

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 12.09.12.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.03.14 Bulletin 14/11.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : BAZER BACHI DELPHINE, HARBU-
ZARU BOGDAN et LECOLIER ERIC.

⑦③ Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public.

⑦④ Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION D'UN MOF MIS EN FORME AVEC UN LIANT HYDRAULIQUE PAR PASTILLAGE
SANS LIQUIDE OU PAR GRANULATION PRESENTANT DES PROPRIETES MECANQUES AMELIOREES.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation d'un
nouveau matériau comprenant au moins un matériau hy-
bride organique-inorganique cristallisé (MHOIC) mis en
forme avec une formulation liante comprenant au moins un
liant hydraulique, ledit procédé comprenant au moins une
étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins un
matériau hybride organique-inorganique cristallisé avec au
moins une poudre d'au moins un liant hydraulique en l'ab-
sence de solvant, suivie d'une étape de mise en forme de
préférence par pastillage en l'absence de solvant ou par
granulation, du mélange obtenu à l'issue de l'étape de mé-
lange.



La présente invention concerne le domaine des matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés (MHOIC) et, en particulier, celui de leur mise en forme en vue d'une utilisation dans des applications industrielles pour la catalyse, le stockage par exemple de gaz, ou la séparation. Plus précisément cette invention concerne un procédé de préparation d'un nouveau matériau comprenant au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC) mis en forme avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique, ledit procédé comprenant au moins une étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique en l'absence de solvant, suivie d'une étape de mise en forme de préférence par granulation ou pastillage en l'absence de solvant, du mélange obtenu à l'issue de l'étape de mélange.

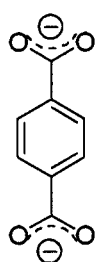
Art antérieur

Dans toute la suite du texte, on entend par matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés (MHOIC) tout matériau cristallisé contenant des entités organiques et inorganiques (atomes, clusters) reliées par des liaisons chimiques. Parmi cette classe de matériaux nous pouvons citer sans être exhaustifs les MOF (Metal Organic Framework selon la terminologie anglo-saxonne), les polymères de coordination, les ZIFs (ou Zeolitic Imidazolate Frameworks selon la terminologie anglo-saxonne), les MILs (ou Matériaux de l'Institut Lavoisier), les IRMOFs (ou IsoReticular Metal Organic Framework selon la terminologie anglo-saxonne). Lesdits matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés (MHOIC) ont été décrits avec des premiers exemples dans les années 1960, et font l'objet d'un nombre croissant de publications. L'effervescence autour de ces matériaux a permis d'atteindre une diversité structurale avancée en peu de temps (Férey G., l'Actualité Chimique, janvier 2007, n°304). Conceptuellement, lesdits matériaux hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique (MHOIC) sont assez semblables aux matériaux poreux à squelette inorganique. Comme ces derniers, ils associent des entités chimiques en donnant naissance à une porosité. La principale différence réside dans la nature de ces entités. Cette différence est particulièrement avantageuse et est à l'origine de toute la versatilité de cette catégorie de matériaux hybrides. En effet, la taille des pores devient, par l'utilisation de ligands organiques, ajustable par le biais de la longueur de la chaîne carbonée desdits ligands organiques. La charpente, qui dans le cas des matériaux poreux inorganiques, ne peut accepter que quelques éléments (Si, Al, Ge, Ga, P éventuellement Zn) peut, dans ce cas, accueillir tous les cations. Pour la préparation de ces matériaux hybrides, aucun agent structurant spécifique n'est requis, le solvant joue cet effet à lui seul.

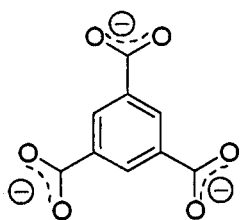
Il apparaît donc clairement que cette famille de matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés permet une multiplicité de structures et par conséquent comprend des solides finement adaptés aux applications qui leur sont destinées.

Les matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés (MHOIC) comprennent au moins deux éléments appelés connecteurs et ligands dont l'orientation et le nombre des sites de liaisons sont déterminants dans la structure dudit matériau hybride. De la diversité de ces ligands et connecteurs naît, comme on l'a déjà précisé, une immense variété de matériaux hybrides.

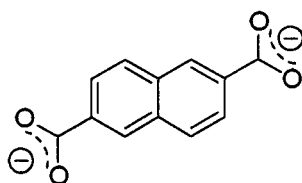
Par ligand, on désigne la partie organique dudit matériau hybride. Ces ligands sont, le plus souvent, des di- ou tri-carboxylates ou des dérivés azotés ou de la pyridine. Quelques ligands organiques fréquemment rencontrés sont représentés ci-après : bdc = benzène-1,4-dicarboxylate, btc = benzène-1,3,5-tricarboxylate, ndc = naphtalène-2,6-dicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridine, hfipbb = 4,4'-(hexafluororisopropylidene)-bisbenzoate, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, imz = imidazoles.



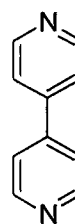
bdc



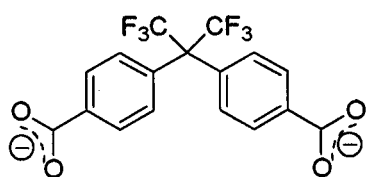
btc



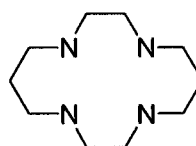
ndc



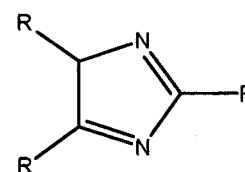
bpy



hfipbb



cyclam



imz

Par connecteur, on désigne l'entité inorganique dudit matériau hybride. Il peut s'agir d'un cation seul, d'un dimère, trimère ou tétramère ou encore d'une chaîne ou d'un plan.

Les équipes de Yaghi et Férey ont ainsi décrit un nombre important de nouveaux matériaux hybrides (série des MOF – " Metal Organic Framework " - et série des MIL – " Matériaux de l'Institut Lavoisier " - respectivement). De nombreuses autres équipes ont suivi cette voie et aujourd'hui le nombre de nouveaux matériaux hybrides décrits est en pleine expansion. Le plus souvent, les études

visent à mettre au point des structures ordonnées, présentant des volumes poreux extrêmement importants, une bonne stabilité thermique et des fonctionnalités chimiques ajustables.

Par exemple, Yaghi et al. décrivent une série de structures à base de bore dans la demande de brevet US 2006/0154807 et indiquent leur intérêt dans le domaine du stockage des gaz. Le brevet US 7.202.385 divulgue un récapitulatif particulièrement complet des structures décrites dans la littérature et illustre parfaitement la multitude de matériaux hybrides existants à ce jour.

La synthèse des matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés (MHOIC) est particulièrement documentée à la fois dans la littérature brevet et dans la littérature ouverte. Or, ces poudres doivent être mises en forme afin d'envisager une utilisation dans des applications industrielles et dans ce domaine, peu de références sont disponibles comme indiqué par Tagliabue et al.

La mise en forme des matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés (MHOIC) est généralement abordée par le biais du procédé de compaction : soit en compression directe (Tagliabue et al., Methane storage on CPO-27 pellets, J. Porous Mater (2011) 18, 289-296), soit en ajoutant des liants polymère (Finsy et al., Séparation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL53(Al) metal-organic framework, Microporous and mesoporous materials, 120 (2009) 221-227) ou plus rarement une alumine ou des noirs de carbone (Cavenati et al., Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading, Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 6333-6335).

Toutefois, ce type de mise en forme est inadapté à des applications en présence d'eau ou avec des réactifs/produits liquides. Dans ces cas de figure, la résistance mécanique conférée par des liants polymères solubles ne résiste pas aux longues périodes d'utilisation industrielle. De même, dans le cas de la compression directe sans liant, les forces de capillarité et la pénétration des solvants peuvent entraîner la destruction du matériau et une génération de fines aux conséquences désastreuses pour le procédé.

Un objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'un nouveau matériau comprenant au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC) mis en forme avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique, de préférence par granulation ou pastillage en l'absence de solvant, ledit matériau obtenu présentant des propriétés mécaniques accrues, notamment en terme de résistance mécanique et étant également résistant à une élévation de température compatible avec le matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC).

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation dudit matériau, ledit matériau obtenu présentant une bonne résistance mécanique et étant adapté à son utilisation en présence d'un solvant et donc dans un procédé industriel sur de longues périodes.

5 **Résumé de l'invention :**

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) une étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC) avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique pour obtenir un
- 10 mélange, ladite étape de mélange opérant en l'absence de solvant,
- b) une étape de mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a).

Un avantage de la présente invention est de proposer un procédé de préparation permettant l'obtention d'un matériau comprenant au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC)

15 mis en forme avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique, ledit matériau présentant des propriétés mécaniques accrues, notamment en terme de résistance mécanique et étant résistant à une élévation de température, ce qui permet d'envisager la mise en œuvre dudit matériau dans des procédés en présence d'eau ou de solvants et à des températures relativement élevées mais tout de même limitées par la tenue en température du matériau hybride organique-inorganique

20 cristallisé.

Un autre avantage de la présente invention est de proposer un unique procédé de préparation dudit matériau selon l'invention, pouvant être mis en œuvre quelle que soit la teneur en matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC), ledit procédé permettant d'obtenir des matériaux

25 présentant une bonne résistance mécanique et donc utilisables en lit fixe.

Description détaillée

Conformément à l'invention, le procédé de préparation du matériau comprenant au moins les étapes suivantes :

- 30 a) une étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC) avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique pour obtenir un mélange, ladite étape de mélange opérant en l'absence de solvant,
- b) une étape de mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a).

Étape a) :

Le(s)dit(s) matériau(x) hybride(s) organique-inorganique cristallisé(s) utilisé(s) (MHOIC) dans le matériau selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les MOF (Metal Organic Framework selon la terminologie anglo-saxonne), les ZIFs (ou Zeolitic Imidazolate Frameworks selon la terminologie anglo-saxonne), les MILs (ou Matériaux de l'Institut Lavoisier) et les IRMOFs (ou IsoReticular Metal Organic Framework selon la terminologie anglo-saxonne), seuls ou en mélange.

De manière préférée, le(s)dit(s) matériau(x) hybride(s) organique-inorganique cristallisé(s) utilisé(s) (MHOIC) dans le matériau selon la présente invention sont choisis parmi la liste suivante : SIM-1, HKUST, CAU-1, MOF-5, MOF-38, MOF-305, MOF-37, MOF-12, IRMOF-2 à -16, MIL-53, MIL-68, MIL-101, ZIF-8, ZIF-11, ZIF-67, ZIF-90.

Le(s)dit(s) matériau(x) hybride(s) organique-inorganique cristallisé(s) (MHOIC) sont utilisés dans l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention sous forme de poudre.

Le(s)dit(s) liant(s) hydraulique(s) mélangé(s) sous forme de poudre avec au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé est (sont) avantageusement choisi(s) parmi les liants hydrauliques bien connus de l'Homme du métier. De manière préférée, le(s)dit(s) liant(s) hydraulique(s) est (sont) choisi(s) parmi le ciment Portland, les ciments alumineux tels que par exemple le ciment fondu, Ternal, SECAR 51, SECAR 71, SECAR 80, les ciments sulfoalumineux, le plâtre, les ciments à liaisons phosphate tels que par exemple le ciment phospho-magnésien, les ciments au laitier de haut fourneau et les phases minérales choisies parmi l'alite (Ca_3SiO_5), la bélite (Ca_2SiO_4), l'alumino-ferrite (ou brownmillérite : de demi-formule $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$), l'aluminate tricalcique ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), des aluminates de calcium comme l'aluminate monocalcique (CaAl_2O_4), l'hexoaluminate calcique ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{18}$), pris seul ou en mélange.

De manière encore plus préférée le liant hydraulique est choisi parmi le ciment Portland et les ciments alumineux.

Ledit liant hydraulique permet la mise en forme dudit matériau dans l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention et confère une bonne résistance mécanique audit matériau.

Conformément à l'invention, ladite étape a) consiste en le mélange d'au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC) avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique pour obtenir un mélange, ladite étape de mélange s'opérant en l'absence de solvant.

Ainsi, le mélange de poudres, de préférence sèches, se fait à sec.

Selon un variante, au moins une source de silice peut être mélangée dans l'étape a). Ladite source de silice est avantageusement choisie parmi la silice de précipitation et la silice issue de sous-produits comme les cendres volantes telle que par exemple les particules silico-alumineuses ou silico-calciques, et les fumées de silice.

5 De préférence, ladite source de silice est mélangée sous forme de poudre, de préférence sèche.

De préférence, la source de silice présente une taille inférieure à 10 μm , et de façon préférée inférieure à 5 μm , de manière encore préférée inférieure à 1 μm .

De manière préférée, la source de silice est sous forme amorphe ou cristalline.

10 Dans le cadre de l'invention, il est tout à fait envisageable de procéder à des mélanges de plusieurs poudres de matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés (MHOIC) différents et/ou de mélanges de poudres de sources de silice différentes et/ou de mélanges de poudres de liants hydrauliques différents.

15 Selon un variante, au moins un adjuvant organique peut être mélangée dans l'étape a). De préférence, ledit adjuvant organique est mélangée sous forme de poudre, de préférence sèche.

Ledit adjuvant organique est avantageusement choisi parmi les dérivés de cellulose, les polyéthylène glycols, les acides aliphatiques mono-carboxyliques, les composés aromatiques alkylés, les sels d'acide sulphonique, les acides gras, la polyvinyl pyrrolidone, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, les polyacrylates, les polymétacrylates, le polyisobutène, le polytétrahydrofurane, l'amidon, les polymères
20 de type polysaccharide (comme la gomme de xanthane), le sclérogucane, les dérivés de type cellulose hydroxyéthylée, la carboxyméthylcellulose, les lignosulfonates et les dérivés de galactomannane, pris seul ou en mélange.

Ledit adjuvant organique peut également être choisi parmi tous les additifs connus de l'Homme du métier.

25

Dans le cas où, au moins une source de silice et/ou au moins un adjuvant organique sont également mélangés au cours de l'étape a), ladite source de silice et/ou ledit adjuvant organique sont avantageusement mélangés sous forme de poudre, de préférence sèches.

30 L'ordre dans lequel le mélange des poudres d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC), d'au moins un liant hydraulique, éventuellement d'au moins une source de silice et éventuellement d'au moins un adjuvant organique dans le cas où ceux-ci sont mélangés sous forme de poudres, est réalisé est indifférent.

Le mélange desdites poudres peut avantageusement être réalisé en une seule fois.

Les ajouts de poudres peuvent également avantageusement être alternés.

De préférence, ladite étape a) de mélange est réalisée avec des mélangeurs en batch ou en continu.

Dans le cas où ladite étape a) est réalisée en batch, ladite étape a) est avantageusement réalisée dans un malaxeur de préférence équipé de bras en Z, ou à cames, ou dans tout autre type de mélangeur tel que par exemple un mélangeur planétaire, un mélangeur à vis, ou un mélangeur à poudre multidirectionnel, ou encore un mélangeur à poudre en V. Ladite étape a) de mélange permet d'obtenir un mélange homogène des constituants pulvérulents.

De préférence, ladite étape a) est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 5 et 60 min, et de préférence entre 10 et 50 min. La vitesse de rotation des bras du malaxeur est avantageusement comprise entre 10 et 75 tours/minute, de façon préférée entre 25 et 50 tours/minute.

10 De préférence,

- 1 % à 99 % poids, de préférence de 5 % à 99 % poids, de manière préférée de 7 % à 99 % poids, et de manière très préférée de 10 % à 95 % poids d'au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé,

15 - 1 % à 99 % poids, de préférence de 1 % à 90 % poids, de manière préférée de 1 % à 50 % poids, et de manière très préférée de 1 % à 20 % poids d'au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique,

- 0 % à 20 % poids, de préférence de 0 % à 15 % poids, de manière préférée de 0 % à 10 % poids, et de manière très préférée de 0 % à 5 % poids d'au moins une source de silice, de préférence sous forme de poudre,

20 - 0 % à 20 % poids, de préférence de 1 % à 15 % poids, de manière préférée de 1 % à 10 % poids, et de manière très préférée de 1 % à 7 % poids d'au moins un adjuvant organique, de préférence sous forme de poudre,

sont introduits dans l'étape a), les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la quantité totale de composés et de préférence de poudres introduit(e)s dans ladite étape a) et la somme des quantités de chacun des composés et de préférence de poudres introduite(e)s dans ladite étape a) étant égale à 25 100%.

Étape b) :

Conformément à l'invention, ladite étape b) consiste en la mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a) de mélange.

30 De préférence, ladite étape b) est avantageusement réalisée par pastillage en l'absence de solvant ou par granulation.

Selon une première variante, l'étape b) de mise en forme du mélange issu de l'étape a) est réalisée par granulation.

Dans ce cas, ladite étape b) est avantageusement réalisée dans un appareil de granulation dans les conditions bien connues de l'Homme du métier. Ledit appareil de granulation peut être un granulateur tournant, un drageoir tournant, un bol tournant ou tout autre dispositif permettant de faire des sphères par granulation d'au moins une poudre et d'au moins un liquide, le liquide étant pulvérisé sur la ou
5 lesdites poudres. Dans le cadre de la présente invention, le liquide est pulvérisé sur le mélange de poudre obtenu à l'issue de l'étape a) comprenant au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé, au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique, éventuellement au moins une source de silice sous forme de poudre et éventuellement au moins un adjuvant organique sous forme de poudre. Ledit liquide est de préférence de l'eau. Il sert à agglomérer
10 le mélange de poudres préparée dans l'étape a). D'autres solvants comme par exemple les alcools peuvent également avantageusement être utilisés.

Dans ladite première variante, au moins une source de silice et/ou au moins un adjuvant organique peuvent éventuellement être ajoutés au cours de ladite étape b) de mise en forme.

Dans ce cas, au moins ladite source de silice et/ou au moins ledit adjuvant organique peuvent
15 avantageusement être ajoutés en solution ou en suspension dans ledit liquide et sont ensuite avantageusement pulvérisés sur le mélange de poudres obtenu à l'issue de l'étape a), dans le granulateur.

La mise en forme par granulation permet la formation de particules sphéroïdales dudit matériau mis en forme.

20 Dans le cas où ladite étape b) de mise en forme est réalisée par granulation, le matériau obtenu est sous forme de billes et en particulier sous forme de billes de diamètre compris entre 0,3 et 10mm et de préférence supérieur à 2 mm.

Selon une deuxième variante, l'étape b) de mise en forme du mélange issu de l'étape a) est réalisée par
25 pastillage en l'absence de solvant. De préférence, ladite étape b) de mise en forme par pastillage est opérée à une pression de pastillage supérieure à 1kN et de préférence comprise entre 2kN et 20kN. La géométrie de la matrice de pastillage, qui confère leur forme aux pastilles, peut être choisie parmi les matrices bien connues de l'Homme du métier. Elles peuvent ainsi être par exemple, de forme cylindrique. Les dimensions des pastilles (diamètre et longueur) sont adaptées pour convenir aux
30 besoins du procédé dans lequel elles seront utilisées. De préférence les pastilles ont un diamètre compris entre 0,3 et 10mm et un rapport diamètre sur hauteur de préférence entre 0,25 et 10.

Le procédé de préparation dudit matériau selon l'invention peut également éventuellement comprendre une étape c) de maturation du matériau mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b). Ladite étape de maturation est avantageusement réalisée à une température comprise entre 0 et 300°C, de préférence

entre 20 et 200°C et de manière préférée entre 20 et 150°C, pendant une durée comprise entre 1 minute et 72 heures, de préférence entre 30 minutes et 48 h et de manière préférée entre 1 h et 48 h.

De préférence, ladite étape de maturation est effectuée sous air et de préférence sous air humide avec une humidité relative entre 20 et 100% et de préférence entre 70 et 100%. Cette étape permet une

5 bonne hydratation du matériau nécessaire pour une prise complète du liant hydraulique.

Le matériau mis en forme issu de l'étape b) de mise en forme ou de l'étape c) de maturation, peut également éventuellement subir une étape de calcination à une température comprise entre 50 et 500°C, de préférence entre 100 et 300°C pendant une durée comprise entre 1 et 6 h et de préférence comprise entre 1 et 4h.

10

A l'issue du procédé de préparation du matériau selon l'invention, le matériau obtenu se présente sous forme de billes ou de pastilles.

Un autre objet de la présente invention concerne le matériau obtenu par le procédé de préparation

15

selon l'invention. Le matériau obtenu par le procédé de préparation selon l'invention comprend au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC) mis en forme par pastillage sans solvant ou par granulation avec une formulation liante comprenant au moins un liant hydraulique.

De préférence, ledit matériau obtenu par le procédé de préparation selon l'invention présente la composition suivante :

20

- 1 % à 99 % poids, de préférence de 5 % à 99 % poids, de manière préférée de 7 % à 99 % poids, et de manière très préférée de 10 % à 95 % poids d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé,

- 1 % à 99 % poids, de préférence de 1 % à 90 % poids, de manière préférée de 1 % à 50 % poids, et

25

de manière très préférée de 1 % à 20 % poids d'au moins un liant hydraulique,

- 0 % à 20 % poids, de préférence de 0 % à 15 % poids, de manière préférée de 0 % à 10 % poids, et de manière très préférée de 0 % à 5 % poids d'au moins une source de silice,

- 0 % à 20 % poids, de préférence de 1 % à 15 % poids, de manière préférée de 1 % à 10 % poids, et de manière très préférée de 1 % à 7 % poids d'au moins un adjuvant organique, les pourcentages poids

30

étant exprimés par rapport au poids total dudit matériau et la somme de teneurs en chacun des composés dudit matériau étant égale à 100%.

Ledit procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir des matériaux selon l'invention présentant des valeurs de résistance mécanique mesurées par écrasement grain à grain supérieures à

0,4 daN/mm, de préférence supérieures à 0,9 daN/mm et de manière préférée supérieures à 1 daN/mm, quelle que soit la teneur en MHOIC mise en œuvre.

Ces propriétés de résistance mécanique sont maintenues, y compris après un traitement en température jusqu'à 300°C (lorsque le matériau hybride organique-inorganique cristallisé associé résiste à ces températures) et pour des compositions de matériaux comprenant jusqu'à 95% en poids de matériau hybride organique-inorganique cristallisé par rapport à la masse totale dudit matériau. En d'autres termes, le matériau obtenu par le procédé selon l'invention présente une résistance mécanique élevée qui est conservée même à température élevée.

On entend par résistance mécanique à l'écrasement latéral, la résistance mécanique du matériau selon l'invention déterminée par le test d'écrasement grain à grain (EGG). Il s'agit d'un test normalisé (norme ASTM D4179-01) qui consiste à soumettre un matériau sous forme d'objet millimétrique, comme une bille ou une pastille, à une force de compression générant la rupture. Ce test est donc une mesure de la résistance en traction du matériau. L'analyse est répétée sur un certain nombre de solides pris individuellement et typiquement sur un nombre de solides compris entre 10 et 200. La moyenne des forces latérales de rupture mesurées constitue l'EGG moyen qui est exprimé dans le cas des granules en unité de force (N), et dans le cas des extrudés en unité de force par unité de longueur (daN/mm ou décaNewton par millimètre de longueur d'extrudé).

Lesdits matériaux obtenus par le procédé de préparation selon l'invention présentent des propriétés mécaniques accrues, notamment en terme de résistance mécanique, quelle que soit la teneur en matériau hybride organique-inorganique cristallisé mise en œuvre (MHOIC), et sont résistants à une élévation de température, ce qui permet d'envisager la mise en œuvre dudit matériau dans des procédés en présence d'eau ou de solvants et à des températures relativement élevées mais tout de même limitées par la tenue en température du matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC).

Le matériau obtenu à l'issue du procédé de préparation selon l'invention peut donc être utilisé pour des applications en catalyse, séparation, purification, captage...

Ledit matériau obtenu par le procédé de préparation selon l'invention peut être mis en contact avec la charge gazeuse à traiter dans un réacteur, qui peut être soit un réacteur en lit fixe, soit un réacteur radial, ou bien encore un réacteur en lit fluidisé.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

Afin d'exemplifier l'invention, plusieurs mode de préparation sont décrits, sur la base de la mise en forme d'un matériau hybride organique-inorganique cristallisé MHOIC en particulier le ZIF-8, disponible commercialement sous l'appellation Basolite Z1200 (Sigma Aldrich).

Exemple 1 (comparatif) :

La poudre de ZIF-8 est pastillée à l'aide d'une machine de compression de marque MTS instrumentée en pression et déplacement et équipée d'un système composé d'une matrice et de poinçons et permettant la fabrication de compacts. Le diamètre du dispositif sélectionné pour ces essais est de 4 mm. La matrice est alimentée de la poudre de ZIF-8 et une force de 7 kN est appliquée au système.

Les compacts obtenus présentent les caractéristiques suivantes : $S_{BET} = 1340 \text{ m}^2/\text{g}$, $EGG = 0,7 \text{ daN/mm}$.

L'analyse de ces compacts par diffraction des rayons X montre une perte de cristallinité induite par cette méthode de mise en forme qui se traduit également par une diminution de la surface spécifique (qui était de $1430 \text{ m}^2/\text{g}$ sur la poudre de Basolite Z1200). Les pastilles se détruisent facilement au contact d'un solvant (tests réalisés avec de l'eau et de l'éthanol).

Exemple 2 (procédé de préparation d'un MHOIC mis en forme par pastillage sans solvant selon l'invention) :

Les poudres de ZIF-8 (90% massiques), de ciment portland (Black label produit par Dyckerhoff) (5%) et de methocel (K15M) (5%) sont introduites et pré-mélangées dans un malaxeur de marque Brabender pendant 15 minutes. Le mélange obtenu est pastillé à l'aide d'une machine de compression de marque MTS instrumentée en pression et déplacement et équipée d'un système composé d'une matrice et de poinçons et permettant la fabrication de compacts. Le diamètre du dispositif sélectionné pour ces essais est de 4 mm. Une force de 5kN est appliquée au système. Le matériau mis en forme par pastillage subit ensuite une étape de maturation à une température de 20°C pendant 4 jours, sous air humide comprenant 100% poids d'eau. Les compacts obtenus présentent les caractéristiques suivantes : $S_{BET} = 1150 \text{ m}^2/\text{g}$, $EGG = 1 \text{ daN/mm}$.

Exemple 3 (procédé de préparation d'un MHOIC mis en forme par granulation selon l'invention) :

Les poudres de ZIF-8 (90% massiques), de ciment portland (Black label produit par Dyckerhoff) (5%) et de methocel (K15M) (5%) sont introduites et pré-mélangées dans un drageoir pendant 15 minutes. De l'eau en gouttelettes très fines est pulvérisée sur le mélange pour obtenir des objets sphériques de 3mm de diamètre. Le matériau mis en forme subit ensuite une étape de maturation à une température de 20°C pendant 4 jours, sous air humide comprenant 100% poids d'eau. Les granules obtenues présentent les caractéristiques suivantes : $S_{BET} = 1300 \text{ m}^2/\text{g}$, $EGG = 1,2 \text{ daN}$.

Exemple 4 (procédé de préparation d'un MHOIC mis en forme par granulation selon l'invention) :

Les poudres de ZIF-8 (85% massiques) et de ciment portland (Black label produit par Dyckerhoff) (10%) sont introduites et pré-mélangées dans un drageoir pendant 15 minutes. Une suspension colloïdale de silice dans l'eau est pulvérisée en gouttelettes très fines sur le mélange pour obtenir des objets sphériques de 3mm de diamètre. Le matériau mis en forme subit ensuite une étape de maturation à une température de 20°C pendant 4 jours, sous air humide comprenant 100% poids d'eau. Les granules obtenues présentent les caractéristiques suivantes : $S_{BET} = 1200 \text{ m}^2/\text{g}$, $EGG = 1,3 \text{ daN}$.

Exemple 5 (procédé de préparation d'un MHOIC mis en forme par granulation selon l'invention) :

Les poudres de ZIF-8 (85% massiques) et de ciment portland (Black label produit par Dyckerhoff) (10%) sont introduites et pré-mélangées dans un drageoir pendant 15 minutes. Une solution de methocel (K15M) dans l'eau est pulvérisée en gouttelettes très fines sur le mélange pour obtenir des objets sphériques de 4mm de diamètre. Le matériau mis en forme subit ensuite une étape de maturation à une température de 20°C pendant 4 jours, sous air humide comprenant 100% poids d'eau. Les granules obtenues présentent les caractéristiques suivantes : $S_{BET} = 1200 \text{ m}^2/\text{g}$, $EGG = 1,2 \text{ daN}$.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau comprenant au moins les étapes suivantes :
 - 5 a) une étape de mélange d'au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé avec au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique pour obtenir un mélange, ladite étape de mélange opérant en l'absence de solvant,
 - b) une étape de mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape a).
- 10 2. Procédé de préparation selon la revendication 1 dans lequel ledit matériau hybride organique-inorganique cristallisé est de préférence choisi parmi les MOF, les ZIFs, les MILs et les IRMOFs, seuls ou en mélange .
- 15 3. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ledit liant hydraulique est choisi parmi le ciment Portland, les ciments alumineux, les ciments sulfoalumineux, le plâtre, le ciment à liaisons phosphate, les ciments au laitier de haut fourneau et les phases minérales choisies parmi l'alite (Ca_3SiO_5), la bélite (Ca_2SiO_4), l'alumino-ferrite (ou brownmillérite : de demi-formule $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$), l'aluminate tricalcique ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), des aluminates de calcium comme l'aluminate monocalcique (CaAl_2O_4), l'hexoaluminate calcique ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{18}$), pris seul ou en mélange.
- 20 4. Procédé de préparation selon la revendication 3 dans lequel le liant hydraulique est choisi parmi le ciment Portland et les ciments alumineux.
- 25 5. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel au moins une source de silice est mélangée dans l'étape a).
6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel au moins un adjuvant organique est mélangé dans l'étape a).
- 30 7. Procédé de préparation selon la revendication 6 dans lequel ledit adjuvant organique est choisi parmi les dérivés de cellulose, les polyéthylène glycols, les acides aliphatiques mono-carboxyliques, les composés aromatiques alkylés, les sels d'acide sulfonique, les acides gras, la polyvinyl pyrrolidone, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, les polyacrylates, les polymétacrylates, le polyisobutène, le polytétrahydrofurane, l'amidon, les polymères de type polysaccharide, le scléroglycane, les dérivés de

type cellulose hydroxyéthylée, la carboxyméthylcellulose, les lignosulfonates et les dérivés de galactomannane, pris seul ou en mélange.

8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel

- 5 - 1 % à 99 % poids d'au moins une poudre d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé (MHOIC),
- 1 % à 99 % poids d'au moins une poudre d'au moins un liant hydraulique,
- 0 % à 20 % poids d'au moins une source de silice,
- 0 % à 20 % poids d'au moins un adjuvant organique,
- 10 sont introduits dans l'étape a), les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la quantité totale de composés introduits dans ladite étape a) et la somme des quantités de chacun des composés introduits dans ladite étape a) étant égale à 100%.

9. Procédé de préparation selon la revendication 8 dans lequel

- 15 - 10 % à 95 % poids d'au moins un matériau hybride organique-inorganique cristallisé,
- 1 % à 20 % poids d'au moins un liant hydraulique,
- 0 % à 5 % poids d'au moins une source de silice,
- 1 % à 7 % poids d'au moins un adjuvant organique,
- 20 sont introduits dans l'étape a), les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la quantité totale de composés introduits dans ladite étape a) et la somme des quantités de chacun des composés introduits dans ladite étape a) étant égale à 100%.

10. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ladite étape b) est réalisée par pastillage en l'absence de solvant ou par granulation.

- 25 11. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel ledit procédé de préparation comprend également une étape c) de maturation du matériau mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b), ladite étape de maturation étant réalisée à une température comprise entre 0 et 300°C, pendant une durée comprise entre 1 heure et 48 heures.

- 30 12. Procédé de préparation selon la revendication 11 dans lequel ladite étape de maturation est effectuée sous air et de préférence sous air humide contenant entre 20 et 100% poids d'eau.

13. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 et 12 dans lequel ledit procédé de préparation comprend également une étape d) de calcination à une température comprise entre 50 et 500°C, pendant une durée comprise entre 1 et 6 h.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 769632
FR 1202430

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		
A	FINSY V ET AL: "Separation of CO ₂ /CH ₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 120, no. 3, 15 avril 2009 (2009-04-15), pages 221-227, XP025995549, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2008.11.007 [extrait le 2009-02-27] * Experimental part 2.2 * -----	1-13	C07F1/00
A	TAGLIABUE, M. ET AL.: "Methane storage on CPO-27 NI pellets", J. POROUS MATER., vol. 18, 2010, pages 289-296, XP002691546, * Experimental part 2.1 * -----	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 février 2013		Baston, Eckhard	
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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 769632
FR 1202430

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		
A	FINSY V ET AL: "Separation of CO ₂ /CH ₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 120, no. 3, 15 avril 2009 (2009-04-15), pages 221-227, XP025995549, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2008.11.007 [extrait le 2009-02-27] * Experimental part 2.2 *	1-13	C07F1/00
A	TAGLIABUE, M. ET AL.: "Methane storage on CPO-27 NI pellets", J. POROUS MATER., vol. 18, 2010, pages 289-296, XP002691546, * Experimental part 2.1 *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 février 2013		Baston, Eckhard	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			