

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 758**

51 Int. Cl.:

B01J 20/18 (2006.01)

C07C 7/13 (2006.01)

C07C 15/08 (2006.01)

C07C 15/02 (2006.01)

C07C 37/82 (2006.01)

C07H 1/06 (2006.01)

C07C 29/76 (2006.01)

C07C 201/16 (2006.01)

C07C 209/86 (2006.01)

C07C 211/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2000 E 07115954 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 1864712**

54 Título: **Procedimiento de preparación de adsorbentes de zeolita aglomerados y sus usos**

30 Prioridad:

22.02.1999 FR 9902151

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.10.2013

73 Titular/es:

**CECA S.A. (50.0%)
89, Boulevard National
92250 La Garenne Colombes, FR y
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PLEE, DOMINIQUE y
MÉTHIVER, ALAIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 425 758 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de adsorbentes de zeolita aglomerados y sus usos

ÁMBITO TÉCNICO

5 El ámbito de la invención es el de los adsorbentes zeolíticos aglomerados a base de zeolita X intercambiada con bario o a base de zeolita X intercambiada con bario y con potasio.

TÉCNICA ANTERIOR

10 El estado de la técnica anterior reconoce que los adsorbentes constituidos de zeolitas X o Y intercambiadas por medio de iones tales como bario, potasio o estroncio, solos o en mezcla, son eficaces para adsorber selectivamente el paraxileno en una mezcla que contiene al menos otro isómero aromático en C₈. Las patentes de EE.UU. nº 3.558.730, 3.558.732, 3.626.020 y 3.663.638 revelan adsorbentes que incluyen aluminosilicatos intercambiados por bario y potasio que separan eficazmente el paraxileno de una mezcla de isómeros aromáticos en C₈.

15 La patente de EE.UU. nº 3.878.127 describe un método de preparación de adsorbentes destinados a la separación de los xilenos que consiste en tratar en sosa en caliente los aglomerados (zeolita X + ligante) de relación Na₂O/Al₂O₃ estrictamente inferior a 0,7 con el fin de sustituir los cationes intercambiables de la zeolita (tales como protones o cationes del Grupo IIA) por sodio previamente con un intercambio bario o bario + potasio, permitiendo el intercambio previo con sodio a una mayor cantidad de iones de bario o bario + potasio ser añadidas a la estructura zeolítica.

20 Estos adsorbentes se utilizan como agentes de adsorción en los procedimientos en fase líquida, preferentemente de tipo contracorriente simulada similares a los descritos en la patente de EE.UU. nº 2.985.589, que se aplican entre otros a los cortes de C₈ aromáticos procedentes, por ejemplo, de los procedimientos de dialquilación del benceno, en los procedimientos en fase gaseosa.

Las zeolitas X intercambiadas con bario tienen otras numerosas aplicaciones como agentes de adsorción entre las cuales se puede citar:

- la separación de azúcares, véase por ejemplo las solicitudes de patentes europeas nº 115.631 y 115.068,
- la separación de alcoholes polihídricos (solicitud de patente europea nº 137.063),
- 25 • la separación de isómeros de tolueno substituido según las patentes de EE.UU. nº 4.642.397 (nitrotolueno), 4.940.548 (dietiltolueno), y 4.633.018 (toluenodiamina)
- la separación de los crésoles (solicitud de patente de EE.UU. nº 5.149.887).

30 En las referencias listadas más arriba, los adsorbentes zeolíticos se presentan en forma de polvo o en forma de aglomerados constituidos mayoritariamente de zeolita y de al menos 15 a 20% en peso de ligante inerte y cuyo volumen de Dubinin medido por adsorción de nitrógeno a 77°K (- 196°C) después de la desgasificación al vacío a 300°C durante 16 horas es inferior a 0,230 cm³/g.

35 La síntesis de las zeolitas X que se efectúan principalmente por nucleación y cristalización de los geles de silicoaluminatos, se obtienen polvos cuyo empleo a escala industrial es especialmente difícil (pérdidas de cargas importantes en las manipulaciones de los polvos) y se prefieren las formas aglomeradas granulares. Estos aglomerados, que estén en forma de plaquetas, bolas o extrudados, están constituidos generalmente por un polvo de zeolita, que constituye el elemento activo y de un ligante destinado a garantizar la cohesión de los cristales en forma de granos. Este ligante no tiene ninguna propiedad adsorbente, siendo su función conferir al grano una resistencia mecánica suficiente para resistir a las vibraciones y a los movimientos a los cuales se somete durante sus distintos empleos. Los aglomerados se preparan por empastado de polvo de zeolita con una pasta arcillosa, en proporciones del orden de 80 al 85% de polvo de zeolita para 20 a 15% de ligante, luego se pone en forma de bolas, de plaquetas o de extrudados, y tratamiento térmico a alta temperatura para cocción de la arcilla y reactivación de la zeolita, pudiendo el intercambio con bario ser efectuado bien sea antes o bien después de la aglomeración de la zeolita pulverulenta con el ligante. El resultado es de cuerpos zeolíticos cuya granulometría es de unos milímetros, y que, si la elección del ligante y la granulación se hacen con las normas del estado de la técnica, presentan un conjunto de propiedades satisfactorias, en particular de porosidad, de resistencia mecánica, de resistencia a la abrasión. Sin embargo, las propiedades de adsorción se reducen obviamente en la relación del polvo activo con el polvo y su ligante inerte de aglomeración.

50 Se propusieron distintos medios para paliar este inconveniente del ligante de ser inertes en cuanto a los rendimientos adsorbentes, entre los cuales, la transformación del ligante, total o en parte, en zeolita. Esta operación se efectúa fácilmente cuando se utilizan ligantes de la familia de la caolinita, previamente calcinados a temperaturas comprendidas entre 500°C y 700°C. Una variante consiste en moldear granos de caolín y en zeolitizar: su principio se expone en "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES" de D. W. BRECK, John Wiley and Sons, NUEVA YORK. Esta tecnología se aplicó con éxito para la obtención de granos de zeolita A o X, constituidos hasta 95% en peso de la

propia zeolita y de un residual de ligante no transformado (véase a tal efecto la patente de EE.UU. nº 3.119.660), siendo la adición de una fuente de sílice recomendada cuando se quiere obtener una zeolita X ("ZEOLITE MOLECULAR SIEVES", BRECK, pág. 320).

5 FLANK y colaboradores muestran en la solicitud de patente de EE.UU, nº 4.818.508 que se pueden preparar aglomerados a base de zeolita A, X o Y por digestión de preformas de arcilla reactiva (obtenida por tratamiento térmico de arcilla no reactiva - tal como halloysita o de caolinita al menos 50% en peso de la cual se presenta en forma de partículas de granulometría comprendida entre 1,5 y 15 μm preferentemente en presencia de agente porógeno) con un óxido de metal alcalino. Los ejemplos relativos a la síntesis de aglomerados a base de zeolita X ponen de manifiesto que es necesario añadir una fuente de sílice, lo que no es el caso para preparar aglomerados a base de zeolita A.

10 La solicitud de patente japonesa nº 05.163.015 (Tosoh Corp.) enseña que se puede formar granos de zeolita X con la relación Si/Al baja, inferior a 1,25, mezclando el polvo de zeolita LSX con la relación Si/Al = 1,25 con caolín, potasa, sosa y carboximetilcelulosa. Se pone en forma por extrusión. Los granos así obtenidos se secan, se calcinan a 600°C durante 2 horas y luego se sumergen en una solución de sosa y de potasa a 40°C durante 2 días.

15 Estos dos documentos enseñan que se pueden preparar sólidos resistentes mecánicamente. Sin embargo, los procedimientos asociados son pesados e incompletos, bien sea por la duración excesiva de reacción, o bien por el número de etapas puestas en juego. Se puede temer, por otra parte, que el tratamiento térmico tal como se reivindica en la solicitud de patente japonesa nº 05-163015, después de la etapa de puesta en forma, no contribuye en la amorfización del grano y que la digestión cáustica que sigue tenga por objeto recristalizarlo, lo que explicaría la lentitud del procedimiento.

20 EXPOSICIÓN DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de adsorbentes zeolíticos aglomerados a base de zeolita X con la relación Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$, al menos 90% del cual de los sitios catiónicos intercambiables de la zeolita X están ocupado bien sea por iones bario solos o bien por iones de bario e iones de potasio, pudiendo los sitios intercambiables ocupados por el potasio representar hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por bario + potasio (siendo el complemento eventual generalmente garantizado por iones alcalinos o alcalinotérreos distintos que el bario) y de ligante inerte, que incluye a las siguientes etapas:

- 30 - a/ aglomeración de polvo de zeolita X con un ligante que contiene al menos 80% en peso de arcilla zeolitizable que pertenece a la familia de la caolinita, de la halloysita, de la nacrita o de la dickita y puesta en forma, luego se seca y se calcina,
- b/ zeolitización del ligante por inmersión del aglomerado en un licor alcalino a más alta temperatura que la temperatura ambiente, de tal modo que zeolitice al menos 50% del ligante,
- c/ sustitución de al menos 90% de los sitios intercambiables de la zeolita X por bario, seguido del lavado y del secado del producto así tratado,
- 35 - d/ eventualmente sustitución de a lo sumo 33% de los sitios intercambiables de la zeolita X por potasio, seguido del lavado y del secado de producto así tratado,
- e/ activación, el eventual intercambio con potasio (etapa d/) pudiendo ser practicada antes o después del intercambio con bario (etapa c/).

40 La aglomeración y la puesta en forma (etapa a/) se pueden realizar según todas las técnicas conocidas por el experto en la técnica, tales como extrusión, compactación, aglomeración. El ligante de aglomeración empleado en la etapa a/ contiene al menos 80% en peso de arcilla zeolitizable y puede también contener otros ligantes minerales tales como bentonita, atapulgita, y aditivos destinados por ejemplo a facilitar la aglomeración o a mejorar el endurecimiento de los aglomerados formados.

45 La arcilla zeolitizable pertenece a la familia de la caolinita, de la halloysita, de la nacrita o de la dickita. Se utiliza en general el caolín. La calcinación que sigue el secado se conduce a una temperatura en general comprendida entre 500 y 600°C.

50 La zeolitización del ligante (etapa b/) se practica por inmersión del aglomerado en un licor alcalino, por ejemplo sosa o la mezcla de sosa y de potasa cuya concentración es preferentemente superior a 0,5 M. Se opera preferentemente en caliente, un trabajo a más alta temperatura que la temperatura ambiente, típicamente a un temperaturas del orden de 80-100 °C, que mejora la cinética del proceso y que reduce las duraciones de inmersión. Se obtienen así fácilmente zeolitizaciones de al menos 50% del ligante. Se procede a continuación a un lavado con agua seguido de un secado.

El intercambio con bario de los cationes de la zeolita (etapa c/) se efectúa por puesta en contacto de los aglomerados procedentes de la etapa b/ (o d/) con una sal de bario, tal como el BaCl_2 , en solución acuosa a una

5 temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100 °C, y preferentemente comprendida entre 80 y 100 °C. Para obtener rápidamente una tasa de intercambio de bario elevada, ie superior a 90%, se prefiere operar con un amplio exceso de bario con respecto a los cationes de la zeolita que se desea intercambiar, típicamente tal como la relación BaO/Al₂O₃ sea del orden de 10 a 12 procediendo por intercambios sucesivos de tal modo que alcance la tasa de intercambio contemplado mínima de al menos 90% y preferentemente de al menos un 95%. En todo el texto las tasas de intercambio se calculan en equivalente y no en molaridad.

El eventual intercambio con potasio (etapa d/) se puede practicar antes o después del intercambio con bario (etapa c/); es también posible aglomerar el polvo de zeolita X ya que contiene iones potasio.

10 La activación (etapa e/) es la última etapa de la obtención de los adsorbentes según la invención. Tiene por objeto fijar el contenido en agua, más simplemente la pérdida al fuego del adsorbente en límites óptimos. Se procede en general por la activación térmica que se realiza preferentemente entre 200 y 300°C.

15 Los adsorbentes zeolíticos aglomerados obtenidos por el procedimiento según la invención, son a base de zeolita X con la relación Si/Al tal que $1,15 < Si/Al \leq 1,5$ al menos 90% del cual de sitios catiónicos intercambiables de la zeolita X están ocupado bien sea por iones bario solos o bien por iones bario e iones potasio, los sitios intercambiables ocupados por el potasio que puede representar hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por bario + potasio (siendo el eventual complemento generalmente asegurado por iones alcalinos o alcalinotérreos distintos que el bario (y el potasio)) y de ligante inerte. El volumen de Dubinin de estos adsorbentes zeolíticos aglomerados medido por adsorción de nitrógeno a 77°K (- 196°C) después de la desgasificación al vacío a 300 °C durante 16 horas es superior o igual a 0,240 cm³/g y preferentemente superior o igual a 0,245 cm³/g.

20 La invención se refiere también a las utilizaciones de los adsorbentes zeolíticos descritos más arriba como agentes de adsorción susceptibles de sustituir ventajosamente los agentes de adsorción descritos en la literatura a base de zeolita X intercambiada con bario o a base de zeolita X intercambiada con bario y potasio y, en particular, en las utilizaciones listadas más abajo:

- la separación de los isómeros aromáticos en C₈, y en particular, de los xilenos,
- 25 • la separación de azúcares,
- la separación de alcoholes polihídricos,
- la separación de isómeros de tolueno substituido como nitrotolueno, dietiltolueno, toluenodiamina,
- la separación de los crésoles.

30 La invención se refiere, en particular, a un perfeccionamiento de procedimiento de recuperación de paraxileno a partir de cortes de isómeros C₈ aromáticos que consisten en utilizar como agente de adsorción el p-xileno un adsorbente zeolítico susceptible de ser obtenido por el procedimiento según la invención, empleado en procedimientos en fase líquida pero también en fase gaseosa.

35 Se puede así separar el producto deseado por cromatografía líquida de adsorción preparativa (en lote), ventajosamente en lecho móvil simulado, es decir, a contracorriente simulada o a co-corriente simulada, y más concretamente en contracorriente simulada.

Las condiciones operativas de una unidad industrial de adsorción de tipo contracorriente simulada son en general las siguientes:

	Número de lechos	6 a 30
	Número de zonas	al menos 4
40	Temperatura	100 a 250°C, Preferentemente 150 a 190 °C
	Presión	0,2 a 3 MPa
	Relación de los caudales sobre carga	1 a 2,5
45	(por ejemplo 1,4 a 1,8 para una unidad de adsorción sola (stand alone) y 1,1 a 1,4 para una unidad de adsorción combinada a una unidad de cristalización)	
	Tasa de reciclaje	3,5 a 12,
	preferentemente	4 a 6

Se podrá referir a las patentes de EE.UU. nº 2.985.589, 5.284.992 y 5.629.467.

Las condiciones operativas de una unidad industrial de adsorción a co-corriente simulada son en general las mismas que las que funcionan a contracorriente simulada a excepción de la tasa de reciclaje que en general está comprendida entre 0,8 y 7. Se podrá referir a las patentes de EE.UU. nº 4.402.832 y 4.498.991.

- 5 El disolvente de desorción puede ser un desorbente cuyo punto de ebullición es inferior al de la carga, tal como el tolueno y también un desorbente cuyo punto de ebullición es superior al de la carga, tal como el paradietilbenzeno (PDEB).

- 10 La selectividad de los adsorbentes según la invención para la adsorción del p-xileno contenido en cortes aromáticos en C₈ es óptima cuando su pérdida al fuego medida a 900°C está comprendida en general entre 4,0 y 7,7%, y preferentemente entre 5,2 y 7,7%. El agua y un poco de dióxido de carbono entran en la pérdida al fuego.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLOS

Estos ejemplos recurren a la medida o a la valoración de algunos tamaños característicos de los adsorbentes de la invención.

- 15 Para apreciar la selectividad que ofrece el adsorbente de un procedimiento de separación del paraxileno, se le aplica un ensayo que permite la medida de su poder separador entre el paraxileno (PX) y sus isómeros C₈ aromáticos (MX, OX), y también entre paraxileno y etilbenzeno (EB), lo que es importante porque algunos cortes pueden ser ricos en etilbenzeno y no serlo en otros isómeros C₈, y también entre el paraxileno y el desorbente, porque es igualmente importante disponer de una selectividad baja PX/desorbente, condición para que la desorción sea eficaz.
- 20 El ensayo consiste en sumergir un adsorbente (17 g) previamente activado térmicamente y enfriado al abrigo del aire, en 80 g de una mezcla de aromáticos disueltos en el 2,2,4-trimetilpentano.

La composición exacta de la mezcla es la siguiente:

PX	2%
MX	2%
OX	2%
EB	2%
tolueno (desorbente)	2%
2,2,4-trimetilpentano	el resto

- 25 Se procede en el autoclave a 150 ° C, durante 4 horas, tiempo suficiente para asegurar el equilibrio de adsorción. Se toma entonces, una parte del líquido, condensado a - 30°C y se analiza por cromatografía en fase gaseosa. Es entonces posible remontar a las concentraciones en la fase adsorbida y en la fase no adsorbida y expresar la cantidad de paraxileno adsorbida y las selectividades en paraxileno con respecto a los otros aromáticos y al desorbente. El 2,2,4-trimetilpentano no perturba estos resultados, siendo muy poco adsorbido. Para los ejemplos 1 y 2 más abajo, el desorbente empleado es el tolueno.

- 30 Se mide la selectividad del adsorbente así preparado según el ensayo descrito más abajo:

Se define la selectividad Sel (B/A) de un adsorbente para un compuesto (B) con respecto a un compuesto (A) como la relación de las concentraciones de los compuestos en la fase adsorbida dividida por la relación de las concentraciones de los compuestos en la fase no adsorbida en equilibrio.

La ecuación de la selectividad es la siguiente:

$$35 \quad \text{Sel (B/A)} = \frac{(B)_z / (A)_z}{(B)_s / (A)_s}$$

donde (B)_z y (B)_s representan las concentraciones de B respectivamente en la zeolita y en la solución,

donde (A)_z y (A)_s representan las concentraciones de A en la zeolita y la solución.

EJEMPLO 1: adsorbente testigo

5 Se aglomera una zeolita NaX industrial, con la relación Si/Al = 1,25 y la relación Na/Al = 1, mezclando íntimamente 850 g de polvo de zeolita X, (expresados en equivalente calcinado), 150 g de caolinita del Charentes (expresados en equivalente calcinado) y 6 g de carboximetilcelulosa, (adyuvante de retención destinado a retener el agua durante la

10 operación de extrusión) con la cantidad de agua adecuada para la extrusión. El extrudado es secado, triturado para recuperar granos cuyo diámetro equivalente es igual a 0,7 mm, luego se calcina a 550°C bajo corriente de nitrógeno durante 2 horas. Su capacidad de adsorción de tolueno, determinada a 25°C y bajo una presión parcial de 0,5, es de 20,2%; se interpreta en volumen microporoso de $20,2/0,86 = 0,235 \text{ cm}^3/\text{g}$ (en el cálculo del volumen poroso, se considera que la densidad de la fase líquida es idéntica a la densidad del tolueno adsorbido, es decir, 0,86).

15 Este granulado se intercambia por medio de una solución de cloruro de bario 0,5 M a 95°C en 4 etapas. En cada etapa, la relación entre el volumen de solución y el peso de sólido es de 20 ml/g y se prosigue el intercambio durante 4 horas cada vez. Entre cada intercambio, el sólido se lava varias veces de tal manera para quitar de los excedentes de sal. Se activa a continuación a una temperatura de 250°C durante 2 horas bajo corriente de nitrógeno.

La tasa de intercambio con bario es de 97%. La capacidad de adsorción de tolueno es de 14,8%, asimilada a un volumen microporoso de $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. Se mide también la pérdida al fuego, tamaño importante ya que da una estimación del agua residual presente sobre el adsorbente: se destaca aquí una pérdida al fuego de 4,5%. El volumen microporoso medido según el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77°K (- 196°C) después de la desgasificación al vacío a 300°C durante 16 horas es de $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$.

La aplicación del ensayo de selectividad descrito más arriba conduce a los siguientes resultados:

Isómeros	Selectividad
PX/OX	2,25
PX/MX	2,12
PX/EB	1,77
PX/Tol	1,52

20

La cantidad de paraxileno adsorbido es igual a $0,054 \text{ cm}^3/\text{g}$.

EJEMPLO 2: adsorbente según la invención

25 Se aglomera una zeolita NaX industrial, con la relación Si/Al = 1,25 y la relación Na/Al = 1, mezclando íntimamente 800 g de polvo de zeolita X, (expresados en equivalente calcinado), 150 g de caolín (expresados en equivalente calcinado), 56 g de sílice coloidal vendida por la sociedad CECA bajo la denominación comercial Cecasol®30 (y que contiene 30% en peso de SiO₂ y 0,5% de Na₂O) y 6 g de carboximetilcelulosa con la cantidad de agua adecuada para la extrusión. El extrudado se seca, se tritura para recuperar granos cuyo diámetro equivalente es igual a 0,7 mm, luego se calcina a 550°C bajo corriente de nitrógeno durante 2 horas Su capacidad de adsorción de tolueno, determinada a 25°C y bajo una presión parcial de 0,5, es de 19,8%; se interpreta como correspondiente a un

30 volumen microporoso de $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$ a partir de la densidad de tolueno adsorbido, estimada a partir de la del tolueno líquido.

35 Se colocan 200 g de granulados así obtenidos en un reactor de vidrio provisto de una doble pared regulada a una temperatura de $100 \pm 1^\circ\text{C}$ luego se añaden 1,5 l de una solución acuosa de sosa de concentración 100 g/l y se deja el medio de la reacción bajo agitación durante 3 horas. Se procede a continuación al lavado de los granulados en 3 operaciones sucesivas de lavado con agua seguido del vaciado del reactor. Se asegura de la eficacia del lavado midiendo el pH final de las aguas de lavado que debe estar comprendida entre 10 y 10,5.

Se determina la capacidad de adsorción de tolueno de los granulados así obtenidos en las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 1: 22,5%, correspondiente a un volumen microporoso de $0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$, es decir, una ganancia de cristalinidad de aproximadamente 13% con respecto a los granulados del ejemplo 1.

40 Se procede a continuación a un intercambio con bario en condiciones operativas idénticas a las del ejemplo 1 a excepción de la concentración de la solución de BaCl₂ que se es de 0,6 M seguido de un lavado luego de un secado a 80°C durante 2 horas y finalmente de una activación a 250°C durante 2 horas bajo corriente de nitrógeno.

45 La tasa de intercambio con bario de este adsorbente es de 97,4%, su capacidad de adsorción de tolueno es de 16,2% y su pérdida al fuego es de 5,2%. El volumen microporoso medido según el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77°K (- 196°C) después de la desgasificación al vacío a 300 °C durante 16 horas es de $0,244 \text{ cm}^3/\text{g}$.

La aplicación del ensayo de selectividad descrito más arriba conduce a resultados similares a los obtenidos para el

adsorbente testigo del ejemplo 1; la cantidad de paraxileno adsorbido es igual a 0,06 cm³/g.

EJEMPLO 3: (comparativo)

Se realiza una unidad piloto de cromatografía líquida continua que comprende 24 columnas en serie de 1 m de longitud y 1 cm de diámetro, la circulación entre la 24^a columna y el 1^a se hace por medio de una bomba de reciclaje.

5 Se carga cada una de estas columnas con el adsorbente preparado en el ejemplo 1 y se coloca el conjunto de la unidad (columnas + tuberías + válvulas de distribución) en una estufa a 150°C.

10 Siguiendo el principio de la cromatografía en contracorriente simulada, se avanza de 3 columnas cada 6 min a corrientemente la circulación de líquido, la inyección de disolvente, la extracción del extracto, la inyección de la carga y la extracción del refinado: 6 columnas (o sea 2 lechos) están comprendidas entre la inyección de disolvente y la extracción del extracto, 9 columnas (o sea 3 lechos) están comprendidas entre la extracción de extracto y la inyección de carga, 3 columnas (1 lecho) están comprendidas entre la inyección de carga y la extracción de refinado y las 6 últimas columnas se sitúan entre la extracción de refinado y la inyección de disolvente.

Se inyectan continuamente (expresados a las condiciones ambientales) 7,3 cm³/min de tolueno y 5 cm³/min de una carga constituida de 21% en peso de paraxileno, 17% de etilbenceno, 44% de meta-xileno y 18% de ortoxileno.

15 Se toman continuamente 5,4 cm³/min de extracto y 6,74 cm³/min de refinado.

20 Durante los 2 primeros períodos del ciclo, la bomba de reciclaje suministra (a temperatura ambiente) 38,7 cm³/min; suministra 45,5 cm³/min durante el 3^o período, 40,5 cm³/min durante los 3 períodos siguientes y 45,9 cm³/min durante los 2 últimos períodos. El paraxileno se obtiene con una pureza de 92,2% y con una tasa de recuperación del 98,1%. La temperatura es de 150 °C y la presión disminuye de 30 a 5 bares. Se calcula que la productividad del adsorbente es de 0,034 m³ de paraxileno adsorbido por m³ de adsorbente y por hora.

EJEMPLO 4: (según la invención)

Se hace ahora funcionar la unidad piloto descrita en el ejemplo 3 con el adsorbente preparado en el ejemplo 2. Se observa que se puede obtener la misma pureza de paraxileno aumentando la producción el caudal de la carga que entra en la unidad piloto hasta 5,5 cm³/min (o sea un aumento del 10%).

25 Para este caudal de carga, la cantidad de desorbente de introducida corresponde a un caudal de 7,92 cm³/min, el tiempo de permutación es de 5,4 min y la productividad del adsorbente es de 0,0374 m³ de paraxileno adsorbido por m³ de adsorbente y por hora.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de obtención de adsorbentes zeolíticos aglomerados a base de zeolita X con una relación Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ en que al menos 90% de los sitios catiónicos intercambiables de la zeolita X están ocupados bien sea por iones de bario solos o bien por iones de bario e iones de potasio, pudiendo los sitios intercambiables ocupados por el potasio representar hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por bario + potasio (siendo el complemento eventual generalmente asegurado por iones alcalinos o alcalinotérreos distintos que el bario) y de ligante inerte, que incluye las siguientes etapas:
- 5
- a/ aglomeración de polvo de zeolita X con un ligante que contiene al menos 80% en peso de arcilla zeolitizable que pertenece a la familia de la caolinita, de la halloysita, de la nacrita o de la dickita y puesta en forma, luego se seca y se calcina,
 - b/ zeolitización del ligante por inmersión del aglomerado en un licor alcalino a más alta temperatura que la temperatura ambiente, de tal modo que zeolitice al menos 50% del ligante,
 - c/ sustitución de al menos 90% de los sitios intercambiables de la zeolita X por bario, seguido del lavado y del secado del producto así tratado,
 - 15 - d/ eventualmente sustitución de a lo sumo 33% de los sitios intercambiables de la zeolita X por potasio, seguido del lavado y del secado del producto así tratado,
 - e/ activación, el eventual intercambio con potasio (etapa d/) pudiendo ser practicada antes o después del intercambio con bario (etapa c/).
- 20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 cuya tasa global de intercambio con bario solo o con bario + potasio es superior o igual a 95%.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, cuya pérdida al fuego medida a 900°C está comprendida entre 4,0 y 7,7% y preferentemente entre 5,2 y 7,7%.
- 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la activación de la etapa e/ es una activación térmica realizada a una temperatura de 200 a 300°C.
- 25 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución alcalina de la etapa b/ tiene una concentración de 0,5 M.
- 6.- Procedimiento de recuperación de paraxileno a partir de cortes de isómeros C₈ aromáticos en fase líquida, por adsorción del paraxileno por medio de un adsorbente susceptible de ser obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en presencia de un desorbente.
- 30 7.- Procedimiento de recuperación de paraxileno según la reivindicación 6 de tipo de lecho móvil simulado.
- 8.- Procedimiento de recuperación de paraxileno según la reivindicación 7 de tipo contracorriente simulada.
- 9.- Procedimiento de recuperación de paraxileno según la reivindicación 7 de tipo co-corriente simulada.
- 10.- Procedimiento de recuperación de paraxileno a partir de cortes de isómeros C₈ aromáticos en fase gaseosa, por adsorción del paraxileno por medio de un adsorbente susceptible de ser obtenido por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en presencia de un desorbente.
- 35 11.- Procedimiento de recuperación de paraxileno según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que el desorbente es el tolueno o el paradietil benceno.