



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ³ : C01B 33/28		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 84/ 03489 (43) Date de publication internationale: 13 septembre 1984 (13.09.84)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR84/00051</p> <p>(22) Date de dépôt international: 6 mars 1984 (06.03.84)</p> <p>(31) Numéro de la demande prioritaire: 83/03804</p> <p>(32) Date de priorité: 7 mars 1983 (07.03.83)</p> <p>(33) Pays de priorité: FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 15, quai Anatole France, F-75007 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>) : FAJULA, François [FR/FR]; 6, rue Jeu de Mail, F-34160 Teyran (FR). FIGUERAS, François [FR/FR]; 1065, rue de l'Aiguelongue, no. 82, F-34100 Montpellier (FR). MOUDAFI, Latifa [MA/FR]; Cité Universitaire Bouissonnet, Pavillon E, no. 18, F-34000 Montpellier (FR).</p>		<p>(74) Mandataires: RINUYS, Guy etc.; 14, avenue de la Grande Armée, F-75017 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AU, JP, US.</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	

(54) Title: ALUMINOSILICATE ZEOLITE HAVING AN OFFRETTITE STRUCTURE

(54) Titre: ZEOLITE ALUMINOSILICATE DE STRUCTURE OFFRETTITE

(57) Abstract

Crystalline aluminosilicate having the pattern of pulverulent diffraction to X rays, the specific area and the porous volume to nitrogen which are characteristics of the offretite and containing at least one metal selected among the groups I, II, VI, VII, VIII (of the periodical table of elements), in the group of rare earth and/or at least one ammonium or quaternary ammonium group, having an aspect of crystals observed with an electronic scanning microscope having the form of hexagonal prisms with well defined ridges which length is comprised between 0.5 and 2.5 µm and which width is comprised between 0.1 and 1 µm. Crystallization process for obtaining aluminosilicate from an alkaline mother solution containing at least one metal pertaining to one of the above mentioned groups, by using an alumina source and optionally a quaternary ammonium salt in amounts such that said solution verifies the following molar ratios: SiO₂/Al₂O₃ = 5 - 40; SiO₂/alcaline = 1 - 2.6; quaternary ammonium salt/alcaline = 0 - 0.3; H₂O/alcaline = 27 - 50.

(57) Abrégé

Aluminosilicate cristallin ayant un diagramme de diffraction de poudre aux rayons X, l'aire spécifique et le volume poreux à l'azote propres à l'offretite et contenant au moins un métal choisi dans les groupes I, II, VI, VII, VIII (du tableau périodique), dans le groupe des terres rares et/ou au moins un groupe ammonium ou ammonium quaternaire, présentant un aspect des cristaux observés en microscopie électronique à balayage se présentant sous forme de prismes hexagonaux aux arêtes bien définies de 0,5 à 2,5 µm de long et 0,1 à 1 µm de large. Procédé de cristallisation pour l'obtention de l'aluminosilicate à partir d'une solution-mère alcaline contenant au moins un métal appartenant à l'un des groupes ci-dessus, en faisant appel à une source d'alumine et éventuellement un sel d'ammonium quaternaire en quantités telles que cette solution satisfasse les rapports molaires suivants: SiO₂/Al₂O₃ = 5 - 40; SiO₂/Alcalin = 1 - 2,6; Sel d'ammonium quaternaire/Alcalin = 0 - 0,3; H₂O/Alcalin = 27 - 50.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	KR	République de Corée
AU	Australie	LI	Liechtenstein
BE	Belgique	LK	Sri Lanka
BG	Bulgarie	LU	Luxembourg
BR	Brésil	MC	Monaco
CF	République Centrafricaine	MG	Madagascar
CG	Congo	MR	Mauritanie
CH	Suisse	MW	Malawi
CM	Cameroun	NL	Pays-Bas
DE	Allemagne, République fédérale d'	NO	Norvège
DK	Danemark	RO	Roumanie
FI	Finlande	SD	Soudan
FR	France	SE	Suède
GA	Gabon	SN	Sénégal
GB	Royaume-Uni	SU	Union soviétique
HU	Hongrie	TD	Tchad
JP	Japon	TG	Togo
KP	République populaire démocratique de Corée	US	Etats-Unis d'Amérique

1.

ZEOLITE ALUMINOSILICATE DE STRUCTURE OFFRETTITE

La présente invention concerne un aluminosilicate cristallin perfectionné ou zéolithe perfectionnée ayant la structure de l'offrétite et présentant des caractéristiques particulièrement intéressantes, notamment dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption, de la séparation des gaz ou des échanges ioniques.

On sait que les offrétites sont des zéolithes dont la structure correspond à un empilement de cages cancrinites et de prismes hexagonaux. Le réseau ainsi constitué est ouvert et présente des canaux accessibles au travers de pores de 6 à 7 Å de diamètre. Ces zéolithes sont des catalyseurs potentiellement intéressants pour les réactions de transformation des hydrocarbures telles que de craquage, d'hydrocraquage, d'isomérisation et d'hydroisomérisation, les réactions d'isomérisation, de désalkylation et d'alkylation des aromatiques, les réactions de conversion du méthanol en essences et en oléfines, le déparaffinage et l'hydratation des oléfines, etc.

Toutefois, malgré leurs bonnes propriétés en tant que catalyseurs, les offrétites de synthèse actuellement connues ne présentent pas une stabilité thermique suffisante. On constate en effet une perte sensible de la cristallinité au cours d'un chauffage prolongé et/ou d'un chauffage à température élevée ainsi qu'un cokage et, partant, une perte consécutive d'activité et/ou de sélectivité ce qui, dans certaines opérations comme par exemple, dans le domaine de la catalyse, est au détriment de la rentabilité d'opérations industrielles. C'est, entre autres, le cas des opérations de régénération des catalyseurs, des opérations de craquage à températures élevées, etc.

Or la présente invention fournit un nouvel aluminosilicate cristallin ayant le diagramme de diffraction de poudre aux rayons X, l'aire spécifique et le volume poreux à l'azote propres à l'offrétite et contenant au moins un métal choisi dans les groupes I, II, VI, VII, VIII (du tableau périodique), dans le groupe des terres rares, et/ou au moins un groupe ammonium ou ammonium quaternaire, ce nouvel aluminosilicate étant caractérisé par le fait qu'il présente un aspect des cristaux observés en microscopie électronique à balayage se présentant sous forme de prismes hexagonaux aux arêtes bien définies de 0,5 à 2,5 µm de long et 0,1 à 1 µm de large.



2.

Suivant d'autres caractéristiques :

- Le nouvel aluminosilicate cristallin tel que défini ci-dessus présente une stabilité thermique se traduisant par l'absence de modification de la cristallinité après un chauffage pouvant atteindre 1050°C ;
- Ce nouvel aluminosilicate cristallin peut être également sous forme protonique et présenter notamment :
 - . un taux d'adsorption de 6 à 10 % en poids de cyclohexane à 20°C sous une pression de 84 torrs et de 15 à 20 % d'eau à 20°C sous une pression de 20 torrs ;
 - . une bonne activité catalytique stable dans le temps, évaluée par référence à un taux de conversion de 6 à 12 % dans le craquage du n-hexane, à 480°C avec une vitesse spatiale de 3 h^{-1} ;
 - . une sélectivité élevée de 100 %, évaluée par référence à une réaction d'hydratation d'une oléfine en alcool ;
 - . un taux de conversion de 17 % stable dans le temps, dans la réaction du cyclohexane à 450°C avec une vitesse spatiale de 1 h^{-1} .

Un aluminosilicate cristallin appartenant à la famille des offrétites, tel que défini ci-dessus, est nouveau à la connaissance du Demandeur, en ce sens que, non seulement, il présente, suivant la forme sous laquelle il se trouve, un ensemble ou une combinaison de propriétés et de caractéristiques que ne présentent pas les autres offrétites de synthèse connues, mais aussi et surtout, en ce sens qu'il a un aspect cristallin très particulier tel que défini ci-dessus alors que ces autres offrétites de synthèse présentent généralement la forme de billes ou de bâtonnets observés par microscopie électronique.

Au surplus, l'aluminosilicate de l'invention offre un intérêt particulier dans le domaine de la catalyse, en ce sens que, contrairement aux autres offrétites connues, il présente, en plus des caractéristiques ci-dessus, un indice de contrainte inférieur à 2 et constant en fonction du temps de travail du catalyseur.



3.

Le procédé permettant d'obtenir les produits selon l'invention est un procédé de cristallisation de tout type connu, à la condition de partir d'une solution-mère alcaline contenant au moins un métal appartenant à l'un des groupes rappelés ci-dessus, une source d'alumine et éventuellement un sel d'ammonium quaternaire en quantités telles que cette solution satisfasse les rapports molaires suivants :

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 5 - 40 \\ \text{SiO}_2/\text{Alcalin} &= 1 - 2,6 \\ \text{Sel d'ammonium quaternaire/Alcalin} &= 0 - 0,3 \\ \text{H}_2\text{O/Alcalin} &= 27 - 50. \end{aligned}$$

Les sources de silice et/ou d'alumine peuvent être quelconques. C'est ainsi que l'on pourra faire appel à des alumino-silicates d'origine naturelle (par exemple du type kaolin calciné ou non).

Comme exemple de procédé de cristallisation que l'on peut utiliser, on citera celui fondé sur le principe du vieillissement contrôlé de la solution aqueuse alcaline ou celui fondé sur le principe d'amorçage et de développement de la cristallisation par addition à une première solution aqueuse alcaline mère (dite de "synthèse") d'une petite quantité d'une seconde solution aqueuse (dite de "nucléation") de composition analogue à celle de la première solution mais 25 contenant un agent dit "de nucléation" (en l'espèce l'hydroxyde ou le chlorure de tétraméthylammonium - TMAOH, ou TMACl par exemple).

Ces deux principes ont déjà été mis à profit pour l'obtention d'offrétites de synthèse différentes dans leur structure cristalline et ne présentant pas la combinaison des caractéristiques et des propriétés du produit selon l'invention. On rappellera simplement pour mémoire et à titre de référence, le brevet britannique n° 1 188 043 et les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 758 534, n° 3 947 482 et n° 3 578 398 mettant en oeuvre soit des composés de départ particuliers, soit des proportions particulières, soit des conditions opératoires particulières conduisant à des

4.

offrétites diverses dont les structures, les caractéristiques et les propriétés découlent de chaque technique utilisée.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants donnés à titre purement illustratif et nullement limitatif.

Exemple 1 : Obtention du produit de l'invention par cristallisation amorcée, à partir de métakaolin (kaolin calciné à 500°C sous air pendant 10 heures) :

- 10 1) On prépare un gel A "de nucléation" de composition molaire : 6 K₂O, 2,56 (Me₄N)₂O, Al₂O₃, 15,3 SiO₂, 280 H₂O à partir de H₂O : 15 g ; KOH : 2,2 g ; TMAOH, 5 H₂O : 3,05 g ; métakaolin : 0,73 g ; silice 2,63 g (Me₄N représente le radical tétraméthylammonium et TMAOH est l'hydroxyde de tétraméthylammonium).

Le mélange est agité pendant 3 heures à température ambiante, puis vieilli sans agitation pendant 72 heures.

- 15 2) Un second gel B "de synthèse" ayant la composition molaire : 6 K₂O ; Al₂O₃ ; 15,3 SiO₂ ; 254 H₂O est obtenu à partir des mêmes composants que le gel A mais en absence de TMAOH, 5 H₂O.

- 20 3) A partir du gel A vieilli et du gel B fraîchement préparé, on prépare trois solutions AB :

- 25 - une contenant 25 % de A et 75 % de B (composition moyenne : 6 K₂O ; 0,64 (Me₄N)₂O ; Al₂O₃ ; 15,3 SiO₂ ; 260 H₂O)
- une contenant 5 % de A et 95 % de B (6 K₂O ; 0,128 (Me₄N)₂O ; Al₂O₃ ; 15,3 SiO₂ ; 255 H₂O)
- une contenant 2 % de A et 98 % de B (6 K₂O ; 0,05 (Me₄N)₂O ; Al₂O₃ ; 15,3 SiO₂ ; 254 H₂O).

30 Chacune de ces solutions est placée dans une ampoule de verre, scellée et chauffée sous agitation pendant 17 heures à 150°C. Après filtration, lavage et séchage, les trois solides obtenus présentent un diffractogramme de rayons X caractéristique de l'offrétite (voir tableaux 1,2,3 ci-après) ne contenant pas d'autre phase cristallisée.



5.

TABLEAU 1

θ°	$d_{\text{Å}}$	$h k l$	$\frac{I}{I_0} \times 100$
5	3,85	11,471	100
	5,85	7,5571	30
	6,70	6,6019	35
10	7,00	6,3203	15
	7,75	5,7118	18
	9,72	4,5622	34
15	10,25	4,3286	44
	11,85	3,7509	85
	12,40	3,5869	63
20	13,50	3,2995	24
	14,15	3,1508	29
	15,70	2,8464	72
25	16,75	2,6726	17
	18,07	2,4832	

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 13,2664 \text{ \AA} \\ c = 7,5466 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

30



6.

TABLEAU 2

	θ°	d_A°	$h k l$	$\frac{I}{I_0} \times 100$
5	3,90	11,324	100	100
	5,80	7,6220	001	25
	6,72	6,5823	110	58
10	7,02	6,3024	101	13
	7,75	5,7118	200	11
	9,75	4,5483	201	32
15	10,30	4,3078	210	60
	11,70	3,7983	002	37
	11,90	3,7353	211	111
20	12,45	3,5728	102	78
	13,55	3,2875	112	28
	14,25	3,1291	202	48
25	15,35	2,9097	311	17
	15,80	2,8289	212	79
	16,80	2,6649	302	22
30	18,15	2,4726		

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 13,0312 \text{ \AA} \\ c = 7,5119 \text{ \AA} \end{array} \right.$$



7.

TABLEAU 3

θ°	d_{A}^{c}	$h k l$
5	3,80	11,622
	5,82	7,5959
	6,64	6,6613
	7,00	6,3203
10	7,70	5,7487
	9,70	4,5715
	10,22	4,3412
	11,62	3,8241
15	11,80	3,7666
	12,40	3,5869
	13,25	3,3606
	14,15	3,1508
20	15,27	2,9245
	15,60	2,8642
	15,70	2,8464
	16,72	2,6773
25	18,07	2,4832

30 $\left\{ \begin{array}{l} a = 13,4683 \text{ \AA} \\ c = 7,5455 \text{ \AA} \end{array} \right.$

L'examen des cristaux de zéolite obtenus à partir des trois solutions AB par microscopie électronique montre que ceux-ci se présentent sous forme de prismes hexagonaux aux formes régulières de 0,5 à 2,5 µm de long et 5 0,1 à 1 µm de large. (Les offrétites synthétiques actuellement connues présentent généralement la forme de billes ou de cigarettes).

Après calcination sous air à 470°C, le solide préparé à partir de la solution AB à 25 % de A (zéolite 3-1) 10 a une aire spécifique de $412 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et un volume poreux (mesuré à l'azote) de $0,26 \text{ cc.g}^{-1}$; le solide préparé à partir de la solution AB à 5 % de A (zéolite 3-2) a une aire spécifique de $396 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et un volume poreux de $0,25 \text{ cc.g}^{-1}$ et le solide préparé à partir de la solution AB à 2 % de A 15 (zéolite 3-3) a une aire spécifique de $280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et un volume poreux de $0,16 \text{ cc.g}^{-1}$.

L'analyse élémentaire effectuée plus spécialement sur la zéolite 3-2 donne la composition chimique suivante exprimée en moles d'oxydes :

20	Al_2O_3	0,88 K_2O
	$10,7\text{SiO}_2$	0,03 Na_2O
		0,1 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{O}$

Après chauffage de la zéolite sous flux d'air à 910°C pendant une heure, aucune perte de cristallinité 25 n'est détectée aux rayons X. Par ailleurs, cette zéolite a été échangée sous forme protonique (70 % d'échange) en employant les méthodes bien connues dans l'art (échange par une solution d'un sel d'ammonium suivi d'une calcination à 500°C sous air pour décomposer les ions NH_4^+ et TMA^+).

30 Le produit ainsi obtenu est capable d'adsorber 6 % en poids de cyclohexane à 20°C sous une pression de 84 torrs et 16 % en poids d'eau à 20°C sous une pression de 20 torrs.

Au surplus, appliqué comme catalyseur dans le 35 craquage du n-hexane, il conduit à une conversion égale à 12 %, stable dans le temps, à 480°C (conversion inchangée

9.

après 24 heures de travail) et avec une vitesse spatiale (poids d'hydrocarbure / poids de catalyseur x heure) de 3 h^{-1} .

5 Dans la désalkylation du cumène en propène et benzène, une conversion de 7 % est obtenue à 400°C et une vitesse spatiale de $0,15\text{h}^{-1}$.

Exemple 2 : Obtention du produit de l'invention à partir de kaolin par cristallisation directe :

Une solution ayant la composition molaire :

10 $6,9\text{K}_2\text{O}$; $2,97(\text{Me}_4\text{N})_2\text{O}$; Al_2O_3 ; $17,5\text{SiO}_2$; $425\text{H}_2\text{O}$ est préparée à partir de H_2O 20g ; KOH 2,2 g ; kaolin 0,73 g ; TMAOH, $5\text{H}_2\text{O}$ 3,05 g ; silice 2,63 g.

15 Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 heures, transvasé dans une ampoule en verre que l'on scelle et chauffe pendant 17 heures à 150°C . Le solide récupéré, lavé et séché présente un diffractogramme de rayons X caractéristique de l'offrétite comme le montre le tableau 4 ci-après

Tableau 4

	θ°	$d_\text{Å}$	$h k l$
20	3,80	11,622	100
	5,80	7,622	001
	6,65	6,6513	110
	7,00	6,3203	101
25	7,70	5,7487	200
	9,68	4,5762	201
	10,24	4,3328	210
	11,80	3,7666	211
	12,35	3,6012	102
30	13,50	3,2995	112
	14,10	3,1617	202
	15,65	2,8553	212
	16,70	2,6804	302

10 .

L'analyse chimique du solide donne la composition suivante :

	Al_2O_3	0,86 K_2O
5	16,43 SiO_2	0,03 Na_2O
		0,11 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{O}$

Son aire spécifique après calcination à 540°C sous air est de $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et son volume poreux est de $0,13 \text{ cc.g}^{-1}$.

10 Le produit, obtenu après échange par des protons et activation et utilisé comme catalyseur, conduit à une conversion de 6 % dans le craquage du n-hexane à 480°C avec une vitesse spatiale de 3 h^{-1} .

15 Exemple 3 : Obtention du produit de l'invention par cristallisation amorcée à partir de kaolin ou de métakaolin dans le gel A et d'halloysite non calcinée dans le gel B :

1) On prépare un gel A "de nucléation" à partir de kaolin ou de métakaolin ayant la composition comprise dans le

20 domaine suivant :

1,96-15,8 K_2O ; 0,1 à 6,8 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{O}$; Al_2O_3 ; 5-40 SiO_2 ;
120-960 H_2O .

Ce gel est vieilli 72 heures à la température ambiante.

2) Un gel B "de synthèse" ayant la composition :

25 $10\text{K}_2\text{O}$; Al_2O_3 ; 25 SiO_2 ; 480 H_2O est préparé à partir de H_2O 15g, KOH 2,2g, halloysite 0,57g, silice 2,65g.

On fait une solution AB à 5 % de A. La même procédure que celle décrite dans l'exemple 1 conduit à une zéolite possédant le spectre de rayons X caractéristique de l'offrétite sans autre phase cristallisée, comme cela ressort du tableau 5 ci-après :



11.
Tableau 5

θ°	d_A°	$h k l$	$\frac{I}{I_0} \times 100$
5	3,85	11,471	100
	5,86	7,5442	21
	6,70	6,6019	34
	7,05	6,2757	10
10	7,75	5,7118	11
	9,75	4,5483	22
	10,30	4,3078	34
	11,70	3,7983	23
15	11,90	3,7353	53
	12,45	3,5728	41
	13,55	3,2875	16
	14,20	3,1399	23
20	15,33	2,9134	7
	15,75	2,8376	50
	16,80	2,6649	12
	18,10	2,4792	

25

30 $\left\{ \begin{array}{l} a = 13,2664 \text{ \AA} \\ c = 7,5271 \text{ \AA} \end{array} \right.$

35



12 .

Son analyse élémentaire donne la composition suivante :

Al ₂ O ₃	1,37K ₂ O
7,66 SiO ₂	0,04Na ₂ O
5	0,01(Me ₄ N) ₂ O

Les cristaux de zéolite, examinés par microscopie électronique à balayage, ont la même apparence que ceux obtenus dans les exemples précédents.

Après calcination sous air à 450°C, son aire 10 spécifique est de 337 m²g⁻¹ et son volume poreux de 0,25 cc/g. L'analyse thermique différentielle (vitesse de chauffe 10°C mn⁻¹) ne montre aucune perte de cristallinité jusqu'à 1050°C.

15 Exemple 4 : Obtention du produit selon l'invention par cristallisation amorcée à partir de kaolin (non calciné) :

1) Un gel A "de nucléation" de composition :

20 8,89K₂O; 3,8(Me₄N)₂O; Al₂O₃; 22SiO₂; 415 H₂O est obtenu à partir de: eau 15g; KOH 2,2g; TMAOH, 5H₂O 3,05g; kaolin 0,57g; silice 2,63g.

Ce gel est vieilli 72 heures à la température ambiante.

2) Un gel B "de synthèse" ayant la composition :

25 8,89K₂O; Al₂O₃; 22SiO₂; 380H₂O est préparé de la même manière que le gel A mais sans TMAOH. Ce gel est chauffé à 60-80°C jusqu'à dissolution du kaolin.

On fait une solution AB à 5 % de A que l'on traite comme dans l'exemple 3.

30 Le solide obtenu présente un spectre de rayons X caractéristique de l'offrétite (voir tableau 6 ci-dessous) sans autre phase cristallisée. Les cristaux obtenus sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1 et leur composition chimique correspond à :

Al ₂ O ₃	1,02K ₂ O
7,8SiO ₂	0,03Na ₂ O
35	0,01(Me ₄ N) ₂ O



13•

TABLEAU 6

θ°	d_{A}	$h \ k \ l$	$\frac{I}{I_0} \times 100$
5	3,85	11,471	100
	5,87	7,5314	22
	6,72	6,5823	38
	7,01	6,3113	12
	7,75	5,7118	17
	9,75	4,5483	35
10	10,27	4,3203	50
	11,70	3,7983	40
	11,87	3,7447	72
	12,45	3,5728	60
	13,55	3,2875	33
	20	14,20	34
20	14,20	3,1399	34
	15,75	2,8376	54
	16,80	2,6649	19
	18,15	2,4726	
	25		

30

$$\begin{cases} a = 13,2858 \text{ \AA} \\ c = 7,5069 \text{ \AA} \end{cases}$$



14.

Après calcination sous air pendant 3 heures à 540°C, 804°C et 912°C, les solides ont été analysés par rayons X (voir tableaux 7, 8 et 9 ci-dessous). Aucune perte de cristallinité n'est décelée après chacun de ces traitements.

Tableau 7

	θ°	d_{A}	$h \ k \ l$	$\frac{I}{I_0} \times 100$
5	3,87	11,412	100	100
	5,80	7,6220	001	22
	6,70	6,6019	110	65
	7,05	6,2757	101	12
	7,75	5,7118	200	11
	9,75	4,5483	201	19
	10,37	4,2790	210	57
10	11,66	3,8111	300	29
	11,86	3,7478	211	98
	12,45	3,5728	102	64
	13,35	3,3358	220	20
	13,52	3,2947	112	31
	14,22	3,1356	202	43
	15,35	2,9097	311	18
15	15,65	2,8553	400	66
	15,77	2,8341	212	73
	16,80	2,6649	302	28
	18,15	2,4726		
20				
25				

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 13,1642 \text{ \AA} \\ c = 7,5272 \text{ \AA} \end{array} \right.$$



15.

Tableau 8

θ°	d_{A}	$h \ k \ l$	$\frac{I}{I_0} \times 100$
5			
	3,85	11,471	100
	5,90	7,4932	22
	6,72	6,5823	73
10	7,05	6,2757	13
	7,75	5,7118	12
	9,75	4,5483	19
	10,27	4,3203	58
15	11,67	3,8079	30
	11,87	3,7447	106
	12,50	3,5587	73
	13,50	3,2995	28
20	14,20	3,1399	44
	15,65	2,8553	71
	15,75	2,8376	81
	16,80	2,8679	27
25	18,15	2,4726	
30		$\begin{cases} a = 13,2858 \text{ \AA} \\ c = 7,4833 \text{ \AA} \end{cases}$	



16.

Tableau 9

θ°	d_{A}	$h k l$	$\frac{I}{I_0} \times 100$
5	3,90	11,324	100
	5,92	7,4680	17
	6,75	6,5532	69
	7,07	6,2580	11
10	7,76	5,7045	12
	9,80	4,5253	15
	10,30	4,3078	54
	11,72	3,7919	27
15	11,90	3,7353	92
	12,50	3,5587	62
	13,32	3,3432	17
	13,55	3,2875	25
20	14,25	3,1291	39
	15,37	2,9060	13
	15,70	2,8464	60
	15,80	2,8289	68
25	16,80	2,6649	22
	18,15	2,4726	

30

$$\begin{cases} a &= 13,0605 \text{ \AA} \\ c &= 7,4934 \text{ \AA} \end{cases}$$



17.

L'aire spécifique de l'échantillon calciné à 540°C est de $413 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ et son volume poreux de $0,25 \text{ cc.g}^{-1}$. Après traitement à 804°C, ces valeurs sont de $360 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ et $0,21 \text{ cc.g}^{-1}$.

5 L'aspect des cristaux, observés en microscopie électronique à balayage, n'est pas modifié après calcination à 804°C.

10 Après échange par des protons et activation, le produit obtenu utilisé comme catalyseur a la capacité d'adsorber 7,8 % en poids de cyclohexane à 20°C sous une pression de 84 torrs et 18,7 % en poids d'eau à 20°C sous 20 torrs.

15 L'activité catalytique a été évaluée dans l'hydrogénéation du n-butène dans un réacteur statique de 110 cm^3 . A 200°C sous 65 atm. de pression (400 mg de catalyseur, 0,21 mole d'oléfine, 0,92 mole d'eau), la conversion après 2 heures de réaction est de 3,1 moles %, ce qui correspond à un rendement de $1,45 \text{ mmoles h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

20 Dans les mêmes conditions, une offrétite classique ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 7$), échangée de façon analogue, conduit à une conversion de 1,8 moles %, soit un rendement de $0,83 \text{ mmole h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

25 Par ailleurs, dans la réaction du cyclohexane à 450°C, avec une vitesse spatiale de 1 h^{-1} , on obtient une conversion de 17 %, stable dans le temps (inchangée après 24 heures de travail). Les produits formés contiennent 20 % de gaz (C_1-C_3), 10 % d'hydrocarbures en C_4-C_5 , 50 % d'isomères (methylcyclopentane) et 20 % d'aromatiques (toluène et xyliènes).

30 Dans les mêmes conditions, la décaline est convertie avec un taux de transformation de 10 % et une sélectivité de 70 % en essences.

Exemple 5 :

On prépare un gel A de "nucléation" ayant la 35 composition molaire :

$3,5 \text{ K}_2\text{O}$; $3,5 \text{ Na}_2\text{O}$; $2,97 (\text{Me}_4\text{N})_2\text{O}$; Al_2O_3 ; $17,5 \text{ SiO}_2$; $325 \text{ H}_2\text{O}$ à partir de : eau 15 g ; KOH 1,1 g ; NaOH 0,78 g ; TMAOH, $5\text{H}_2\text{O}$ 3,05 g ; kaolin 0,73 g et silice 2,63 g.



18.

Ce gel est vieilli trois jours à température ambiante.

Un second gel B "de synthèse" de composition :

6 K₂O ; Al₂O₃ ; 15,3 SiO₂ ; 280 H₂O

5 est obtenu à partir de : eau 15 g ; KOH 2,2 g ; métakaolin 0,73 g et silice 2,63 g.

On fait un mélange AB à 5 % de A. Celui-ci est agité à température ambiante 1 h, transvasé dans une ampoule scellée et chauffé à 110°C pendant 72 heures, sans agitation.

10 Le solide obtenu après lavage et séchage présente un diffractogramme de rayons X caractéristique de l'offrétite très pure selon l'invention. Le solide chauffé à 920°C ne présente aucune perte de cristallinité aux rayons X.

Exemples 6, 7, 8 et 9 :

15 Un gel de composition stoechiométrique :

6 K₂O ; 0,2 (Me₄N)₂O ; Al₂O₃ ; 15,3 SiO₂ ; 260 H₂O

est préparé à partir de : H₂O 15 g ; KOH 2,2 g ;

TMAOH, 5 H₂O 0,128 g ; métakaolin 0,73 g et silice 2,63 g.

20 Ce gel est séparé en quatre parties. Celles-ci sont transvasées dans des tubes en verre, scellés et chauffés sans agitation pendant 17 heures, la première à 110°C (exemple 6), la deuxième à 160°C (exemple 7), la troisième à 170°C (exemple 8) et la quatrième à 180°C (exemple 9).

25 Les quatre solides obtenus présentent un diffractogramme de rayons X caractéristique de l'offrétite et un aspect de cristaux en MEB analogue à celui décrit plus haut.

L'analyse chimique conduit aux compositions suivantes :

	Exemple	6	7	8
	Al ₂ O ₃	1	1	1
	SiO ₂	7,2	7,4	7,5
	K ₂ O	0,7	0,84	0,85
	Na ₂ O	0,02	-	-
35	(Me ₄ N) ₂ O	0,3	0,17	0,2

19.

Exemple 10 :

Un mélange de composition stoechiométrique :

6,94 K₂O ; 1,85 (Me₄N)₂O ; Al₂O₃ ; 17,5 SiO₂ ; 411 H₂O
préparé à partir de : eau 20 g, KOH 2,2g, TMAOH 5H₂O 1,9 g,

5 kaolin 0,73 g et silice 2,63 g

est traité à 150°C pendant 28 heures sous agitation. Le solide obtenu est analogue à celui décrit dans les exemples précédents ; composition chimique : Al₂O₃ ; 10,8 SiO₂ ; 0,48 K₂O ; 0,02 Na₂O ; 0,5 (Me₄N)₂O.

10

Exemple 11 :

On cristallise une solution ayant la même stoechiométrie que celle des exemples 6 à 9 mais préparée comme suit :

15 On fait une solution contenant : eau 15 g ; KOH 2,2 g ; métakaolin 0,73 g et silice 2,63 g que l'on agite jusqu'à homogénéisation puis que l'on laisse vieillir 48 heures à température ambiante.

A ce mélange vieilli, on rajoute 0,128 g de TMAOH 5H₂O et 20 on agite 1 heure.

L'ensemble est ensuite chauffé pendant 72 heures à 110°C dans une ampoule scellée sans agitation.

Le solide récupéré a un diffractogramme de rayons X caractéristique de l'offrétite et se présente sous forme 25 de cristaux tels que définis plus haut.

L'analyse élémentaire conduit à la composition suivante :

Al ₂ O ₃	0,8 K ₂ O
6,9 SiO ₂	0,02 Na ₂ O
	0,16 (Me ₄ N) ₂ O

30 Exemple 12 :

Une solution ayant la même composition stoechiométrique que dans les exemples 6 à 9 et 11 est préparée à partir de : eau 16,57 g ; KOH 2,2 g ; TMA Cl (chlorure de tétraméthylammonium) 0,144 g ; métakaolin 0,73 g et silice 35 2,63 g.

20.

Après cristallisation pendant 72 heures à 110°C, dans une ampoule scellée sans agitation, le solide obtenu correspond à de l'offrétite présentant les mêmes caractéristiques structurales que celles décrites dans les autres
5 exemples.

Au surplus, pour toutes les offrétites décrites ci-dessus, sous leur forme protonique, les mesures de l'indice de contrainte faites par craquage catalytique compétitif de n-hexane et de méthyl-pentane conduisent à des valeurs
10 comprises entre 0,8 et 2 stables avec le temps d'utilisation du catalyseur.

Il va du reste de soi que l'invention n'ayant été illustrée par les exemples qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif, toute modification utile pourra y
15 être apportée, sans sortir de son cadre.



21.

REVENDICATIONS

1. Nouvel aluminosilicate cristallin ayant un diagramme de diffraction de poudre aux rayons X, l'aire spécifique et le volume poreux à l'azote propres à l'offrérite et contenant au moins un métal choisi dans les groupes I, II, VI, VII, VIII (du tableau périodique), dans le groupe des terres rares, et/ou au moins un groupe ammonium ou ammonium quaternaire, ce nouvel aluminosilicate, convenant dans les domaines de l'adsorption, de la séparation des gaz, des échanges ioniques et/ou de la catalyse, présentant un aspect des cristaux observés en microscopie électronique à balayage se présentant sous forme de prismes hexagonaux aux arêtes bien définies de 0,5 à 2,5 µm de long et 0,1 à 1 µm de large.

2. Nouvel aluminosilicate cristallin selon la revendication 1, présentant une stabilité thermique se traduisant par l'absence de modification de la cristallinité après un chauffage pouvant atteindre 1050°C.

3. Nouvel aluminosilicate cristallin selon la revendication 1, se présentant sous forme protonique.

4. Nouvel aluminosilicate cristallin selon la revendication 3, présentant au moins l'une des propriétés suivantes :

- . un taux d'adsorption de 6 à 10 % en poids de cyclohexane à 20°C sous une pression de 84 torrs et de 15 à 20 % d'eau à 20°C sous une pression de 20 torrs ;
- . une bonne activité catalytique stable dans le temps, évaluée par référence à un taux de conversion de 6 à 12 % dans le craquage du n-hexane, à 480°C avec une vitesse spatiale de 3 h⁻¹ ;
- . une sélectivité élevée de 100 %, évaluée par référence à une réaction d'hydratation d'une oléfine en alcool ;
- . un taux de conversion de 17 % stable dans le temps, dans la réaction du cyclohexane à 450°C avec une vitesse spatiale de 1 h⁻¹.



22.

5. Procédé de cristallisation pour l'obtention d'un aluminosilicate selon la revendication 1 à partir d'une solution-mère alcaline contenant au moins un métal appartenant à l'un des groupes rappelés dans cette revendication, en faisant appel à une source d'alumine et éventuellement un sel d'ammonium quaternaire en quantités telles que cette solution satisfasse les rapports molaires suivants :

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 - 40$$

$$\text{SiO}_2/\text{Alcalin} = 1 - 2,6$$

10 Sel d'ammonium quaternaire /Alcalin = 0 - 0,3

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Alcalin} = 27 - 50.$$

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel les sources de silice et/ou d'alumine sont d'origine quelconque.

15 7. Procédé pour l'obtention d'un aluminosilicate selon la revendication 3, dans lequel on soumet un alumino-silicate résultant du procédé selon la revendication 6 à une opération connue de transformation de ce produit sous forme protonique.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 84/00051

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC.³: C 01 B 33/28

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁴

Classification System	Classification Symbols
IPC. ³ :	C 01 B 33/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴

Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	Journal of the Chemical Society, Section A, Partie II, 1970. Letchworth (GB) R. Aiello et al.: "Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part XIV. Zeolite Chrystallisation in Presence of Mixed Bases" pages 1470–5, see page 1474: "The offretite-like Zeolite O." : first paragraph and page of drawings: drawings (b) and (c)	
A	DE, A, 2511975 (W. R. GRACE & CO.) 25 September 1975, see page 10, paragraph 2 to end of page 14; example 1	5
A	FR, A, 1592354 (MOBIL OIL CORP.) 19 June 1970	
A	US, A, 3578398 (E. E. JENKINS) 11 May 1971	
A	FR, A, 2156001 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 25 May 1973	
A	US, A, 4093699 (L. B. SAND) 06 June 1978	

* Special categories of cited documents: ¹⁵

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document 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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search ⁹

04 June 1984 (04.06.84)

Date of Mailing of this International Search Report ²

27 June 1984 (27.06.84)

International Searching Authority ¹

European Patent Office

Signature of Authorized Officer ¹⁰

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/ER 84/00051 (SA 6703)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 20/06/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 2511975	25/09/75	US-A- 3947482 GB-A- 1501461 CA-A- 1038850 JP-A- 50131897	30/03/76 15/02/78 19/09/78 18/10/75
FR-A- 1592354	11/05/70	NL-A- 6818897 DE-A- 1806154 GB-A- 1188043	03/10/69 16/10/69 15/04/70
US-A- 3578398	11/05/71	None	
FR-A- 2156001	25/05/73	NL-A- 7213408 DE-A- 2248626 BE-A- 789628 GB-A- 1413470 JP-A- 48061399 SE-A- 7507021 SE-B- 380241	06/04/73 07/06/73 03/04/73 12/11/75 28/08/73 18/06/75 03/11/75
US-A- 4093699	06/06/78	None	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 84/00051

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ³

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

CIB. ³ : C 01 B 33/28

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée ⁴

Genre de classification	Symboles de classification
CIB. ³ :	C 01 B 33/00

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁵

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁴

Catégorie *	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹⁷	N° des revendications visées ¹⁸
A	Journal of the Chemical Society, Section A, Partie II, 1970, Letchworth (GB) R. Aiello et al.: "Hydrothermal Chemistry of Silicates. Part XIV. Zeolite Chrystallisation in Presence of Mixed Bases", pages 1470-5, voir page 1474: "The offretite-like Zeolite O": 1er alinéa et page des planches: planches (b) et (c)	
A	DE, A, 2511975 (W.R. GRACE & CO.) 25 septembre 1975, voir page 10, alinéa 2 à page 14, fin; exemple 1 --	5
A	FR, A, 1592354 (MOBIL OIL CORP.) 19 juin 1970	
A	US, A, 3578398 (E.E. JENKINS) 11 mai 1971	
A	FR, A, 2156001 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 25 mai 1973	
A	US, A, 4093699 (L.B. SAND) 6 juin 1978 -----	

* Catégories spéciales de documents cités: ¹⁵

- « 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 postérieurement à la date de dépôt international ou à 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

« 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

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée ¹

4 juin 1984

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale ²

27 JUIN 1984

Administration chargée de la recherche internationale ¹
OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé ²

G. L. M. Huydenberg

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 84/00051 (SA 6703)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20/06/84

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
DE-A- 2511975	25/09/75	US-A- 3947482 GB-A- 1501461 CA-A- 1038850 JP-A- 50131897	30/03/76 15/02/78 19/09/78 18/10/75
FR-A- 1592354	11/05/70	NL-A- 6818897 DE-A- 1806154 GB-A- 1188043	03/10/69 16/10/69 15/04/70
US-A- 3578398	11/05/71	Aucun	
FR-A- 2156001	25/05/73	NL-A- 7213408 DE-A- 2248626 BE-A- 789628 GB-A- 1413470 JP-A- 48061399 SE-A- 7507021 SE-B- 380241	06/04/73 07/06/73 03/04/73 12/11/75 28/08/73 18/06/75 03/11/75
US-A- 4093699	06/06/78	Aucun	