. AM. CHEM. SOC, vol. 120, no. 40, 1998, pages 10569-10570, XP002545187 DOI: 10.1021/ja982384n the whole document -----	1-9
A	L.A. VILLAESCUSA, P.A. BARRET AND M.A.: "ITQ-7: A new pure silica polymorph with a three-dimensional system of large pore channels" ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION, vol. 38, no. 13-14, 12 July 1999 (1999-07-12), pages 1997-2000, XP002545188 the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/001347

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1518827	A1 30-03-2005	DE 602004009011 T2 DK 1518827 T3 FR 2860224 A1 JP 2005104822 A US 2005067604 A1	27-12-2007 03-12-2007 01-04-2005 21-04-2005 31-03-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/001347

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C01B39/46 C01B39/48 B01J29/70 B01J20/18
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>C. J. ADAMS, A. E. BRADLEY AND K. R. SEDDON: "Rapid Communication: The Synthesis of Mesoporous Materials Using Novel Ionic Liquid Templates in Water" AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, [Online] 2001, XP002545181 Extrait de l'Internet: URL:http://www.publish.csiro.au/paper/CH01191.htm [extrait le 2009-09-10] abrégé</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-9

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19 avril 2010

29/04/2010

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

Arnotte, Emmanuel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/FR2009/001347
--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	BRIAN G. TREWYN, CHAD M. WHITMAN, AND VICTOR S.-Y. LIN: "Morphological Control of Room-Temperature Ionic Liquid Templatated Mesoporous Silica Nanoparticles for Controlled Release of Antibacterial Agents" NANO LETTERS, vol. 4, no. 1, 28 septembre 2004 (2004-09-28), pages 2139-2143, XP002545182 DOI: 10.1021/nl048774r page 2139, colonne de gauche, alinéa 2 page 2139, colonne DROITE, alinéa 1 figure 1 page 2140, colonne GAUCHE, alinéa 1 - colonne DROITE, alinéas 1,2,ET -----	1-9
A	L. A. ASLANOV, M. A. ZAKHAROV, E. E. KNYAZEVA AND A. V. YATSENKO: "Preparation of mesoporous aluminum hydroxide and oxide in ionic liquids" RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, vol. 52, no. 10, octobre 2007 (2007-10), pages 1511-1513, XP002545183 10.1134/S0036023607100051 abrégé -----	1-9
A	YANNICK MATHIEU, JEAN-LOUIS PAILLAUD, PHILIPPE CAULLET AND NICOLAS BATS: "Synthesis and characterization of IM-10: a new microporous silicogermanate with a novel topology" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 75, no. 1-2, 12 octobre 2004 (2004-10-12), pages 13-22, XP002545184 doi:10.1016/j.micromeso.2004.06.023 abrégé figure 1 -----	1-9
A	EP 1 518 827 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 mars 2005 (2005-03-30) revendications 1-8 page 3; tableau 1 -----	1-9
A	A. CORMA, M.-J. DIAZ CABANAS, J. MARTINEZ-TRIGUERO, F. REY AND J. RIUS,: "A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst" NATURE, vol. 418, 2002, page 514, XP002545185 DOI: 10.1038/nature00924 le document en entier -----	1-9
	-/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/001347

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>LIQIU TANG AND XIAODONG ZOU: "SU-21, a layered silicogermanate with organic amines covalently-bonded to germanium" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 101, no. 1-2, avril 2007 (2007-04), pages 24-29, XP002545186 doi:10.1016/j.micromeso.2006.11.005 abrégé</p> <p>-----</p> <p>H.LI AND O. M. YAGH: "Transformation of Germanium Dioxide to Microporous Germanate 4-Connected Nets" J. AM. CHEM. SOC., vol. 120, no. 40, 1998, pages 10569-10570, XP002545187 DOI: 10.1021/ja982384n le document en entier</p> <p>-----</p> <p>L.A. VILLAESCUSA, P.A. BARRET AND M.A.: "ITQ-7: A new pure silica polymorph with a three-dimensional system of large pore channels" ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION, vol. 38, no. 13-14, 12 juillet 1999 (1999-07-12), pages 1997-2000, XP002545188 le document en entier</p> <p>-----</p>	1-9
A		1-9
A		1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/001347

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 1518827	A1	30-03-2005	DE 602004009011 T2 DK 1518827 T3 FR 2860224 A1 JP 2005104822 A US 2005067604 A1	27-12-2007 03-12-2007 01-04-2005 21-04-2005 31-03-2005
<hr/>				