

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/012835 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01D**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002220

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2003 (11.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09841 1 août 2002 (01.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **JOLI-MAITRE, Elsa** [FR/FR]; 15bis, rue René Leynaud, F-69001 Lyon (FR). **ROULEAU, Loïc** [FR/FR]; 79, chemin des Pierronnières, Bât. F, F-69390 Charly (FR). **DUCREUX, Olivier** [FR/FR]; 10, rue François Debergue, F-78380 Bougival (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: HETEROGENEOUS ADSORBENT AND THE USE THEREOF FOR DIFFUSION SEPARATION METHODS

(54) Titre : ADSORBANT NON HOMOGENE ET SON UTILISATION DANS DES PROCEDES DE SEPARATION DIFFUSIONNELLE

(57) Abstract: The inventive heterogeneous adsorbent comprises a core and at least one external continuous layer. The core of said adsorbent exhibits a volume adsorption capacity which is equal to or higher than 35 % of the volume of the adsorbent, and the layer exhibits a diffusion selectivity higher than 5. Said adsorbent is used for gas or liquids separation methods.

(57) Abrégé : On décrit un adsorbant non-homogène formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue dans lequel le cœur dudit adsorbant présente une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35% du volume de l'adsorbant et la couche extérieure présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. L'adsorbant est utilisé dans des procédés de séparation de gaz ou des procédés de séparation de liquides.



WO 2004/012835 A2

ADSORBANT NON HOMOGENE ET SON UTILISATION DANS DES PROCEDES DE SEPARATION DIFFUSIONNELLE

Domaine technique

5 La présente invention se rapporte à un adsorbant non-homogène constitué d'au moins un cristal formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue, utilisé dans des procédés de séparation diffusionnelle. Les procédés de séparation diffusionnelle exploitent la propriété de deux molécules à être séparées par différence de cinétique de diffusion à l'intérieur de solides de composition chimique différente.

10

Etat de la technique antérieure

Un adsorbant optimal pour réaliser des séparations à l'échelle industrielle telles que la séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air, la séparation de l'argon de l'azote et de
15 l'oxygène, la séparation de paraffines monobranchées des paraffines dibranchées doit présenter, d'une part, une différence de cinétique de diffusion importante entre les molécules à séparer et, d'autre part, une bonne capacité d'adsorption.

Il est connu dans l'état de la technique des adsorbants homogènes, c'est-à-dire constitués
20 d'une même composition chimique dans tout leur volume ; ces adsorbants homogènes présentent généralement soit de bonnes performances en terme de séparation mais n'ont qu'une faible capacité d'adsorption, tel est le cas notamment de la silicalite de type structural MFI, soit présentent de bonnes capacités d'adsorption mais ne permettent pas de réaliser la séparation souhaitée.

25 Il est déjà également connu dans l'état de la technique des adsorbants non-homogènes formés d'un cœur et d'une couche extérieure (FR-A1-2 794 993, EP-A1-1 080 771). La partie centrale de tels adsorbants non-homogènes n'est que faiblement adsorbante voire ne l'est pas du tout et est recouverte, au moins en partie, d'une couche périphérique adsorbante, généralement une zéolithe. La formulation de tels adsorbants ne permet pas d'améliorer les
30 performances du procédé de séparation en terme de capacité d'adsorption mais uniquement de diminuer la résistance diffusionnelle des espèces adsorbées dans la particule d'adsorbant de façon à disposer de particules d'adsorbant à cinétique élevée. Il s'agit dans ce cas d'une séparation thermodynamique où la sélectivité de la couche périphérique est thermodynamique. La présente invention se propose de fournir un nouvel adsorbant non-
35 homogène présentant une capacité d'adsorption sensiblement améliorée par rapport aux adsorbants homogènes et aux adsorbants non-homogènes dont la partie centrale ne joue pas le rôle d'adsorbant.

Résumé de l'invention

L'adsorbant non-homogène selon l'invention est constitué d'au moins un cristal formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue et est caractérisé en ce que le cœur
5 dudit adsorbant présente une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant et la couche extérieure présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. Ledit adsorbant non-homogène est constitué de cristaux regroupés en grains, chaque cristal présentant un cœur et au moins une couche extérieure continue ayant les caractéristiques définies ci-dessus. De préférence, le cœur présente une taille de cristaux
10 comprise entre 0,1 μm et 0,4 μm et la couche extérieure continue présente une épaisseur comprise entre 0,01 et 100 μm .

Intérêt de l'invention

15 La constitution de l'adsorbant non-homogène selon l'invention en un cœur adsorbant et une couche extérieure continue et sélective au sein du cristal permet d'obtenir un adsorbant présentant à la fois une capacité d'adsorption élevée tout en assurant une bonne sélectivité. Aussi, la capacité d'adsorption de l'adsorbant non-homogène étant élevée, le coût des procédés de séparation dans lesquels l'adsorbant non-homogène est utilisé s'en trouve
20 significativement réduit puisque la masse d'adsorbant nécessaire à une séparation donnée est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption. L'invention permet donc de diminuer la quantité d'adsorbant à utiliser pour réaliser une séparation.

Exposé de l'invention

25

L'adsorbant selon la présente invention est un adsorbant non-homogène constitué d'au moins un cristal formé d'un cœur ou noyau central et d'au moins une couche extérieure de composition chimique ou de structure cristalline différente de celle du cœur. Ledit adsorbant étant tout particulièrement adapté pour la séparation diffusionnelle de fluides, il est essentiel
30 qu'au moins une couche extérieure de l'adsorbant soit continue sur la surface du cœur de l'adsorbant afin que ledit cœur ne soit pas en contact direct avec la phase fluide à séparer. Le cœur de l'adsorbant selon l'invention permet de garantir une bonne capacité d'adsorption à cet adsorbant tandis qu'au moins une couche extérieure continue sur la surface du cœur de l'adsorbant permet d'assurer une bonne sélectivité diffusionnelle. Aussi la présente
35 invention concerne un adsorbant non-homogène formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue caractérisé en ce que le cœur dudit adsorbant présente une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant et la couche

extérieure présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. La capacité d'adsorption, exprimée dans le cadre de la présente invention en % volume, peut être assimilée comme étant le volume d'adsorbant accessible à la molécule susceptible d'être adsorbée par unité de volume de l'adsorbant à la température considérée. Par couche extérieure continue, il faut
5 entendre un recouvrement homogène et d'épaisseur uniforme sur la surface du cœur de l'adsorbant. Ladite couche extérieure continue recouvre intégralement le cœur et se caractérise par une importante sélectivité diffusionnelle vis-à-vis de la séparation souhaitée. Aussi, on peut parler de couche extérieure continue et sélective. Elle présente en conséquence une résistance diffusionnelle importante de façon à ne laisser passer qu'une
10 partie des molécules présentes dans le mélange à séparer, c'est-à-dire les molécules les moins encombrées qui diffusent le plus rapidement. Ladite couche extérieure continue, ayant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5, présente une capacité d'adsorption inférieure à celle du cœur de l'adsorbant selon l'invention. Le cœur, totalement recouvert par ladite couche extérieure continue à forte sélectivité diffusionnelle, présente une sélectivité
15 diffusionnelle bien inférieure à celle de ladite couche. Ni le cœur ni la couche extérieure continue de l'adsorbant selon l'invention sont actifs catalytiquement. Ils ne contiennent aucun métal catalytiquement actif afin d'éviter toute réaction et/ou conversion des molécules au contact de l'adsorbant.

20 Plus précisément, l'adsorbant selon la présente invention est constitué de grains, chaque grain étant constitué de cristaux. Conformément à l'invention, chaque cristal est formé d'un cœur ayant une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35% du volume de l'adsorbant et d'une couche extérieure continue de sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. Selon l'invention, la composition du cœur d'un cristal est différente de celle de la couche
25 extérieure continue de ce même cristal. La non-homogénéité de l'adsorbant selon l'invention se situe donc au niveau du cristal (échelle du micromètre), chaque cristal présentant une composition non-homogène dans tout leur volume.

L'adsorbant selon l'invention peut présenter plusieurs couches extérieures de manière à former un adsorbant multi-couche. Conformément à l'invention, au moins une de ces
30 couches enrobe totalement le cœur de façon à former une couche extérieure continue sur la surface du cœur et telle qu'elle présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. L'adsorbant selon l'invention comporte avantageusement une seule couche continue.

De manière préférée, la capacité d'adsorption volumique du cœur de l'adsorbant représente au moins 40 % du volume de l'adsorbant et de manière encore plus préférée, elle représente
35 au moins 45 % du volume de l'adsorbant. La sélectivité diffusionnelle de la couche extérieure continue, recouvrant intégralement le cœur de l'adsorbant, est de préférence supérieure à

10, de manière préférée supérieure à 50, de manière plus préférée supérieure à 100 et de manière encore plus préférée supérieure à 175.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le cœur de l'adsorbant est partiellement ou totalement vide. Dans le cas où le cœur est entièrement vide, la capacité d'adsorption volumique du cœur représente 100% du volume de l'adsorbant. Cette mise en œuvre est particulièrement adaptée pour la séparation de mélanges liquides.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le cœur de l'adsorbant présentant une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant est formé d'un matériau adsorbant constitué d'un solide microporeux cristallisé ayant un diamètre de pores compris entre 0,1 et 20 nm ou d'un solide mésoporeux cristallisé ayant un diamètre de pores de 20 à 500 nm. Parmi les solides microporeux cristallisés, on peut choisir par exemple des céramiques, des argiles, des argiles à piliers, des charbons actifs, des silices, des alumines, des silices-alumines, des zéolithes telles que les zéolithes appartenant au type structural FAU (zéolithe X, zéolithe Y), au type structural BEA (zéolithe beta). Parmi les solides mésoporeux cristallisés, les solides MCM-41 et MCM-48 sont particulièrement préférés. De façon générale, toute hétérostructure poreuse, cristallisée ou amorphe, ayant une taille de pores comprise entre 0,1 nm et 500 nm et ayant une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant, de préférence au moins 40 % du volume de l'adsorbant, et de manière très préférée au moins 45 % du volume de l'adsorbant convient pour former le cœur de l'adsorbant. La taille des cristaux constituant le cœur de l'adsorbant selon l'invention, est avantageusement comprise entre 0,1 μ m et 0,4 mm, de manière plus avantageuse comprise entre 0,2 et 50 μ m et de manière encore plus avantageuse comprise entre 0,5 et 5 μ m. Le cœur de l'adsorbant présente une résistance diffusionnelle négligeable.

Indépendamment de la nature chimique du cœur, c'est-à-dire indépendamment de la présence d'un cœur partiellement ou entièrement vide ou d'un cœur formé d'un solide cristallisé, la couche extérieure continue, présentant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5, est constituée d'un solide microporeux cristallisé ayant un diamètre de pores compris entre 0,1 et 20 nm, de préférence entre 0,1 et 10 nm et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 5 nm. Il s'agit par exemple des charbons actifs, des silices, des alumines, des aluminophosphates, des zéolithes échangées ou non avec différents cations, des zéolithes traitées en surface ou avec un dépôt de surface (type organométallique), des métalosilicates tels que les aluminosilicates, les borosilicates et les titanosilicates et des métallophosphates tels que les aluminophosphates, les gallophosphates et les zincophosphates. L'épaisseur de la couche extérieure continue présentant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5 et entourant entièrement le cœur de l'adsorbant peut être variable selon les adsorbants et également pour un adsorbant déterminé en fonction des molécules à séparer et des

conditions expérimentales, notamment de la température, de la pression, de la vitesse de circulation du fluide. De préférence, l'épaisseur de ladite couche extérieure est comprise entre 0,01 et 100 μm et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 10 μm . Il est particulièrement avantageux que le cœur présente une taille comprise entre 0,2 et 50 μm et qu'au moins une couche extérieure continue présente une épaisseur comprise entre 0,01 et 100 μm , soit une taille maximale des cristaux de l'adsorbant non-homogène selon l'invention de 150 μm . Avantageusement, le cœur de l'adsorbant représente au moins 10 % et au maximum 99% du volume total de l'adsorbant non-homogène selon l'invention, de manière préférée il en représente entre 20 et 90% et de manière encore plus préférée il représente entre 40 et 85% du volume total dudit adsorbant. Dans le cas où l'adsorbant se présente sous forme sphérique ou cylindrique, le rayon du cœur représente au moins 40% du rayon total de l'adsorbant, de manière plus avantageuse il en représente au moins 60% et de manière encore plus avantageuse il représente au moins 70% du rayon total de l'adsorbant. De préférence, l'adsorbant selon l'invention se présente sous forme sphérique.

De façon avantageuse et conformément à l'invention, le solide qui constitue le cœur de l'adsorbant présente une taille de pores plus importante que celle du solide qui constitue la couche extérieure continue.

Pour la mise en œuvre de l'adsorbant selon l'invention, il est préféré d'utiliser pour le cœur et la couche extérieure continue des solides zéolithiques. Lesdits solides zéolithiques diffèrent par leur type structural et/ou par la composition chimique de leur charpente cristalline et/ou par la nature des cations compensateurs. De manière préférée, les zéolithes utilisées comme constituant du cœur de l'adsorbant sont les zéolithes de type structural FAU, notamment la zéolithe Y et la zéolithe X, les zéolithes de type structural BEA, notamment la zéolithe beta, les zéolithes de type structural EUO, notamment la zéolithe EU-1 et les zéolithes de type structural TON, notamment la zéolithe ZSM-22. Les zéolithes utilisées comme constituant la couche extérieure continue sont de préférence des zéolithes ayant le type structural MFI, notamment la zéolithe silicalite. Des associations de solides zéolithiques pour former l'ensemble coeur/couche extérieure continue sont de manière très avantageuse les associations zéolithe Y/silicalite, zéolithe X/silicalite, zéolithe beta/silicalite, zéolithe Y/zéolithe EU-1, zéolithe X/zéolithe EU-1, zéolithe Y/zéolithe ZSM-22 et zéolithe X/zéolithe ZSM-22.

La forme de chacun des cristaux compris dans l'adsorbant selon l'invention n'est pas un paramètre déterminant pour la mise en œuvre dudit adsorbant. Ils peuvent notamment se trouver sous la forme de sphère, de cylindre ou d'ellipsoïde.

La préparation de l'adsorbant non-homogène selon l'invention consiste à former une ou plusieurs couches de solides, dont l'une au moins est continue et sélective, sur un solide à forte capacité d'adsorption constituant le cœur de l'adsorbant selon l'invention ou sur un matériau support organique, facilement décomposable par un traitement thermique ou chimique et laissant ainsi dans le cas de cette décomposition un volume de vide très important. Ledit matériau support organique peut par exemple être le polystyrène. L'une au moins desdites couches enrobe totalement le cœur de l'adsorbant de façon à former une couche extérieure continue et sélective présentant une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5. Cette couche extérieure continue et sélective est constituée d'un solide microporeux cristallisé, par exemple d'une zéolithe de type structurale MFI. Le cœur de l'adsorbant peut être constitué de l'un des matériaux cités plus haut.

L'adsorbant non-homogène selon l'invention peut, par exemple, être préparé par un procédé comprenant :

- a) l'adhésion de nano-cristaux de zéolithes sélectives sur des cristaux de solides constituant le cœur avec éventuellement des agents de liaison chimique (agent de greffage) ou électrostatique (agent d'inversion de charge de surface). Cette adhésion peut être réalisée en une ou plusieurs opérations, par exemple en milieu agité et aqueux, par exemple après un traitement préalable du solide constituant le cœur avec un agent de liaison chimique ou électrostatique,
- b) la croissance de zéolithes sélectives, avec éventuellement le dépôt ou la formation préalable de nano-cristaux jouant le rôle de germes permettant l'ensemencement, facilitant la croissance et adhésés par exemple par la méthode ci-dessus. Cette croissance peut être réalisée en une ou plusieurs opérations, par exemple en milieu agité et aqueux sous conditions hydrothermales avec les sources des éléments nécessaires à la cristallisation des zéolithes, par exemple après le dépôt de nano-cristaux de la zéolithe recherchée.

Les nano-cristaux de zéolithe peuvent être synthétisés par la méthode dite de « solution claire » telle qu'elle est décrite dans l'article de V. Valtchev et al (*J. Mater. Chem*, 2002, 12, 1914-1918). Les agents de liaison électrostatique peuvent être des polymères cationiques tels que ceux décrits par V. Valtchev et al, notamment le Rediflock 4150® (AKZO Nobel) et le Berocell 6100® (AKZO Nobel) (*Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*", Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 135, p298).

Le solide constituant le cœur peut éventuellement subir divers traitements avant le dépôt de la couche. Pour les zéolithes et matériaux mésoporeux, des traitements de modifications

thermiques et chimiques classiques connues de l'homme du métier peuvent être envisagés, en particulier, des opérations de calcination pour évacuer par exemple le structurant organique et des opérations d'échanges ioniques pour mettre les zéolithes sous la forme cationique recherchée. Des traitements de surface peuvent éventuellement être opérés pour
5 extraire les éléments néfastes à la formation de cette couche, pour favoriser la réactivité du coeur ou l'ancrage des cristaux de cette couche. Ces traitements peuvent également comprendre l'adsorption d'agents spécifiques d'inversion de charge ou de greffage pour assurer l'adhésion des cristaux de la couche.

Après formation de la couche, des opérations de modifications thermiques et chimiques
10 peuvent être conduites, pour décomposer par exemple les agents structurants, ou les agents de liaison organique, ou le matériau support organique s'il en est utilisé un, et pour mettre les zéolithes sous leur forme cationique recherchée.

L'adsorbant non-homogène peut être mis en forme par les techniques connues de l'homme
15 du métier, en particulier la granulation ou l'extrusion, avec un liant. La mise en forme est avantageusement suivie d'un séchage et d'une calcination. Ces solides mis en forme peuvent subir des traitements thermiques et chimiques, tels que ceux décrits ci-dessus, avant utilisation dans les procédés d'adsorption.

20 Le solide constituant le coeur de l'adsorbant est choisi de manière à conférer à l'adsorbant selon l'invention les dimensions requises. L'épaisseur de la couche extérieure continue et sélective est assurée par le contrôle des conditions d'adhésion, en particulier le nombre d'étapes.

25 L'adsorbant selon l'invention peut être utilisé dans tous les procédés de séparation faisant appel à la sélectivité diffusionnelle comme force motrice de la séparation et utilisant des techniques de séparation par adsorption bien connues de l'Homme du métier se réalisant par effet de pression (PSA ou Pressure Swing Adsorption), par effet de température (TSA ou Temperature Swing Adsorption), par un mixte des deux effets de température et de pression
30 (PTSA ou Pressure and Temperature Swing Adsorption), par effet du vide (VSA ou Vacuum Swing Adsorption) ou en CCS (contre courant simulé), CCS réactif.

L'adsorbant selon l'invention est avantageusement utilisé dans des procédés de séparation de gaz ou de vapeur. Il est également utilisé avec succès dans des procédés de séparation de liquides. Il est de préférence utilisé pour la séparation d'isomères paraffiniques selon le
35 degré de ramification (espèces normales, mono-, di-, tri-branchées) et de manière très préférée pour la séparation des paraffines monobranchées des paraffines dibranchées.

EXEMPLES

Exemple 1 : préparation d'un adsorbant non-homogène selon l'invention.

5

On prépare un adsorbant non-homogène dans lequel le cœur est constitué de zéolithe X (type structural faujasite) et la couche extérieure est constituée d'une silicalite-1 (type structural MFI).

10

La couche de silicalite-1 est formée sur les cristaux de zéolithe X par croissance après adhésion de nano-cristaux de silicalite-1.

Synthèse de la zéolithe X :

15

La zéolithe X est synthétisée selon la méthode décrite par R.W. Thompson et al (*Zeolites*, 1993, vol 13, 645-653). Le gel est préparé à partir d'une solution de silicate de sodium, d'aluminate de sodium et de triéthanolamine selon la formulation

4,76 Na₂O - 1,0 Al₂O₃ - 3,5 SiO₂ - 454 H₂O - 2 TEA

20

La solution d'aluminate de sodium est préparée par dissolution de soude (Aldrich) puis de fils d'aluminium (Aldrich) dans de l'eau permutée. La triéthanolamine (Aldrich) est ajoutée à cette solution pour la stabiliser. La solution de silicate de sodium est obtenue par dilution de métasilicate de sodium nonahydraté (Fischer) dans l'eau permutée. Les deux solutions sont mélangées vigoureusement pour former le gel.

25

Le gel est introduit dans un autoclave de 125 ml sous pression autogène, à 115°C pendant 24 h pour assurer la cristallisation. Le solide est récupéré par filtration, lavé abondamment sur le filtre à l'eau permutée et séché en étuve à 60°C pendant 12 h sous air. Le solide se présente sous forme de cristaux de zéolithe X (de type FAU) avec une pureté de 95 % d'après l'analyse par diffraction des rayons X. La taille moyenne des cristaux est voisine de 6 μm.

Synthèse de nano-cristaux de silicalite-1 :

30

Les nano-cristaux de silicalite-1 ont été synthétisés par la méthode dite de "solution claire" décrite dans l'article de V. Valtchev et al (*J. Mater. Chem*, 2002, 12, 1914-1918).

Le gel est préparé à partir d'une solution de tétraéthylorthosilicate, d'hydroxyde de tétrapropylammonium selon la formulation :

9 TPAOH - 25 SiO₂ - 480 H₂O - 100EtOH

35

Le tétraéthylorthosilicate (Merck) est dilué dans l'eau permutée. Cette solution est mélangée vigoureusement à celle d'hydroxyde de tétrapropylammonium (Merck, 20 % pds)

et laisser sous agitation pendant 14 h à température ambiante, pour favoriser l'hydrolyse de la source de silicium, produisant l'éthanol (EtOH).

Le gel obtenu est introduit dans un autoclave de 125 ml à 60°C pendant 3 semaines pour assurer la cristallisation. Le solide est récupéré par ultracentrifugation puis lavé par de multiples dispersions dans une solution d'ammoniaque (0,1 M NH₃, pH=9,5) et dispersé dans cette solution à 2 % pds de zéolithe. Le solide se présente sous forme de cristaux de zéolithe silicalite-1 (de type MFI) avec une pureté de 99 % d'après l'analyse par diffraction des rayons X et de taille de l'ordre de 100 nm d'après la microscopie électronique à transmission.

Adsorption et croissance des cristaux de silicalite-1 sur les cristaux de zéolithe X :

Les nano-cristaux de silicalite-1 sont adhérents sur la zéolithe X par inversion de charge de la zéolithe X avec un polymère cationique selon la méthode décrite dans l'article de V. Valtchev (Zeolites and Mesoporous Materials Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, Studies in Surface Science and catalysis, vol 135, 298).

Le polymère d'inversion de charge (Rediflock 4150, Akzo) est adsorbé sur la zéolithe en solution aqueuse. La dispersion de nano-cristaux de silicalite-1 est mélangée à celle de zéolithe X adsorbée avec le polymère cationique.

La croissance des cristaux de silicalite-1 est effectuée par trois opérations hydrothermales à 95°C pendant 24 h en autoclave de 125 ml avec le gel conduisant aux nano-cristaux de silicalite-1. Après chaque opération hydrothermale, le solide en suspension est récupéré par filtration et lavé abondamment sur filtre à l'eau permutée. Le solide issu des trois opérations de croissance hydrothermale est séché en étuve à 60°C pendant 12 h et soumis à un traitement de calcination pour extraire le structurant organique présent dans la porosité de la couche de silicalite-1 et nécessaire à sa formation. Le traitement de calcination est effectué de manière à limiter la détérioration de la couche, sous un mélange gazeux azote-oxygène, avec 5 % vol O₂, à 500°C pendant 2 h.

Le produit ainsi obtenu présente les deux phases zéolithiques silicalite-1 et X d'après la diffraction des rayons X et se compose d'une couche extérieure de nano-cristaux de silicalite-1 continue et sélective d'épaisseur de 1 µm, sur des cristaux de zéolithe X, de diamètre de 6 µm.

Exemple 2 : Séparation de paraffines mono/dibranhées. Application à la séparation du 3-méthylpentane (3-MP) et du 2,2 diméthylbutane (22DMB)

Les performances d'un adsorbant homogène, testé pour réaliser la séparation du 3-méthylpentane (3MP) et du 2,2 diméthylbutane (22DMB), sont comparées à celles obtenues avec l'adsorbant non-homogène préparé selon l'exemple 1, testé pour la séparation des mêmes molécules. L'adsorbant homogène est entièrement constitué de zéolithe silicalite et se présente sous la forme d'une sphère de rayon $R = 1 \mu\text{m}$.

Les principales propriétés d'adsorption et de diffusion des molécules que l'on souhaite séparer, à savoir le 3-méthylpentane (3MP) et le 2,2 diméthylbutane (22DMB), dans les deux adsorbants étudiés sont notées dans le tableau 1.

10 **Tableau 1** : propriétés d'adsorption et de diffusion du 3MP et du 22DMB dans la zéolithe X et dans la silicalite

	Zéolithe X	Zéolithe silicalite
Capacité d'adsorption à 200°C (% volume)	45,0	18,1
Coefficients de diffusion du 3MP à 200°C (m^2/s)	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-14}$
Coefficients de diffusion du 22DMB à 200°C (m^2/s)	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-16}$
Sélectivité diffusionnelle	4	250

15 Le tableau 1 montre clairement que la zéolithe X possède une très bonne capacité d'adsorption pour les molécules que l'on souhaite séparer, mais peu de sélectivité diffusionnelle. A l'inverse la silicalite présente une très bonne sélectivité diffusionnelle pour les deux paraffines, mais une capacité d'adsorption plus de 3 fois inférieure à celle de la zéolithe X. Enfin, les coefficients de diffusion du 3MP et du 22DMB sont beaucoup plus élevés dans la zéolithe X que dans la silicalite.

20 La capacité d'adsorption de l'adsorbant non-homogène se calcule par la formule

$$q_s = q_{s_{\text{silicalite}}} + \left(\frac{R_{cX}}{R_{c\text{silicalite}}} \right)^3 \cdot (q_{sX} - q_{s_{\text{silicalite}}}), \text{ où } q_{sX} \text{ et } q_{s_{\text{silicalite}}} \text{ sont respectivement les}$$

capacités d'adsorption de la zéolithe X et de la silicalite à 200°C et R_{cX} et $R_{c\text{silicalite}}$ sont respectivement les rayons de la zéolithe X et de la silicalite.

25 Dans cet exemple, le rayon du cœur de l'adsorbant représente 75% du rayon total de l'adsorbant non-homogène, ce qui donne une capacité d'adsorption volumique représentant 29,4 % du volume de l'adsorbant, soit une augmentation de la capacité d'adsorption de

62,7% par rapport à celle de la silicalite. La capacité d'adsorption de l'adsorbant non-homogène est donc 1,627 fois plus importante que celle de l'adsorbant homogène.

Calcul des propriétés diffusionnelles :

5

Le tableau 2 présente les temps caractéristiques de diffusion du 3MP et du 22DMB dans l'adsorbant homogène constitué de silicalite (non conforme à l'invention) et dans l'adsorbant non-homogène constitué d'un cœur en zéolithe X et d'une couche extérieure en silicalite (conforme à l'invention). Ces temps caractéristiques sont définis dans le cas d'une sphère

10 par la formule $\frac{R_c^2}{D}$, où R_c est le rayon de la sphère et D le coefficient de diffusion, et représentent le temps moyen nécessaire à la molécule pour parcourir la distance caractéristique du solide étudié.

Tableau 2 : temps caractéristiques de diffusion du 3MP et du 2,2-DMB dans les deux adsorbants étudiés.

15

		Temps caractéristique de diffusion dans la zéolithe X (s)	Temps caractéristique de diffusion dans la silicalite (s)	Temps total (s)
Adsorbant homogène (entièrement constitué de silicalite)	3MP	—	20	20
	22DMB	—	5000	5000
Adsorbant non-homogène (cœur en zéolithe X; couche extérieure en silicalite)	3MP	0.012	20	20.012
	22DMB	0.045	5000	5000.045

Il apparaît que les temps caractéristiques de diffusion du 3MP et du 22DMB sont les mêmes dans les deux adsorbants. La diffusion de ces molécules dans la zéolithe X étant très rapide, la résistance diffusionnelle induite par la présence de ce solide dans l'adsorbant non-homogène est négligeable. Les deux adsorbants sont donc identiques en terme de sélectivité diffusionnelle de séparation. En conséquence, l'adsorbant non-homogène selon l'invention permet de maintenir les propriétés de sélectivité diffusionnelle tout en doublant les capacités d'adsorption de l'adsorbant homogène. L'introduction d'un cœur constitué d'un matériau adsorbant dans la structure d'un adsorbant de manière à former un adsorbant non-

25

homogène conduit donc à une amélioration sensible de la capacité d'adsorption, l'adsorbant non-homogène conservant des propriétés de sélectivité diffusionnelle très satisfaisantes.

REVENDICATIONS

1. Adsorbant non-homogène constitué d'au moins un cristal formé d'un cœur et d'au moins une couche extérieure continue caractérisé en ce que le cœur dudit adsorbant présente une capacité d'adsorption volumique représentant au moins 35 % du volume de l'adsorbant et la couche extérieure présente une sélectivité diffusionnelle supérieure à 5.
2. Adsorbant non-homogène selon la revendication 1 caractérisé en ce que la capacité d'adsorption volumique du cœur représente au moins 40 % du volume de l'adsorbant.
3. Adsorbant non-homogène selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la sélectivité diffusionnelle est supérieure à 10.
4. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la capacité d'adsorption du cœur est supérieure à celle de la couche extérieure continue.
5. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le cœur est partiellement ou totalement vide.
6. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le cœur contient un solide micro- ou mésoporeux cristallisé.
7. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la couche extérieure continue contient un solide microporeux cristallisé.
8. Adsorbant non-homogène selon la revendication 6 caractérisé en ce que le cœur présente une taille de cristaux comprise entre 0,1 μm et 0,4 mm.
9. Adsorbant non-homogène selon la revendication 8 caractérisé en ce que le cœur présente une taille de cristaux comprise entre 0,2 μm et 50 μm .
10. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la couche extérieure continue présente une épaisseur comprise entre 0,01 et 100 μm .
11. Adsorbant non-homogène selon la revendication 10 caractérisé en ce que la couche extérieure continue présente une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 μm .

12. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le cœur et ladite couche extérieure continue sont des solides zéolithiques.
13. Adsorbant non-homogène selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce qu'il se présente sous forme sphérique ou cylindrique.
14. Adsorbant non-homogène selon la revendication 13 caractérisé en ce que le rayon du cœur représente au moins 40% du rayon total de l'adsorbant.
15. Utilisation d'un adsorbant selon l'une des revendications 1 à 14 dans un procédé de séparation de gaz ou de vapeur.
16. Utilisation d'un adsorbant selon l'une des revendications 1 à 14 dans un procédé de séparation de liquides.