

WO 2018/054810 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
29 mars 2018 (29.03.2018)

(10) Numéro de publication internationale

WO 2018/054810 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
*C01B 39/20* (2006.01)      *C01B 39/24* (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2017/073407

(22) Date de dépôt international :  
18 septembre 2017 (18.09.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1658970      23 septembre 2016 (23.09.2016) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON (FR).

(72) Inventeurs : DODIN, Mathias ; 0020 Bd du General de Gaulle, 69600 OULLINS (FR). BATS, Nicolas ; 0059 Av C. de la Colombiere, 69360 SAINT SYMPHORIEN D'OZON (FR). PATARIN, Joël ; 10 rue des Merles, 68720 FLAXLANDEN (FR). DAOU, Jean ; 6 avenue Robert Schuman, 68100 MULHOUSE (FR). BOREL, Maëva ; 0050 Boulevard Charles Stoessel, 68200 MULHOUSE (FR).

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

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING A NANOMETRIC ZEOLITE Y

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE ZEOLITHE Y NANOMETRIQUE

(57) Abstract: The invention describes a process for preparing a nanometric zeolite Y of FAU structural type having a crystal size of less than 100 nm and a ratio A/B of greater than 2 comprising the mixing, in an aqueous medium, of at least one source AO<sub>2</sub> of at least one tetravalent element A chosen from silicon, germanium or titanium, alone or as a mixture, of at least one source BO<sub>b</sub> of at least one trivalent element B chosen from aluminum, boron, iron, indium or gallium, alone or as a mixture, of at least one source C<sub>2/m</sub>O of an alkali or alkaline-earth metal C chosen from lithium, sodium, potassium, calcium or magnesium, alone or as a mixture, said source C<sub>2/m</sub>O also comprising at least one source of hydroxide ions in order to obtain a gel, the maturing of the gel obtained at the end of step (i) at a temperature between -15°C and 60°C, with or without stirring, for a duration of between 10 hours and 60 days, after at least 10 hours and less than 72 hours of maturing, the single or repeated addition of at least one source of at least one tetravalent element A and the hydrothermal treatment of the gel obtained at the end of step (iii) at a temperature of between 20°C and 200°C, under autogenous reaction pressure, for a duration of between 1 hour and 14 days, to obtain the crystallization of said nanometric zeolite Y of FAU structural type.

(57) Abrégé : L'invention décrit un procédé de préparation d'une zéolithe Y nanométrique de type structural FAU ayant une taille de cristaux inférieure à 100 nm et un rapport A/B supérieur à 2 comprenant le mélange, en milieu aqueux, d'au moins une source AO<sub>2</sub> d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane seul ou en mélange, d'au moins une source BO<sub>b</sub> d'au moins un élément trivalent B choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium, le gallium, seul ou en mélange, d'au moins une source C<sub>2/m</sub>O d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium seul ou en mélange, ladite source C<sub>2/m</sub>O comportant également au moins une source d'ions hydroxydes pour obtenir un gel, le mûrissement du gel obtenu à l'issue de l'étape (i) à une température comprise entre -15°C et 60°C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise entre 10 heures et 60 jours, après au moins 10 heures et moins de 72 heures de mûrissement, l'ajout unique ou répété d'au moins une source d'au moins un élément tétravalent A et le traitement hydrothermal du gel obtenu à l'issue de l'étape (iii) à une température comprise entre 20°C et 200°C, sous pression de réaction autogène, pendant une durée comprise entre 1 heure et 14 jours, pour obtenir la cristallisation de ladite zéolithe Y nanométrique de type structural FAU.

## PROCEDE DE PREPARATION D'UNE ZEOLITHE Y NANOMETRIQUE

### Domaine technique

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation d'une zéolithe Y de type structural FAU dont la taille des cristaux est inférieure à 100 nm  
5 que l'on appelle dans toute la suite du texte "zéolithe nanométrique", ayant un rapport Si/Al de structure supérieur à 2 et une très bonne cristallinité, ledit procédé étant mis en œuvre de préférence en absence d'espèce structurante organique, et étant caractérisé par l'ajout à un moment bien défini de l'étape de mûrissement,  
10 d'une source d'un élément tétravalent A (de préférence A = Si). Ladite zéolithe Y nanométrique de type structural FAU trouve avantageusement son application en tant que catalyseur, adsorbant ou agent de séparation.

### Art antérieur

Les zéolithes, ou tamis moléculaires, sont des matériaux cristallins constitués d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres  $\text{TO}_4$  interconnectés (T peut représenter  
15 Si, Al, B, P, Ge, Ti, Ga, Fe, par exemple). L'organisation des éléments  $\text{TO}_4$  engendre un réseau ordonné de micropores constitué de canaux et de cavités dont les dimensions sont compatibles avec les molécules organiques de petite taille. Selon la manière dont sont disposés les atomes de charpente, on distingue différentes structures zéolithiques (il en existe à ce jour plus de 220 [<http://www.iza-structure.org/databases>]). Chaque structure possède donc un réseau cristallin propre  
20 qui peut être identifié par son diagramme de diffraction des rayons X.

Les applications des zéolithes sont nombreuses et concernent des domaines tels que la catalyse, l'adsorption, l'échange ionique ou encore la purification. L'utilisation d'une zéolithe est conditionnée par les caractéristiques de son réseau poreux  
25 (dimensions, etc.) et sa composition chimique. Une zéolithe aluminosilicique possède une charpente chargée négativement, en raison du déficit de charge apporté par chaque atome d'aluminium par rapport au silicium, et qui requiert donc la présence de cations de compensation facilement échangeables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.). Lorsque ces

derniers sont remplacés, partiellement ou totalement, par des cations ammonium  $\text{NH}_4^+$ , il est ensuite possible de calciner la zéolithe afin d'obtenir une structure acide (les  $\text{NH}_4^+$  sont transformés en  $\text{H}^+$  par élimination de  $\text{NH}_3$ ). De tels matériaux trouvent alors des applications en catalyse acide, où leur activité et leur sélectivité va 5 dépendre de la force des sites acides, de leur densité et leur localisation, ainsi que de leur accessibilité.

Parmi les principales zéolithes utilisées de nos jours figurent les zéolithes de type structural FAU, qui sont employées dans de nombreux procédés industriels comme par exemple le craquage catalytique des coupes pétrolières lourdes. Ces zéolithes 10 existent à l'état naturel : la faujasite a été décrite pour la première fois en 1842 suite à sa découverte en Allemagne [A. Damour, *Annales des Mines* 4 (1842) 395], mais ce n'est que plus d'un siècle plus tard qu'elle a été obtenue pour la première fois en laboratoire. A l'état synthétique, on distingue deux formes : la zéolithe X possédant un rapport Si/Al de structure compris entre 1 et 1,5 [R.M. Milton, *Brevet US* 15 2.882.244, 1959] et la zéolithe Y pour laquelle le rapport Si/Al est supérieur à 1,5 [D.W. Breck, *Brevet US* 3.130.007, 1964].

La structure cubique faces centrées à 192 tétraèdres  $\text{TO}_4$  (groupe d'espace  $\text{Fd}-3\text{m}$ ) de la faujasite a été résolue dès 1958 [G. Bergerhoff, W.H. Baur, W. Nowaki, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 9 (1958) 193] et peut être décrite comme un assemblage 20 de cages sodalites, constituées de 24 tétraèdres, reliées entre elles par des unités de construction 6-6 ("doubles cycles à 6" ou " $d6r$ ") selon une symétrie de type centre d'inversion. Le paramètre de maille  $a_0$  de la faujasite peut varier entre 24,2 et 24,8 Å selon le rapport Si/Al de charpente [D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London (1968) 47 ; J.R. Sohn, S.J. DeCanio, J.H. 25 Lunsford, D.J. O'Donnell, *Zeolites* 6 (1986) 225 ; H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Technol.* 19 (1984)]. A l'intérieur de la structure, l'agencement des tétraèdres donne naissance à des supercages d'un diamètre maximal de 11,6 Å et faisant office de nanoréacteurs adaptés au craquage 30 des hydrocarbures et l'adsorption de gaz ; par ailleurs, les pores de la faujasite, d'un diamètre de 7,4 Å pour 12 tétraèdres  $\text{TO}_4$ , permettent une bonne diffusion des

molécules au sein du réseau poreux [C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Type, 6th revised edition*, Elsevier (2007)].

Un objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'une zéolithe Y de type structural FAU et possédant des dimensions nanométriques. Les 5 zéolithes de dimensions nanométriques présentent un fort intérêt en catalyse en raison de leurs propriétés de diffusion améliorées : contrairement aux zéolithes de dimensions micrométriques dans lesquelles la longueur des chemins diffusionnels intracristallins entraîne une restriction des performances catalytiques [Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem. Rev.* 106 (2006) 896] et une désactivation 10 progressive du catalyseur [K. Na, M. Choi, R. Ryoo, *Micro. Meso. Mater.* 166 (2013) 3], les zéolithes nanométriques affichent des gains en activité et en sélectivité [D. Karami, S. Rohani, *Petroleum Science and Technology* 31 (2013) 1625 ; Q. Cui, Y. Zhou, Q. Wei, X. Tao, G. Yu, Y. Wang, J. Yang, *Energy & Fuels* 26 (2012) 4664]. La 15 présente invention permet d'obtenir une zéolithe Y de type structural FAU et dont les cristaux possèdent des dimensions inférieures à 100 nanomètres.

Un aspect essentiel du procédé de préparation selon l'invention est de permettre l'obtention d'une telle zéolithe Y nanométrique de type structural FAU présentant à la fois une taille de cristaux inférieure à 100 nm, un rapport A/B et de préférence Si/Al élevé et en particulier supérieur à 2, et également une très bonne cristallinité, par 20 rapport aux procédés classiques de l'art antérieur ne permettant pas l'obtention de zéolithe Y à haut rapport A/B et de préférence Si/Al.

La cristallinité se définit dans le cadre de la présente invention par un volume microporeux de la zéolithe déterminé par adsorption d'azote, supérieur à 0,25 cm<sup>3</sup>/g, de préférence supérieur à 0,28 cm<sup>3</sup>/g et manière très préférée supérieur à 0,3 cm<sup>3</sup>/g.

25 Par « micropores », on entend des pores dont l'ouverture est inférieure à 2 nm.

Le volume des micropores est mesuré par porosimétrie à l'azote. L'analyse quantitative de la microporosité est effectuée à partir de la méthode "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) qui correspond à une transformée de l'isotherme d'adsorption de départ comme décrit dans l'ouvrage « Adsorption by powders and

porous solids. Principles, methodology and applications » écrit par F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. Sing, Academic Press, 1999.

### Résumé de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une zéolithe Y nanométrique de type structural FAU ayant une taille de cristaux inférieure à 100 nm et un rapport A/B et de préférence Si/Al supérieur à 2, de préférence supérieur à 2,3, de manière préférée supérieur à 2,5 et de manière très préférée supérieur à 2,6, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- i) le mélange, en milieu aqueux, d'au moins une source  $\text{AO}_2$  d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane seul ou en mélange, d'au moins une source  $\text{BO}_b$  d'au moins un élément trivalent B choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium, le gallium, seul ou en mélange, d'au moins une source  $\text{C}_{2/m}\text{O}$  d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium seul ou en mélange, ladite source  $\text{C}_{2/m}\text{O}$  de métal alcalin ou alcalino-terreux C comportant également au moins une source d'ions hydroxyde pour obtenir un gel, le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

$$v \text{AO}_2 : w \text{BO}_b : x \text{C}_{2/m}\text{O} : y \text{H}_2\text{O}$$

- v étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20 et de manière très préférée entre 15 et 20,

- w étant compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,2 et 1,5

- x étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20

- y étant compris entre 30 et 1000, de préférence entre 100 et 400

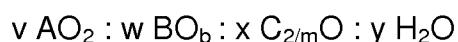
- b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel

- m étant égal à 1 ou 2,

- ii) le mûrissement du gel obtenu à l'issue de l'étape (i) à une température comprise entre -15°C et 60°C, de manière préférée entre 0°C et 50°C, et de manière très préférée entre 20 et 40°C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise entre 10 heures et 60 jours, de préférence entre 10 heures

et 30 jours, de manière très préférée entre 1 jour et 30 jours, et de manière encore plus préférée entre 1 jour et 20 jours,

5           iii) après au moins 10 heures et moins de 72 heures de mûrissement, l'ajout unique ou répété d'au moins une source AO<sub>2</sub> d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane, seul ou en mélange, dans ledit gel, la composition molaire du gel à l'issue de l'ajout étant la suivante :



- 10           - v étant compris entre 5 et 50, de préférence entre 10 et 35 et de manière très préférée entre 20 et 30,
- 15           - w étant compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,2 et 1,5
- 20           - x étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20
- 25           - y étant compris entre 200 et 1000, de préférence entre 200 et 500
- 30           - b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel
- 35           - m étant égal à 1 ou 2,

iv) le traitement hydrothermal du gel obtenu à l'issue de l'étape (iii) à une température comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 40°C et 140°C, de manière préférée entre 50°C et 100°C, et de manière très préférée entre 60 et 80°C, sous pression de réaction autogène, pendant une durée comprise entre 1 heure et 14 jours, de préférence entre 6 heures et 7 jours, de préférence entre 10 heures et 3 jours et de manière très préférée entre 16 heures et 24 heures, pour obtenir la cristallisation de ladite zéolithe Y nanométrique de type structural FAU.

La présente invention permet donc l'obtention d'une zéolithe Y de type structural FAU ayant à la fois une taille des cristaux inférieure à 100 nm et un rapport A/B et de préférence Si/Al supérieur à 2 grâce à la mise en œuvre d'une étape de mûrissement dans laquelle on procède à l'ajout d'une source d'un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane, seul ou en mélange.

Le procédé selon l'invention permet également d'obtenir des cristaux de zéolithe de type structural FAU, de rapport A/B et de préférence Si/Al supérieur à 2, de taille inférieures à 100 nm et dont la cristallinité est améliorée par rapport à l'état de l'art. Ceci se traduit par un volume microporeux de la zéolithe déterminé par adsorption 5 d'azote, supérieur à 0,25 cm<sup>3</sup>/g, de préférence supérieur à 0,28 cm<sup>3</sup>/g et manière très préférée supérieur à 0,3 cm<sup>3</sup>/g.

### **Description de l'invention**

Conformément à l'invention, au moins une source AO<sub>2</sub> d'au moins un élément tétravalent A est incorporée dans l'étape (i) du procédé de préparation. Selon 10 l'invention, A est choisi parmi le silicium, le germanium, le titane et le mélange d'au moins deux de ces éléments tétravalents et très préférentiellement A est le silicium. La ou les source(s) du(es)dit(s) élément(s) tétravalent(s) A peu(ven)t être tout composé comprenant l'élément A et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. L'élément A est incorporé dans le mélange sous une forme 15 oxydée AO<sub>2</sub> ou sous tout autre forme. Lorsque A est le titane, on utilise avantageusement Ti(EtO)<sub>4</sub> comme source de titane. Lorsque A est le germanium on utilise avantageusement GeO<sub>2</sub> amorphe comme source de germanium. Dans le cas préféré où A est le silicium, la source de silicium peut être l'une quelconque desdites sources couramment utilisées pour la synthèse de zéolithes, par exemple de la silice 20 en poudre, de l'acide silicique, de la silice colloïdale, 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, des silices pyrogénées, par exemple du "CAB-O-SIL" et des gels de silice. On peut utiliser des silices colloïdales présentant différentes tailles de 25 particules, par exemple de diamètre équivalent moyen compris entre 10 et 15 nm ou entre 40 et 50 nm, telles que celles commercialisées sous les marques déposées telle que "LUDOX". De manière préférée, la source de silicium est le LUDOX.

Conformément à l'invention, au moins une source C<sub>2m</sub>O d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C est incorporée dans l'étape (i) du procédé de préparation. Selon 30 l'invention, C est un ou plusieurs métal(aux) alcalin(s) et/ou alcalino-terreux de

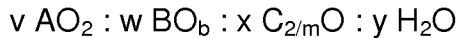
préférence choisi(s) parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le mélange d'au moins deux de ces métaux, et de manière très préférée C est le sodium. La ou les source(s)  $C_{2/m}O$  du(es)dit(s) d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C peu(ven)t être tout composé comprenant l'élément C et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive.

Conformément à l'invention, ladite source  $C_{2/m}O$  de métal alcalin ou alcalino-terreux C peut également libérer au moins une source d'ions hydroxydes en solution aqueuse.

De préférence, la source  $C_{2/m}O$  d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C comportant également au moins une source d'ions hydroxydes est choisie parmi l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de magnésium, seul ou en mélange.

Conformément à l'invention, au moins une source  $BO_b$  d'au moins un élément trivalent B est ajoutée dans l'étape (i) de mélange du procédé de préparation. Selon l'invention, ledit élément trivalent B est choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium, le gallium ou le mélange d'au moins deux de ces éléments trivaux et très préférentiellement B est l'aluminium. La ou les source(s) du(es)dit(s) élément(s) trivalent(s) B peu(ven)t être tout composé comprenant l'élément B et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. L'élément B peut être incorporé dans le mélange sous une forme oxydée  $BO_b$  avec  $1 \leq b \leq 3$  (b étant un nombre entier ou un nombre rationnel) ou sous toute autre forme. Dans le cas préféré où B est l'aluminium, la source d'aluminium 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.

Conformément à l'invention, les différentes sources sont ajoutées dans l'étape (i) de mélange de manière à ce que le mélange réactionnel présente la composition molaire suivante :



- 5     - v étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20 et de manière très préférée entre 15 et 20,
- w étant compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,2 et 1,5
- x étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20
- y étant compris entre 30 et 1000, de préférence entre 100 et 400
- 10    - b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel
- m étant égal à 1 ou 2,

où A, B et C ont la même définition que précédemment, à savoir A est un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : silicium, germanium, titane, de manière très préférée A est le silicium, où B 15 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 manière très préférée B est l'aluminium, où C est un ou plusieurs métal(aux) alcalin(s) et/ou alcalino-terreux choisi(s) parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le mélange d'au moins deux de ces métaux, de manière très préférée C est le sodium.

20 De préférence, ladite étape (i) de mélange est réalisée en l'absence de structurant organique.

L'étape (i) du procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange réactionnel aqueux appelé gel et renfermant au moins une source  $\text{AO}_2$  d'au moins un élément tétravalent A, au moins une source  $\text{BO}_b$  d'au moins un élément trivalent B, B étant de 25 préférence l'aluminium, au moins une source  $\text{C}_{2/m}\text{O}$  d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C, C étant de préférence le sodium. Les quantités desdits réactifs sont ajustées de manière à conférer à ce gel une composition permettant sa cristallisation en une zéolithe Y nanométrique de type structural FAU.

- Il peut être avantageux d'ajouter des germes au mélange réactionnel au cours de ladite étape (i) du procédé de l'invention afin de réduire le temps nécessaire à la formation des cristaux de zéolithe Y nanométrique de type structural FAU et/ou la durée totale de cristallisation. Lesdits germes favorisent également la formation de 5 ladite zéolithe Y de type structural FAU au détriment d'impuretés. De tels germes comprennent des solides cristallisés, de préférence des cristaux de zéolithe de type structural FAU. Les germes cristallins sont généralement ajoutés dans une proportion comprise entre 0,01 et 10 % de la masse de la source de l'élément A, de préférence de l'oxyde AO<sub>2</sub>, utilisée dans le mélange réactionnel.
- 10 L'étape (ii) du procédé selon l'invention consiste à effectuer un mûrissement du gel obtenu à l'issue de l'étape (i) de mélange. Ladite étape de mûrissement peut s'effectuer avec ou sans agitation, en condition statique. Dans le cas où ladite étape est réalisée sous agitation, elle est de préférence réalisée sous agitation magnétique ou mécanique, avec une vitesse d'agitation comprise entre 0 et 1000 tours/minute.
- 15 Ladite étape de mûrissement opère avantageusement à une température comprise entre -15°C et 60°C, de manière préférée entre 0°C et 50°C, et de manière très préférée entre 20 et 40°C, pendant une durée comprise entre 10 heures et 60 jours, de préférence entre 10 heures et 30 jours, de manière très préférée entre 1 jour et 30 jours, et de manière encore plus préférée entre 1 jour et 20 jours.
- 20 Conformément à l'étape (iii) du procédé selon l'invention, après au moins 10 heures et moins de 72 heures de mûrissement, de préférence après au moins 10 heures et strictement moins de 72 heures, de manière préférée après au moins 12 heures et moins de 48 heures et de manière très préférée après au moins 24 heures et moins de 48 heures, au moins une source AO<sub>2</sub> d'au moins un élément tétravalent A choisi 25 parmi le silicium, le germanium, le titane, seul ou en mélange, est ajoutée au gel obtenu à l'issue de l'étape (i) de mélange.

L'ajout d'au moins ladite source AO<sub>2</sub> a donc lieu au cours de l'étape ii) de mûrissement, à un moment bien spécifique de ladite étape de mûrissement. Le mûrissement continue donc après l'ajout pendant une durée comprise entre 10 30 heures et 60 jours, de préférence entre 10 heures et 30 jours, de manière très

préférée entre 1 jour et 30 jours, et de manière encore plus préférée entre 1 jour et 20 jours.

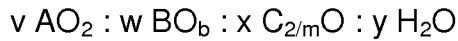
L'ajout d'au moins une source AO<sub>2</sub> d'au moins un élément tétravalent A peut avantageusement être répété une ou plusieurs fois, avec une quantité identique ou différente. Lesdits ajouts répétés peuvent avantageusement être espacés d'une durée comprise entre 5 minutes et 1 jours, et de préférence entre 6 et 12 heures. A a la même définition que précédemment, à savoir A est un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : silicium, germanium, titane, et de manière très préférée A est le silicium. La ou les source(s) du(es)dit(s) élément(s) tétravalent(s) A peu(ven)t être tout composé comprenant l'élément A et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. L'élément A peut être incorporé dans le mélange sous une forme oxydée AO<sub>2</sub> ou sous tout autre forme.

De préférence, l'élément tétravalent A ajouté dans l'étape (iii) de mûrissement du procédé selon l'invention peut être identique ou différent de l'élément tétravalent A ajouté dans l'étape (i) de mélange et de préférence identique.

Dans le cas préféré où A est le silicium, la source de silicium peut être l'une quelconque desdites sources couramment utilisées pour la synthèse de zéolithes et décrites dans l'étape (i) de mélange.

De préférence, aucune autre source d'élément constitutif du mélange réactionnel différente de AO<sub>2</sub> n'est ajoutée dans ladite étape iii) du procédé selon l'invention.

A l'issue de l'ajout conformément à l'étape (iii), la composition molaire du gel est la suivante :



- v étant compris entre 5 et 50, de préférence entre 10 et 35 et de manière très préférée entre 20 et 30,
- w étant compris entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,2 et 1,5
- x étant compris entre 1 et 40, de préférence entre 1 et 20
- y étant compris entre 200 et 1000, de préférence entre 200 et 500

- b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel
- m étant égal à 1 ou 2.

Conformément à l'étape (iv) du procédé selon l'invention, le gel obtenu à l'issue de l'étape (iii) d'ajout d'une source d'au moins un élément tétravalent A est soumis à un

5 traitement hydrothermal, réalisé à une température comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 40°C et 140°C, de manière préférée entre 50°C et 100°C, et de manière très préférée entre 60 et 80°C, sous pression de réaction autogène, pendant une durée comprise entre 1 heure et 14 jours, de préférence entre 6 heures et 7 jours, de préférence entre 10 heures et 3 jours et de manière très préférée entre 16 10 heures et 24 heures, pour obtenir la cristallisation de ladite zéolithe Y nanométrique de type structural FAU. Le gel est avantageusement mis sous conditions hydrothermales sous une pression de réaction autogène, éventuellement en ajoutant du gaz, par exemple de l'azote. L'étape (iv) du procédé de préparation selon l'invention s'effectue en condition statique ou sous agitation.

15 A la fin de la réaction, lorsque ladite zéolithe Y nanométrique de type structural FAU est formée à la suite de la mise en œuvre de ladite étape (iv) du procédé de préparation de l'invention, la phase solide formée de la zéolithe Y nanométrique de type structural FAU est avantageusement filtrée, lavée puis séchée. Le séchage est de préférence réalisé à une température comprise entre 20°C et 150°C, de 20 préférence entre 70°C et 120°C, pendant une durée comprise entre 5 et 20 heures. La zéolithe Y nanométrique de type structural FAU, séchée, est généralement analysée par diffraction des rayons X, cette technique permettant également de déterminer la pureté de ladite zéolithe obtenue par le procédé de l'invention. De manière très avantageuse, le procédé de l'invention conduit à la formation d'une 25 zéolithe Y nanométrique de type structural FAU pure, en l'absence de toute autre phase cristallisée ou amorphe. Ladite zéolithe Y nanométrique de type structural FAU, obtenue à l'issue de l'étape (iv) et éventuellement séchée, est appelée zéolithe brute de synthèse.

A l'issue de l'étape de séchage, ladite zéolithe brute de synthèse subit 30 éventuellement au moins une étape de calcination et au moins une étape d'échange

d'ions. Pour ces étapes, toutes les méthodes conventionnelles connues de l'Homme du métier peuvent être employées.

La calcination de la zéolithe Y nanométrique de type structural FAU brute de synthèse obtenue selon le procédé de l'invention est de préférence réalisée à une 5 température comprise entre 500 et 700°C et pendant une durée comprise entre 5 et 15 heures.

Le procédé de préparation selon l'invention permet l'obtention d'une zéolithe Y ayant une taille de cristaux inférieure à 100 nm, de préférence inférieure à 60 nm et de manière préférée inférieure à 50 nm et un rapport A/B et de préférence Si/Al 10 supérieur à 2, de préférence supérieur à 2,3, de manière préférée supérieur à 2,5 et de manière très préférée supérieur à 2,6. La taille des cristaux de la zéolithe obtenue est mesurée sur un ou plusieurs clichés de microscopie électronique en transmission ; il s'agit de la taille maximale observée sur les clichés.

En règle générale, le ou les cation(s) C de la zéolithe Y nanométrique de type 15 structural FAU obtenue par le procédé de l'invention, peu(ven)t être remplacé(s) par un ou des cation(s) quelconque de métaux et en particulier ceux des groupes IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (y compris les terres rares), VIII (y compris les métaux nobles) de même que par le plomb, l'étain et le bismuth par une étape d'échange d'ions. Ladite étape d'échange d'ions est réalisée au moyen de sels hydrosolubles quelconques 20 contenant le cation approprié.

Il est également avantageux d'obtenir la forme hydrogène de la zéolithe Y nanométrique de type structural FAU obtenue par le procédé de préparation selon l'invention. Ladite forme hydrogène peut être obtenue en effectuant un échange 25 d'ions avec un acide, en particulier un acide minéral fort comme l'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique, ou avec un composé tel que le chlorure, le sulfate ou le nitrate d'ammonium. Ladite étape d'échange d'ions peut avantageusement être effectuée par mise en suspension de ladite zéolithe Y nanométrique de type structural FAU en une ou plusieurs fois avec la solution d'échange d'ions. Ladite zéolithe peut être calcinée avant ou après l'étape d'échange 30 d'ions, ou entre deux étapes d'échange d'ions. La calcination de ladite zéolithe après

la ou les étapes d'échange d'ions permet d'en obtenir la forme acide. Ladite forme acide de la zéolithe nanométrique peut avantageusement être utilisée pour des applications en catalyse.

La structure dudit matériau est identifiée par diffractométrie des rayons X, dans le 5 domaine d'angle de diffraction  $2\theta = 5^\circ$  à  $40^\circ \pm 0,02^\circ$ , en géométrie de réflexion. La source de rayons X est une anticathode de cuivre alimentée sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, et fournissant une radiation monochromatique Cu-K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Ladite zéolite Y de type structural FAU obtenue par le procédé selon l'invention présente avantageusement un diagramme de diffraction des rayons X 10 incluant au moins les raies inscrites dans le tableau correspondant au diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe ci-dessous :

<b>Distance interréticulaire (Å)</b>	<b>Intensité (%)</b>
14,11	F
8,68	f
7,40	f
5,63	m
4,72	f
4,35	mf
3,87	f
3,75	FF
3,44	ff
3,29	F
3,01	mf
2,89	m
2,85	FF
2,75	mf
2,62	f
2,37	f
2,18	f
2,09	ff

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

L'intensité relative I/I<sub>0</sub> est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction des rayons X : ff <15 ; 15≤f<30 ; 30≤mf<50 ; 50≤m<65 ; 65≤F<85 ; FF≥85.

La zéolithe obtenue par le procédé de l'invention peut être utilisée après échange ionique comme solide acide pour la catalyse, c'est-à-dire comme catalyseur dans les domaines du raffinage et de la pétrochimie. Elle peut également être utilisée comme adsorbant pour le contrôle de la pollution ou comme tamis moléculaire pour la séparation.

Par exemple, lorsqu'elle est utilisée comme catalyseur, la zéolithe préparée selon le procédé de l'invention, est calcinée, échangée et est de préférence sous forme hydrogène, et peut être associée à une matrice inorganique, qui peut être inerte ou catalytiquement active, et à une phase métallique. La matrice inorganique peut être présente simplement comme liant pour maintenir ensemble les petites particules de la zéolithe sous les différentes formes connues des catalyseurs (extrudés, pastilles, billes, poudres), ou bien peut être ajoutée comme diluant pour imposer le degré de conversion dans un procédé qui progresserait sinon à une allure trop rapide conduisant à un encrassement du catalyseur en conséquence d'une formation importante de coke. Des matrices inorganiques typiques sont notamment des matières de support pour les catalyseurs comme la silice, les différentes formes d'alumine, la magnésie, la zircone, les oxydes de titane, de bore, de zirconium, les phosphates d'aluminium, de titane, les argiles kaoliniques, les bentonites, les montmorillonites, la sépiolite, l'attapulgite, la terre à foulon, les matières poreuses synthétiques comme SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-BeO, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ou toute combinaison de ces composés. La matrice inorganique peut être un mélange de différents composés, en particulier d'une phase inerte et d'une phase active.

La zéolithe préparée selon le procédé de l'invention peut également être associée à au moins une autre zéolithe et jouer le rôle de phase active principale ou d'additif.

La phase métallique est introduite sur la zéolithe seule, la matrice inorganique seule ou l'ensemble matrice inorganique-zéolithe par échange d'ions ou imprégnation avec

des cations ou oxydes choisis parmi les éléments suivants : Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir et tout autre élément de la classification périodique des éléments.

Les métaux peuvent être introduits soit tous de la même façon, soit par des 5 techniques différentes, à tout moment de la préparation, avant ou après mise en forme et dans n'importe quel ordre. De plus, des traitements intermédiaires tels que par exemple une calcination et/ou une réduction peuvent être appliqués entre les dépôts des différents métaux.

Les compositions catalytiques comportant la zéolithe Y nanométrique de type 10 structural FAU préparée selon le procédé de l'invention, conviennent de façon générale à la mise en œuvre des principaux procédés de transformation d'hydrocarbures et des réactions de synthèse de composés organiques tels que les éthers.

Toute méthode de mise en forme connue de l'Homme du métier convient pour le 15 catalyseur comportant la zéolithe Y nanométrique de type structural FAU. On pourra utiliser, par exemple, le pastillage ou l'extrusion ou la mise sous forme de billes. La mise en forme du catalyseur contenant la zéolithe préparée selon le procédé de l'invention et se présentant au moins en partie sous forme acide est généralement telle que le catalyseur est de préférence sous forme d'extrudés ou de billes en vue 20 de son utilisation.

### **Description des figures**

Les figures 1 et 2 représentent les diagrammes de diffraction des rayons X des zéolithes X et Y nanométriques de type structural FAU synthétisées respectivement dans les exemples 1 et 2, dans le domaine d'angle de diffraction  $2\theta = 5^\circ$  à  $40^\circ$ .

25 La figure 3 représente le diagramme de diffraction des rayons X de la zéolithe Y nanométrique de type structural FAU synthétisée dans l'exemple 3 selon l'invention, dans le domaine d'angle de diffraction  $2\text{th}\alpha = 3^\circ$  à  $50^\circ$ .

La figure 4 représente l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote de la zéolithe Y de type structural FAU synthétisée dans l'exemple 3 selon l'invention.

### **Exemples**

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne présentent, en aucun cas,  
5 un caractère limitatif.

Exemple 1 : Préparation d'une zéolithe X nanométrique de type structural FAU et de rapport molaire Si/Al égal à 1,4 selon un procédé non-conforme à l'invention en ce qu'aucune source de silicium ou de tout autre élément tétravalent n'est ajoutée pendant l'étape de mûrissement.

- 10 Une zéolithe X nanométrique de type structural FAU contenant les éléments Si et Al, de rapport molaire Si/Al égal à 1,4 est synthétisée selon un mode de préparation connu de l'Homme du métier. Typiquement, la source d'aluminium (aluminate de sodium, Strem Chemicals, 99%) et l'agent minéralisant (hydroxyde de sodium, Fluka, 99%) sont dissous dans de l'eau déionisée, sous agitation. La source de silicium  
15 (Ludox AS-40, 40%, Sigma Aldrich) est alors ajoutée au goutte-à-goutte, afin d'obtenir un mélange réactionnel dont la composition molaire est  $15,2 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ . Le mélange réactionnel est maintenu sous forte agitation durant 17 jours à température ambiante. Le produit est ensuite filtré et lavé, avant d'être séché à l'étuve une nuit à 100°C. Aucune source de silicium ou de tout autre élément  
20 tétravalent n'est ajoutée pendant l'étape de mûrissement.

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau représenté sur la figure 1 est indexable dans le système cubique de la zéolithe de type structural FAU. L'analyse du diffractogramme de rayons X donne un rapport molaire Si/Al égal à 1,4 selon l'équation de Fichtner-Schmittler. Ces caractéristiques correspondent à une zéolithe  
25 X de type structural FAU. La taille des cristaux de la zéolithe obtenue, mesurée sur 8 clichés de microscopie électronique en transmission, est comprise entre 15 et 50 nm.

Le procédé selon l'exemple 1 ne comprenant aucune étape d'ajout de source de silicium ou de tout autre élément tétravalent pendant l'étape de mûrissement ne

permet donc pas l'obtention d'une zéolithe Y présentant un rapport Si/Al >2, mais une zéolithe X ayant un rapport Si/Al = 1,4.

Exemple 2 : Préparation de la zéolithe Y nanométrique de type structural FAU et de rapport molaire Si/Al égal à 2,7 selon un procédé non-conforme à l'invention en ce  
5 que l'ajout d'une source de silicium est réalisé au bout de 7 jours de mûrissement.

Une zéolithe Y nanométrique de type structural FAU contenant les éléments Si et Al, de rapport molaire Si/Al égal à 2,7 est synthétisée selon un mode de préparation décrit dans l'exemple 1 en ce qui concerne l'étape (i) de mélange. Typiquement, la source d'aluminium (aluminate de sodium, Strem Chemicals, 99%) et l'agent  
10 minéralisant (hydroxyde de sodium, Fluka, 99%) sont dissous dans de l'eau déionisée, sous agitation. La source de silicium (Ludox AS-40, 40%, Sigma Aldrich) est alors ajoutée au goutte-à-goutte, afin d'obtenir un mélange réactionnel dont la composition molaire est 15,2 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 17 Na<sub>2</sub>O : 360 H<sub>2</sub>O. Le gel ainsi formé est placé sous forte agitation à température ambiante. Au bout de 7 jours de  
15 mûrissement, une source de silicium (Ludox AS-40, 40%, Sigma Aldrich) est ajoutée au goutte-à-goutte. L'opération est répétée le lendemain et le surlendemain. Après les 3 ajouts de source de silicium, le gel ainsi formé possède la composition suivante : 25 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 18,4 Na<sub>2</sub>O : 480 H<sub>2</sub>O. Le mélange réactionnel est maintenu sous forte agitation durant 4 jours supplémentaires à température  
20 ambiante, puis est transféré dans un flacon en polypropylène. Ce flacon est placé dans une étuve à 60°C durant 24 heures sous pression autogène et sans ajout de gaz. Après avoir refroidi le flacon jusqu'à température ambiante, le produit est filtré et lavé, avant d'être séché à l'étuve une nuit à 100°C.

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau représenté sur la figure 2 est  
25 indexable dans le système cubique de la zéolithe de type structural FAU. L'analyse du diffractogramme de rayons X donne un rapport molaire Si/Al égal à 2,7 selon l'équation de Fichtner-Schmittler. Ces caractéristiques correspondent également à une zéolithe Y de type structural FAU. La taille des cristaux de la zéolithe obtenue, mesurée sur 8 clichés de microscopie électronique en transmission, est comprise  
30 entre 15 et 50 nm.

Cependant, le volume microporeux de la zéolithe Y obtenue selon l'exemple 2 déterminé par adsorption d'azote est égal à 0,24 cm<sup>3</sup>/g.

Exemple 3 : Préparation de la zéolithe Y nanométrique de type structural FAU et de rapport molaire Si/Al égal à 2,4 selon un procédé conforme à l'invention en ce que  
5 l'ajout d'une source de silicium est réalisé au bout de 1 jour de mûrissement.

Une zéolithe Y nanométrique de type structural FAU contenant les éléments Si et Al, de rapport molaire Si/Al égal à 2,4 est synthétisée selon le mode de préparation suivant. La source d'aluminium (aluminate de sodium, Sigma Aldrich, 53% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 43% Na<sub>2</sub>O, 4% H<sub>2</sub>O) et l'agent minéralisant (hydroxyde de sodium, Carlo Erba, 99%)  
10 sont dissous dans de l'eau déionisée, sous agitation. La source de silicium (Ludox AS-40, 40%, Sigma Aldrich) est alors ajoutée au goutte-à-goutte, afin d'obtenir un mélange réactionnel dont la composition molaire est 15 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 17 Na<sub>2</sub>O : 360 H<sub>2</sub>O. Le gel ainsi formé est placé sous agitation à température ambiante. Au bout de 1 jour de mûrissement, une source de silicium (Aerosil 130V, Evonik,  
15 >99,8%) est ajoutée. Après cet ajout de source de silicium, le gel ainsi formé possède la composition suivante : 36 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 17 Na<sub>2</sub>O : 360 H<sub>2</sub>O. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation durant 6 jours supplémentaires à température ambiante, puis est transféré dans un flacon en polypropylène. Ce flacon est placé dans une étuve à 70 °C durant 16 heures sous pression autogène et sans  
20 ajout de gaz. Après avoir refroidi le flacon jusqu'à température ambiante, le produit est lavé par centrifugation, avant d'être séché à l'étuve une nuit à 100 °C.

Le diffractogramme de rayons X du matériau représenté sur la figure 1 est indexable dans le système cubique de la zéolithe de type structural FAU. L'analyse du diffractogramme de rayons X donne un rapport molaire Si/Al égal à 2,4, selon  
25 l'équation de Breck et Flanigen. La taille moyenne des cristaux de la zéolithe obtenue, mesurée par microscopie électronique en transmission en considérant un total de 100 particules est de 90 nm environ.

Par ailleurs, la zéolithe Y obtenue selon l'exemple 3 selon l'invention présente une très bonne cristallinité. En effet, l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote

représentée sur la figure 2 permet de déduire que le volume microporeux de la zéolithe est égal à 0,34 cm<sup>3</sup>/g.

Exemple 4 : non conforme à l'invention.

Selon un procédé non-conforme à l'invention, on prépare dès la première étape de 5 mélange, un gel de composition identique à celui décrit dans l'exemple 3 après l'ajout de source de silicium : 36 SiO<sub>2</sub> : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 17 Na<sub>2</sub>O : 360 H<sub>2</sub>O. Ce gel est placé sous agitation à température ambiante pendant 7 jours, correspondant à la durée totale de mûrissement du gel préparé dans l'exemple 3. Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un flacon en polypropylène. Ce flacon est placé dans une 10 étuve à 70 °C durant 16 heures sous pression autogène et sans ajout de gaz. Après avoir refroidi le flacon jusqu'à température ambiante, le produit est lavé par centrifugation, avant d'être séché à l'étuve une nuit à 100 °C.

Le diffractogramme de rayons X du matériau obtenu montre qu'aucun produit cristallisé ne s'est formé à l'issue de l'étape de cristallisation à 70 °C.

15 Le procédé de préparation décrit dans cet exemple ne permet donc pas d'obtenir une zéolithe nanométrique de type structural FAU.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une zéolithe Y nanométrique de type structural FAU ayant une taille de cristaux inférieure à 100 nm et un rapport A/B supérieur à 2, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

5        i) le mélange, en milieu aqueux, d'au moins une source  $\text{AO}_2$  d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane seul ou en mélange, d'au moins une source  $\text{BO}_b$  d'au moins un élément trivalent B choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium, le gallium, seul ou en mélange, d'au moins une source  $\text{C}_{2/m}\text{O}$  d'un métal alcalin ou alcalino-terreux C choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium seul ou en mélange, ladite source  $\text{C}_{2/m}\text{O}$  de métal alcalin ou alcalino-terreux C comportant également au moins une source d'ions hydroxydes pour obtenir un gel, le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

$$v \text{AO}_2 : w \text{BO}_b : x \text{C}_{2/m}\text{O} : y \text{H}_2\text{O}$$

15        - v étant compris entre 1 et 40,

          - w étant compris entre 0,1 et 5,

          - x étant compris entre 1 et 40,

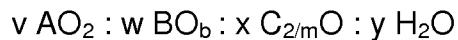
          - y étant compris entre 30 et 1000,

          - b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel

20        - m étant égal à 1 ou 2,

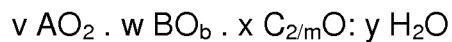
ii) le mûrissement du gel obtenu à l'issue de l'étape (i) à une température comprise entre -15°C et 60°C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise entre 10 heures et 60 jours,

25        iii) après au moins 10 heures et moins de 72 heures de mûrissement, l'ajout unique ou répété d'au moins une source  $\text{AO}_2$  d'au moins un élément tétravalent A choisi parmi le silicium, le germanium, le titane, seul ou en mélange, dans ledit gel, la composition molaire du gel à l'issue de l'ajout étant la suivante :



- $v$  étant compris entre 5 et 50,
  - $w$  étant compris entre 0,1 et 5,
  - $x$  étant compris entre 1 et 40,
  - 5 -  $y$  étant compris entre 200 et 1000,
  - $b$  étant compris entre 1 et 3,  $b$  étant un nombre entier ou rationnel
  - $m$  étant égal à 1 ou 2,
- iv) le traitement hydrothermal du gel obtenu à l'issue de l'étape (iii) à une température comprise entre 20°C et 200°C, sous pression de réaction autogène, pendant une durée comprise entre 1 heure et 14 jours, pour obtenir  
10 la cristallisation de ladite zéolithe Y nanométrique de type structural FAU.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel A est le silicium.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel B est l'aluminium.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel C est le sodium.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le mélange réactionnel de l'étape (i) de mélange présente la composition molaire suivante :



- $v$  étant compris entre 15 et 20,
- $w$  étant compris entre 0,2 et 1,5
- 20 -  $x$  étant compris entre 1 et 20
- $y$  étant compris entre 100 et 400
- $b$  étant compris entre 1 et 3,  $b$  étant un nombre entier ou rationnel
- $m$  étant égal à 1 ou 2,

où A, B et C ont la même définition que précédemment.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel des germes comprenant des cristaux de zéolithe de type structural FAU sont ajoutés au cours de l'étape (i) de mélange.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel ladite étape (i) de mélange est réalisée en l'absence de structurant organique.  
5
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel ladite étape ii) de mûrissement opère à une température comprise entre 20 et 40°C, pendant une durée comprise entre 10 heures et 30 jours.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'élément tétraivalent A ajouté dans l'étape (iii) de mûrissement du procédé selon l'invention peut être identique ou différent de l'élément tétraivalent A ajouté dans l'étape (i) de mélange.  
10
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel l'ajout unique ou répété dans ladite étape iii) d'au moins une source d'au moins un élément tétraivalent A est effectué après au moins 10 heures et strictement moins de 72 heures.  
15
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel l'ajout unique ou répété d'au moins une source d'au moins un élément tétraivalent A est effectué après après au moins 12 heures et moins de 48 heures.
- 20 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel la composition molaire du gel à l'issue de l'ajout à l'étape (iii), est la suivante :  
$$v \text{AO}_2 : w \text{BO}_b : x \text{C}_{2/m}\text{O} : y \text{H}_2\text{O}$$
  - v étant compris entre 20 et 30,
  - w étant compris entre 0,2 et 1,5
  - x étant compris entre 1 et 20
  - y étant compris entre 200 et 500  
25

- b étant compris entre 1 et 3, b étant un nombre entier ou rationnel
- m étant égal à 1 ou 2,

où A, B et C ont la même définition que précédemment.

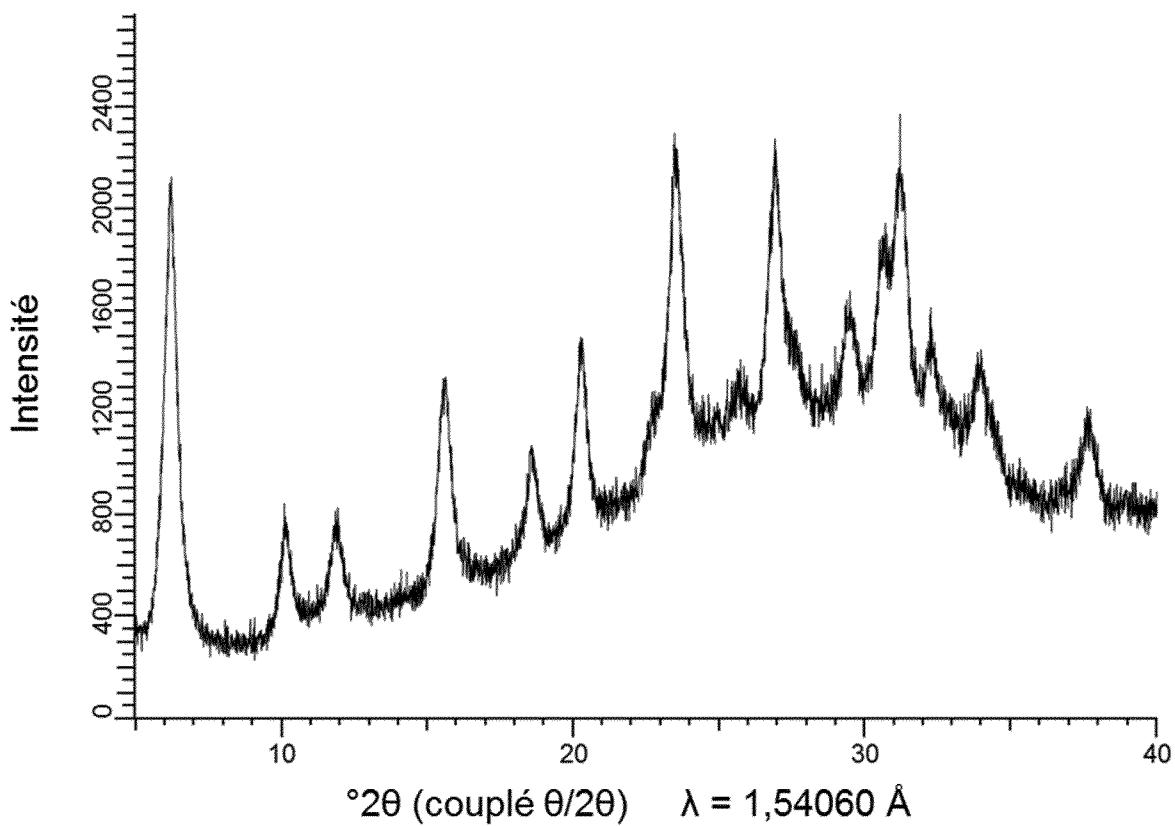
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel la zéolithe Y

5 nanométrique de type structural FAU formée à l'issue de l'étape (iv) est filtrée, lavée puis séchée à une température comprise entre 20°C et 150°C.

14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel ladite zéolithe obtenue à l'issue de l'étape de séchage subit au moins une étape de calcination et au moins une étape d'échange d'ions.

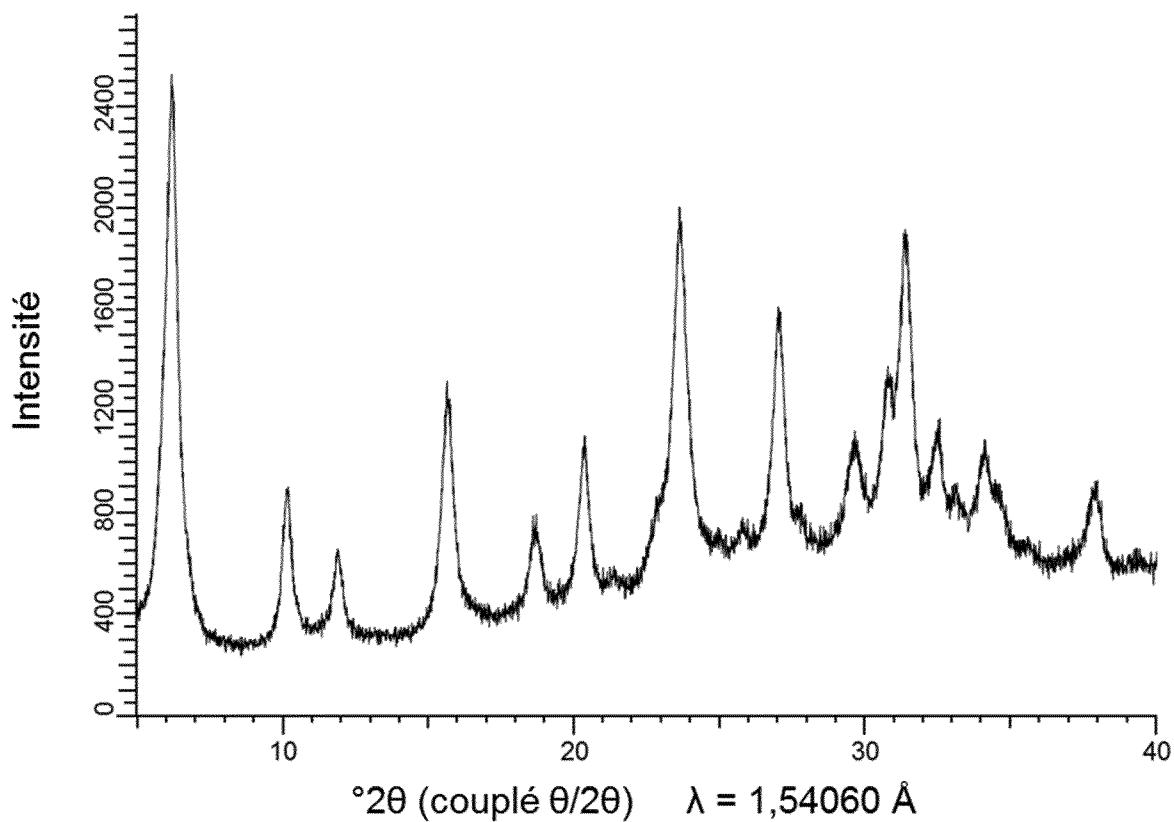
1/4

Figure 1



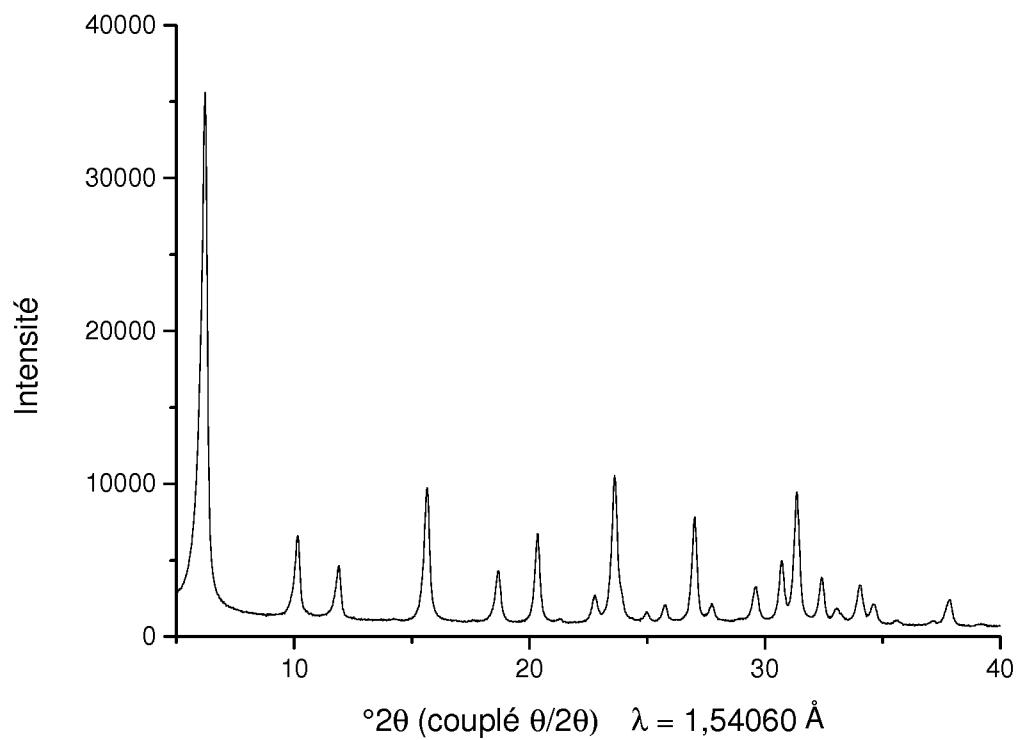
2/4

Figure 2



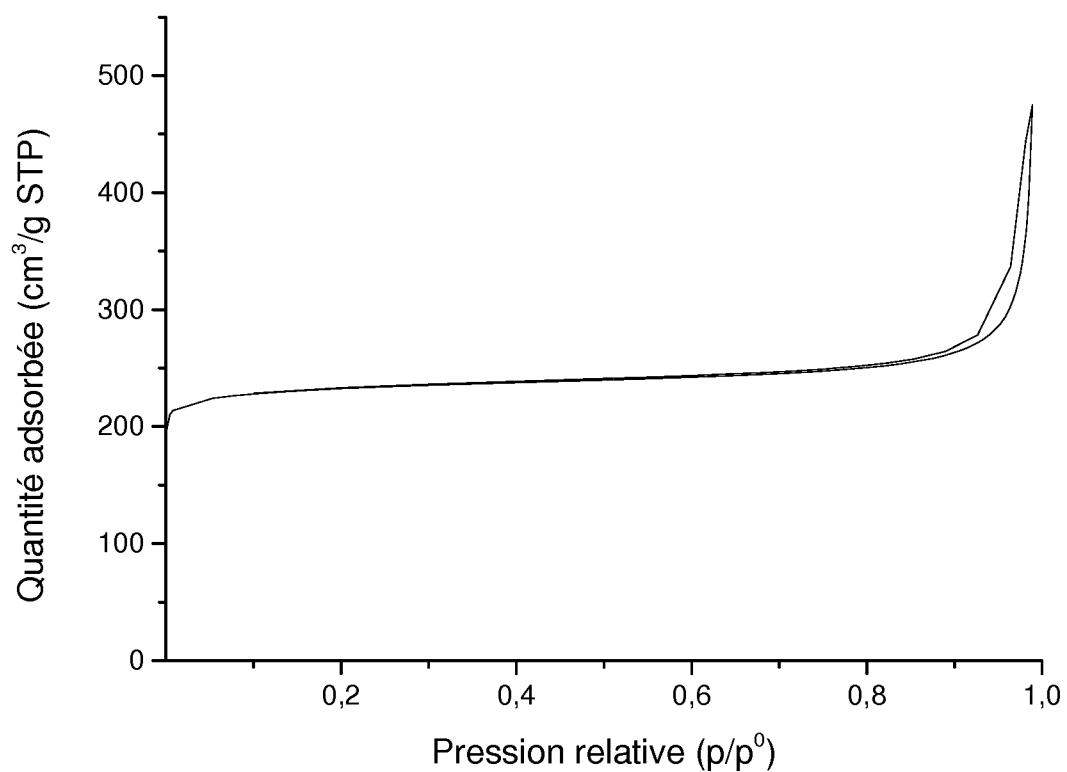
3/4

Figure 3



4/4

Figure 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/073407

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C01B39/20 C01B39/24  
 ADD.

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

**B. FIELDS SEARCHED**

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/110534 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 14 July 2016 (2016-07-14) claims 1-13 example 2 -----	1-14
A	EP 0 960 854 A1 (TOSOH CORP [JP]) 1 December 1999 (1999-12-01) claims 1, 2 paragraphs [0009], [0021], [0023] - [0031] -----	1-14
A	AWALA H ET AL: "Template-free nanosized faujasite-type zeolites", NATURE MATERIALS, vol. 14, no. 4, April 2015 (2015-04), pages 447-451, XP002768408, DOI: 10.1038/NMAT4173 abstract -----	1-14
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 October 2017	02/11/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Rigondaud, Bernard

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2017/073407
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JULIDE KOROGLU H ET AL: "Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different alkalinites", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 241, no. 4, 1 June 2002 (2002-06-01), pages 481-488, XP004360673, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01321-0 "4. Conclusions" "2. Experimental procedure" figure 3 -----	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2017/073407

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2016110534	A1 14-07-2016	FR 3031513 A1		15-07-2016
		WO 2016110534 A1		14-07-2016
EP 0960854	A1 01-12-1999	DE 69910117 D1		11-09-2003
		DE 69910117 T2		03-06-2004
		EP 0960854 A1		01-12-1999
		US 6306363 B1		23-10-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/073407

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 INV. C01B39/20 C01B39/24  
 ADD.

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

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data**

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2016/110534 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 14 juillet 2016 (2016-07-14) revendications 1-13 exemple 2 -----	1-14
A	EP 0 960 854 A1 (TOSOH CORP [JP]) 1 décembre 1999 (1999-12-01) revendications 1, 2 alinéas [0009], [0021], [0023] - [0031] -----	1-14
A	AWALA H ET AL: "Template-free nanosized faujasite-type zeolites", NATURE MATERIALS, vol. 14, no. 4, avril 2015 (2015-04), pages 447-451, XP002768408, DOI: 10.1038/NMAT4173 abrégé ----- - / --	1-14

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20 octobre 2017

02/11/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, Bernard

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale n°

PCT/EP2017/073407

## C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JULIDE KOROGLU H ET AL: "Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different碱alinitiess", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 241, no. 4, 1 juin 2002 (2002-06-01), pages 481-488, XP004360673, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01321-0 "4. Conclusions" "2. Experimental procedure" figure 3 -----	1-14
1		

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/073407

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016110534	A1 14-07-2016	FR 3031513 A1 WO 2016110534 A1	15-07-2016 14-07-2016
EP 0960854	A1 01-12-1999	DE 69910117 D1 DE 69910117 T2 EP 0960854 A1 US 6306363 B1	11-09-2003 03-06-2004 01-12-1999 23-10-2001