



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2016/01/29
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/08/11
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2017/07/24
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2016/050197
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/124842
(30) Priorité/Priority: 2015/02/02 (FR1550781)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 20/18* (2006.01),
B01D 53/04 (2006.01), *B01D 53/047* (2006.01),
B01J 20/28 (2006.01), *C01B 39/22* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
ARKEMA FRANCE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
LUTZ, CECILE, FR;
BOUVIER, LUDIVINE, FR;
NICOLAS, SERGE, FR;
VITTENET, JULLIAN, FR;
SZENDROVICS, SYLVIE, FR;
PERSILLON, QUITTERIE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : ADSORBANTS ZEOLITHIQUES DE HAUTE SURFACE EXTERNE ET LEURS UTILISATIONS
(54) Title: ZEOLITE ADSORBENTS HAVING A HIGH EXTERNAL SURFACE AREA AND USES THEREOF

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne l'utilisation, pour la séparation de gaz, d'au moins un matériau adsorbant zéolithique comprenant au moins une zéolithe de type FAU, ledit adsorbant présentant une surface externe supérieure à $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, une teneur en phase non zéolithique (PNZ) telle que $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$, et de ratio atomique Si/Al compris entre 1 et 2,5. L'invention concerne également un matériau adsorbant zéolithique présentant un rapport Si/Al tel que $1 \leq \text{Si/Al} < 2,5$, un volume mésoporeux compris entre $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, un rapport $(V_{\text{micro}} - V_{\text{més}}) / V_{\text{micro}}$ compris entre -0,5 et 1,0, bornes non incluses, et une teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$.



(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
11 août 2016 (11.08.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/124842 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 20/18 (2006.01) *B01D 53/047* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *C01B 39/22* (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/050197

(22) Date de dépôt international :
29 janvier 2016 (29.01.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1550781 2 février 2015 (02.02.2015) FR

(71) Déposant : CECA S.A. [FR/FR]; 89, Boulevard National,
92250 La Garenne Colombes (FR).

(72) Inventeurs : LUTZ, Cécile; L'Armadière, Chemin Berna-
thaur, 64290 Gan (FR). BOUVIER, Ludivine; 10 rue Sel-
kirk, 64300 Orthez (FR). NICOLAS, Serge; 10 Impasse
Claire Fontaine, 64140 Lons (FR). VITTENET, Jullian;
12 rue de l'Horloge, 64300 Orthez (FR). SZENDROVICS,
Sylvie; 40, Route de Caubin, 64370 Arthez-de-bearn (FR).
PERSILLON, Quitterie; 29, Rue du Luy du Béarn, 64160
Morlaas (FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; ARKEMA France
(DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes
Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ZEOLITE ADSORBENTS HAVING A HIGH EXTERNAL SURFACE AREA AND USES THEREOF

(54) Titre : ADSORBANTS ZEOLITHIQUES DE HAUTE SURFACE EXTERNE ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract : The present invention concerns the use, for gas separation, of at least one zeolite adsorbent material comprising at least one FAU zeolite, said adsorbent having an external surface area greater than $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a non-zeolite phase (PNZ) content such that $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$, and an Si/Al atomic ratio of between 1 and 2.5. The invention also concerns a zeolite adsorbent material having an Si/Al ratio such that $1 \leq \text{Si/Al} < 2.5$, a mesoporous volume of between $0.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, a $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}})/V_{\text{micro}}$ ratio of between -0.5 and 1.0, non-inclusive, and a non-zeolite phase (PNZ) content such that $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation, pour la séparation de gaz, d'au moins un matériau adsorbant zéolithique comprenant au moins une zéolithe de type FAU, ledit adsorbant présentant une surface externe supérieure à $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, une teneur en phase non zéolithique (PNZ) telle que $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$, et de ratio atomique Si/Al compris entre 1 et 2,5. L'invention concerne également un matériau adsorbant zéolithique présentant un rapport Si/Al tel que $1 \leq \text{Si/Al} < 2,5$, un volume mésoporeux compris entre $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, un rapport $(V_{\text{micro}} - V_{\text{meso}}) / V_{\text{micro}}$ compris entre -0,5 et 1,0, bornes non incluses, et une teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$.



WO 2016/124842 A1

ADSORBANTS ZEOLITHIQUES DE HAUTE SURFACE EXTERNE ET LEURS UTILISATIONS

5 **[0001]** L'invention concerne l'utilisation de matériaux adsorbants zéolithiques sous forme d'agglomérés comprenant au moins une zéolithe de type faujasite, les dits adsorbants présentant une importante surface externe caractérisée par adsorption d'azote, et un volume microporeux élevé, pour la séparation en phase gaz, en particulier dans des procédés modulés en pression, soit de type PSA (Adsorption modulée en pression ou
10 « Pressure Swing Adsorption » en langue anglaise) soit de type VSA (Adsorption modulée en vide ou « Vacuum Swing Adsorption » en langue anglaise), soit de type VPSA (procédé hybride des 2 précédents), soit de type RPSA (« Rapid Pressure Swing Adsorption » en langue anglaise), dans des procédés modulés en température de type TSA (Adsorption modulée en température ou « Temperature Swing Adsorption » en langue anglaise) et/ou
15 dans des procédés modulés en pression et en température de type PTSA (Adsorption modulée en Pression et en Température ou « Pressure and Temperature Swing Adsorption » en langue anglaise).

[0002] La présente invention concerne également un procédé de séparation et de purification de gaz utilisant lesdits adsorbants zéolithiques présentant une importante
20 surface externe.

[0003] L'invention concerne également des matériaux adsorbants zéolithiques utilisables dans le cadre de la présente invention présentant une importante surface externe et comprenant du lithium et/ou du calcium et/ou du sodium.

[0004] L'utilisation de ce type d'agglomérés est particulièrement avantageuse dans les
25 applications où la cinétique de transfert, la capacité volumique d'adsorption, paramètres déterminants pour l'efficacité et la productivité globale du procédé, ainsi que de faibles pertes de charge sont recherchées.

[0005] Dans les technologies de séparation par adsorption, beaucoup d'efforts ont été consentis ces dernières années pour augmenter la productivité horaire des lits
30 d'adsorbants, notamment en augmentant la fréquence des cycles d'adsorption/désorption, ce qui signifie que l'adsorbant mis en œuvre, en plus de ses propriétés thermodynamiques d'adsorption, doit pouvoir se saturer par adsorption et restituer à la désorption le gaz adsorbé dans des laps de temps de plus en plus courts. Les adsorbants doivent donc être conçus de manière à avoir un transfert de masse le plus efficace possible, c'est-à-dire de
35 telle sorte que les gaz à séparer ou à purifier atteignent le plus rapidement possible les sites d'adsorption et soient également désorbés le plus rapidement possible.

[0006] Plusieurs pistes ont été explorées pour atteindre cet objectif. La première méthode proposée par la littérature consiste à diminuer la taille des particules adsorbantes. Il est généralement admis que ceci a pour effet de permettre une diffusion plus rapide des gaz dans le réseau macroporeux, la constante cinétique de transfert de matière étant
5 inversement proportionnelle au carré du diamètre des particules (ou dimension équivalente, selon la morphologie des adsorbants). On citera par exemple l'article « *Adsorbent particle size effects in the separation of air by rapid pressure swing adsorption* », de E. Alpay et coll., *Chemical Engineering Science*, **49**(18), 3059-3075, (1994).

[0007] Le document WO2008/152319 décrit la préparation, par atomisation, d'adsorbants
10 résistants mécaniquement de petites tailles, qui sont par exemple utilisés dans des concentrateurs portables d'oxygène médical, comme le montre le document US2013/0216627. Le principal inconvénient de la réduction de la taille des particules adsorbantes est l'augmentation des pertes de charge dans les adsorbeurs et la consommation énergétique importante qui y est associée. Ceci est particulièrement
15 rédhibitoire dans les procédés d'adsorption de production industrielle de gaz.

[0008] La deuxième méthode consiste à améliorer l'aptitude au transfert intra-granulaire des adsorbants, sans changer leur taille. Les demandes internationales WO99/43415, WO99/43416, WO99/43418, WO2002/049742, WO2003/004135 décrivent des adsorbants à cinétique améliorée obtenus par conversion en matière active zéolithique du liant
20 d'agglomération ainsi que les procédés associés de séparation de gaz, plus efficaces qu'avec des particules classiques.

[0009] Le document WO2008/051904 propose un procédé de fabrication par extrusion/sphéronisation de billes d'adsorbants zéolithiques à base de zéolithe LiX à diffusion améliorée. Le document WO2008/109882 décrit quant à lui la préparation
25 d'adsorbants à haute résistance mécanique et à transfert de masse amélioré à partir de zéolithes LiX ou LiLSX et de moins de 15% de liant silicique introduit sous forme colloïdale.

[0010] La demande EP1240939 propose de sélectionner pour des utilisations en procédé PSA ou VSA des adsorbants présentant un certain rapport entre leurs constantes cinétiques de transport des composés adsorbables dans la phase gazeuse et dans la phase
30 solide. Le document US6328786 définit un seuil minimal de résistance mécanique et un coefficient cinétique au-delà duquel les adsorbants sont préférés pour une utilisation en procédé PSA. La demande EP1048345 décrit des adsorbants à macroporosité élevée fabriqués par une technique de sphéronisation et de lyophilisation.

[0011] Une troisième méthode consiste à améliorer l'accès à l'adsorbant en utilisant
35 différentes géométries de mise en forme combinant à la fois des épaisseurs réduites de matière active et des sections de passage du fluide suffisamment larges pour permettre un

écoulement avec des pertes de charges limitées. On peut citer les feuilles et tissus adsorbants, les monolithes de type nids d'abeille, mousses ou autres.

[0012] Le document FR2794993 propose d'utiliser des billes hétérogènes, avec une couche périphérique adsorbante de faible épaisseur enrobant un cœur inerte : la distance de diffusion est donc réduite, sans augmenter les pertes de charges. Ce système a le défaut d'être d'une faible efficacité volumique : une partie conséquente de l'adsorbent est occupée par de la matière inerte au sens de l'adsorption, ce qui a un impact important en termes de dimensions des installations et donc d'investissements, voire de poids, ce qui peut être gênant, dans le cas d'appareil de purification/séparation portatifs, tels que par exemple les concentrateurs d'oxygène médical.

[0013] Les demandes de brevets US2012/0093715 et US2013/0052126 enseignent que l'on peut former des structures zéolithiques monolithiques avec une structure hiérarchisée, par ajout d'un polymère au milieu réactionnel de synthèse : comme pour les feuilles et les tissus adsorbants, les solides obtenus présentent un volume macroporeux et un volume mésoporeux très importants, ces solides sont donc très peu denses et leur efficacité volumique est faible, du fait de leur faible capacité d'adsorption volumique.

[0014] Ainsi, toutes ces géométries adsorbantes de diverses natures posent des problèmes de mise en œuvre relativement complexe, de tenue mécanique à la fatigue ou à l'attrition et de faible efficacité volumique, puisque la teneur en matière active est souvent réduite au profit de liants inertes ou autre fibres de renforcement mécanique ou puisque les matériaux obtenus sont très peu denses.

[0015] Il reste donc un besoin pour des adsorbants zéolithiques utiles pour la séparation et la purification des gaz possédant de bonnes propriétés de transfert qui ne présentent pas les inconvénients liés à l'utilisation des adsorbants de l'art antérieur. En particulier, il reste un besoin pour un adsorbant zéolithique possédant de plus grandes capacités d'adsorption et de meilleures cinétiques d'adsorption/désorption, permettant en particulier une utilisation plus intensive des procédés, et notamment des procédés PSA, TSA ou VPSA.

[0016] Les inventeurs ont maintenant découvert que les objectifs précités peuvent être atteints en totalité ou au moins en partie grâce aux adsorbants spécifiquement dédiés aux utilisations de séparation et de purification des gaz tels qu'ils vont être décrits maintenant.

[0017] Ainsi, et selon un premier aspect, l'invention concerne l'utilisation pour la séparation de gaz, d'au moins un matériau adsorbant zéolithique comprenant au moins une zéolithe de type FAU, ledit adsorbant présentant :

- une surface externe, mesurée par adsorption d'azote et exprimée en m^2 par gramme d'adsorbant, supérieure à $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et de préférence comprise entre $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et de préférence encore comprise entre $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de manière

encore plus préférée entre $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et tout particulièrement entre $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$,

- une teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$, de préférence $3\% \leq \text{PNZ} \leq 25\%$, de préférence encore $3\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$, avantageusement $5\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$, mieux encore $7\% \leq \text{PNZ} \leq 18\%$, mesurée par DRX (Diffraction par Rayons X), en poids par rapport au poids total de l'adsorbant,
- un volume mésoporeux ($V_{\text{mésoporeux}}$) compris entre $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ à $0,25 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, et de préférence encore entre $0,09 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence encore entre $0,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, bornes incluses,
- et de ratio atomique Si/Al de l'adsorbant compris entre 1 et 2,5, de préférence entre 1 et 2,0, de préférence encore entre 1 et 1,8, et de manière tout à fait préférée, entre 1 et 1,6, l'ensemble des mesures étant effectuées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

[0018] Dans la présente description, le terme « zéolithe de type FAU » désigne une zéolithe de type faujasite, avantageusement une zéolithe faujasite mésoporeuse choisie parmi les zéolithes de type LSX, MSX, X, Y et leurs mélanges. Selon un mode de réalisation le matériau adsorbant zéolithique peut également comprendre une ou plusieurs autres zéolithe(s) choisie(s) parmi les zéolithes de type FAU (LSX, MSX, X, Y), de type LTA, de type CHA (Chabazite), de type HEU (Clinoptilolite), et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles, et de préférence encore parmi les zéolithes LSX, MSX, X, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles.

[0019] D'autres zéolithes peuvent être présentes en quantités minoritaires dans les adsorbants de l'invention ou utilisables dans le procédé de l'invention. Ces zéolithes peuvent être considérées comme des polluants, notamment en raison du fait qu'elles ne contribuent pas à l'adsorption des gaz, autrement dit qu'elles sont inertes vis-à-vis de l'adsorption des gaz. Ces zéolithes comprennent, à titre d'exemples non limitatifs, la sodalite, l'hydroxysodalite, la zéolithe P, et autres zéolithes inertes vis-à-vis de l'adsorption des gaz.

[0020] Les différents types de zéolithes présentes dans le matériau adsorbant zéolithique sont déterminés par DRX. La quantité de zéolithes est également mesurée par DRX et est exprimée en % en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant.

[0021] En corollaire, dans la présente invention, le terme « phase non zéolithique » (ou « PNZ ») désigne toute phase présente dans le matériau adsorbant, autre que la ou les zéolithe(s) définie(s) ci-dessus, dénommé « phase zéolithique » ou « PZ ». La quantité de phase non zéolithique est exprimée par le complément à 100% de la phase zéolithique de l'adsorbant, autrement dit :

$$\%PNZ = 100 - \%PZ,$$

où %PNZ représente le pourcentage en poids de PNZ et %PZ le pourcentage en poids de phase zéolithique, par rapport au poids total de l'adsorbant.

[0022] Par « adsorbant échangé à au moins 95% au sodium », on entend qu'au moins 5 95% des sites cationiques échangeables de la phase zéolithique sont occupés par des cations sodium.

[0023] Ce matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium peut être obtenu et de préférence est obtenu selon le protocole suivant : le matériau adsorbant zéolithique à échanger au sodium est introduit dans une solution de chlorure de sodium à 10 1 mole de NaCl par litre, à 90°C, pendant 3 heures, avec un rapport liquide sur solide de 10 mL.g⁻¹. L'opération est répétée *n* fois, *n* étant au moins égal à 1, de préférence au moins égal à 2, de préférence au moins égal à 3, de préférence encore au moins égal à 4.

[0024] Les solides issus des opérations d'échange *n*-1 et *n* sont successivement quatre fois lavés par immersion dans de l'eau à raison de 20 mL.g⁻¹ pour éliminer les excès de sel, 15 puis séchés pendant 12 heures à 80°C sous air, avant d'être analysés par fluorescence X. Si le pourcentage massique en oxyde de sodium du matériau adsorbant zéolithique, entre les opérations d'échange *n*-1 et *n*, est stable à ± 1%, ledit matériau adsorbant zéolithique est considéré comme étant « dans sa forme échangée à au moins 95% au sodium ». Le cas échéant, on procède à des échanges supplémentaires tels que décrit précédemment 20 jusqu'à obtention d'une stabilité du pourcentage massique en oxyde de sodium de ± 1%.

[0025] On pourra notamment procéder à des échanges cationiques batch successifs, avec un large excès de chlorure de sodium, jusqu'à ce que la teneur massique en oxyde de sodium du matériau adsorbant zéolithique, déterminé par analyse chimique de type fluorescence X, soit stable à ± 1%. Cette méthode de mesure est explicitée plus loin dans 25 la description. En variante, le matériau adsorbant zéolithique peut déjà se trouver intrinsèquement dans sa forme échangée au sodium après l'étape de synthèse lorsque cette dernière est effectuée exclusivement en milieu alcalin sodique.

[0026] Le ratio atomique Si/Al du matériau adsorbant zéolithique est mesuré par analyse chimique élémentaire en fluorescence X, technique bien connue de l'homme du métier et 30 explicitée plus loin dans la description. On procède si nécessaire à l'échange sodium avant analyses selon le mode opératoire détaillé ci-dessus.

[0027] Par « Vmicro », on entend le volume microporeux du matériau adsorbant zéolithique dont la technique de mesure est explicitée plus loin. Par « Vmésoporeux », on entend le volume mésoporeux du matériau adsorbant zéolithique dont la technique de mesure est 35 explicitée plus loin.

[0028] Selon un mode de réalisation préféré, ledit au moins un matériau adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention présente un rapport ($V_{\text{micro}} - V_{\text{més}})/V_{\text{micro}}$ compris entre -0,5 et 1,0, bornes non incluses, de préférence entre -0,1 et 0,9, bornes non incluses, de préférence entre 0 et 0,9, bornes non incluses, de préférence encore entre 0,2 et 0,8, bornes non incluses, de préférence encore entre 0,4 et 0,8, bornes non incluses, de manière préférée entre 0,6 et 0,8, bornes non incluses, où V_{micro} est le volume microporeux mesuré par la méthode de Dubinin-Raduskevitch et $V_{\text{més}}$ est le volume mésoporeux déterminé par la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH), l'ensemble des mesures étant effectuées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

[0029] Selon encore un autre mode de réalisation, ledit au moins un matériau adsorbant zéolithique présente un volume microporeux (V_{micro} , ou encore volume de Dubinin-Raduskevitch), exprimé en cm^3 par gramme de matériau adsorbant, compris entre $0,210 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,360 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,230 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,240 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence encore $0,250 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, mesuré sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

[0030] À partir du volume microporeux selon Dubinin-Raduskevitch mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé au sodium, on peut également calculer un volume de Dubinin-Raduskevitch global de(s) zéolithe(s) FAU, pondéré de la PNZ.

[0031] Le volume total des macro- et méso-pores des matériaux adsorbants zéolithiques utilisable dans le cadre de la présente invention, mesuré par intrusion de mercure, est avantageusement compris entre $0,15 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence compris entre $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,40 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et de manière très préférée compris entre $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

[0032] La fraction en volume des macropores du matériau adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention est de préférence comprise entre 0,2 et 1,0 du volume total des macro- et méso-pores, de manière très préférée comprise entre 0,4 et 0,8, et de manière encore plus préférée entre 0,45 et 0,65 bornes incluses, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

[0033] Les matériaux adsorbants zéolithiques utilisables dans le cadre de la présente invention sont soit connus ou peuvent être préparés à partir de modes opératoires connus, ou encore sont nouveaux et à ce titre font partie intégrante de la présente invention.

[0034] Selon encore un mode de réalisation préféré, l'utilisation selon l'invention met en œuvre un matériau adsorbant zéolithique comprenant au moins une zéolithe de type FAU mésoporeuse. Par « mésoporeuse », on entend une zéolithe qui présente, conjointement

à la microporosité inhérente à la structure de la zéolithe, des cavités internes de taille nanométrique (mésoporosité), facilement identifiables par observation au moyen d'un microscope électronique à transmission (MET ou « TEM » en langue anglaise), comme décrit par exemple dans US7785563.

5 **[0035]** Plus précisément, ladite zéolithe FAU du matériau adsorbant zéolithique est une zéolithe FAU mésoporeuse, c'est-à-dire une zéolithe présentant une surface externe, définie par la méthode du t-plot décrite plus loin, comprise entre $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, bornes incluses. Par extension, au sens de la présente invention, une « zéolithe non mésoporeuse » est une zéolithe présentant
10 éventuellement une surface externe, définie par la méthode du t-plot décrite plus loin, strictement inférieure à $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

[0036] En particulier, les matériaux adsorbants zéolithiques utilisables dans le cadre de la présente invention comprennent au moins une zéolithe de type FAU, ladite au moins une zéolithe de type FAU présente un ratio Si/Al répondant à l'inéquation $1 \leq \text{Si/Al} < 1,5$, de
15 préférence $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,4$, et de manière encore préférée un ratio atomique Si/Al égal à $1,00 \pm 0,05$, ledit ratio Si/Al étant mesuré par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) solide du silicium 29 (RMN ^{29}Si), selon les techniques bien connues de l'homme du métier.

[0037] Le ratio Si/Al de chacune des zéolithes présente(s) dans l'adsorbant est mesuré également par RMN du solide.

20 **[0038]** Selon un mode de réalisation préféré, la zéolithe FAU du matériau adsorbant zéolithique se présente sous forme de cristaux dont le diamètre moyen en nombre, mesuré au microscope électronique à balayage (MEB), est inférieur à $20 \mu\text{m}$, de préférence compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$, de préférence compris entre $0,1$ et $10 \mu\text{m}$, de préférence compris entre $0,5 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$, de manière plus préférée compris entre $0,5 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$, bornes
25 incluses.

[0039] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, ledit matériau adsorbant zéolithique comprend au moins un cation choisi parmi les ions des Groupes IA, IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB de la classification périodique, les ions trivalents de la série des lanthanides ou terres-rares, l'ion zinc (II), l'ion argent (I), l'ion cuivrique (II), l'ion chromique (III), l'ion ferrique
30 (III), l'ion ammonium et/ou l'ion hydronium, les ions préférés étant les ions calcium, lithium, sodium, potassium, baryum, césium, strontium, zinc et terres-rares et de préférence encore les ions sodium, calcium et lithium.

[0040] Selon un mode de réalisation, le matériau adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention comprend au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux
35 choisi parmi sodium, calcium, lithium, les mélanges de deux ou trois d'entre eux en toutes proportions, dont les teneurs, exprimées en oxydes, sont de préférence telles que :

- teneur en CaO comprise entre 0 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 3 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 7,5 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière préférée entre 9 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, bornes incluses,
 - teneur en Li_2O comprise entre 0 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 3 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 5 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière préférée entre 6,5 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, bornes incluses,
 - teneur en Na_2O comprise entre 0 et 22% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 0 et 19% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 0 et 15% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de manière préférée entre 0 et 10% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière tout à fait préférée entre 0 et 7% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, avantageusement entre 0 et 2% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique bornes incluses,
 - étant entendu que le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins un des trois métaux choisis parmi lithium, sodium et calcium,
 - ledit matériau adsorbant zéolithique pouvant également comprendre au moins une terre rare, choisie parmi les lanthanides et les actinides, de préférence parmi les lanthanides, en une teneur comprise généralement entre 0 et 10%, de préférence entre 0 et 7%,
 - ledit matériau adsorbant zéolithique pouvant également comprendre, dans de faibles quantités (% exprimé en oxyde, inférieur à 5%, de préférence inférieur à 2%) d'un ou plusieurs autres cations autres que lithium, sodium et calcium, par exemple et de préférence choisis parmi le potassium, baryum, strontium, césium, métaux de transition tels que argent, et autres.
- [0041]** Selon la présente invention, les matériaux adsorbants zéolithiques décrits ci-dessus se montrent tout particulièrement utiles adaptés et efficaces dans les procédés pour la séparation en phase gaz, en particulier dans des procédés modulés en pression et/ou en température, soit de type PSA, soit de type VSA, soit de type VPSA, soit de type RPSA, soit de type TSA et/ou dans des procédés de type PTSA.
- [0042]** Plus précisément, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un matériau adsorbant zéolithique, comprenant au moins une zéolithe de type FAU, comme

défini ci-dessus, pour la séparation de gaz. Par séparation de gaz, on entend les purifications, pré-purifications, éliminations, et autres séparations d'un ou plusieurs composés gazeux présents dans un mélange d'un ou plusieurs composés gazeux.

[0043] Selon un aspect préféré de la présente invention, les matériaux adsorbants zéolithiques utilisables pour la purification des gaz sont des matériaux ne générant que peu de pertes de charge ou des pertes de charge acceptables pour les utilisations précitées.

[0044] On préfère ainsi les matériaux adsorbants zéolithiques agglomérés et mis en forme réalisés selon toutes techniques connues de l'homme du métier telles qu'extrusion, compactage, agglomération sur assiette granulatrice, tambour granulateur, atomisation et autres. Les proportions de liant d'agglomération et de zéolithes mises en œuvre sont typiquement celles de l'art antérieur, c'est-à-dire comprises entre 5 parties et 30 parties en poids de liant pour 95 parties à 70 parties en poids de zéolithe.

[0045] Le matériau adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention, qu'il soit sous forme de billes, d'extrudés ou autres, présente en général un diamètre volumique moyen, ou une longueur moyenne (plus grande dimension lorsqu'il n'est pas sphérique), inférieur ou égal à 7 mm, de préférence compris entre 0,05 mm et 7 mm, de manière encore préférée compris entre 0,2 mm et 5 mm et plus préférentiellement entre 0,2 mm et 2,5 mm.

[0046] Les matériaux adsorbants zéolithiques utiles dans le contexte de la présente invention présentent en outre des propriétés mécaniques tout particulièrement appropriées aux applications auxquels ils sont destinés, c'est-à-dire :

- soit une résistance à l'écrasement en lit (REL) mesurée selon la norme ASTM 7084-04 comprise entre 0,5 MPa et 3 MPa, de préférence entre 0,75 MPa et 2,5 MPa, pour un matériau de diamètre volumique moyen (D50) ou une longueur (plus grande dimension lorsque le matériau n'est pas sphérique), inférieur(e) à 1 mm, bornes incluses,
- soit une résistance à l'écrasement en grain, mesurée selon les normes ASTM D 4179 (2011) et ASTM D 6175 (2013), comprise entre 0,5 daN et 30 daN, de préférence comprise entre 1 daN et 20 daN, pour un matériau de diamètre volumique moyen (D50) ou une longueur (plus grande dimension lorsque le matériau n'est pas sphérique), supérieur(e) ou égal(e) à 1 mm, bornes incluses.

[0047] Selon un autre mode de réalisation préféré, l'utilisation selon l'invention met en œuvre au moins un matériau adsorbant zéolithique présentant une capacité volumique d'adsorption élevée, c'est-à-dire un volume microporeux volumique exprimé en $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ de matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium, ledit volume microporeux volumique étant supérieur à $0,10 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de préférence supérieur à $0,12 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de préférence encore supérieur à $0,15 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de manière encore préférée supérieur à

0,16 cm³.cm⁻³, de préférence encore supérieur à 0,18 cm³.cm⁻³, de manière tout à fait préférée supérieur à 0,20 cm³.cm⁻³.

[0048] Selon encore un autre mode de réalisation, l'utilisation selon l'invention met de préférence en œuvre au moins un matériau adsorbant zéolithique présentant une perte au feu, mesurée à 950°C selon la norme NF EN 196-2, comprise entre 0 et 5%, de préférence entre 0 et 3% en poids.

[0049] En particulier, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un matériau adsorbant zéolithique tel qu'il vient d'être défini pour la purification du gaz naturel, en particulier pour l'élimination des impuretés et de préférence pour l'élimination du dioxyde de carbone et/ou des mercaptans, présent(s) dans le gaz naturel, et notamment selon des procédés d'adsorption modulés en pression et/ou température (PSA ou TSA ou PTSA), de préférence TSA ou PTSA. On préfère en particulier utiliser pour ces types d'applications, les matériaux adsorbants comprenant une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type choisi parmi NaX et CaX, et leurs mélanges.

[0050] Pour ces types d'applications, on préfère un matériau adsorbant zéolithique dont le diamètre moyen volumique (ou la plus grande longueur) est compris entre 0,3 mm et 7,0 mm, de préférence entre 0,8 mm et 5,0 mm, et de préférence encore entre 2,0 mm et 5,0 mm, bornes incluses.

[0051] Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un matériau adsorbant zéolithique tel qu'il vient d'être défini pour la séparation non cryogénique des gaz industriels et des gaz de l'air, et en particulier pour l'adsorption d'azote dans la séparation de gaz de l'air, en particulier pour l'enrichissement de l'oxygène de l'air. Cette utilisation est tout particulièrement adaptée dans les dispositifs d'adsorption modulés en pression (PSA) selon des cycles très courts (typiquement compris entre 0,1 seconde et 10 secondes, de préférence entre 0,1 seconde et 5 secondes), et notamment dans les concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire, comme décrit par exemple dans la demande WO2008/152319.

[0052] Dans le cas de l'utilisation selon l'invention pour la séparation non cryogénique des gaz industriels et des gaz de l'air, ces procédés sont bien connus de l'art antérieur, et notamment du document EP0893157 qui décrit de manière générale les procédés de séparation/purification de gaz au moyen d'adsorbants zéolithiques.

[0053] Pour les applications de séparation non cryogénique des gaz industriels et des gaz de l'air et de préférence de séparation d'azote pour l'enrichissement en oxygène, on préfère en outre le matériau adsorbant zéolithique comprenant au moins une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type choisi parmi NaX, LiX, CaX, LiCaX, NaLSX, LiLSX, CaLSX, LiCaLSX, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, ledit matériau

adsorbant zéolithique comprenant au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux choisi parmi sodium, calcium, lithium, les mélanges de deux ou trois d'entre eux en toutes proportions, dont les teneurs exprimées en oxydes sont telles que définies précédemment.

[0054] Plus particulièrement, l'utilisation décrite ci-dessus est tout particulièrement adaptée à la séparation d'azote pour l'enrichissement en oxygène, et tout particulièrement pour l'utilisation dans des concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire. On préfère dans ces cas utiliser au moins un matériau adsorbant zéolithique comprenant du sodium, du calcium et/ou du lithium, seuls ou en mélange, et on préfère tout particulièrement pour ces types d'applications, utiliser un matériau adsorbant zéolithique comprenant au moins une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type choisi parmi NaX, LiX, CaX, LiCaX, NaLSX, LiLSX, CaLSX, LiCaLSX, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, de préférence parmi CaLSX, LiLSX, LiCaLSX, de préférence encore au moins une zéolithe LiLSX, de préférence LiLSX mésoporeuse.

[0055] Pour des applications de la séparation des gaz industriels et des gaz de l'air en général, on préfère un matériau adsorbant zéolithique sous forme de billes dont le diamètre moyen volumique est compris entre 0,05 mm et 5 mm, de préférence entre 0,05 mm et 3,0 mm, de préférence encore entre 0,05 mm et 2,0 mm.

[0056] Pour des applications spécifiques d'enrichissement d'air en oxygène, par exemple des concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire, on préfère un matériau adsorbant zéolithique sous forme de billes dont le diamètre moyen volumique est compris entre 0,05 mm et 1 mm, de préférence entre 0,1 mm et 0,7 mm, de préférence encore entre 0,3 mm et 0,6 mm.

[0057] Selon un autre mode de réalisation, l'invention concerne l'utilisation d'au moins un matériau adsorbant zéolithique tel qu'il vient d'être défini pour la purification de gaz de synthèse. Un exemple de procédé de purification de gaz de synthèse est décrit dans le brevet EP1312406. Les gaz de synthèse visés ici sont en particulier des gaz de synthèse à base d'hydrogène et de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et d'azote, et plus particulièrement des mélanges d'hydrogène et de monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et d'azote, ces gaz de synthèse pouvant en outre contenir, ou être pollués par, du dioxyde de carbone et une ou plusieurs éventuelles autres impuretés, telles que par exemple et à titre non limitatif une ou plusieurs impuretés choisies parmi azote, monoxyde de carbone, oxygène, ammoniac, hydrocarbures et dérivés oxygénés, en particulier alcanes, notamment méthane, alcools, notamment méthanol, et autres.

[0058] L'utilisation selon la présente invention est ainsi tout particulièrement adaptée à l'élimination d'azote, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, de méthane, et autres impuretés, de préférence par des procédés d'adsorption modulés en pression (PSA),

pour la production d'hydrogène. Pour ces types d'applications, on préfère les matériaux adsorbants comprenant une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type choisi parmi NaX, LiX, LiLSX, CaX, CaLSX, LiCaX, LiCaLSX, de préférence choisi parmi NaX, NaLSX, LiCaLSX, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

5 **[0059]** Pour ces types d'applications, on préfère un matériau adsorbant zéolithique dont le diamètre moyen volumique (ou la plus grande longueur) est compris entre 0,3 mm et 7 mm, de préférence entre 0,8 mm et 5,0 mm, et de préférence encore entre 1,0 mm et 3,0 mm, bornes incluses.

[0060] Selon encore un autre mode de réalisation, l'invention concerne également
10 l'utilisation d'au moins un matériau adsorbant zéolithique tel qu'il vient d'être défini pour la purification d'air des unités cryogéniques (« Air Séparation Units » en langue anglaise ou « ASU »), en particulier pour l'élimination d'hydrocarbures, de dioxyde de carbone et d'oxydes d'azote, en amont des unités de distillations cryogéniques. Pour ces types d'applications, de préférence mises en œuvre dans des procédés PSA, TSA ou PTSA, et
15 de manière préférée TSA ou PTSA, on préfère les matériaux adsorbants zéolithiques comprenant une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de types choisis parmi NaX, NaLSX, CaX, CaLSX, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

[0061] Pour ces types d'applications, on préfère un matériau adsorbant zéolithique dont le diamètre moyen volumique (ou la plus grande longueur) est compris entre 0,3 mm et
20 7,0 mm, et de préférence encore entre 0,5 mm et 5,0 mm, bornes incluses.

[0062] Selon un autre aspect, l'invention concerne un matériau adsorbant zéolithique présentant :

- un rapport Si/Al dudit adsorbant, tel que $1 \leq \text{Si/Al} < 2,5$, de préférence $1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$, de préférence encore $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,8$, et de préférence encore entre $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,6$,
- 25 • un volume mésoporeux compris entre $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ à $0,25 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, et de préférence encore entre $0,09 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence encore entre $0,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, bornes incluses
- de rapport $(V_{\text{micro}} - V_{\text{més}})/V_{\text{micro}}$ compris entre -0,5 et 1,0, bornes non incluses, de préférence -0,1 et 0,9, bornes non incluses, de préférence 0 et 0,9, bornes non incluses,
30 de préférence encore entre 0,2 et 0,8, bornes non incluses, de préférence encore entre 0,4 et 0,8, bornes non incluses, de manière préférée entre 0,6 et 0,8, bornes non incluses, où le V_{micro} est mesuré par la méthode de Dubinin-Raduskevitch et le $V_{\text{més}}$ est mesuré par la méthode BJH, et
- une teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$, de préférence
35 $3\% \leq \text{PNZ} \leq 25\%$, de préférence encore $3\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$, avantageusement

$5\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$, mieux encore $7\% \leq \text{PNZ} \leq 18\%$, mesuré par DRX, en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique,

l'ensemble des mesures étant effectuées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

5 **[0063]** Le matériau adsorbant zéolithique de l'invention tel qu'il vient d'être défini est un matériau nouveau en ce qu'il résulte de l'agglomération, avec un liant comme écrit plus loin, d'au moins une zéolithe FAU mésoporeuse, où le terme « mésoporeuse », déjà précédemment défini désigne une zéolithe qui présente, conjointement à la microporosité inhérente à la structure de la zéolithe, des cavités internes de taille nanométrique
10 (mésoporosité), facilement identifiables par observation au moyen d'un microscope électronique à transmission (MET ou « TEM » en langue anglaise), comme décrit par exemple dans US7785563.

[0064] Plus précisément, le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins une zéolithe FAU mésoporeuse, c'est-à-dire une zéolithe présentant une surface externe,
15 définie par la méthode du t-plot décrite plus loin, comprise entre $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, bornes incluses.

[0065] En outre le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention comprend au moins un métal choisi parmi le lithium, le sodium, le calcium et les mélanges de deux ou plusieurs de ces métaux, de préférence deux métaux choisis parmi le lithium, le sodium, le calcium,
20 de préférence sodium et lithium ou sodium et calcium ou sodium, lithium et calcium. On préfère en outre les matériaux adsorbants zéolithiques dans lesquels la teneur en oxyde de baryum est inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence encore inférieure à 0,1%, en poids par rapport au poids total du matériau.

[0066] Ces caractéristiques rendent le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention
25 particulièrement adapté aux traitements des gaz, comme cela été décrit plus haut dans la présente description.

[0067] Le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention peut se présenter sous toutes les formes connues de l'homme du métier, et de préférence sous formes géométriques simples, c'est-à-dire sous formes granulaires, par exemple de type billes ou bâtonnets,
30 c'est-à-dire sous formes sphériques ou cylindriques, respectivement. De telles formes simples sont tout particulièrement bien adaptées car elles sont faciles à mettre en œuvre notamment en raison de leurs formes et de leurs tailles compatibles avec les technologies existantes. En outre, ces formes simples rendent les procédés mis en œuvre peu énergivores, le matériau adsorbant zéolithique générant peu de pertes de charge, et
35 présentant des propriétés de transfert améliorées.

[0068] Le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention peut être préparé selon toute méthode connue de l'homme du métier, et en particulier, et de préférence, à partir du procédé de préparation de FAU mésoporeuse tel que décrit par exemple par W. Schwieger (*Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), **51**, 1962-1965) et en agglomérant les cristaux obtenus
5 avec au moins un liant organique ou minéral, de préférence minéral, de préférence encore un liant choisi parmi les argiles, zéolithisables ou non, et en particulier parmi les kaolins, kaolinites, nacrites, dickites, halloysites, attapulgites, sépiolites, montmorillonites, bentonites, illites et métakaolins, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs de ces argiles, en toutes proportions.

10 **[0069]** L'agglomération et la mise en forme peuvent être réalisées selon toutes les techniques connues de l'homme du métier, telles qu'extrusion, compactage, agglomération sur assiette granulatrice, tambour granulateur, atomisation et autres. Ces différentes techniques présentent l'avantage de permettre la préparation de matériaux adsorbants selon l'invention possédant les tailles et formes précédemment décrites et tout
15 particulièrement bien adaptées aux traitements des gaz.

[0070] Les proportions de liant d'agglomération (par exemple argiles, comme indiqué précédemment) et de zéolithe(s) mis en œuvre pour la préparation sont typiquement celles de l'art antérieur, et varient selon la teneur en PNZ souhaitée et le degré de zéolithisation du liant. Ces proportions sont aisément calculables par l'homme du métier spécialiste de la
20 synthèse d'agglomérés zéolithiques.

[0071] Les agglomérés des matériaux adsorbants zéolithiques, qu'ils soient sous forme de billes, d'extrudés ou autres, ont en général un diamètre volumique moyen, ou une longueur moyenne (plus grande dimension lorsqu'ils ne sont pas sphériques), inférieur ou égal à 7 mm, de préférence compris entre 0,05 mm et 7 mm, de manière encore préférée
25 compris entre 0,2 mm et 5 mm et plus préférentiellement entre 0,2 mm et 2,5 mm.

[0072] Le procédé de préparation des matériaux adsorbants zéolithiques selon l'invention est aisément adaptable à partir des procédés de préparation connus de l'homme du métier, comme déjà indiqué, la mise en œuvre d'au moins une zéolithe FAU mésoporeuse ne modifiant pas sensiblement ces procédés connus, ce qui fait que le procédé de préparation
30 est un procédé de mise en œuvre aisée, rapide et économique et donc facilement industrialisable avec un minimum d'étapes.

[0073] Le matériau adsorbant zéolithique de l'invention comprend de préférence à la fois des macro-pores, des méso-pores et des micro-pores. Par « macro-pores », on entend des pores dont l'ouverture est supérieure à 50 nm, de préférence comprise entre 50 nm et
35 400 nm. Par « méso-pores », on entend des pores dont l'ouverture est comprise entre 2 nm

et 50 nm, bornes non incluses. Par « micro-pores », on entend des pores dont l'ouverture est inférieure à 2 nm.

[0074] Selon un mode de réalisation préféré, le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention présente un volume microporeux (volume de Dubinin-Raduskevitch), exprimé en cm^3 par gramme de matériau adsorbant zéolithique, compris entre $0,210 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,360 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,230 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence encore entre $0,240 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, avantageusement entre $0,250 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, ledit volume microporeux étant mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

[0075] Le volume total des macro- et méso-pores des matériaux adsorbants zéolithiques selon l'invention, mesuré par intrusion de mercure, est avantageusement compris entre $0,15 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence compris entre $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,40 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et de manière très préférée compris entre $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

[0076] La fraction en volume des macropores du matériau adsorbant zéolithique est de préférence comprise entre 0,2 et 1,0 du volume total des macro- et méso-pores, de manière très préférée comprise entre 0,4 et 0,8, et de manière encore plus préférée entre 0,45 et 0,65 bornes incluses, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

[0077] La taille des cristaux de zéolithe de type FAU utilisées pour préparer le matériau adsorbant zéolithique de l'invention, ainsi que la taille des éléments de zéolithe de type FAU dans le matériau adsorbant zéolithique, sont mesurées par observation au microscope électronique à balayage (MEB). De manière préférée, le diamètre moyen des cristaux de zéolithe de type FAU est compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$ de préférence entre $0,5 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$, et de préférence encore entre $0,5 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. L'observation MEB permet également de confirmer la présence de phase non zéolithique comprenant par exemple du liant résiduel (non converti lors de l'éventuelle étape de zéolithisation) ou toute autre phase amorphe dans les agglomérés.

[0078] Selon un mode de réalisation préféré, le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention présente une surface externe, mesurée par adsorption d'azote et exprimée en m^2 par gramme d'adsorbant, supérieure à $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et de préférence comprise entre $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et de préférence encore comprise entre $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de manière encore préférée entre $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et tout particulièrement entre $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

[0079] Selon un mode de réalisation préféré, le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention présente une capacité volumique d'adsorption élevée, c'est-à-dire un volume microporeux volumique exprimé en $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ de matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium, ledit volume microporeux volumique étant supérieur à 0,10 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de préférence supérieur à 0,12 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de préférence encore supérieur à 0,15 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de manière encore préférée supérieur à 0,16 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de préférence encore supérieur à 0,18 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de manière tout à fait préférée supérieur à 0,20 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$.

[0080] Selon un mode de réalisation préféré, le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention comprend au moins une zéolithe FAU mésoporeuse telle que définie précédemment, ladite au moins une zéolithe présentant un rapport Si/Al, tel que $1 \leq \text{Si/Al} < 1,5$, de préférence $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,4$. Selon un aspect tout particulièrement préféré, la ratio Si/Al de ladite au moins une zéolithe FAU mésoporeuse est égal à 1,00 +/- 0,05, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

[0081] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, ledit matériau adsorbant zéolithique comprend au moins un cation choisi parmi les ions des Groupes IA, IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB de la classification périodique, les ions trivalents de la série des lanthanides ou terres-rares, l'ion zinc (II), l'ion argent (I), l'ion cuivrique (II), l'ion chromique (III), l'ion ferrique (III), l'ion ammonium et/ou l'ion hydronium, les ions préférés étant les ions calcium, lithium, sodium, potassium, baryum, césium, strontium, zinc et terres-rares et de préférence encore les ions sodium, calcium et lithium, comme indiqué précédemment.

[0082] Les teneurs en métaux du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention, exprimées en oxydes, sont de préférence celles indiquées précédemment, et plus particulièrement :

- teneur en CaO comprise entre 0 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 3 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 7,5 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière préférée entre 9 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, bornes incluses,
- teneur en Li_2O comprise entre 0 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 3 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 5 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière préférée entre 6,5 et 12% en poids par rapport au poids total de l'adsorbant, bornes incluses,
- teneur en Na_2O comprise entre 0 et 22% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 0 et 19% en poids par rapport au poids total

du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 0 et 15% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de manière préférée entre 0 et 10% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière tout à fait préférée entre 0 et 7% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, avantageusement entre 0 et 2% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique bornes incluses,

- étant entendu que le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins un des trois métaux choisis parmi lithium, sodium et calcium,
- ledit matériau adsorbant zéolithique pouvant également comprendre au moins une terre rare, choisie parmi les lanthanides et les actinides, de préférence parmi les lanthanides, en une teneur comprise généralement entre 0 et 10%, de préférence entre 0 et 7%,
- ledit matériau adsorbant zéolithique pouvant également comprendre, dans de faibles quantités (% exprimé en oxyde, inférieur à 5%, de préférence inférieur à 2%) d'un ou plusieurs autres cations autres que lithium, sodium et calcium, par exemple et de préférence choisis parmi le potassium, baryum, strontium, césium, métaux de transition tels que argent, et autres.

[0083] Comme indiqué précédemment, on préfère en outre les matériaux adsorbants zéolithiques dans lesquels la teneur en oxyde de baryum est inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3%, de préférence encore inférieure à 0,1%, en poids par rapport au poids total du matériau.

[0084] Selon encore un aspect préféré, le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention ne présente pas de structure zéolithique autre que la structure FAU (faujasite). L'expression « ne présente pas de structure zéolithique autre que la structure FAU », on entend qu'une analyse DRX (diffraction des rayons X) du matériau adsorbant selon l'invention ne permet pas de détecter plus de 5% en poids, de préférence pas plus de 2% en poids, bornes incluses, de structure zéolithique autre qu'une structure faujasite, par rapport au poids total du matériau adsorbant.

[0085] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'invention concerne un matériau adsorbant zéolithique tel que défini précédemment et présentant un volume total des macro- et méso-pores, mesuré par intrusion de mercure, compris entre 0,15 cm³.g⁻¹ et 0,5 cm³.g⁻¹, et une fraction en volume des macropores comprise entre 0,2 et 1 fois ledit volume total des macro- et méso-pores, de préférence comprise entre 0,4 et 0,8, bornes incluses, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

Techniques de caractérisation

[0086] Les propriétés physiques des matériaux adsorbants zéolithiques sont évaluées par les méthodes connues de l'homme du métier, dont les principales d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

5 Granulométrie des cristaux de zéolithes :

[0087] L'estimation du diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolithe de type FAU contenus dans les matériaux adsorbants zéolithiques, et qui sont utilisés pour la préparation dudit matériau adsorbant zéolithique, est réalisée par observation au microscope électronique à balayage (MEB).

10 [0088] Afin d'estimer la taille des cristaux de zéolithe sur les échantillons, on effectue un ensemble de clichés à un grossissement d'au moins 5000. On mesure ensuite le diamètre d'au moins 200 cristaux à l'aide d'un logiciel dédié, par exemple le logiciel Smile View de l'éditeur LoGraMi. La précision est de l'ordre de 3%.

Granulométrie des adsorbants zéolithiques

15 [0089] La détermination du diamètre volumique moyen (ou « diamètre moyen en volume ») du matériau adsorbant zéolithique du procédé selon l'invention est effectuée par analyse de la distribution granulométrique d'un échantillon de matériau adsorbant par imagerie selon la norme ISO 13322-2:2006, en utilisant un tapis roulant permettant à l'échantillon de passer devant l'objectif de la caméra.

20 [0090] Le diamètre moyen en volume est ensuite calculé à partir de la distribution granulométrique en appliquant la norme ISO 9276-2:2001. Dans le présent document, on emploie l'appellation « diamètre moyen en volume » ou bien « taille » pour les matériaux adsorbants zéolithiques. La précision est de l'ordre de 0,01 mm pour la gamme de taille des matériaux adsorbants utiles dans le cadre de la présente invention.

25 Analyse chimique des matériaux adsorbants zéolithiques– ratio Si/Al et taux d'échange :

[0091] Une analyse chimique élémentaire d'un matériau adsorbant zéolithique décrit précédemment, peut être réalisée selon différentes techniques analytiques connues de l'homme du métier. Parmi ces techniques, on peut citer la technique d'analyse chimique
30 par fluorescence de rayons X telle que décrite dans la norme NF EN ISO 12677 : 2011 sur un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDXRF), par exemple Tiger S8 de la société Bruker.

[0092] La fluorescence X est une technique spectrale non destructive exploitant la photoluminescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour établir la composition
35 élémentaire d'un échantillon. L'excitation des atomes généralement par un faisceau de rayons X ou par bombardement avec des électrons, génère des radiations spécifiques

après retour à l'état fondamental de l'atome. On obtient de manière classique après étalonnage pour chaque oxyde une incertitude de mesure inférieure à 0,4% en poids.

[0093] D'autres méthodes d'analyse sont par exemple illustrées par les méthodes par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AES) décrites dans les normes NF EN ISO 21587-3 ou NF EN ISO 21079-3 sur un appareil de type par exemple Perkin Elmer 4300DV.

[0094] Le spectre de fluorescence X a l'avantage de dépendre très peu de la combinaison chimique de l'élément, ce qui offre une détermination précise, à la fois quantitative et qualitative. On obtient de manière classique après étalonnage pour chaque oxyde SiO_2 et Al_2O_3 , ainsi que les différents oxydes (tels que ceux provenant des cations échangeables, par exemple sodium), une incertitude de mesure inférieure à 0,4% en poids. La méthode ICP-AES est particulièrement adaptée pour mesurer la teneur en lithium qui permet de calculer la teneur en oxyde de lithium.

[0095] Ainsi, les analyses chimiques élémentaires décrites ci-dessus permettent à la fois de vérifier le ratio Si/Al de la zéolithe utilisée au sein du matériau adsorbant zéolithique et le ratio Si/Al du matériau adsorbant zéolithique. Dans la description de la présente invention, l'incertitude de mesure du ratio Si/Al est de $\pm 5\%$. La mesure du ratio Si/Al de la zéolithe présente dans le matériau adsorbant peut également être mesurée par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) solide du silicium.

[0096] La qualité de l'échange ionique est liée au nombre de moles du cation considéré dans le matériau adsorbant zéolithique après échange. Plus précisément, le taux d'échange par un cation donné est estimé en évaluant le rapport entre le nombre de moles dudit cation et le nombre de moles de l'ensemble des cations échangeables. Les quantités respectives de chacun des cations sont évaluées par analyse chimique des cations correspondants. Par exemple, le taux d'échange par les ions sodium est estimé en évaluant le rapport entre le nombre total de cation Na^+ et le nombre total de cations échangeables (par exemple Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Cs^+ , Na^+ , etc..), la quantité de chacun des cations étant évaluée par analyse chimique des oxydes correspondants (Na_2O , CaO , K_2O , BaO , Li_2O , Cs_2O , etc.). Cette méthode de calcul comptabilise également les éventuels oxydes présents dans le liant résiduel du matériau adsorbant zéolithique. Toutefois, la quantité de tels oxydes est considérée comme mineure par rapport aux oxydes provenant des cations des sites échangeables de la ou des zéolithes du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention.

Volume macroporeux et mésoporeux

[0097] Les volumes macroporeux et mésoporeux sont mesurés, sur un échantillon échangé à au moins 95% au sodium, par porosimétrie par intrusion de mercure. Un

porosimètre à mercure type Autopore® 9500 de Micromeritics est utilisé pour analyser la répartition du volume poreux contenu dans les macropores et dans les mésopores.

[0098] La méthode expérimentale, décrite dans le manuel opératoire de l'appareil faisant référence à la norme ASTM D4284-83, consiste à placer un échantillon de matériau adsorbant zéolithique à mesurer (de perte au feu connue) préalablement pesé, dans une cellule du porosimètre, puis, après un dégazage préalable (pression d'évacuation de 30 µm Hg pendant au moins 10 min), à remplir la cellule avec du mercure à une pression donnée (0,0036 MPa), et ensuite à appliquer une pression croissante par palier jusqu'à 400 MPa afin de faire pénétrer progressivement le mercure dans le réseau poreux de l'échantillon.

[0100] Dans le présent document, les volumes macroporeux et mésoporeux des matériaux adsorbants zéolithiques, exprimés en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, sont ainsi mesurés par intrusion de mercure et rapportés à la masse de l'échantillon en équivalent anhydre, c'est-à-dire la masse dudit matériau corrigée de la perte au feu.

Résistance mécanique des matériaux adsorbants zéolithiques :

[0101] La résistance à l'écrasement en lit des matériaux adsorbants zéolithiques tels que décrits dans la présent invention est caractérisée selon la norme ASTM 7084-04. Les résistances mécaniques à l'écrasement en grains sont déterminées avec un appareil « Grain Crushing strength » commercialisé par Vinci Technologies, selon les normes ASTM D 4179 et D 6175.

Mesure du Volume microporeux :

[0102] La mesure du volume microporeux est estimée par des méthodes classiques telles que les mesures des volumes de Dubinin-Raduskevitch (adsorption d'azote liquide à 77 K ou d'argon liquide à 87 K).

[0103] Le volume de Dubinin-Raduskevitch est déterminé à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption de gaz, tel que l'azote ou l'argon, à sa température de liquéfaction, en fonction de l'ouverture de pores de la zéolithe : on choisira l'azote pour la FAU. Préalablement à l'adsorption, le matériau adsorbant zéolithique est dégazé entre 300°C et 450°C pendant une durée comprise entre 9 heures et 16 heures, sous vide ($P < 6,7.10^{-4}$ Pa). La mesure des isothermes d'adsorption est ensuite effectuée sur un appareil de type ASAP 2020 de Micromeritics, en prenant au moins 35 points de mesure à des pressions relatives de rapport P/P_0 compris entre 0,002 et 1. Le volume microporeux est déterminé selon Dubinin et Raduskevitch à partir de l'isotherme obtenu, en appliquant la norme ISO 15901-3 (2007). Le volume microporeux évalué selon l'équation de Dubinin et Raduskevitch s'exprime en cm^3 d'adsorbat liquide par gramme de matériau adsorbant zéolithique. L'incertitude de mesure est de $\pm 0,003 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

Mesure du volume microporeux volumique :

[0104] Le volume microporeux volumique se calcule à partir du volume microporeux tel que défini ci-dessus et en multipliant ledit volume microporeux par la masse volumique apparente dudit matériau adsorbant zéolithique. La masse volumique apparente est mesurée comme décrit dans la norme DIN 8948/7.6.

Perte au feu des matériaux adsorbants zéolithiques :

[0105] La perte au feu est déterminée en atmosphère oxydante, par calcination de l'échantillon à l'air à une température de $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$, comme décrit dans la norme NF EN 196-2 (avril 2006). L'écart-type de mesure est inférieur à 0,1%.

Analyse qualitative et quantitative par diffraction des rayons X

[0106] La pureté des zéolithes dans les matériaux adsorbants zéolithiques est évaluée par analyse de diffraction aux rayons X, connue de l'homme du métier sous l'acronyme DRX. Cette identification est réalisée sur un appareil DRX de la marque Bruker.

[0107] Cette analyse permet d'identifier les différentes zéolithes présentes dans le matériau adsorbant car chacune des zéolithes possède un diffractogramme unique défini par le positionnement des pics de diffraction et par leurs intensités relatives.

[0108] Les matériaux adsorbants zéolithiques sont broyés puis étalés et lissés sur un porte échantillon par simple compression mécanique.

[0109] Les conditions d'acquisition du diffractogramme réalisé sur l'appareil D5000 Brucker sont les suivantes :

- tube Cu utilisé à 40 kV – 30 mA ;
- taille des fentes (divergentes, de diffusion et d'analyse) = 0,6 mm ;
- filtre : Ni ;
- dispositif d'échantillon tournant : 15 tr.min^{-1} ;
- plage de mesure : $3^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$;
- pas : $0,02^{\circ}$;
- temps de comptage par pas : 2 secondes.

[0110] L'interprétation du diffractogramme obtenu s'effectue avec le logiciel EVA avec identification des zéolithes à l'aide de la base ICDD PDF-2, release 2011.

[0111] La quantité des fractions zéolithiques FAU, en poids, est mesurée par analyse par DRX, cette méthode est également utilisée pour mesurer la quantité des fractions zéolithiques autres que FAU. Cette analyse est réalisée sur un appareil de la marque Bruker, puis la quantité en poids des fractions zéolithiques est évaluée au moyen du logiciel TOPAS de la société Bruker.

Mesure de la surface externe (m²/g) par la méthode dite du t-plot :

[0112] La méthode de calcul dite du t-plot exploite les données de l'isotherme d'adsorption $Q_{ads} = f(P/P_0)$ et permet de calculer la surface microporeuse. On peut en déduire la surface externe en faisant la différence avec la surface BET qui calcule la surface poreuse totale en m²/g ($S_{BET} = \text{Surface microporeuse} + \text{Surface externe}$).

[0113] Pour calculer la surface microporeuse par la méthode t-plot, on trace la courbe $Q_{ads} \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ en fonction de $t = \text{épaisseur de la couche dépendant de la pression partielle } P/P_0$ qui se formerait sur un matériau non poreux de référence (t fonction de $\log(P/P_0)$) : équation de Harkins et Jura appliquée : $[13,99/(0,034 - \log(P/P_0))^{0,5}]$. Dans l'intervalle t compris entre 0,35 nm et 0,5 nm, on peut tracer une droite qui définit une ordonnée à l'origine Q_{ads} adsorbée qui permet de calculer la surface microporeuse. Si le matériau n'est pas microporeux la droite passe par 0, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

Mesure du Volume mésoporeux :

[0114] La mesure du volume mésoporeux, sur un échantillon échangé à au moins 95% au sodium, est estimée par des méthodes classiques telles que les mesures des volumes de Barret-Joyner-Halenda (adsorption d'azote liquide à 77 K).

[0115] Le volume mésoporeux est déterminé à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption de gaz, tel que l'azote, à sa température de liquéfaction, en fonction de l'ouverture de pores de la zéolithe : on choisira l'azote pour la FAU. Préalablement à l'adsorption, le matériau adsorbant zéolithique est dégazé entre 300°C et 450°C pendant une durée comprise entre 9 heures et 16 heures, sous vide ($P < 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$). La mesure des isothermes d'adsorption est ensuite effectuée sur un appareil de type ASAP 2020 de Micromeritics, en prenant au moins 35 points de mesure à des pressions relatives de rapport P/P_0 compris entre 0,002 et 1. Le volume mésoporeux est déterminé selon Barret-Joyner-Halenda à partir de l'isotherme obtenu, en appliquant la norme ISO 15901-2 (2007). Le volume mésoporeux évalué selon l'équation de Barret-Joyner-Halenda s'exprime en cm³ d'adsorbat liquide par gramme de matériau adsorbant zéolithique.

[0116] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention et n'ont pas pour but d'en limiter la portée telle que définie par les revendications annexées.

Exemple 1 : Préparation d'un matériau adsorbant zéolithique selon l'invention

Étape 1 : Synthèse de cristaux de zéolithe de type LSX mésoporeuse de rapport Si/Al égal à 1,01 et de surface externe égale à 95 m².g⁻¹

a) Préparation du gel de croissance : réacteur agité par vis d'Archimède à 250 tr.min⁻¹.

[0117] Dans un réacteur en inox de 3 litres muni d'une double enveloppe chauffante, d'une sonde température et d'un agitateur, on prépare un gel de croissance en mélangeant une solution d'aluminate contenant 300 g d'hydroxyde de sodium (NaOH), 264 g d'hydroxyde de potassium à 85%, 169 g d'alumine trihydratée ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, contenant 5 65,2% en poids d' Al_2O_3) et 1200 g eau à 25°C en 5 minutes avec une vitesse d'agitation de 250 tr.min⁻¹ avec une solution de silicate contenant 490 g de silicate de sodium, 29,4 g de NaOH et 470 g d'eau à 25°C.

[0118] La stœchiométrie du gel de croissance est la suivante : 4,32 Na₂O / 1,85 K₂O / Al_2O_3 / 2,0 SiO₂ / 114 H₂O. L'homogénéisation du gel de croissance est réalisée sous 10 agitation à 250 tr.min⁻¹, pendant 15 minutes, à 25°C.

b) Ajout du gel de nucléation

[0119] On ajoute au gel de croissance, à 25°C sous agitation à 300 tr.min⁻¹, 11,6 g de gel de nucléation (soit 0,4% en poids) de composition 12 Na₂O/ Al_2O_3 / 10 SiO₂ / 180 H₂O préparé de la même manière que le gel de croissance, et ayant mûri pendant 1 heure à 15 40°C. Après 5 minutes d'homogénéisation à 250 tr.min⁻¹, la vitesse d'agitation est diminuée à 50 tr.min⁻¹ et poursuivie pendant 30 minutes.

c) Introduction dans le milieu réactionnel de l'agent structurant

[0120] On introduit dans le milieu réactionnel 35,7 g de solution de chlorure de [3-(triméthoxysilyl)propyl]octadecyldiméthylammonium (TPOAC) à 60% dans le méthanol 20 (MeOH) avec une vitesse d'agitation de 250 tr.min⁻¹ pendant 5 minutes (ratio molaire TPOAC/ Al_2O_3 = 0,04). Puis on opère à 30°C une étape de maturation pendant 20 heures à 50 tr.min⁻¹ avant de démarrer la cristallisation.

d) Cristallisation en 2 étapes

[0121] On maintient la vitesse d'agitation à 50 tr.min⁻¹ puis on programme une 25 augmentation de la consigne de la double enveloppe du réacteur à 63°C de façon linéaire afin que le milieu réactionnel monte en température à 60°C en 5 heures suivi d'un palier de 21 heures à 60°C ; puis on fixe la consigne de la double enveloppe du réacteur à 102°C afin que le milieu réactionnel monte en température à 95°C en 60 minutes. Après 3 heures de palier à 95°C, on refroidit le milieu réactionnel en faisant circuler de l'eau froide dans la 30 double enveloppe pour stopper la cristallisation.

e) Filtration / lavage

[0122] Les solides sont récupérés sur fritté puis lavés avec de l'eau permutée jusqu'à pH neutre.

f) Séchage / Calcination

35 **[0123]** Afin de caractériser le produit, le séchage est réalisé en étuve à 90°C pendant 8 heures.

[0124] La calcination du produit séché nécessaire pour libérer à la fois la microporosité (eau) et la mésoporosité en éliminant l'agent structurant est effectuée par un dégazage sous vide avec une montée progressive par pas de 50 °C jusqu'à 400°C pendant une durée comprise entre 9 heures et 16 heures, sous vide ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa).

5 **[0125]** Le volume microporeux et la surface externe mesurés selon la méthode du t-plot à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K après dégazage sous vide à 400°C pendant 10 heures sont respectivement 0,215 cm³.g⁻¹ et 95 m².g⁻¹. Le diamètre moyen en nombre des cristaux est de 6 µm. Les diamètres des mésopores calculés à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote par la méthode DFT sont compris entre 5 nm à 10 nm. Le
10 diffractogramme RX correspond à une structure Faujasite (FAU) pure, aucune zéolithe LTA n'est détectée. Le rapport molaire Si/Al de la LSX mésoporeuse déterminé par fluorescence X est égal à 1,01.

[0126] La **Figure 1** présente un cliché obtenu par Microscopie Électronique à Transmission (MET) de la zéolithe ainsi synthétisée.

15

Étape 2 : Préparation d'agglomérés de zéolithe LSX mésoporeuse

[0127] Dans ce qui suit les masses données sont exprimées en équivalent anhydre.

[0128] On prépare un mélange homogène constitué de 1700 g de cristaux de zéolithe LSX mésoporeuse obtenue à l'étape 1, de 300 g d'attapulгите Zeoclay®, commercialisée
20 par CECA, ainsi que de la quantité d'eau telle que la perte au feu de la pâte avant mise en forme est de 35%. On utilise la pâte ainsi préparée sur une assiette granulatrice afin de réaliser des billes de matériau adsorbant zéolithique aggloméré. Une sélection par tamisage des billes obtenues est réalisée de façon à recueillir des billes de diamètre compris entre 0,3 et 0,8 mm et de diamètre moyen en volume égal à 0,55 mm.

25 **[0129]** Les billes sont séchées une nuit en étuve ventilée à 80°C. Elles sont ensuite calcinées pendant 2 h à 550°C sous balayage à l'azote, puis 2 h à 550°C sous balayage à l'air sec décarbonaté.

Étape 3 : Echange lithium et activation des agglomérés de zéolithe LSX mésoporeuse

30 **[0130]** On procède à cinq échanges successifs au moyen de solutions de chlorure de lithium 1 M, à raison de 20 ml.g⁻¹ de solide. Chaque échange est poursuivi pendant 4 h à 100°C, et des lavages intermédiaires sont effectués permettant d'éliminer l'excès de sel à chaque étape. A l'étape finale, on effectue quatre lavages à température ambiante, à raison de 20 ml.g⁻¹.

35 **[0131]** Les billes sont séchées une nuit en étuve ventilée à 80°C. Elles sont ensuite activées pendant 2 h à 550°C sous balayage à l'azote.

[0132] La teneur en oxyde de lithium Li_2O , déterminée par ICP-AES, est de 8,9 % en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique. Le diamètre moyen en volume des billes est de 0,55 mm. La résistance mécanique à l'écrasement en lit des billes de zéolithe LSX mésoporeuse échangée au lithium est de 2,6 daN.

5

Étape 4 : Caractérisations

[0133] Afin de caractériser le matériau adsorbant zéolithique, on l'échange à au moins 95% au sodium de la manière suivante : le matériau adsorbant zéolithique est introduit dans une solution de chlorure de sodium à 1 mole de NaCl par litre, à 90°C, pendant 3 h, avec
10 un rapport liquide sur solide de 10 mL.g⁻¹. L'opération est répétée 4 fois. Entre chaque échange, les solides sont successivement lavés quatre fois par immersion dans de l'eau à raison de 20 mL.g⁻¹ pour éliminer les excès de sel, puis séchés pendant 12 h à 80°C sous air, avant d'être analysés par fluorescence X. Le pourcentage massique en oxyde de sodium du matériau adsorbant zéolithique est égal à 18,2 % et stable à moins de 1 % entre
15 les opérations d'échange 3 et 4. Les billes sont séchées une nuit en étuve ventilée à 80°C. Elles sont ensuite activées pendant 2 h à 550°C sous balayage à l'azote.

[0134] La surface externe est égale à 99 m².g⁻¹ d'adsorbant, le volume microporeux est de 0,264 cm³.g⁻¹ d'adsorbant échangé au sodium. Le volume microporeux volumique est de 0,150 cm³ par cm³ de matériau adsorbant zéolithique échangé au sodium. Le volume
20 mésoporeux est égal à 0,165 cm³.g⁻¹ d'adsorbant échangé au sodium. Le volume total des macro- et méso-pores, mesuré par intrusion mercure, est de 0,42 cm³.g⁻¹ d'adsorbant échangé au sodium.

[0135] Le ratio atomique Si/Al de l'adsorbant est de 1,25. On détermine par RMN solide du silicium 29 le ratio Si/Al de la zéolithe présente dans le matériau zéolithique adsorbant,
25 qui est égal à 1,01.

[0136] La teneur en phase non zéolithique (PNZ), mesurée par DRX et exprimée en poids par rapport au poids total de l'adsorbant, est de 15,3%.

Exemple 2 : Matériau adsorbant zéolithique comparatif

[0137] Le tamis Siliporite® Nitroxy® SXSDM de CECA est un matériau à base de zéolithe LiLSX agglomérée à l'attapulгите. Le diamètre volumique moyen des billes est égal à 0,55 mm. La teneur en oxyde de lithium Li_2O , mesurée par ICP-AES, est de 9,2 % en poids par rapport au poids total de tamis.

[0138] Comme à l'étape 4 de l'exemple 1, on procède à des échanges sodium de façon
35 à obtenir un solide échangé à au moins 95 % au sodium. Comme précédemment, ce résultat est obtenu avec 4 échanges consécutifs.

[0139] Le pourcentage massique en oxyde de sodium du matériau adsorbant zéolithique, obtenu par fluorescence X, est égal à 18,4 % et stable à moins de 1 % entre les opérations d'échange 3 et 4. Les billes sont séchées une nuit en étuve ventilée à 80°C. Elles sont ensuite activées pendant 2 h à 550°C sous balayage à l'azote.

5 [0140] La surface externe est égale à 31 m².g⁻¹ d'adsorbant, le volume microporeux est de 0,265 cm³.g⁻¹ d'adsorbant échangé au sodium. Le volume microporeux volumique est de 0,172 cm³ par cm³ de matériau adsorbant zéolithique échangé au sodium. Le volume mésoporeux est égal à 0,07 cm³.g⁻¹ d'adsorbant échangé au sodium. Le volume total des macro- et méso-pores, mesuré par intrusion mercure, est de 0,31 cm³.g⁻¹ d'adsorbant
10 échangé au sodium.

[0141] Le ratio atomique Si/Al de l'adsorbant est de 1,23. La teneur en phase non zéolithique (PNZ), mesurée par DRX et exprimée en poids par rapport au poids total de l'adsorbant, est de 15,3%.

15 **Exemple 3 :**

Tests de séparation N₂ / O₂ sur un lit fixe d'adsorbant avec modulation de l'adsorption en pression.

[0142] Un test de séparation N₂ / O₂ est réalisé par adsorption dans une colonne unique selon un principe présenté dans E. Alpay et coll. (*ibid.*).

20 [0143] La **Figure 2** décrit le montage réalisé. Une colonne (1) de diamètre intérieur égal à 27,5 mm et de hauteur intérieure égale à 600 mm, remplie de matériau adsorbant zéolithique (2), est alimentée en air sec (3) par intermittence au moyen d'une vanne (4). Le temps d'alimentation de la colonne (1) par le flux (3) est appelé temps d'adsorption. Quand la colonne (1) n'est pas alimentée en air sec, le flux (3) est évacué à l'atmosphère par la
25 vanne (5). Le matériau adsorbant zéolithique adsorbe préférentiellement l'azote, si bien qu'un air enrichi en oxygène sort de la colonne par le clapet anti-retour (6), vers une capacité tampon (7). Une vanne régulatrice (8) délivre en continu le gaz en sortie (9) à un débit constant fixé à 1 NL.min⁻¹.

[0144] Quand la colonne (1) n'est pas alimentée, c'est-à-dire quand la vanne (4) est
30 fermée et la vanne (5) est ouverte, la colonne (1) est dépressurisée par la vanne (10) à l'atmosphère (11), pendant une durée appelée temps de désorption. Les phases d'adsorption et de désorption se succèdent les unes aux autres. Les durées de ces phases sont fixes d'un cycle à l'autre et elles sont réglables. Le Tableau 1 indique l'état respectif des vannes en fonction des phases d'adsorption et de désorption.

Tableau 1

Phase d'adsorption	Phase de désorption
Vanne (4) ouverte	Vanne (4) fermée
Vanne (5) fermée	Vanne (5) ouverte
Vanne (10) fermée	Vanne (10) ouverte

[0145] Les tests sont réalisés successivement avec les matériaux adsorbants zéolithiques de l'exemple 1 (selon l'invention) et de l'exemple 2 (comparatif). La colonne est chargée à volume constant, avec respectivement 204,5 g et 239,7 g de matériaux adsorbants. La pression à l'entrée est fixée à 280 kPa relatifs.

[0146] Le débit en sortie est fixé à 1 NL.min⁻¹. Le temps d'adsorption est fixé à 0,25 s. Le temps de désorption est variable entre 0,25 s et 1,25 s.

[0147] La concentration en oxygène en sortie (9) est mesurée au moyen d'un analyseur d'oxygène Servomex 570A.

[0148] La **Figure 3** montre la teneur en oxygène du flux produit en sortie (9) en fonction du temps de désorption fixé pour les matériaux de l'exemple 1 et de l'exemple 2. En dépit d'une masse moindre chargée dans la colonne, le matériau de l'exemple 1 (selon l'invention) s'avère beaucoup plus efficace (en termes de teneur en oxygène du gaz produit) que le solide de l'exemple 2 (comparatif).

REVENDICATIONS

- 5 1. Utilisation, pour la séparation de gaz, d'au moins un matériau adsorbant zéolithique comprenant au moins une zéolithe de type FAU, ledit adsorbant présentant :
- une surface externe, mesurée par adsorption d'azote et exprimée en m^2 par gramme d'adsorbant, supérieure à $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et de préférence comprise entre $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et de préférence encore comprise entre $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de manière encore plus préférée entre $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et tout particulièrement entre $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$,
 - une teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$, de préférence $3\% \leq \text{PNZ} \leq 25\%$, de préférence encore $3\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$, avantageusement $5\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$, mieux encore $7\% \leq \text{PNZ} \leq 18\%$, mesurée par DRX (Diffraction par Rayons X), en poids par rapport au poids total de l'adsorbant,
 - un volume mésoporeux compris entre $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ à $0,25 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, et de préférence encore entre $0,09 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence encore entre $0,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, bornes incluses,
 - et de ratio atomique Si/Al de l'adsorbant compris entre 1 et 2,5, de préférence entre 1 et 2,0, de préférence encore entre 1 et 1,8, et de manière tout à fait préférée, entre 1 et 1,6, l'ensemble des mesures étant effectuées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.
- 25 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un matériau adsorbant zéolithique présente un rapport $(V_{\text{micro}} - V_{\text{mésos}})/V_{\text{micro}}$ compris entre -0,5 et 1,0, bornes non incluses, de préférence entre -0,1 et 0,9, bornes non incluses, de préférence entre 0 et 0,9, bornes non incluses, de préférence encore entre 0,2 et 0,8, bornes non incluses, de préférence encore entre 0,4 et 0,8, bornes non incluses, de manière préférée entre 0,6 et 0,8, bornes non incluses, où V_{micro} est le volume microporeux mesuré par la méthode de Dubinin-Raduskevitch et $V_{\text{mésos}}$ est le volume mésoporeux mesuré par la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH), l'ensemble des mesures étant effectuées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.
- 35 3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle ledit au moins un matériau adsorbant zéolithique présente un volume microporeux (volume de Dubinin-

Raduskevitch), exprimé en cm^3 par gramme de matériau adsorbant zéolithique, compris entre $0,210 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,360 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,230 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,240 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence encore $0,250 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ladite au moins une zéolithe de type FAU présente un ratio Si/Al répondant à l'inéquation $1 \leq \text{Si/Al} < 1,5$, de préférence $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,4$, et de manière encore préférée un ratio atomique Si/Al égal à $1,00 \pm 0,05$, ledit ratio Si/Al étant mesuré par RMN solide du silicium 29.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ledit matériau adsorbant zéolithique comprend au moins un cation choisi parmi les ions des Groupes IA, IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB de la classification périodique, les ions trivalents de la série des lanthanides ou terres-rares, l'ion zinc (II), l'ion argent (I), l'ion cuivrique (II), l'ion chromique (III), l'ion ferrique (III), l'ion ammonium et/ou l'ion hydronium, les ions préférés étant les ions calcium, lithium, sodium, potassium, baryum, césium, strontium, zinc et terres-rares et de préférence encore les ions sodium, calcium et lithium.

6. Utilisation d'au moins un matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit au moins un matériau comprend au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux choisi parmi sodium, calcium, lithium, les mélanges de deux ou trois d'entre eux en toutes proportions, dont les teneurs exprimées en oxydes sont telles que :

- teneur en CaO comprise entre 0 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 3 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 7,5 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière préférée entre 9 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, bornes incluses,
- teneur en Li_2O comprise entre 0 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 3 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 5 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière préférée entre 6,5 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, bornes incluses,

- teneur en Na_2O comprise entre 0 et 22% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 0 et 19% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 0 et 15% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de manière préférée entre 0 et 10% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière tout à fait préférée entre 0 et 7% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, avantageusement entre 0 et 2% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique bornes incluses,
- étant entendu que le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins un des trois métaux choisis parmi lithium, sodium et calcium,
- ledit matériau adsorbant zéolithique pouvant également comprendre au moins une terre rare, choisie parmi les lanthanides et les actinides, de préférence parmi les lanthanides, en une teneur comprise généralement entre 0 et 10%, de préférence entre 0 et 7%,
- ledit matériau adsorbant zéolithique pouvant également comprendre, dans de faibles quantités (% exprimé en oxyde, inférieur à 5%, de préférence inférieur à 2%) d'un ou plusieurs autres cations autres que lithium, sodium et calcium, par exemple et de préférence choisis parmi le potassium, baryum, strontium, césium, métaux de transition tels que argent, et autres.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour la purification du gaz naturel, en particulier pour l'élimination des impuretés et de préférence pour l'élimination du dioxyde de carbone et/ou des mercaptans, présent(s) dans le gaz naturel.

8. Utilisation selon la revendication 7, dans laquelle le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type choisi parmi NaX et CaX, et leurs mélanges.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la séparation non cryogénique des gaz industriels et des gaz de l'air.

10. Utilisation selon la revendication 9, pour l'adsorption d'azote dans la séparation de gaz de l'air, en particulier pour l'enrichissement de l'oxygène de l'air.

11. Utilisation selon la revendication 9 ou la revendication 10, dans laquelle le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse,

de type choisi parmi NaX, LiX, CaX, LiCaX, NaLSX, LiLSX, CaLSX, LiCaLSX, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

5 **12.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans les dispositifs d'adsorption modulés en pression selon des cycles très courts, et notamment dans les concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire.

10 **13.** Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type choisi parmi CaLSX, LiLSX, LiCaLSX, de préférence encore au moins une zéolithe LiLSX, de préférence LiLSX mésoporeuse.

15 **14.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour la purification de gaz de synthèse, éventuellement pollués par du dioxyde de carbone et une ou plusieurs éventuelles autres impuretés.

20 **15.** Utilisation selon la revendication 14, dans laquelle le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type choisi parmi NaX, LiX, LiLSX, CaX, CaLSX, LiCaX, LiCaLSX, de préférence choisi parmi NaX, NaLSX, LiCaLSX, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

25 **16.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour la purification d'air des unités cryogéniques, en particulier pour l'élimination d'hydrocarbures, de dioxyde de carbone et d'oxydes d'azote, en amont des unités de distillations cryogéniques.

17. Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle le matériau adsorbant zéolithique comprenant au moins une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de types choisis parmi NaX, NaLSX, CaX, CaLSX, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

30 **18.** Matériau adsorbant zéolithique présentant :

- un rapport Si/Al dudit adsorbant, tel que $1 \leq \text{Si/Al} < 2,5$, de préférence $1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$, de préférence encore $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,8$, et de préférence encore entre $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,6$,
- un volume mésoporeux compris entre $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ à $0,25 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, et de préférence encore entre $0,09 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$,
35 de préférence encore entre $0,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, bornes incluses

- de rapport $(V_{\text{micro}} - V_{\text{més0}})/V_{\text{micro}}$ compris entre -0,5 et 1,0, bornes non incluses, de préférence -0,1 et 0,9, bornes non incluses, de préférence 0 et 0,9, bornes non incluses, de préférence encore entre 0,2 et 0,8, bornes non incluses, de préférence encore entre 0,4 et 0,8, bornes non incluses, de manière préférée entre 0,6 et 0,8, bornes non incluses, où le V_{micro} est mesuré par la méthode de Dubinin-Raduskevitch et le $V_{\text{més0}}$ est mesuré par la méthode BJH, et
 - une teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que $0 < \text{PNZ} \leq 30\%$, de préférence $3\% \leq \text{PNZ} \leq 25\%$, de préférence encore $3\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$, avantageusement $5\% \leq \text{PNZ} \leq 20\%$, mieux encore $7\% \leq \text{PNZ} \leq 18\%$, mesuré par DRX, en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique,
- l'ensemble des mesures étant effectuées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

19. Matériau adsorbant zéolithique selon la revendication 18, présentant un volume microporeux, exprimé en cm^3 par gramme de matériau adsorbant zéolithique, compris entre $0,210 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,360 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,230 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence encore entre $0,240 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, avantageusement entre $0,250 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,350 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, ledit volume microporeux étant mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

20. Matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, dont le volume total des macro- et méso-pores, mesuré par intrusion de mercure, est compris entre $0,15 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence entre $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,40 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et de manière très préférée entre $0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $0,35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

21. Matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, présentant une surface externe, mesurée par adsorption d'azote et exprimée en m^2 par gramme d'adsorbant, supérieure à $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et de préférence comprise entre $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et de préférence encore comprise entre $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de manière encore préférée entre $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et tout particulièrement entre $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

22. Matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, présentant un volume microporeux volumique exprimé en $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ de matériau

adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium, supérieur à $0,10 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de préférence supérieur à $0,12 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de préférence encore supérieur à $0,15 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de manière encore préférée supérieur à $0,16 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de préférence encore supérieur à $0,18 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, de manière tout à fait préférée supérieur à $0,20 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$.

5

23. Matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, dont les teneurs en métaux, exprimées en oxydes, sont les suivantes :

- teneur en CaO comprise entre 0 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 3 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 7,5 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière préférée entre 9 et 20,5% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, bornes incluses,
- teneur en Li_2O comprise entre 0 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 3 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 5 et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière préférée entre 6,5 et 12% en poids par rapport au poids total de l'adsorbant, bornes incluses,
- teneur en Na_2O comprise entre 0 et 22% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 0 et 19% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de préférence entre 0 et 15% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, de manière préférée entre 0 et 10% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et de manière tout à fait préférée entre 0 et 7% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, avantageusement entre 0 et 2% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique bornes incluses,
- étant entendu que le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins un des trois métaux choisis parmi lithium, sodium et calcium,
- ledit matériau adsorbant zéolithique pouvant également comprendre au moins une terre rare, choisie parmi les lanthanides et les actinides, de préférence parmi les lanthanides, en une teneur comprise généralement entre 0 et 10%, de préférence entre 0 et 7%,
- ledit matériau adsorbant zéolithique pouvant également comprendre, dans de faibles quantités (% exprimé en oxyde, inférieur à 5%, de préférence inférieur à 2%) d'un ou plusieurs autres cations autres que lithium, sodium et calcium, par exemple et de préférence choisis parmi le potassium, baryum, strontium, césium, métaux de transition tels que argent, et autres.

24. Matériau selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, présentant un volume total des macro- et méso-pores, mesuré par intrusion de mercure, compris entre 0,15 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ et 0,5 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, et une fraction en volume des macropores comprise entre 0,2 et 1 fois ledit volume total des macro- et méso-pores, de préférence comprise entre 0,4 et 0,8, bornes incluses, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

1/3

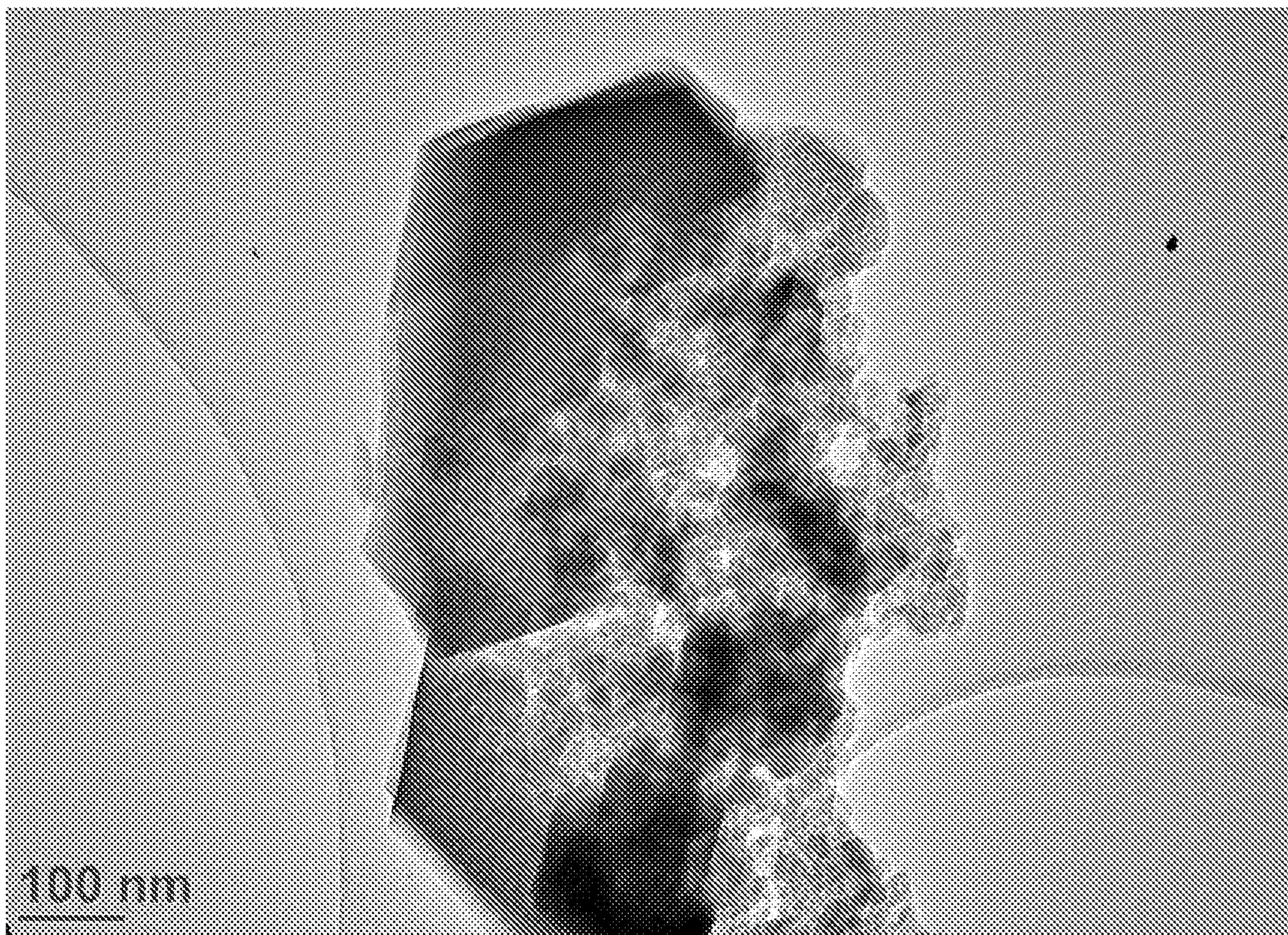


Figure 1

2/3

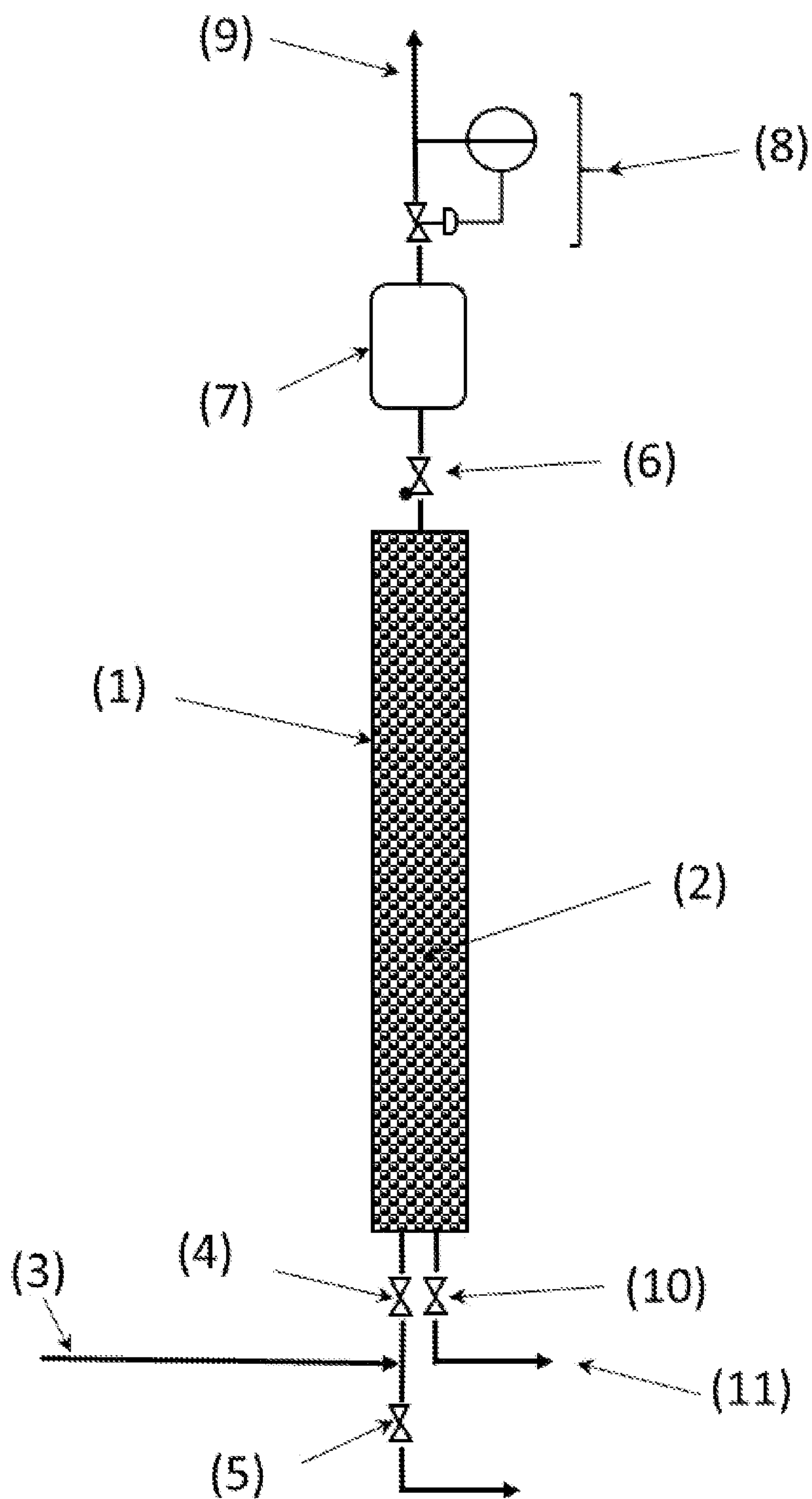


Figure 2

3/3

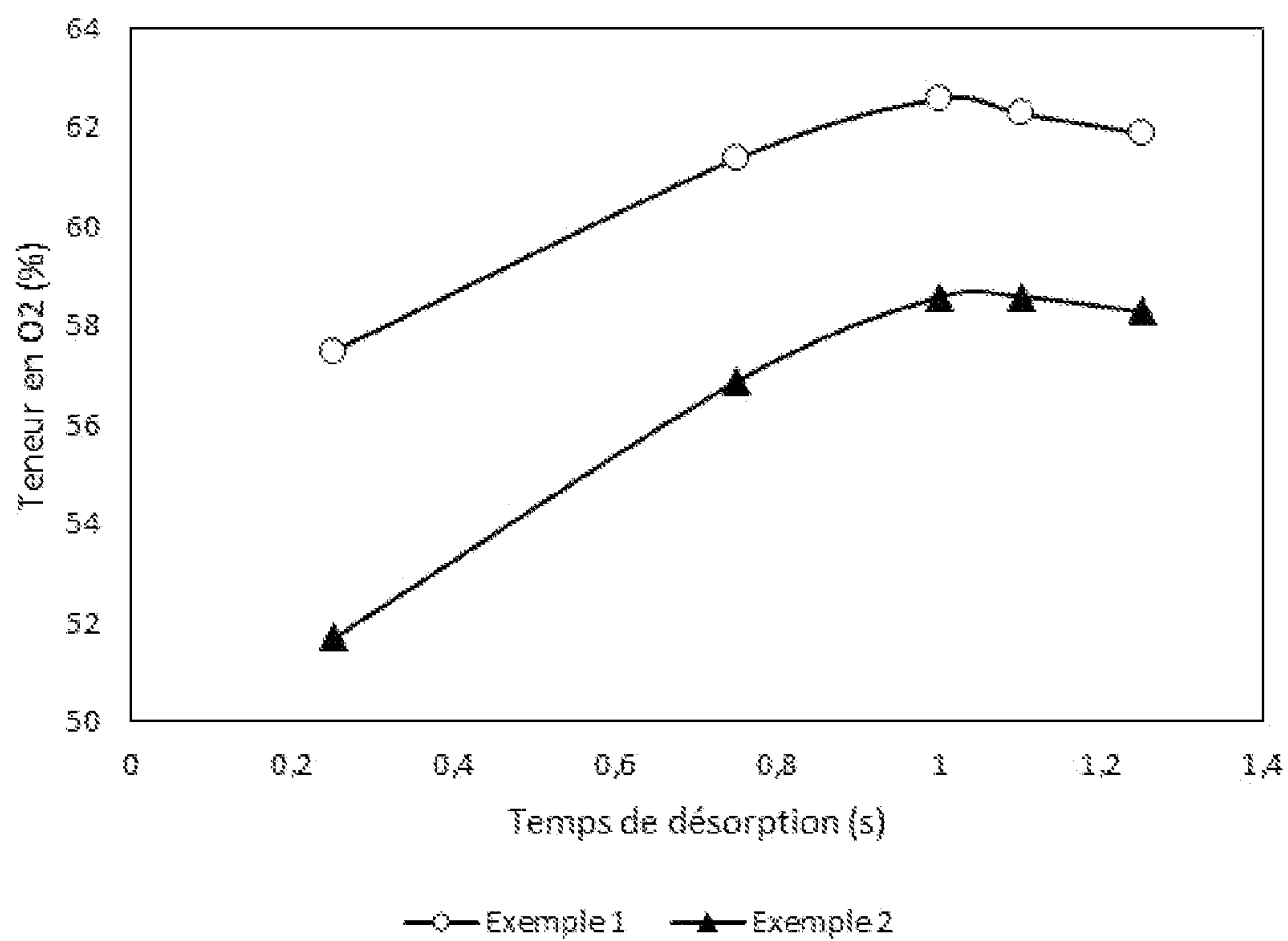


Figure 3