

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction

2 573 326

②1 N° d'enregistrement national :

85 16747

⑤1 Int Cl⁴ : B 01 J 29/04.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13 novembre 1985.

③0 Priorité : GB, 17 novembre 1984, n° 8429121 et 2 avril 1985, n° 8508619.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 21 du 23 mai 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : LAPORTE INDUSTRIES LIMITED. — GB.

⑦2 Inventeur(s) : Alan Edward Comyns, Gareth Wilmot Morris et John Phillip Sankey.

⑦3 Titulaire(s) :

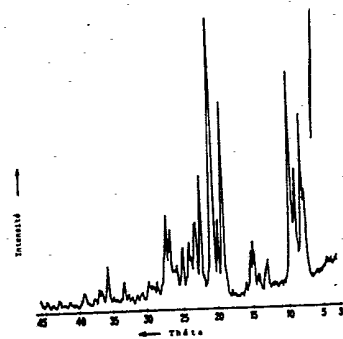
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Flechner.

⑤4 Matières cristallines synthétiques servant de tamis moléculaire et procédé pour leur fabrication.

⑤7 Matières cristallines synthétiques servant de tamis moléculaire et procédé pour leur fabrication.

Les matières cristallines synthétiques servant de tamis moléculaire telles que des zéolites à haute teneur en silice sont fabriquées grâce à l'utilisation d'un composé organique de template comportant un énantiomère optiquement actif tel qu'un énantiomère de bromure de N,N-diméthyl-3(+/-) méthylpiperidinium.

Fabrication de zéolites.



FR 2 573 326 - A1

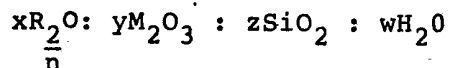
MATIÈRES CRISTALLINES SYNTHÉTIQUES SERVANT DE TAMIS
MOLÉCULAIRE ET PROCÉDÉ POUR LEUR FABRICATION.

La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de matières cristallines synthétiques servant de tamis moléculaire ainsi que les matières obtenues suivant ce procédé.

5 On entend ici par "tamis moléculaire" des matières structurées tridimensionnelles microporeuses présentant des pores dont les dimensions sont comprises en général entre 2 et 20 Å et qui sont aptes à être employées pour les séparations moléculaires. La structure
10 peut consister par exemple en aluminosilicate, en aluminophosphate ou en silice ou peut comprendre ces composés.

Suivant l'un des aspects de la présente invention, on procure un procédé de fabrication d'une matière
15 cristalline synthétique servant de tamis moléculaire caractérisé en ce qu'on emploie dans le mélange réactionnel un template organique comprenant un énantiomère optiquement actif. On a trouvé à présent que l'emploi des nouveaux templates mentionnés ci-dessus permet de régler la synthèse en vue de fabriquer des produits différents
20 de ceux qui seraient obtenus en utilisant la forme racémique correspondante du template, ce qui permet de produire de nouvelles zéolites.

La présente invention concerne en particulier, bien que non exclusivement, la fabrication de zéolites à
25 haute teneur en silice ou leurs analogues à base de silice. On entend par "zéolite à haute teneur en silice" une zéolite répondant à la formule générale



30 dans laquelle R désigne un ou plusieurs métaux alcalins ou alcalinoterreux de valence n, de préférence le sodium, M_2O_3 désigne un oxyde d'un ou plusieurs métaux choisis parmi B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Ga, As, Mo ou Sb mais de préférence Al, x désigne une quantité de R qui équilibre
35 la charge, y est compris entre 0 et 1, z est supérieur à 6, par exemple entre 10 et 5000, et w est au moins 0, par

exemple entre 0 et 2000. Alors que les zéolites ayant une teneur en silice moins élevée, telles que les zéolites courantes A, X et Y, peuvent être fabriquées aisément sans l'intervention d'un template organique, les zéolites à haute teneur en silice sont généralement synthétisées à l'intervention d'un template organique présent dans le milieu réactionnel. Une synthèse de ce type peut être réalisée en ajoutant des sources des constituants de la zéolite à un milieu de réaction aqueux contenant le template et en chauffant, en général sous pression élevée, jusqu'à ce que la cristallisation se produise. Il est très opportun que les proportions des sources des constituants soient à même de procurer un milieu réactionnel ayant la composition suivante exprimée en rapports molaires d'oxydes:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{M}_2\text{O}_3} = 6 \quad \text{à l'infini, de préférence 10 à 200}$$

$$\frac{\text{R}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0 \quad \text{à 1,0, de préférence 0,01 à 0,7}$$

$$\frac{\text{Template}}{\text{SiO}_2} = 0,01 \quad \text{à 0,2, de préférence 0,02 à 0,1}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{R}_2\text{O}} = 50 \quad \text{à 1000, de préférence 50 à 800,}$$

où R et M ont les significations données plus haut. Le métal alcalin peut opportunément être apporté par l'hydroxyde et/ou par l'emploi d'un silicate de métal alcalin, le SiO₂ peut être apporté par l'emploi d'un hydrosol ou d'un gel de silice, par de l'acide silicique ou par le silicate de sodium susdit et le métal M peut être apporté par le métallate de sodium, par exemple l'aluminate, ou par l'emploi d'un métallo-silicate, par exemple l'alunosilicate. D'autres sources des ingrédients désirés sont bien connues par les experts de la branche. La synthèse peut avantageusement être effectuée dans des conditions alcalines, à une température de 100 °C à 300 °C et sous une pression d'environ 1 à 100 bars qui peut, si on le désire, être générée de manière autogène. La zéolite

ainsi formée peut être séparée, lavée jusqu'à élimination du milieu réactionnel résiduel, séchée et calcinée afin d'éliminer les templates et/ou de réduire ou éliminer l'eau de cristallisation.

5 Des synthèses de zéolites spécifiques très nombreuses ont été décrites en détail dans la littérature et un grand nombre de celles-ci sont résumées dans l'ouvrage "Molecular Sieves" de D.W. BRECK (1974 John Wiley and Sons). Le rapport molaire des produits mis en
10 réaction ne constitue pas une caractéristique essentielle de ces synthèses, bien que celui-ci puisse être adapté au type de zéolite désiré, mais bien le template organique particulier à utiliser pour produire un type de zéolite désiré. Ainsi, par exemple, on préconise dans le brevet
15 britannique n° 1.161.974 l'emploi de template d'hydroxyde de tétrapropylammonium pour fabriquer la zéolite ZSM5, les rapports molaires des oxydes dans les réactions étant mentionnés très largement comme suit:

20 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 20 à 60
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: au moins 1
 Template/ Al_2O_3 : au moins 1
 $\text{H}_2\text{O}/\text{template} + \text{Na}_2\text{O}$: 5 à 50.

Dans le brevet britannique n° 1.339.501 on décrit l'emploi d'un cation d'un composé quaternaire d'un
25 élément du groupe 5A du Tableau Périodique, les cations de tétrabutylammonium et de tétrabutylphosphonium étant particulièrement indiqués, comme template en vue de fabriquer la zéolithe ZSM 11, les rapports molaires des oxydes des produits participant à la réaction étant les
30 suivants:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 à 150
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0,05 à 0,7
 Template/ SiO_2 0,02 à 2,0
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 50 à 800

35 Le périodique "Zeolites" 1983, vol. 3, octobre, p. 282 - 291 décrit le rôle des molécules organiques dans la synthèse des tamis moléculaires et indique - comme on le reproduit au tableau I ci-après - l'influence des

templates sur l'orientation de la synthèse vers certains types de structure.

Tableau I

	<u>Type ZSM-5</u>	<u>Type oméga</u>
		Triméthylamine
5		Chlorure de choline
	Tripropyl amine	Pyrrolidine
	Triéthyl amine	
	Tri-propylamine	
	Ethylènediamine	
10	Ethanolamine	
	Propanolamine	
	Méthylquinuclidine	
	NH ₃ + alcool	
	Alcool	
15	Glycérol	
	n-propylamine	
	Di-n-butylamine	
	Di-n-propylamine	
	1,5-diaminopentane	
20	1,6-diaminohexane	
	Morpholine	
	Pentaérythrite	
	Dipropylènetriamine	
	Dihexaméthylènetriamine	
25	Triéthylènetétraamine	
	Diéthylènetriamine	
	Halogénure de 1-alkyl, 4-aza, 1-azoniabicyclo(2,2,2)octane, 4-oxyde	
	Hexanediol	
30	Propylamine	
	<u>Type ferrierite</u>	<u>Type AlPO-5</u>
		Hydroxyde de tétraéthyl ammonium
35		Hydroxyde de tétrapropyl ammonium
		Hydroxyde de choline

	Choline	Triéthylamine
	Pyrrrolidine	Tripropylamine
	Ethylène diamine	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$
	1,3-diaminopropane	Cyclohexylamine
	1,4-diaminobutane	N,N'-diméthylbenzylamine
5	2,4-pentanedione	Diéthyléthanolamine
	Hydroxyde de N-méthylpyridinium	Amino diéthyléthanol- amine
	Pipéridine et alkyl pipéridine	Diméthyléthanolamine
		Méthyl-diéthanolamine
10		Méthyléthanolamine
		2-Picoline; 3-Picoline; 4- Picoline
		Diéthylpipérazine
15		N-méthylpipéridine
		3-méthylpipéridine
		N-méthylcyclohexylamine
		Dicyclohexylamine
		Ethyl-n-butylamine

20 Les templates cités spécifiquement ci-dessus sont substantiellement tous optiquement inactifs et incapables d'exister à l'état de racémates. L'exception à ceci est constituée par la 3-méthylpipéridine qui est indiquée comme pouvant être utilisée pour la synthèse d'un

25 tamis moléculaire à base d'aluminophosphate (AlPO₅). Ce composé existe à l'état de racémate.

On peut préparer un énantiomère de 3-méthylpipéridine par séparation du racémate, par exemple suivant le procédé décrit dans la demande de brevet européen de

30 la Demanderesse, associée au présent brevet, portant les mêmes dates de priorité que celui-ci, ou bien par synthèse directe. Le procédé de la demande de brevet européen susdite consiste à utiliser un tamis moléculaire cristallin ayant une structure cristalline asymétrique tel que

35 la zéolite ZSM 11, la zéolite Thêta I ou la silicalite II, l'analogue silicique de la ZSM 11, qui sont des zéolites asymétriques et qui peuvent être fabriquées comme on

le décrit dans le brevet britannique n° 1.339.501, le brevet européen n° 0057049 et dans la revue "Nature", vol. 280, 23.8.1979, p. 664-665 respectivement en tant qu'un adsorbant stéréosélectif d'un énantiomère d'un racémate, les canaux du tamis moléculaire étant partiellement bloqués, quand ce tamis moléculaire n'est pas
5 lui-même énantiomorphe, par un énantiomère séparable de ceux qui constituent le racémate en cours d'adsorption. Par ce moyen, on peut produire un éluat relativement concentré en un énantiomère et on peut augmenter, au besoin, la concentration de celui-ci par recyclage.

10 Des exemples d'autres énantiomères qui peuvent être employés suivant la présente invention consistent en des composés appartenant aux groupes des composés d'ammonium quaternaires, des amines, des alcools et des composés hétérocycliques, et peuvent être choisis par exemple
15 dans la liste des blocs structurés à pouvoir rotatoire des pages 1067 à 1069 du catalogue de FLUKA (Fluorochem Limited), n° 14, 1984-5, par exemple l'alpha-pinène, le 2-méthylbutanol ou les composés de pipéridinium tels que le cation de N-N-diméthyl-3-méthylpipéridinium ou un complexe
20 d'interpénétration de cobalt tel que la Co^{+3} bis (éthylène diamine) ou d'autres complexes de Co^{+3} avec des ligands à bas poids moléculaire, par exemple ceux ne contenant pas plus de 4 atomes de carbone.

Il existe un besoin croissant d'énantiomères
25 plus concentrés ou relativement concentrés qui, bien qu'ils soient courants dans la nature, sont souvent fabriqués sous la forme racémique par synthèse. Un procédé pour effectuer la séparation voulue consiste en l'adsorption stéréosélective d'un énantiomère sur un tamis moléculaire cristallin asymétrique, comme décrit ci-dessus.
30

On pose en principe que les zéolites fabriquées suivant la présente invention peuvent être asymétriques soit dans le sens de présenter deux séries de pores de symétrie opposée soit dans le sens d'être énantiomères
35 et, dans ce cas, de pouvoir présenter des propriétés d'adsorption chirales par rapport aux mélanges racémiques.

Exemple I.

Un mélange réactionnel de ZSM 11 de type normal, tel que décrit dans le brevet des Etats-Unis n° 4.108.881, modifié par l'emploi du nouveau template, a été mis en oeuvre. Le mélange réactionnel a été mélangé dans des bombes doublées de PTFE de 20 ml de capacité et a été chauffé à 165 °C pendant 165 heures.

Ordre d'addition:

13,7 g d'eau
 0,2 g d'aluminate de sodium (20% pds/pds de Na₂O)
 (25% pds/pds d'Al₂O₃)
 0,28 g de pastilles d'hydroxyde de sodium
 1,6 g de template
 8,1 g de LUDOX (marque de fabrique) LS30
 (30% pds/pds de SiO₂).

Les templates utilisés étaient les suivants dans deux préparations I (a) et I (b):

- a) bromure de N-N-diméthyl-3,5(-)méthylpipéridinium
 b) iodure de N-N-diméthyl-3,5 (-)méthylpipéridinium.

Les templates peuvent être synthétisés en utilisant des procédés connus - voir par exemple "Optical Resolution Procedures for Chemical Compounds", vol. 1, par Paul NEWMAN attaché à l'Optical Resolution Information Centre, Manhattan College, Riverdale, New York 10471.

Le produit de la préparation a) présentait les rapports d'oxydes indiqués par l'analyse chimique suivante:

	Al ₂ O ₃	2,24 %
	SiO ₂	96,8
	K ₂ O ²	0,01
30	BaO	0,01
	CaO	0,01
	TiO ₂	0,02
	Fe ₂ O ₃	0,01
	SrO	0,01
35	MgO	0,05
	Na ₂ O	0,57

Total 99,6

et un diagramme de diffraction des rayons X tel que celui représenté à la figure I annexée et présentant des pics aux espacements suivants

Trace DRX 3-45 degrés

5	Majeure	pics aux environs de 20; 11,6; 10,9; 9,8; 9,1; 7,5; 6,8; 5,8; 4,62.
	Mineure	4,46; 4,31 (S); 3,98; 3,83; 3,77; 3,69; 3,57; 3,45; 3,35; 3.
	Trace	28; 3,23; 3,12; 3,08; 3,01; 2,90; 2,84; 2,74; 2,69; 2,51.
10	Légère trace	2,45; 2,42; 2,39; 2,31; 2,19; 2,10 et 2,03A

et des spectres ^{29}Si de spectroscopie à résonance magnétique nucléaire à angle de tournoiement magique (magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy) (^{29}Si MAS) après calcination à 450 °C indiqués à la figure II ci-annexée.

Le produit (a) a donné l'isotherme d'adsorption d'isobutane représenté à la figure III annexée.

20 Les données ci-dessus indiquent une structure de zéolite et les données relatives à la diffraction des rayons X et à la spectroscopie dénotent la présence de ZSM 12 (identifiée dans le brevet britannique n° 1.365.317) ainsi que d'une matière non identifiée. En

25 chauffant sous reflux 0,5 g de produit avec du NaOH à la concentration de 0,5 mole/dm³ pendant une heure on a obtenu une matière donnant le diagramme de diffraction des rayons X représenté à la figure IV dont les pics de

30 zéolite. La nouvelle matière a une composition, exprimée en % en poids d'oxydes, de 0-10% d'Al₂O₃, 86-100% de SiO₂, des traces de pas plus de 0,2% au total d'un ou plusieurs composés suivants K₂O, BaO, CuO, TiO₂, Fe₂O₃, SrO, MgO, et 0 à 4% de Na₂O.

35 Le produit de synthèse (b) a également été soumis à la diffraction des rayons X et a donné le diagramme représenté à la figure V contenant à la fois les

pics caractéristiques de la mordénite et de la zéolite ZSM 12 et des pics non identifiés; on en déduit par conséquent qu'il s'agit d'un mélange contenant de la ZSM 12.

Son analyse chimique est la suivante:

	Al ₂ O ₃	3,03 %
5	SiO ₂	94,6
	K ₂ O	0,18
	BaO	0,01
	CaO	0,01
	TiO ₂	0,06
	Fe ₂ O ₃	0,10
10	SrO	0,01
	MgO	0,03
	Na ₂ O	1,24
	Total	99,2

15 Par chauffage de ce produit avec du NaOH à la concentration de 1,0 mole/dm⁻³ pendant 4 heures, on a dissous 40% du produit et la matière restante a donné un diagramme de diffraction des rayons X de silice de phase X2. Le chauffage sous reflux avec 0,1 mole/dm⁻³ de NaOH pendant 1 heure a donné une matière donnant un diagramme

20 de diffraction des rayons X présentant les réductions de pics caractéristiques de la mordénite et de la ZSM 12. Cette matière a été examinée par microscopie d'élection par balayage (scanning election microscopy) et on a constaté la présence de plusieurs structures cristallines

25 dont certaines peuvent être identifiées comme analogues à la mordénite et certaines analogues au quartz. On interprète les résultats en considérant le produit (b) comme un mélange de silice de phase X2, de ZSM 12 et de mordénite.

30 I (c)

Pour cette fabrication, on a utilisé les mêmes conditions sauf que le template consistait en bromure de N-N-diméthyl-3-méthylpipéridinium.

35 Le produit était une matière cristalline donnant un diagramme de diffraction des rayons X et des rapports molaires d'oxydes correspondant à la zéolite ZSM 12.

REVENDEICATIONS.

1. Procédé de fabrication d'une matière cristalline synthétique servant de tamis moléculaire en utilisant un mélange réactionnel contenant un template organique caractérisé en ce que le template est un énantiomère optiquement actif.

5

2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que le template est une amine ou un énantiomère optiquement actif.

3. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que le template est un énantiomère de pipéridine optiquement actif.

10

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication d'un tamis moléculaire à base de zéolite cristalline à haute teneur en silice comprenant la formation d'un mélange réactionnel aqueux contenant un template qui comprend un énantiomère optiquement actif et des sources de R_2O_3 , SiO_2 et éventuellement M_2O_3 dans les proportions molaires de

15

$$\frac{SiO_2}{M_2O_3} = 6 \text{ à l'infini}$$

$$\frac{R_2O}{SiO_2} = 0 \text{ à } 0,7$$

20

$$\text{Template} = 0,01 \text{ à } 0,2$$

25

$$\frac{SiO_2}{R_2O} = 50 \text{ à } 1000$$

30

où R désigne un métal alcalin et M un ou plusieurs métaux choisis parmi B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Ga, As, Mo ou Sb, le traitement hydrothermique du mélange réactionnel à une température de 100 °C à 300 °C et sous une pression de 1-100 bars jusqu'à ce que la cristallisation se produise et la séparation du produit cristallin ainsi formé.

35

5. Procédé suivant la revendication 4 caractérisé en ce que les proportions molaires des composés participant à la réaction sont

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2} = 10 \text{ à } 150$$



$$\frac{\text{R}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,5 \text{ à } 0,7$$

5

$$\text{Template} = 0,02 \text{ à } 2,0$$



$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{R}_2\text{O}} = 50 \text{ à } 800,$$

10

et R est le Na et M est l'Al.

6. Procédé suivant la revendication 1 et substantiellement tel que décrit ci-joint.

7. Procédé substantiellement tel que décrit à l'exemple 1 (a).

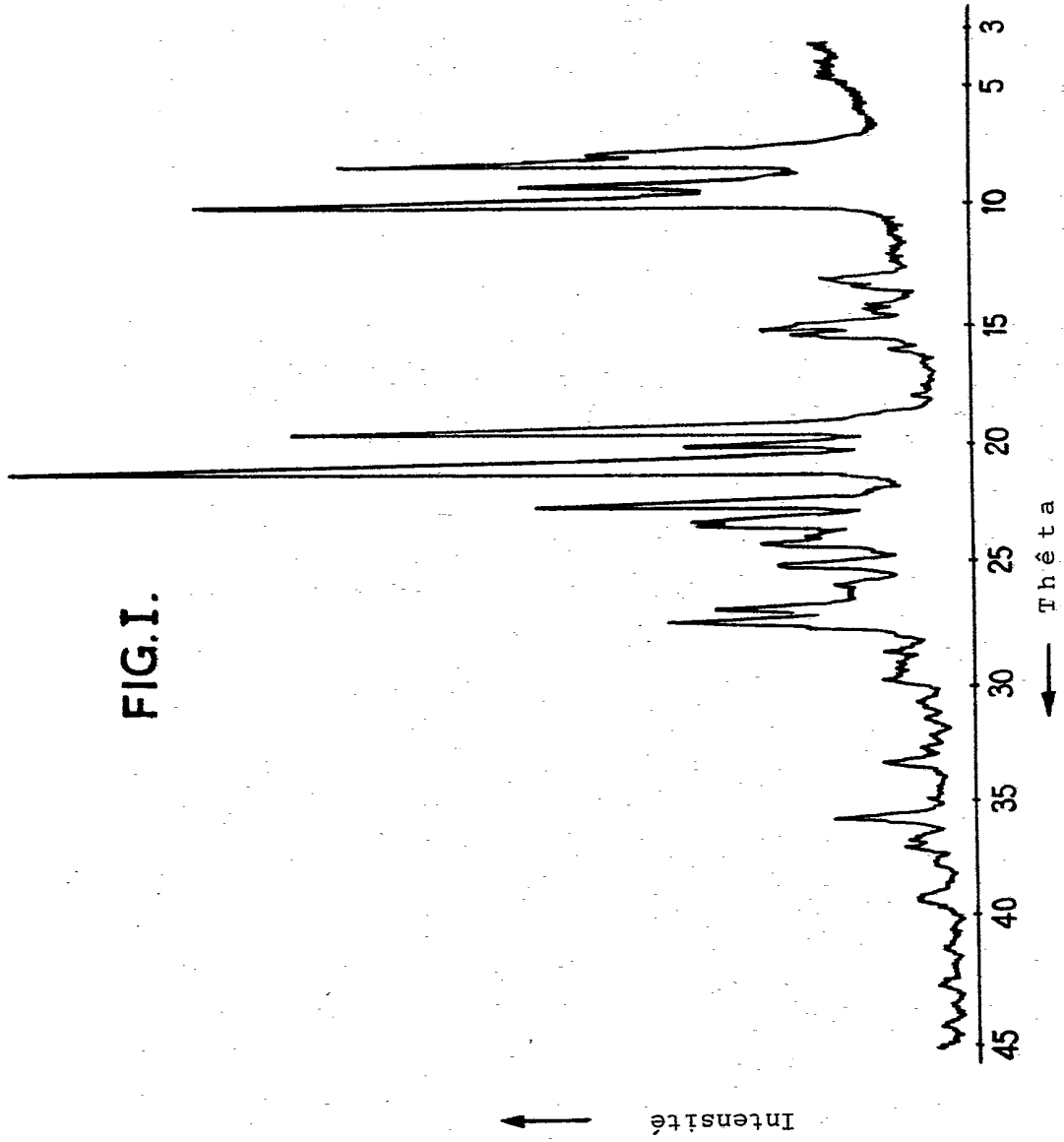
15

8. Matière cristalline servant de tamis moléculaire telle que fabriquée par un procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

20

9. Matière cristalline servant de tamis moléculaire ayant un diagramme de diffraction des rayons X comprenant les caractéristiques représentées à la figure IV ci-annexée et une composition molaire de 0-4 Na₂O - 86-100 SiO₂-0-10 Al₂O₃.

FIG. I.



PL. II-5

FIG. II.

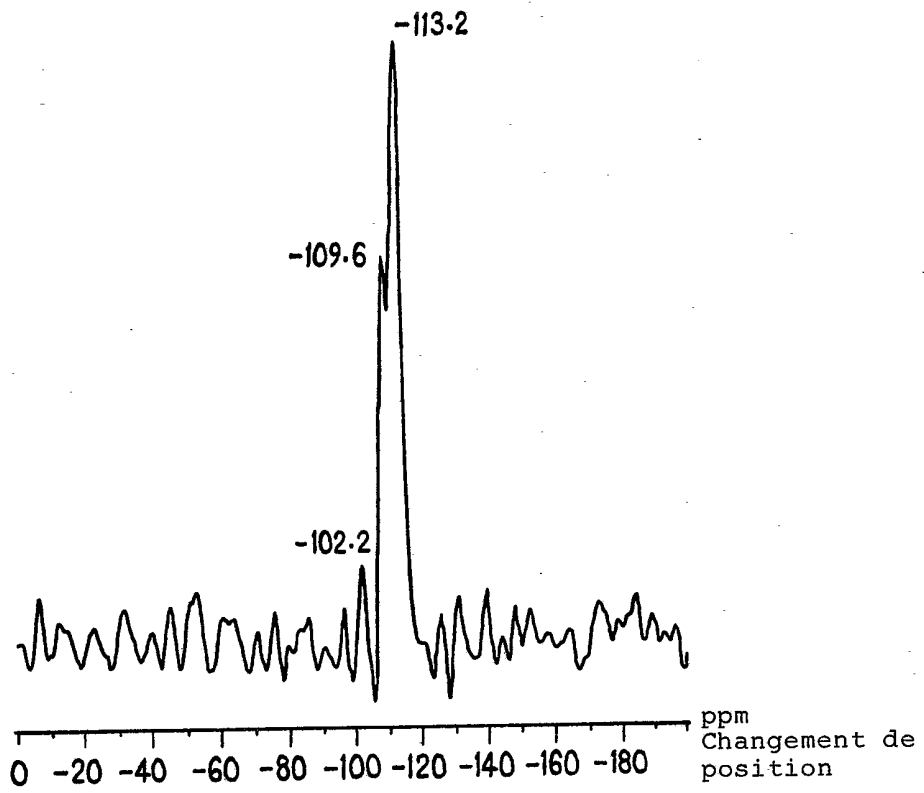
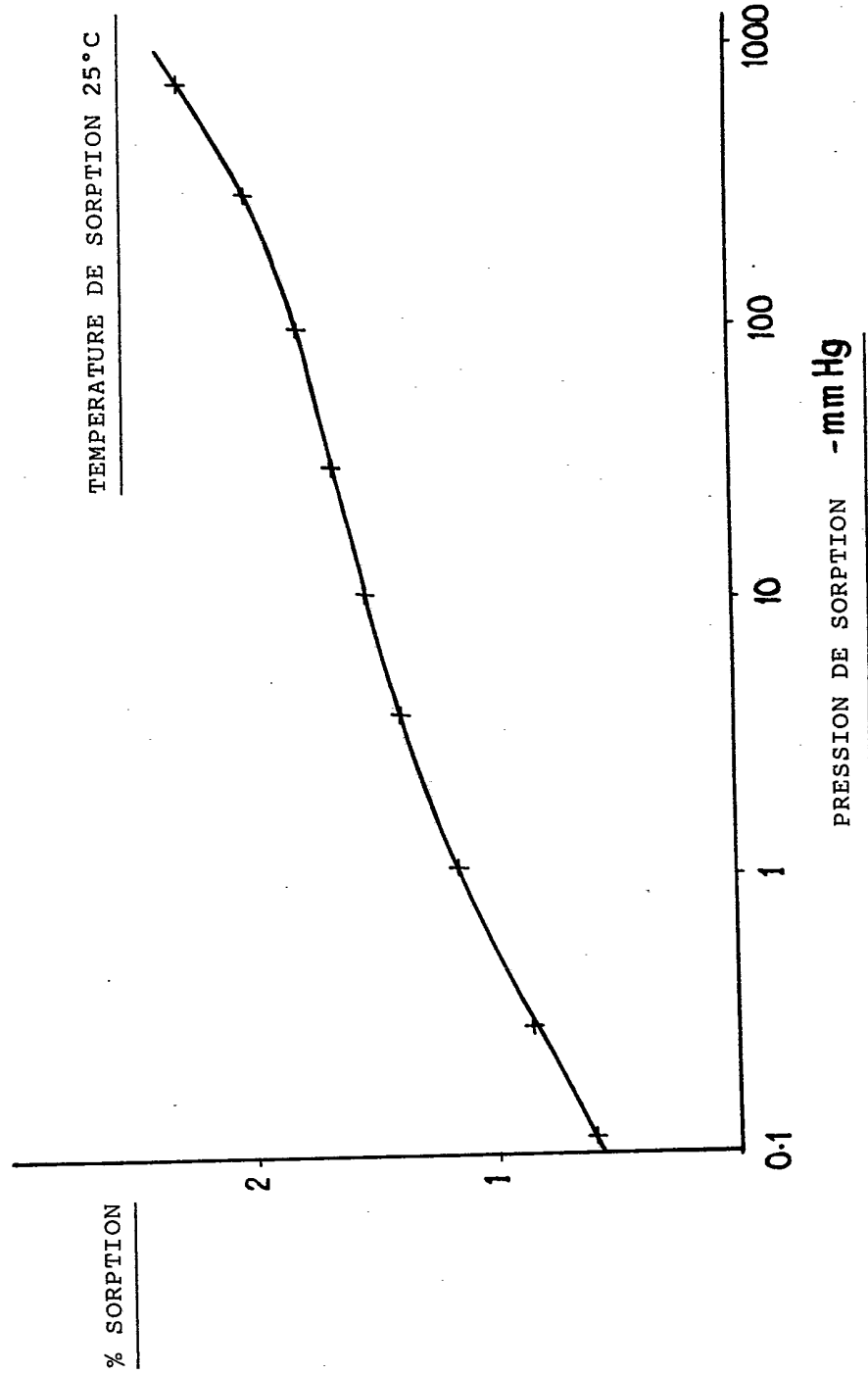


FIG. III.



PL. IV-5

FIG. IV

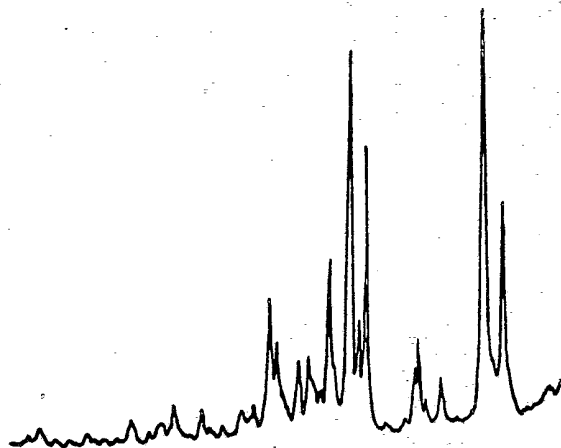


FIG.V

