

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 081 343

21) N° d'enregistrement national : 18 54388

51) Int Cl<sup>8</sup> : B 01 D 53/94 (2018.01), B 01 J 37/04, 37/08, C 01 B 39/54, F 01 N 3/20

12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 24.05.18.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.11.19 Bulletin 19/48.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71) Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public — FR.

72) Inventeur(s) : MARTINEZ FRANCO RAQUEL et HARBUZARU BOGDAN.

73) Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.

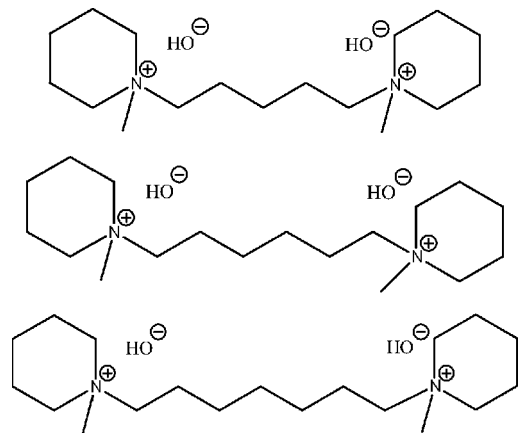
74) Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54) PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE ZEOLITHE DE TYPE STRUCTURAL AFX PAR SYNTHÈSE EN PRÉSENCE D'UN STRUCTURANT ORGANIQUE AZOTE.

57) L'invention concerne un procédé de préparation d'une zéolithe de type structural AFX comprenant au moins :

i) le mélange en milieu aqueux, d'au moins une source d'au moins d'un élément tétravalent X ( $XO_{>2}$ ), au moins une source d'au moins un élément tétravalent Y ( $Y_{>2}O_{>3}$ ), d'un composé organique azoté R, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M, avec la composition molaire suivante:  $XO_{>2}/Y_{>2}O_{>3}$  compris entre 6,00 et 200,  $H_{>2}O/XO_{>2}$  compris entre 1,00 et 100,  $R/XO_{>2}$  compris entre 0,01 à 0,60,  $M_{>2/n}O/XO_{>2}$  compris entre 0,005 à 0,60, bornes incluses, avec X un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) choisi(s) parmi: silicium, germanium, titane, au moins un élément X étant le silicium, Y un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) parmi: aluminium, fer, bore, indium et gallium, au moins un élément Y étant l'aluminium, pour obtenir un gel précurseur homogène;

ii) le traitement hydrothermal dudit gel précurseur.



FR 3 081 343 - A1



### **Domaine technique**

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation d'une zéolithe de type structural AFX. Ce nouveau procédé permet de réaliser la synthèse d'une zéolithe de type structural AFX en présence d'une espèce organique ou structurant spécifique comportant deux fonctions ammonium quaternaire. En particulier, ledit nouveau procédé permet de réaliser la synthèse d'une zéolithe de type structural AFX, à partir d'au moins une source de silicium, d'au moins une source d'aluminium, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux de valence n et d'une molécule organique ou structurant spécifique comportant deux fonctions ammonium quaternaire, choisi parmi le 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane sous forme dihydroxyde. Ladite zéolithe de type structural AFX obtenue selon le procédé de l'invention trouve avantageusement son application en tant que catalyseur, adsorbant ou agent de séparation.

### **Art antérieur**

Les matériaux microporeux cristallisés, tels que les zéolithes ou les silicoaluminophosphates, sont des solides très utilisés dans l'industrie pétrolière en tant que catalyseur, support de catalyseur, adsorbant ou agent de séparation. Bien que de nombreuses structures cristallines microporeuses aient été découvertes, l'industrie du raffinage et de la pétrochimie est toujours à la recherche de nouvelles structures zéolitiques qui présentent des propriétés particulières pour des applications comme la purification ou la séparation des gaz, la conversion d'espèces carbonées ou autres.

Les zéolithes de type structural AFX comprennent en particulier la zéolithe SSZ-16, et les zéotypes SAPO-56 et MEAPSO-56. La zéolithe de type structural AFX présente un système tridimensionnel de pores délimités par huit tétraèdres et est formé par deux types de cages: gmelinite (cage GME) et une grande cage AFT (~8,3 x 13,0 Å). De nombreuses méthodes de synthèse de zéolithes de type structural

AFX, en particulier de la zéolithe SSZ-16, sont connues. La zéolithe SSZ-16 a été synthétisée en utilisant des espèces organiques azotées dérivées de composés 1,4-di (1-azoniabicyclo [2.2.2] octane) alcanes inférieurs (US. Patent No. 4,508,837). Chevron Research and Technology Company a préparé la zéolithe

5 SSZ-16 en présence de cations DABCO- $C_n$ -diquat, où DABCO représente le 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane et n est 3, 4 ou 5 (U.S. Patent No.5,194,235). S.B. Hong et al ont utilisés l'ion alkylammonium diquaternaire Et6-diquat-n, où Et6-diquat represente N',N'-bis-triethylpentanediammonium et n est 5, comme agents de la structure pour la synthèse de la zéolithe SSZ-16 (Micropor. Mesopor. Mat., 60

10 (2003) 237-249). On peut citer également l'utilisation des cations 1,3-bis(adamantyl)imidazolium comme agent structurant pour la préparation de zéolithe de type structural AFX (R.H.Archer et al. dans Microp. Mesopor. Mat., 130 (2010) 255-2265 ; Johnson Matthey Company W02016077667A1). Inagaki Satoshi et al. (JP2016169139A) ont utilisé des cations divalents

15 N,N,N',N'-tétraarquirubicyclo [2.2.2]oct-7-ene-2,3:05,6-dipyrrolidium substitués avec des groupes alkyle pour préparer la zéolithe SSZ-16. Chevron U.S.A. (WO2017/200607 A1) propose de réaliser la synthèse d'une zéolithe SSZ-16 en utilisant les dications :

1,1'-(1,4-cyclohexylenedimethylene)bis[1-methylpiperidinium],

20 1,1'-(1,4-cyclohexylenedimethylene)bis[1-methylpyrrolidinium],

1,1'-(1,4-cyclohexylenedimethylene)bis[1-ethylpyrrolidinium]. H.-Y. Chen et al. (Johnson Matthey Company, US2018/0093897) ont utilisé un mélange de cations contenant au moins le 1,3-bis(adamantyl)imidazolium et une amine neutre pour préparer la zéolithe JMZ-10 de type structural AFX en absence de cations alcalins.

25 H.-Y. Chen et al. (Johnson Matthey Company, US2018/0093259) ont utilisé un mélange de cations contenant une molécule organique choisie parmi le 1,3-bis(adamantyl)imidazolium, le N,N-dimethyl-3,5-dimethylpiperidinium, le N,N-diethyl-cis 2,6-dimethylpiperidinium, le N,N,N-1-trimethyladamantylammonium, le N,N,N-dimethylethylcyclohexylammonium et au moins un cation de métal

30 alcalino-terreux pour obtenir la zéolithe JMZ-7 de type structural AFX qui présente des

sites Al proches par rapport à une zéolithe obtenue par une synthèse mettant en œuvre des cations alcalins.

5

## **Description de l'invention**

### **Résumé de l'invention**

10 L'invention concerne un procédé de préparation d'une zéolithe de type structural AFX comprenant au moins les étapes suivantes :

i) le mélange en milieu aqueux, d'au moins une source d'au moins d'un élément tétravalent X sous forme oxyde  $XO_2$ , au moins une source d'au moins un élément tétravalent Y sous forme oxyde  $Y_2O_3$ , d'un composé organique azoté R, R étant  
 15 choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M de valence n, n étant un entier supérieur ou égal à 1, choisi parmi le lithium, le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium et le  
 20 mélange d'au moins deux de ces métaux, le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

$XO_2/Y_2O_3$  compris entre 6,00 et 200, de préférence entre 6,00 et 110

$H_2O/XO_2$  compris entre 1,00 et 100, de préférence entre 5 et 60

$R/XO_2$  compris entre 0,01 à 0,60, de préférence entre 0,05 et 0,50

25  $M_{2/n}O/XO_2$  compris entre 0,005 à 0,60, de préférence entre 0,05 et 0,45, bornes incluses,

X étant un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : silicium, germanium, titane et au moins un élément X étant le silicium, Y étant un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) dans le  
 30 groupe formé par les éléments suivants : aluminium, fer, bore, indium et gallium et

au moins un élément Y étant l'aluminium, jusqu'à l'obtention d'un gel précurseur homogène;

ii) le traitement hydrothermal dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 220°C, pendant une durée comprise  
5 entre 12 heures et 15 jours.

De préférence, R est le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane.

Avantageusement, le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zéolithe AFX obtenue est compris entre  
10 4,00 et 100, de préférence entre 6,00 et 80, bornes incluses.

De préférence, M est le sodium.

De préférence, la source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M est  
15 l'hydroxyde de sodium.

Le mélange peut comprendre au moins une source d'au moins un élément trivalent autre que l'aluminium choisi parmi fer, bore, indium et gallium, et/ou au moins une source d'au moins un élément tétravalent autre que le silicium choisi parmi germanium,  
20 titane.

Avantageusement, le gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) présente un ratio molaire de la quantité totale exprimée en oxydes d'éléments tétravalents sur la quantité totale exprimée en oxydes d'éléments trivalents compris entre 6,00 et 100,  
25 bornes incluses.

On peut ajouter des germes cristallins d'une zéolithe de type structural AFX au mélange réactionnel de l'étape i), de préférence en quantité comprise entre 0,01 et 10% de la masse totale des sources desdits élément(s) tétravalent(s) et trivalent(s)  
30 sous forme anhydre utilisées dans le mélange réactionnel, lesdits germes cristallins

n'étant pas pris en compte dans la masse totale des sources des éléments tétravalents et trivalents..

5 L'étape i) peut comprendre une étape de mûrissement du mélange réactionnel à une température comprise entre 20 et 100°C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise entre 30 minutes et 48 heures.

10 Le traitement hydrothermal de l'étape ii) est avantageusement réalisé sous pression autogène à une température comprise entre 120°C et 220°C, de préférence entre 150°C et 195°C, pendant une durée comprise entre 12 heures et 12 jours, de préférence entre 12 heures et 10 jours.

15 La phase solide obtenue à l'issue de l'étape ii) peut être filtrée, lavée, et séchée à une température comprise entre 20 et 150°C, de préférence entre 60 et 100°C, pendant une durée comprise entre 5 et 24 heures pour obtenir une zéolithe séchée.

20 La zéolithe séchée peut ensuite être calcinée à une température comprise entre 450 et 700°C pendant une durée comprise entre 2 et 20 heures, la calcination pouvant être précédée d'une montée en température progressive.

L'invention concerne également une zéolithe de type structural AFX de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 4,00 et 100, bornes incluses, susceptible d'être obtenue par le procédé de préparation précédemment décrit.

L'invention concerne également une zéolithe de type structural AFX de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 4,00 et 100, bornes incluses, susceptible d'être obtenue par le procédé de préparation précédemment décrit et calcinée, pour laquelle les valeurs moyennes des  $d_{hkl}$  et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de

5 rayons X sont les suivantes :

2 $\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{hkl}$ ( $\text{Å}$ )	$I_{rel}$	2 $\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{hkl}$ ( $\text{Å}$ )	$I_{rel}$
7,54	11,72	ff	27,21	3,27	ff
8,78	10,07	mf	27,61	3,23	ff
11,74	7,53	m	28,22	3,16	m
13,02	6,79	m	28,71	3,11	ff
15,04	5,89	ff	29,58	3,02	ff
15,69	5,64	f	30,26	2,95	mf
17,53	5,05	f	30,60	2,92	m
18,04	4,91	m	31,17	2,87	ff
19,57	4,53	ff	31,62	2,83	mf
19,90	4,46	f	31,91	2,80	ff
20,41	4,35	F	32,71	2,74	ff
21,39	4,15	ff	33,88	2,64	mf
21,87	4,06	FF	34,30	2,61	ff
22,43	3,96	f	34,78	2,58	f
22,45	3,96	f	35,82	2,50	ff
23,83	3,73	f	37,80	2,38	ff
25,34	3,51	ff	39,19	2,30	ff
26,14	3,41	mf	39,59	2,27	ff

où FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible. l'intensité relative  $I_{rel}$  étant donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense

du diagramme de diffraction des rayons X :  $ff < 15$  ;  $15 \leq f < 30$  ;  $30 \leq mf < 50$  ;  
 $50 \leq m < 65$  ;  $65 \leq F < 85$  ;  $FF \geq 85$ .

### Liste des figures

5 La Figure 1 représente les formules chimiques des composés organiques azotés qui peuvent être choisis comme structurant utilisé dans le procédé de synthèse selon l'invention.

10 La Figure 2 représente le diagramme de diffraction X de la zéolithe AFX obtenue selon l'exemple 2.

D'autres caractéristiques et avantages du procédé de synthèse selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs de réalisations, en se référant aux figures annexées et décrites ci-après.

15

### Description détaillée de l'invention

La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation d'une zéolithe de type structural AFX en présence d'un composé organique azoté ou structurant spécifique comportant deux fonctions ammonium quaternaire choisi parmi les  
 20 composés suivants 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane sous sa forme dihydroxyde.

En particulier, la demanderesse a découvert que le composé organique azoté ou  
 25 structurant comportant deux fonctions ammonium quaternaire choisi parmi 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane sous sa forme dihydroxyde, mis en mélange en présence d'au moins une source de silicium, d'au moins une source d'aluminium, et éventuellement d'autres sources d'au moins un élément trivalent et/ou d'au moins un  
 30 élément tétravalent, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-



terreux de valence  $n$ ,  $n$  étant un entier supérieur ou égal à 1, conduit à la production d'un gel précurseur d'une zéolithe de type structural AFX de très haute pureté. Toute autre phase cristallisée ou amorphe est généralement et très préférentiellement absente du solide cristallisé constitué de la zéolithe de type structural AFX obtenue à l'issue du procédé de préparation.

La présente invention a plus précisément pour objet un nouveau procédé de préparation d'une zéolithe de type structural AFX comprenant au moins les étapes suivantes :

i) le mélange en milieu aqueux, d'au moins une source d'au moins un oxyde  $XO_2$ , d'au moins une source d'au moins un oxyde  $Y_2O_3$ , d'un composé organique azoté R, également appelé structurant, spécifique, choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane, ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, d'au moins un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux M de valence  $n$ ,  $n$  étant un entier supérieur ou égal à 1, le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

$XO_2/Y_2O_3$  compris entre 6,00 et 200, de préférence entre 6,00 et 110

$H_2O/XO_2$  compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 60

$R/XO_2$  compris entre 0,01 à 0,6, de préférence entre 0,05 et 0,5

$M_{2/n}O/XO_2$  compris entre 0,005 à 0,60, de préférence entre 0,05 et 0,45

dans laquelle X est un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : silicium, germanium, titane et au moins un élément X est le silicium, Y est un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : aluminium, fer, bore, indium et gallium et au moins un élément Y est l'aluminium, et M est un ou plusieurs métal(aux) alcalin(s) et/ou alcalino-terreux choisi(s) parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le mélange d'au moins deux de ces métaux, de manière très préférée M est le sodium, l'étape i) étant conduite pendant une durée permettant l'obtention d'un mélange homogène appelé gel précurseur ;

ii) le traitement hydrothermal dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 220°C pendant une durée comprise entre 12 heures et 15 jours, jusqu'à ce que ladite zéolithe de type structural AFX se forme.

5 Le mélange peut comprendre en outre un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) X autre que le silicium, choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : germanium, titane. Le mélange peut comprendre en outre un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) Y autre que l'aluminium choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : fer, bore, indium et gallium.

10

Dans la composition molaire du mélange réactionnel ci-dessus et dans l'ensemble de la description :

XO<sub>2</sub> désigne la quantité molaire du ou des élément(s) tétravalent(s) exprimée sous forme oxyde, et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> désigne la quantité molaire du ou des élément(s) trivalent(s) exprimée sous forme oxyde,

15

H<sub>2</sub>O la quantité molaire d'eau présente dans le mélange réactionnel,

R la quantité molaire dudit composé organique azoté,

M<sub>2/n</sub>O la quantité molaire exprimée sous forme oxyde de M<sub>2/n</sub>O apportée par la source de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux.

20

Un avantage de la présente invention est donc de fournir un nouveau procédé de préparation permettant la formation d'une zéolithe de type structural AFX pure.

Un autre avantage de la présente invention est de permettre la préparation d'un gel précurseur d'une zéolithe de type structural AFX grâce à la combinaison d'une espèce organique ou structurant spécifique comportant deux fonctions ammonium quaternaire  
 25 choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis (méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane et de conditions opératoires bien spécifiques.

Plus précisément, l'étape i) comprend le mélange en milieu aqueux, d'au moins une source d'au moins un oxyde  $XO_2$ , au moins une source d'au moins un oxyde  $Y_2O_3$ , d'un composé organique azoté R, R étant le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane, ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, au moins un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux M de valence n, n étant un entier supérieur ou égal à 1, le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

$XO_2/Y_2O_3$  compris entre 6,00 et 200, de préférence entre 6,00 et 110

10  $H_2O/XO_2$  compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 60

$R/XO_2$  compris entre 0,01 à 0,6, de préférence entre 0,05 et 0,5

$M_{2/n}O/XO_2$  compris entre 0,005 à 0,60, de préférence entre 0,05 et 0,45

dans laquelle X est un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : silicium, germanium, titane et au moins un élément X étant le silicium, Y est un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : aluminium, fer, bore, indium et gallium et au moins un élément Y étant l'aluminium, et M est un ou plusieurs métal(aux) alcalin(s) et/ou alcalino-terreux choisi(s) parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le mélange d'au moins deux de ces métaux, de manière très préférée  
 15 M est le sodium, l'étape i) permet l'obtention d'un gel précurseur homogène.

L'étape ii) comprend un traitement hydrothermal dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) qui est effectué à une température comprise entre 120°C et 220°C pendant une durée comprise entre 12 heures et 15 jours, jusqu'à ce que ladite zéolithe de type structural AFX cristallise.

25 Conformément à l'invention, au moins une source d'au moins un oxyde  $XO_2$  est incorporée dans le mélange pour la mise en oeuvre de l'étape (i) du procédé de préparation, X étant un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : silicium, germanium, titane et au moins un des  
 30 éléments tétravalents X est le silicium.

La ou les source(s) du(es)dit(s) élément(s) tétravalent(s) peu(ven)t être tout composé comprenant l'élément X et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Lorsque X est le titane, on utilise avantageusement  $Ti(EtO)_4$  comme source de titane.

5 La source de silicium peut être l'une quelconque desdites sources couramment utilisée pour la synthèse de zéolithes, par exemple de la silice en poudre, de l'acide silicique, de la silice colloïdale, de la silice dissoute ou du tétraéthoxysilane (TEOS). Parmi les silices en poudre, on peut utiliser les silices précipitées, notamment celles obtenues par précipitation à partir d'une solution de silicate de métal alcalin, des silices  
10 pyrogénées, par exemple du "CAB-O-SIL" et des gels de silice. On peut utiliser des silices colloïdales présentant différentes tailles de particules, par exemple de diamètre équivalent moyen compris entre 10 et 15 nm ou entre 40 et 50 nm, telles que celles commercialisées sous les marques déposées telle que "LUDOX". De manière préférée, la source de silicium est le LUDOX HS-40.

15 Conformément à l'invention, au moins une source d'au moins un oxyde  $Y_2O_3$  est incorporée dans le mélange pour la mise en oeuvre de ladite étape (i) du procédé de préparation selon l'invention, Y étant un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : aluminium, fer, bore, indium et  
20 gallium, et au moins un des éléments trivalents Y étant l'aluminium.

La source d'aluminium est de préférence de l'hydroxyde d'aluminium ou un sel d'aluminium, par exemple du chlorure, du nitrate, ou du sulfate, un aluminate de sodium, un alkoxyde d'aluminium, ou de l'alumine proprement dite, de préférence sous  
25 forme hydratée ou hydratable, comme par exemple de l'alumine colloïdale, de la pseudoboehmite, de l'alumine gamma ou du trihydrate alpha ou bêta. On peut également utiliser des mélanges des sources citées ci-dessus.

Conformément à l'invention, R est un composé organique azoté choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de  
30 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de

1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, ledit composé étant incorporé dans le mélange réactionnel pour la mise en oeuvre de l'étape (i), comme structurant organique. L'anion associé aux cations ammoniums quaternaires présents dans l'espèce organique structurante pour la synthèse d'une zéolithe de type structural AFX selon l'invention est l'anion hydroxyde.

Conformément à l'invention, au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M de valence n, est mise en oeuvre dans le mélange réactionnel de l'étape i), n étant un entier supérieur ou égal à 1, M étant de préférence choisi parmi le lithium, le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium et le mélange d'au moins deux de ces métaux. De manière très préférée, M est le sodium.

De préférence, la source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M est l'hydroxyde de sodium.

Il peut être avantageux d'ajouter des germes d'une zéolithe de type structural AFX au mélange réactionnel au cours de ladite étape i) du procédé de l'invention afin de réduire le temps nécessaire à la formation des cristaux d'une zéolithe de type structural AFX et/ou la durée totale de cristallisation. Lesdits germes cristallins favorisent également la formation de ladite zéolithe de type structural AFX au détriment d'impuretés. De tels germes comprennent des solides cristallisés, notamment des cristaux d'une zéolithe de type structural AFX. Les germes cristallins sont généralement ajoutés dans une proportion comprise entre 0,01 et 10% de la masse totale des sources desdits élément(s) tétravalent(s) et trivalent(s) sous forme anhydre utilisées dans le mélange réactionnel, lesdits germes cristallins n'étant pas pris en compte dans la masse totale des sources des éléments tétravalents et trivalents. Lesdits germes ne sont pas non plus pris en compte pour déterminer la composition du mélange réactionnel et/ou du gel, définie plus avant, c'est-à-dire dans la détermination des différents rapports molaires de la composition du mélange réactionnel.

L'étape i) de mélange est mise en oeuvre jusqu'à obtention d'un mélange homogène, de préférence pendant une durée supérieure ou égale à 30 minutes, de préférence sous agitation par tout système connu de l'homme du métier à faible ou fort taux de cisaillement.

5 A l'issue de l'étape i) on obtient un gel précurseur homogène.

Il peut être avantageux de mettre en oeuvre un mûrissement du mélange réactionnel avant la cristallisation hydrothermale au cours de ladite étape i) du procédé de l'invention afin de contrôler la taille des cristaux d'une zéolithe de type structural AFX.

10 Ledit mûrissement favorise également la formation de ladite zéolithe de type structural AFX au détriment d'impuretés. Le mûrissement du mélange réactionnel au cours de ladite étape i) du procédé de l'invention peut être réalisé à température ambiante ou à une température comprise entre 20 et 100°C avec ou sans agitation, pendant une durée avantageusement comprise entre 30 min et 48 heures.

15 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 hydrothermal, préférentiellement réalisé à une température comprise entre 120°C et 220°C pendant une durée comprise entre 12 heures et 15 jours, jusqu'à ce que ladite zéolithe de type structural AFX se forme.

20 Le gel précurseur est avantageusement mis sous conditions hydrothermales sous une pression de réaction autogène, éventuellement en ajoutant du gaz, par exemple de l'azote, à une température de préférence comprise entre 120°C et 220°C, de préférence entre 150°C et 195°C, jusqu'à la cristallisation complète d'une zéolithe de type structural AFX.

25 La durée nécessaire pour obtenir la cristallisation varie entre 12 heures et 15 jours, de préférence entre 12 heures et 12 jours, et de manière plus préférée entre 12 heures et 10 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 contrepales, 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'une zéolithe de type structural AFX est de préférence filtrée, lavée puis séchée. Le séchage est généralement  
5 réalisé à une température comprise entre 20 et 150 °C, de préférence entre 60 et 100 °C, pendant une durée comprise entre 5 et 24 heures.

La zéolithe séchée peut ensuite être avantageusement calcinée. La zéolithe de type  
10 structural AFX, calcinée, est généralement analysée par diffraction des rayons X, cette technique permettant également de déterminer la pureté de ladite zéolithe obtenue par le procédé de l'invention.

De manière très avantageuse, le procédé de l'invention conduit à la formation d'une zéolithe de type structural AFX, exempte de toute autre phase cristallisée ou  
15 amorphe. Ladite zéolithe de type structural AFX, après l'étape de séchage, est ensuite prête pour des étapes ultérieures telles que la calcination et l'échange d'ions. Pour ces étapes, toutes les méthodes conventionnelles connues de l'homme du métier peuvent être employées.

20 La perte au feu de ladite zéolithe de type structural AFX obtenue après séchage et avant calcination est généralement comprise entre 5 et 15% poids. Selon l'invention, on entend par perte au feu (PAF) le pourcentage de perte de masse subie par un composé solide, un mélange de composés solides ou une pâte, de préférence dans le cas de la présente invention par ladite zéolithe AFX préparée, lors d'un traitement  
25 thermique à 1000 °C pendant 2 heures, dans un four statique (type four à moufle), par rapport à la masse du composé solide, du mélange de composés solides ou de la pâte initial(e), de préférence dans le cas de la présente invention par rapport à la masse de zéolithe AFX séchée testée. La perte au feu correspond en général à la perte de solvant (tel que l'eau) contenu dans les solides, mais aussi à l'élimination de  
30 composés organiques contenus dans les constituants solides minéraux.

L'étape de calcination d'une zéolithe de type structural AFX obtenue selon le procédé de l'invention est préférentiellement réalisée à une température comprise entre 450 et 700 °C pendant une durée comprise entre 2 et 20 heures.

- 5 La zéolithe de type structural AFX obtenue à l'issue de l'étape de calcination est dépourvue de toute espèce organique et en particulier du structurant organique R.

A l'issue de ladite étape de calcination, la diffraction des rayons X permet de vérifier que le solide obtenu par le procédé selon l'invention est bien une zéolithe de type structural AFX. La pureté obtenue est avantageusement supérieure à 90%, de  
10 préférence supérieure à 95%, de manière très préférée supérieure à 99,8% en poids. Le solide obtenu présente le diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le Tableau 1. De préférence, le diagramme de diffraction X ne contient pas d'autres raies d'intensité significative (c'est-à-dire d'intensité supérieure à  
15 environ trois fois le bruit de fond) que celle inscrites dans le Tableau 1.

Ce diagramme de diffraction est obtenu par analyse radiocristallographique au moyen d'un 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  
20 représentée par l'angle  $2\theta$ , 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  $2\theta$ . Une erreur absolue  $\Delta(2\theta)$  égale à  $\pm 0,02^\circ$  est communément admise. L'intensité relative  $I_{rel}$  affectée à chaque valeur de  $d_{hkl}$  est mesurée d'après la hauteur  
25 du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé de type structural AFX selon l'invention comporte au moins les raies aux valeurs de  $d_{hkl}$  données dans le Tableau 1. Dans la colonne des  $d_{hkl}$ , on a indiqué les valeurs moyennes des distances inter-réticulaires en Angströms ( $\text{\AA}$ ). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure  $\Delta(d_{hkl})$  comprise entre  $\pm 0,6\text{\AA}$  et  $\pm$   
30  $0,01\text{\AA}$ .



Tableau 1 : Valeurs moyennes des  $d_{hkl}$  et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide cristallisé de type structural AFX

2 $\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (Å)	$I_{rel}$	2 $\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (Å)	$I_{rel}$
7,54	11,72	ff	27,21	3,27	ff
8,78	10,07	mf	27,61	3,23	ff
11,74	7,53	m	28,22	3,16	m
13,02	6,79	m	28,71	3,11	ff
15,04	5,89	ff	29,58	3,02	ff
15,69	5,64	f	30,26	2,95	mf
17,53	5,05	f	30,60	2,92	m
18,04	4,91	m	31,17	2,87	ff
19,57	4,53	ff	31,62	2,83	mf
19,90	4,46	f	31,91	2,80	ff
20,41	4,35	F	32,71	2,74	ff
21,39	4,15	ff	33,88	2,64	mf
21,87	4,06	FF	34,30	2,61	ff
22,43	3,96	f	34,78	2,58	f
22,45	3,96	f	35,82	2,50	ff
23,83	3,73	f	37,80	2,38	ff
25,34	3,51	ff	39,19	2,30	ff
26,14	3,41	mf	39,59	2,27	ff

où FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible. 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 : ff < 15 ; 15 ≤ f < 30 ; 30 ≤ mf < 50 ; 50 ≤ m < 65 ; 65 ≤ F < 85 ; FF ≥ 85.

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Elle permet l'analyse de la majorité des éléments chimiques à partir du Béryllium (Be)

dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et reproductibles. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées pour déterminer la concentration des éléments dans le matériau.

Il est également avantageux d'obtenir la forme protonée de la zéolithe de type structural AFX obtenue par le procédé selon l'invention. Ladite forme hydrogène peut être obtenue en effectuant un échange d'ions avec un acide, en particulier un acide minéral fort comme l'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique, ou avec un composé tel que le chlorure, le sulfate ou le nitrate d'ammonium. L'échange d'ions peut être effectué par mise en suspension de ladite zéolithe de type structural AFX en une ou plusieurs fois avec la solution d'échange d'ions. Ladite zéolithe peut être calcinée avant ou après l'échange d'ions, ou entre deux étapes d'échange d'ions. La zéolithe est, de préférence, calcinée avant l'échange d'ions, afin d'éliminer toute substance organique incluse dans la porosité de la zéolithe, dans la mesure où l'échange d'ions s'en trouve facilité.

La zéolithe de type structural AFX obtenue par le procédé de l'invention peut être utilisée après échange ionique comme solide acide pour la catalyse dans les domaines du raffinage et de la pétrochimie. Elle peut également être utilisée comme adsorbant ou comme tamis moléculaire.

## EXEMPLES

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

### Exemple 1: préparation du dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (structurant R).

50 g de 1,6-dibromohexane (0,20 mole, 99%, Alfa Aesar) sont ajoutés dans un ballon de 1 L contenant 50 g de N-méthylpipéridine (0,51 mole, 99%, Alfa Aesar) et 200 mL

d'éthanol. Le milieu réactionnel est agité et porté à reflux pendant 5 heures. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, puis filtré. Le mélange est versé dans 300 mL de diéther froid, puis le précipité formé est filtré et lavé avec 100 mL de diéther. Le solide obtenu est recristallisé dans un mélange éthanol/éther.

5 Le solide obtenu est séché sous vide pendant 12 heures. On obtient 71 g d'un solide blanc (soit un rendement de 80%).

Le produit possède le spectre RMN  $^1\text{H}$  attendu. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , ppm/TMS) : 1,27 (4H,m) ; 1,48 (4H,m) ; 1,61 (4H,m) ; 1,70 (8H,m) ; 2,85 (6H,s) ; 3,16 (12H,m).

10 18,9 g d' $\text{Ag}_2\text{O}$  (0,08 mole, 99%, Aldrich) sont ajoutés dans un bécher en téflon de 250 ml contenant 30 g du structurant dibromure de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (0,07 mol) préparé et 100 mL d'eau déionisée. Le milieu réactionnel est agité à l'abri de la lumière pendant 12 heures. Le mélange est ensuite filtré. Le filtrat obtenu est composé d'une solution aqueuse de dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane. Le dosage de cette espèce est réalisé par RMN  
15 du proton en utilisant l'acide formique en tant qu'étalon.

**Exemple 2: préparation d'une zéolithe de type structural AFX selon l'invention.**

155,88 g d'une solution aqueuse de dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (18,36% en poids) préparé selon l'exemple 1 ont  
20 été mélangés avec 403,4 g d'eau déionisée. 31,80 g d'hydroxyde de sodium (solide, pureté 98% en poids, Aldrich) sont ajoutés au mélange précédent, la préparation obtenue est maintenue sous agitation pendant 10 minutes. Par la suite, 1,836 g de gel amorphe d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  gel amorphe, 58,55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Merck) sont incorporés et le gel de synthèse est maintenu sous agitation pendant  
25 15 minutes. Au final, 158,24 g de silice colloïdale (Ludox HS40, 40% en poids, Aldrich) ont été incorporés dans le mélange de synthèse qui est maintenu sous agitation pendant une demi-heure pour évaporer le solvant jusqu'à obtenir la composition du gel précurseur désirée, c'est-à-dire une composition molaire du mélange suivante: 60  $\text{SiO}_2$ : 0,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5,14 R: 23,2  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1998,0  $\text{H}_2\text{O}$ , soit un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 100. Le  
30 gel précurseur est ensuite transféré, après homogénéisation, dans un autoclave.

L'autoclave est fermé puis chauffé avec une montée de 3°C/min en température jusqu'à 170 °C pendant 8 jours sous pression autogène et sous agitation à 400 tr/min avec un système à 4 pales inclinées. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée puis séché une nuit à 100 °C. La perte au feu est de 9,5%. Le solide est

5 ensuite introduit dans un four à moufle où est réalisée une étape de calcination: le cycle de calcination comprend une montée de 1,5°C/min en température jusqu'à 200 °C, un palier à 200 °C maintenu durant 2 heures, une montée de 1°C/min en température jusqu'à 550 °C suivi d'un palier à 550 °C maintenu durant 8 heures puis un retour à la température ambiante.

10 Le produit solide calciné a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué d'une zéolithe de type structural AFX de pureté supérieure à 99,8%. Le diagramme de diffraction effectué sur le solide de type structural AFX calciné est donné sur la **Figure 2**. Le produit présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 18,2 tel que déterminé par fluorescence X.

15

### Exemple 3: préparation d'une zéolithe de type structural AFX selon l'invention

2,41 g d'une solution aqueuse de dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (18,36% en poids) préparé selon l'exemple 1 ont été mélangés avec 6,406 g d'eau déionisée. 0,506 g d'hydroxyde de sodium (solide, pureté 98% en poids, Aldrich) sont

20 ajoutés au mélange précédent, la préparation obtenue est maintenue sous agitation pendant 10 minutes. Par la suite, 0,162 g de gel amorphe d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  gel amorphe, 58,55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Merck) sont incorporés et le gel de synthèse est maintenu sous agitation pendant 15 minutes. Au final, 2,52 g de silice colloïdale (Ludox HS40, 40% en poids, Aldrich) ont été incorporés dans le mélange de synthèse

25 qui est maintenu sous agitation pendant une demi-heure. La composition molaire du mélange est la suivante: 60  $\text{SiO}_2$ : 3,33  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5,0 R: 23,2  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1998,0  $\text{H}_2\text{O}$ , soit un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 18. Le gel précurseur est ensuite transféré, après homogénéisation, dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 5

30 jours à 170 °C sous agitation à 35 tr/min avec un système tourne-broche. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée puis séché une nuit à 100 °C. La

perte au feu est de 9,5%. Le solide est ensuite introduit dans un four à moufle où est réalisée une étape de calcination: le cycle de calcination comprend une montée de 1,5°C/min en température jusqu'à 200°C, un palier à 200°C maintenu durant 2 heures, une montée de 1°C/min en température jusqu'à 550°C suivi d'un palier à 550°C  
5 maintenu durant 8 heures puis un retour à la température ambiante.

Le produit solide calciné a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué d'une zéolithe de type structural AFX de pureté supérieure à 95% poids. Le produit présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 17,1 tel que déterminé par fluorescence X.

10

**Exemple 4: préparation d'une zéolithe de type structural AFX selon l'invention**

4,668 g d'une solution aqueuse de dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (18,36% en poids) préparé selon l'exemple 1 ont été mélangés avec 4,335 g d'eau déionisée. 0,49 g d'hydroxyde de sodium (solide, pureté 98% en poids, Aldrich) sont ajoutés au mélange précédent, la préparation  
15 obtenue est maintenue sous agitation pendant 10 minutes. Par la suite, 0,071 g de gel amorphe d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  gel amorphe, 58,55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Merck) sont incorporés et le gel de synthèse est maintenu sous agitation pendant 15 minutes. Au final, 2,437 g de silice colloïdale (Ludox HS40, 40% en poids, Aldrich)  
20 ont été incorporés dans le mélange de synthèse qui est maintenu sous agitation pendant une demi-heure. La composition molaire du mélange est la suivante: 60  $\text{SiO}_2$ : 1,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10,0 R: 23,2  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1998,0  $\text{H}_2\text{O}$ , soit un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 40. Le gel précurseur est ensuite transféré, après homogénéisation, dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 5 jours à 170°C sous agitation à 35 tr/min  
25 avec un système tourne-broche. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée puis séché une nuit à 100°C. La perte au feu est de 9,6%. Le solide est ensuite introduit dans un four à moufle où est réalisée une étape de calcination: le cycle de calcination comprend une montée de 1,5°C/min en température jusqu'à 200°C, un palier à 200°C maintenu durant 2 heures, une montée de 1°C/min en

température jusqu'à 550 °C suivi d'un palier à 550 °C maintenu durant 8 heures puis un retour à la température ambiante.

Le produit solide calciné a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué d'une zéolithe de type structural AFX de pureté supérieure à 99 %  
5 poids. Le produit présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 16,2 tel que déterminé par fluorescence X.

**Exemple 5: préparation d'une zéolithe de type structural AFX selon l'invention**

2,45 g d' une solution aqueuse de dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane  
10 (18,36% en poids) préparé selon l'exemple 1 ont été mélangés avec 6,575 g d'eau déionisée. 0,25 g d'hydroxyde de sodium (solide, pureté 98% en poids, Aldrich) sont ajoutés au mélange précédent, la préparation obtenue est maintenue sous agitation pendant 10 minutes. Par la suite, 0,165 g de gel amorphe d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  gel amorphe, 58,55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Merck) sont incorporés et le gel de synthèse  
15 est maintenu sous agitation pendant 15 minutes. Au final, 2,56 g de silice colloïdale (Ludox HS40, 40% en poids, Aldrich) ont été incorporés dans le mélange de synthèse qui est maintenu sous agitation pendant une demi-heure. La composition molaire du mélange est la suivante: 60  $\text{SiO}_2$ : 3,33  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5,0 R: 11,6  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1998, 0  $\text{H}_2\text{O}$ , soit un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 18. Le gel précurseur est ensuite transféré, après  
20 homogénéisation, dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 8 jours à 170 °C sous agitation à 35 tr/min avec un système tourne-broche. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée puis séché une nuit à 100 °C. La perte au feu est de 10,1%. Le solide est ensuite introduit dans un four à moufle où est réalisée une étape de calcination: le cycle de calcination comprend une montée de  
25 1,5°C/min en température jusqu'à 200 °C, un palier à 200 °C maintenu durant 2 heures, une montée de 1 °C/min en température jusqu'à 550 °C suivi d'un palier à 550 °C maintenu durant 8 heures puis un retour à la température ambiante.

Le produit solide calciné a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué d'une zéolithe de type structural AFX de pureté supérieure à 99,8%

pois. Le produit présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 17,1 tel que déterminé par fluorescence X.

**Exemple 6: préparation d'une zéolithe de type structural AFX selon l'invention**

5 2,46 g d' une solution aqueuse de dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (18,36% en poids) préparé selon l'exemple 1 ont été mélangés avec 6,64 g d'eau déionisée. 0,251 g d'hydroxyde de sodium (solide, pureté 98% en poids, Aldrich) sont ajoutés au mélange précédent, la préparation obtenue est maintenue sous agitation pendant 10 minutes. Par la suite, 0,075 g de gel amorphe d'hydroxyde d'aluminium

10  $(\text{Al}(\text{OH})_3$  gel amorphe, 58,55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Merck) sont incorporés et le gel de synthèse est maintenu sous agitation pendant 15 minutes. Au final, 2,57 g de silice colloïdale (Ludox HS40, 40% en poids, Aldrich) ont été incorporés dans le mélange de synthèse qui est maintenu sous agitation pendant une demi-heure pour évaporer le solvant jusqu'à obtenir la composition du gel précurseur désirée,

15 c'est-à-dire une composition molaire du mélange suivante: 60  $\text{SiO}_2$ : 1,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5,0 R: 11,6  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1998,0  $\text{H}_2\text{O}$ , soit un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 40. Le gel précurseur est ensuite transféré, après homogénéisation, dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 8 jours à 170°C sous agitation à 35 tr/min avec un système tourne-broche. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée puis séché

20 une nuit à 100°C. La perte au feu est de 9,4%. Le solide est ensuite introduit dans un four à moufle où est réalisée une étape de calcination: le cycle de calcination comprend une montée de 1,5°C/min en température jusqu'à 200°C, un palier à 200°C maintenu durant 2 heures, une montée de 1°C/min en température jusqu'à 550°C suivi d'un palier à 550°C maintenu durant 8 heures puis un retour à la température

25 ambiante.

Le produit solide calciné a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué d'une zéolithe de type structural AFX de pureté supérieure à 98 % poids. Le produit présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 16,5 tel que déterminé par fluorescence X.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une zéolithe de type structural AFX comprenant au moins les étapes suivantes :

5 i) le mélange en milieu aqueux, d'au moins une source d'au moins d'un élément tétravalent X sous forme oxyde  $XO_2$ , au moins une source d'au moins un élément tétravalent Y sous forme oxyde  $Y_2O_3$ , d'un composé organique azoté R, R étant choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de

10 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M de valence n, n étant un entier supérieur ou égal à 1, choisi parmi le lithium, le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium et le mélange d'au moins deux de ces métaux,

15 le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

$XO_2/Y_2O_3$  compris entre 6,00 et 200, de préférence entre 6,00 et 110

$H_2O/XO_2$  compris entre 1,00 et 100, de préférence entre 5 et 60

$R/XO_2$  compris entre 0,01 à 0,60, de préférence entre 0,05 et 0,50

20  $M_{2/n}O/ XO_2$  compris entre 0,005 à 0,60, de préférence entre 0,05 et 0,45, bornes incluses,

X étant un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : silicium, germanium, titane et au moins un élément X étant le silicium, Y étant un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : aluminium, fer, bore, indium et gallium et au moins  
25 un élément Y étant l'aluminium, jusqu'à l'obtention d'un gel précurseur homogène;

ii) le traitement hydrothermal dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 220°C, pendant une durée comprise entre 12 heures et 15 jours.

30 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel R est le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane.



3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zéolithe AFX obtenue est compris entre 4,00 et 100, de préférence entre 6,00 et 80, bornes incluses.

5

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel M est le sodium.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M est l'hydroxyde de sodium.

10

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le mélange comprend au moins une source d'au moins un élément trivalent autre que l'aluminium choisi parmi fer, bore, indium et gallium, et/ou au moins une source d'au moins un élément tétravalent autre que le silicium choisi parmi germanium, titane.

15

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) présente un ratio molaire de la quantité totale exprimée en oxydes d'éléments tétravalents sur la quantité totale exprimée en oxydes d'éléments trivalents compris entre 6,00 et 100, bornes incluses.

20

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on ajoute des germes cristallins d'une zéolithe de type structural AFX au mélange réactionnel de l'étape i), de préférence en quantité comprise entre 0,01 et 10% de la masse totale des sources desdits élément(s) tétravalent(s) et trivalent(s) sous forme anhydre utilisées dans le mélange réactionnel, lesdits germes cristallins n'étant pas pris en compte dans la masse totale des sources des éléments tétravalents et trivalents.

25

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape i) comprend une étape de mûrissement du mélange réactionnel à une température comprise entre 20 et 100°C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise  
5 entre 30 minutes et 48 heures.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le traitement hydrothermal de l'étape ii) est réalisé sous pression autogène à une température  
10 comprise entre 120°C et 220°C, de préférence entre 150°C et 195°C, pendant une durée comprise entre 12 heures et 12 jours, de préférence entre 12 heures et 10 jours.

15 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la phase solide obtenue à l'issue de l'étape ii) est filtrée, lavée, et séchée à une température comprise entre 20 et 150°C, de préférence entre 60 et 100°C, pendant une durée comprise entre 5 et 24 heures pour obtenir une zéolithe séchée.

20 12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel la zéolithe séchée est ensuite calcinée à une température comprise entre 450 et 700°C pendant une durée comprise entre 2 et 20 heures, la calcination pouvant être précédée d'une montée en température progressive.

25 13. Zéolithe de type structural AFX de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 4,00 et 100, bornes incluses, obtenue par le procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 12.

30

14. Zéolithe de type structural AFX de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 4,00 et 100, bornes incluses, obtenue par le procédé de préparation selon la revendication 12 pour laquelle les valeurs moyennes des  $d_{hkl}$  et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X sont les suivantes :

2 thêta (°)	dhkl (Å)	Irel	2 thêta (°)	dhkl (Å)	Irel
7,54	11,72	ff	27,21	3,27	ff
8,78	10,07	mf	27,61	3,23	ff
11,74	7,53	m	28,22	3,16	m
13,02	6,79	m	28,71	3,11	ff
15,04	5,89	ff	29,58	3,02	ff
15,69	5,64	f	30,26	2,95	mf
17,53	5,05	f	30,60	2,92	m
18,04	4,91	m	31,17	2,87	ff
19,57	4,53	ff	31,62	2,83	mf
19,90	4,46	f	31,91	2,80	ff
20,41	4,35	F	32,71	2,74	ff
21,39	4,15	ff	33,88	2,64	mf
21,87	4,06	FF	34,30	2,61	ff
22,43	3,96	f	34,78	2,58	f
22,45	3,96	f	35,82	2,50	ff
23,83	3,73	f	37,80	2,38	ff
25,34	3,51	ff	39,19	2,30	ff
26,14	3,41	mf	39,59	2,27	ff

- 5 où FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible. l'intensité relative  $I_{rel}$  étant donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction des rayons X : ff < 15 ; 15 ≤ f < 30 ; 30 ≤ mf < 50 ; 50 ≤ m < 65 ; 65 ≤ F < 85 ; FF ≥ 85.

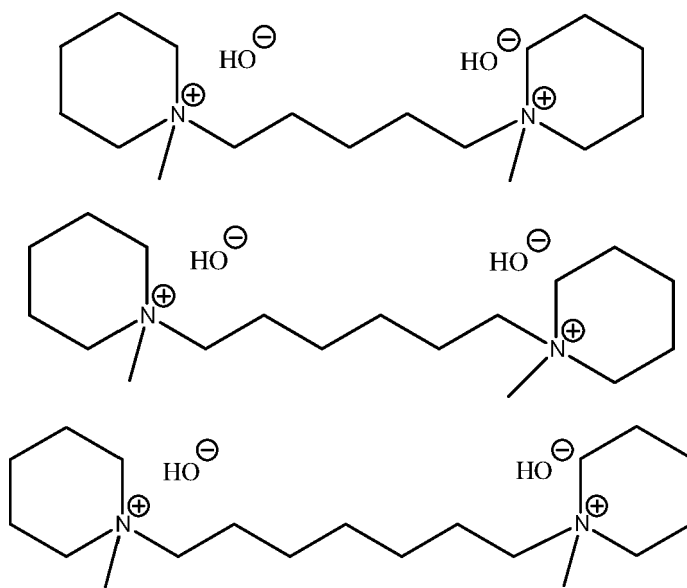


FIG.1

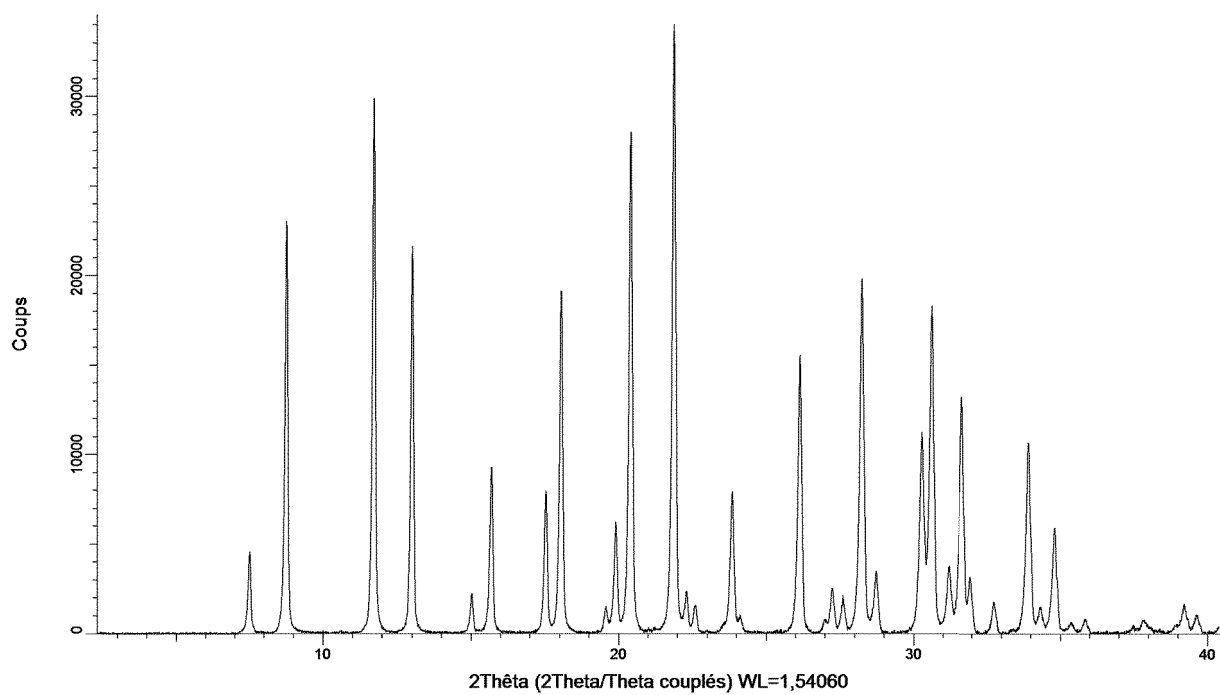


FIG.2

**RAPPORT DE RECHERCHE  
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement  
 national

 FA 856321  
 FR 1854388

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2017/087385 A1 (EXXONMOBIL UPSTREAM RES CO [US]; GEORGIA TECH RES INST [US]) 26 mai 2017 (2017-05-26) * alinéas [0237], [0240] * -----	1-14	B01D53/94 B01J37/04 B01J37/08 C01B39/54 F01N3/20
X	WO 2017/202495 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC [US]; CORMA CANOS AVELINO [ES]; GUZMAN) 30 novembre 2017 (2017-11-30) * exemple 9 * * figure 1 * * alinéa [0070] * -----	1-14	
X	MARTÍN NURIA ET AL: "Cage-based small-pore catalysts for NH3-SCR prepared by combining bulky organic structure directing agents with modified zeolites as reagents", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 217, 29 mai 2017 (2017-05-29), pages 125-136, XP085112832, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.05.082 -----	13,14	
A	* par. 2 "Experimental" * * figures 2,4 * * tableaux 3,4 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01J C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 février 2019		Omegna, Anna	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1854388 FA 856321**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-02-2019**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2017087385 A1	26-05-2017	AU 2016357289 A1	14-06-2018
		CA 3005448 A1	26-05-2017
		CN 108883357 A	23-11-2018
		EP 3377194 A1	26-09-2018
		KR 20180083911 A	23-07-2018
		SG 11201803968X A	28-06-2018
		US 2017136405 A1	18-05-2017
		WO 2017087385 A1	26-05-2017
-----			
WO 2017202495 A1	30-11-2017	BR 112018070992 A2	29-01-2019
		CA 3024570 A1	30-11-2017
		SG 11201808679W A	28-12-2018
		WO 2017202495 A1	30-11-2017
-----			