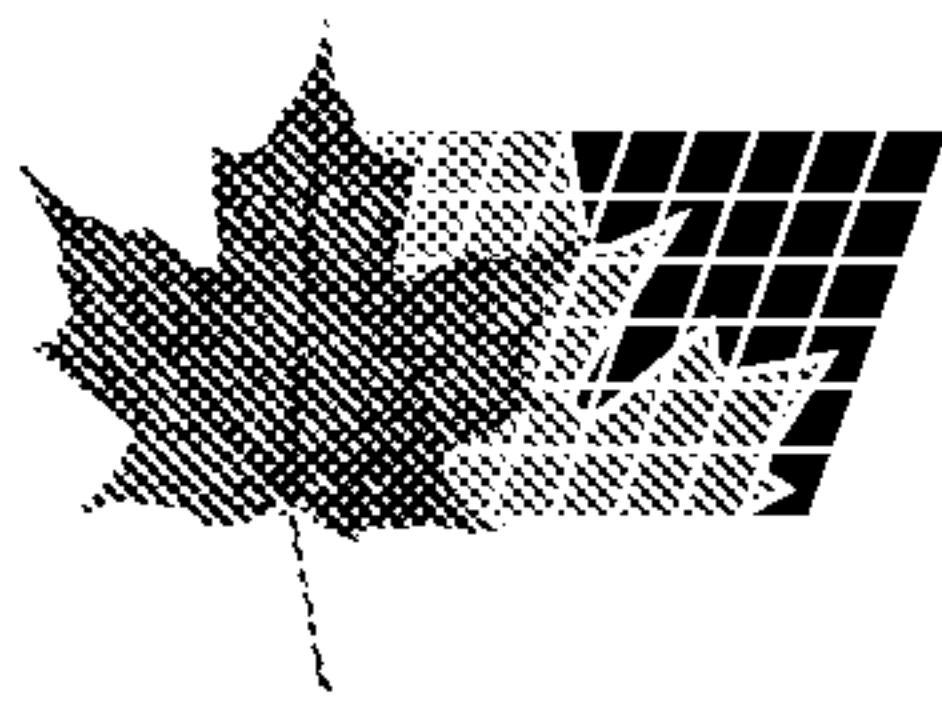




(11) (21) (C) **2,195,683**
(86) 1994/07/26
(87) 1996/02/08
(45) 2000/12/12

(72) Tsybulevski, Albert M., RU

(72) Mourine, Vladimir I., RU

(72) Plee, Dominique, FR

(72) Mayolet, Francis, FR

(73) Ceca S.A., FR

(73) VNIIGAZ (INSTITUT DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE DU GAZ
NATUREL ET DES TECHNOLOGIES DU GAZ DE TOUTE LA
RUSSIE), RU

(51) Int.Cl.⁶ B01J 20/18, C10L 3/10, B01D 53/02

(54) **AGENTS ZEOLITIQUES DE DESULFURATION ET LEUR
APPLICATION AU TRAITEMENT DES GAZ CONTENANT DU
CO₂**

(54) **ZEOLITIC DESULFURAZATION AGENTS AND THEIR
APPLICATION TO CO₂-CONTAINING GAS TREATMENT**

(57) Il est maintenant possible de désulfurer des gaz à teneur non négligeable en gaz carbonique en limitant la production d'oxysulfure de carbone à un très bas niveau en les traitant avec des adsorbants constitués de très petits cristaux de zéolite A partiellement calcique agglomérés par des argiles peu riches en fer et à basicité et acidité réduite. De telles argiles peuvent s'obtenir par phosphatation de montmorillonite, de bentonite, d'attapulgite ou de kaolin.

(57) It is now possible to desulfurize gas having a non negligible content of carbon dioxide by limiting the production of carbon oxisulfide to a very low level by treating said gas with adsorbants comprised of very small crystals of partially calcic zeolite A which are agglomerated by low iron clays with reduced acidity and basicity. Such clays may be obtained by phosphatation of montmorillonite, bentonite, attapulgite or kaolin.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01D 53/02, B01J 20/18	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/03199 (43) Date de publication internationale: 8 février 1996 (08.02.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00932 (22) Date de dépôt international: 26 juillet 1994 (26.07.94) (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): CECA S.A. [FR/FR]; La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cédex 42 (FR). VNIIGAZ (INSTITUT DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE DU GAZ NATUREL ET DES TECHNOLOGIES DE GAZ DE TOUTE LA RUSSIE) [RU/RU]; Razvilka, Moskovskaya obl., 142717 (RU). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TSYBULEVSKI, Albert M. [RU/RU]; Sumskoy Proyezd, 15/2-134, Moscow, 113208 (RU). MOURINE, Vladimir I. [RU/RU]; Leninskiy pr., 64-402, Moscow, 117296 (RU). PLEE, Dominique [FR/FR]; 16, rue Maurice-Estrabaut, F-64000 Pau (FR). MAYOLET, Francis [FR/FR]; 6, rue de Vieil-Orme, F-78120 Rambouillet (FR). (74) Mandataire: HAICOUR, Philippe; Elf Atochem S.A., Département Propriété Industrielle, La Défense 10, F-92091 Paris-La Défense Cédex 42 (FR).		(81) Etats désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: ZEOLITIC DESULFURATION AGENTS AND THEIR APPLICATION TO CO ₂ -CONTAINING GAS TREATMENT (54) Titre: AGENTS ZEOLITIQUES DE DESULFURATION ET LEUR APPLICATION AU TRAITEMENT DES GAZ CONTENANT DU CO ₂ (57) Abstract It is now possible to desulfurize gas having a non negligible content of carbon dioxide by limiting the production of carbon oxisulfide to a very low level by treating said gas with adsorbants comprised of very small crystals of partially calcic zeolite A which are agglomerated by low iron clays with reduced acidity and basicity. Such clays may be obtained by phosphatation of montmorillonite, bentonite, attapulgite or kaolin. (57) Abrégé Il est maintenant possible de désulfurer des gaz à teneur non négligeable en gaz carbonique en limitant la production d'oxysulfure de carbone à un très bas niveau en les traitant avec des adsorbants constitués de très petits cristaux de zéolite A partiellement calcique agglomérés par des argiles peu riches en fer et à basicité et acidité réduite. De telles argiles peuvent s'obtenir par phosphatation de montmorillonite, de bentonite, d'attapulgite ou de kaolin.		

AGENTS ZEOLITIQUES DE DESULFURATION ET LEUR APPLICATION AU TRAITEMENT DES GAZ CONTENANT DE CO₂.

DESCRIPTION

5

L'invention a trait aux procédés de désulfuration de gaz d'hydrocarbures et aux adsorbants zéolitiques utilisables dans ces procédés. Elle peut être appliquée dans l'industrie du pétrole, du gaz, de la pétrochimie et dans le raffinage du pétrole.

On utilise largement les adsorbants de la catégorie des tamis moléculaires de type A et X pour purifier des gaz contenant des composés sulfurés. Ils ont l'avantage, décrit par exemple dans le brevet soviétique SU 753449, d'avoir une bonne capacité dynamique de soufre et de conduire à des taux élevés de purification. Cependant, lorsqu'on les utilise avec des gaz bruts, gaz naturels ou gaz associés, de composition :

15

C₁ 20 à 100% en volume

C₂ 0 à 20%

C₃ 0 à 25%

C₄₊ 0 à 5%

20

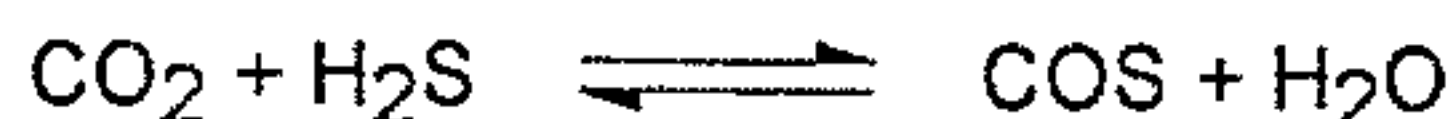
H₂S 0,0001 à 0,15%

CO₂ 1 à 50% (de préférence 1 à 15%)

le reste étant constitué par exemple de N₂, H₂, He.

ils catalysent la réaction :

25



et une grande partie du H₂S se transforme en oxysulfure de carbone qui n'est pas retenu sur l'adsorbant et se retrouve dans les gaz épurés.

Plus précisément, avec les gaz qui contiennent plus de 1 % en volume de CO₂, par exemple 2 % et 0,1 % d'H₂S, un tamis 5A échangé à 65-70 % et granulé à l'aide d'un liant kaolinite génère quelques 140 à 220 mg/m³ de COS (voir le brevet français n° 2.618.085). Pour donner à ce phénomène une dimension pratique, la norme admise sur le territoire de la Russie est de 35 à 40 mg/m³.

La présente invention a pour but de remédier à de tels inconvénients et de fournir des adsorbants pour la désulfuration des gaz à haute capacité, à la fois efficaces pour éliminer le H₂S des gaz et à activité catalytique de formation de COS très limitée, et de façon plus précise, des adsorbants doués d'une haute capacité d'adsorption dynamique de l'ordre de 2 % en poids, mais avec lesquels le niveau de formation de COS reste limité à 35 mg/m³ maximum.

Selon l'invention, on parvient à ce résultat grâce à l'utilisation de zéolite CaA dont les microcristaux ont des dimensions approximativement comprises entre 1 et $2\mu\text{m}$, dont le taux d'échange en ions Ca^{2+} est compris entre 76 et 90%, préférentiellement entre 78 et 88%, et granulée au moyen d'un liant minéral d'origine naturelle, du type bentonite, kaolinite, montmorillonite, attapulgite, etc., lequel liant doit contenir moins de 0,5% de fer (exprimé en Fe_2O_3) et une teneur en phosphate de 0 à 3,4% exprimée en poids de phosphate d'alumine ajouté (de préférence de 0,2 à 3% en poids en phosphate d'aluminium) et doit avoir une acidité (exprimée en adsorption de NH_3 à 150°C) inférieure à 0,1 mmole/g, ainsi qu'une basicité (exprimée en adsorption de SO_2 adsorbable à 150°C) inférieure à 0,15 mmole/g.

La porosité secondaire de l'adsorbant est une caractéristique importante des adsorbants selon l'invention. Jusqu'à présent, on n'avait vraiment pris en compte que la diffusion dans les microcristaux de zéolite. Les inventeurs ont mis en évidence tout l'intérêt qu'il y avait à considérer la perméabilité comme une grandeur additive, définie par la relation $1/D_{\text{gr}} = 1/D_{\text{z}} + 1/D_{\text{por.sec}}$, où D_{gr} , D_{z} , et $D_{\text{por.sec}}$ sont respectivement les coefficients de diffusion dans le granulé, dans les microcristaux et dans les pores secondaires ; ils ont vérifié qu'en augmentant le volume de ces pores secondaires, et donc la perméabilité totale des granules pour l'adsorbat, on diminuait le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, tout en améliorant la capacité d'adsorption. Il s'agit d'un résultat nouveau, que confirme l'exemple 7 donné plus bas. Cette porosité secondaire de l'aggloméré est estimée d'après l'adsorption d'hexane à 20°C de $0,18$ à $0,95^\circ\text{P/P}_\text{S}$; elle est choisie de préférence comprise entre $0,42$ et $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$, pour des rayons de pores compris entre 10 et $500 \text{ \AA}$ ($10 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ à $500 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). Elle se règle par le choix judicieux des conditions de la fabrication des agglomérés, paramètres bien connus de l'homme du métier, tel que le choix du liant, l'humidité de la pâte, la pression de vis de l'arbre du malaxeur, le régime de cuisson, utilisation d'additifs formant des gaz par décomposition thermique lors de la cuisson, par exemple la mélasse, le bleu de méthylène ou des tensioactifs, tels que le nonylphénol oxyéthyléné à 40 OE, en quantités variant de 0,5 à 2,5 % environ.

La teneur en cations $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^{+}$ des adsorbants selon l'invention a une influence directe sur leur activité catalytique. Pour diminuer la formation de COS, il est nécessaire d'abaisser la teneur en Na^{+} de la composition zéolitique vers 1,4 milliéquivalent/g (ce qui correspond à un taux d'échange $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ de l'ordre de 80 %).

Les cristaux de très petite taille peuvent toutefois subir une déstructuration du fait d'un échange ionique aussi poussé et développer au cours de cette étape de nouveaux centres catalytiques pour la formation du COS. Aussi les taux d'échange élevés exigés dans la présente invention peuvent être réalisés sans compromettre la structure cristalline, à condition de ne retenir que des cristaux dont la taille soit limitée en valeur inférieure à 1 μm . Par ailleurs, la formation du COS n'est
10 sensiblement réduite que lorsqu'on utilise de petits cristaux, probablement parce qu'alors, le temps est réduit, pendant lequel le CO_2 reste dans les microcristaux. On a limité ainsi la taille utile des microcristaux à 1-2 μm .

Les argiles contiennent inévitablement des oxydes de fer et d'aluminium qui sont actifs dans la réaction de formation de COS. Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ont une forte tendance à se déplacer et à s'échanger dans le solide avec les cations alcalins et alcalino-terreux sous l'effet de la température : de ce fait, des adsorbants initialement inactifs quant à la formation de COS, se mettent à en générer après quelques cycles de régénération thermique, et ce, d'autant plus que de l'eau est formée ou présente à une température élevée. L'invention remédie à cet inconvénient en ne recourant qu'à des liants à faible teneur en fer libre (teneur
20 inférieure à 0,5 % exprimée en Fe_2O_3). Les inventeurs ont également établi par ailleurs que la réaction de formation du COS prend place sur les sites basiques de Bronsted. La gamma-alumine possède une acidité et une basicité non négligeables (acidité exprimée en adsorption de NH_3 de 1,4 à 1,8 mmole/g, basicité exprimée en adsorption de SO_2 de 0,8 à 1 mmole/g). Ces auteurs proposent de désactiver les sites actifs de l'argile par phosphatation, opération qui se réalise de façon simple par mélange de l'argile avec une solution aqueuse d'acide ortho- ou métaphosphorique à une concentration appropriée. Un exemple de la relation entre l'activité de formation du COS et la basicité de l'argile est donné dans l'exemple 6.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un adsorbant à base de zéolite synthétique
30 CaA pour la désulfuration des gaz naturels et des gaz associés contenant plus de 1% de CO_2 , comportant :

3a

- 10
- de 75 à 85% en poids d'une zéolite de type A dont la dimension des microcristaux est de 1 à 2 μm , et dont le taux d'échange par des ions Ca^{2+} est compris entre 76 et 90%, préférentiellement entre 78 et 88%, et
 - de 25 à 15% en poids d'une argile contenant moins de 0,5% en poids de fer exprimé en Fe_2O_3 , dont l'acidité, exprimée en ammoniac adsorbable à 150°C est inférieure à 0,1 mmole/g et dont la basicité, exprimée en dioxyde de soufre adsorbable à 150°C, est inférieure à 0,15 mmole/g.

L'invention a également pour objet l'utilisation des adsorbants tels que décrits précédemment dans les procédés de purification de gaz naturels ou gaz associés ayant la composition donnée plus haut, lesdits procédés opérant sous des pressions comprises entre 0,1 et 10 MPa, à des températures comprises entre 0 et 50°C, et avec des vitesses linéaires de 0,01 à 0,2 m/s.

EXEMPLES

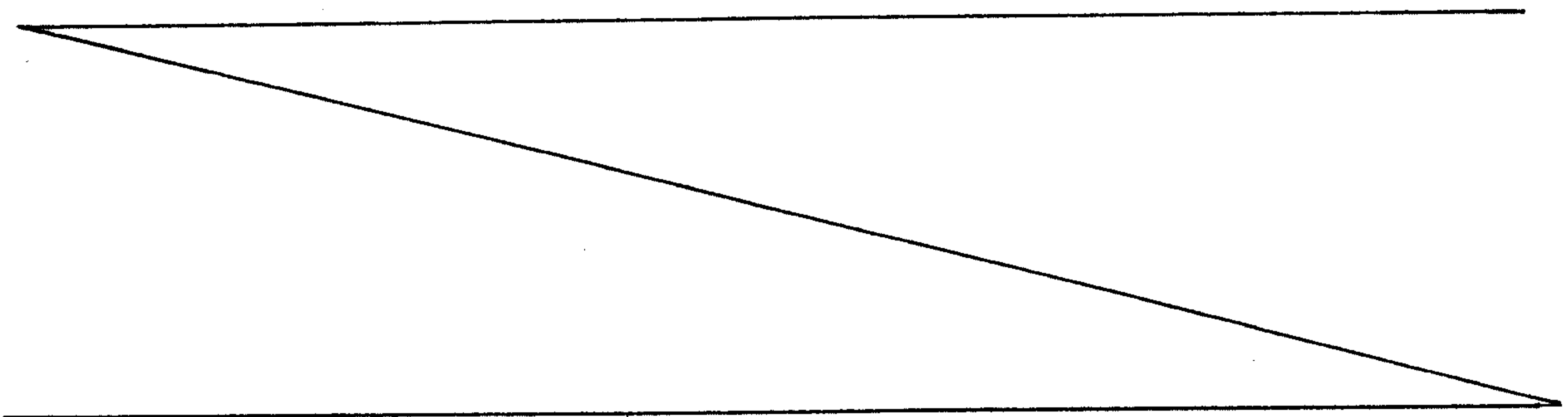
Les exemples suivants feront mieux comprendre l'invention.

20

Exemple 1 :

Influence combinée de la taille des cristaux et du taux d'échange

Dans cet exemple, le liant est le kaolin ASP 200 d'Engelhardt, dont la teneur en Fe_2O_3 est 0,5 % et l'acidité 0,32 mmole NH_3/g . Sa passivation a été réalisée en la malaxant au mortier avec de l'acide phosphorique à 0,94 %, à raison de 9 grammes de kaolin pour 1 gramme de solution phosphorique, et en abandonnant



la pâte au mûrissement pendant trois heures à 65°C en étuve. Son aptitude à générer de l'oxysulfure de carbone est mesurée par la constante de formation de l'oxysulfure de carbone $K(\text{COS})$ égale à $6 \cdot 10^{-6} \text{ mole.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

- On compare des cristaux industriels courants, de 1 à 10 μm , à relativement bas taux d'échange, à des cristaux selon l'invention, de 1 à 2 μm et à taux d'échange plus élevé, agglomérés avec 20 % de liant, quant à leur constante $K(\text{COS})$ en $10^{-6} \text{ mole.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Cristaux	Industriels	Selon l'invention
Taux d'échange	72%	77%
$K(\text{COS})$	12,2	9,5

- 10 résultats qui mettent en évidence l'abaissement du taux de COS formé avec les adsorbants de l'invention.

Exemple 2

- Dans cet exemple, on a comparé des cristaux de taille industrielle (1-10 μm) agglomérés avec un liant passivé ou non quant à leur constante de formation de COS. Les résultats obtenus témoignent clairement en faveur de agglomération avec le liant passivé.

Cristaux	Industriels	
Liant passivé	oui	non
Taux d'échange	72%	72%
$K(\text{COS})$	6,2	12,2

Exemple 3

- L'adsorbant est préparé dans les conditions de l'exemple 1, sans passivation, avec des cristaux industriels (1-10 μm). Le domaine de variation des taux d'échange des cations $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ s'étend de 60,5 à 97%. L'activité des échantillons granulés a été estimée d'après leur constante de formation de l'oxysulfure de carbone $K(\text{COS})$ exprimée en $10^{-6} \text{ mole.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Echantillon	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Taux d'échange (%)	60,5	72	78	87	92	97
$K(\text{COS})$	19,6	12,2	8,0	7,4	14,6	16,7

Ces résultats montrent que pour que la constante $K(\text{COS})$ ne dépasse pas 10, le taux d'échange dans l'adsorbant doit se situer dans l'intervalle 76-90 % ; on préfère un taux d'échange de 78-88 % dans lequel on assure une constante au plus égale à 8.

Exemple 4

On prépare une série d'adsorbants avec un taux d'échange de 78 %, qui est celui de l'échantillon A-2 de l'exemple précédent, mais en faisant varier la taille des microcristaux en jouant, selon des pratiques connues de l'homme du métier, sur l'apparition spontanée de germes au cours du mûrissement des gels, ou sur leur ensemencement par des quantités contrôlées de germes. Par exemple, on a obtenu les cristaux de 1 à 2 μm de l'opération B-2 par mûrissement d'un gel de composition $2 \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2 - 90 \text{H}_2\text{O}$ pendant 20 heures à l'ambiante suivi d'une cristallisation à 100°C pendant 3 heures (on obtient du même coup une distribution granulométrique resserrée du fait que beaucoup de germes se sont formés au cours de la maturation). De même, les cristaux de l'opération B-4 ont été obtenus en partant d'un gel de même composition $2 \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2 - 90 \text{H}_2\text{O}$, mais ensemencé, avant cristallisation, d'une quantité suffisante de germes (zéolite 4A finement broyée), de telle façon que la taille des cristaux finals soit comprise entre 3 et 4 μm .

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous. Comme précédemment, la constante de formation de l'oxysulfure de carbone $K(\text{COS})$ est exprimée en $(10^{-6} \text{ mole.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$.

<i>Echantillon</i>	<i>A-2</i>	<i>B-0</i>	<i>B-2</i>	<i>B-3</i>	<i>B-4</i>	<i>B-5</i>
Tailles (μm)	1-10	0-2	1-2	2-4	3-4	4-6
$K(\text{COS})$	8,0	12,2	3,1	8,6	8,4	21,9

Ces résultats font ressortir qu'une répartition étroite et une petite taille des microcristaux sont préférables. La taille optimale se situe entre 1 et 2 μm .

Exemple 5

On prépare une série d'adsorbants à base de l'échantillon B-2 de l'exemple précédent, par granulation de la poudre de zéolite avec des argiles kaoliniques provenant de divers gisements de la CEI et se caractérisant par des teneurs en fer variées. La teneur en argile a été fixée à 20 % dans tous les cas. Les résultats figurent au tableau ci-après, où l'on a porté la teneur en poids % du fer présent sous

forme de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans l'argile et exprimé en Fe_2O_3 %, et la constante de formation de l'oxysulfure de carbone $K(\text{COS})$ en $10^{-6} \text{ mole.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

<i>Echantillon</i>	<i>C-0</i>	<i>C-1</i>	<i>C-2</i>	<i>C-3</i>
Fe_2O_3 % dans l'argile	0,1	0,44	1,2	3,9
$K(\text{COS})$	2,6	3,2	10,2	33,0

5

Exemple 6

Dans cet essai, la variable explorée est l'acidité-basicité selon Bronsted du liant de l'adsorbant. A cet effet, on prépare la série d'échantillons D-1 à D-3, à partir de l'échantillon C-1 emprunté à l'exemple précédent, dans lesquels le liant est additionné à raison de 5 % en poids compté sur le produit final de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'acidité et de basicité variées. L'acidité est mesurée par adsorption d'ammoniac à 150°C et la basicité par adsorption de dioxyde de soufre à cette même température. Ces grandeurs sont mesurées à la balance de Mc-Bain. Pour cela, les échantillons sont tout d'abord portés à 400°C sous vide jusqu'à poids constant. L'adsorption d'ammoniac ou de dioxyde de soufre est effectuée à température ambiante et sous une pression de 5-10 mm de mercure (0,6-1,3 kPa), puis on évacue l'excès d'adsorbat. L'échantillon ainsi traité est alors porté à 150°C sous vide pendant une heure : la perte de poids enregistrée et exprimée en millimoles d'ammoniac ou de dioxyde de soufre par gramme d'adsorbat mesure l'acidité ou la basicité. Les résultats sont présentés sur le tableau ci-après.

<i>Echantillon</i>	<i>C-1</i>	<i>D-1</i>	<i>D-2</i>	<i>D-3</i>
Acidité NH_3 (mmole/g)	0,35	0,11	0,46	1,1
Basicité SO_2 (mmole/g)	0,28	0,08	0,15	0,78
$K(\text{COS})$	3,2	1,8	2,9	55,0

Exemple 7

Cinq kilogrammes de chacun de divers échantillons ont été chargés dans une installation pilote dont l'adsorbeur avait un diamètre de 50 mm, et où la hauteur du lit d'adsorbant était d'environ 3 m. Le gaz naturel entrant comportait 2 % de CO_2 , 1,1 % d'éthane, 0,03 % de propane, 0,08 % de H_2S , le reste étant du méthane; le point de rosée était de -55°C à la pression normale ; le débit était de $18 \text{ m}^3/\text{h}$, la pression de 55 bars, la température de 40°C . Pour cela, on a préparé en plus grande quantité :

30

- un échantillon A-2 comme celui de l'exemple 3 ;
 - un échantillon B-2 comme celui de l'exemple 4;
 - un échantillon C-1 comme celui de l'exemple 5;
 - des échantillons E-1, E-2 et E-3 à porosité secondaire variable, à partir de
- 5 cristaux échangés à 88 % et de liant passivé ainsi qu'il est expliqué dans l'exemple 1, la variation du volume des pores étant obtenue en ajoutant au liant des quantités variables de solution de mélasse ou de bleu de méthylène comme agent porogène.

10 A titre comparatif, un essai a été effectué avec un échantillon A qui est un produit selon l'art antérieur (brevet français n°2.277.798).

La caractéristique mesurée est la teneur du gaz de sortie en COS et en H₂S.

Les résultats sont consignés ci-après.

Echantillons	A	A-2	B-2	C-1	E-1	E-2	E-3
Cristaux (µm)	1-10	1-10	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
Taux d'échange %	72	78	78	78	88	88	88
Fe ₂ O ₃ %	0,81	0,81	0,81	0,44	0,44	0,5	0,5
Basicité (mmole/g)	0,21	0,21	0,21	0,28	0,09	0,11	0,11
Pores (cm ³ /g)	0,26	0,26	0,36	0,41	0,55	0,49	0,44
Capacité H ₂ S, %	2,2	1,8	2,35	2,3	3,1	2,8	2,7
COS sortant mg/m ³	215	175	165	58	18	26	30

15

Ces résultats confirment la pertinence du choix des paramètres de l'adsorbant quant à la capacité d'adsorption du H₂S et la minimisation du taux de COS sortant.

REVENDICATIONS

1. Adsorbant à base de zéolite synthétique CaA pour la désulfuration des gaz naturels et des gaz associés contenant plus de 1% de CO₂, comportant:

- de 75 à 85% en poids d'une zéolite de type A dont la dimension des microcristaux est de 1 à 2 μm , et dont le taux d'échange par des ions Ca²⁺ est compris entre 76 et 90%, et
- 10 - de 25 à 15% en poids d'une argile contenant moins de 0,5% en poids de fer exprimé en Fe₂O₃, dont l'acidité, exprimée en ammoniac adsorbable à 150°C est inférieure à 0,1 mmole/g et dont la basicité, exprimée en dioxyde de soufre adsorbable à 150°C, est inférieure à 0,15 mmole/g.

2. Adsorbant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le taux d'échange par des ions Ca²⁺ de la zéolite de type A est compris entre 78 et 88%.

20 3. Adsorbant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ses pores secondaires occupent entre 0,42 et 0,55 cm³ par gramme de granulé.

4. Adsorbant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rayon des pores secondaires est compris entre 10 et 500 Å (10.10⁻¹⁰ m à 500.10⁻¹⁰ m).

5. Adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liant est une argile naturelle prise dans le groupe constitué par la

montmorillonite, la bentonite, l'attapulgite et le kaolin, modifiée par traitement à l'acide phosphorique de façon telle que sa teneur en phosphate d'aluminium atteigne 0,2 à 3% en poids.

6. Utilisation de l'adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans les procédés de purification de gaz naturels ou de gaz associés, de composition:

10	C ₁	20 à 100% en volume
	C ₂	0 à 20%
	C ₃	0 à 25%
	C ₄₊	0 à 5%
	H ₂ S	0,0001 à 0,15%
	CO ₂	1 à 50%

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisé en ce que le CO₂ est présent à raison de 1 à 15%.

8. Utilisation selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le pourcentage restant de la composition est constitué de N₂, H₂, et/ou He.

9. Utilisation de l'adsorbant selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 dans les procédés de purification de gaz opérant dans les conditions ci-après:

- Pression 0,1 à 10 MPa
- Température 0 à 50°C
- Vitesse linéaire 0,01 à 0,2 m/s