

(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
15 décembre 2022 (15.12.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/258472 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C01B 37/00 (2006.01) C01G 19/06 (2006.01)
C01B 39/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2022/065005

(22) Date de dépôt international :

02 juin 2022 (02.06.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2106015 08 juin 2021 (08.06.2021) FR

(71) **Déposants : IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES] ; C/ Serrano, nº 117, 28006 MADRID (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES] ; Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia – i2T, Camí de Vera, s/n, Edificio 8G – Acceso A, Planta 3, 46022 VALÈNCIA (ES).

(72) **Inventeurs : FECANT, Antoine** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **MARTINEZ FRANCO, Raquel** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **CORMA, Avelino** ; Daniel Balaciart 6-46, 46020 VALENCIA (ES). **DIAZ MORALES, Urbano Manuel** ; Luis Lamarca 9 - 1, 46018 VALENCIA (ES). **SILVA GASPARD, Beatriz** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(74) **Mandataire : IFP ENERGIES NOUVELLES** ; Département Propriété Industrielle, Rond Point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 SOLAIZE (FR).

(81) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) **Title:** ITQ-75 CRYSTALLISED SOLID AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **Titre :** SOLIDE CRISTALLISE ITQ-75 ET SON PROCÉDE DE PREPARATION

(57) **Abstract:** The present invention relates to a crystallised solid comprising a chemical composition expressed on an anhydrous basis in terms of moles and defined by the following general formula: $\text{Sn}_a\text{M}_b\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$: cR, where R is at least one nitrogen-bearing organic compound; M is at least one metal selected from groups VIII, IB or IIB; "a" is the molar amount of Sn between 0.1 and 8; "b" is the molar amount of the metal M between 0.05 and 8; "c" is the molar amount of the nitrogen-bearing organic compound R between 0 and 4; "x" is the molar amount of Se between 0 and 4.

(57) **Abrégé :** La présente invention a pour objet un solide cristallisé comprenant une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles, définie par la formule générale suivante : $\text{Sn}_a\text{M}_b\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$: cR où R représente au moins un composé organique azoté; M représente au moins un métal choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB; « a » est la quantité molaire du Sn compris entre 0,1 et 8; « b » est la quantité molaire du métal M compris entre 0,05 et 8; « c » est la quantité molaire du composé organique azoté R compris entre 0 et 4; « x » est la quantité molaire du Se compris entre 0 et 4.

WO 2022/258472 A1

SOLIDE CRISTALLISE ITQ-75 ET SON PROCEDE DE PREPARATION

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un nouveau solide cristallisé à base de sulfures métalliques appelé ci-après ITQ-75 ainsi qu'au procédé de préparation dudit solide.

Etat de la technique

Les matériaux microporeux cristallisés, tel que les zéolithes ou les silicoaluminophosphates, sont des solides très utilisés dans l'industrie pétrolière et dans la transformation de dérivés de la biomasse en tant que catalyseurs, supports de catalyseur, adsorbants ou agents de séparation. Bien que de nombreuses structures cristallines microporeuses de compositions variées aient été découvertes, l'industrie du raffinage et de la pétrochimie et les procédés catalytiques de manière générale sont toujours à la recherche de nouvelles structures cristallisées qui présentent des propriétés particulières pour des applications comme la purification ou la séparation des gaz, la conversion d'espèces carbonées ou autres.

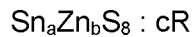
Parmi les structures cristallisées, les zéolithes occupent une grande place. Parmi les zéolithes synthétisées depuis une quarantaine d'années, un certain nombre de solides a permis de réaliser des progrès significatifs dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse. Parmi celles-ci, on peut citer la zéolithe Y (US 3,130,007) et la zéolithe ZSM-5 (US 3,702,886). Le nombre de nouveaux tamis moléculaires, recouvrant les zéolithes, synthétisés chaque année est en progression constante. Pour avoir une description plus complète des différents tamis moléculaires découverts, on peut utilement se référer à l'ouvrage suivant : "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, Sixth Revised Edition, 2007, Elsevier.

Parmi l'ensemble de ces structures cristallisées microporeuses, P. Feng et al. (Science, 298, p ; 2366, 2002) ont découvert le premier matériau de ce type à base de sulfures d'éléments métalliques de charpente tétravalent (gallium, étain et germanium) et éventuellement trivalent (indium), nommé UCR-20 et référencé dans « Atlas of Zeolite Framework Types » par le code structural RWY.

Depuis, d'autres matériaux sulfures cristallisés ont été revendiqués dans la littérature (P. Feng, Nature, 426, p. 428, 2003) contenant des éléments de charpente à base de métaux trivalents (ICF-21, ICF-22, ICF-24, ICF-25 et ICF-27), trivalents et divalents (ICF-5 et ICF-17), et plus récemment à base d'éléments de charpente tétravalents et divalents (S. Dehnen et al., Inorg. Chem., 48, p. 1689, 2009 ; P. Feng et al. J. Am. Chem. Soc., 137, p. 6184, 2015).

Cependant, les métaux utilisés dans l'art antérieur contiennent des éléments de charpente rares et/ou chers et/ou toxiques, tels que Ga, Ge, In ou encore Cd.

Le document FR3097856 divulgue un solide cristallisé comprenant une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles, définie par la formule générale suivante :



où

R représente au moins une espèce organique azotée ;

10 S est le soufre ;

« a » est la quantité molaire de l'étain, noté Sn, compris entre 0,1 et 5 ;

« b » est la quantité molaire du zinc, noté Zn, compris entre 0,2 et 8 ;

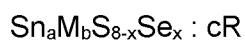
« c » est la quantité molaire de l'espèce organique azotée R compris entre 0 et 4.

15 Enfin, la publication de Qipu et al. : « *Mimicking High-Silica Zeolites: Highly Stable Germanium- and Tin-Rich Zeolite-Type Chalcogenides* », Journal of the American Chemical Society, vol. 137, no. 19, 20 Mai 2015 (2015-05-20), pages 6184-6187 divulgue une multitude de matériaux cristallisés, dont certains de formule brute $\text{Zn}_{0,99}\text{Sn}_{3,01}\text{Se}_8$.

20 La présente invention se propose de fournir un nouveau solide cristallisé spécifique comprenant du soufre (S), de l'étain (Sn) et au moins un métal (« M ») choisi parmi les éléments du groupe VIII, IB ou IIB, en tant qu'élément de charpente, présentant un diagramme de diffraction aux rayons X particulier.

Objets de l'invention

25 La présente invention a pour objet un solide cristallisé comprenant une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles, définie par la formule générale suivante :



où

30 R représente au moins un composé organique azoté ;

M représente au moins un métal choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB ;

« a » est la quantité molaire du Sn compris entre 0,1 et 8 ;

« b » est la quantité molaire du métal M compris entre 0,05 et 8 ;

« c » est la quantité molaire du composé organique azoté R compris entre 0 et 4 ;

35 « x » est la quantité molaire du sélénium Se compris entre 0 et 4 ;

caractérisé en ce que ledit solide présente un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-après :

Tableau 1

2θ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	d_{hkl} (Å)	Δd_{hkl} (Å)	I_{rel}
7,6	$\pm 0,5$	11,69	$\pm 0,8$	F
15,3	$\pm 0,5$	5,78	$\pm 0,2$	F
22,6	$\pm 0,5$	3,93	$\pm 0,1$	f
28,3	$\pm 0,5$	3,15	$\pm 0,05$	F
44,5	$\pm 0,5$	2,04	$\pm 0,02$	m
47,6	$\pm 0,5$	1,91	$\pm 0,02$	m
50,2	$\pm 0,5$	1,82	$\pm 0,02$	F
56,1	$\pm 0,5$	1,64	$\pm 0,01$	m
58,5	$\pm 0,5$	1,57	$\pm 0,01$	m

où F = fort ; m = moyen ; f = faible.

5

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, « a » est compris entre 1 et 5.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, « b » est compris entre 0,2 et 4.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, « c » est compris entre 0,2 et 4.

10 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, « x » est strictement supérieur à 0 et inférieur ou égal à 2.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, M est choisi parmi le zinc, le nickel, le fer ou le cuivre.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, R comprend deux groupements pyridyl.

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, R comprend deux groupements pyridyl qui sont reliés entre eux au niveau de leur carbone en position para.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, R comprend deux groupements pyridyl qui sont reliés entre eux au niveau de leur carbone en position para par une chaîne hydrocarbonée R' saturée ou insaturée comprenant entre 1 à 10 atomes de carbone.

20 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, R est choisi parmi le 4,4'-Dipyridyl, le 1,2-Bis(4-pyridyl)éthane, le 1,2-Di(4-pyridyl)éthylène ou le 1,3-Bis(4-pyridyl)propane.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé de préparation d'un solide cristallisé selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

25 i) on mélange au moins une source d'étain noté Sn, au moins une source d'au moins un métal M choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB, au moins une source de soufre noté S, au moins un composé organique azoté R, éventuellement au moins un précurseur de sélénium

noté Se, et au moins un solvant noté SOLV comprenant au moins un composé aqueux noté A et/ou au moins un composé organique noté Org pour obtenir un gel précurseur, ledit mélange présentant la composition molaire suivante :

Sn/M : au moins 0,1 ;

5 S/(Sn + M) : 0,1 à 20 ;

R/(Sn + M) : 0,1 à 20 ;

Se/S : 0 à 1 ;

SOLV/(Sn + M) : 1 à 5000 ; et

avec A/Org : supérieur à 0,01

10 ii) on réalise un traitement thermique dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 250°C, pendant une durée comprise entre 1 jour et 21 jours.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source d'étain est choisie parmi l'acétate d'étain $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$, le tert-butoxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$, le tétrachlorure d'étain ou
15 chlorure stannique SnCl_4 , le dichlorure d'étain ou chlorure stanneux SnCl_2 , le bis(acetylacetonate) dichlorure d'étain $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, l'oxyde d'étain SnO_2 , l'étain sous forme métallique Sn.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque le métal M est le zinc, la source de zinc est choisie parmi le chlorure de zinc ZnCl_2 , l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de zinc
20 ZnSO_4 , le nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, l'oxyde de zinc ZnO , le zinc sous forme métallique Zn.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque le métal M est le cuivre, la source de cuivre est choisie parmi le chlorure de zinc CuCl_2 , l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de cuivre CuSO_4 , le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, les oxydes de cuivre CuO ou Cu_2O , le cuivre sous forme métallique Cu.

25 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque le métal M est le nickel, la source de nickel est choisie parmi le chlorure de nickel NiCl_2 , l'acétate de nickel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de nickel NiSO_4 , le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, le carbonate de nickel NiCO_3 , l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, l'oxyde de nickel NiO , et le nickel sous forme métallique Ni.

30 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque le métal M est le fer, la source de fer est choisie parmi les chlorures de fer FeCl_2 ou FeCl_3 , l'acétate de fer $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, les sulfates de fer FeSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, le nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, l'oxyde hydroxyde de $\text{FeO}(\text{OH})$, les oxydes de fer FeO , Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 , ou le fer sous forme métallique Fe.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source de soufre est choisie parmi du soufre élémentaire S ou S₈, le sulfure de sodium Na₂S, le sulfure de potassium K₂S, le sulfure de lithium Li₂S, le sulfure d'ammonium S(NH₄)₂, le diméthyl disulfure CH₃SSCH₃.

5 Description de la figure

La figure 1 représente le diagramme de diffraction de rayons X (DRX) du solide ITQ-75 cristallisé à base de sulfures métalliques obtenu selon l'exemple 1. L'axe des abscisses représente les valeurs des angles 2θ, l'axe des ordonnées représente l'intensité relative 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.

Description de l'invention

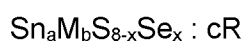
1. Définitions

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

Dans la présente demande, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « comporter », « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ».

2. Description détaillée

La présente invention a pour objet un solide cristallisé comprenant, de préférence constitué de, une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles, définie par la formule générale suivante :



où

R représente au moins un composé organique azoté ;

M représente au moins un métal choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB ;

« a » est la quantité molaire du Sn compris entre 0,1 et 8 ;

« b » est la quantité molaire du métal M compris entre 0,05 et 8 ;

« c » est la quantité molaire du composé organique azoté R compris entre 0 et 4 ;

« x » est la quantité molaire du Se compris entre 0 et 4.

De préférence, « a » est compris entre 1 et 5.

De préférence, « b » est compris entre 0,2 et 4.

De préférence, « c » est compris entre 0,2 et 4.

De préférence, « x » est compris entre 0 et 2. Plus préférentiellement « x » est strictement
5 supérieur à 0 et inférieur ou égal à 2.

De préférence M représente au moins un métal choisi parmi le zinc, le nickel, le fer ou le cuivre.

De préférence, R est un composé organique comprenant au moins un atome d'azote.

De préférence, R est un composé organique comprenant au moins un groupement pyridyl.

10 Plus préférentiellement, R est un composé organique comprenant deux groupements pyridyl qui sont soit reliés entre eux au niveau de leur carbone en position para soit reliés entre eux au niveau de leur carbone en position para par une chaîne hydrocarbonée R', telle que R' est saturée ou insaturée et comprend entre 1 à 10 atomes de carbone.

De manière très préférée, R est choisi parmi le 4,4'-Dipyridyl, le 1,2-Bis(4-pyridyl)éthane, le
15 1,2-Di(4-pyridyl)éthylène ou le 1,3-Bis(4-pyridyl)propane.

Dans une variante, ledit solide ITQ-75 peut également comprendre de l'oxygène noté O, tel que le rapport molaire O/S soit compris entre 0 et 1, de préférence entre 0,001 et 0,1.

20 Le solide cristallisé ITQ-75 selon l'invention présente un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le Tableau 2 ci-après. Ce nouveau solide cristallisé ITQ-75 présente une nouvelle structure cristalline comprenant des raies bien particulières.

Ce diagramme de diffraction est obtenu par analyse radiocristallographique au moyen d'un
25 diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ , on calcule, par la relation de Bragg, les équidistances réticulaires d_{hkl} caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ . L'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ est de $\pm$
30 $0,5^\circ$. L'intensité relative I_{rel} affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé ITQ-75 selon l'invention comporte au moins les raies aux valeurs de d_{hkl} données dans le Tableau 2 ci-après. Dans la colonne des d_{hkl} , on a indiqué les valeurs moyennes des distances interréticulaires en Angströms ($\text{\AA}$). Chacune de ces valeurs doit être affectée de
35 l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ comprise entre $\pm 0,8\text{\AA}$ et $\pm 0,01\text{\AA}$.

Tableau 2

2θ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	d_{hkl} (Å)	Δd_{hkl} (Å)	I_{rel}
7,6	$\pm 0,5$	11,69	$\pm 0,8$	F
15,3	$\pm 0,5$	5,78	$\pm 0,2$	F
22,6	$\pm 0,5$	3,93	$\pm 0,1$	f
28,3	$\pm 0,5$	3,15	$\pm 0,05$	F
44,5	$\pm 0,5$	2,04	$\pm 0,02$	m
47,6	$\pm 0,5$	1,91	$\pm 0,02$	m
50,2	$\pm 0,5$	1,82	$\pm 0,02$	F
56,1	$\pm 0,5$	1,64	$\pm 0,01$	m
58,5	$\pm 0,5$	1,57	$\pm 0,01$	m

où; F = fort ; m = moyen ; f = faible.

- 5 L'intensité relative I_{rel} 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 : $f < 6$; $6 \leq m < 50$; $F \geq 50$.

10 La présente invention a également pour objet un procédé de préparation du solide cristallisé ITQ-75 comprenant au moins les étapes suivantes :

- i) on mélange au moins une source d'étain noté Sn, au moins une source d'au moins un métal M choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB, au moins une source de soufre noté S, au moins un composé organique azoté R, également appelé structurant, éventuellement au moins un précurseur de sélénium noté Se, et au moins un solvant noté SOLV comprenant au moins un composé aqueux (noté A) et/ou au moins un composé organique (noté Org) pour obtenir un gel précurseur, ledit mélange présentant préférentiellement la composition molaire suivante :

- 15 Sn/M : au moins 0,1, de préférence au moins 0,5, de manière plus préférée de 0,5 à 200 ;
S/(Sn + M) : 0,1 à 20, de préférence de 1 à 10 ;
20 R/(Sn + M) : 0,1 à 20, de préférence de 1 à 10 ;
Se/S : 0 à 1, de préférence de 0 à 0,5 ;
SOLV/(Sn + M) : 1 à 5000, de préférence de 10 à 1000, et de manière plus préférée de 20 à 500 ; et
avec A/Org : supérieur à 0,01, de préférence de 0,1 à 10, de préférence de 0,2 à 8 ;

ii) on réalise un traitement thermique dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 250°C, pendant une durée comprise entre 1 jour et 21 jours.

- 5 Conformément au procédé selon l'invention, R est un composé organique comprenant avantageusement au moins un atome d'azote. De préférence, R est un composé organique comprenant au moins un groupement pyridyl. Plus préférentiellement, R est un composé organique comprenant deux groupements pyridyl qui sont soit reliés entre eux au niveau de leur carbone en position para, soit reliés entre eux au niveau de leur carbone en position
- 10 para par une chaîne hydrocarbonée R' saturée ou insaturée et comprenant entre 1 à 10 atomes de carbone.

Ledit composé R est incorporé dans le mélange réactionnel pour la mise en œuvre de l'étape i) comme structurant organique. De manière très préférée, R est choisi parmi le 4,4'-Dipyridyl, le 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane, le 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene ou le 1,3-Bis(4-pyridyl)propane. Ledit composé organique azoté R utilisé comme agent structurant du solide cristallisé ITQ-75 peut être synthétisé par toute méthode connue de l'Homme du métier.

15

Conformément au procédé selon l'invention, au moins une source d'étain, est mise en œuvre dans le mélange réactionnel de l'étape i), et peut être tout composé comprenant l'élément étain et pouvant libérer cet élément dans le mélange sous forme réactive. La source d'étain est de préférence choisie parmi l'acétate d'étain $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$, le tert-butoxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$, le tétrachlorure d'étain ou chlorure stannique SnCl_4 , le dichlorure d'étain ou chlorure stanneux SnCl_2 , le bis(acétylacetonate) dichlorure d'étain $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, l'oxyde d'étain SnO_2 , l'étain sous forme métallique Sn.

20

Conformément au procédé selon l'invention, au moins une source d'au moins un métal M choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB est mise en œuvre dans le mélange réactionnel de l'étape i), et peut être tout composé comprenant le métal M des groupes VIII, IB ou IIB et pouvant libérer cet élément dans le mélange sous forme réactive. De préférence, M

25

30 représente au moins un métal choisi parmi le zinc (Zn), le nickel (Ni), le fer (Fe) ou le cuivre (Cu).

Lorsque M est le zinc, la source de zinc est préférentiellement choisie parmi le chlorure de zinc ZnCl_2 , l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de zinc ZnSO_4 , le nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, l'oxyde de zinc ZnO , le zinc sous forme métallique Zn.

35 Lorsque M est le nickel, la source de nickel est préférentiellement choisie parmi le chlorure de nickel NiCl_2 , l'acétate de nickel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de nickel NiSO_4 , le nitrate de

nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, le carbonate de nickel NiCO_3 , l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, l'oxyde de nickel NiO , le nickel sous forme métallique Ni .

Lorsque M est le fer, la source de fer est préférentiellement choisie parmi les chlorures de fer FeCl_2 ou FeCl_3 , l'acétate de fer $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, les sulfates de fer FeSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, le nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, l'oxyde hydroxyde de $\text{FeO}(\text{OH})$, les oxydes de fer FeO , Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 , le fer sous forme métallique Fe .

Lorsque M est le cuivre, la source de cuivre est préférentiellement choisie parmi le chlorure de zinc CuCl_2 , l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de cuivre CuSO_4 , le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, les oxydes de cuivre CuO ou Cu_2O , le cuivre sous forme métallique Cu .

- 10 Conformément au procédé selon l'invention, au moins une source de soufre est mise en œuvre dans le mélange réactionnel de l'étape i), et peut être tout composé comprenant l'élément soufre et pouvant libérer cet élément dans le mélange sous forme réactive. La source de soufre est de préférence solide ou liquide dans les conditions normales de température et de pression. La source de soufre est de préférence du soufre élémentaire S
- 15 ou S_8 , le sulfure de sodium Na_2S , le sulfure de potassium K_2S , le sulfure de lithium Li_2S , le sulfure d'ammonium $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, le diméthyl disulfure CH_3SSCH_3 .

- Conformément au procédé selon l'invention, éventuellement au moins une source de sélénium est mise en œuvre dans le mélange réactionnel de l'étape i), et peut être tout composé comprenant l'élément sélénium et pouvant libérer cet élément dans le mélange
- 20 sous forme réactive. De préférence, la source de sélénium est choisie parmi le diméthyl disélénide $\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$, le sélénite de sodium Na_2SeO_3 , le tétrachlorure de sélénium SeCl_4 , le disulfure de sélénium SeS_2 , l'oxyde de sélénium SeO_2 , le sélénium sous forme métallique Se .

- Conformément au procédé selon l'invention, au moins un solvant est mis en œuvre dans le
- 25 mélange réactionnel de l'étape i), et peut être un composé aqueux et/ou organique. Selon une variante, le solvant est constitué d'un composé aqueux « A » et d'un composé organique « Org ». Le composé aqueux A est choisi parmi l'eau H_2O , et le composé organique Org est choisi par les composés liquides aux conditions normales de température et de pression de type alcool (de préférence éthanol, iso-propanol), diol (de préférence ethylene glycol, propylene glycol), triol (de préférence glycérol ou propane-1,2,3-triol), organosulfurés (de
- 30 préférence diméthylsulfoxyde ou DMSO), organonitrés (de préférence le diméthylformamide ou DMF).

- L'étape i) du procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange réactionnel, appelé gel, et renfermant au moins une source d'étain, au moins une source d'au moins un métal M
- 35 choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB, une source de soufre, au moins un composé organique

azoté R, éventuellement au moins une source de sélénium et un solvant. Les quantités desdits réactifs sont ajustées comme indiqué précédemment de manière à conférer à ce gel une composition permettant sa cristallisation en solide cristallisé ITQ-75 sous sa forme brute de synthèse.

5

L'étape i) de mélange est avantageusement mise en œuvre jusqu'à obtention d'un mélange homogène, de préférence pendant une durée supérieure ou égale à 15 minutes, de préférence sous agitation par tout système connu de l'Homme du métier à faible ou fort taux de cisaillement. A l'issue de l'étape i), on obtient un gel précurseur homogène. Cette étape

10

est réalisée généralement dans des conditions normales de température et de pression.

Il peut être avantageux d'ajouter des germes au mélange réactionnel au cours de ladite étape i) du procédé selon l'invention, afin de réduire le temps nécessaire à la formation des cristaux et/ou la durée totale de cristallisation. Lesdits germes favorisent également la

15

formation du solide cristallisé ITQ-75 au détriment d'impuretés. De tels germes peuvent comprendre des solides cristallisés, notamment des cristaux de solide ITQ-75. Les germes cristallins sont généralement ajoutés dans une proportion comprise entre 0,01 et 10 % en poids par rapport au poids total des précurseurs d'étain et de métal M représentant au moins un métal choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB utilisés dans le mélange réactionnel.

20

Il peut être avantageux de mettre en œuvre un mûrissement du mélange réactionnel avant le traitement thermique au cours de ladite étape i) du procédé selon l'invention, afin de contrôler la taille des cristaux du solide cristallisé ITQ-75. Ledit mûrissement favorise également la formation dudit solide cristallisé ITQ-75 au détriment d'impuretés. Le

25

mûrissement du mélange réactionnel au cours de ladite étape i) du procédé selon l'invention peut être réalisé à température ambiante ou à une température comprise entre 20°C et 100°C, avec ou sans agitation, pendant une durée avantageusement comprise entre 30 minutes et 48 heures.

30

Conformément à l'étape ii) du procédé selon l'invention, le gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) est soumis à un traitement thermique, préférentiellement réalisé à une température comprise entre 120°C et 250°C, pendant une durée comprise entre 1 jour et 21 jours, jusqu'à ce que le solide cristallisé ITQ-75 se forme.

35

Le gel est avantageusement mis sous une pression de réaction autogène, éventuellement en ajoutant du gaz, par exemple de l'azote, à une température comprise entre 120°C et 250°C,

de préférence entre 140°C et 210°C, jusqu'à la formation des cristaux de solide ITQ-75 sous sa forme brute de synthèse.

La durée nécessaire pour obtenir la cristallisation varie généralement entre quelques heures et plusieurs mois en fonction de la composition des réactifs dans le gel, de l'agitation et de la température de réaction. De préférence la durée de cristallisation varie entre 1 jour et 21 jours, et de préférence entre 2 et 15 jours.

La mise en réaction s'effectue généralement sous agitation ou en absence d'agitation, de préférence sous agitation. Comme système d'agitation, on peut utiliser tout système connu par l'Homme de métier, par exemple des pales inclinées avec des contre pales, des turbines d'agitation, des vis d'Archimède.

A la fin de la réaction, après mise en œuvre de ladite étape ii) du procédé de préparation selon l'invention, la phase solide formée d'un solide ITQ-75 est de préférence filtrée, lavée puis séchée. De manière préférée, l'étape de lavage est effectuée avec de l'éthanol ou avec le solvant utilisé pour la synthèse. Le séchage est généralement réalisé à une température comprise entre 20°C et 150°C, de préférence entre 60°C et 100°C, pendant une durée comprise entre 5 heures et 24 heures.

A l'issue de ladite étape de séchage, le solide ITQ-75 obtenu est celui présentant le diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le Tableau 1.

Après l'étape ii), et éventuellement après les étapes de filtrage, lavage, séchage telles que décrites ci-avant, une étape d'extraction du composé organique azoté R peut être mise en œuvre afin de libérer la microporosité par toute méthode connue de l'Homme du métier. De préférence, cette étape peut être réalisée à l'aide d'un traitement thermique de 100°C à 1000°C sous air, sous oxygène, sous hydrogène, sous H₂S ou encore sous gaz inerte tel que N₂, seuls ou en mélange. Cette extraction peut également se faire par échange ionique avec des espèces telles que NH₄⁺, des alcalins, des alcalino-terreux ou tout cation métallique.

Après extraction du composé organique azoté R, le solide cristallisé ITQ-75 selon l'invention peut être utilisé avantageusement comme adsorbant, par exemple, pour le contrôle de la pollution ou comme tamis moléculaire pour la séparation.

Exemples

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

5 Exemple 1 : Préparation d'un solide ITQ-75 selon l'invention

0,322 g de dichlorure d'étain (SnCl_2 , pureté 98%, Sigma-Aldrich™) sont mélangés avec 0,156 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) dans 11,9 mL d'éthylène glycol (Solvant organique Org, pureté >99%, Sigma-Aldrich™) et 4,0 mL d'eau déionisée (Solvant aqueux A). Ensuite, 0,298 g de soufre (S, pureté 99,98%, Sigma-
10 Aldrich™) et 1,996 g de 1,3-Bis(4-pyridyl)propane (CAS 17252-51-6, pureté 98%, Sigma-Aldrich™, composé R) sont ajoutés au mélange précédent. La composition molaire du gel est la suivante :

Sn/Zn : 3,23 ;

S/(Sn + Zn) : 4,26 ;

15 R/(Sn + Zn) : 4,72 ;

Se/S : 0 ;

SOLV/(Sn + Zn) : 202,60 ;

A/Org : 1,05.

20 Le gel de synthèse est maintenu sous agitation (250 tr/min) pendant 30 minutes. Le gel précurseur est ensuite transféré dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 6 jours à 190°C dans des contritions statiques. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'éthanol puis séché une nuit à 100°C. Le produit solide brut de synthèse a été
25 analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide ITQ-75. Le diffractogramme des rayons X effectué sur le solide ITQ-75 brut de synthèse est donné sur la Figure 1 et la liste de pics est reportée au Tableau 3. L'analyse élémentaire donne la composition molaire relative suivante : $\text{Sn}_{3,5}\text{Zn}_{1,4}\text{S}_8 : 0,8\text{R}$.

Tableau 3

2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}
7,5	11,74	100
15,3	5,85	56
22,8	3,90	4
28,3	3,15	77
30,6	2,92	34
34,0	2,64	16
38,8	2,32	6
44,4	2,04	15
47,7	1,91	10
50,1	1,82	98
55,6	1,65	7
58,6	1,57	15

Exemple 2 : Préparation d'un solide ITQ-75 selon l'invention

- 5 0,197 g de dichlorure d'étain (SnCl_2 , pureté 98%, Sigma-Aldrich™) sont mélangés avec 0,102 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) dans 12,8 mL d'éthylène glycol (Solvant organique Org, pureté >99%, Sigma-Aldrich™) et 4,3 mL d'eau déionisée (Solvant aqueux A). Ensuite, 0,186 g de soufre (S, pureté 99,98%, Sigma-Aldrich™) et 0,955 g de 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (CAS 4916-57-8, pureté 99%, Sigma-Aldrich™, composé R) sont ajoutés au mélange précédent. La composition molaire du gel est la suivante :

Sn/Zn : 3,03 ;

S/(Sn + Zn) : 4,27 ;

R/(Sn + Zn) : 3,86 ;

- 15 Se/S : 0 ;

SOLV/(Sn + Zn) : 350,15 ;

A/Org : 1,05.

- 20 Le gel de synthèse est maintenu sous agitation (250 tr/min) pendant 30 minutes. Le gel précurseur est ensuite transféré dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 6 jours à 190°C dans des contritions statiques. Le produit cristallisé obtenu est filtré,

lavé à l'éthanol puis séché une nuit à 100°C. Le produit solide brut de synthèse a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide ITQ-75. La liste de pics du diffractogramme des rayons X du le solide ITQ-75 brut de synthèse est reportée au Tableau 4. L'analyse élémentaire donne la composition molaire relative

5 suivante : $\text{Sn}_{3,5}\text{Zn}_{1,5}\text{S}_8:0,8\text{R}$.

Tableau 4

2 θ (°)	d _{hkl} (Å)	I _{rel}
7,5	11,74	100
15,3	5,80	58
20,9	4,25	4
22,8	3,90	5
28,3	3,14	75
30,9	2,89	34
44,5	2,04	18
47,5	1,91	12
50,1	1,82	87
56,2	1,64	7
58,6	1,58	13
61,4	1,51	15
64,5	1,44	22
65,4	1,43	22
68,6	1,37	5
70,9	1,33	12
78,0	1,22	14

10 Exemple 3 : Préparation d'un solide ITQ-75 selon l'invention.

0,316 g de dichlorure d'étain (SnCl_2 , pureté 98%, Sigma-Aldrich™) sont mélangés avec 0,159 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) et 0,260 g de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) dans 11,7 mL d'éthylène glycol (Solvant organique Org, pureté >99%, Sigma-Aldrich™) et 4,0 mL d'eau déionisée

15 (Solvant aqueux A). Ensuite, 0,295 g de soufre (S, pureté 99,98%, Sigma-Aldrich™) et 1,984 g de 1,3-Bis(4-pyridyl)propane (CAS 17252-51-6, pureté 98%, Sigma-Aldrich™, composé R) sont ajoutés au mélange précédent. La composition molaire du gel est la suivante :

Sn/(Zn+Cu) : 1,01 ;

S/(Sn + Zn + Cu) : 2,82 ;

R/(Sn + Zn + Cu) : 3,14 ;

Se/S : 0 ;

5 SOLV/(Sn + Zn+ Cu) : 134,67 ;

A/Org : 1,07.

Le gel de synthèse est maintenu sous agitation (250 tr/min) pendant 30 minutes. Le gel précurseur est ensuite transféré dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 6 jours à 190°C dans des contritions statiques. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'éthanol puis séché une nuit à 100°C. Le produit solide brut de synthèse a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide ITQ-75. La liste de pics du diffractogramme des rayons X du le solide ITQ-75 brut de synthèse est reportée au Tableau 5. L'analyse élémentaire donne la composition molaire relative suivante : $\text{Sn}_{1,7}\text{Zn}_{1,4}\text{Cu}_{1,7}\text{S}_8$:0,8R.

15

Tableau 5

2 θ (°)	d _{hkl} (Å)	I _{rel}
7,5	11,76	100
15,1	5,86	54
22,5	3,95	3
28,4	3,14	90
31,8	2,81	26
32,9	2,72	19
39,0	2,31	3
44,4	2,04	11
48,0	1,90	42
50,1	1,82	62
52,6	1,74	7
56,0	1,64	23
58,5	1,58	13
59,4	1,56	11
69,4	1,35	5
76,5	1,24	4

Exemple 4 : Préparation d'un solide ITQ-75 selon l'invention.

0,320 g de dichlorure d'étain (SnCl_2 , pureté 98%, Sigma-Aldrich™) sont mélangés avec 0,161 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) dans 11,9 mL d'éthylène glycol (Solvant organique Org, pureté >99%, Sigma-Aldrich™) et 4,0 mL d'eau déionisée (Solvant aqueux A). Ensuite, 0,295 g de soufre (S, pureté 99,98%, Sigma-Aldrich™), 0,024g de sélénium (Se, pureté >99,5% Sigma-Aldrich™) et 1,967 g de 1,3-Bis(4-pyridyl)propane (CAS 17252-51-6, pureté 98%, Sigma-Aldrich™, composé R) sont ajoutés au mélange précédent. La composition molaire du gel est la suivante :

$\text{Sn}/(\text{Zn}) : 3,13 ;$

10 $\text{S}/(\text{Sn} + \text{Zn}) : 4,21 ;$

$\text{R}/(\text{Sn} + \text{Zn}) : 4,63 ;$

$\text{Se}/\text{S} : 0,03 ;$

$\text{SOLV}/(\text{Sn} + \text{Zn}) : 202,23 ;$

$\text{A}/\text{Org} : 1,05.$

15 Le gel de synthèse est maintenu sous agitation (250 tr/min) pendant 30 minutes. Le gel précurseur est ensuite transféré dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 6 jours à 190°C dans des contritions statiques. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'éthanol puis séché une nuit à 100°C. Le produit solide brut de synthèse a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide ITQ-75. La

20 liste de pics du diffractogramme des rayons X du le solide ITQ-75 brut de synthèse est reportée au Tableau 6. L'analyse élémentaire donne la composition molaire relative suivante : $\text{Sn}_{3,3}\text{Zn}_{1,32}\text{S}_{7,3}\text{Se}_{0,7} : 0,9\text{R}$.

Tableau 6

2 θ (°)	d _{hkl} (Å)	I _{rel}
7,4	11,91	100
15,0	5,91	60
22,4	3,96	4
28,2	3,17	98
44,4	2,04	10
47,4	1,92	48
49,7	1,83	89
56,0	1,64	22
58,2	1,58	11
59,6	1,55	9
76,6	1,24	5

Exemple 5 : Préparation d'un solide ITQ-75 selon l'invention.

0,316 g de dichlorure d'étain (SnCl₂, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) sont mélangés avec
5 0,154 g de nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂·6H₂O, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) et 0,290 g de
nitrate de cuivre (Cu(NO₃)₂·2,5H₂O, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) dans 11,7 mL d'éthylène
glycol (Solvant organique Org, pureté >99%, Sigma-Aldrich™) et 3,9 mL d'eau déionisée
(Solvant aqueux A). Ensuite, 0,290 g de soufre (S, pureté 99,98%, Sigma-Aldrich™), 0,036g
10 de sélénium (Se, pureté >99,5% Sigma-Aldrich™) et 2,019 g de 1,3-Bis(4-pyridyl)propane
(CAS 17252-51-6, pureté 98%, Sigma-Aldrich™, composé R) sont ajoutés au mélange
précédent. La composition molaire du gel est la suivante :

Sn/(Zn + Cu) : 1,22 ;

S/(Sn + Zn + Cu) : 3,05 ;

R/(Sn + Zn + Cu) : 3,5 ;

15 Se/S : 0,05 ;

SOLV/(Sn + Zn + Cu) : 146,82 ;

A/Org : 1,05.

Le gel de synthèse est maintenu sous agitation (250 tr/min) pendant 30 minutes. Le gel
précurseur est ensuite transféré dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé
20 pendant 6 jours à 190°C dans des contritions statiques. Le produit cristallisé obtenu est filtré,
lavé à l'éthanol puis séché une nuit à 100°C. Le produit solide brut de synthèse a été

analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide ITQ-75. La liste de pics du diffractogramme des rayons X du le solide ITQ-75 brut de synthèse est reportée au Tableau 7. L'analyse élémentaire donne la composition molaire relative suivante : $\text{Sn}_{2,89}\text{Zn}_{1,02}\text{Cu}_{2,24}\text{S}_{7,3}\text{Se}_{0,7} : 0,8\text{R}$.

5 Tableau 7

2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}
7,4	11,97	100
15,0	5,89	60
22,8	3,91	4
28,2	3,16	98
32,6	2,75	15
44,5	2,03	10
47,5	1,91	48
49,8	1,83	89
56,1	1,64	22
58,1	1,59	11
59,6	1,55	8
76,7	1,24	6

Exemple 6 : Préparation d'un solide ITQ-75 selon l'invention.

0,319 g de dichlorure d'étain (SnCl_2 , pureté 98%, Sigma-Aldrich™) sont mélangés avec 0,160 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) et 0,073 g de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureté 98,5%, Sigma-Aldrich™) dans 11,8 mL d'éthylène glycol (Solvant organique Org, pureté >99%, Sigma-Aldrich™) et 4,0 mL d'eau déionisée (Solvant aqueux A). Ensuite, 0,297 g de soufre (S, pureté 99,98%, Sigma-Aldrich™) et 2,000 g de 1,3-Bis(4-pyridyl)propane (CAS 17252-51-6, pureté 98%, Sigma-Aldrich™, composé R) sont ajoutés au mélange précédent. La composition molaire du gel est la suivante :

15 $\text{Sn}/(\text{Zn}+\text{Ni}) : 2,13 ;$

$\text{S}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Ni}) : 3,82 ;$

$\text{R}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Ni}) : 4,24 ;$

$\text{Se}/\text{S} : 0 ;$

$\text{SOLV}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Ni}) : 182,31 ;$

20 $\text{A}/\text{Org} : 1,07.$

Le gel de synthèse est maintenu sous agitation (250 tr/min) pendant 30 minutes. Le gel précurseur est ensuite transféré dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 6 jours à 190°C dans des contritions statiques. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'éthanol puis séché une nuit à 100°C. Le produit solide brut de synthèse a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide ITQ-75. La liste de pics du diffractogramme des rayons X du le solide ITQ-75 brut de synthèse est reportée au Tableau 8. L'analyse élémentaire donne la composition molaire relative suivante : $\text{Sn}_{2,0}\text{Zn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{S}_8 : 0,8\text{R}$.

Tableau 8

2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}
7,6	11,62	95
15,2	5,82	61
22,6	3,93	5
28,4	3,14	87
31,1	2,87	49
44,6	2,03	32
47,6	1,91	16
50,2	1,82	100
54,5	1,68	14
56,4	1,63	12
58,6	1,57	30

Exemple 7 : Préparation d'un solide ITQ-75 selon l'invention.

0,319 g de dichlorure d'étain (SnCl_2 , pureté 98%, Sigma-Aldrich™) sont mélangés avec 0,160 g de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) et 0,102 g de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pureté 98%, Sigma-Aldrich™) dans 11,8 mL d'éthylène glycol (Solvant organique Org, pureté >99%, Sigma-Aldrich™) et 4,0 mL d'eau déionisée (Solvant aqueux A). Ensuite, 0,297 g de soufre (S, pureté 99,98%, Sigma-Aldrich™) et 1,999 g de 1,3-Bis(4-pyridyl)propane (CAS 17252-51-6, pureté 98%, Sigma-Aldrich™, composé R) sont ajoutés au mélange précédent. La composition molaire du gel est la suivante :

$\text{Sn}/(\text{Zn}+\text{Fe}) : 2,13 ;$

$\text{S}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Fe}) : 3,82 ;$

$\text{R}/(\text{Sn} + \text{Zn} + \text{Fe}) : 4,25 ;$

$\text{Se}/\text{S} : 0 ;$

SOLV/(Sn + Zn+ Fe) : 182,31 ;

A/Org : 1,07.

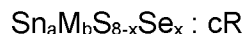
Le gel de synthèse est maintenu sous agitation (250 tr/min) pendant 30 minutes. Le gel précurseur est ensuite transféré dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 6 jours à 190°C dans des contritions statiques. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'éthanol puis séché une nuit à 100°C. Le produit solide brut de synthèse a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide ITQ-75. La liste de pics du diffractogramme des rayons X du le solide ITQ-75 brut de synthèse est reportée au Tableau 9. L'analyse élémentaire donne la composition molaire relative suivante : $\text{Sn}_{1,9}\text{Zn}_{1,5}\text{Fe}_{0,6}\text{S}_8 : 0,8\text{R}$.

Tableau 9

2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}
7,6	11,62	83
15,2	5,82	52
22,6	3,93	4
28,5	3,13	100
30,9	2,89	40
44,5	2,03	32
47,7	1,91	18
50,2	1,82	100
56,4	1,63	24
58,8	1,57	24

REVENDICATIONS

1. Solide cristallisé comprenant une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles, définie par la formule générale suivante :



où

R représente au moins un composé organique azoté ;

M représente au moins un métal choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB;

« a » est la quantité molaire du Sn compris entre 0,1 et 8 ;

« b » est la quantité molaire du métal M compris entre 0,05 et 8 ;

« c » est la quantité molaire du composé organique azoté R compris entre 0 et 4 ;

« x » est la quantité molaire du Se compris entre 0 et 4 ;

ledit solide présentant un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-après :

Tableau 10

2θ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	d_{hkl} (Å)	Δd_{hkl} (Å)	I_{rel}
7,6	$\pm 0,5$	11,69	$\pm 0,8$	F
15,3	$\pm 0,5$	5,78	$\pm 0,2$	F
22,6	$\pm 0,5$	3,93	$\pm 0,1$	f
28,3	$\pm 0,5$	3,15	$\pm 0,05$	F
44,5	$\pm 0,5$	2,04	$\pm 0,02$	m
47,6	$\pm 0,5$	1,91	$\pm 0,02$	m
50,2	$\pm 0,5$	1,82	$\pm 0,02$	F
56,1	$\pm 0,5$	1,64	$\pm 0,01$	m
58,5	$\pm 0,5$	1,57	$\pm 0,01$	m

où F = fort ; m = moyen ; f = faible.

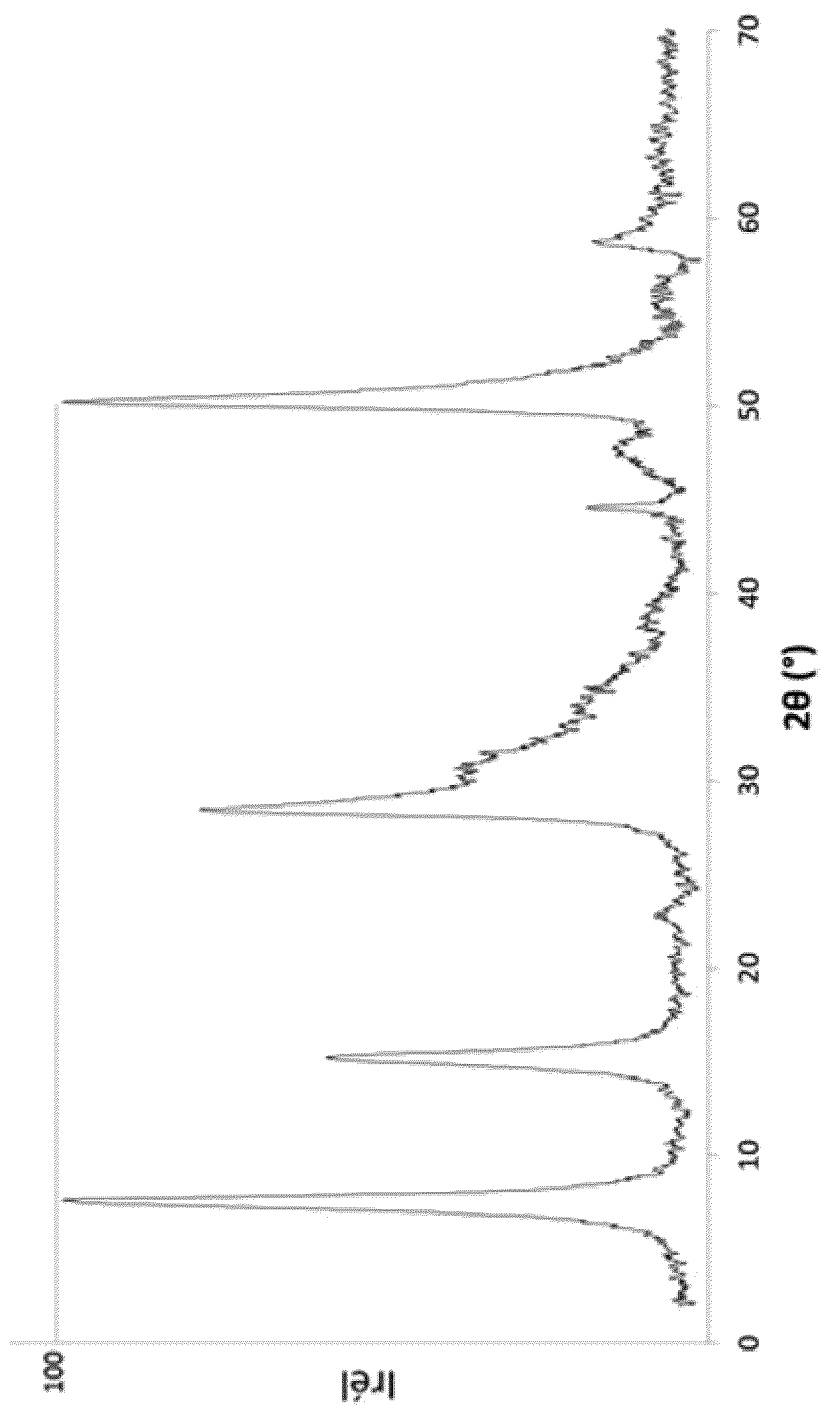
2. Solide cristallisé selon la revendication 1, caractérisé en ce que « a » est compris entre 1 et 5.
3. Solide cristallisé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que « b » est compris entre 0,2 et 4.
4. Solide cristallisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que « c » est compris entre 0,2 et 4.

5. Solide cristallisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que « x » est strictement supérieur à 0 et inférieur ou égal à 2.
6. Solide cristallisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que M est choisi parmi le zinc, le nickel, le fer ou le cuivre.
7. Solide cristallisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que R comprend deux groupements pyridyl.
8. Solide cristallisé selon la revendication 7, caractérisé en ce que R comprend deux groupements pyridyl qui sont reliés entre eux au niveau de leur carbone en position para.
9. Solide cristallisé selon la revendication 7, caractérisé en ce que R comprend deux groupements pyridyl qui sont reliés entre eux au niveau de leur carbone en position para par une chaîne hydrocarbonée R' saturée ou insaturée comprenant entre 1 à 10 atomes de carbone.
10. Solide cristallisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que R est choisi parmi le 4,4'-Dipyridyl, le 1,2-Bis(4-pyridyl)éthane, le 1,2-Di(4-pyridyl)éthylène ou le 1,3-Bis(4-pyridyl)propane.
11. Procédé de préparation d'un solide cristallisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comprenant les étapes suivantes :
- i) on mélange au moins une source d'étain noté Sn, au moins une source d'au moins un métal M choisi dans le groupe VIII, IB ou IIB, au moins une source de soufre noté S, au moins un composé organique azoté R, éventuellement au moins un précurseur de sélénium noté Se, et au moins un solvant noté SOLV comprenant au moins un composé aqueux noté A et/ou au moins un composé organique noté Org pour obtenir un gel précurseur, ledit mélange présentant la composition molaire suivante :
- Sn/M : au moins 0,1 ;
- S/(Sn + M) : 0,1 à 20 ;
- R/(Sn + M) : 0,1 à 20 ;
- Se/S : 0 à 1 ;
- SOLV/(Sn + M) : 1 à 5000 ; et
- avec A/Org : supérieur à 0,01 ;

ii) on réalise un traitement thermique dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 250°C, pendant une durée comprise entre 1 jour et 21 jours.

- 5 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la source d'étain est choisie parmi l'acétate d'étain $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$, le tert-butoxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$, le tétrachlorure d'étain ou chlorure stannique SnCl_4 , le dichlorure d'étain ou chlorure stanneux SnCl_2 , le bis(acétylacetonate) dichlorure d'étain $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, l'oxyde d'étain SnO_2 , l'étain sous forme métallique Sn.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, dans lequel, lorsque le métal M est le zinc, la source de zinc est choisie parmi le chlorure de zinc ZnCl_2 , l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de zinc ZnSO_4 , le nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, l'oxyde de zinc ZnO , le zinc sous forme métallique Zn.
- 15 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel, lorsque le métal M est le cuivre, la source de cuivre est choisie parmi le chlorure de zinc CuCl_2 , l'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de cuivre CuSO_4 , le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, les oxydes de cuivre CuO ou Cu_2O , le cuivre sous forme métallique Cu.
- 20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel lorsque le métal M est le nickel, la source de nickel est choisie parmi le chlorure de nickel NiCl_2 , l'acétate de nickel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, le sulfate de nickel NiSO_4 , le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, le carbonate de nickel NiCO_3 , l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, l'oxyde de nickel NiO , et le
- 25 nickel sous forme métallique Ni.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, dans lequel, lorsque le métal M est le fer, la source de fer est choisie parmi les chlorures de fer FeCl_2 ou FeCl_3 , l'acétate de fer $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, les sulfates de fer FeSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, le nitrate de fer
- 30 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, l'oxyde hydroxyde de $\text{FeO}(\text{OH})$, les oxydes de fer FeO , Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 , ou le fer sous forme métallique Fe.
- 35 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, dans lequel la source de soufre est choisie parmi du soufre élémentaire S ou S_8 , le sulfure de sodium Na_2S , le sulfure de potassium K_2S , le sulfure de lithium Li_2S , le sulfure d'ammonium $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, le diméthyl disulfure CH_3SSCH_3 .

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/065005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 37/00(2006.01)i; C01B 39/00(2006.01)i; C01G 19/06(2006.01)i 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; C01G 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 3097856 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 01 January 2021 (2021-01-01) cited in the application	11-13,17
A	claims 1-15 examples 1-3	1-10, 14-16
A	QIPU LIN ET AL. "Mimicking High-Silica Zeolites: Highly Stable Germanium- and Tin-Rich Zeolite-Type Chalcogenides" <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY</i> , Vol. 137, No. 19, 20 May 2015 (2015-05-20), pages 6184-6187 DOI: 10.1021/jacs.5b03550 ISSN: 0002-7863, XP055663235 cited in the application page 6184, right-hand column, whole last paragraph & Qipu Lin ET AL. "Supplementary Information Mimicking High-Silica Zeolites: Highly Stable Germanium-and Tin-Rich Zeolite-Type Chalcogenides" 07 May 2015 (2015-05-07), Retrieved from the Internet: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/jacs.5b03550/suppl_file/ja5b03550_si_001.pdf [retrieved on 2020-01-29]	1-15
☒ 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 30 June 2022		Date of mailing of the international search report 11 July 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Rigondaud, Bernard Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/065005

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	XP055663231 page S3, paragraph "A. General methods, Materials" page S6, paragraph "Preparation of CPM-120-ZnSnSe (5)"	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/065005

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	3097856	A1	01 January 2021	CN	114007982	A	01 February 2022
				EP	3990390	A1	04 May 2022
				FR	3097856	A1	01 January 2021
				WO	2020260063	A1	30 December 2020

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2022/065005

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B37/00 C01B39/00 C01G19/06 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 C01G		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 3 097 856 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 1 janvier 2021 (2021-01-01) cité dans la demande	11-13, 17
A	revendications 1-15 exemples 1-3	1-10, 14-16
A	----- QIPU LIN ET AL: "Mimicking High-Silica Zeolites: Highly Stable Germanium- and Tin-Rich Zeolite-Type Chalcogenides", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 137, no. 19, 20 mai 2015 (2015-05-20), pages 6184-6187, XP055663235, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.5b03550 cité dans la demande page 6184, colonne de droite, dernier paragraphe complet -/-	1-15
☒ 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 30 juin 2022		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/07/2022
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

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
	& Qipu Lin ET AL: "Supplementary Information Mimicking High-Silica Zeolites: Highly Stable Germanium-and Tin-Rich Zeolite-Type Chalcogenides", , 7 mai 2015 (2015-05-07), XP055663231, Extrait de l'Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/jacs.5b03550/suppl_file/ja5b03550_si_001.pdf [extrait le 2020-01-29] page S3, paragraphe "A. General methods, Materials" page S6, paragraphe "Preparation of CPM-120-ZnSnSe (5)" -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/065005

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
FR 3097856	A1	01-01-2021	CN 114007982 A	01-02-2022
			EP 3990390 A1	04-05-2022
			FR 3097856 A1	01-01-2021
			WO 2020260063 A1	30-12-2020
