

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication : **3 032 130**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **15 50781**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 J 20/18 (2015.01), B 01 D 53/047**

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 ADSORBANTS ZEOLITHIQUES DE HAUTE SURFACE EXTERNE, LEUR PROCÉDE DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS.

②2 Date de dépôt : 02.02.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 05.08.16 Bulletin 16/31.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 27.12.19 Bulletin 19/52.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *CECA S.A. Société anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : LUTZ CECILE, BOUVIER LUDIVINE,  
NICOLAS SERGE, VITTENET JULLIAN,  
SZENDROVICS SYLVIE et PERSILLON QUITTERIE.

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société  
anonyme.

**FR 3 032 130 - B1**



## ADSORBANTS ZÉOLITHIQUES DE HAUTE SURFACE EXTERNE, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION 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  
10 pression ou « 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  
15 langue anglaise) et/ou 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  
35 possible, c'est-à-dire de 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 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 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 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 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 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 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.

5 **[0011]** Une troisième méthode consiste à améliorer l'accès à l'adsorbant en utilisant 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.

10 **[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'adsorbant 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

15 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

20 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

25 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

30 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

35 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  $\text{m}^2$  par gramme d'adsorbant, supérieure à  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence comprise entre  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence encore comprise entre  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et de manière encore plus préférée entre  $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et tout particulièrement entre  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,
- 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,
- 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 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 1 mole de NaCl par litre, à 90°C, pendant 3 heures, avec un rapport liquide sur solide de 10 mL.g<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> pour éliminer les excès de sel, 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 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 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 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 « Vmés0 », on entend  
5 le volume mésoporeux du matériau adsorbant zéolithique dont la technique de mesure est 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 volume mésoporeux (Vmés0) compris entre  $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  
10  $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence encore entre  $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence encore entre  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , bornes incluses, mesuré sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

**[0029]** Selon encore un mode de réalisation préféré, ledit au moins un matériau adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention présente un rapport  
15  $(V_{\text{micro}} - V_{\text{més0}})/V_{\text{micro}}$  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 Vmicro est le volume microporeux mesuré par la méthode de Dubinin-Raduskevitch et  
20 Vmés0 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.

**[0030]** Selon encore un autre mode de réalisation, ledit au moins un matériau adsorbant zéolithique présente un volume microporeux (Vmicro, ou encore volume de Dubinin-  
25 Raduskevitch), exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme de matériau adsorbant, compris entre  $0,210 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,360 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  $0,230 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  $0,240 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence encore  $0,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , mesuré sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

**[0031]** À partir du volume microporeux selon Dubinin-Raduskevitch mesuré sur le  
30 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.

**[0032]** 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  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence  
35 compris entre  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et de manière très préférée compris entre

0,20 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 0,35 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

**[0033]** 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 5 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.

**[0034]** Les matériaux adsorbants zéolithiques utilisables dans le cadre de la présente invention sont soit connus ou peuvent être préparés à partir de modes opératoires 10 connus, ou encore sont nouveaux et à ce titre font partie intégrante de la présente invention.

**[0035]** 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 15 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.

**[0036]** Plus précisément, ladite zéolithe FAU du matériau adsorbant zéolithique est une 20 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, de préférence entre 60 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, bornes incluses. Par extension, au sens de la présente invention, une « zéolithe non mésoporeuse » est une zéolithe présentant 25 éventuellement une surface externe, définie par la méthode du t-plot décrite plus loin, strictement inférieure à 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

**[0037]** 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 30 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 +/- 0,05, ledit ratio Si/Al étant mesuré par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) solide du silicium 29 (RMN <sup>29</sup>Si), selon les techniques bien connues de l'homme du métier.

**[0038]** Le ratio Si/Al de chacune des zéolithes présente(s) dans l'adsorbant est mesuré 35 également par RMN du solide.



**[0039]** 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 incluses.

**[0040]** 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.

**[0041]** 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 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  $\text{Li}_2\text{O}$  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  $\text{Na}_2\text{O}$  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,
- 5 • 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%,
- 10 • 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.

**[0042]** Selon la présente invention, les matériaux adsorbants zéolithiques décrits ci-dessus se montrent tout particulièrement utiles adaptés et efficaces dans les procédés 15 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.

**[0043]** Plus précisément, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un 20 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.

**[0044]** Selon un aspect préféré de la présente invention, les matériaux adsorbants 25 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.

**[0045]** 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, 30 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.

**[0046]** Le matériau adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente 35 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.

**[0047]** 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.

**[0048]** 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  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  de matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium, ledit volume microporeux volumique étant supérieur à  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence supérieur à  $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence encore supérieur à  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de manière encore préférée supérieur à  $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence encore supérieur à  $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de manière tout à fait préférée supérieur à  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ .

**[0049]** 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  $950^\circ\text{C}$  selon la norme NF EN 196-2, comprise entre 0 et 5%, de préférence entre 0 et 3% en poids.

**[0050]** 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.

**[0051]** 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.

5 **[0052]** 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  
10 d'adsorption modulés en pression (PSA) selon des cycles très courts, et notamment dans les concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire, comme décrit par exemple dans la demande WO2008/152319.

**[0053]** 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  
15 notamment du document EP0893157 qui décrit de manière générale les procédés de séparation/purification de gaz au moyen d'adsorbants zéolithiques.

**[0054]** 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  
20 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  
25 précédemment.

**[0055]** 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,  
30 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  
35 zéolithe LiLSX, de préférence LiLSX mésoporeuse.

**[0056]** 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.

5 **[0057]** 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.

10 **[0058]** 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  
15 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  
20 particulier alcanes, notamment méthane, alcools, notamment méthanol, et autres.

**[0059]** 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  
25 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.

**[0060]** 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  
30 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.

**[0061]** Selon encore un autre mode de réalisation, l'invention concerne également 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  
35 « 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 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.

5 **[0062]** 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, et de préférence encore entre 0,5 mm et 5,0 mm, bornes incluses.

**[0063]** Selon un autre aspect, l'invention concerne un matériau adsorbant zéolithique présentant :

- 10 • 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  $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence encore entre  $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence encore entre  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , bornes incluses
- 15 • 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, 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  $V_{\text{micro}}$  est mesuré par la méthode de Dubinin-Raduskevitch
- 20 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  $3\% \leq \text{PNZ} \leq 25\%$ , 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,

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

**[0064]** 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

30 précédemment défini désigne 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.

35 **[0065]** Plus précisément, le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins 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  $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , bornes incluses.

**[0066]** 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  
5 plusieurs de ces métaux, de préférence deux métaux choisis parmi le lithium, le sodium, le calcium, 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.

**[0067]** Ces caractéristiques rendent le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention  
10 particulièrement adapté aux traitements des gaz, comme cela été décrit plus haut dans la présente description.

**[0068]** 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  
15 simples, c'est-à-dire sous formes granulaires, par exemple de type billes ou bâtonnets, 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  
20 énergivores, le matériau adsorbant zéolithique générant peu de pertes de charge, et présentant des propriétés de transfert améliorées.

**[0069]** 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.  
25 Schwieger (*Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), **51**, 1962-1965) et en agglomérant les cristaux obtenus 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  
30 plusieurs de ces argiles, en toutes proportions.

**[0070]** 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  
35 adsorbants selon l'invention possédant les tailles et formes précédemment décrites et tout particulièrement bien adaptées aux traitements des gaz.

**[0071]** 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  
5 spécialiste de la synthèse d'agglomérés zéolithiques.

**[0072]** 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  
10 compris entre 0,2 mm et 5 mm et plus préférentiellement entre 0,2 mm et 2,5 mm.

**[0073]** 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  
15 procédé de préparation est un procédé de mise en œuvre aisée, rapide et économique et donc facilement industrialisable avec un minimum d'étapes.

**[0074]** 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  
20 50 nm et 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.

**[0075]** Selon un mode de réalisation préféré, le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention présente un volume microporeux (volume de Dubinin-Raduskevitch),  
25 exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme de matériau adsorbant zéolithique, compris entre  $0,210 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,360 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  $0,230 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence encore entre  $0,240 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , avantageusement entre  $0,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , ledit volume microporeux étant mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

**[0076]** Le volume total des macro- et méso-pores des matériaux adsorbants zéolithiques selon l'invention, mesuré par intrusion de mercure, est avantageusement  
30 compris entre  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence compris entre  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et de manière très préférée compris entre  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant échangé à au moins 95% au sodium.

**[0077]** La fraction en volume des macropores du matériau adsorbant zéolithique est de  
35 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.

5 **[0078]** 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  
10 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.

**[0079]** 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  
15  $\text{m}^2$  par gramme d'adsorbant, supérieure à  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence comprise entre  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence encore comprise entre  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et de manière encore préférée entre  $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et tout particulièrement entre  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

20 **[0080]** 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  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  de matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium, ledit volume microporeux volumique étant supérieur à  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence supérieur à  $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence encore supérieur à  
25  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de manière encore préférée supérieur à  $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence encore supérieur à  $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de manière tout à fait préférée supérieur à  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ .

**[0081]** Selon un mode de réalisation préféré, le matériau adsorbant zéolithique selon l'invention comprend au moins une zéolithe FAU mésoporeuse telle que définie  
30 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  $1,00 \pm 0,05$ , les mesures étant réalisées sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

35 **[0082]** 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  
5 préférence encore les ions sodium, calcium et lithium, comme indiqué précédemment.

**[0083]** Les teneurs en métaux du matériau adsorbant zéolithique selon l'invention, exprimées en oxydes, sont de préférence celles indiquées précédemment, et plus particulièrement :

- 10 • 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,
- 15 • teneur en  $\text{Li}_2\text{O}$  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,
- 20 • teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  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  
25 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,
- 30 • 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  
35 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.

5 **[0084]** 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.

**[0085]** 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  
10 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.

**[0086]** Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'invention concerne un  
15 matériau adsorbant zéolithique tel que défini précédemment et présentant un volume total des macro- et méso-pores, mesuré par intrusion de mercure, compris entre  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 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%  
20 au sodium.

### **Techniques de caractérisation**

**[0087]** 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  
25 rappelées ci-dessous.

### **Granulométrie des cristaux de zéolithes :**

**[0088]** 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  
30 préparation dudit matériau adsorbant zéolithique, est réalisée par observation au microscope électronique à balayage (MEB).

**[0089]** 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  
35 l'éditeur LoGraMi. La précision est de l'ordre de 3%.

### **Granulométrie des adsorbants zéolithiques**

[0090] 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.

[0091] 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.

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

[0092] 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 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.

[0093] 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.

[0094] 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.

[0095] 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<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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.

5 **[0096]** 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.

10 **[0097]** 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  
15 cations correspondants. Par exemple, le taux d'échange par les ions sodium est estimé en évaluant le rapport entre le nombre total de cation  $\text{Na}^+$  et le nombre total de cations échangeables (par exemple  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc.), la quantité de chacun des cations étant évaluée par analyse chimique des oxydes correspondants ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ , etc.). Cette méthode de calcul comptabilise également les  
20 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.

### 25 **Volume macroporeux et mésoporeux**

**[0098]** 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<sup>®</sup> 9500 de Micromeritics est utilisé pour analyser la répartition du volume poreux contenu dans les macropores et dans les mésopores.

30 **[0099]** 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  $\mu\text{m Hg}$  pendant au moins 10 min), à remplir la cellule avec du mercure  
35 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  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , sont ainsi mesurés par intrusion  
5 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  
10 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  
20 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 ( $P < 6,7 \cdot 10^{-4}$  Pa). La mesure des isothermes d'adsorption est ensuite effectuée sur un appareil  
25 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  $\text{cm}^3$  d'adsorbat liquide par gramme de matériau adsorbant  
30 zéolithique. L'incertitude de mesure est de  $\pm 0,003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 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  
35 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 :**

- 5 [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**

- 10 [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  
15 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 Bruker sont les suivantes :

- 20
- 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 :  $15 \text{ tr. min}^{-1}$  ;
  - plage de mesure :  $3^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$  ;
- 25
- 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  
30 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 (m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/g ( $S_{BET} = \text{Surface microporeuse} + \text{Surface externe}$ ).

[0113] Pour calculer la surface microporeuse par la méthode t-plot, on trace la courbe  $Q_{ads}$  (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) 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  $Q_{ads}$  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 ( $P < 6,7 \cdot 10^{-4}$  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 cm<sup>3</sup> d'adsorbat liquide par gramme de matériau adsorbant zéolithique.



## REVENDEICATIONS

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  $20 m^2.g^{-1}$ , et de préférence comprise entre  $20 m^2.g^{-1}$  et  $300 m^2.g^{-1}$ , et de préférence encore comprise entre  $30 m^2.g^{-1}$  et  $250 m^2.g^{-1}$  et de  
10 manière encore plus préférée entre  $40 m^2.g^{-1}$  et  $200 m^2.g^{-1}$ , et tout particulièrement entre  $50 m^2.g^{-1}$  et  $200 m^2.g^{-1}$ ,
- une teneur en phase non zéolithique (PNZ), telle que  $0 < PNZ \leq 30\%$ , de préférence  $3\% \leq PNZ \leq 25\%$ , de préférence encore  $3\% \leq PNZ \leq 20\%$ , avantageusement  $5\% \leq PNZ \leq 20\%$ , mieux encore  $7\% \leq PNZ \leq 18\%$ , mesurée par DRX (Diffraction par  
15 Rayons X), en poids par rapport au poids total de l'adsorbant,
- 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  
20 95% au sodium.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un matériau adsorbant zéolithique présente un volume mésoporeux compris entre  $0,08 cm^3.g^{-1}$  à  $0,25 cm^3.g^{-1}$ , de préférence entre  $0,08 cm^3.g^{-1}$  et  $0,22 cm^3.g^{-1}$ , et de préférence encore  
25 entre  $0,09 cm^3.g^{-1}$  et  $0,20 cm^3.g^{-1}$ , de préférence encore entre  $0,10 cm^3.g^{-1}$  et  $0,20 cm^3.g^{-1}$ , bornes incluses, mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit au moins un matériau  
30 adsorbant zéolithique présente un rapport  $(V_{micro} - V_{més})/V_{micro}$  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  
35 microporeux mesuré par la méthode de Dubinin-Raduskevitch et  $V_{més}$  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.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit au moins un matériau adsorbant zéolithique présente un volume microporeux (volume de Dubinin-Raduskevitch), exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme de matériau adsorbant zéolithique, compris entre  $0,210 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,360 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  $0,230 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  $0,240 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence encore  $0,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,350 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, 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.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 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.

7. Utilisation d'au moins un matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 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  $\text{Li}_2\text{O}$  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  $\text{Na}_2\text{O}$  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.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, 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.
9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type choisi parmi NaX et CaX, et leurs mélanges.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la séparation non cryogénique des gaz industriels et des gaz de l'air.

11. Utilisation selon la revendication 10, pour l'adsorption d'azote dans la séparation de gaz de l'air, en particulier pour l'enrichissement de l'oxygène de l'air.
- 5 12. Utilisation selon la revendication 10 ou la revendication 11, 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.
- 10 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans les dispositifs d'adsorption modulés en pression selon des cycles très courts, et notamment dans les concentrateurs d'oxygène d'assistance respiratoire.
14. Utilisation selon la revendication 13, dans laquelle le matériau adsorbant  
15 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. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la purification  
20 de gaz de synthèse, éventuellement pollués par du dioxyde de carbone et une ou plusieurs éventuelles autres impuretés.
16. Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins une zéolithe FAU, de préférence mésoporeuse, de type  
25 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.
17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la purification  
30 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.
18. Utilisation selon la revendication 17, 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  
35 d'entre eux.

**19.** 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  $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence entre  $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence encore entre  $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , de préférence encore entre  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 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, 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  $V_{\text{micro}}$  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  $3\% \leq \text{PNZ} \leq 25\%$ , 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.

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

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

**22.** Matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, présentant une surface externe, mesurée par adsorption d'azote et exprimée en  $\text{m}^2$  par gramme d'adsorbant, supérieure à  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence comprise entre  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et de préférence encore comprise entre  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et

de manière encore préférée entre  $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et tout particulièrement entre  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mesuré sur le matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium.

5 **23.** Matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 19 à 22, présentant un volume microporeux volumique exprimé en  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  de matériau adsorbant zéolithique échangé à au moins 95% au sodium, supérieur à  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence supérieur à  $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence encore supérieur à  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de manière encore préférée supérieur à  $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de préférence encore supérieur à  $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , de manière tout à fait préférée supérieur à  $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ .

**24.** Matériau adsorbant zéolithique selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, dont les teneurs en métaux, exprimées en oxydes, sont les suivantes :

- 15 • 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,
- 20 • teneur en  $\text{Li}_2\text{O}$  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,
- 25 • teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  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,
- 30 • étant entendu que le matériau adsorbant zéolithique comprend au moins un des trois métaux choisis parmi lithium, sodium et calcium,
- 35 • 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.

**25.** Matériau selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, présentant un volume total des macro- et méso-pores, mesuré par intrusion de mercure, compris entre 0,15 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 0,5 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, 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.

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.



**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 1 354 619 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS [JP]) 22 octobre 2003 (2003-10-22)

EP 1 205 231 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 15 mai 2002 (2002-05-15)

FR 2 873 307 A3 (AIR LIQUIDE [FR]) 27 janvier 2006 (2006-01-27)

EP 1 312 406 A1 (CECA SA [FR]) 21 mai 2003 (2003-05-21)

EP 1 142 622 A2 (TOSOH CORP [JP]) 10 octobre 2001 (2001-10-10)

FR 3 009 299 A1 (CECA SA [FR]) 6 février 2015 (2015-02-06)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT