

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.10.98.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.04.00 Bulletin 00/16.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCE-
DES GEORGES CLAUDE — FR.

⑦② Inventeur(s) : KRAUS GEORGES, MILLET
CYRILLE, BOURGEOIS PHILIPPE et GABILLARD
JEAN PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

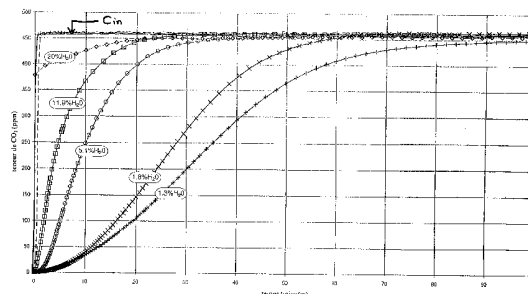
⑤④ PROCEDE DE REGENERATION INCOMPLETE DE PARTICULES D'ADSORBANT.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de régénération in-
complète de particules d'adsorbant, telle des particules de
zéolite, notamment de type faujasite, X, LSX, A ou mordéni-
te, ayant un rapport Si/ Al ≤ 5 et contenant au moins de l'eau
en tant qu'impuretés.

Selon ce procédé, on chauffe les particules d'adsorbant
à une température de régénération comprise entre 80°C et
400°C et on récupère ensuite des particules incomplète-
ment régénérées contenant de 0, 05% à 4% en poids d'eau
résiduelle.

Ce procédé de régénération incomplète permet de ré-
duire la consommation énergétique durant la phase de ré-
génération des particules.

En outre, les particules d'adsorbant incomplètement ré-
générées peuvent être subséquemment mises en oeuvre
dans un procédé de purification de gaz, en particulier d'air
avant distillation cryogénique.



5

10 Le but de la présente invention est de proposer un procédé de
régénération incomplète de particules d'adsorbant, en particulier de
particules de zéolite, sur lesquelles sont adsorbées au moins des impuretés
de type vapeur d'eau et éventuellement de type dioxyde de carbone, lesdites
15 particules d'adsorbant pouvant être ensuite réutilisées dans un procédé de
prétraitement ou de purification de gaz, en particulier d'air atmosphérique
avant séparation par distillation cryogénique.

 Il est connu que l'air atmosphérique contient des composés devant
être éliminées avant l'introduction dudit air dans les échangeurs thermiques
de la boîte froide d'une unité de séparation d'air, notamment les composés
20 dioxyde de carbone (CO₂) et/ou vapeur d'eau (H₂O).

 En effet, en l'absence d'un tel pré traitement de l'air, on assiste à une
condensation et à une solidification en glace de ces impuretés CO₂ et/ou
vapeur d'eau lors du refroidissement de l'air à température cryogénique, ce
qui peut engendrer des problèmes de colmatage de l'équipement,
25 notamment les échangeurs thermiques, des colonnes de distillation... et par,
là-même, une détérioration de celui-ci.

 Actuellement, le prétraitement de l'air est effectué, selon le cas, par
procédé TSA (Température Swing Adsorption) ou par procédé PSA
(Pressure Swing Adsorption).

30 Classiquement, un cycle de procédé TSA comporte les étapes

suivantes :

a) purification de l'air par adsorption des impuretés à pression super-atmosphérique et à température ambiante,

b) dépressurisation de l'adsorbeur jusqu'à la pression atmosphérique
5 ou en-dessous de la pression atmosphérique,

c) régénération complète de l'adsorbant à pression atmosphérique avec un gaz chaud, notamment par les gaz résiduels ou gaz déchets, typiquement de l'azote impur provenant d'une unité de séparation d'air et réchauffé au moyen d'un ou plusieurs échangeurs thermiques,

10 d) refroidissement de l'adsorbant, notamment en continuant à y introduire ledit gaz résiduel issu de l'unité de séparation d'air, mais non réchauffé,

e) repressurisation de l'adsorbeur avec de l'air purifié issu, par exemple, d'un autre adsorbeur se trouvant en phase de production.

15 Habituellement, un cycle de procédé PSA comporte, quant à lui, sensiblement les mêmes étapes a), b) et e), mais se distingue d'un procédé TSA par une absence de réchauffement du ou des gaz résiduels lors de l'étape de régénération (étape c)), donc l'absence de l'étape d) et, en général, un temps de cycle plus court qu'en procédé TSA.

20 Généralement, les dispositifs de prétraitement de l'air comprennent deux adsorbeurs, fonctionnant de manière alternée, c'est-à-dire que l'un des adsorbeurs est en phase de production, pendant que l'autre est en phase de régénération.

De tels procédés TSA ou PSA de purification d'air sont notamment
25 décrit dans les documents US-A-3738084 et FR-A-7725845.

L'élimination du CO₂ et de la vapeur d'eau peut être effectuée sur un ou plusieurs lits d'adsorbant, mais généralement au moins deux lits d'adsorbant, à savoir un premier adsorbant destiné à arrêter préférentiellement l'eau, par exemple un lit d'alumine activée, de gel de
30 silice ou de zéolite, et un deuxième lit d'adsorbant pour arrêter

préférentiellement le CO₂, par exemple une zéolite.

A ce titre, on peut citer les documents US-A-5531808, US-A-5587003 et US-A-4233038.

En effet, obtenir une élimination efficace du CO₂ et de la vapeur d'eau
5 contenus dans l'air sur un même et unique lit d'adsorbant n'est pas chose
aisée car l'eau présente une affinité pour les adsorbants nettement
supérieure à celle du CO₂.

En général, un adsorbant arrête donc plus facilement l'eau que le
CO₂, c'est-à-dire que la sélectivité des adsorbants classiques est plus
10 favorable à l'eau qu'au CO₂.

Donc, plus la quantité d'eau adsorbée sur un adsorbant est
importante, plus la quantité de CO₂ pouvant être coadsorbé est faible.

Or, pour pouvoir régénérer un adsorbant saturé en eau, il est usuel
de porter cet adsorbant à une température de régénération supérieure à
15 100°C.

La régénération de l'adsorbant vise surtout à éliminer l'intégralité de
l'eau adsorbée sur cet adsorbant, puisque que l'eau adsorbé a une influence
négative sur les performances d'adsorption du CO₂ par cet adsorbant.

Par ailleurs, en vue d'une utilisation à l'échelle industrielle, un
20 adsorbant doit aussi pouvoir subir plusieurs régénérations successives et
donc posséder une structure physico-chimique susceptible de lui conférer
une résistance suffisante aux traitements hydrothermiques que sont les
phases de régénération.

Or, certains des adsorbants utilisés à l'échelle industrielle dans les
25 procédés de séparation et de purification de gaz, en particulier des gaz de
l'air, pour leurs performances et leur efficacité d'adsorption présentent une
stabilité thermique et hydrothermique relativement faible.

Ainsi, les zéolites de type X ayant un rapport $\text{Si/Al} \leq 1.15$, de
préférence de l'ordre de 1, encore appelées zéolites LSX (Low Silica X),
30 sont particulièrement sensibles à la chaleur et à la présence d'eau qui

accélèrent leur vieillissement et donc altère leur capacité d'adsorption et sélectivité d'adsorption. Il est donc classiquement reconnu que la quantité de CO₂ et surtout d'eau dans une zéolite, en particulier une zéolite LSX, après régénération, doit être aussi faible que possible, c'est-à-dire
5 habituellement totalement éliminée.

Ainsi, le document US-A-5,531,808 préconise d'éliminer totalement l'eau et le CO₂ contenus dans une zéolite LSX en procédant à une régénération complète de la zéolite à une température de régénération de 350°C pendant une durée de 1 h 30.

10 Or, éliminer l'intégralité des impuretés de type vapeur d'eau adsorbées sur une zéolite LSX par régénération complète à haute température de cette zéolite engendre une consommation énergétique très importante et un surcoût de l'installation, ce qui est nuisible à l'intérêt industriel du procédé.

15 Le but de la présente invention est donc de pallier les problèmes susmentionnés en proposant un procédé de régénération incomplète d'une zéolite LSX saturée par des impuretés eau et/ou dioxyde de carbone.

En effet, les inventeurs de la présente invention ont mis en évidence qu'une régénération incomplète des particules de zéolites, c'est-à-dire en
20 maintenant un taux en eau résiduelle donné, permet, d'une part, d'obtenir une zéolite ayant une capacité d'adsorption du CO₂ acceptable du point de vue industriel et, d'autre part, de réduire considérablement les coûts énergétiques et en matériels.

La présente invention concerne alors un procédé régénération
25 incomplète de particules de zéolite ayant un rapport Si/Al ≤ 5 , de préférence un rapport Si/Al ≤ 2.5 , et contenant au moins de l'eau en tant qu'impuretés, dans lequel :

(a) on chauffe les particules de zéolite à une température de régénération comprise entre 80°C et 400°C, et

30 (b) on récupère des particules de zéolite régénérées contenant 0,05%

en poids à 4% en poids d'eau résiduelle.

Dans le cadre de la présente invention, on appelle quantité d'eau résiduelle, la proportion ou quantité d'eau libérée par un matériau zéolitique chauffé à 575°C en étant soumis à un balayage par un flux d'azote gazeux
5 chaud.

Selon le cas, le procédé de régénération selon l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- particules de zéolite sont de type faujasite, X, LSX, A, mordénite ou leurs mélanges, de préférence les particules de zéolite sont de type X ou
10 LSX.

- la zéolite a un rapport $Si/Al \leq 1.15$, de préférence d'environ 1.

- la température de régénération est comprise entre 80°C et 350°C, de préférence entre 100°C et 280°C.

- les particules de zéolite à régénérer contiennent, en outre, au moins
15 du dioxyde de carbone (CO_2) en tant qu'impuretés.

- après régénération, les particules de zéolite régénérées contiennent de 0,10 % à 3,5% d'eau résiduelle, de préférence de 0,12% à 2,5%, de préférence moins de 2%.

- le chauffage de régénération est effectuée par balayage des
20 particules de zéolites avec un gaz à la température de régénération, de préférence un gaz choisi parmi l'azote ou un mélange d'azote et d'oxygène.

L'invention concerne, en outre, un procédé de purification d'un flux gazeux contenant des impuretés choisies parmi le dioxyde de carbone (CO_2)
25 et la vapeur d'eau (H_2O), dans lequel on élimine au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau par adsorption d'au moins une partie desdites impuretés sur au moins un premier adsorbant contenant des particules de zéolite susceptibles d'avoir subi une régénération incomplète selon un procédé de régénération incomplète selon l'invention.

30 De préférence, le flux gazeux est de l'air ou de l'azote.

Lorsque le flux gazeux est de l'air, celui-ci est ensuite soumis à une séparation par distillation cryogénique.

Selon le cas, on élimine au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau par adsorption desdites impuretés sur au moins un deuxième adsorbant contenant des particules d'alumine activité
5 et/ou de gel de silice. Le deuxième adsorbant peut être placé en amont et/ou en aval du premier adsorbant.

L'invention va maintenant être mieux comprise à l'aide des exemples suivants et figures annexées données à titre illustratif, mais non limitatif.

10

Exemple 1 : Effet du taux résiduel en eau sur la capacité d'adsorption en CO₂

La figure 1 représente la capacité d'adsorption relative (CR) en CO₂,
15 en ordonnées, de particules de zéolite de type 13X en fonction du taux résiduel (TR) en eau contenue dans lesdites particules de zéolite après régénération incomplète desdites particules.

La capacité d'adsorption relative (CR) est le rapport de la capacité d'adsorption en CO₂ des particules de zéolite 13X, après régénération
20 incomplète, sur la capacité d'adsorption en CO₂ des mêmes particules ayant subi une régénération complète, c'est-à-dire de particules totalement exemptes de toute eau résiduelle.

On constate sur cette figure 1 que pour un taux résiduel (TR) en eau de 1,3% environ, la capacité relative (CR) d'adsorption est encore de 90% ;
25 ce qui est tout à fait acceptable du point de vue industriel.

En d'autres termes, pour pouvoir garantir une élimination de 90% du CO₂ compris dans le flux de gaz à purifier, tel un flux d'air, il est possible de régénérer incomplètement les particules de zéolites (température de régénération d'environ 250°C), cela nécessite cependant d'utiliser une
30 quantité d'adsorbant légèrement supérieure, par exemple 10 % d'adsorbant

supplémentaire.

Une telle régénération incomplète de particules de zéolites présente l'avantage de permettre de diminuer de façon notable la consommation énergétique nécessaire à la phase de régénération, tout en conservant une
5 efficacité d'adsorption des particules ainsi régénérées acceptable du point de vue industriel.

En effet, pour obtenir une régénération complète de la zéolite, c'est-à-dire une élimination totale de l'eau qu'elle renferme, il serait nécessaire d'effectuer, dans ce cas, sa régénération à une température de 575°C,
10 toutes conditions égales par ailleurs. Cela conduirait alors à une dépense énergétique supérieure et donc à une augmentation très pénalisante des coûts énergétiques.

Exemple 2 : Effet de la température sur l'élimination d'eau durant la
15 régénération

La figure 2 représente des courbes de régénération en eau d'une zéolite 13X à deux températures de régénération différentes, à savoir : 205°C (courbe C3) et 255°C (courbe C5).

20 Plus précisément, la courbe C3 représente le profil de température obtenu au cours du temps pour la zéolite 13X soumise à un chauffage à 205°C et la courbe C5 représente le profil de température obtenu au cours du temps pour la même zéolite 13X soumise à un chauffage supplémentaire à 255°C

25 Dans les deux cas, le chauffage de la zéolite est réalisé par balayage des particules zéolitiques avec un gaz chaud, ici de l'azote porté à la température de régénération souhaitée.

En outre, les courbes C1 et C2 représentent, quant à elles, la quantité d'eau résiduelle dans les particules de zéolite 13X au cours du chauffage à
30 205°C (courbe C3) et à 255°C (courbe C5), respectivement.

On constate, au vu de la courbe C1, que la température de régénération à 205°C permet de désorber environ 3,2% dans les conditions de l'exemple.

5 Après refroidissement des particules de zéolite jusqu'à une température d'environ 10°C sous balayage azote, la deuxième régénération est réalisée par chauffage des particules de zéolites jusqu'à 255°C.

Cette deuxième régénération à plus haute température (255°C) permet de désorber encore 0,5% d'eau résiduelle de la zéolite (courbe C2).

10 De plus, on voit que la désorption de la zéolite chargée en eau commence à une température de régénération inférieure à 100°C (ici à partir d'environ 50°C) et que la désorption de l'eau de la première régénération s'arrête à environ 170°C lors du refroidissement (courbe C3).

15 En d'autres termes, une désorption supplémentaire d'eau n'est pas possible pour un gaz chaud à une température inférieure à 170°C, c'est-à-dire à la température dite "d'amorçage".

Durant la deuxième régénération (à 255°C), un chauffage supplémentaire du tamis moléculaire permet de désorber encore de l'eau pour une température de régénération d'au moins 170°C environ (courbe C5).

20 Le taux résiduel (TR) en eau d'une zéolite est donc fonction de la température de régénération. Plus la température de régénération est élevée, moins le tamis moléculaire contient d'eau résiduelle.

25 Exemple 3 : Influence du taux résiduel en eau sur la courbe de percée de CO₂

30 Afin d'étudier l'influence du taux résiduel (TR) en eau contenue dans une zéolite 13X après régénération sur l'efficacité d'adsorption du CO₂ sur cette zéolite, on mesure le temps (en min) de percée du CO₂ sur un lit d'adsorption de 5 cm d'épaisseur constitué de particules de zéolites 13X

régénérées et contenant d'environ 1.3% à 20% d'eau résiduelle.

Pour ce faire, un flux gazeux, tel un flux d'azote contenant 450 ppm de CO_2 (courbes C_{in}) est purifié par mise en contact avec le lit d'adsorption (particules de zéolite 13X) et on détermine, en aval du lit, la teneur en CO_2 du flux gazeux après purification (courbes $x\% \text{H}_2\text{O}$).

On considère que la percée du CO_2 est obtenue lorsqu'on retrouve une teneur en CO_2 de 450 ppm en aval du lit d'adsorption.

L'adsorption du CO_2 sur les particules de zéolite 13X présentant des taux résiduels en eau différents est réalisée à une pression d'environ 6.10^5 Pa, à une température de l'ordre de 18°C et pour un débit d'adsorption de $8,75 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$.

Les différentes courbes de percée en CO_2 obtenues sont schématisées sur la figure 3, où l'on constate que le temps de percée le plus long (environ 90 min) correspond aux particules de zéolites totalement exemptes d'eau résiduelle (courbe 1,3% H_2O), comme classiquement décrit dans l'art antérieur.

Cependant, on voit néanmoins qu'il est possible d'obtenir, dans ce cas, des temps de percée tout à fait acceptables du point de vue industriel pour des taux résiduels en eau non nul et allant jusqu'à environ 4 à 5%, ce qui correspond à des temps de percée d'environ 40 minutes à environ 80 minutes (courbes 1,8% H_2O et 5,1% H_2O).

Au-delà, le taux résiduel en eau est trop élevé pour garantir une adsorption efficace du CO_2 sur la zéolite (courbes 11,90% H_2O et 20% H_2O).

De préférence, on régénère donc les particules de zéolite X de manière à obtenir des particules incomplètement régénérées contenant de 0,05% à 4% en poids d'eau résiduelle.

Exemple 4 : Détermination de la masse perdue par chauffage

L'exemple 4 est analogue à l'exemple 2. Une zéolite de type 13X est

d'abord régénérée à une première température de régénération de 250°C pendant 900 minutes, puis à une deuxième température de régénération de 575°C pendant 700 minutes.

- 5 Durant toute l'expérience, on détermine la masse perdue (MP en %) qui représente la quantité d'eau éliminée par chauffage.

- 10 Les résultats obtenus sont consignés sur la Figure 4, où l'on voit qu'après la régénération à 250°C, les particules de zéolite contiennent encore 1,3% d'eau environ (>3% avant régénération) et que le chauffage supplémentaire à 575°C permet d'éliminer la quasi-totalité de l'eau résiduelle.

Cependant, ainsi qu'expliqué ci-avant, un tel chauffage supplémentaire n'est pas admissible d'un point de vue industriel car trop coûteux en énergie.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de régénération incomplète de particules de zéolite ayant un rapport $\text{Si}/\text{Al} \leq 5$ et contenant au moins de l'eau en tant qu'impuretés,
5 dans lequel :

(a) on chauffe les particules de zéolite à une température de régénération comprise entre 80°C et 400°C, et

(b) on récupère des particules de zéolite régénérées contenant 0,05% en poids à 4% en poids d'eau résiduelle.

10

2. Procédé de régénération selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de zéolite sont de type A, faujasite, X, LSX, mordénite ou leurs mélanges, de préférence les particules de zéolite sont de type X ou LSX.

15 3. Procédé de régénération selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la zéolite a un rapport $\text{Si}/\text{Al} \leq 2.5$, de préférence d'environ 1.

4. Procédé de régénération selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la température de régénération est comprise entre
20 80°C et 350°C, de préférence entre 100°C et 280°C.

5. Procédé de régénération selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les particules de zéolite à régénérer contiennent, en outre, au moins du dioxyde de carbone en tant qu'impuretés.

6. Procédé de régénération selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'après régénération, les particules de zéolite régénérées
25 contiennent de 0,1% à 3,5% d'eau résiduelle, de préférence de 0,12% à 2,5%.

7. Procédé de régénération selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la régénération est effectuée par balayage des
30 particules de zéolites avec un gaz à la température de régénération, de

préférence un gaz choisi parmi l'azote ou un mélange d'azote et d'oxygène.

8. Procédé de purification d'un flux gazeux contenant des impuretés choisies parmi le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, dans lequel on élimine au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur
5 d'eau par adsorption desdites impuretés sur au moins un premier adsorbant contenant des particules de zéolite susceptibles d'avoir subi une régénération incomplète par un procédé de régénération selon l'une des revendications 1 à 7.

9. Procédé de purification selon la revendication 8, caractérisé en ce
10 que le flux gazeux est de l'air ou de l'azote, de préférence de l'air qui est soumis ensuite à une distillation cryogénique.

10. Procédé de purification selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on élimine au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau par adsorption desdites impuretés sur au
15 moins un deuxième adsorbant contenant des particules d'alumine activée et/ou de gel de silice.

CR = Capacité d'adsorption en CO_2 / Capacité
sur 13X

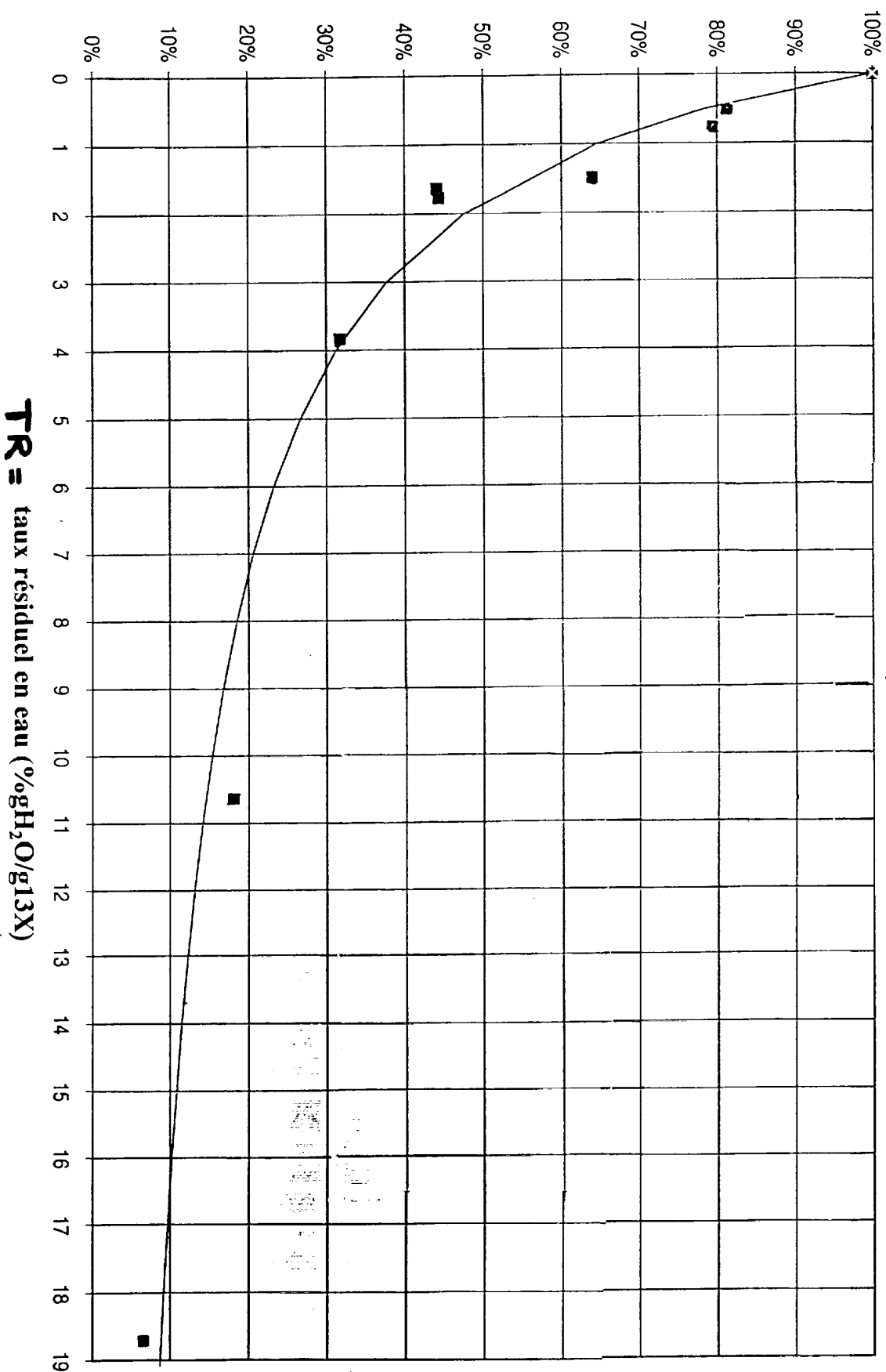


Figure 1

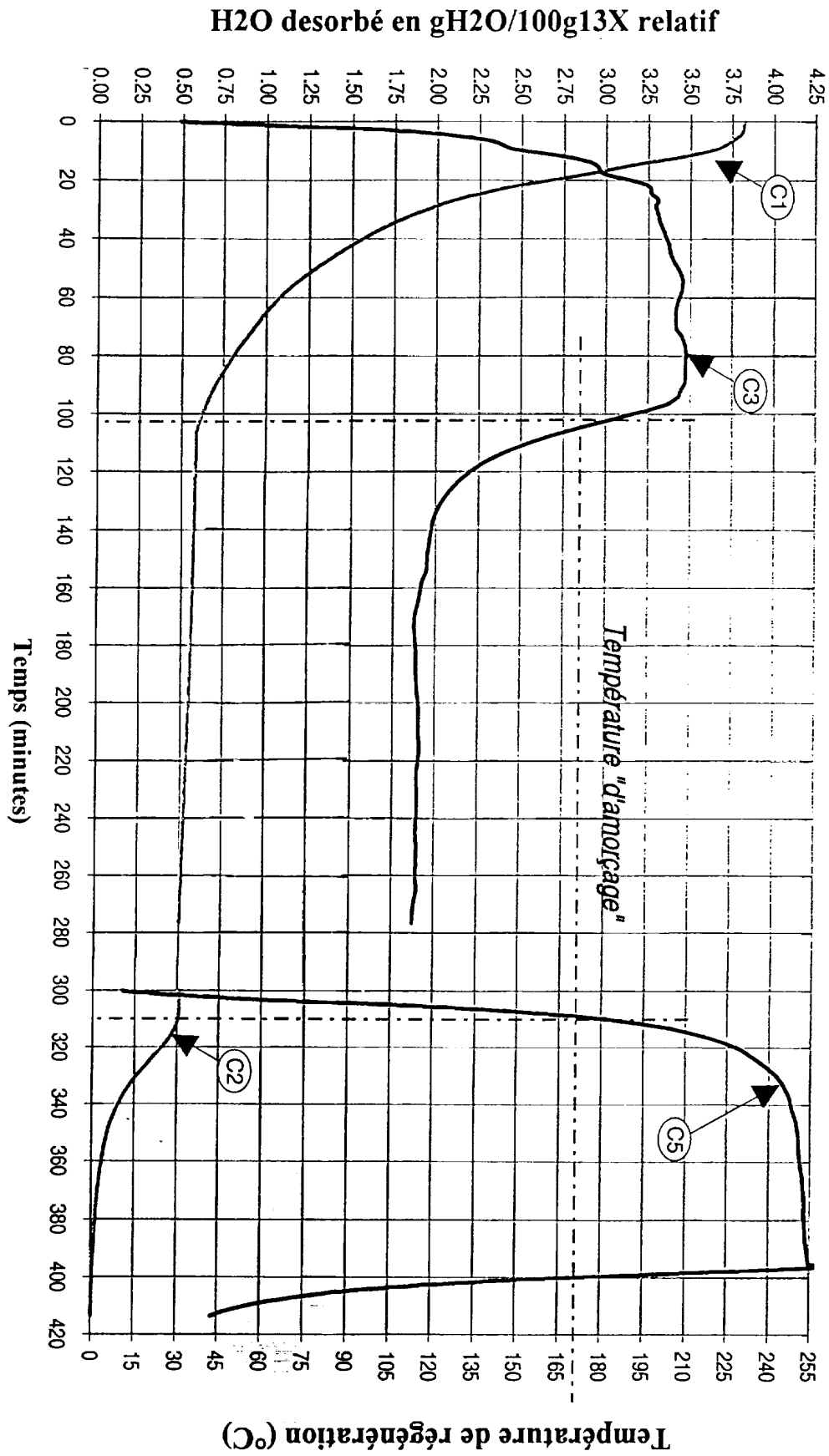


Figure 2

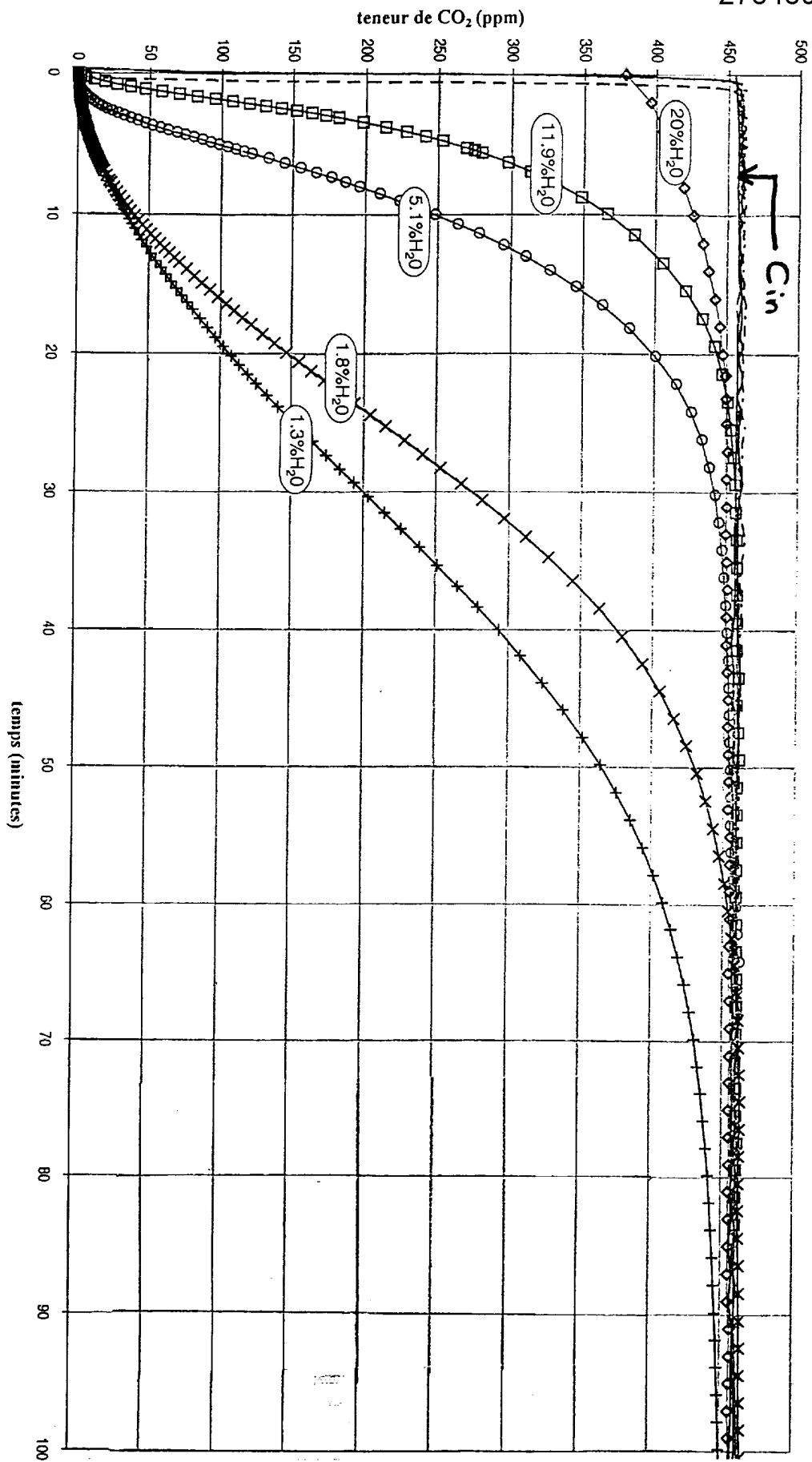
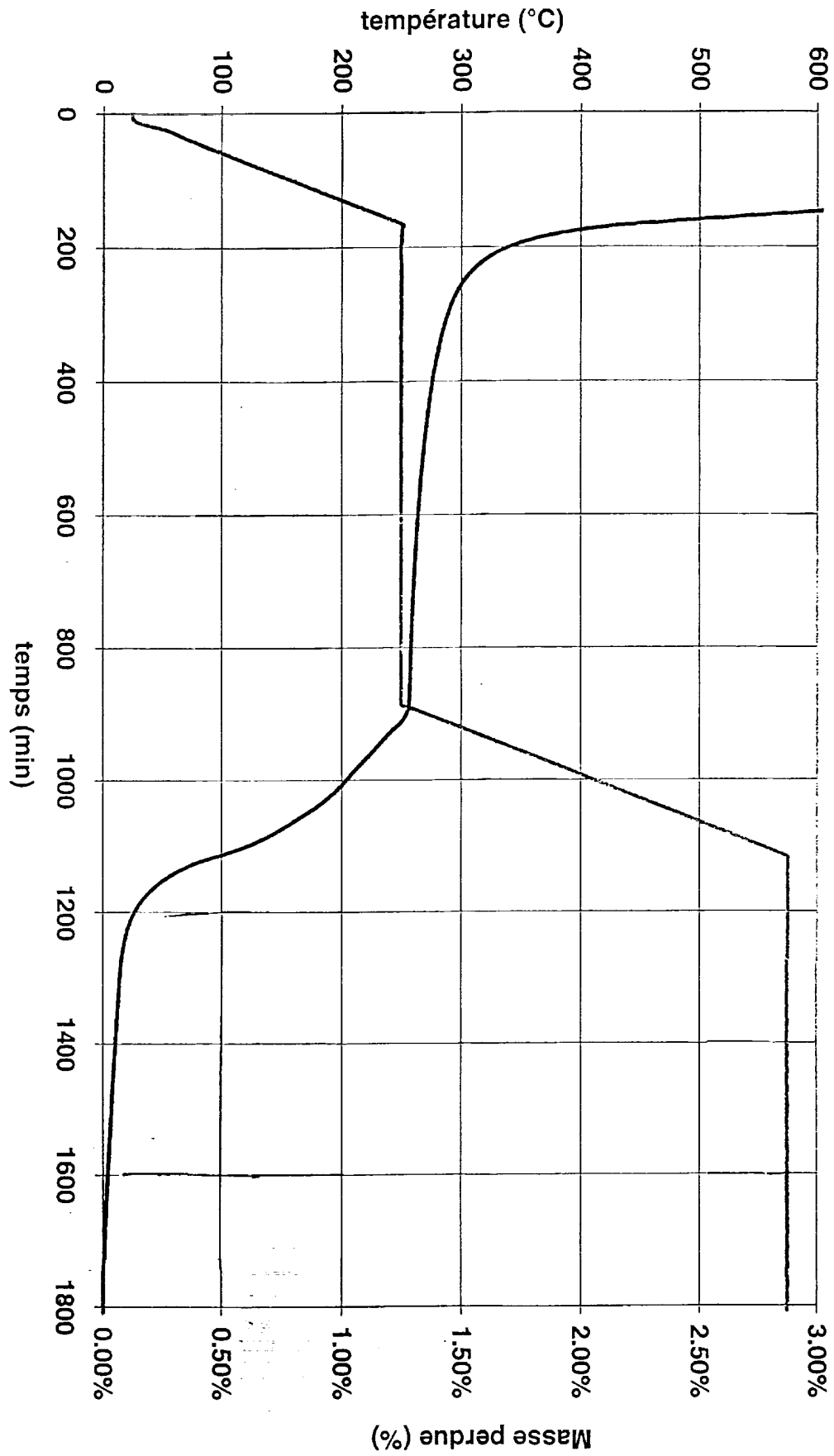


Figure 3

**Figure 4**

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 563666
FR 9813139

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 284 850 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 5 octobre 1988 * page 4, ligne 14 - ligne 15 * * page 4, ligne 37 - ligne 44 * * page 5, ligne 5 - ligne 6 * * page 6; tableau I * ---	1-9
X	US 3 808 773 A (J. REYHING) 7 mai 1974 * revendications 1-4,6 * ---	1,2,4-9
D,X	US 5 531 808 A (A. F. OJO) 2 juillet 1996 * colonne 3, ligne 4 - ligne 6 * * colonne 3, ligne 26 - ligne 34 * * colonne 4, ligne 4 - ligne 13 * * colonne 4, ligne 43 - ligne 47 * ---	1-10
X	US 4 627 856 A (U. VON GEMMINGEN) 9 décembre 1986 * colonne 3, ligne 55 - ligne 68 * * colonne 4, ligne 11 - ligne 13 * ---	1,2,4-10
X	US 3 078 635 A (R.M. MILTON) 26 février 1963 * colonne 7, ligne 27 - ligne 32 * * colonne 8, ligne 53 - ligne 58 * -----	1,2,4, 6-8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01J B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
17 juin 1999		Hilgenga, K
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire 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		