

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 690 357

⑫ N° d'enregistrement national :

92 05051

⑬ Int Cl⁵ : B 01 D 53/00, F 25 J 3/04

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 24.04.92.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la demande : 29.10.93 Bulletin 93/43.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : *L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude — FR.*

⑵ Inventeur(s) : Gary Daniel et Venet François.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire :

⑸ Procédé d'épuration d'air.

⑹ Procédé d'épuration d'air en ses impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène, notamment en vue de la préparation d'azote ultra-pur, selon lequel, préalablement à tout traitement de l'air en vue de l'élimination substantielle des impuretés dioxyde de carbone et eau, on met l'air au contact d'un lit catalytique comportant des particules d'au moins un métal choisi parmi le cuivre, le platine, le palladium, l'osmium, l'iridium, le ruthénium, le rhénium et le rhodium, supporté par un support inerte chimiquement vis à vis du dioxyde de carbone et de l'eau, de sorte à faire réagir les impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène avec l'oxygène de l'air, pour former respectivement du dioxyde de carbone et de l'eau, on élimine les impuretés dioxyde de carbone et eau contenues dans l'air, puis, le cas échéant, on sépare l'azote de l'air par distillation cryogénique.

FR 2 690 357 - A1



PROCEDE D'EPURATION D'AIR

La présente invention concerne un procédé simplifié d'épuration d'air en ses impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène, notamment en vue de l'élaboration d'azote ultra-pur par distillation cryogénique de l'air épuré.

5 De grandes quantités d'azote sont utilisées dans l'industrie électronique, notamment lors de la fabrication de semi-conducteurs. Cet azote doit être le plus pur possible, et notamment il doit être exempt ou quasi exempt en des impuretés tels le monoxyde de carbone et l'hydrogène qui amoindrissent la qualité et les performances des
10 semi-conducteurs. Encore récemment, des teneurs en monoxyde de carbone et/ou hydrogène de l'ordre du ppm (partie par million) étaient encore admises.

Mais à présent, l'industrie électronique requiert de l'azote contenant moins de 20 ppb (partie par milliard), voire moins de 10 ppb
15 en monoxyde de carbone et/ou en hydrogène.

Généralement, les procédés de préparation d'azote pur ou très pur, mettent en oeuvre dans un premier temps, une étape de séparation de l'azote de l'air, notamment par distillation cryogénique, l'azote obtenu étant ensuite purifié en ses impuretés, en particulier le
20 monoxyde de carbone et/ou l'hydrogène.

Le brevet US 4.869.883 décrit un procédé de ce type selon lequel de l'azote provenant d'une unité de séparation d'air et contenant les impuretés oxygène, monoxyde de carbone et hydrogène est purifié par la mise en oeuvre des trois étapes suivantes :

- 25 - on fait réagir l'oxygène avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène présent dans l'azote, à l'aide d'un catalyseur contenant du cuivre réduit, à une température comprise entre 150°C et 250°C pour former du dioxyde de carbone et de l'eau,
- 30 - on fait réagir le monoxyde de carbone et l'hydrogène résiduel avec l'oxygène d'un catalyseur contenant de l'oxyde de cuivre, à une température comprise entre 150°C et 250°C, pour former du dioxyde de carbone, de l'eau et du cuivre réduit,
- on élimine l'eau et le dioxyde de carbone par adsorption au moyen d'un tamis moléculaire.

Dans la demande de brevet européen 454.531, la demanderesse a proposé un procédé d'élaboration d'azote ultra-pur selon lequel on élimine de l'air à distiller les impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène, par passage de l'air à épurer sur un lit catalytiques de particules d'au moins un élément métallique choisi dans le groupe
5 constitué par le cuivre, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, supportées sur un support présentant une forte surface spécifique.

Suite à l'élimination du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène, on élimine de l'air à distiller l'eau et le dioxyde de carbone, par exemple par adsorption sur tamis moléculaire, et on sépare l'azote de l'air par distillation cryogénique. L'azote ainsi obtenu présente des teneurs en monoxyde de carbone et en hydrogène
10 pouvant être inférieure à 10 ppb. Par rapport aux procédés classiques dans lesquels la purification se fait sur de l'azote, ce dernier procédé permet de présenter l'avantage d'une élimination des impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène directement sur l'air qui est subséquentement distiller par voie cryogénique.
15

Mais un inconvénient de ce procédé consiste à avoir à mettre en oeuvre une dessiccation-décarbonatation de l'air en vue d'en éliminer l'eau et le dioxyde de carbone qu'il contient, non seulement après l'opération d'élimination du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène, mais aussi, généralement, préalablement à cette opération. Cette dessiccation-décarbonatation préalable est plus particulièrement
20 requise lorsque l'élimination du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène est effectuée à des températures inférieures à 120°C et notamment à la température ambiante ou à une température voisine de celle-ci, soit à une température comprise entre -40° et 50°C.
25

La demanderesse a en effet jusqu'ici considéré que l'opération de dessiccation-décarbonatation préalable était nécessaire en vue de ne pas désactiver trop rapidement par l'eau et/ou le dioxyde de carbone
30 contenus dans l'air, le lit de particules métalliques supportées.

Cette désactivation a été attribuée par la demanderesse, notamment à la nature même du support utilisé, favorisant l'adsorption de l'eau et du dioxyde de carbone.
35

Or une telle opération de dessiccation-décarbonatation préalable entraîne un surcoût du dispositif de purification de l'air dans la mesure où il est nécessaire d'y adjoindre une unité de dessiccation-décarbonatation en amont du lit catalytique.

Par ailleurs, l'air à distiller doit être comprimé par un compresseur en vue de sa distillation cryogénique.

L'air sortant de ce compresseur est porté à une température habituellement inférieure à 140°C, plus généralement comprise entre 80°C et 120°C, et à une pression généralement comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $3 \cdot 10^6$ Pa.

On sait que les dispositifs de dessiccation-décarbonatation classiques sont efficaces à la température ambiante. Ainsi, lorsque l'opération de dessiccation-décarbonatation est effectuée sur de l'air comprimé, il est donc généralement nécessaire de le refroidir à la température ambiante, par exemple au moyen d'un échangeur de chaleur.

Or il serait particulièrement utile d'utiliser l'énergie contenue dans l'air sortant du compresseur en vue de son épuration en les impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène et d'éviter d'avoir à le refroidir.

La présente invention a pour objet un procédé d'épuration d'air en ses impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène, ne nécessitant pas préalablement une dessiccation-décarbonatation, en vue plus particulièrement de l'élaboration d'azote ultra-pur dont les teneurs en hydrogène et en monoxyde de carbone sont inférieures à 10 ppb, voire à 5 ppb. Un autre objet de l'invention consiste en un procédé d'épuration d'air en ses impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène pouvant être mis en oeuvre sur de l'air sortant d'un compresseur sans que cet air ait à être refroidi à la température ambiante.

L'invention concerne alors un procédé d'épuration d'air en ses impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène, notamment en vue de la préparation d'azote ultra-pur, caractérisé en ce que préalablement à tout traitement de l'air à distiller en vue de l'élimination substantielle des impuretés dioxyde de carbone et eau, on met l'air à distiller au contact d'un lit catalytique comportant des particules d'au moins un métal choisi parmi le cuivre, le platine, le palladium, l'osmium, l'iridium, le ruthénium, le rhénium et le rhodium, supporté par un support inerte chimiquement vis à vis du dioxyde de carbone et de l'eau, de sorte à faire réagir les impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène avec l'oxygène de l'air pour former respectivement du dioxyde de carbone et de l'eau, on élimine

les impuretés dioxyde de carbone et eau contenues dans l'air, puis, le cas échéant, on sépare l'azote de l'air par distillation cryogénique.

De manière avantageuse, le lit catalytique comporte uniquement, ou essentiellement des particules de palladium.

5 Le support constitutif du lit catalytique est de préférence de nature minérale. Il peut être notamment constitué d'une alumine amorphe ou d'un minéral hydrophobe, tels une zéolithe hydrophobe, une silice hydrophobe, une alumine- α ou une céramique comme l'oxyde de zirconium. L'alumine amorphe peut être obtenue par calcination d'une
10 alumine cristalline, de préférence sous atmosphère inerte, à une température comprise entre 560°C et 950°C, plus généralement entre 750°C et 850°C.

Selon une caractéristique particulièrement avantageuse du procédé de l'invention, le support constitutif du lit catalytique présente un
15 volume de pores inférieur ou égal à 1 cm³/g, de préférence compris entre 0,3 et 0,5 cm³/g et/ou des pores dont le rayon est inférieur ou égal à 15 nm, de préférence compris entre 1 et 10 nm et plus préférentiellement compris entre 1 et 3 nm. La demanderesse a pu constater que de tels volumes de pores et/ou rayon de pores,
20 constituent un excellent compromis permettant au lit catalytique de ne pas être désactiver par l'eau et/ou le dioxyde de carbone contenus dans l'air, tout en autorisant une élimination très efficace du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène.

La surface spécifique dudit support peut être comprise entre 5 et
25 600 m²/g, plus généralement entre 10 et 300 m²/g.

Le support mis en oeuvre peut se présenter sous diverses formes, par exemple sous forme de copeaux ou de nid d'abeilles (structure monolithe), mais de préférence il est sous forme de billes ou de grains, pouvant être disposés dans un réacteur.

30 La teneur en particules de métal du lit catalytique est avantageusement comprise entre 0,1 et 1% en poids, de préférence entre 0,4 et 0,7% en poids par rapport au poids total dudit lit catalytique.

Le lit catalytique mis en oeuvre selon le procédé de l'invention peut être préparé selon des moyens connus en eux-mêmes, par exemple par la technique d'échanges d'ions ou, de préférence par la technique d'imprégnation. Dans ce dernier cas, on peut préparer le lit catalytique en imprégnant le support avec une solution aqueuse d'un sel de cuivre, de platine, de palladium, d'osmium, d'iridium, de ruthénium, de rhénium et/ou de rhodium, on sèche le support imprégné par exemple en le disposant pendant 12 à 48 heures dans une étuve portée à une température comprise entre 50°C et 150°C, puis on le calcine, de préférence à une température comprise entre 500°C et 550°C, et on réduit les particules de métal, par exemple par balayage par un gaz réducteur tel l'hydrogène ou un mélange d'hydrogène et d'azote. La calcination du support imprégné et séché peut être effectuée à l'air, de préférence un air purifié tel l'air épuré selon le procédé de la présente invention.

Le sel métallique en solution aqueuse peut être un halogénure, notamment un chlorure, mais avantageusement le sel métallique en solution aqueuse est un nitrate.

L'épuration de l'air en ses impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène par mise en contact avec le lit catalytique peut se faire à une température comprise entre -40°C et 140°C, de préférence à une température comprise entre 80°C et 120°C.

Cette épuration peut être également effectuée à la température ambiante ou une température voisine de celle-ci, soit une température comprise entre -40°C et 50°C.

La pression mise en oeuvre lors de cette épuration peut être comprise entre 10^5 et 3.10^6 Pa.

Cependant lorsque l'épuration est effectuée en amont du compresseur d'air destiné à comprimer l'air en vue de sa distillation cryogénique, ladite pression mise en oeuvre peut être égale ou voisine de la pression atmosphérique, soit de l'ordre de 10^5 Pa.

Mais avantageusement l'épuration est effectuée en aval dudit compresseur. La pression mise en oeuvre peut alors être celle à laquelle l'air a été comprimé, soit une pression généralement de l'ordre de 5.10^5 à 3.10^6 Pa.

Dans ces conditions, lorsque ladite épuration est effectuée en amont du compresseur, la température mise en oeuvre est de préférence comprise entre -20°C et 40°C , alors qu'elle peut être de 80°C à 140°C lorsque l'épuration est effectuée en aval du compresseur.

5 Lorsque l'air a été épuré de ses impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène, on peut alors en éliminer l'eau et le dioxyde de carbone initialement contenus dans l'air et résultant de la réaction du monoxyde de carbone et de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air selon la méthode décrite ci-dessus.

10 Cette élimination de l'eau et du dioxyde de carbone peut se faire de manière classique, par exemple au moyen d'un adsorbant, tel un tamis moléculaire adsorbant, du type zéolithe 13 X et/ou alumine γ .

L'air épuré selon le procédé de la présente invention est habituellement de l'air atmosphérique.

15 Les teneurs en monoxyde de carbone et en hydrogène de l'air destiné à être traité selon le procédé de l'invention sont habituellement inférieures à 40 ppm, et plus généralement de l'ordre de 300 ppb à 10 ppm, en chacune de ces impuretés.

20 Après épuration, selon le procédé de l'invention, l'air comporte généralement moins de 10 ppb d'hydrogène et moins de 5 ppb de monoxyde de carbone. Cet air épuré peut alors être distillé par voie cryogénique en vue de l'élaboration d'azote ultra-pur, dont les teneurs en hydrogène et monoxyde de carbone sont généralement inférieures à 10 ppb et 5 ppb respectivement.

25 Les exemples suivants ont pour but d'illustrer la présente invention.

Exemple 1

Préparation d'un lit catalytique :

30 Des billes d'alumine, présentant une surface spécifique de $331 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume de pores de $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un rayon de pores de $2,72 \text{ nm}$, sont calcinées pendant 8 heures à 800°C sous une atmosphère d'azote. Ces billes sont ensuite imprégnées par une solution aqueuse à 0,3 % en poids de nitrate de palladium. On sèche les billes dans une étuve à 100°C pendant 24 heures, puis on les calcine à 500°C à l'air. On procède alors à la réduction des particules de palladium par balayage
35 par un mélange gazeux constitué de 10 % d'hydrogène et de 90 % d'azote.

Exemple 2Epuration d'air :

On met au contact du lit catalytique préparé dans l'exemple 1, de
l'air à distiller comportant 2 ppm d'hydrogène et 2 ppm de monoxyde de
5 carbone. L'épuration de l'air se fait à 120°C et à 7.10^5 Pa. Après
traitement, l'air à distiller comporte moins de 10 ppb d'hydrogène et
moins de 3 ppb de monoxyde de carbone. Cet air épuré est alors envoyé
sur un lit double constitué d'alumine γ et d'une zéolithe 13 X en vue
de l'élimination par adsorption à température ambiante de l'eau et du
10 dioxyde de carbone.

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'épuration d'air en ses impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène, notamment en vue de la préparation d'azote ultra-pur, caractérisé en ce que préalablement à tout traitement de l'air à distiller en vue de l'élimination substantielle des impuretés dioxyde de carbone et eau, on met l'air au contact d'un lit catalytique comportant des particules d'au moins un métal choisi parmi le cuivre, le platine, le palladium, l'osmium, l'iridium, le ruthénium, le rhénium et le rhodium, supporté par un support inerte chimiquement vis à vis du dioxyde de carbone et de l'eau, de sorte à faire réagir les impuretés monoxyde de carbone et/ou hydrogène avec l'oxygène de l'air pour former respectivement du dioxyde de carbone et de l'eau, on élimine les impuretés dioxyde de carbone et eau contenues dans l'air, puis, le cas échéant, on sépare l'azote de l'air par distillation cryogénique.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit métal est le palladium.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le support est de nature minérale.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que ledit support est constitué d'une alumine amorphe ou d'un minéral hydrophobe, tels une zéolithe hydrophobe, une silice hydrophobe, une alumine- α ou une céramique comme l'oxyde de zirconium.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le volume de pores du support est inférieur ou égal à $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, de préférence compris entre $0,3$ et $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5 caractérisé en ce que le rayon des pores du support est inférieur ou égal à 15 nm , de préférence compris entre 1 et 10 nm , et plus préférentiellement comprise entre 1 et 3 nm .

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la teneur en particules de métal du lit catalytique est comprise entre 0,1 et 1 % en poids par rapport au poids total dudit lit catalytique.
- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'on prépare le lit catalytique par imprégnation du support avec une solution aqueuse d'un sel de cuivre, de platine, de palladium, d'osmium, d'iridium, de ruthénium, de rhénium et/ou de rhodium, on sèche le support imprégné, on le calcine, de préférence à une
10 température comprise entre 500°C et 550°C, et on réduit les particules de métal.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que ledit sel est un nitrate.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'on met l'air au contact dudit lit catalytique à une température comprise entre -40°C et 140°C, de préférence à une température comprise entre -20°C et 120°C.
- 20 11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que ladite température est comprise entre 80°C et 120°C.
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'on met l'air au contact dudit lit catalytique à une pression comprise entre 10^5 et $3 \cdot 10^6$ Pa.
- 30 13. Procédé selon l'une des revendications 11 et 12 caractérisé en ce qu'on met l'air au contact dudit lit catalytique à une pression comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $3 \cdot 10^6$ Pa.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9205051
FA 472584

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|--|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| D,Y | EP-A-0 454 531 (AIR LIQUIDE) * le document en entier * --- | 1-5,7, 10,11 |
| Y | EP-A-0 246 031 (ATOMIC ENERGY OF CANADA LIMITED) * page 6, ligne 7 - page 9, ligne 3 * * page 9, ligne 21 - page 10, ligne 3 * * revendications 1-3,5-7 * --- | 1-5,7, 10,11 |
| A | FR-A-1 475 657 (ENGELHARD INDUSTRIES INC.) * page 2, colonne 1, ligne 18 - page 5, colonne 2, ligne 6 * * page 6, colonne 1, ligne 47 - ligne 59 * * revendications * | 1-5,7, 10,11 |
| A | US-A-4 579 723 (W.R.WELTMER ET AL.) * colonne 2, ligne 31 - ligne 68 * * colonne 4, ligne 15 - ligne 47 * * colonne 8, ligne 21 - ligne 29 * * revendication 1 * ----- | 1,3,4,7, 10,12 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) |
| | | C01B B01D |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 08 JANVIER 1993 | | VAN DER POEL W. |
| 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 |

1

EPO FORM 1503 03.82 (F0412)