

SÉPARATION DES GAZ DE L'AIR

5 **[0001]** L'invention concerne la séparation des gaz industriels en (V)PSA, en particulier la séparation de l'azote et de l'oxygène contenus dans l'air, une application tout à fait appropriée étant la préparation d'oxygène médical, d'autres applications possibles étant les applications VPSA pour la préparation d'oxygène industriel.

10 **[0002]** Plus précisément, la présente invention est relative à l'utilisation de matériaux adsorbants spécifiques pour la séparation des gaz de l'air et 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 préparation d'oxygène (O_2) de haute pureté par adsorption d'azote (N_2), et plus particulièrement pour la préparation d'oxygène à usage médical à partir d'air.

15 **[0003]** 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.

20 **[0004]** 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 avec une pureté d'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
25 d'une partie de l'oxygène produit et/ou par de l'air, puis le cycle continue. L'intérêt de ce procédé par rapport aux procédés cryogéniques communément mis en œuvre réside dans la plus grande simplicité des installations, une plus grande facilité de maintenance, et par conséquent des utilisations plus efficaces et des mises en œuvre plus économiques, en particulier pour les installations de petite à moyenne taille, c'est-à-dire produisant quelques
30 dizaines de tonnes ou moins de gaz purifié par jour.

35 **[0005]** La qualité de l'adsorbant utilisé reste cependant 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

— 2 —

d'adsorption qui permettra d'optimiser la durée des cycles et d'améliorer la productivité de l'installation.

[0006] Le brevet US6596256 B1 divulgue un procédé de préparation de zéolithes sodium LSX et sodium MSX, sans ajout de potassium. Les zéolithes ainsi préparées sont ensuite
5 soumises à un échange cationique avec des ions lithium, des ions calcium, des cations de terres rares, ou des mélanges de ces cations, avant d'être utilisées, par exemple pour la séparation azote/oxygène, dans le cas de zéolithe LSX échangée au lithium.

[0007] Le brevet US5464467 A décrit un procédé de préparation d'azote à partir d'un mélange de gaz comprenant le passage dudit mélange de gaz dans au moins une zone
10 d'adsorption contenant une zéolithe X comprenant de 50% à environ 95% d'ions lithium. De telles zéolithes au lithium présentent des capacités de production d'oxygène tout à fait intéressantes, et notamment meilleures que les capacités d'adsorption obtenues avec les zéolithes de l'art antérieur, ou comprenant d'autres cations.

[0008] On connaît en outre les adsorbants zéolithiques à base de zéolithes de type
15 faujasite (FAU), et en particulier les adsorbants à base de zéolithes à faible ratio molaire silicium/aluminium échangées au lithium (LiLSX) qui sont par exemple décrits dans la demande internationale WO2018100318. Ces adsorbants se sont montrés non seulement tout à fait adaptés mais aussi très efficaces pour la séparation oxygène/azote, et en particulier pour la préparation d'oxygène médical à partir d'air.

[0009] L'art antérieur enseigne par conséquent à l'homme du métier que la production
20 d'oxygène à partir de mélanges de gaz (par exemple à partir de mélange azote/oxygène ou encore à partir d'air) est optimisée en utilisant des adsorbants zéolithiques à base de zéolithes X, mieux encore à base de zéolithes LSX, et qui comportent des ions lithium.

[0010] De fait, on commercialise aujourd'hui des adsorbants zéolithiques échangés au
25 lithium pour la séparation azote/oxygène, qui sont considérés comme les plus performants. Les adsorbants échangés au lithium souffrent cependant d'un coût de fabrication relativement élevé en raison notamment du coût inhérent à celui du lithium métallique qui est un métal dont les ressources naturelles diminuent sans cesse.

[0011] Afin de pallier ces inconvénients et notamment de diminuer l'utilisation
30 d'adsorbants zéolithiques comprenant du lithium, le brevet US6027548 A propose d'utiliser des colonnes d'adsorbants multicouches superposant des adsorbants de type NaX et LiX. Malgré les performances relativement faibles des adsorbants de type NaX comparées à celles des adsorbants de type LiX, les adsorbants multicouches décrits dans ce document sont d'un coût modéré et sont présentés comme permettant un ratio coût/performance
35 intéressant.

[0012] En effet, il est bien connu que les adsorbants de type NaX peuvent être parfois utilisés en raison de leur faible coût de fabrication/commercialisation par rapport au adsorbants échangés au lithium. Les adsorbants de type NaX sont toutefois moins performants en termes de capacité d'adsorption d'azote et de sélectivité azote/oxygène.

5 **[0013]** Il reste par conséquent un besoin pour des produits restant bon marché et présentant de bonnes performances en termes de capacité d'adsorption d'azote et de sélectivité azote/oxygène. Ainsi un premier objectif de la présente est de proposer des adsorbants zéolithiques bon marché et présentant de bonnes performance voire de très
10 bonnes performances en termes de séparation de gaz, notamment en termes de séparation d'azote/oxygène, et plus particulièrement en termes de production d'oxygène et notamment d'oxygène médical.

[0014] Comme objectif tout particulièrement visé, il est proposé un adsorbant zéolithique à faible coût et qui soit très sélectif dans la séparation azote/oxygène, et en particulier qui présente la capacité de retenir l'azote sans que l'oxygène soit retenu, plus particulièrement
15 un adsorbant zéolithique qui adsorbe sélectivement l'azote, en n'adsorbant pas ou que très faiblement l'oxygène.

[0015] Un des objectifs de la présente invention consiste notamment à améliorer les adsorbants zéolithiques (dits encore « tamis ») grades sodiques existant pour la séparation de l'azote et de l'oxygène, en proposant des solides qui ne retiennent pas ou que très peu
20 l'oxygène et très préférentiellement l'azote. D'autres objectifs encore apparaîtront dans la description de l'invention qui suit.

[0016] La demanderesse a maintenant découvert que les objectifs précités peuvent être atteints en totalité, ou tout au moins en partie, grâce à la présente invention qui suit et qui est décrite ci-après.

25 **[0017]** Il a maintenant été découvert qu'il est possible de préparer des matériaux adsorbants zéolithiques, à partir de cristaux de zéolithe de type FAU, 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 (V)PSA.

30 **[0018]** Ainsi, et selon un premier aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un matériau adsorbant zéolithique :

- à base de cristaux de zéolithe(s) faujasite (FAU), dont le ratio molaire Si/Al est compris entre 1,00 et 1,20, mieux entre 1,00 et 1,15 et de préférence 1,00 et 1,12, bornes incluses,
- et de teneur en phase non zéolithique (PNZ) telle que $0 < PNZ \leq 25\%$, de préférence

35 $0 < PNZ \leq 20\%$, de préférence encore $0 < PNZ \leq 15\%$, avantageusement $0 < PNZ \leq 10\%$,

encore plus avantageusement $0 < \text{PNZ} \leq 8\%$, en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique,

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 typiquement pour la préparation d'oxygène médical à partir d'air, ainsi que pour la préparation industrielle d'oxygène par (V)PSA.

[0019] Selon un aspect préféré, la teneur en sodium de l'adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention est généralement supérieure à 95%, de préférence supérieure à 97%, de préférence encore supérieure à 98%, de préférence encore supérieure à 99%, bornes incluses, ces teneurs en sodium étant exprimées en pourcentages de sites échangeables. Avec une teneur en sodium supérieure à 95%, l'adsorbant zéolithique pour utilisation dans le cadre de la présente invention est dénommé dans la suite « adsorbant zéolithique grade sodique », ou encore « tamis grade sodique ».

[0020] Pour les besoins de la présente invention, il doit être compris que les zéolithes utilisables pour former les adsorbants zéolithiques précités, sont synthétisées à partir de solutions sodiques et avantageusement ne subissent aucun échange ionique ou bien un échange ionique, de sorte que les sites échangeables de l'adsorbant zéolithique après échange soient occupés à plus de 95%, de préférence plus de 97%, de préférence encore plus de 98%, de préférence encore plus de 99%, bornes incluses, par des ions sodium.

[0021] Ainsi, et selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré de la présente invention, les adsorbants zéolithiques utilisables pour la séparation non cryogénique de gaz industriels et notamment des gaz de l'air, sont des adsorbants zéolithiques grades sodiques dont les sites échangeables sont occupés à plus de 95% par des ions sodium et dont la teneur en cations autres que sodium est inférieure à 5% exprimés en oxydes, et de préférence inférieure à 4%, mieux encore inférieure à 2%, les cations autres que sodium étant choisis parmi lithium, potassium, baryum, calcium, strontium, césium, et métaux de transition tels que argent, par exemple et de préférence choisis parmi le lithium, potassium, calcium et baryum.

[0022] En outre, les cristaux de zéolithe(s) qui forment les adsorbants zéolithiques utilisables dans le cadre de la présente invention sont des cristaux de zéolithe(s) de type faujasite (dites zéolithes de type FAU) dont le ratio molaire silicium/aluminium (ratio molaire Si/Al) est faible à modéré. En d'autres termes, les cristaux de zéolithe(s) qui forment l'adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention sont choisis parmi les cristaux de zéolithe de type FAU LSX, c'est-à-dire de ratio Si/Al égal à 1,00, et les zéolithes de type FAU MSX, c'est-à-dire de ratio Si/Al répondant à l'inéquation $1,00 < \text{Si/Al} \leq 1,20$.

— 5 —

[0023] Il a été découvert, de manière tout à fait surprenante que pour des capacités d'adsorption d'azote similaires, les capacités d'adsorption d'oxygène sont d'autant plus faibles que le ratio Si/Al des zéolithes des adsorbants zéolithiques grades sodiques utilisables dans le cadre de l'invention, est faible. Autrement dit, plus le ratio Si/Al des zéolithes des adsorbants zéolithiques grades sodiques est faible, moins l'oxygène est adsorbé, alors que l'azote est quant à lui bien adsorbé.

[0024] Ainsi, et comme indiqué plus haut, on préfère parmi les zéolithes qui peuvent être mises en œuvre pour la préparation des adsorbants zéolithiques utiles pour la présente invention, les zéolithes de type FAU, qui sont des zéolithes LSX ou MSX, et en particulier des zéolithes de type FAU dont le ratio molaire Si/Al est compris entre 1,00 et 1,20, de préférence entre 1,00 et 1,15 et de préférence 1,00 et 1,12, bornes incluses.

[0025] Selon un mode de réalisation de la présente invention, on préfère tout particulièrement les zéolithes de type FAU LSX (ratio molaire Si/Al = 1,00) pour la préparation des adsorbants zéolithiques utilisables pour la séparation azote/oxygène.

[0026] 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.

[0027] En outre, et comme indiqué précédemment, le matériau adsorbant zéolithique présente une certaine quantité de phase non zéolithique, dite PNZ. 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 :

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

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

[0028] Ainsi et comme indiqué précédemment, la PNZ du matériau adsorbant zéolithique utile dans le cadre de la présente invention est telle que $0 < PNZ \leq 25\%$, de préférence $0 < PNZ \leq 20\%$, de préférence encore $0 < PNZ \leq 15\%$, avantageusement $0 < PNZ \leq 10\%$, encore plus avantageusement $0 < PNZ \leq 8\%$, en poids par rapport au poids total du matériau adsorbant zéolithique.

[0029] 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 5 mm, de manière encore préférée compris entre 0,2 mm et 3 mm. Pour les besoins de la présente invention, on préfère un matériau adsorbant zéolithique sous forme de billes.

5 **[0030]** 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
10 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
15 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.

[0031] 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
20 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
25 moyen peut être plus spécifiquement et plus généralement compris entre 1,0 mm et 5,0 mm.

[0032] Une autre caractéristique préférée du matériau adsorbant zéolithique de l'invention est sa masse volumique apparente qui est généralement comprise entre 0,55 kg m⁻³ et 0,80 kg m⁻³, de préférence entre 0,58 kg m⁻³ et 0,75 kg m⁻³, de préférence encore entre
30 0,60 kg m⁻³ et 0,70 kg m⁻³.

[0033] L'invention concerne également un procédé de préparation du matériau adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention qui comprend les étapes suivantes :

a/ agglomération de cristaux de zéolithe FAU LSX et/ou FAU MSX, avec un liant
35 d'agglomération, puis mise en forme, séchage et calcination des cristaux agglomérés,

b/ zéolithisation éventuelle d'au moins une partie du liant par action d'une solution alcaline basique,

c/ remplacement éventuel des cations des sites échangeables du produit obtenu à l'étape a/ ou à l'étape b/ par des cations sodium, puis lavage et séchage du produit ainsi traité, et

5 d/ activation du matériau adsorbant zéolithique obtenu.

[0034] Si on réalise l'étape b/ de zéolithisation, il peut être avantageux d'ajouter une source de silice lors de l'étape a/, afin notamment de favoriser une conversion du liant en une zéolithe de type FAU.

[0035] La zéolithe de type utilisée à l'étape a/ du procédé décrit ci-dessus est, comme
10 indiqué précédemment, une zéolithe de type FAU de ratio molaire Si/Al compris entre 1,00 et 1,20, bornes incluses, comme indiqué précédemment.

[0036] 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 les documents FR2925478 ou US6596256.

[0037] Dans le procédé de préparation ci-dessus, toutes les quantités indiquées sont
15 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 de type FAU au moins partiellement échangée aux terres rares, comme décrit par exemple dans
20 US5464467.

[0038] La quantité pondérale de cristaux de zéolithe de type FAU est généralement comprise entre 75% et 95% 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
25 de l'étape a/.

[0039] Lorsqu'une source de silice est ajoutée, on ajoute de préférence une quantité comprise entre 0,1% et 10% en poids, de préférence encore 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, par exemple la silice solide, la silice
30 colloïdale, le silicate de sodium, et autres sources bien connues de l'homme du métier.

[0040] 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
35 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
5 entre 250°C et 700°C, préférentiellement entre 300°C et 650°C, pendant quelques heures, par exemple entre 1 et 6 heures.

[0041] Le liant d'agglomération utilisé à l'étape a/ peut être choisi parmi les liants classiques connus de l'homme du métier et de préférence choisis parmi les argiles et les mélanges d'argiles, les silices, les alumines, les silices colloïdales, les gels d'alumine, et
10 autres, et leurs mélanges.

[0042] Les argiles sont de préférence choisies parmi : kaolins, kaolinites, nacrites, dickites, halloysites, attapulgites, sépiolites, montmorillonites, bentonites, illites et métakaolins, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles en toutes proportions.

[0043] Préférence est donnée aux argiles fibreuses de type sépiolite ou attapulgite, l'argile ou les argiles pouvant, de manière générale, être formulée(s) sous forme de poudres broyées à sec et sélectionnées, ou mieux de gel (i.e. argiles délaminiées) et dispersées, et éventuellement broyées, tels que les argiles commerciales Min-U-Gel®, Pansil®, Pangel®, Cimsil®, Attagel®, Actigel®, etc., ayant ou non subi un ou plusieurs traitements chimiques.
15 De tels gels sont par exemples décrits dans EP170299 ou US6743745.

[0044] Dans un autre mode de réalisation préféré, le liant d'agglomération utilisé à l'étape a/ 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.

[0045] 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
25 basique alcaline, selon des techniques maintenant bien connues de l'homme du métier.

[0046] 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
30 également ajouter une source de silice, comme décrit ci-dessus.

[0047] Il est également possible d'incorporer, en plus de la ou des argile(s) zéolithisable(s), 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.

[0048] 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/.

[0049] L'étape b/ de zéolithisation permet 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. Dans un mode de réalisation préféré, l'adsorbant zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention, comporte un liant qui n'a pas été zéolithisé.

[0050] La zéolithisation peut être pratiquée par immersion de l'aggloméré dans une solution basique alcaline, en général aqueuse, avantageusement 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.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] L'éventuelle étape c/ de remplacement des cations des sites échangeables du produit obtenu à l'étape b/ par des cations sodium n'est souhaitable, voire nécessaire, que lorsque la teneur en sodium de la zéolithe est telle que moins de 95% des sites échangeables sont occupés par des ions sodium. Un tel échange peut alors être effectué selon des méthodes bien connues de l'homme du métier et comme par exemple celles décrites dans le brevet EP0893157.

[0054] Dans la présente demande, on entend par « sites échangeables », l'ensemble des sites échangeables des cristaux de zéolithe, ainsi que les sites échangeables formés lors de la zéolithisation du liant. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'éventuel échange au sodium est réalisé de sorte que la teneur en sodium (exprimée en pourcentage de sites échangeables) dans le matériau adsorbant zéolithique de l'invention soit égale ou supérieure à 95%.

[0055] Outre l'échange éventuel avec des cations sodium, 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, pour autant que le matériau adsorbant zéolithique de l'invention présente un taux de sites échangeables occupés par des ions sodium au moins égal ou supérieur à 95%.

[0056] 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 650°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. Dans un mode de réalisation, la calcination de l'étape a/ et l'activation de l'étape d/ peuvent être réalisées de manière concomitante, c'est-à-dire en même temps dans la même enceinte chauffée, par exemple un four.

[0057] 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.

[0058] Le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention présente le plus souvent une capacité d'adsorption massique d'azote (N_2), mesurée sous 4 bar (0,4 MPa) à 25°C supérieure à 23 Ncm³ g⁻¹, de préférence encore supérieure à 24 Ncm³ g⁻¹, de préférence encore supérieure à 25 Ncm³ g⁻¹, de manière tout particulièrement préférée supérieure à 26 Ncm³ g⁻¹.

[0059] Comme déjà indiqué précédemment, il a été observé de manière tout à fait surprenante que le matériau adsorbant zéolithique selon la présente invention présente également le plus souvent une capacité d'adsorption massique d'oxygène (O_2), mesurée

sous 4 bar (0,4 MPa) à 25°C inférieure à 12 Ncm³ g⁻¹, de préférence encore inférieure à 11 Ncm³ g⁻¹, de préférence encore inférieure à 10 Ncm³ g⁻¹, de manière tout particulièrement préférée inférieure à 9 Ncm³ g⁻¹. Dans la présente description, on entend par « sélectivité azote/oxygène » le rapport entre la capacité d'adsorption massique d'azote (N₂), mesurée sous 4 bar (0,4 MPa) à 25°C et la capacité d'adsorption massique d'oxygène (O₂), mesurée sous 4 bar (0,4 MPa) à 25°C, autrement dit le rapport capacité N₂/capacité O₂, les capacités étant mesurées sous 4 bar (0,4 MPa) à 25°C.

[0060] 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 N₂/O₂ des gaz industriels et pour la séparation N₂/O₂ dans les appareils de production d'oxygène médical.

[0061] 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 stationnaire, transportable, ou mobile, de préférence portatif.

[0062] 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 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.

[0063] 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 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 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 therm durcissables et les résines élastomères, et analogues, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre elles en toutes proportions.

5 [0064] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un concentrateur d'oxygène d'assistance respiratoire, transportable, mobile, de préférence portatif, comprenant au 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.

10 [0065] En variante, le matériau zéolithique utilisable dans le cadre de la présente invention peut être mis en œuvre sous forme de couches d'adsorbants (encore dénommées lits d'adsorbants), de préférence avec une ou deux, trois, ou plus, autres couches d'adsorbants. Le ou les autres adsorbants peuvent être de tout type bien connu de l'homme du métier et on peut citer, à titre d'exemples non-limitatifs les adsorbants comprenant des zéolithes choisies parmi CaLSX, LiTrLSX, 5A, NaX, LiX, LiAgLSX, LiLSX, LiCaLSX.

15 [0066] Selon un aspect tout particulièrement préféré, l'utilisation selon la présente invention met en œuvre un adsorbant tel que défini précédemment en bi-couche avec un adsorbant à base de LiLSX, formant ainsi un bicouche NaLSX/LiLSX ou NaMSX/LiLSX, de préférence un bi-couche ou NaLSX/LiLSX, et de préférence encore un bicouche NaLSX/LiLSX dans lequel le ratio NaLSX/LiLSX est compris entre 5/95 et 95/5, et mieux encore entre 50/50 et 95/5, en poids.

20 [0067] Il a été observé que le matériau adsorbant zéolithique à base de NaLSX et/ou NaMSX, tel qu'il vient d'être défini, présente une capacité d'adsorption d'oxygène inférieure à celle des matériaux adsorbants disponibles aujourd'hui, dans l'utilisation de séparation azote/oxygène, selon la présente invention, tout en conservant une très bonne capacité d'adsorption d'azote.

25 [0068] Cette faible capacité d'adsorption d'oxygène, couplée à une bonne capacité d'adsorption d'azote, rend le matériau adsorbant zéolithique à base de NaLSX et/ou NaMSX, tout à fait compétitif, par rapport aux adsorbants zéolithiques couramment utilisés aujourd'hui pour la séparation azote/oxygène et qui contiennent le plus souvent du lithium en quantité plus ou moins importante. En effet le matériau adsorbant zéolithique mis en œuvre dans l'invention ne contient pas de lithium ou bien en quantités très faibles, de sorte que son coût de fabrication le rend tout à fait intéressant pour les utilisateurs.

30 [0069] Selon encore un autre aspect, l'invention concerne un concentrateur d'oxygène d'assistance respiratoire, transportable, mobile, de préférence portatif, comprenant au 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.

[0070] Un concentrateur tout particulièrement adapté pour la séparation d'azote et d'oxygène (N_2/O_2), et notamment pour la préparation d'oxygène médical à partir d'air, ainsi
5 que pour la préparation industrielle d'oxygène par (V)PSA, comprend un bicouche NaLSX/LiLSX ou NaMSX/LiLSX, de préférence un bi-couche ou NaLSX/LiLSX, et de préférence encore un bicouche NaLSX/LiLSX dans lequel le ratio NaLSX/LiLSX est compris entre 5/95 et 95/5, et mieux encore entre 50/50 et 95/5, en poids.

[0071] Les propriétés physiques du matériau adsorbant zéolithique utilisable dans le
10 cadre de la présente invention sont évaluées par les méthodes connues de l'homme du métier, dont les principales d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

[0072] Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention qui vient d'être décrite ci-dessus, et n'ont pas pour but de limiter la portée de protection conférée par les revendications annexées.

15

Techniques de caractérisations - Méthodes d'analyse

[0073] Les propriétés physiques du matériau aggloméré 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.

20 [0074] L'estimation du diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolithe qui sont utilisés pour la préparation du matériau aggloméré zéolithique de l'invention, est réalisée par observation au microscope électronique à balayage (MEB).

[0075] 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
25 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%.

[0076] 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 aggloméré zéolithique ne sont pas prises en considération dans
30 le comptage.

[0077] 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.

[0078] Une analyse chimique élémentaire d'un matériau aggloméré 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.

[0079] 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.

[0080] 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.

[0081] 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.

[0082] 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 aggloméré zéolithique et le ratio Si/Al du matériau aggloméré 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 aggloméré peut également être mesurée par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) solide du silicium.

[0083] La qualité de l'échange ionique est liée au nombre de moles du cation considéré dans le matériau aggloméré zéolithique après échange. Plus précisément, le taux d'échange par un cation donné est estimé en évaluant le rapport entre le nombre de moles dudit cation et le nombre de moles de l'ensemble des cations échangeables. Les quantités respectives de chacun des cations sont évaluées par analyse chimique des cations correspondants. Par exemple, le taux d'échange par les ions sodium est estimé en évaluant le rapport entre le nombre total de cation Na^+ et le nombre total de cations échangeables (par exemple Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Cs^+ , Na^+ , etc.), la quantité de chacun des cations étant évaluée par analyse chimique des oxydes correspondants (Na_2O , CaO , K_2O , BaO , Li_2O ,

Cs₂O, etc.). Cette méthode de calcul comptabilise également les éventuels oxydes présents dans le liant résiduel du matériau aggloméré zéolithique.

[0084] La résistance à l'écrasement en lit des matériaux adsorbants zéolithiques tels que décrits dans la présente invention est caractérisée selon la norme ASTM 7084-04.

5 **[0085]** La masse volumique apparente du matériau aggloméré zéolithique selon la présente invention est mesurée comme décrit dans la norme DIN 8948/7.6.

[0086] 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 l'acronyme DRX. Cette identification est réalisée sur un appareil DRX de la marque Bruker.

10 **[0087]** Cette analyse permet d'identifier les différentes zéolithes présentes dans le matériau aggloméré car chacune des zéolithes possède un diffractogramme unique défini par le positionnement des pics de diffraction et par leurs intensités relatives.

[0088] Les matériaux adsorbants zéolithiques sont broyés puis étalés et lissés sur un porte échantillon par simple compression mécanique. Les conditions d'acquisition du
15 diffractogramme réalisé sur l'appareil D8 ADVANCE de Bruker sont les suivantes :

- tube Cu utilisé à 40 kV – 30 mA ;
- taille des fentes de Soller = 2,5°, avec largeur de la surface d'irradiation de 16 mm ;
- dispositif d'échantillon tournant : 10 tr.min⁻¹ ;
- plage de mesure : 4° < 2θ < 70° ;
- 20 • pas : 0,015° ;
- temps de comptage par pas : 0,8 secondes.

[0089] 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.

[0090] La quantité des fractions zéolithiques FAU, en poids, est mesurée par analyse par
25 fluorescence X ou par DRX, cette dernière méthode peut également être utilisée pour mesurer la quantité des fractions zéolithiques autres que FAU. L'analyse par DRX est généralement 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.

[0091] Préalablement à l'adsorption, le matériau aggloméré zéolithique est dégazé entre
30 300°C et 450°C pendant une durée comprise entre 9 heures et 16 heures, sous vide (Pression inférieure à 6,7.10⁻⁴ Pa). La mesure des isothermes d'adsorption est ensuite effectuée sur un appareil de type IGA de marque Hiden Isochema en prenant au moins 10 points à des pressions comprises entre 0 et 4 bar (0,4 MPa). La capacité massique d'adsorption du matériau aggloméré zéolithique est lue sur l'isotherme à 25°C, sous une
35 pression de 4 bar, et exprimée en Ncm³ g⁻¹.

[0092] La capacité massique d'adsorption à 25°C, sous 4 bar (0,4 MPa), du matériau aggloméré 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.

5 [0093] La détermination du diamètre volumique moyen (ou « diamètre moyen en volume ») du matériau aggloméré 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.

10 [0094] 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.

15 EXEMPLES

Adsorbant A : NaLSX – Ratio Si/Al = 1,00 (selon l'invention)

[0095] On prépare un mélange homogène constitué de 1700 g de cristaux de zéolithe LSX de diamètre moyen en nombre (d_{50}) = 7 μm , selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet WO2009081022, avec 300 g d'attapulgite Zeoclay®, ainsi que de la
20 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 pour réaliser des billes de matériau aggloméré zéolithique.

[0096] Une sélection par tamisage des billes obtenues est réalisée de façon à recueillir des billes de diamètre compris entre 0,2 mm et 0,8 mm.

25 [0097] 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'airsec décarbonaté.

[0098] On procède ensuite à cinq échanges successifs au moyen de solutions de chlorure de sodium 2 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
30 ambiante, à raison de 20 mL g⁻¹. Le taux d'échange sodium est de 99,6%.

[0099] Les billes sont séchées une nuit en étuve ventilée à 80°C. Elles sont ensuite activées pendant 2 heures à 550°C sous balayage d'air sec décarbonaté.

Adsorbant B : NaX – Ratio Si/Al = 1,24 (exemple comparatif)

- [0100] On prépare un mélange homogène constitué de 1700 g de cristaux de zéolithe X de diamètre moyen en nombre (d_{50}) = 1,8 μm et de rapport Si/Al = 1,24 tels que préparés dans l'exemple 1 du brevet US10300455 B2, avec 300 g d'attapulgite Zeoclay®, ainsi que
- 5 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 pour réaliser des billes de matériau aggloméré zéolithique. Une sélection par tamisage des billes obtenues est réalisée de façon à recueillir des billes de diamètre compris entre 0,2 mm et 0,8 mm. Le taux d'échange sodium est de 100%.
- [0101] Les billes sont séchées une nuit en étuve ventilée à 80°C. Elles sont ensuite
- 10 calcinées et activées pendant 2 h à 550°C sous balayage à l'air sec décarbonaté.

Adsorbant C : NaMSX – Ratio Si/Al = 1,13 (selon l'invention)

- [0102] On prépare un mélange homogène constitué de 1700 g de cristaux de zéolithe MSX (Si/Al = 1,13) préparé selon le tableau 4 exemple 26 du brevet US6596256, avec
- 15 300 g d'attapulgite Zeoclay®, 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 pour réaliser des billes de matériau aggloméré zéolithique.
- [0103] Une sélection par tamisage des billes obtenues est réalisée de façon à recueillir des billes de diamètre compris entre 0,2 mm et 0,8 mm.
- 20 [0104] Les billes sont séchées une nuit en étuve ventilée à 80°C. Elles sont ensuite calcinées et activées pendant 2 h à 550°C sous balayage à l'air sec décarbonaté. Le taux d'échange sodium est de 100%.

Exemple 1 : Isothermes d'adsorption massiques d'azote et d'oxygène

- 25 [0105] Les isothermes d'adsorption pour chacun des adsorbants A, B et C sont tracées selon les conditions décrites plus haut, grâce à l'appareil de type IGA de marque Hiden Isochema. Les isothermes d'azote (N_2) et d'oxygène (O_2) sont reportées sur le graphe de la Figure 1.
- [0106] Il ressort très clairement que les Adsorbants A, B et C ont un comportement tout à fait similaire en ce qui concerne les capacités d'adsorption d'azote. En revanche il est
- 30 observé, de manière tout à fait surprenante, que les Adsorbants A et C selon l'invention présentent des capacités d'adsorption d'oxygène bien inférieures à celles observées avec l'Adsorbant B comparatif. Les Adsorbants A (NaLSX) et C (NaMSX) selon l'invention, tout en étant aussi efficaces que l'Adsorbant B (NaX) comparatif, pour ce qui est de l'adsorption

d'azote, montrent de manière tout à fait inattendue une capacité d'adsorption plus faible vis-à-vis de l'oxygène.

[0107] Ainsi, les adsorbants zéolithiques utilisables dans le cadre de la présente invention sont particulièrement bien adaptés pour une utilisation dans les concentrateurs d'oxygène médical, où l'azote est retenu sur les adsorbants, alors que l'oxygène est beaucoup moins retenu, et peut ainsi être disponible plus directement depuis un appareil de séparation de l'oxygène de l'air.

[0108] Cet effet surprenant est particulièrement visible avec les mesures de capacités d'adsorption réalisées à une pression supérieure à 1,5 bar (0,15 MPa), de préférence supérieure à 2 bar (0,2 MPa), de préférence encore supérieure à 2,5 bar (0,25 MPa), mieux encore supérieure à 3 bar (0,3 MPa), plus préférentiellement supérieure à 3,5 bar (0,35 MPa), et typiquement supérieure à 4 bar (0,4 MPa), ce qui permet d'envisager des pressions de travail optimales dans les utilisations prévues dans le cadre de l'invention et notamment pour les concentrateurs d'oxygène médical, comme déjà indiqué plus haut.

[0109] Le Tableau 1 ci-dessous rassemble les valeurs des capacités massiques d'adsorption d'azote et d'oxygène, mesurées à 4 bar (0,4 MPa).

-- Tableau 1 --

Adsorbant	Ratio Si/Al	Capacité N₂	Capacité O₂
A	1,00	24,0	8,5
B	1,24	24,5	12,0
C	1,13	24,4	9,5

[0110] Il ressort clairement que la capacité massique d'adsorption d'oxygène est d'autant plus faible que le ratio molaire Si/Al est inférieur à 1,20, de préférence inférieur à 1,15 et de préférence encore inférieur à 1,12, alors que la capacité massique d'adsorption d'azote reste sensiblement constante. Il y a donc un très grand intérêt à utiliser des adsorbants de ratio molaire Si/Al est inférieur à 1,20, de préférence inférieur à 1,15 et de préférence encore inférieur à 1,12, c'est-à-dire des adsorbants à base de zéolithes NaLSX ou NaMSX, et de préférence à base de zéolithes NaLSX, pour la préparation d'oxygène médical obtenu par séparation des gaz de l'air.