



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2017/12/01
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2018/06/07
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2021/03/23
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2019/05/22
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2017/053335
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2018/100318
(30) Priorité/Priority: 2016/12/02 (FR1661898)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 20/18* (2006.01),
B01D 53/04 (2006.01), *B01J 20/28* (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
ORTIZ, GUILLAUME, FR;
LUTZ, CECILE, FR;
SZENDROVICS, SYLVIE, FR;
PERSILLON, QUITTERIE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
ARKEMA FRANCE, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MATERIAU ADSORBANT ZEOLITHIQUE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION POUR LA
SEPARATION NON-CRYOGENIQUE DES GAZ INDUSTRIELS
(54) Title: ZEOLITE ADSORBENT MATERIAL, METHOD OF PREPARATION AND USE FOR NON-CRYOGENIC
SEPARATION OF INDUSTRIAL GASES

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne de nouveaux matériaux adsorbants zéolithiques tout particulièrement spécifiques et adaptés pour la séparation non cryogénique des gaz industriels, et plus particulièrement pour la séparation de l'azote par adsorption dans des flux gazeux tels que l'air ainsi que la purification de l'hydrogène par adsorption de monoxyde de carbone (CO) et/ou d'azote (N₂), ainsi que leur utilisation notamment pour la préparation d'oxygène médical dans des concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire.

(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
07 juin 2018 (07.06.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/100318 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 20/18 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/053335

(22) Date de dépôt international :

01 décembre 2017 (01.12.2017)

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17(ii))
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17(iii))

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1661898 02 décembre 2016 (02.12.2016) FR

Publiée:

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

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : ORTIZ, Guillaume ; 22 rue du Colonel Gloxin, 64000 PAU (FR). LUTZ, Cécile ; L'Armadière, Chemin Bernathaur, 64290 GAN (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),

(54) Title: ZEOLITE ADSORBENT MATERIAL, METHOD OF PREPARATION AND USE FOR NON-CRYOGENIC SEPARATION OF INDUSTRIAL GASES

(54) Titre : MATÉRIAU ADSORBANT ZÉOLITHIQUE, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION POUR LA SÉPARATION NON-CRYOGÉNIQUE DES GAZ INDUSTRIELS

(57) Abstract: The present invention concerns novel zeolite adsorbent materials, in particular specific zeolite adsorbent materials suitable for the non-cryogenic separation of industrial gases, and more particularly for the separation of nitrogen by adsorption in gas flows such as air and the purification of hydrogen by adsorption of carbon monoxide (CO) and/or nitrogen (N₂), and the use of same, in particular, for preparing medical oxygen in breathing assistance oxygen concentrators.(57) Abrégé : La présente invention concerne de nouveaux matériaux adsorbants zéolithiques tout particulièrement spécifiques et adaptés pour la séparation non cryogénique des gaz industriels, et plus particulièrement pour la séparation de l'azote par adsorption dans des flux gazeux tels que l'air ainsi que la purification de l'hydrogène par adsorption de monoxyde de carbone (CO) et/ou d'azote (N₂), ainsi que leur utilisation notamment pour la préparation d'oxygène médical dans des concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire.

WO 2018/100318 A1

MATÉRIAU ADSORBANT ZÉOLITHIQUE, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION POUR LA SÉPARATION NON-CRYOGÉNIQUE DES GAZ INDUSTRIELS

5 **[0001]** La présente invention est relative à des matériaux adsorbants spécifiques pour la séparation non cryogénique des gaz industriels, et plus particulièrement pour la séparation de l'azote par adsorption dans des flux gazeux tels que l'air ainsi que la purification de l'hydrogène par adsorption de monoxyde de carbone (CO) et/ou d'azote (N₂).

10 **[0002]** La séparation de l'azote de mélanges de gaz est à la base de plusieurs procédés non cryogéniques industriels, parmi lesquels la production d'oxygène à partir d'air par procédé PSA (« Pressure Swing Adsorption », en langue anglaise, soit « Adsorption modulée en pression ») ou VPSA (« Vacuum and Pressure Swing Adsorption », en langue anglaise, soit « Adsorption modulée en pression et sous vide »), le procédé PSA étant l'un des plus importants.

15 **[0003]** Dans cette application, l'air est comprimé et envoyé sur une colonne d'adsorbant ayant une préférence marquée pour la molécule d'azote. On produit ainsi pendant le cycle d'adsorption de l'oxygène à environ 94-95% et de l'argon. Après une certaine durée, la colonne est dépressurisée puis maintenue à la pression basse, période pendant laquelle l'azote est désorbé. Une recompression est ensuite assurée au moyen d'une partie de
20 l'oxygène produit et/ou par de l'air, puis le cycle continue. L'intérêt de ce procédé par rapport aux procédés cryogéniques réside dans la plus grande simplicité des installations et une plus grande facilité de maintenance.

25 **[0004]** La qualité de l'adsorbant utilisé reste la clé d'un procédé efficace et compétitif. La performance de l'adsorbant est liée à plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut notamment citer la capacité d'adsorption en azote et la sélectivité entre azote et oxygène qui seront déterminantes pour dimensionner les tailles de colonne et optimiser le rendement de production (rapport entre l'oxygène produit et oxygène entré), la cinétique d'adsorption qui permettra d'optimiser la durée des cycles et d'améliorer la productivité de l'installation.

30 **[0005]** L'utilisation de tamis moléculaires comme adsorbants sélectifs de l'azote est une technologie aujourd'hui bien connue. La famille de zéolithes ayant un diamètre de pores d'au moins 0,4 nm (4 Å) est présentée par exemple dans US3140931 pour la séparation de mélanges d'oxygène et d'azote. La performance comparée des différentes formes ioniques des zéolithes est décrite dans US3140933, en particulier celle de la forme lithium présentée comme la plus efficace en termes de sélectivité.

35 **[0006]** La demande FR2766476 décrit un adsorbant zéolithique amélioré pour la séparation des gaz de l'air et son procédé d'obtention. Ce document décrit un matériau

adsorbant à base de zéolithe LSX comprenant du lithium, éventuellement du potassium, et à liant zéolithisé. Ce matériau adsorbant a une capacité d'adsorption d'azote supérieure ou égale à $26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ledit matériau est fabriqué à partir d'au moins 95% de zéolithe de type LSX (ratio molaire Si/Al = 1) échangée au lithium. On s'aperçoit cependant que la résistance
5 mécanique de ces agglomérés peut s'avérer insuffisante dans certaines applications.

[0007] La demande internationale WO2008/152319 décrit un procédé de préparation d'agglomérés zéolithiques dont la teneur en zéolithe est supérieure à 70% en poids et le diamètre des billes (d_{50}) est inférieur à $600 \mu\text{m}$ et de densité comprise entre $0,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Les zéolithes potentiellement utilisées sont les zéolithes de type LSX, X et A et
10 les argiles d'agglomération sont zéolithisables ou non. Cette demande décrit également l'ajout possible de silice à raison de 1% à 5% en poids par rapport à la masse totale des solides (en équivalents calcinés) lors de la préparation des agglomérés.

[0008] Le brevet US6478854 décrit un procédé de préparation d'agglomérés à base de zéolithe LiLSX « binderless » (i.e. « sans liant ») et leur utilisation dans la séparation des
15 gaz. Le liant d'agglomération est converti par percolation avec une solution d'hydroxydes de sodium et de potassium avec un rapport $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ compris entre 0,1 et 0,4. Une source d'aluminium peut être ajoutée dans la solution caustique pour transformer le liant préférentiellement en zéolithe de type LSX. La conversion du liant en LSX est mesurée par un rapport d'intensité des pics sur le diffractogramme, entre le pic correspondant au plan
20 de diffraction (indice de Miller) 220 et le pic correspondant au plan de diffraction 311.

[0009] La demande internationale WO2013/106017 décrit un procédé de préparation de zéolithe X binderless de rapport atomique Si/Al compris entre 1,0 et 1,5 utilisable, après agglomération et échange au baryum, pour la séparation des isomères du xylène. La taille des cristaux de zéolithe X est de $2,7 \mu\text{m}$ et la taille des cristaux de liant converti en zéolithe
25 (entre 5% et 30% en poids par rapport à la masse totale de zéolithe) n'est pas définie. Le liant est également partiellement converti en zéolithe A.

[0010] La demande internationale WO2014/176002 décrit un procédé de préparation d'un matériau adsorbant aggloméré à partir d'un choix parmi deux liants présentant des tailles de particules différentes, zéolithisation puis échange au lithium. Il est également possible
30 d'ajouter une source de silice liquide ou solide pour zéolithiser le liant en zéolithe X dont le ratio atomique Si/Al peut différer de celui de la zéolithe initiale.

[0011] L'importance actuelle des procédés de séparation non-cryogéniques de gaz industriels mettant en œuvre des matériaux adsorbants zéolithiques (dits également « tamis moléculaires ») montre que la découverte et la mise au point d'adsorbants de plus en plus
35 performants constitue un objectif important, à la fois pour les sociétés productrices de gaz et pour les sociétés fournissant lesdits tamis moléculaires.

[0012] Un des objectifs de la présente invention est par conséquent la mise à disposition de matériaux adsorbants zéolithiques à capacité d'adsorption améliorée par rapport aux matériaux adsorbants zéolithiques de type LiLSX à liant zéolithisé existants, pour la séparation des gaz industriels, en particulier de l'azote et de l'oxygène.

5 **[0013]** Il a maintenant été découvert qu'il est possible de préparer des matériaux adsorbants zéolithiques hautement capacitifs, à partir de cristaux de zéolithe LSX, contenant du lithium, pour la séparation non cryogénique des gaz industriels en (V)PSA, en particulier pour la séparation d'azote et d'oxygène (N_2/O_2), et tout particulièrement pour la préparation d'oxygène médical à partir d'air, ainsi que pour la préparation industrielle d'oxygène par
10 (V)PSA.

[0014] Ainsi, et selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un matériau adsorbant zéolithique :

- à base de cristaux de zéolithe LSX, dont la distribution granulométrique se caractérise par une largeur de pic (2σ) comprise entre 6,0 et 20,0, bornes incluses pour un diamètre moyen
15 en nombre (d_{50}) compris entre 0,5 μm et 20,0 μm ,

- de rapport atomique Si/Al compris entre 1,00 et 1,15, bornes incluses,

- dont la teneur en lithium, exprimée en poids de Li_2O , est comprise entre 9% et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et

- de teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que $0 < PNZ \leq 8\%$, en poids par rapport
20 au poids total du matériau adsorbant zéolithique.

[0015] Les cristaux de zéolithe LSX qui sont à la base du matériau adsorbant zéolithique de la présente invention, présentent un rapport atomique $Si/Al = 1,00 \pm 0,05$, bornes incluses.

[0016] Il a été découvert que la distribution granulométrique des cristaux du matériau
25 adsorbant zéolithique de la présente invention est un des paramètres permettant d'atteindre la haute capacité recherchée pour la séparation des gaz.

[0017] Ainsi, la distribution granulométrique est typiquement une distribution gaussienne dont la largeur de pic (2σ) est le plus souvent comprise entre 6,0 et 20,0, de préférence entre 8,0 et 18,0, plus spécifiquement entre 9,0 et 17,0, de manière tout à fait préférée entre
30 10,0 et 16,0, bornes incluses. Cette distribution granulométrique se caractérise en outre par un diamètre moyen en nombre (d_{50}) des cristaux de zéolithe LSX compris entre 0,5 μm et 20,0 μm , de préférence entre 1,0 μm et 15,0 μm , de préférence encore entre 4,0 μm et 12,0 μm .

[0018] En outre, et comme indiqué précédemment, le matériau adsorbant zéolithique
35 présente une certaine quantité de phase non zéolithique, dite PNZ, ladite quantité étant de

préférence $0 < \text{PNZ} \leq 6\%$, de préférence encore $0,5\% \leq \text{PNZ} \leq 4\%$, mesurée par DRX, en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique.

[0019] Les éventuels différents types de zéolithes présentes dans le matériau adsorbant zéolithique sont déterminés par DRX. La quantité totale de zéolithe(s) est également mesurée par DRX et est exprimée en % en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant.

[0020] En corollaire, dans la présente invention, le terme « phase non zéolithique » (ou « PNZ ») désigne toute phase présente dans le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention, autre que la ou les zéolithe(s) présente(s) dans ledit matériau adsorbant zéolithique, dénommée « phase zéolithique » ou « PZ ». La quantité de phase non zéolithique est exprimée par le complément à 100% de la phase zéolithique de l'adsorbant, c'est-à-dire selon l'équation suivante :

$$\% \text{PNZ} = 100 - \% \text{PZ},$$

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

[0021] Ainsi et comme indiqué précédemment, la PNZ du matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention est telle que $0 < \text{PNZ} \leq 8\%$, de préférence $0 < \text{PNZ} \leq 6\%$, de préférence encore $0,5\% \leq \text{PNZ} \leq 4\%$.

[0022] 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.

[0023] 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 supérieure à 1,5 MPa, de préférence supérieure à 2,0 MPa, de préférence supérieure à 2,5 MPa, pour un matériau de diamètre volumique moyen (d_{50}) 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 (d_{50}) ou une longueur (plus grande dimension lorsque le matériau n'est pas sphérique), supérieur(e) ou égal(e) à 1 mm, bornes incluses.

[0024] Plus spécifiquement et selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le matériau adsorbant zéolithique se présente sous forme de billes dont le diamètre volumique moyen est compris entre 0,05 mm et 5 mm, bornes incluses. De préférence encore, et plus spécifiquement pour les applications de préparation d'oxygène à usage médical, ce diamètre volumique moyen est compris entre 0,05 mm et 1,0 mm, de préférence encore entre 0,15 mm et 0,65 mm, et de manière tout à fait préférée entre 0,25 mm et 0,55 mm. Pour des applications comme la séparation de gaz industriels, ce diamètre volumique moyen peut être plus spécifiquement et plus généralement compris entre 1,0 mm et 5,0 mm.

[0025] Une autre caractéristique préférée du matériau adsorbant zéolithique de l'invention est sa masse volumique apparente qui est généralement comprise entre $0,58 \text{ kg.m}^{-3}$ et $0,80 \text{ kg.m}^{-3}$, de préférence entre $0,60 \text{ kg.m}^{-3}$ et $0,75 \text{ kg.m}^{-3}$, de préférence encore entre $0,62 \text{ kg.m}^{-3}$ et $0,70 \text{ kg.m}^{-3}$.

[0026] L'invention concerne également un procédé de préparation du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention qui comprend les étapes suivantes :

a/ agglomération de cristaux de zéolithe LSX, avec un liant d'agglomération et une source de silice, puis mise en forme, séchage et calcination des cristaux agglomérés,

b/ zéolithisation du liant par action d'une solution alcaline basique,

c/ remplacement de la majeure partie des cations des sites échangeables du produit obtenu à l'étape b/ par des cations lithium, puis lavage et séchage du produit ainsi traité, et

d/ séchage éventuel et activation du matériau adsorbant zéolithique obtenu.

[0027] La zéolithe LSX utilisée à l'étape a/ du procédé décrit ci-dessus est, comme indiqué précédemment, une zéolithe de type faujasite de rapport atomique $\text{Si/Al} = 1,00 \pm 0,05$, bornes incluses dont la distribution granulométrique est typiquement une distribution gaussienne de largeur de pic (2σ) le plus souvent comprise entre 6,0 et 20,0, de préférence entre 8,0 et 18,0, de manière tout à fait préférée entre 10,0 et 16,0, avec un diamètre moyen en nombre (d_{50}) des cristaux compris entre $0,5 \mu\text{m}$ et $20,0 \mu\text{m}$, de préférence entre $1,0 \mu\text{m}$ et $15,0 \mu\text{m}$, de préférence encore entre $4,0 \mu\text{m}$ et $12,0 \mu\text{m}$.

[0028] Ces cristaux de zéolithe peuvent être préparés par tout moyen connu de l'homme du métier et peuvent par exemple être obtenus selon un procédé similaire à celui décrit dans FR2925478, à la différence que la cristallisation est réalisée sous agitation peu voire faiblement cisailante, typiquement avec un taux de cisaillement inférieur à 20 s^{-1} , de préférence inférieur à 15 s^{-1} , de préférence encore inférieur à 10 s^{-1} .

[0029] Dans le procédé de préparation ci-dessus, toutes les quantités indiquées sont exprimées en équivalents calcinés, c'est-à-dire en poids ou en pourcentage massique,

soustraction faite de la perte au feu (PAF) mesurée sur chaque ingrédient introduit. Il est également possible d'utiliser dans cette étape a/ des cristaux de zéolithe LSX au moins partiellement échangée aux terres rares, comme décrit par exemple dans US5464467.

[0030] La quantité pondérale de cristaux de zéolithe LSX est généralement comprise entre 75% et 90% en poids, par rapport au poids total dudit produit obtenu à l'issue de l'étape a/ et la quantité d'argile zéolithisable quant à elle est généralement comprise entre 5% et 25% en poids, par rapport au poids total dudit produit obtenu à l'issue de l'étape a/.

[0031] La source de silice est ajoutée en une quantité entre 0,1% et 10% en poids, de préférence entre 0,2% et 6% en poids, par rapport au poids total dudit produit obtenu à l'issue de l'étape a/. La source de silice qui peut être utilisée est de tout type connu en soi, et par exemple la silice solide, la silice colloïdale, le silicate de sodium, et autres sources bien connues de l'homme du métier.

[0032] La mise en forme à l'étape a/ est réalisée selon les techniques bien connues de l'homme de l'art. De même, le séchage et la calcination sont réalisés selon les descriptions habituelles également bien connues de l'homme du métier. Ainsi, le séchage est typiquement réalisé à une température comprise entre 50°C et 200°C. La calcination peut être effectuée selon toute méthode de calcination connue de l'homme du métier et par exemple, et de manière non limitative, la calcination peut être effectuée sous balayage gazeux oxydant et/ou inerte, avec notamment des gaz tels que l'oxygène, l'azote, l'air, un air sec et/ou décarbonaté, un air appauvri en oxygène, éventuellement sec et/ou décarbonaté, à une ou des températures supérieures à 200°C, typiquement comprises entre 250°C et 700°C, préférentiellement entre 300°C et 650°C, pendant quelques heures, par exemple entre 2 et 6 heures.

[0033] Le liant d'agglomération utilisé à l'étape a/ peut être de tout type connu de l'homme du métier et contient de préférence au moins 80% en poids d'argile(s) zéolithisable(s) (dite « partie zéolithisable ») par rapport au poids total du liant d'agglomération.

[0034] Par « argile(s) zéolithisable(s) », on entend une argile ou un mélange d'argiles susceptible(s) d'être transformée(s) en matière zéolithique par action d'une solution basique alcaline, selon des techniques maintenant bien connues de l'homme du métier.

[0035] Les argiles zéolithisables qui peuvent être utilisées dans le cadre de la présente invention appartiennent typiquement à la famille des kaolinites, des halloysites, des nacrites, des dickites, des kaolins et/ou des métakaolins, argiles auxquelles on peut également ajouter une source de silice, comme décrit ci-dessus.

[0036] Il est également possible d'incorporer un ou plusieurs autres types d'argiles non zéolithisables, telles que par exemple et de manière non limitative des argiles choisies

parmi attapulgites, sépiolites, bentonites, montmorillonites, et autres. Ce mode de réalisation n'est cependant pas préféré.

[0037] Il est en outre possible, pendant l'étape a/ d'agglomération, d'incorporer un ou plusieurs additif(s) organique(s), notamment dans le but de faciliter la mise en forme et/ou de conférer des propriétés particulières au matériau aggloméré, telles que tenue mécanique, profils poreux, et autres. Ces additifs sont bien connus de l'homme du métier et peuvent être incorporés à des teneurs comprises entre 0 et 5% en poids par rapport au poids total dudit produit obtenu à l'issue de l'étape a/.

[0038] Grâce à l'étape b/ de zéolithisation, on obtient la transformation en matière zéolithique, d'au moins 50% et de préférence d'au moins 70%, de préférence encore d'au moins 80% et de préférence encore d'au moins 85%, en poids de la ou des argile(s) zéolithisable(s) contenue(s) dans le liant ; on constate que la zéolithisation permet notamment de renforcer la résistance mécanique des adsorbants zéolithiques agglomérés.

[0039] La zéolithisation peut être pratiquée par immersion de l'aggloméré dans une solution basique alcaline, en général aqueuse, par exemple une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et/ou d'hydroxyde de potassium, dont la concentration est de préférence supérieure à 0,5 M. Ladite concentration est généralement inférieure à 5 M, de préférence inférieure à 4 M, avantageusement inférieure à 3 M. La zéolithisation s'opère de préférence à chaud (température supérieure à la température ambiante) typiquement à des températures de l'ordre de 80°C à 100°C, afin d'améliorer la cinétique du processus et ainsi réduire les durées d'immersion à moins de 8 heures. On ne sortirait cependant pas du cadre de l'invention en opérant à des températures plus basses et des durées d'immersion plus longues. On ne sortirait également pas du cadre de l'invention en ajoutant, lors de cette étape de zéolithisation, une source de silice liquide ou solide dans la solution alcaline basique, par exemple du silicate de sodium ou de la silice dissoute.

[0040] Selon ce mode opératoire et comme indiqué précédemment, on obtient aisément la zéolithisation d'au moins 50%, et de préférence d'au moins 70%, de préférence encore d'au moins 80% et de préférence encore d'au moins 85%, en poids de la ou des argile(s) zéolithisable(s) contenue(s) dans le liant. On procède ensuite à un lavage à l'eau suivi d'un séchage.

[0041] L'étape c/ de remplacement des cations des sites échangeables du produit obtenu à l'étape b/ par des cations lithium est réalisée selon des méthodes également bien connues de l'homme du métier et décrites par exemple dans le brevet EP0893157.

[0042] Dans la présente demande, on entend par « sites échangeables », l'ensemble des sites échangeables des cristaux de zéolithe LSX ainsi que les sites échangeables formés lors de la zéolithisation du liant. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention,

l'échange au lithium est réalisé de sorte que la teneur en lithium (exprimé en oxyde de lithium Li_2O) dans le matériau adsorbant zéolithique de l'invention soit comprise entre 9% et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique.

[0043] Outre l'échange avec des cations lithium, il est également possible de procéder à un échange avec un ou plusieurs autres cations des Groupes IA, IIA, IIIA et IIIB (respectivement colonnes 1, 2, 13 et 3) de la classification périodique des éléments, mais aussi avec un ou plusieurs autres ions trivalents de la série des lanthanides ou terres-rares, l'ion zinc (II), l'ion cuivrique (II), l'ion chromique (III), l'ion ferrique (III), l'ion ammonium et/ou l'ion hydronium.

[0044] L'activation (étape d/), dernière étape du procédé d'obtention du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention, a pour but de fixer la teneur en eau, ainsi que la perte au feu de l'adsorbant dans des limites optimales. On procède en général par activation thermique qu'on exécute préférentiellement entre 300°C et 600°C pendant un certain temps, typiquement de 1 à 6 heures, en fonction de la teneur en eau et de la perte au feu souhaitées et selon l'utilisation de l'adsorbant qui est visée.

[0045] Le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention trouve une utilisation tout particulièrement intéressante en tant que matériau adsorbant d'azote pour la séparation des gaz de l'air et d'excellents adsorbants de l'azote et/ou du monoxyde de carbone pour la purification de l'hydrogène.

[0046] Le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention présente le plus souvent une capacité d'adsorption massique d'azote (N_2), mesurée sous 1 bar à 25°C, supérieure à 24 $\text{Ncm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence supérieure à 25 $\text{Ncm}^3.\text{g}^{-1}$, de préférence encore supérieure à 26 $\text{Ncm}^3.\text{g}^{-1}$, et typiquement supérieure à 26,5 $\text{Ncm}^3.\text{g}^{-1}$, de manière tout particulièrement préférée supérieure à 27 $\text{Ncm}^3.\text{g}^{-1}$.

[0047] Les procédés d'adsorption mettant en œuvre le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention sont le plus souvent de type PSA, VSA ou VPSA, et de préférence de type PSA ou VPSA pour la séparation N_2/O_2 des gaz industriels et pour la séparation N_2/O_2 dans les appareils de production d'oxygène médical.

[0048] Le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention trouve ainsi une application tout particulièrement intéressante en tant qu'élément d'adsorption dans les concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire. Selon un aspect particulièrement avantageux de l'invention, le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention constitue la matière active d'une cartouche consommable d'adsorbant zéolithique, insérable dans un concentrateur d'oxygène d'assistance respiratoire, qu'il soit transportable, mobile, de préférence portatif.

[0049] La cartouche consommable d'adsorbant zéolithique peut être de toute forme adaptée pour être facilement insérée et remplacée dans les concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire. Selon un mode de réalisation ladite cartouche peut être préparée à partir du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention sous forme de billes rendues
5 cohésives en elles grâce à au moins une résine, de préférence une résine polymère choisie parmi de préférence les homo- et/ou copolymères thermoplastiques et les polycondensats.

[0050] Des exemples non limitatifs de telles résines polymères sont les polyoléfines, notamment le polyéthylène basse et/ou haute et/ou ultra-haute densité, le polypropylène, les copolymères d'éthylène, les copolymères d'éthylène-acétate de vinyle, les
10 polyacryliques, les homo- et/ou copolymères d'acrylonitrile, les polyacrylates, les polyméthacrylates, les copolymères d'acrylate et/ou les copolymères de méthacrylate, les polystyrènes et/ou les copolymères de styrène, les polyesters, p. ex. le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, les polymères et copolymères halogénés tels que les polymères de poly(difluorure de vinylidène) (PVDF), les polymères et/ou copolymères
15 de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), les polyamides, tels que le polyamide-11 et polyamide-12, ainsi que d'autres polyamides pairs et impairs, les polyamides aromatiques, les polychlorures de vinyle, les polyuréthanes, les polyéthersulfones, les polyéthercétone, les polycarbonates, les résines époxy, les résines phénoliques, les résines thermodurcissables et les résines élastomères, et analogues, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs
20 d'entre elles en toutes proportions.

[0051] En variante, la cartouche consommable peut comprendre en outre ou à la place du matériau adsorbant zéolithique, un lit fixe de matériau adsorbant zéolithique selon l'invention.

[0052] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un concentrateur d'oxygène d'assistance respiratoire, transportable, mobile, de préférence portatif, comprenant au
25 moins un matériau adsorbant zéolithique, ou au moins un lit fixe d'adsorption, ou au moins un matériau composite, ou au moins une cartouche, tels qu'ils viennent d'être décrits ci-dessus.

[0053] Il a été observé que le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention
30 présente une meilleure efficacité volumique que les matériaux adsorbants disponibles aujourd'hui. Ce gain en efficacité volumique offre de nombreux avantages parmi lesquels un des principaux est de permettre une réduction de la taille des équipements, notamment des concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire.

[0054] Plus particulièrement, le matériau adsorbant zéolithique selon la présente
35 invention présente une meilleure capacité volumique d'adsorption d'azote (N₂) que les matériaux adsorbants à liant non zéolithisé connus et disponibles sur le marché, mais aussi

une meilleure capacité volumique d'adsorption d'azote (N₂) que les matériaux adsorbants à liant zéolithisé connus dans l'art antérieur, par exemple dans le brevet EP0893157.

[0055] Le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention présente également le double avantage d'une forte capacité d'adsorption massique combinée à une forte densité des agglomérats due à la distribution granulométrique particulière des cristaux permettant d'obtenir une forte compacité. Par ailleurs, le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention est doté de très bonnes propriétés mécaniques, et notamment une très bonne résistance à l'écrasement en lit (REL).

[0056] Les propriétés physiques du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention sont évaluées par les méthodes connues de l'homme du métier, dont les principales d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

[0057] L'estimation du diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolithe LSX qui sont utilisés pour la préparation du matériau adsorbant zéolithique de l'invention, est réalisée par observation au microscope électronique à balayage (MEB).

[0058] 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%.

[0059] La taille retenue pour chaque cristal est celle de la plus grande section dudit cristal considéré. Les particules de taille inférieure à 0,5 µm qui pourraient éventuellement être présentes dans le matériau adsorbant zéolithique ne sont pas prises en considération dans le comptage.

[0060] La distribution granulométrique résultante équivaut à la moyenne des distributions granulométriques observées sur chacun des clichés. La largeur du pic et le diamètre moyen en nombre sont calculés selon les méthodes classiques connues de l'homme du métier, en appliquant les règles statistiques de distribution gaussienne.

[0061] La détermination du diamètre volumique moyen (ou « diamètre moyen en volume ») du matériau adsorbant zéolithique de 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.

[0062] 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 zéolithiques de la présente invention.

[0063] Une analyse chimique élémentaire d'un matériau adsorbant zéolithique selon l'invention peut être réalisée selon différentes techniques analytiques connues de l'homme du métier. Parmi ces techniques, on peut citer la technique d'analyse chimique 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.

[0064] La fluorescence X est une technique spectrale non destructive exploitant la photoluminescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour établir la composition 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.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] 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.

[0068] 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

Ca²⁺, K⁺, Li⁺, Ba²⁺, Cs⁺, Na⁺, etc.), la quantité de chacun des cations étant évaluée par analyse chimique des oxydes correspondants (Na₂O, CaO, K₂O, BaO, Li₂O, Cs₂O, 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
5 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.

[0069] 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
10 « Grain Crushing strength » commercialisé par Vinci Technologies, selon les normes ASTM D 4179 et D 6175.

[0070] La masse volumique apparente du matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention est mesurée comme décrit dans la norme DIN 8948/7.6.

[0071] La perte au feu du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention est déterminée
15 en atmosphère oxydante, par calcination de l'échantillon à l'air à une température de 950°C ± 25°C, comme décrit dans la norme NF EN 196-2 (avril 2006). L'écart-type de mesure est inférieur à 0,1%.

[0072] La pureté des zéolithes dans les matériaux adsorbants zéolithiques de l'invention est évaluée par analyse de diffraction aux rayons X, connue de l'homme du métier sous
20 l'acronyme DRX. Cette identification est réalisée sur un appareil DRX de la marque Bruker.

[0073] 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.

[0074] Les matériaux adsorbants zéolithiques sont broyés puis étalés et lissés sur un
25 porte échantillon par simple compression mécanique. 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° < 2θ < 50° ;
- pas : 0,02° ;
- temps de comptage par pas : 2 secondes.

[0075] L'interprétation du diffractogramme obtenu s'effectue avec le logiciel EVA avec
35 identification des zéolithes à l'aide de la base ICDD PDF-2, release 2011.

[0076] 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.

[0077] La capacité massique d'adsorption à 25°C, sous 1 bar, du matériau adsorbant zéolithique est déterminée à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption de gaz, tels que l'azote ou l'oxygène, à 25°C.

[0078] 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 (Pression inférieure à $6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa). La mesure des isothermes d'adsorption est ensuite effectuée sur un appareil de type ASAP 2020 de Micromeritics, en prenant au moins 10 points de mesure à des pressions relatives de rapport P/P0 compris entre 0,001 et 1.

[0079] La capacité massique d'adsorption du matériau adsorbant zéolithique est lue sur l'isotherme à 25°C, sous une pression de 1 bar, et exprimée en $\text{Ncm}^3 \text{g}^{-1}$.

[0080] La capacité volumique d'adsorption à 25°C, sous 1 bar, du matériau adsorbant zéolithique se calcule à partir de la capacité massique d'adsorption telle que définie ci-dessus et en multipliant ladite capacité massique d'adsorption par la masse volumique apparente dudit matériau adsorbant zéolithique. La masse volumique apparente est mesurée comme décrit dans la norme DIN 8948/7.6.

[0081] La présente invention est maintenant décrite à l'aide des exemples qui suivent et qui ont pour but d'illustrer certains modes de réalisation de l'invention, sans toutefois limiter la portée de ladite invention telle qu'elle est revendiquée dans les revendications annexées.

Exemple 1 (comparatif) : préparation d'un matériau adsorbant zéolithique avec des cristaux de LSX de $2\sigma = 1,2$ et de $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$, selon FR2925478

[0082] Dans ce qui suit les masses données sont exprimées en équivalents calcinés.

[0083] On prépare un mélange homogène constitué de 1700 g de cristaux de zéolithe LSX de $2\sigma = 1,2$ et de $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$, telle que décrite dans FR2925478 avec un taux de cisaillement de 135 s^{-1} , de 300 g de kaolinite des Charentes, ainsi que de la quantité d'eau telle que la perte au feu de la pâte avant mise en forme est de 39%. On utilise la pâte ainsi préparée sur une assiette granulatrice afin de réaliser des billes de matériau adsorbant zéolithique aggloméré.

[0084] Une sélection par tamisage des billes obtenues est réalisée de façon à recueillir des billes de diamètre compris entre 0,3 mm et 0,8 mm et de diamètre moyen en volume égal à 0,50 mm.

[0085] 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'air sec décarbonaté.

[0086] Après refroidissement, 100 g de ces billes (agglomérés) sont immergés dans 750 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 100 g.L⁻¹, à une température régulée à 98°C. Le système est maintenu en température sous une agitation douce pendant 3 heures. Les agglomérés sont ensuite lavés à l'eau jusqu'à ce que le pH final des eaux de lavage soit proche de 10.

[0087] On procède ensuite 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 heures à 100°C, et des lavages intermédiaires sont effectués, permettant ainsi d'éliminer l'excès de sel à chaque étape. À l'étape finale, quatre lavages sont effectués à température ambiante, à raison de 20 mL.g⁻¹.

[0088] Les billes sont séchées une nuit en étuve ventilée à 80°C. Elles sont ensuite activées pendant 2 heures à 550°C sous balayage à l'air sec décarbonaté.

[0089] La teneur en oxyde de lithium Li₂O, déterminée par ICP-AES, est de 10,6% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique. Le diamètre moyen en volume des billes est de 0,50 mm. La résistance mécanique à l'écrasement en lit des billes de zéolithe LSX échangée au lithium est de 1,4 MPa, la masse volumique apparente est de 0,58 kg.m⁻³, le rapport Si/Al du matériau zéolithique est égal à 1,02, la PNZ est égale à 3%

[0090] La capacité massique d'adsorption à 25°C, sous 1 bar, est égale à 24,7 Ncm³ g⁻¹.

Exemple 2 (selon l'invention) : préparation d'un matériau adsorbant zéolithique avec des cristaux de LSX de $2\sigma = 11,6$ et de $d_{50} = 5,6 \mu\text{m}$

[0091] On prépare un mélange homogène constitué de 1700 g de cristaux de zéolithe LSX de $2\sigma = 11,6$ et de $d_{50} = 5,6 \mu\text{m}$, comme décrit dans FR2925478 avec cependant un taux de cisaillement de 5 s⁻¹, de 300 g de kaolinite des Charentes, de 40 g (en équivalents calcinés) de silice colloïdale commercialisée sous la dénomination Klebosol® 30, ainsi que de la quantité d'eau telle que la perte au feu de la pâte avant mise en forme est de 39%.

[0092] Le matériau adsorbant zéolithique est ensuite préparé selon le protocole décrit dans l'exemple 1.

[0093] La teneur en oxyde de lithium Li₂O, déterminée par ICP-AES, est de 10,7% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique. Le diamètre moyen en volume des billes est de 0,50 mm. La résistance mécanique à l'écrasement en lit (REL) des billes de zéolithe LSX échangée au lithium est de 2,6 MPa, la masse volumique apparente est de 0,63 kg.m⁻³, le rapport Si/Al du matériau zéolithique est égal à 1,03, la PNZ est égale à 2,7%.

[0094] La capacité massique d'adsorption à 25°C, sous 1 bar, est égale à 27 Ncm³ g⁻¹.

Exemple 3 : tests de séparation N₂/O₂ sur un lit fixe d'adsorbant avec modulation de l'adsorption en pression (PSA)

5 **[0095]** Un test de séparation N₂/O₂ est réalisé par adsorption dans une colonne unique selon le principe présenté dans « *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).

10 **[0096]** La **Figure 1** 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 vanne (5). Le matériau adsorbant zéolithique adsorbe préférentiellement l'azote, si bien
15 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.

[0097] Quand la colonne (1) n'est pas alimentée, c'est-à-dire quand la vanne (4) est fermée et la vanne (5) est ouverte, la colonne (1) est dépressurisée par la vanne (10) à
20 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

25

[0098] Quand la colonne (1) n'est pas alimentée, c'est-à-dire quand la vanne (4) est fermée et la vanne (5) est ouverte, la colonne (1) est dépressurisée par la vanne (10) à
30 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.

[0099] Les tests sont réalisés successivement avec les matériaux adsorbants zéolithiques de l'exemple 1 et de l'exemple 2. La colonne est chargée à volume constant, avec respectivement 219 g et 228,5 g de matériaux adsorbants. La pression à l'entrée est fixée à 280 kPa relatifs.

5 **[0100]** Le débit en sortie est fixé à 1 NL.min⁻¹. Le temps d'adsorption est fixé à 1 s. Le temps de désorption est variable entre 2 s et 4,5 s.

[0101] La concentration en oxygène en sortie (9) est mesurée au moyen d'un analyseur d'oxygène Servomex 570A.

10 **[0102]** La **Figure 2** 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. Le matériau de l'exemple 2 s'avère beaucoup plus efficace en termes de teneur en oxygène du gaz produit que le solide de l'exemple 1.

REVENDEICATIONS

1. Matériau adsorbant zéolithique :

- à base de cristaux de zéolithe LSX, dont la distribution granulométrique a une largeur de pic (2σ) comprise entre 6,0 et 20,0, bornes incluses pour un diamètre moyen en nombre (d_{50}) compris entre 0,5 μm et 20,0 μm ,
- de rapport atomique Si/Al compris entre 1,00 et 1,15, bornes incluses,
- dont la teneur en lithium, exprimée en poids de Li_2O , est comprise entre 9% et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique, et
- de teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que $0 < \text{PNZ} \leq 8\%$, en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique.

2. Matériau selon la revendication 1, pour lequel la distribution granulométrique est une distribution gaussienne de largeur de pic (2σ) comprise entre 8,0 et 18,0, bornes incluses.

3. Matériau selon la revendication 2, pour lequel la largeur de pic (2σ) est comprise entre 9,0 et 17,0, bornes incluses.

4. Matériau selon la revendication 2 ou 3, pour lequel la largeur de pic (2σ) est comprise entre 10,0 et 16,0, bornes incluses.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le diamètre moyen en nombre (d_{50}) des cristaux de zéolithe LSX est compris entre 1,0 μm et 15,0 μm .

6. Matériau selon la revendication 5, pour lequel le diamètre moyen en nombre (d_{50}) des cristaux de zéolithe LSX est compris entre 4,0 μm et 12,0 μm .

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la quantité de phase non zéolithique (PNZ) est $0,5\% \leq \text{PNZ} \leq 4\%$ en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui est sous forme de billes de diamètre volumique moyen compris entre 0,05 mm et 5 mm, bornes incluses.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, présentant une masse volumique apparente comprise entre $0,58 \text{ kg.m}^{-3}$ et $0,80 \text{ kg.m}^{-3}$.
10. Matériau selon la revendication 9, pour lequel ladite masse volumique apparente est comprise entre $0,60 \text{ kg.m}^{-3}$ et $0,75 \text{ kg.m}^{-3}$.
11. Matériau selon la revendication 9 ou 10, pour lequel ladite masse volumique apparente est comprise entre $0,62 \text{ kg.m}^{-3}$ et $0,70 \text{ kg.m}^{-3}$.
12. Procédé de préparation du matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant les étapes suivantes :
- a/ agglomération de cristaux de zéolithe LSX, avec un liant d'agglomération et une source de silice, puis mise en forme, séchage et calcination des cristaux agglomérés,
 - b/ zéolithisation du liant par action d'une solution alcaline basique,
 - c/ remplacement de la majeure partie des cations des sites échangeables du produit obtenu à l'étape b/ par des cations lithium, puis lavage et séchage du produit ainsi traité, et
 - d/ séchage éventuel et activation du matériau adsorbant zéolithique obtenu.
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel, à l'issue de l'étape a/, la quantité pondérale de cristaux de zéolithe LSX est comprise entre 75% et 90% en poids, par rapport au poids total dudit produit obtenu à l'issue de l'étape a/ et la quantité d'argile zéolithisable est comprise entre 5% et 25% en poids, par rapport au poids total dudit produit obtenu à l'issue de l'étape a/.
14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel la source de silice est ajoutée en une quantité telle qu'elle représente à l'issue de l'étape a/ entre 0,1% et 10% en poids, par rapport au poids total dudit produit obtenu à l'issue de l'étape a/.
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la source de silice est ajoutée en une quantité telle qu'elle représente à l'issue de l'étape a/ entre 0,2% et 6% en poids par rapport au poids total dudit produit obtenu à l'issue de l'étape a/.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel le liant d'agglomération contient au moins 80% en poids d'argile(s) zéolithisable(s), lesdites argiles zéolithisables appartenant à la famille des kaolinites, des halloysites, des nacrites, des dickites, des kaolins et/ou des métakaolins.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel l'échange au lithium est réalisé de sorte que la teneur en lithium, exprimé en oxyde de lithium Li_2O , dans le matériau adsorbant zéolithique de l'invention est comprise entre 9% et 12% en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique.

18. Utilisation du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 en tant que matériau adsorbant d'azote pour la séparation des gaz de l'air et en tant que matériau adsorbant de l'azote et/ou du monoxyde de carbone pour la purification de l'hydrogène.

19. Utilisation selon la revendication 18, dans des procédés d'adsorption de type PSA, VPSA ou VSA.

20. Utilisation selon la revendication 19, dans laquelle les procédés d'adsorption de type PSA, VPSA ou VSA sont de type PSA ou VPSA pour la séparation N_2/O_2 des gaz industriels et pour la séparation N_2/O_2 dans les appareils de production d'oxygène médical.

21. Cartouche consommable d'adsorbant zéolithique comprenant au moins un matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

22. Concentrateur d'oxygène d'assistance respiratoire, transportable, mobile, de préférence portatif, comprenant au moins un matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

1/1

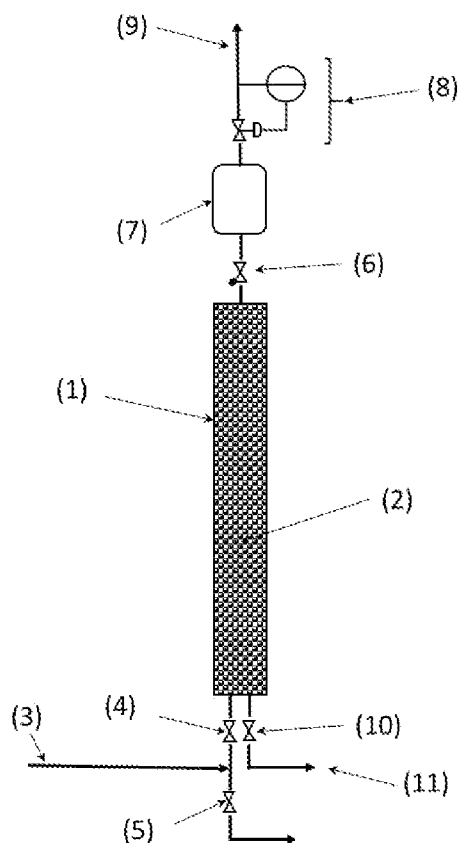


Figure 1

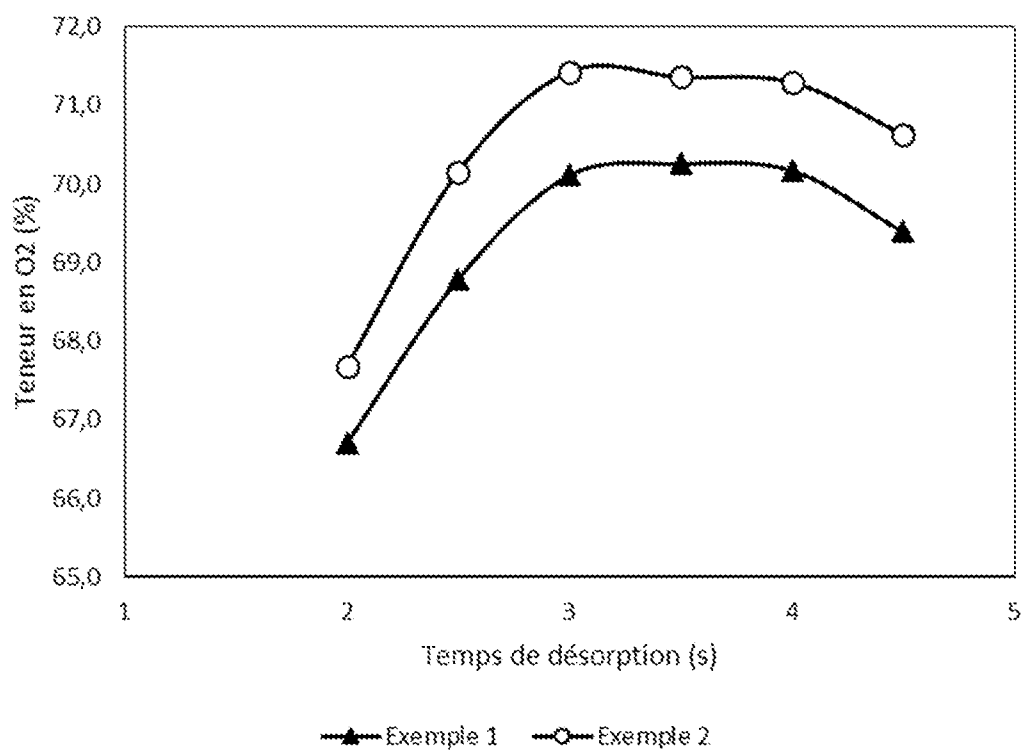


Figure 2