



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2008/12/16
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/07/02
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2010/05/20
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2008/052315
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/081022
(30) Priorité/Priority: 2007/12/20 (FR0760080)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 39/22* (2006.01),
B01J 19/20 (2006.01), *B01J 20/18* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
CECA S.A., FR

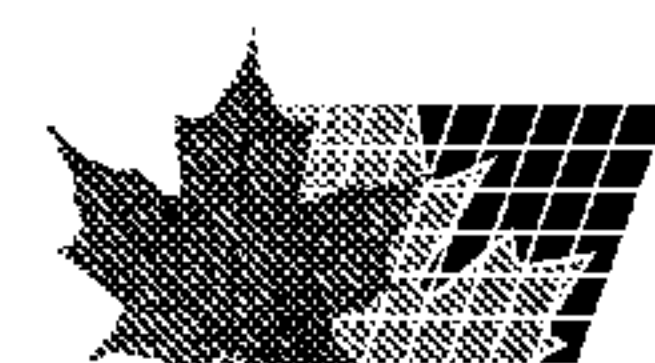
(72) Inventeurs/Inventors:
BOUVIER, LUDIVINE, FR;
NICOLAS, SERGE, FR;
DURAND, GUY-HENRI, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : ZEOLITE DE TYPE LSX A GRANULOMETRIE CONTROLEE
(54) Title: LSX ZEOLITE OF CONTROLLED PARTICLE SIZE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une zéolite de type faujasite X à basse teneur en silice, plus précisément une zéolite LSX de rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 1,15, présentant un taux de cristallinité élevée et dont les cristaux présentent une distribution granulométrique contrôlée. La présente invention a également trait au procédé de préparation de ladite zéolite LSX.



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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/081022 A3

(43) Date de la publication internationale
2 juillet 2009 (02.07.2009)

PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 39/22 (2006.01) B01J 20/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/052315

(22) Date de dépôt international :
16 décembre 2008 (16.12.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0760080 20 décembre 2007 (20.12.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CECA
S.A. [FR/FR]; 89 boulevard National, F-92250 La
Garenne Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BOUVIER, Ludvine [FR/FR]; Résidence Ansabère Sud
- Bât A, 11 avenue du Baron Seguiet, F-64140 Billere
(FR). NICOLAS, Serge [FR/FR]; 10 impasse Claire
Fontaine, F-64140 Lons (FR). DURAND, Guy-Henri
[FR/FR]; La Côte Maillard, F-14600 Gonneville Sur
Honfleur (FR).

(74) Mandataire : LHOSTE, Catherine; Arkema France, 420
rue d'Estienne d'Orves, F-92705 COLOMBES cedex
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,

CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

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)

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale :

17 septembre 2009

WO 2009/081022 A3

(54) Title : LSX ZEOLITE OF CONTROLLED PARTICLE SIZE

(54) Titre : ZEOLITE DE TYPE LSX A GRANULOMETRIE CONTROLEE

(57) Abstract : The invention relates to a faujasite X zeolite with a low silica content, more precisely an LSX zeolite with an Si/Al atomic ratio of 1.15 or less, having a high degree of crystallinity, the crystals of the zeolite having a controlled particle size distribution. The present invention also relates to a method of preparing said LSX zeolite.

(57) Abrégé : L'invention concerne une zéolite de type faujasite X à basse teneur en silice, plus précisément une zéolite LSX de rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 1,15, présentant un taux de cristallinité élevée et dont les cristaux présentent une distribution granulométrique contrôlée. La présente invention a également trait au procédé de préparation de ladite zéolite LSX.

ZÉOLITE DE TYPE LSX À GRANULOMÉTRIE CONTRÔLÉE

5 [0001] La présente invention concerne une zéolite de type faujasite X à basse teneur en silice, plus précisément une zéolite LSX (acronyme anglais de « Low Silica X ») de rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 1,15, présentant un taux de cristallinité élevée et dont les cristaux présentent une distribution granulométrique monomodale étroite. La présente invention a également trait au procédé de préparation, et notamment de fabrication industrielle de ladite zéolite LSX.

[0002] Les faujasites constituent un groupe d'espèces minérales caractérisées par leur structure topographique cristallographique, qui sont notamment décrites dans l'ouvrage de Donald W. Breck "Zeolite Molecular Sieves", éditions John Wiley and Sons, 1974 - p. 92 et suivantes. La règle dite de Lowenstein leur impose un Si/Al supérieur ou tout au moins égal à 1. On a coutume de distinguer :

- les faujasites X avec $\text{Si/Al} < 1,5$, et
- les faujasites Y avec $\text{Si/Al} > 1,5$.

20 [0003] Les faujasites X classiques sont de rapport $\text{Si/Al} \geq 1,2$. Les faujasites LSX (acronyme anglais de Low Silica X) ou faujasites à faible teneur en silice sont des espèces zéolitiques de type X de rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 1,15, de préférence égal à $1 \pm 0,05$ (les valeurs inférieures à l'unité traduisent les incertitudes analytiques sur la mesure de ce rapport et les valeurs supérieures, soit la même incertitude analytique, soit un écart tolérable de pureté du produit). Cette définition est retenue dans le cadre de la présente invention.

30 [0004] Les caractéristiques physiques des faujasites (capacité d'échange, adsorption d'azote, etc...) évoluent en fonction du rapport Si/Al. Les faujasites de type LSX présentent un intérêt tout particulier en raisons du fait que, parmi toutes les faujasites envisageables, ce sont celles qui possèdent le maximum possible d'ions aluminium tétraédriques par maille cristalline et

par conséquent disposent potentiellement du plus grand nombre de sites d'adsorption pour des molécules très variées comme CO₂, N₂, etc.

[0005] D'une façon très générale, on prépare aujourd'hui les zéolites, notamment les zéolites de type X et de type LSX par :

- 5 • mélange d'une solution d'aluminate(s) alcalin(s) et d'une solution de silicate(s) à une température comprise entre l'ambiante et une température inférieure à leur température d'ébullition ;
- gélification du mélange résultant ;
- puis mûrissement du gel au cours duquel apparaissent des germes
10 précurseurs,
- suivi de la cristallisation qui est une phase de croissance de cristaux à partir de ces germes.

[0006] La composition du gel obtenu à partir du mélange aluminate(s)/silicate(s) est un paramètre important dans la synthèse de
15 zéolite. Ainsi, l'art antérieur est riche en exemples montrant que de faibles variations de la composition du gel de synthèse ou des conditions de cristallisation peuvent conduire à des zéolites de natures très différentes et/ou même des composés amorphes.

[0007] Un autre facteur influençant la croissance des cristaux est l'agitation
20 (ou la non agitation) du milieu de synthèse indépendamment de la composition de la solution ou du gel de cristallisation.

[0008] Par ailleurs, dans la plupart des procédés de préparation décrits pour l'obtention d'un grand nombre de zéolites, l'homme du métier déconseille vivement l'emploi d'agitateurs au cours de l'étape de mûrissement
25 (nucléation des cristaux) aussi bien qu'au cours de l'étape de cristallisation de la zéolite.

[0009] On est donc partagé entre deux impératifs *a priori* contradictoires : l'un est d'agiter pour favoriser les échanges de matière et de chaleur et éviter la synérèse des cristaux en formation ; l'autre est au contraire de ne pas
30 agiter (synthèse statique), pour éviter la déstabilisation du système et l'apparition de phases non souhaitées.

- [0010] Par exemple D.E.W. Vaughan (*Chem. Engin. Progress*, **84**(2), (1988), 25-31), montre que selon la composition de la solution ou du gel de cristallisation, on peut voir apparaître, soit un mélange de faujasite et de gmélinite en milieu statique, soit de la zéolite P en milieu agité au moyen d'un agitateur à ancre. Dans ce cas, le fort taux de cisaillement généré par l'agitateur à ancre, localisé dans seulement une partie du milieu de synthèse, modifie considérablement le processus de germination et de croissance des cristaux de zéolites et leur nature même si la composition initiale du gel est la même que lors de cette même synthèse réalisée sans agitation (en statique).
- 10 [0011] R.M. Barrer (*Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, in Academic Press, (1982), Chapitre 4, point 5.6, pp. 170-171), observe, pour des zéolites se préparant usuellement en milieu agité, telles que les faujasites, une baisse de la cristallinité lorsqu'on augmente la vitesse de l'agitateur et donc le cisaillement local.
- 15 [0012] Pour les raisons mentionnées ci-dessus, de nombreuses synthèses de zéolites sont réalisées en statique, c'est-à-dire sans agitation, ou à faible vitesse d'agitation dans le but de favoriser la croissance lente des cristaux, ainsi que l'apparition et la stabilisation de phases zéolitiques, peu stables, du point de vue thermodynamique.
- 20 [0013] De plus, il est bien connu des fabricants de zéolites que la transposition de certaines synthèses de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle est difficile voire impossible d'un point de vue économique car elle conduit souvent à des rendements en zéolites faibles et des taux de cristallinité beaucoup plus faibles que ceux généralement obtenus au niveau du laboratoire (D. W. Breck, *Zeolites Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, 25 (1974), 727-731). L'industrialisation de ces synthèses exige donc une modification importante des conditions opératoires avant de pouvoir obtenir des zéolites de bonne cristallinité et dans des conditions économiques satisfaisantes.
- 30 [0014] Il est d'autre part connu (G.H. Köhl, *Zeolites*, **7**, (1987), 451-457) que les difficultés de synthèse des faujasites augmentent quand leur rapport atomique Si/Al diminue, et que les méthodes traditionnelles échouent pour la

préparation à grande échelle des faujasites de type LSX. En particulier, à partir d'un milieu purement sodique, on obtient un mélange de zéolite NaA (généralement majoritaire) et de la zéolite NaX, et il est donc nécessaire d'introduire une certaine quantité d'ions potassium pour synthétiser la structure faujasite LSX ; dans ce cas, celle-ci est obtenue pour des rapports Na/Na+K dans le gel de synthèse compris généralement entre 0,7 et 0,8.

[0015] La synthèse de faujasites LSX a été décrite par exemple dans FR 2 357 482, GB 1 580 928 ou par G. H. Köhl (*Zeolites*, **7**, (1987), 451-457) : un mélange contenant de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium, de l'aluminate et du silicate de sodium est cristallisé sans agitation à une température inférieure à 50°C, ou mûri sans agitation à une température inférieure à 50°C puis cristallisé également sans agitation à une température de 60°C à 100°C. Pour obtenir des zéolites LSX de bonne cristallinité (typiquement supérieure ou égale à 90%), la durée globale de la synthèse est de l'ordre 50 heures pour une synthèse de type industrielle pratiquée dans un réacteur de 3 m³, ce qui n'est pas satisfaisant sur le plan de la rentabilité industrielle.

[0016] Le brevet US 4 859 217 décrit une méthode dans laquelle un mélange contenant de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium et de l'alumine est mélangé à une seconde solution contenant du silicate de sodium. Ce mélange est laissé gélifier à basse température (4-12°C), puis mûri à 36°C et ensuite cristallisé par élévation de température à 70°C. Dans ce brevet, l'étape de mûrissement dure de 2 à 3 jours et l'étape de cristallisation 16 heures, ce qui, là encore, n'est pas transposable industriellement.

[0017] EP-A-0 818 418 décrit un procédé de fabrication de faujasites LSX où les étapes de mûrissement et de cristallisation ont lieu sous agitation en utilisant comme moyen d'agitation une vis d'Archimède, dispositif bien connu de l'homme du métier, décrit par exemple dans l'ouvrage « *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* », VCH, (1988), volume B2, p.25-5 sqq. Dans l'exemple 2, les zéolites LSX obtenues à l'échelle industrielle sous agitation (taux de cisaillement : 25 s⁻¹), avec une étape de mûrissement à

50°C pendant 20 heures, et une étape de cristallisation à 90°C pendant 4 heures. Les zéolites obtenues présentent une excellente cristallinité (égale voire supérieure à 97 %) et la taille des cristaux (diamètre moyen mesuré par MEB) est de 6 µm.

5 **[0018]** EP-B1-0 922 673 décrit un procédé de synthèse de zéolites LSX où l'étape de mûrissement à une température allant de 0°C à 60°C a lieu sous agitation avec ajout d'une zéolite, de préférence de type A ou de type faujasite, pendant l'étape de mûrissement. Les faujasites LSX obtenues présentent une répartition granulométrique bimodale avec une première
10 population de particules ayant une granulométrie allant de 1 µm à 8 µm, et une autre population de particules ayant une granulométrie allant de 5 µm à 15 µm.

[0019] EP-B1-0 960 854 décrit un procédé de synthèse de zéolites LSX où l'étape de mûrissement à une température allant de 0°C à 60°C a lieu sous
15 agitation avec ajout, après la gélification et/ou pendant l'étape de mûrissement, de 0,3% jusqu'à 10% d'une solution de composition 10-20 Na₂O ; Al₂O₃ ; 5-20 SiO₂ ; 100-250 H₂O, préalablement mûrie, à une température allant de 10°C à 60°C, pendant une durée variant de 10 minutes à 3 heures. Il est décrit que les faujasites LSX sont obtenues avec une
20 granulométrie principale, ce qui laisse entendre la présence d'autre(s) population(s) présentant des granulométries différentes.

[0020] Les présents inventeurs ont maintenant recherché à obtenir des zéolites LSX présentant des propriétés de cristallinité et de granulométrie contrôlées, ainsi que le procédé de préparation, notamment adapté à une
25 production industrielle, permettant d'accéder à ces zéolites. Ainsi, la présente invention a pour objectif des zéolites présentant des propriétés de cristallinité et de granulométrie contrôlées, ainsi qu'un procédé de synthèse de zéolites LSX permettant d'améliorer le mode de formation et la qualité des cristaux desdites zéolites.

30 **[0021]** Ainsi, selon un premier aspect, l'invention propose une zéolite LSX de rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 1,15, de préférence égal à $1 \pm 0,05$, sous forme de cristaux individualisés dont :

- la distribution granulométrique déterminée par comptage MEB est monomodale, de largeur de pic (2σ) inférieure à 8, de préférence inférieure à 6, de préférence encore inférieure à 4, de manière tout à fait préférée inférieure à 2 ; et
- 5 - le diamètre moyen en nombre (d_{50}) mesuré par microscopie électronique à balayage est supérieur à 0,1 μm et inférieur à 10 μm , de préférence inférieur à 4 μm , de préférence encore inférieur à 3 μm .

[0022] Par distribution « monomodale », on entend une distribution qui ne soit pas significativement différente de la loi log-normale au risque de 1%, loi
10 log-normale appliquée sur les résultats statistiques issus du test du χ^2 (Chi^2) (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
15 préférence encore supérieur ou égal à 8%.

[0023] Les zéolites de l'invention présentent une granulométrie monomodale étroite, ce qui assure une homogénéité de taille de cristaux, et par conséquent des caractéristiques optimales, car contrôlées.

[0024] La zéolite de la présente invention présente en outre un taux de
20 cristallinité supérieur à 88%, avantageusement supérieur à 90%, de préférence supérieur à 93% et de manière encore préférée supérieur à 95%.

[0025] Dans les présentes description et revendications, la distribution granulométrique est déterminée par analyse de clichés MEB (microscopie électronique à balayage). Le processus d'analyse d'images qui permet de
25 déterminer la distribution de la taille des cristaux consiste en un comptage visuel de l'ensemble des cristaux apparaissant sur un cliché MEB contenant au moins 100 cristaux. La taille retenue pour chaque cristal est celle de la plus grande section dudit cristal considéré.

[0026] L'opération de comptage est effectuée sur au moins 2 clichés, la
30 distribution granulométrique résultante étant la moyenne des distributions granulométriques observées sur chacun des clichés. La largeur du pic et le diamètre moyen en nombre sont calculés selon les méthodes classiques

connues de l'homme du métier, en appliquant les règles statistiques de distribution gaussienne.

[0027] Le taux de cristallinité est quant à lui déterminé par mesure du volume de Dubinin, qui est une estimation du volume microporeux mesuré par adsorption d'azote à 77 K, rapporté à une faujasite de volume de Dubinin égal à 0,325 cm³/g, prise pour référence à 100% de cristallinité.

[0028] Le volume de Dubinin décrit ci-dessus est calculé selon la relation de Dubinin-Radushkevich, telle que décrite par Lowell et coll. (*Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area, Pore Size and Density*, chapitre 9, « Micropore Analysis », pages 143-145), et reproduite ci-dessous :

$$\log V = \log V_0 - D \left(\log \frac{P}{P_0} \right)^2$$

qui relie le volume V d'azote adsorbé dans le matériau adsorbant à la pression relative P/P₀. Le volume de Dubinin est le volume V₀, volume maximal de vapeur d'azote que l'on peut condenser dans les micropores du matériau adsorbant. Il s'exprime en cm³ de vapeur (azote) (ramenée aux conditions normales) par gramme d'adsorbant.

[0029] Préalablement à la mesure, l'échantillon est prétraité à 500°C pendant 12 heures sous vide ($P < 5 \cdot 10^{-6}$ Torr (soit $6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa). La mesure est ensuite effectuée sur un appareil de type ASAP 2010 M de Micromeritics. Le gaz adsorbat utilisé est l'azote. Le tracé de l'isotherme est réalisé à l'aide d'une table de pression d'au moins 35 points entre 0,01 et 1 P/P₀. On porte sur un diagramme la valeur de log V en fonction de $(\log(P/P_0))^2$. Le volume de Dubinin est obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire des points dont $(\log(P/P_0))^2$ est compris entre 1 et 2 (soit $0,039 < P/P_0 < 0,1$). L'incertitude de mesure est de $\pm 0,003$.

[0030] Selon un autre aspect, la présente invention vise un procédé de préparation de zéolite LSX, ledit procédé permettant de stabiliser plus facilement certaines phases zéolitiques très instables, y compris lorsque la réaction est conduite en statique (c'est-à-dire en milieu non agité), d'améliorer les rendements quantitatifs de synthèse, et de garantir un taux de cristallinité élevé des zéolites. De plus, le procédé de l'invention permet de

contrôler efficacement la distribution granulométrique des cristaux de LSX. En outre, le procédé visé est facilement transposable à l'échelle industrielle.

[0031] Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une zéolite LSX, de rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 1,15, de préférence égal à $1 \pm 0,05$, et dont la distribution granulométrique est monomodale et comprise entre 0,1 μm et 10 μm , de préférence entre 0,1 μm et 4 μm , de préférence encore entre 0,1 μm et 3 μm , par mûrissement et cristallisation d'un gel dont la composition molaire répond aux conditions suivantes :

- rapport $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ de 0,75 à 1, de préférence de 0,75 à 0,8 ;
- rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 à 85, de préférence de 65 à 80, et de préférence encore de 70 à 80 ;
- rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,8 à 2,2 ;
- rapport $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,8 à 6, et de préférence de 5 à 5,5.

[0032] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des cristaux de zéolite de type faujasite LSX de forme homogène bien définie, c'est-à-dire substantiellement exempts d'agglomérat de forme non définie et dont la distribution granulométrique est monomodale de largeur de pic (2σ) inférieure à 8, de préférence inférieure à 6, de préférence encore inférieure à 4, de manière tout à fait préférée inférieure à 2.

[0033] Selon un mode de réalisation tout à fait préféré, 80% des cristaux de cette distribution granulométrique monomodale sont compris entre 1 μm et 4 μm , de préférence entre 1 μm et 3 μm . La distribution granulométrique est déterminée par comptage MEB, comme indiqué précédemment.

[0034] En outre, le procédé de l'invention permet d'obtenir des rendements de cristallisation quantitatifs, ou tout au moins quasi quantitatifs, en comparaison avec les rendements obtenus avec les procédés de synthèse connus de l'homme du métier, qu'ils soient réalisés en milieu statique ou agité. Le procédé selon l'invention est par ailleurs facilement transposable à l'échelon industriel, comme indiqué plus haut, et notamment en raison des caractéristiques décrites ci-dessous.

[0035] Ainsi, le procédé de la présente invention met tout d'abord en œuvre un mélange d'une solution aqueuse d'aluminate(s) alcalin(s), avec une source de silice, de préférence une silice colloïdale ou une solution de silicate(s) alcalin(s), et de l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde potassium, jusqu'à gélification du mélange résultant.

[0036] Ce mélange initial est réalisé selon les techniques classiques connues de l'homme du métier, avec les solutions de matières premières appropriées connues dans le domaine, pour autant que soient respectés les rapports molaires indiqués plus haut et rappelés ci-dessous :

- rapport $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ de 0,75 à 1, de préférence de 0,75 à 0,8 ;
- rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 à 85, de préférence de 65 à 80, et de préférence encore de 70 à 80 ;
- rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,8 à 2,2 ;
- rapport $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,8 à 6, et de préférence de 5 à 5,5.

[0037] L'ordre d'introduction des différentes matières premières importe peu ; on peut introduire dans le réacteur de synthèse la solution d'aluminate(s) alcalin(s), puis la source de silice. Selon une variante la source de silice est introduite dans le réacteur, puis est ajoutée la solution d'aluminate(s) alcalin(s). Selon encore une autre variante, la source de silice et la solution d'aluminate(s) alcalin(s) sont introduites simultanément dans le réacteur.

[0038] La solution d'hydroxyde de potassium peut être introduite indifféremment dans la source de silice ou dans la solution d'aluminate(s) alcalin(s), ou bien à la fois dans la source de silice et dans la solution d'aluminate(s) alcalin(s).

[0039] Dans un mode particulier de réalisation, il est possible d'introduire également dans le mélange initial, une semence. Lorsqu'elle est présente, celle-ci est de préférence préalablement mélangée avec la solution d'aluminate(s) alcalin(s) et/ou la source de silice, avant introduction dans le milieu réactionnel. En variante, la semence peut être introduite, dans le milieu réactionnel au cours de la gélification et/ou au début de l'étape de mûrissement du gel.

[0040] La semence est avantageusement choisie parmi les semences habituellement utilisées dans le domaine, et par exemple parmi les zéolites, les argiles et les solutions nucléantes à base de silice et d'alumine, qu'elles soient ou non sous forme de gel.

5 **[0041]** La semence est généralement ajoutée en quantité comprise entre 0,01% et 1,5% en poids, de préférence entre 0,01% et 1% en poids par rapport au poids du mélange initial.

[0042] Le mélange des différentes matières premières indiquées *supra* doit permettre un mélange aussi homogène que possible, et à cet effet, il est
10 avantageux d'utiliser des mélangeurs adaptés et connus dans le domaine, tels que par exemple turbine défloculeuse ou vis d'Archimède. Tout autre type de mélangeur/agitateur peut être utilisé afin d'obtenir un gel homogène.

[0043] Après mélange des différentes matières premières, éventuellement en présence d'une ou plusieurs semences, un gel se forme (gélification),
15 lequel gel est alors engagé dans une étape de mûrissement.

[0044] Selon le procédé de l'invention, le mûrissement est conduit sous agitation, généralement sous forte agitation, avec un taux de cisaillement supérieur à 25 s^{-1} , de préférence supérieur à 50 s^{-1} , de préférence encore supérieur à 100 s^{-1} , et de manière tout à fait préférée supérieur à 125 s^{-1} .

20 **[0045]** Cette agitation peut être assurée par tout moyen connu en soi, étant entendu que le taux de cisaillement indiqué ci-dessus soit respecté. Selon un mode de réalisation avantageux, l'agitation est assurée au moyen d'un agitateur axial et/ou radial, de préférence choisi parmi agitateur hélice, agitateur à pales, par exemple de type « impeller » ou agitateur à pales
25 courbes, et vis d'Archimède. De préférence, l'agitation est assurée par une vis d'Archimède, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-0 818 048.

[0046] Il a été observé qu'une agitation avec un taux de cisaillement supérieur à 25 s^{-1} , de préférence supérieur à 50 s^{-1} , de préférence encore
30 supérieur à 100 s^{-1} , et de manière tout à fait préférée supérieur à 125 s^{-1} , permet un mûrissement optimal du gel, et l'obtention de zéolite avec les caractéristiques souhaitées. Il n'y a pas de limite supérieure au taux de

cisaillement préconisé, si ce n'est celui imposé par les caractéristiques mécaniques de l'agitateur utilisé.

[0047] L'agitation pendant le mûrissement permet notamment de pallier les inconvénients habituellement rencontrés lors des préparations classiques de zéolites, notamment faujasites X à basse teneur en silice, en particulier
5 lorsque l'étape de mûrissement est effectuée en statique.

[0048] En effet, au cours des synthèses en milieu statique de zéolites, les germes apparaissent de façon aléatoire dans le milieu de synthèse c'est-à-dire à des endroits imprévisibles et à des moments différents ce qui conduit à
10 des distributions granulométriques de cristaux larges et peu reproductibles et à la présence de plusieurs phases cristallines ou amorphes intermédiaires.

[0049] Le mûrissement du gel défini précédemment est généralement conduit à une température comprise entre 0°C et 80°C, de préférence entre 30°C et 70°C. Une température inférieure à 0°C peut ralentir de manière non
15 souhaitée l'étape de mûrissement, ce qui pourrait impacter négativement la rentabilité. Une température supérieure à 80°C peut être envisagée, mais conduirait à des coûts de fabrication prohibitifs.

[0050] Le mûrissement du gel est ainsi avantageusement conduit à une température préférentielle comprise entre 30°C et 70°C, pendant une durée
20 comprise entre 0,5 heures et 40 heures, de préférence entre 5 heures et 30 heures, et de manière plus préférée entre 10 heures et 24 heures.

[0051] Après cette étape de mûrissement, le milieu réactionnel est engagé dans une étape de cristallisation. Celle-ci est avantageusement conduite à une température comprise entre 50°C et 100°C, pendant une durée comprise
25 entre 0,5 heure et 10 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures.

[0052] La cristallisation peut être effectuée en statique ou sous agitation. Lorsque la cristallisation est conduite sous agitation, celle-ci peut être de tout type, et de préférence avec un taux de cisaillement supérieur à 25 s⁻¹, de
préférence supérieur à 50 s⁻¹, de préférence encore supérieur à 100 s⁻¹, et
30 de manière tout à fait préférée supérieur à 125 s⁻¹. Par exemple, l'agitation du milieu de cristallisation est conduite dans les mêmes conditions d'agitation

(agitateur, taux de cisaillement) que celles utilisées dans l'étape de mûrissement.

[0053] Le procédé selon la présente invention présente l'avantage de diminuer considérablement la durée globale du procédé de fabrication industrielle, avec des mûrissements entre 0°C et 80°C, de préférence entre 30°C et 70°C environ, se déroulant sur des durées de 0,5 à 40 heures, et des cristallisations à 50-100°C durant 0,5 à 10 heures. Différentes combinaisons des variantes des étapes de mûrissement et de cristallisation définies ci-dessus sont possibles, et toutes ces variantes appartiennent à la présente invention.

[0054] À l'issue de la cristallisation, la zéolite obtenue est récupérée selon les techniques classiques connues de l'homme du métier, telles que filtration, lavage, séchage, et autres...

[0055] Contrairement aux divers procédés connus de l'art antérieur, l'ensemble du procédé selon la présente invention présente comme autre avantage de pouvoir être mis en œuvre à pression atmosphérique et avec des durées, notamment de cristallisation, plus faibles, permettant ainsi la synthèse de zéolites LSX de cristallinité et granulométrie contrôlées.

[0056] La présente invention est maintenant décrite à l'aide des exemples qui suivent, qui ont pour but d'illustrer certains modes de réalisation de l'invention, sans toutefois limiter la portée de ladite invention, telle que revendiquée dans les revendications annexées.

Exemple 1: Synthèse de zéolite LSX à l'échelle du laboratoire.

Étape a) : Préparation du gel

1) Solution 1 d'aluminate de sodium et de potassium :

- Eau déminéralisée : 800 g
- Hydroxyde de sodium (pureté 99%) : 420 g
- Hydroxyde de potassium (pureté en K₂O :85%) : 255 g

[0057] Cette solution est portée à 115°C puis 240 g d'hydroxyde d'aluminium sont ajoutés.

2) Solution 2 de silicate de sodium :

- Eau déminéralisée : 620 g
- Silicate de sodium : 710 g

[0058] Dans un réacteur de 3 L, les solutions 1 et 2 sont mélangées au moyen d'une turbine défloculeuse à 2000 tours/minute pendant 5 minutes pour obtenir un gel homogène. Cette composition correspond à la stœchiométrie suivante :



[0059] Après mélange des réactifs et gélification, le gel est ensuite mûrit 18 heures à 50°C, puis on effectue la cristallisation pendant 4 heures à 95°C, le mûrissement et la cristallisation étant effectués dans les mêmes conditions d'agitation, conditions que l'on a fait varier, comme relaté dans le tableau ci-après. En variante, la cristallisation est effectuée dans des conditions d'agitation différentes (plus fort ou plus faible taux de cisaillement), voire en statique (sans agitation, taux de cisaillement nul).

[0060] Les cristaux obtenus après filtration, lavage et séchage sont identifiés par diffraction des rayons X comme étant de la zéolite de type faujasite. L'analyse chimique du solide donne un rapport Si/Al = 1,01.

[0061] Les résultats obtenus (cf. Tableau 1) sont exprimés en valeurs de cristallinité mesurées par leur volume de Dubinin qui est une estimation du volume microporeux, mesuré par adsorption d'azote à 77°K, rapporté à celui d'une LSX prise pour référence à 100% de cristallinité, égal à 0,325 cm³/g (calcul théorique).

-- Tableau 1 --

<i>Mode d'agitation</i>	<i>Vitesse d'agitation tr/min</i>	<i>Taux de cisaillement s⁻¹</i>	<i>Volume de Dubinin cm³/g</i>	<i>Cristallinité</i>
Statique	0	0	0,310	95%
Impeller	50	27	0,301	93%
	250	135	0,300	92%
Vis d'Archimède	50	26	0,304	93,5%
	200	100	0,308	94,8%
	250	130	0,311	96%
	250*	130*	0,312	96,5%

* :vitesse et taux de cisaillement pour l'étape de mûrissement, l'étape de cristallisation étant réalisée en statique (sans agitation, taux de cisaillement nul).

[0062] On constate qu'à conditions identiques de mûrissement et cristallisation, le passage de la synthèse du milieu statique à un milieu agité au moyen d'un agitateur type « impeller » ou vis d'Archimède, ne provoque pas de perte réelle de cristallinité.

[0063] L'utilisation de la vis d'Archimède comme outil de mélange permet d'obtenir une poudre de très bonne cristallinité (supérieure à 95%) même à fort taux de cisaillement.

[0064] L'analyse du produit obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de déterminer la distribution granulométrique des cristaux et de mesurer un diamètre moyen en nombre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après :

-- Tableau 2 --

Mode d'agitation	Vitesse d'agitation tr/min	Taux de cisaillement s ⁻¹	Distribution granulométrique	p (%)	D ₅₀	2σ
Statique	0	0	Pseudo-gaussien 0,1 μm et 11 μm	0	5,6	11,6
Impeller	50	27	mono-modale	4	2,3	2,8
	250	135	mono-modale	15	1,3	1,2
Vis d'Archimède	50	26	mono-modale	8	3,9	5,1
	200	100	mono-modale	45	2,6	2,8
	250	130	mono-modale	51	2,2	2,6
	250*	130*	mono-modale	42	2,4	2,8

* :vitesse et taux de cisaillement pour l'étape de mûrissement, l'étape de cristallisation étant réalisée en statique (sans agitation, taux de cisaillement nul).

[0065] On constate que le passage d'un milieu statique pendant le mûrissement et la cristallisation à un milieu agité pendant les mêmes étapes permet d'obtenir des cristaux de zéolithe de distribution granulométrique gaussienne monomodale, plus étroite et de diamètre moyen en nombre inférieur à 4 μm, avec des taux de cisaillements supérieurs à 25 s⁻¹.

Exemple 2 : Synthèse au moyen d'une semence type LSX

[0066] On reproduit les conditions de l'exemple 1 précédent, à la différence près que juste avant l'opération de mélange dans le réacteur de 3 L, on ajoute à la solution 1 d'aluminate un pourcentage de poudre de LSX (pourcentage en poids de produit anhydre par rapport à la masse totale du gel de départ). L'ajout est réalisé sous agitation avec différents taux de cisaillement comme indiqué dans le Tableau ci-après.

[0067] On constate que l'ajout d'une poudre de zéolite LSX comme semence en quantité en poids inférieur à 1% permet d'obtenir une zéolite LSX de très haute pureté, pour des taux de cisaillement supérieurs à 25 s⁻¹.

[0068] Les résultats de cristallinité et de distribution granulométrique sont présentés dans les Tableaux 3 et 4 suivants :

-- Tableau 3 --

Mode d'agitation	Taux de cisaillement s ⁻¹	% de semence	Volume de Dubinin cm ³ /g	Cristallinité
Vis d'Archimède	26	0,25	0,312	96%
	130	0,25	0,311	96%
	130	1	0,295	90%

-- Tableau 4 --

Mode d'agitation	Taux de cisaillement s ⁻¹	% de semence	Distribution granulométrique	p (%)	D ₅₀	2σ
Vis d'Archimède	26	0,25	mono-modale	31	3,0	5
	130	0,25	mono-modale	64	2,8	4
	130	1	mono-modale	66	1,5	1,4

Exemple 3 : Synthèse de zéolite LSX à l'échelle industrielle

[0069] Les réactifs sont préparés comme dans l'exemple 1, les chiffres précédemment exprimés en grammes étant exprimés en kilogrammes. On utilise un réacteur de 3 m³, muni d'une vis d'Archimède.

[0070] Le procédé de synthèse est alors conduit dans les mêmes conditions (taux de cisaillement, température, durée) que celles exposées dans l'exemple 1.

[0071] La zéolite obtenue présente des caractéristiques tout à fait semblables à celles obtenues dans l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Zéolite de type LSX de rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 1,15, de préférence égal à $1 \pm 0,05$, sous forme de cristaux dont :
- 5 - la distribution granulométrique déterminée par comptage MEB est monomodale, de largeur de pic (2σ) inférieure à 8, de préférence inférieure à 6, de préférence encore inférieure à 4, de manière tout à fait préférée inférieure à 2 ; et
- 10 - le diamètre moyen en nombre mesuré par microscopie électronique à balayage est supérieur à $0,1 \mu\text{m}$ et inférieur à $10 \mu\text{m}$, de préférence inférieur à $4 \mu\text{m}$, de préférence encore inférieur à $3 \mu\text{m}$.
2. Zéolite selon la revendication 1, dont le taux de cristallinité est supérieur à 88%, de préférence supérieur à 93% et de manière encore
- 15 préférée supérieur à 95%.
3. Procédé de préparation d'une zéolite de type LSX selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dont les cristaux présentent un diamètre moyen en nombre mesuré par microscopie électronique à balayage
- 20 supérieur à $0,1 \mu\text{m}$ et inférieur à $10 \mu\text{m}$, de préférence inférieur à $4 \mu\text{m}$, de préférence encore inférieur à $3 \mu\text{m}$, de rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 1,15, de préférence égal à $1 \pm 0,05$, comprenant au moins une étape de mûrissement sous agitation, et une étape de cristallisation, éventuellement sous agitation, d'un gel dont la composition molaire répond
- 25 aux conditions suivantes :
- rapport $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ de 0,75 à 1, de préférence de 0,75 à 0,8 ;
 - rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 à 85, de préférence de 65 à 80, et de préférence encore de 70 à 80 ;
 - rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,8 à 2,2 ;
 - 30 • rapport $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,8 à 6, et de préférence de 5 à 5,5.

4. Procédé selon la revendication 3 de synthèse de zéolite LSX présentant un taux de cristallinité supérieur à 88%, de préférence supérieur à 93% et de manière encore préférée supérieur à 95%.

Former Claim 5 is deleted

5 5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le gel est mûri sous agitation avec un taux de cisaillement supérieur à 25 s^{-1} , de préférence supérieur à 50 s^{-1} , de préférence encore supérieur à 100 s^{-1} , de manière tout à fait préférée supérieur à 125 s^{-1} .

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel l'agitation est assurée au moyen d'un agitateur axial et/ou radial, de préférence choisi parmi agitateur hélice, impeller, et vis d'Archimède, de préférence au moyen d'une vis d'Archimède.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans lequel le mûrissement est conduit à une température comprise entre 0°C et 80°C , de préférence entre 30°C et 70°C .

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, comprenant les étapes suivantes :

- a) mélange d'une solution d'aluminate(s) alcalin(s), avec une source de silice, de préférence une silice colloïdale ou une solution de silicate(s) alcalin(s), et de l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde potassium, jusqu'à gélification du mélange résultant,
- 25 b) mûrissement dudit gel sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 80°C , de préférence entre 30°C et 70°C , pendant une durée comprise entre 0,5 heures et 40 heures, de préférence entre 5 heures et 30 heures, et de manière plus préférée entre 10 heures et 24 heures ;
- c) cristallisation, éventuellement sous agitation, à une température
30 comprise entre 50°C et 100°C , pendant une durée comprise entre 0,5 heure et 10 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures ;

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la cristallisation est conduite sous agitation, de préférence avec un taux de cisaillement supérieur à 25 s^{-1} , de préférence supérieur à 50 s^{-1} , de préférence encore supérieur à 100 s^{-1} , de manière tout à fait préférée 125 s^{-1} .

5

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, dans lequel la cristallisation est conduite dans les mêmes conditions d'agitation que celles du mûrissement selon la revendication 6.

10

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel une semence, en quantité comprise entre 0,01% et 1,5% en poids par rapport au poids du mélange initial, est ajoutée, par parties ou en totalité dans une ou plusieurs des étapes suivantes dudit procédé :

- dans le mélange de l'étape a) ;
- 15 - au cours de la gélification ; et/ou
- au début du mûrissement.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel la semence est choisie parmi les zéolites, les argiles et les solutions
20 nucléantes à base de silice et d'alumine.