PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets [5] :		(11) Numéro de publication internationale:
C01B 33/18, 33/34, B01J 20/10, 20/18, 29/02, 29/28	A1	WO 94/13583
		(43) Date de publication internationale: 23 juin 1994 (23.06.94)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/01200

(22) Date de dépôt international: 7 décembre 1993 (07.12.93)

(30) Données relatives à la priorité:
92/14776 8 décembre 1992 (08.12.92) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: DI RENZO, Francesco [FR/FR]; Les Allées du Bois, 314, rue d'Uppsala, F-34080 Montpellier (FR). GIORDANO, Girolamo [IT/IT]; Viale Amendola, 3/E, I-89123 Reggio di Calabria (IT). FAJULA, François [FR/FR]; 82, rue de l'Aiguelongue, F-34100 Montpellier (FR). SCHULZ, Philippe [FR/FR]; 5, rue du Brulet, F-69110 Sainte-Foix-les-Lyon (FR). ANGLEROT, Didier [FR/FR]; 6 bis, chemin Salié, F-64140 Lons (FR).

(74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Elf Aquitaine Production, Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense Cédex 45 (FR).

(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: ZSM-48 ZEOLITE SYNTHESIS METHOD

(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE ZEOLITHES DU TYPE ZSM-48

(57) Abstract

A method for the synthesis of ZSM-48 type zeolites in the absence of a nitrogenous organic agent by hydrothermally reacting a mixture containing a tetravalent silicon source, hydroxide ions, water, a glycol and optionally a trivalent aluminium source. The resulting zeolites are useful as selective organophilic adsorbents and catalysts.

(57) Abrégé

Procédé de synthèse de zéolithes du type ZSM-48, en absence d'agent organique azoté, par réaction hydrothermale d'un mélange renfermant une source de silicium tétravalent, d'ions hydroxydes, de l'eau et un glycol et éventuellement une source d'aluminium trivalent. Les zéolithes obtenues sont utiles comme catalyseurs et adsorbants organophiles sélectifs.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

AT	Autriche	**GB**	Royaume-Uni	**MR**	Mauritanie
AU	Australie	**GE**	Géorgie	**MW**	Malawi
BB	Barbade	**GN**	Guinée	**NE**	Niger
BE	Belgique	**GR**	Grèce	**NL**	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	**HU**	Hongrie	**NO**	Norvège
BG	Bulgarie	**IE**	Irlande	**NZ**	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	**IT**	Italie	**PL**	Pologne
BR	Brésil	**JP**	Japon	**PT**	Portugal
BY	Bélarus	**KE**	Kenya	**RO**	Roumanie
CA	Canada	**KG**	Kirghizistan	**RU**	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SD**	Soudan
CG	Congo			**SE**	Suède
CH	Suisse	**KR**	République de Corée	**SI**	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kazakhstan	**SK**	Slovaquie
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Sénégal
CN	Chine	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	**LU**	Luxembourg	**TG**	Togo
CZ	République tchèque	**LV**	Lettonie	**TJ**	Tadjikistan
DE	Allemagne	**MC**	Monaco	**TT**	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	**MD**	République de Moldova	**UA**	Ukraine
ES	Espagne	**MG**	Madagascar	**US**	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	**ML**	Mali	**UZ**	Ouzbékistan
FR	France	**MN**	Mongolie	**VN**	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE SYNTHESE DE ZEOLITHES DU TYPE ZSM-48

Cette invention concerne un procédé de synthèse de zéolithes du type ZSM-48 et leur utilisation en tant que catalyseur et adsorbant organophile sélectif.

La structure probable de la zéolithe ZSM-48 a été proposée en 1985 par Schlenker et collaborateurs (Zeolites, 5, 355, 1985). C'est une zéolithe de symétrie orthorhombique ou pseudo-orthorhombique (a= 1,424, b= 2,014, c= 0,840 nm) possédant des canaux unidirectionnels, de 0,53 x 0,56 nm, délimités par des cycles de dix tétraèdres.

Les zéolithes dont la structure correspond à la topologie de type ZSM-48, connues à ce jour, sont la EU-2, la EU-11 et la ZBM-30 (P. Jacobs et J. Martens, Synthesis of high silica aluminosilicate zeolites, Stud. Surf. Sci. Catal., 33, 275, 1987). Ce sont des solides intéressants pour la transformation catalytique d'hydrocarbures et de composés organiques et pour l'adsorption.

La synthèse de zéolithes de type ZSM-48 est décrite dans plusieurs brevets et publications dans la littérature scientifique, dont les principaux sont résumés dans le tableau 1. Les zéolithes de type ZSM-48 sont préparées par cristallisation hydrothermique de gels alcalins réactifs d'aluminosilicates ou de silicates. Les synthèses sont effectuées en présence d'un ou plusieurs agents organiques azotés tels que les alkylamines, des diamines, des alkyl ammoniums tertiaires, quaternaires et bis-quaternaires ou de la pyrrolidine. Dans une publication (Stud. Surf. Sci. Catal. 49A, 291, 1989) Huo Qisheng et collaborateurs décrivent une synthèse de ZSM-48 en présence de bromure de tétraméthylammonium et/ou de cristaux pour ensemencement de sodalite silicique dans un milieu non-aqueux où le solvant est constitué d'un mélange d'éthylène glycol et de n-butanol. A l'issue de la synthèse, l'agent organique se retrouve piégé dans la porosité de la zéolithe et son élimination, nécessaire pour libérer le volume

TABLEAU 1

Références bibliographiques sur la synthèse de zéolithes de type ZSM-48

Année	Dénomination de la zéolithe	Auteur/Référence	Agent organique
1980	ZSM-48	P.Chu, EP-A. 23089 - MOBIL OIL	Alkylamine + trialkylamine
1983	"	P.Chu U.S. 4397827 - MOBIL OIL	Alkylamine + trialkylamine
1984	"	E.W.Valyocsik, EP-A 142317- MOBIL OIL	Ammonium quaternaire
1981	EU-2	J.L. Casci et coll., G.B. 2077709 ICI	"
1985	EU-11	A.Araya et coll., J.Catal 85,135 (1985)	Hexamethonium
1984	ZSM-48	L.D.Rollman, EP-A. 15132 - MOBIL OIL	Alkylamines de C_1 à C_{20}
1981	ZBM-30	L.Marosi et coll.,EP-A. 46504 - BASF	Alkylamines
1986	ZSM-48	Suzuki et coll.,Zéolites 6, 290 (1986)	Pyrrolidine
1989	ZSM-48	Huo Qisheng et coll., Stud.S.Sci. Catal. 49, 291 (1989)	TMABr ou cristaux
1990	ZSM-48	Xu Wenyang et coll., Zeolites 10,753(1990)	Hexanediamine+triethylamine

microporeux de la zéolithe, s'effectue par une calcination oxydante à une température généralement supérieur à 500°C. Cette étape de calcination présente un certain nombre d'inconvénients car, en plus de son coût énergétique, elle peut entraîner une dégradation de la structure cristalline et elle s'accompagne d'un dégagement d'oxydes d'azote qu'il est impératif de traiter pour des raisons d'environnement. De plus, le coût des synthèses est accru car l'agent organique est généralement le composant le plus cher de la préparation. L'utilisation de cristaux pour ensemencement telle que décrite dans la publication de Huo Qisheng et coll. ne constitue pas une voie de synthèse économique car elle requiert l'utilisation d'une très grande quantité de solvant organique (SiO_2/Ethylène glycol/Butanol= 1/10/6) et une durée des synthèses de 50 jours à 180°C.

On a maintenant trouvé un procédé de synthèse d'une zéolithe de type ZSM-48 en milieu aqueux qui ne met pas en oeuvre d'agent organique azoté, et ne nécessite pas l'addition de cristaux déjà formés.

Le précurseur de la zéolithe peut être transformé en zéolithe sans calcination, par un simple traitement thermique modéré. Ce traitement n'entraîne pas de dégradation de la structure cristalline. La zéolithe obtenue présente une remarquable stabilité thermique et chimique.

Le procédé de synthèse d'une zéolithe de type ZSM-48 selon l'invention est caractérisé en ce que l'on réalise un mélange réactionnel composé d'une source de silicium tétravalent et d'ions hydroxydes, de l'eau et d'un glycol (G) de formule générale $G=HO((CH_2)_n-O)_mH$ où n=2, 3 ou 4 et m=1, 2 ou 3. On maintient ce mélange à une température supérieure à 80°C et sous une pression au moins égale à la tension de vapeur de la solution pendant une durée suffisante pour effectuer la cristallisation du mélange réactionnel en précurseur de zéolithe, puis on transforme le précurseur enzéolithe par élimination du glycol et de l'eau retenus dans la porosité.

Sans vouloir être limités par une explication théorique, nous pensons que c'est l'utilisation d'une quantité de glycol adéquate pour modifier la solubilité de la silice dans le gel de cristallisation qui rend la synthèse possible en

fournissant un degré de sursaturation particulièrement propice à ce type de structure.

Le mélange réactionnel peut éventuellement renfermer une source d'aluminium trivalent.

Les ions hydroxydes sont issus de composés de formule $M(OH)_n$ où M est un cation de valence n, n étant en général 1 ou 2. M est en général un métal alcalin du groupe IA de la classification périodique des éléments, un métal alcalinoterreux ou un composé organique, comme un ammonium quaternaire.

Les rapports molaires de réactifs dans le mélange réactionnel permettant la cristallisation d'une zéolithe de type ZSM-48 sont précisés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

	Domaine large	Domaine préféré	Domaine particulièrement Préféré
Al^{III}/SiO_2	0-0,5	0-0,01	0-0,005
M/SiO_2	0-20	0,01-4	0,02-1
n			
G/SiO_2	0,05-200	1-100	2-20
OH^-/SiO_2	0,005-2	0,01-1	0,02-0,5
H_2O/SiO_2	3-200	5-100	5-30

Parmi les sources de silicium tétravalent utilisables dans la préparation du mélange réactionnel, on peut citer les silices solides finement divisées sous forme d'hydrogel, d'aérogels ou de suspensions colloïdales, les silicates hydrosolubles tels que les silicates alcalins, les esters siliciques hydrolysables tels que les orthosilicates de tétraalcoyle de formule $Si(OR)_4$ dans laquelle R désigne un alcoyle en C_1 à C_4 tel que méthyle et éthyle.

La source de silicium est mise en oeuvre sous la forme d'une solution aqueuse vraie, dans le cas des silicates hydrosolubles, ou bien d'une suspension aqueuse qui peut être colloïdale, dans le cas des silicates finement divisés.
Les traces d'aluminium présentes dans la source de silicium ne gênent pas la cristallisation. L'aluminium peut d'ailleurs être incorporé délibérément dans la synthèse sous la forme de sels d'aluminium tels que sulfate, nitrate, chlorure, fluorure, acétate, les oxydes et hydroxydes d'aluminium, les aluminates

et notamment les aluminates alcalins, les esters d'aluminium tels que les aluminium trialcoxydes de formule $Al(OR)_3$ dans laquelle R désigne un radical alcoyle en C_1 à C_4 tel que méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

Le mélange des ingrédients constituant le mélange réactionnel, peut être réalisé dans un ordre quelconque.

Avantageusement on prépare d'abord une solution alcaline en dissolvant la base forte dans l'eau. La base forte est en général la potasse ou la soude en pastilles. A cette solution alcaline on ajoute le glycol puis la source de silicium. Ces deux opérations sont en général réalisées à température ambiante.

L'ensemble est transféré dans un autoclave.Le mélange est chauffé sous pression autogène jusqu'à la cristallisation complète de la zéolithe. Le temps de réaction est généralement compris entre 10 et 150 heures. La température varie entre 80 et 200°C.

La durée de la synthèse peut être raccourcie en ajoutant au milieu réactionnel des germes de cristallisation. Les germes sont obtenus par le broyage d'une zéolithe de type ZSM-48. En absence de germes, il est également avantageux de soumettre tout ou partie du mélange réactionnel à un mûrissement à une température inférieure à la température de cristallisation.

Certaines des propriétés du solide final, comme la taille et la morphologie des cristaux peuvent être affectées par ces modifications mais la structure cristalline et les caractéristiques d'adsorption demeurent inchangées.

Les cristaux obtenus sont le précurseur de la zéolithe consistant en la zéolithe emprisonnant dans ses pores et cavités l'eau d'hydratation, des cations et le glycol. Ces cristaux sont séparés du milieu de réaction par filtration, lavés à l'eau distillée ou désionisée, jusqu'à l'obtention d'eaux de lavage au pH neutre.

Les cristaux lavés peuvent être ensuite séchés à une température comprise entre la température ambiante et 90°C, de préférence vers 70°C.

La composition stoechiométrique du précurseur de la zéolithe exprimée en moles d'oxydes est la suivante :

$$a\ M_{\frac{2}{n}}\ O.\ b\ Al_2O_3.\ SiO_2.\ c.H_2O.dG$$

où - M est un cation de valence n, en général un métal alcalin du groupe I A de la Classification Périodique des éléments, un métal alcalinoterreux ou un ammonium quaternaire.M est de préférence le potassium ou le sodium. G est une molécule de glycol.

- a va de 0 à 0,1
- b va de 0 à 0,1
- c va de 0 à 1
- d va de 0 à 1

Le diagramme de diffraction des rayons X du précurseur de la zéolithe ZSM-48 est décrit dans le tableau 3.

La diffractogramme de rayons X a été obtenu par une méthode classique en utilisant la radiation K alpha du cuivre et un détecteur amplificateur. L'enregistrement des intensités des signaux est effectué en fonction de la position de ceux-ci exprimée en deux thêta, où thêta est l'angle de Bragg. Ces données conduisent aux intensités relatives et aux distances réticulaires, d(nm) en nanomètres qui sont caractéristiques de la structure cristalline. Les valeurs peuvent différer légèrement en fonction de la taille des cristaux et de leur état d'hydratation, mais en règle générale le diffractogramme de rayons X constitue une caractéristique de la structure concernée.

Tableau 3

Diffractogramme des rayons X d'un précurseur de zéolithe de type ZSM-48.

d (nm)	I/Imax
1,171	0,3
1,014	0,15
0,715	0,05
0,606	0,07
0,582	0,13
0,520	0,10
0,463	0,05
0,418	0,8
0,387	1,0
0,361	0,15

0,337	0,05
0,307	0,06
0,283	0,14
0,271	0,02
0,262	0,03
0,247	0,03
0,242	0,03
0,238	0,03
0,234	0,03
0,209	0,02
0,206	0,05

La zéolithe est obtenue à partir du précurseur par libération de ses cavités et canaux.

Dans le cas de zéolithes de type ZSM-48 synthétisées selon les méthodes de l'art antérieur, les cavités et canaux renferment des bases organiques azotées. La porosité ne peut être libérée que par calcination, en dégradant thermiquement les molécules de structurant.

La porosité de la zéolithe ZSM-48 préparée selon l'invention est libérée par des traitements à température modérée, suffisants pour provoquer le départ des molécules d'eau et de glycol. Un simple séchage à l'air est suffisant.

L'utilisation de l'éthylène glycol est particulièrement avantageuse, car il peut être éliminé par séchage à une température inférieur à 200°C.

Evidemment, quand des agents organiques moins volatiles remplacent l'éthylène glycol tels que le diéthylène glycol et le triéthylène glycol, des températures plus élevée sont nécessaires pour le dégagement de la porosité de la zéolithe.

Il est à remarquer que le séchage ainsi décrit en deux étapes peut être avantageusement substitué par un séchage en une seule étape, qui conduit directement des cristaux lavés à la zéolithe finale.

La zéolithe ainsi obtenue présente un spectre de diffraction des rayons X sensiblement égal à celui du précurseur, sauf quelques variations d'intensité des pics à faible angle.

La cristallinité et les capacités d'adsorption de la zéolithe sont conservées après traitement thermique et

hydrothermique prolongés ou après traitement par des solutions acides ou basiques. Avant l'utilisation la zéolithe peut être soumise à un traitement visant à éliminer les traces de cations, en général cations alcalins éventuellement présentes.

Les zéolithes obtenues selon l'invention conviennent comme adsorbants organophiles, permettant la séparation de molécules organiques de l'eau.

Dans leur forme protonée ou après échange avec des cations, elles peuvent être utilisées comme catalyseurs ou composants de catalyseurs pour les réactions de conversion catalytique de composés hydrocarbonés.

Les exemples suivant illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple décrit une méthode générale de préparation de zéolithe de type ZSM-48 selon l'invention et son utilisation comme adsorbant.

Dans un autoclave en acier inoxydable de 500 ml contenant 31 ml d'eau désionisée on dissout 2,38 grammes de potasse (KOH, Carlo Erba RLE)et on rajoute 154 grammes d'éthylène glycol (Labosi pour analyses). On ajoute ensuite 50 grammes de sol de silice à 42 % en poids de silice (Ludox AS-40, Dupont de Nemours) sous forte agitation. Compte tenu de la présence de traces (0,014 % poids) d'aluminium dans la source de silice la stoechiométrie du gel de cristallisation est la suivante :

0,06 K_2O, 0,00038 Al_2O_3, SiO_2, 9,4 H_2O, 7 $C_2H_6O_2$

On maintient l'agitation pendant une heure trente puis on ferme l'autoclave et on élève la température à 150°C en maintenant une agitation de 300 rpm (rotations par minute). Après 48 heures les cristaux de zéolithe sont récupérés par filtration, lavés à l'eau et séchés à l'étuve à 70°C sous air pendant 12 heures.

Le solide présente un diffractogramme des rayons X correspondant à celui du tableau 3.

Le poids de solide, séché à 70°C, recueilli dans cette synthèse est de 19,8 grammes ce qui correspond à un rendement par rapport à la silice engagée de 91 %.

L'analyse volumétrique par adsorption d'azote à 77 K conduit à une aire spécifique de 130 m^2/g après dégazage du solide à 350°C.

Cette zéolithe adsorbe 0,1 % poids d'eau (5 torr, 25°C), et 4,7 % poids de méthanol (15 torr, 25°C).

Après une calcination sous flux d'air à 850°C pendant dix heures, la zéolithe a conservé sa cristallinité, évaluée par diffraction des rayons X, et sa surface spécifique à l'azote est de 120 m^2/g.

Ces données illustrent la sélectivité des zéolithes selon l'invention pour les molécules organiques de faible diamètre cinétique et leur excellente stabilité thermique.

EXEMPLE 2 :

Cet exemple illustre une méthode de synthèse de la zéolithe selon l'invention à partir d'un milieu plus riche en alcalin et en absence d'agitation pendant la cristallisation.

Dans l'autoclave en acier inoxydable de 120 ml contenant 16 ml d'eau désionisée, on dissout 1,6 grammes de potasse (KOH, Carlo Erba RLE) et on rajoute 77 grammes d'éthylène glycol (Labosi pour analyses). On rajoute ensuite 25 grammes de sol de silice à 42 % de silice (Ludox AS-40, Dupont de Nemours) sous forte agitation. Compte tenu de la présence de traces (0,014 % poids) d'aluminium dans la source de silice la composition du gel de cristallisation obtenu est la suivante :

0,08 K_2O, 0,00038 Al_2O_3, SiO_2, 9,4 H_2O, 7 $C_2H_4(OH)_2$

On maintient l'agitation pendant une heure trente, puis on ferme l'autoclave et on le transfère dans une étuve préalablement portée à 170°C. Après 7 jours les cristaux de zéolithe sont récupérés par filtration, lavés à l'eau et séchés à l'étuve à 70°C sous air pendant 12 heures.

Le solide présente un diffractogramme des rayons X correspondant à celui du tableau 3. Le poids de solide, séché à 70°C, obtenu dans cette synthèse, est de 7,6 grammes ce qui correspond à un rendement par rapport à la silice engagée de 72 %.

EXEMPLE 3 :

Cet exemple illustre une synthèse de zéolithe selon l'invention dans laquelle la teneur en éthylène glycol dans le gel de départ et la température de cristallisation ont été réduites.

Dans un autoclave en acier inoxydable de 500 ml contenant 50 ml d'eau désionisée on dissout 3,76 grammes de potasse (KOH, Carlo Erba RLE) et on ajoute 105 grammes d'éthylène glycol (Labosi pour analyses). On ajoute ensuite 80 grammes de sol de silice à 42 % en poids de silice (Ludox AS-40, Dupont de Nemours) sous forte agitation. Compte tenu de la présence de traces (0,014 % poids) d'aluminium dans la source de silice, la stoechiométrie du gel de cristallisation est la suivante :

$0{,}06\ K_2O,\ 0{,}00038\ Al_2O_3,\ SiO_2,\ 9{,}4\ H_2O,\ 3\ C_2H_6O_2$

On maintient l'agitation pendant une heure trente puis on ferme l'autoclave et on élève la température à 140°C en maintenant une agitation de 300 rpm (rotations par minute). Après 4 jours les cristaux de zéolithe sont récupérés par filtration, lavés à l'eau et séchés à l'étuve à 70°C sous air pendant 12 heures.

Le solide présente un diffractogramme des rayons X correspondant à celui du tableau 3.

Le poids de solide, séché à 70°C, recueilli dans cette synthèse est de 27,4 grammes ce qui correspond à un rendement par rapport à la silice engagée de 89 %.

EXEMPLE 4 :

Cet exemple illustre une synthèse de zéolithe selon l'invention à partir d'un milieu plus riche en aluminate.

Dans un autoclave en acier inoxydable de 200 ml contenant 41 ml d'eau désionisée on dissout 2,76 grammes de potasse (KOH, Carlo Erba RLE) et 0,12 grammes d'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$,Merck) et on rajoute 66 g d'éthylène glycol (Labosi pour analyses). On rajoute ensuite 9,2 g de silice (SiO_2, Aerosil Serva) sous forte agitation. La composition du gel de cristallisation obtenu est la suivante

$0{,}16\ K_2O,\ 0{,}005\ Al_2O_3,\ SiO_2,\ 15\ H_2O,\ 7\ C_2H_4(OH)_2$

On maintient l'agitation pendant deux heures, puis on scelle l'autoclave et on le transfère dans une étuve

préalablement portée à 170°C. Après 6 jours les cristaux de zéolithe sont récupérés par filtration, lavés à l'eau et séchés à 70°C sous air pendant 12 heures.

Le solide présente un diffractogramme des rayons X correspondant à celui du tableau 3. Le poids de solide, séché à 70°C, obtenu dans cette synthèse est de 8,0 grammes, ce qui correspond à un rendement par rapport à la silice engagée de 87 %.

EXEMPLE 5 :

Cet exemple illustre une synthèse de zéolithe selon l'invention à partir d'un milieu dans lequel l'éthylène glycol a été remplacé par du diéthylène glycol et en absence d'agitation pendant la cristallisation.

Dans un autoclave en acier inoxydable de 120 ml contenant 11 ml d'eau désionisée on dissout 0,37 grammes de soude (NaOH, Prolabo Normapur) et on rajoute 93 g de diéthylène glycol (Aldrich). On rajoute ensuite 17,6 g de sol de silice à 42 % en poids de silice (Ludox AS-40, de sol de silice à 42 % en poids de silice (Ludox AS-40, Dupont de Nemours) sous forte agitation. Compte tenu de la présence de traces (0,014 % poids) d'aluminium dans la source de silice la composition du gel de cristallisation obtenu est la suivante :

0,04 Na_2O, 0,00038 Al_2O_3, SiO_2, 9,4 H_2O, 7 $C_4H_{10}O_3$

On maintient l'agitation pendant une heure trente, ensuite on ferme l'autoclave et on le transfère dans une étuve préalablement portée à 170°C. Après 5 jours les cristaux de zéolithe sont récupérés par filtration, lavés à l'eau et séchés à l'étuve à 70°C sous air pendant 12 heures.

Le solide présente un diffractogramme des rayonsX correspondant à celui du tableau 3. Le poids de solide, séché à 70°C, recueilli à la fin de cette synthèse est de 6,0 grammes, ce qui correspond à un rendement par rapport à la silice engagée de 81 %.

EXEMPLE 6 :

Cet exemple illustre une synthèse de zéolithe selon l'intervention à partir d'un milieu dans lequel l'éthylène glycol a été remplacé par du triéthylène glycol.

Dans un autoclave en acier inoxydable contenant 6,2 ml d'eau, on dissout 0,20 grammes de soude (NaOH, Prolabo

Normapur) et on rajoute 74 g de triéthylène glycol (Aldrich). On rajoute ensuite 10 grammes de sol de silice à 42 % en poids de silice (Ludox AS-40, Dupont de Nemours) sous forte agitation. Compte tenu de la présence de traces (0,014 % poids) d'aluminium dans la source de silice, la composition du gel de cristallisation obtenu est la suivante

0,04 Na_2O, 0,00038 Al_2O_3, SiO_2, 9,4 H_2O, 7 $C_6H_{14}O_4$

On maintient l'agitation pendant une heure trente, ensuite on scelle l'autoclave et on transfère dans une étuve portée à 170°C. Après 5 jours les cristaux de zéolithe sont récupérés par filtration, lavés à l'eau et séchés à l'étuve à 70°C sous air pendant 12 heures.

Le solide présente un difractogramme des rayons X correspondant à celui du tableau 3. Le poids de solide, séché à 70°C, recueilli dans cette synthèse est de 2,68 grammes, ce qui correspond à un rendement par rapport à la silice engagée de 64 %.

EXEMPLE 7 :

L'activité catalytique des zéolithes selon l'invention a été évaluée en tant qu'additif frais d'un catalyseur industriel de FCC, appelé en abrégé ECAT(pour Equilibrium Catalyst), dans une micro-unité de test catalytique MAT (pour Micro Activity Test).

L'additif obtenu dans l'exemple 3 est mélangé mécaniquement à raison de 5 et 10 % en poids au catalyseur ECAT. L'aptitude de chaque catalyseur (ECAT, ECAT + 5 % additif ZSM-48, ECAT + 10 % ZSM-48) à convertir une charge lourde d'hydrocarbures est ensuite déterminée dans les conditions suivantes :

quantité de catalyseur = 3 g
rapport pondéral catalyseur/charge = C/O = 6
durée de l'injection = 20 s
WHSV = 30 h-1
température = 530°C

La charge d'hydrocarbures utilisée a les caractéristiques suivantes :

densité 15°C = 0,9226
% poids S = 2.460
% poids Carbone Conradson = 0,29

indice de réfraction (20°C) = 1,5099

distillation simulée (°C)

poids initial	272
10 % volume	370
50 % volume	442
70 % volume	491
90 % volume	517

Comparaison des performances catalytiques

Les résultats obtenus avec le catalyseur industriel de craquage ECAT et les deux catalyseurs comprenant un additif à base de ZSM-48 sont rassemblés dans le tableau 4 ci-après :

Tableau 4

Catalyseur	ECAT	ECAT 5% poids ZSM-48	ECAT + 10 % poids ZSM-48
Conversion	74.64	76.45	77.52
LPG	17.28	21.08	26.54
Gaz total	19.24	23.76	29.87
Essence	50.43	47.73	41.82
LCO	17.11	16.63	16.00
Résidu	8.25	6.90	6.46
Coke	4.97	4.98	5.85
H_2	0.08	0.05	0.06
C_1+C_2	1.88	2.65	3.27
C_3 saturé	1.30	1.55	2.52
C3 insaturé	4.66	6.58	8.54
C_4 saturé	6.22	6.95	9.60
C4 insaturé	5.10	6.01	5.89

Ces résultats montrent que les catalyseurs contenant un additif frais à base de ZSM-48, préparé selon l'invention, permettent d'obtenir une conversion sensiblement plus élevée et des rendements nettement améliorés par rapport à un catalyseur classique de craquage ECAT. En particulier, les rendements en propylène et en C4 sont améliorés. Les rendements en essence, gasoil (LCO) et fraction lourde (résidu) sont plus faibles. Ces changements de sélectivité sont intéressants pour une augmentation de l'indice d'octane des essences, et démontrent

l'intérêt de l'ajout d'un additif de type ZSM-48 conforme à l'invention à un catalyseur de craquage catalytique industriel.

REVENDICATIONS

1) Procédé de synthèse d'une zéolithe de type ZSM-48 caractérisé en ce qu'on réalise un mélange réactionnel composé d'une source de silicium tétravalent d'ions hydroxydes, de l'eau et d'un glycol (G) de formule générale $G=HO((CH_2)_nO)_mH$ où n=2, 3 ou 4 et m=1, 2 ou 3, on maintient ce mélange à une température supérieure à 80°C et sous une pression au moins égale à la tension de vapeur de la solution pendant une durée suffisante pour effectuer la cristallisation du mélange réactionnel en précurseur de zéolithe par élimination du glycol et de l'eau.
2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme une source d'aluminium trivalent.
3) Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les ions hydroxydes sont issus de composés de formule $M(OH)_n$ où n est égal à 1 ou 2.
4) Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que M est un métal alcalin ou alcalinoterreux ou un composé organique comme un ammonium quaternaire.
5) Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que M est le sodium ou le potassium.
6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme une source d'aluminium trivalent.
7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en que les rapports molaires de réactifs dans le mélange réactionnel correspond à :

	Domaine large	Domaine préféré	Domaine particulièrement préféré
Al^{III}/SiO_2	0-0,05	0-0,01	0-0,005
M/SiO_2	0-20	0,01-4	0,02-1
G/SiO_2	0,05-200	1-100	2-20
OH^-/SiO_2	0,005-2	0,01-1	0,02-0,5
H_2O/SiO_2	3-200	5-100	5-30

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la source de silicium tétravalent est une silice solide sous forme d'hydrogel, d'aérogel ou de suspension colloïdale, un silicate hydrosoluble telle que les silicates alcalins, comme le silicate de sodium, les esters siliciques hydrolysables tels que les orthosilicates de tetra alcoyle de formule $Si(OR)_4$, dans laquelle R désigne un alcoyle en C_1 à C_4 tel que méthyle ou éthyle.

9) Procédé selon la revendication 6 caractérise en ce que la source d'aluminium trivalent est un sel d'aluminium tels que sulfate, nitrate, chlorure, fluorure, acétate, les oxydes et hydroxydes d'aluminium, les aluminates et notamment les aluminates alcalins, les esters d'aluminium tels que les aluminium trialcoxydes de formule $Al(OR)_3$ dans laquelle R désigne un radical alcoyle en C_1 à C_4.

10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le mélange réactionnel est maintenu pendant une durée de 10 à 150 heures à une température comprise entre 80 et 200°C.

11) Précurseur de zéolithe de type ZSM-48 caractérisé en ce que sa composition stoechiométrique exprimée en moles d'oxydes correspond à

$$a\ \frac{M_2}{n}\ .\ b\ Al_2O_3\ .\ SiO_2\ .\ c\ H_2O\ .\ dG$$

où M est un cation de valeur n, n étant égal à 1 ou 2, et G est une molécule de glycol $G=HO((CH_2)_nO)_m$ où n = 2, 3 ou 4 et m = 1, 2 ou 3

- a va de 0 à 0,1
- b va de 0 à 0,1
- c va de 0 à 1
- d va de 0 à 1

et dont le diagramme de diffraction des rayons X est décrit dans le tableau suivant :

d (nm)	I/Imax
1,171	0,3
1,014	0,15
0,715	0,05
0,606	0,07
0,582	0,13

0,520	0,10
0,463	0,05
0,418	0,08
0,387	1,00
0,361	0,15
0,337	0,05
0,307	0,06
0,283	0,14
0,271	0,02
0,262	0,03
0,247	0,03
0,242	0,03
0,238	0,03
0,234	0,03
0,209	0,02
0,206	0,05

12) Application de la zéolithe obtenue par le procédé selon les revendications 1 à 10 comme adsorbants organophiles.

13) Application de la zéolithe obtenue par le procédé selon les revendications 1 à 10 dans leur forme protonée ou après échange avec des cations comme catalyseurs pour la conversion des composés hydrocarbonés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. nal Application No
PCT/FR 93/01200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C01B33/18 C01B33/34 B01J20/10 B01J20/18 B01J29/02 B01J29/28

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)
IPC 5 C01B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Q.HUO ET AL. 'STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS,Vol.49:"ZEOLITES:FACTS,FIGURES,FUTURE" Proceedings of the 8 . IZC,Amsterdam,NL,10-14 July 1989 Part A' July 1989 , ELSEVIER , AMSTERDAM,NL cited in the application see page 291 - page 298 see page 293; table 2 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in 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 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 when the document is taken alone

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 March 1994	18. 03. 94

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Brebion, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. Internationale No
PCT/FR 93/01200

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C01B33/18 C01B33/34 B01J20/10 B01J20/18 B01J29/02
B01J29/28

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)
CIB 5 C01B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	Q.HUO ET AL. 'STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS,Vol.49:"ZEOLITES:FACTS,FIGURES,FUTURE" Proceedings of the 8· IZC,Amsterdam,NL,10-14 juillet 1989 Partie A' Juillet 1989 , ELSEVIER , AMSTERDAM,NL cité dans la demande voir page 291 - page 298 voir page 293; tableau 2 -----	1

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

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 Mars 1994	18. 03. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Brebion, J