

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 918 979
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
(21) N° d'enregistrement national : 07 05315
(51) Int Cl⁸ : C 01 B 37/00 (2006.01), C 01 B 37/02, B 01 J 29/70,
29/03

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.07.07.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.01.09 Bulletin 09/04.

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

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : IFP — FR.

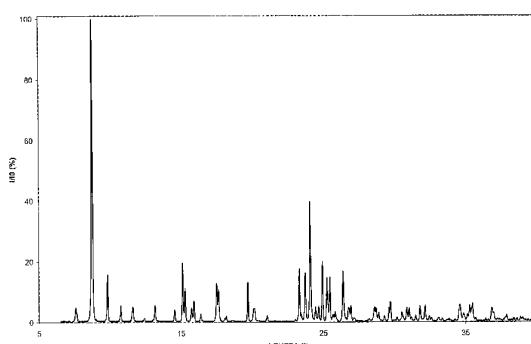
(72) Inventeur(s) : LORGUILLOUX YANNICK,
PAILLAUD JEAN LOUIS, CAULLET PHILIPPE, PATARIN JOEL et BATS NICOLAS.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) SOLIDE CRISTALLISE IM-16 ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

(57) L'invention concerne un solide cristallisé, désigné sous l'appellation IM-16, 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 mXO₂; nGeO₂; pZ₂O₃; qR; sF; wH₂O, où R représente une ou plusieurs espèce(s) organique(s), X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différentes) du germanium, Z représente au moins un élément trivalent et F est le fluor.



FR 2 918 979 - A1



Domaine technique

La présente invention se rapporte à un nouveau solide cristallisé appelé ci-après IM-16 présentant une nouvelle structure cristalline ainsi qu'au procédé de préparation dudit solide.

5 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 10 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 15 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 20 (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.*, 25 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 30 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 5 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. Corm et al, *Chem. Commun.*, 2001, 16, 1486, *Chem. Commun.*, 2003, 9, 1050), ou IM-12 (JL.Paillaud et al, *Science*, 2004, 10 304, 990).

Description de l'invention

La présente invention a pour objet un nouveau solide cristallisé, appelé solide cristallisé IM-16, présentant une nouvelle structure cristalline. Ledit solide présente une composition 15 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 0,2 et 1, n est compris entre 0 20 et 0,8, 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 0,2.

Le solide cristallisé IM-16 selon l'invention présente un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1. Ce nouveau solide cristallisé IM-16 25 présente une nouvelle structure cristalline.

Ce diagramme de diffraction est obtenu 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 30 l'échantillon. L'erreur de mesure Δ(d_{hkl}) sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue Δ(2θ) affectée à la mesure de 2θ. Une erreur absolue Δ(2θ) 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-16 selon l'invention comporte au moins les 5 raies aux valeurs de d_{hkl} données dans le tableau 1. 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 $\pm 0,003\text{\AA}$. Le diagramme DRX ayant permis d'établir le tableau 1 a été réalisé à partir d'un solide cristallisé IM-16 sous sa forme brute de synthèse.

10 Tableau 1 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide cristallisé IM-16

| 2 thêta (°) | d_{hkl} (\AA) | I/I_0 | 2 thêta (°) | d_{hkl} (\AA) | I/I_0 |
|-------------|----------------------------|---------|-------------|----------------------------|---------|
| 7,55 | 11,70 | ff | 24,45 | 3,64 | ff |
| 8,73 | 10,12 | FF | 24,68 | 3,60 | ff |
| 9,81 | 9,01 | f | 24,94 | 3,57 | f |
| 10,74 | 8,23 | ff | 25,25 | 3,52 | f |
| 11,59 | 7,63 | ff | 25,46 | 3,50 | ff |
| 13,15 | 6,73 | ff | 26,39 | 3,37 | f |
| 14,53 | 6,09 | ff | 26,96 | 3,31 | ff |
| 15,13 | 5,85 | f | 28,61 | 3,12 | ff |
| 15,30 | 5,79 | ff | 29,74 | 3,00 | ff |
| 15,75 | 5,62 | ff | 30,88 | 2,89 | ff |
| 15,92 | 5,56 | ff | 31,05 | 2,88 | ff |
| 17,51 | 5,06 | ff | 31,81 | 2,81 | ff |
| 17,64 | 5,02 | ff | 32,16 | 2,78 | ff |
| 19,70 | 4,50 | ff | 34,61 | 2,59 | ff |
| 20,12 | 4,41 | ff | 35,29 | 2,54 | ff |
| 23,32 | 3,81 | f | 35,49 | 2,53 | ff |
| 23,73 | 3,75 | f | 36,86 | 2,44 | ff |
| 24,08 | 3,69 | mf | | | |

15 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 ; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; FF ≥ 85 .

Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé IM-16 selon l'invention ne comporte pas de raie ayant une intensité relative I/I_0 forte (F) et moyenne (m).

Le solide cristallisé IM-16 selon l'invention présente une nouvelle structure cristalline de base ou topologie qui est caractérisée par son diagramme de diffraction X donné par la figure 1. La 5 figure 1 été établie à partir d'un solide cristallisé IM-16 sous sa forme brute de synthèse.

Ledit solide IM-16 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 0,2 et 1, n est compris entre 0 et 0,8, 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 0,2.

Avantageusement, le rapport X/Ge de la charpente du solide cristallisé IM-16 selon l'invention 15 est compris entre 0,25 et ∞ , de préférence entre 0,5 et 1,5 et de manière très préférée entre 0,7 et 1. La valeur de n est préférentiellement comprise entre 0,05 et 0,8. Le rapport $\{(n+m)/p\}$ 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 0,01 et 0,02. La valeur de q est comprise entre 0 et 0,2, 20 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 0,2, de préférence comprise entre 0 et 0,1.

Conformément à l'invention, X est préférentiellement choisi parmi le silicium, l'étain et le 25 titane, très préférentiellement X est le silicium, 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-16 selon l'invention est alors, lorsque l'oxyde de germanium et l'élément Z sont présents, un métallogermanosilicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le 30 tableau 1, en particulier lorsqu'il se trouve sous sa forme brute de synthèse. De manière encore plus préférée, X est le silicium et Z est l'aluminium : le solide cristallisé IM-16 selon

l'invention est alors un aluminogermanosilicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le tableau 1, en particulier lorsqu'il se trouve sous sa forme brute de synthèse.

Dans le cas où le solide cristallisé IM-16 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-16 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-16 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-éthyl-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.

Le solide cristallisé IM-16 selon l'invention est de préférence un solide zéolithique.

L'invention concerne également un procédé de préparation du solide cristallisé IM-16 dans lequel on fait réagir un mélange aqueux comportant au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , éventuellement au moins une source d'au moins un oxyde Z_2O_3 , éventuellement au moins une source d'au moins un oxyde de germanium, au moins une espèce organique R et au moins une source d'ions fluorures, le mélange présentant préférentiellement la composition molaire suivante :

$(XO_2+GeO_2)/Z_2O_3$: au moins 5, de préférence au moins 10,

$H_2O/(XO_2+GeO_2)$: 1 à 50, de préférence 2 à 30,

$R/(XO_2+GeO_2)$: 0,1 à 3, de préférence 0,25 à 1,

XO_2/GeO_2 : 0,5 à ∞ , de préférence 1 à 10, et de manière très préférée de 1,5 à 4,

$F/(XO_2+ GeO_2)$: 0,1 à 2, de préférence 0,2 à 1,

où X est un ou plusieur(s) élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, de préférence 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. De manière préférée, ledit mélange aqueux comporte au moins une source d'un oxyde de germanium.

Conformément au procédé selon l'invention, R est une espèce organique jouant le rôle de structurant organique. Préférentiellement, R est le composé azoté 1-éthyl-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 tétraisopropoxygermanium. La source de germanium est 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'aluminate 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, de l'hydroxyde de 1-éthyl-3-méthylimidazolium et une source d'ions fluorures.

Le procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange réactionnel aqueux appelé gel et
5 renfermant au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , éventuellement au moins une source d'au moins un oxyde GeO_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. De manière préférée, ledit mélange réactionnel aqueux renferme au moins une source d'au moins un oxyde GeO_2 . Les quantités desdits réactifs sont ajustées de manière à conférer à ce gel une
10 composition permettant sa cristallisation en solide cristallisé IM-16 de formule générale $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : sF : wH_2O$, 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-16 se forme. Le gel est avantageusement mis sous conditions hydrothermales sous une pression de réaction autogène, éventuellement en ajoutant du gaz, par exemple de
15 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 qui ne dépasse pas 175°C jusqu'à la formation des cristaux de solide IM-16 selon l'invention. La durée nécessaire pour obtenir la cristallisation varie généralement entre 1 heure et plusieurs mois en fonction de la composition des réactifs dans le gel, de l'agitation et de la température de réaction. La mise en
20 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-16 au détriment d'impuretés. De tels germes comprennent des solides cristallisés, notamment des cristaux de solide IM-16. 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
30 ces étapes, toutes les méthodes conventionnelles connues de l'Homme du métier peuvent être employées.

La présente invention concerne également l'utilisation dudit solide IM-16 en tant qu'adsorbant. De préférence, ledit solide IM-16 est débarrassé de l'espèce organique, de préférence du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium, lorsqu'il est utilisé comme adsorbant. Lorsqu'il est utilisé comme adsorbant, le solide cristallisé IM-16 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 IM-16 selon l'invention.

On prépare d'abord une solution d'hydroxyde de 1-éthyl-3-méthylimidazolium comme suit :

15 20 g d'une solution aqueuse à 50% en masse de bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (Solvionic), soit 52,33 mmol, sont versés dans un flacon en polypropylène de 500 mL (Nalgen). 52,33 g de résine Dowex SBR LC NG, forme OH (Supelco), puis 100 mL d'eau distillée sont ajoutés à cette solution. Le mélange est agité pendant 16 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est séparée de la résine par filtration. Le rendement de 20 l'échange anionique est alors vérifié en comparant les résultats d'un dosage acido-basique classique à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique avec ceux d'un dosage par RMN ¹H en présence de dioxane comme référence interne. La concentration de la solution en cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium n'étant alors que de 0,36 mol.L⁻¹, la solution est alors concentrée à l'aide d'un lyophilisateur de paillasse (Cryo Rivoire) jusqu'à ce que le volume de la solution 25 soit d'environ 20 mL. La concentration de la solution est ensuite à nouveau dosée à l'aide des techniques décrites précédemment. L'utilisation de la RMN permet en outre de vérifier que le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium n'est pas dégradé. La concentration finale en hydroxyde de 1-éthyl-3-méthylimidazolium de la solution est 2,41 mol.L⁻¹.

30 9,597 mL d'une solution aqueuse à 2,41 mol/L d'hydroxyde de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (2,967 g de R-OH) sont versés dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur.

1,937 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. 6,193 ml (5,782 g) de TEOS (tétraéthoxysilane, Fluka) 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 et 5 d'éliminer l'excès d'eau. 1,024 ml (1,157 g) de solution aqueuse de HF (acide fluorhydrique 40 % massique, Carlo Erba) 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-éthyl-3-méthylimidazolium : 0,5 HF : 8 H₂O. La chemise en Téflon contenant le mélange de synthèse (pH ~ 7,5) est alors introduite dans un 10 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 0,81 g. Le produit solide séché a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant 15 constitué de solide IM-16.

Exemple 2 : préparation d'un solide IM-16 selon l'invention

9,597 mL d'une solution aqueuse à 2,41 mol/L d'hydroxyde de 1-éthyl-3-méthylimidazolium 20 (2,967 g de R-OH), préparée selon la méthode décrite dans l'exemple 1, sont versés dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur. 0,969 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. 8,253 ml (7,709 g) de TEOS (tetraéthoxysilane, Fluka) sont alors introduits. Le mélange est ensuite agité pendant 48 heures à température ambiante, afin 25 d'évaporer l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS et d'éliminer l'excès d'eau. 1,024 ml (1,157 g) de solution aqueuse de HF (acide fluorhydrique 40 % massique, Carlo Erba) 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 : 0,8 SiO₂ : 0,2 GeO₂ : 0,5 1-éthyl-3-méthylimidazolium : 0,5 HF : 8 H₂O.

La chemise en Téflon contenant le mélange de synthèse (pH ~ 8) 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 5 séché à 70 °C pendant 24 heures. La masse de produit sec obtenue est d'environ 0,88 g.

Le produit solide séché a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide IM-16.

Exemple 3 : préparation d'un solide IM-16 selon l'invention

10

14,395 mL d'une solution aqueuse à 2,41 mol/L d'hydroxyde de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (4,447 g de R-OH), préparée selon la méthode décrite dans l'exemple 1, sont versés dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur. 0,0109 g d'hydroxyde d'aluminium (63 à 15 67 % en masse d'Al₂O₃, Fluka) et 1,453 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 0,055 g du produit de la synthèse obtenu dans l'exemple 1 préalablement broyé (soit 2 % de la masse des oxydes SiO₂, GeO₂ et Al₂O₃) sont alors introduits en tant que germes, puis le mélange est agité pendant 15 minutes. 4,643 ml (4,337 g) de TEOS (tetraéthoxysilane, Fluka) sont alors introduits. Le mélange est ensuite agité pendant 48 heures 20 à température ambiante, afin d'évaporer l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS et d'éliminer l'excès d'eau. 0,768 ml (0,868 g) de solution aqueuse de HF (acide fluorhydrique 40 % massique, Carlo Erba) 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 : 0,02 Al₂O₃ : 1 1-éthyl-3-méthylimidazolium : 0,5 HF : 8 25 H₂O (+ 2% en masse de germes par rapport à SiO₂, GeO₂ et Al₂O₃).

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 30 séché à 70 °C pendant 24 heures. La masse de produit sec obtenue est d'environ 1,21 g.

Le produit solide séché a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide IM-16.

Exemple 4 : préparation d'un adsorbant contenant le solide cristallisé IM-16.

5

Le solide utilisé est le solide brut de synthèse de l'exemple 2 et comprenant l'espèce organique 1-éthyl-3-méthylimidazolium. Ce solide 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

10 calciné à 550°C pendant 8 heures sous flux d'air puis encore 8 heures sous flux d'oxygène.

Le solide obtenu est alors 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.

15 L'adsorbant ainsi préparé est composé de 80% du solide zéolithique IM-16 et de 20% d'alumine.

REVENDICATIONS

1. Solide cristallisé IM-16 présentant un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

5

| 2 thêta (°) | dhkl (Å) | I/I0 | 2 thêta (°) | dhkl (Å) | I/I0 |
|-------------|----------|------|-------------|----------|------|
| 7,55 | 11,70 | ff | 24,45 | 3,64 | ff |
| 8,73 | 10,12 | FF | 24,68 | 3,60 | ff |
| 9,81 | 9,01 | f | 24,94 | 3,57 | f |
| 10,74 | 8,23 | ff | 25,25 | 3,52 | f |
| 11,59 | 7,63 | ff | 25,46 | 3,50 | ff |
| 13,15 | 6,73 | ff | 26,39 | 3,37 | f |
| 14,53 | 6,09 | ff | 26,96 | 3,31 | ff |
| 15,13 | 5,85 | f | 28,61 | 3,12 | ff |
| 15,30 | 5,79 | ff | 29,74 | 3,00 | ff |
| 15,75 | 5,62 | ff | 30,88 | 2,89 | ff |
| 15,92 | 5,56 | ff | 31,05 | 2,88 | ff |
| 17,51 | 5,06 | ff | 31,81 | 2,81 | ff |
| 17,64 | 5,02 | ff | 32,16 | 2,78 | ff |
| 19,70 | 4,50 | ff | 34,61 | 2,59 | ff |
| 20,12 | 4,41 | ff | 35,29 | 2,54 | ff |
| 23,32 | 3,81 | f | 35,49 | 2,53 | ff |
| 23,73 | 3,75 | f | 36,86 | 2,44 | ff |
| 24,08 | 3,69 | mf | | | |

- 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 0,2 et 1, n est compris entre 0 et 0,8, 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 0,2.
- 10 2. Solide cristallisé IM-16 selon la revendication 1 dans lequel X est le silicium.
- 15 3. Solide cristallisé IM-16 selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel Z est l'aluminium.

4. Solide cristallisé IM-16 selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le rapport $\{(n+m)/p\}$ est supérieur ou égal à 10, n est compris entre 0,05 et 0,8, 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 0,2.

5. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-16 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 XO_2 , éventuellement d'au moins une source d'au moins un oxyde Z_2O_3 , évenuellement d'au moins une source d'au moins un oxyde GeO_2 , 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-16 se forme.

10 6. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-16 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,

$H_2O/(XO_2+GeO_2)$: 1 à 50,

$R/(XO_2+GeO_2)$: 0,1 à 3,

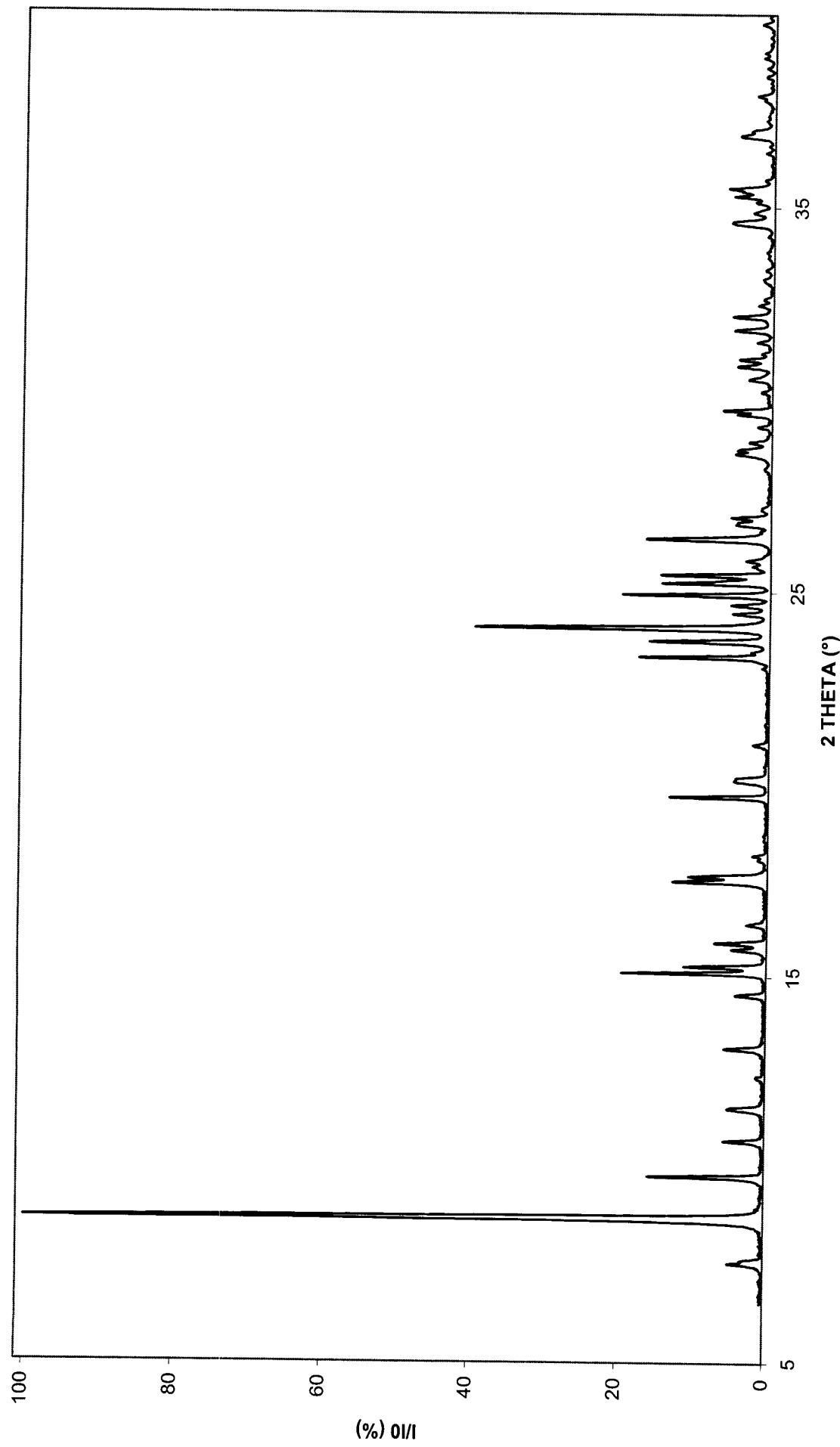
15 XO_2/GeO_2 : 0,5 à ∞ ,

$F/(XO_2+ GeO_2)$: 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-éthyl-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-16 selon l'une des revendications 1 à 4 ou préparé selon l'une des revendications 5 à 8 comme adsorbant.

FIG.1

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement
nationalFA 696208
FR 0705315établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|--|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| E | WO 2007/135266 A (IFP [FR]; LORGUILLOUX YANNICK [FR]; PAILLAUD JEAN-LOUIS [FR]; CAULLET) 29 novembre 2007 (2007-11-29) * le document en entier * ----- | 1-9 | C01B37/00 C01B37/02 B01J29/70 B01J29/03 |
| A | EP 1 440 936 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 28 juillet 2004 (2004-07-28) * le document en entier * ----- | 1-9 | |
| A | EP 1 454 882 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 8 septembre 2004 (2004-09-08) * le document en entier * ----- | 1-9 | |
| A | EP 1 518 827 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 mars 2005 (2005-03-30) * le document en entier * ----- | 1-9 | |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) | |
| | | C01B | |
| 2 | Date d'achèvement de la recherche | Examinateur | |
| | 7 février 2008 | Besana, Sonia | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0705315 FA 696208**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07-02-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|--|--|
| WO 2007135266 | A | 29-11-2007 | FR | 2901550 A1 | 30-11-2007 |
| EP 1440936 | A | 28-07-2004 | CN FR JP US ZA | 1524790 A 2850099 A1 2004217518 A 2004209759 A1 200309709 A | 01-09-2004 23-07-2004 05-08-2004 21-10-2004 27-08-2004 |
| EP 1454882 | A | 08-09-2004 | CN FR JP US ZA | 1618737 A 2852024 A1 2004269354 A 2004220045 A1 200401710 A | 25-05-2005 10-09-2004 30-09-2004 04-11-2004 02-09-2005 |
| EP 1518827 | A | 30-03-2005 | DE DK FR JP US | 602004009011 T2 1518827 T3 2860224 A1 2005104822 A 2005067604 A1 | 27-12-2007 03-12-2007 01-04-2005 21-04-2005 31-03-2005 |