

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 620**

51 Int. Cl.:

B01J 20/18 (2006.01)
C01B 39/18 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2012** **PCT/US2012/030238**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012** **WO12134973**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2012** **E 12765521 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018** **EP 2691170**

54 Título: **Adsorbentes zeolíticos sin aglutinante, métodos para producir adsorbentes zeolíticos sin aglutinante y procedimientos de separación adsortiva que usan los adsorbentes zeolíticos sin aglutinantes**

30 Prioridad:

31.03.2011 US 201161469879 P
21.03.2012 US 201213425774

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2018

73 Titular/es:

UOP LLC (100.0%)
25 East Algonquin Road P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US

72 Inventor/es:

HURST, JACK E. y
CHENG, LINDA S.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 664 620 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

Adsorbentes zeolíticos sin aglutinante, métodos para producir adsorbentes zeolíticos sin aglutinante y procedimientos de separación adsortiva que usan los adsorbentes zeolíticos sin aglutinantes

Declaración de prioridad

- 5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de EE. UU. N° 61/469.879 presentada el 31 de marzo de 2011 y la Solicitud de EE. UU. N° 13/425.774 presentada el 21 de marzo de 2012.

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere generalmente a adsorbentes zeolíticos, a métodos para elaborar los adsorbentes y a procedimientos de separación adsortiva selectivos que usan los adsorbentes. Más particularmente, la invención se refiere a adsorbentes zeolíticos de BaX sin aglutinantes, a métodos para su producción y a métodos para recuperar paraxileno de xilenos mixtos en procedimientos de separación adsortiva selectivos que usan adsorbentes zeolíticos de BaX sin aglutinantes.

Descripción de la técnica relacionada

- 15 El procedimiento de adsorción en lecho móvil simulado (SMB) se usa comercialmente en un número de separaciones petroquímicas a gran escala para recuperar paraxileno de alta pureza a partir de xilenos mixtos. Según se usa en la presente, "xilenos mixtos" se refiere a una mezcla de isómeros aromáticos C8 que incluye etilbenceno, paraxileno, metaxileno y ortoxileno. El paraxileno de alta pureza se usa para la producción de fibras, resinas y películas de poliéster. Típicamente, el paraxileno se convierte en ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, que a continuación se hace reaccionar con etilenglicol para formar poli(tereftalato de etileno), la materia prima para la mayoría de los poliésteres.

- 20 La técnica general empleada en la realización de procedimientos de separación adsortiva en lecho móvil simulado es descrita y puesta en práctica ampliamente. Generalmente, el procedimiento simula un lecho móvil de adsorbente con flujo continuo en contracorriente de una alimentación líquida sobre el adsorbente. La alimentación y los productos entran y salen de los lechos adsorbentes continuamente, en composiciones casi constantes. La separación se efectúa al explotar las diferencias en la afinidad del adsorbente para el paraxileno con relación a los otros isómeros aromáticos C8.

- 30 Adsorbentes típicos usados en procedimientos de adsorción en lecho móvil simulado incluyen generalmente zeolitas de aluminosilicato cristalino y pueden comprender los aluminosilicatos tanto naturales como sintéticos. Zeolitas de aluminosilicato cristalino adecuadas para el uso como un adsorbente selectivo para paraxileno incluyen las que tienen estructuras de jaula de aluminosilicato en las que tetraedros de alúmina y sílice están íntimamente conectados entre sí en una red cristalina tridimensional abierta. Los tetraedros están reticulados por la compartición de átomos de oxígeno, con espacios entre los tetraedros ocupados por moléculas de agua antes de la deshidratación parcial o total de la zeolita. La deshidratación da como resultado cristales entrelazados con canales que tienen dimensiones moleculares. En una forma hidratada, las zeolitas de aluminosilicato cristalino están representadas generalmente por la fórmula: $M_{2/n}O : Al_2O_3 : wSiO_2 : yH_2O$ donde "M" es un catión que equilibra la electrovalencia de los tetraedros y generalmente se denomina un sitio catiónico intercambiable, "n" representa la valencia del catión, "w" representa los moles de SiO_2 e "y" representa los moles de agua. Estas zeolitas de aluminosilicato cristalino que encuentran uso como un adsorbente poseen estructuras de poros relativamente bien definidas. La zeolita de aluminosilicato de tipo exacto se identifica generalmente por la relación molar particular de sílice : alúmina y las dimensiones de los poros de las estructuras de tipo jaula.

- 45 Los cationes (M) que ocupan sitios catiónicos intercambiables en el adsorbente zeolítico se pueden reemplazar por otros cationes mediante métodos de intercambio iónico muy conocidos por los expertos normales en el campo de los aluminosilicatos cristalinos. Se sabe que los aluminosilicatos cristalinos, tales como zeolita X con cationes bario y potasio en los sitios de intercambio catiónico dentro de la zeolita, adsorben selectivamente paraxileno en una mezcla que comprende al menos otro isómero aromático C8.

- 50 Generalmente, los adsorbentes zeolíticos usados en procedimientos separativos contienen el material cristalino zeolítico dispersado en un material amorfo o matriz inorgánica, que tiene canales y cavidades en el mismo que permiten el acceso de líquido al material cristalino. La sílice, la alúmina o ciertas arcillas y mezclas de las mismas son típicas de estos materiales de matriz inorgánica, que actúan como un "aglutinante" para formar o aglomerar las partículas cristalinas zeolíticas que de otro modo comprenderían un polvo fino. Los adsorbentes zeolíticos aglomerados pueden estar así en la forma de partículas tales como productos extruidos, agregados, comprimidos, macroesferas tales como cuentas, gránulos o similares.

El aglutinante es típicamente inerte y no contribuye a ninguna adsorción selectiva. Se han hecho esfuerzos para mejorar la productividad del adsorbente al incrementar la parte selectiva (volumen de zeolita) dentro de los adsorbentes al convertir el aglutinante en zeolita selectiva en un procedimiento de conversión denominado "zeolitización", mientras se mantiene la resistencia y la macroporosidad del adsorbente zeolítico. Este procedimiento de conversión da como resultado un adsorbente zeolítico "sin aglutinante". Aunque este procedimiento de conversión ha dado como resultado un incremento en la productividad del adsorbente, todavía se buscan más incrementos en el comportamiento del procedimiento y disminuciones en los costes de funcionamiento para procedimientos de separación adsorbtiva. El documento WO 2011/011190 divulga un adsorbente de zeolita de BaKX sin aglutinante, en donde el contenido de potasio (K) está en el intervalo de 0,25 a 0,9% en peso y el contenido de bario (Ba) es mayor de 31,6% en peso del adsorbente sin aglutinante.

Según esto, es deseable proporcionar un adsorbente sin aglutinante y métodos para recuperar paraxileno de alta pureza de una mezcla que tiene al menos otro isómero aromático C8 en un procedimiento de separación adsorbtiva usando el adsorbente sin aglutinante de modo que el comportamiento del procedimiento se mejore y los costes de operación se disminuyan. Además, es deseable proporcionar un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que disminuya la cantidad de adsorbente y desorbente requerida para procesar una cantidad fija de alimentación. También es deseable proporcionar un método para formar este adsorbente sin aglutinante. Por otra parte, otros rasgos y características deseables de la presente invención se harán evidentes a partir de la posterior descripción detallada de la invención y las reivindicaciones adjuntas, tomadas junto con los dibujos adjuntos y estos antecedentes de la invención.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, un método para producir el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante y un procedimiento para la separación adsorbtiva de paraxileno de una mezcla de alimentación que comprende al menos otro isómero aromático C8 usando el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. En una realización, la invención es un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que comprende: una primera zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 3,0; una zeolita X convertida con aglutinante en la que la relación de la zeolita X convertida con aglutinante a la primera zeolita X varía de 1 a 9 a 1 a 4 en peso; y bario y potasio en sitios de intercambio catiónico dentro del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, en donde la cantidad de potasio varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso de adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, y la cantidad de bario varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante.

En otra realización, la invención es un método para producir un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que comprende: formar aglomerados que tienen sitios de intercambio iónico, teniendo los aglomerados formados a partir de zeolita X una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 3,0, un aglutinante de arcilla caolínica y carboximetilcelulosa. Los aglomerados se activan para convertir el aglutinante de arcilla caolínica en aglutinante de arcilla metacaolínica y el aglutinante de arcilla metacaolínica se convierte en una zeolita X convertida con aglutinante. La carboximetilcelulosa se disipa. Los sitios de intercambio iónico se intercambian con bario y potasio para proporcionar el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante en el que el potasio está presente en una cantidad que varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, y el bario está presente en una cantidad que varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; y el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante se seca.

En una realización adicional, la invención es un procedimiento para separar paraxileno de una mezcla de alimentación que comprende al menos otro isómero aromático C8. El procedimiento comprende: poner en contacto la mezcla de alimentación con un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según se define en la reivindicación 1. Se hace que el paraxileno se adsorba sobre el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. Una porción adsorbida menos selectivamente de la mezcla de alimentación se retira del contacto con el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante como una corriente de refinado; y el paraxileno se recupera del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante mediante desorción con un desorbente.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de métodos para producir un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según realizaciones ejemplares de la presente invención.

La FIG. 2 es un diagrama de flujo que ilustra las etapas del procedimiento para el uso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante en la unidad de separación adsorbtiva de la FIG. 3 según realizaciones ejemplares de la presente invención.

La FIG. 3 es una ilustración simplificada de una cámara de adsorbente de cuatro zonas ejemplar de una unidad de separación adsorbtiva que contiene el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según una realización ejemplar de la presente invención.

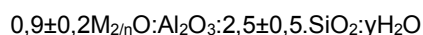
Descripción detallada

5 La siguiente descripción detallada de la invención es de naturaleza ejemplar y no pretende limitar la invención o la aplicación y los usos de la invención. Además, no hay intención de limitarse por ninguna teoría presentada en los antecedentes de la invención precedentes o la siguiente descripción detallada de la invención.

10 Según realizaciones ejemplares de la presente invención, un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante comprende una primera porción de zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) de 2,0 a 3,0 y una segunda porción de zeolita X que es una zeolita X convertida con aglutinante. La relación de la porción convertida con aglutinante de zeolita X a la primera porción de zeolita X varía de 10 : 90 a 20 : 80 en peso. Esto es, la zeolita X convertida con aglutinante se forma a partir de x por ciento en peso (% en peso) de aglutinante arcilloso inerte, en donde x está en el intervalo de 10% en peso a 20% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, y la primera porción de zeolita X es (100-x) % en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. En una realización, la relación de la zeolita X convertida con aglutinante a la primera zeolita X varía de 14 : 86 a 18 : 82 en peso.

20 El bario (Ba) y el potasio (K) están en sitios catiónicos intercambiables dentro del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, con el potasio en el intervalo de 1,15% a 1,25% en peso y el bario variando de 31% a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. Además, el aglutinante arcilloso inerte y la primera zeolita X se pueden mezclar con carboximetilcelulosa antes de la formación de la porción de zeolita convertida con aglutinante. La cantidad de carboximetilcelulosa varía de más de 0 a 5% en peso del peso combinado del aglutinante arcilloso inerte y la primera zeolita X. Según se usan en la presente, los pesos y los porcentajes en peso de la primera zeolita X, la zeolita X convertida con aglutinante, el aglutinante arcilloso inerte, el potasio, el bario y el sodio están libres de materias volátiles, es decir, después de tener en cuenta las pérdidas durante la prueba de LOI descrita posteriormente en la presente. Aunque la cantidad de carboximetilcelulosa se determina a partir de los pesos libres de materias volátiles de la primera zeolita X y el aglutinante arcilloso inerte, no se hace ningún ajuste en la propia cantidad de carboximetilcelulosa para tener en cuenta pérdidas durante la prueba de LOI debido a que sustancialmente toda la carboximetilcelulosa se disiparía a 900°C. En una realización, el volumen de poros del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante medido mediante porosimetría de inclusión de Hg está entre 0,25 cc/g y 0,35 cc/g.

35 Según realizaciones ejemplares de la presente invención, la zeolita X comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino específica para el uso en el adsorbente. En forma hidratada, la zeolita X se puede representar en cuanto a moles de óxidos como sigue:



40 donde "M" es al menos un catión que tiene una valencia de no más de 3, que equilibra la electrovalencia de los tetraedros y generalmente se denomina un sitio catiónico intercambiable, "n" representa la valencia del catión e "y" representa los moles de agua (y es un valor de hasta 9 dependiendo de la identidad de M y el grado de hidratación del producto cristalino). La zeolita X posee una estructura de poros relativamente bien definida. Como la zeolita X se prepara inicialmente, el catión "M" habitualmente es predominantemente sodio y así se denomina una zeolita X de tipo sódico. La relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ definida de la zeolita X está en el intervalo de $2,5 \pm 0,5$. En una realización, la primera zeolita X tiene una relación molar de sílice a alúmina en el intervalo de 2,3 a 2,7, y opcionalmente es 2,5.

50 La FIG. 1 es un diagrama de flujo de un método 10 para preparar el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según una realización ejemplar. El método comienza con la formación de aglomerados de adsorbente (etapa 12) comprendidos por zeolita X y aglutinante inerte. La zeolita X se aglomera en cuentas de adsorbentes usando el aglutinante inerte al mezclar a temperatura ambiente con agua. En una realización, el aglutinante inerte comprende arcilla caolínica con una relación molar de sílice : alúmina en el intervalo de 2,0 a 2,2. La arcilla caolínica está disponible, p. ej., de Imerys con una Oficina Corporativa Norteamericana en Roswell, GA y U.S. Silica Co. en Berkeley Springs, WV. Las cuentas pueden estar comprendidas por de 80 a 90% en peso de zeolita X y de 10 a 20% en peso de aglutinante de arcilla caolínica sobre una base libre de materias volátiles. El aglutinante de arcilla caolínica mantiene unido el polvo de zeolita de partida para formar cuentas adsorbentes con un tamaño de partícula en el intervalo de 0,3 mm a 0,8 mm. Aunque se han descrito aglomerados en forma de cuentas, la invención no está limitada así. La zeolita X y el aglutinante se pueden formar como partículas de otras conformaciones tales como productos extruidos, agregados, comprimidos, macroesferas, gránulos o similares mediante agregación y/u otros procedimientos muy conocidos en la técnica de la elaboración de adsorbentes y catalizadores, incluyendo compactación y extrusión.

En una realización ejemplar, aditivos tales como polímeros y fibras también se pueden mezclar con la zeolita X y el aglutinante inerte durante la etapa 12 de formación de aglomerados. Por ejemplo, la carboximetilcelulosa se puede añadir en una cantidad positiva, es decir, mayor de 0, hasta 5,0% en peso de los pesos combinados totales libres de materia volátil del aglutinante inerte y la zeolita X de partida.

Para convertir el aglutinante de arcilla caolínica en una zeolita X convertida con aglutinante, los aglomerados se activan a una temperatura que varía de 625°C a 700°C para convertir el aglutinante de arcilla caolínica en aglutinante de arcilla metacaolínica (etapa 13). El aglutinante de arcilla caolínica sufre una reacción de deshidroxilación endotérmica y se convierte en una fase metacaolínica. Si se añadía previamente carboximetilcelulosa, se puede disipar, es decir, se quema, durante esta etapa.

Posteriormente, el aglutinante de arcilla metacaolínica se digiere cáusticamente a continuación a una temperatura de 80°C mediante una solución de hidróxido sódico y el aglutinante metacaolínico se convierte en zeolita X convertida con aglutinante que tiene una relación molar de sílice : alúmina en el intervalo de 2,0 a 2,2 (etapa 14). Para 1 g de aglutinante de arcilla metacaolínica, se necesitan para la conversión 41 g de NaOH al 2,4% en peso. La conversión da como resultado un incremento del 15% en el volumen de poros selectivo según se determina a través de medidas de la capacidad de O₂ de McBain a la temperatura del O₂ líquido. Esta medida se describe en "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use" de Donald W. Breck, John Wiley & Sons, 1974. En adsorbentes zeolíticos sin aglutinante ejemplares, el material no zeolítico está sustancialmente ausente, es decir, el material no zeolítico está presente en el adsorbente generalmente en una cantidad de menos de 2% en peso, típicamente menos de 1% en peso, y a menudo menos de 0,5% en peso. La ausencia o ausencia sustancial de material no zeolítico o amorfo se puede confirmar mediante el análisis del adsorbente sin aglutinante usando difracción de rayos X y/o microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-SEM) para verificar la estructura del cristal.

En una realización, las cuentas adsorbentes comprenden una primera porción de zeolita X (procedente de la zeolita X de partida ya elaborada o preparada) que tiene una relación molar de sílice a alúmina en el intervalo de $2,5 \pm 0,5$, opcionalmente 2,5, y la porción de zeolita X convertida con aglutinante (procedente del aglutinante inerte) con una relación molar de sílice : alúmina en el intervalo de 2,0 a 2,2. En otra realización, la primera zeolita X tiene una relación molar de sílice a alúmina en el intervalo de 2,3 a 2,7, y la zeolita X convertida con aglutinante tiene una relación molar de sílice a alúmina en el intervalo de 2,0 a 2,2.

Aunque se ha descrito la conversión de un aglutinante de arcilla caolínica en zeolita X convertida con aglutinante, la invención no se limita así. Por ejemplo, otros aglutinantes arcillosos se pueden convertir en una zeolita X convertida con aglutinante. Ejemplos no limitativos incluyen arcillas pertenecientes a la familia de la haloisita. Además, aunque se ha descrito el uso de una solución de hidróxido sódico como la solución cáustica para la conversión del aglutinante, la invención no se limita así. Además de hidróxido sódico, se pueden usar para la conversión otras soluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino. Ejemplos no limitativos incluyen una solución de hidróxido potásico o una mezcla de hidróxido sódico e hidróxido potásico.

Las cuentas de adsorbente zeolítico sin aglutinante se exponen a continuación a cationes Ba²⁺ y cationes K⁺ para que el intercambio iónico produzca el "adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante" (etapa 16). En una realización preferida, sustancialmente todos los sitios de sodio (Na) intercambiables iónicamente de las cuentas de adsorbente zeolítico sin aglutinante se intercambian con bario y potasio de modo que el porcentaje en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante sea menor de 0,15%, y puede ser menor de 0,10% (sobre una base libre de materia volátil).

El contenido de potasio del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso; del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante y la cantidad de bario varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante.

En una realización ejemplar, el intercambio puede ser en una sola etapa con una mezcla de bario y potasio de modo que los porcentajes en peso de bario y potasio en el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante estén en los intervalos mencionados anteriormente. Alternativamente, los intercambios pueden tener lugar secuencialmente, intercambiando cada etapa una cantidad apropiada de iones para producir un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que tiene porcentajes en peso de iones bario y potasio en los intervalos descritos anteriormente. La etapa individual y el intercambio de una etapa secuencial alternativa se identifican colectivamente en la FIG. 1 como etapa 16. Aunque se describe que el intercambio iónico se produce después de la aglomeración de la zeolita X y después de la conversión, la invención no se limita así. El intercambio con bario y potasio se puede producir antes de la aglomeración de la zeolita X o después de formarse aglomerados y antes de la conversión, pero todavía se puede requerir algo de intercambio iónico después de la conversión ya que se usa hidróxido sódico para convertir el metacaolín en zeolita. Cálculos de la capacidad de intercambio iónico en la zeolita X se describen en "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use" de Donald W. Breck, John Wiley & Sons, 1974.

Posteriormente, el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante se seca para fijar su contenido de agua (etapa 18). A este respecto, el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante se activa al lavar y secar las cuentas hasta de 4 a 7% de pérdida durante la ignición (LOI a 900°C). El secado se lleva a cabo generalmente mediante activación

térmica, preferiblemente a temperaturas de 175°C a 250°C. El contenido de agua del adsorbente se expresa en la presente en cuanto a la prueba de LOI reconocida a 900°C. La prueba de LOI se describe en el Método de Prueba de UOP N° UOP954-03 (disponible a través de ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA).

Según se apunta anteriormente, se puede añadir carboximetilcelulosa a la zeolita X y la mezcla de aglutinante arcilloso durante la fase de formación de cuentas. La adición de carboximetilcelulosa incrementa la meso- y macroporosidad de las cuentas adsorbentes. Según se usa en la presente y convencionalmente, los "macroporos" se definen como poros que tienen un diámetro de poro mayor de 50 nm y los "mesoporos" se definen como poros que tienen un diámetro de poro entre 2 y 50 nm. La macro- y la mesoporosidad facilita la conversión del aglutinante al permitir que la solución de conversión de hidróxido sódico fluya a través del aglutinante. Los macro- y mesoporos también ayudan a mejorar la velocidad de transferencia de masa del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. Se puede usar porosimetría de intrusión de mercurio según se describe en el Método de Prueba de UOP N° UOP578-02 (disponible a través de ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA) para cuantificar los macroporos y los mesoporos, pero no los microporos.

Los adsorbentes zeolíticos de BaKX sin aglutinante, según la presente invención, se pueden usar en diversos tipos de procedimientos de separación adsorptiva muy conocidos para la recuperación de paraxileno de una mezcla que comprende al menos otro isómero aromático C8. Ejemplos no limitativos incluyen: modos de operación discontinuo y continuo; operaciones en fase líquida y fase gaseosa; operaciones en lecho fijo, lecho móvil y lecho móvil simulado; y flujos en contracorriente y en paralelo. En una realización ejemplar, el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante se usa en procedimientos de separación adsorptiva en contracorriente, en fase líquida, en lecho móvil simulado, para la recuperación de paraxileno de xilenos mixtos. Los adsorbentes son selectivos para paraxileno.

En una realización que se muestra en la FIG. 2, el procedimiento 40 comprende poner en contacto la alimentación de xilenos mixtos en condiciones de adsorción en fase líquida con un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante (etapa 42), haciendo que el paraxileno sea adsorbido sobre el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante (etapa 44), haciendo que una porción adsorbida menos selectivamente de la mezcla de alimentación se retire del contacto con el adsorbente de BaKX sin aglutinante como una corriente de refinado (etapa 46), y purificando y recuperando el paraxileno mediante desorción con un desorbente en condiciones de desorción (etapa 48). El desorbente desplaza el paraxileno del adsorbente. Las condiciones de adsorción pueden incluir un intervalo de temperatura de 148°C a 177°C y un intervalo de presión de atmosférica a 3447 KPa. En una realización, las condiciones de adsorción incluyen presiones y temperaturas según se requieran para asegurar una operación en fase líquida. Tiempos de ciclo preferidos son 20-34 minutos. Las condiciones de desorción pueden incluir la misma temperatura y presión que se usaban para la adsorción.

En el procedimiento de separación adsorptiva en lecho móvil simulado, estas etapas se realizan en zonas separadas (según se describe posteriormente en la presente) dentro de cuentas, es decir partículas, de adsorbente, retenidas en una o más cámaras de adsorción. La FIG. 3 muestra una cámara 20 de adsorbente de cuatro zonas simplificada. En el procedimiento 40 de separación adsorptiva en lecho móvil simulado, la adsorción y el desplazamiento están teniendo lugar continuamente usando el flujo continuo de la corriente F de alimentación y la corriente D de desorbente y permite la producción continua de una corriente E de extracto y una corriente R de refinado. En este sistema, es el movimiento progresivo de múltiples puntos de acceso de líquido descendentemente en una cámara de adsorbente lo que simula el movimiento ascendente de adsorbente contenido en la cámara 20 de adsorbente.

Un número de términos definidos especialmente se usa al describir los procedimientos en lecho móvil simulado. El término "corriente de alimentación" o "corriente de entrada de la alimentación" indica una corriente en el procedimiento a través de la cual una mezcla de alimentación que se va a separar pasa al adsorbente. La mezcla de alimentación comprende uno o más componentes del extracto y uno o más componentes del refinado. Un "componente del extracto" es un compuesto o tipo de compuesto que es retenido más selectivamente por el adsorbente mientras que un "componente del refinado" o "material del refinado" es un compuesto o tipo de compuesto que es retenido menos selectivamente. Aquí, la mezcla de alimentación comprende xilenos mixtos. Según se indica previamente, según se usa en la presente, "xilenos mixtos" se refiere a una mezcla de isómeros aromáticos C8 que incluye etilbenceno, paraxileno, metaxileno y ortoxileno. Según esto, el etilbenceno, el metaxileno y el ortoxileno procedentes de la corriente de alimentación son componentes del refinado mientras que el paraxileno es el componente del extracto. El término "desorbente" significará generalmente un material capaz de desplazar un componente del extracto. Un desorbente adecuado para el procedimiento descrito en la presente comprende paradietilbenceno (PDEB), pero la invención no se limita así. Otros desorbentes adecuados incluyen, p. ej., tolueno y tetralina. El término "corriente de desorbente" o "corriente de entrada de desorbente" indica la corriente a través de la cual el desorbente pasa al adsorbente. El término "corriente de refinado" o "corriente de salida de refinado" significa una corriente a través de la cual la mayoría de los componentes del refinado se retiran del adsorbente. La composición de la corriente de refinado puede variar de 100% de desorbente a esencialmente 100% de componentes del refinado. El término "corriente de extracto" o "corriente de salida del extracto" significará una corriente a través de la cual un material de extracto, que ha sido desplazado por el desorbente, se retira del adsorbente. La composición de la corriente del extracto puede variar de 100% de desorbente a esencialmente 100% de componentes del extracto.

El término "volumen de poros selectivo" del adsorbente se define como el volumen del adsorbente que retiene selectivamente componentes del extracto procedentes de la corriente de alimentación. El término "volumen de huecos no selectivo" del adsorbente es el volumen del adsorbente que no retiene selectivamente componentes del extracto procedentes de la corriente de alimentación. Este volumen incluye las cavidades del adsorbente, que son capaces de retener componentes del refinado, y los espacios huecos intersticiales entre partículas de adsorbente. El volumen de poros selectivo y el volumen de huecos no selectivo se expresan generalmente en cantidades volumétricas y son de importancia para determinar los caudales apropiados de fluido requeridos para pasar a una zona de operación para que tengan lugar operaciones eficaces para una cantidad de adsorbente dada.

Cuando el adsorbente "pasa" a una zona de operación (definida y descrita posteriormente en lo sucesivo), su volumen de huecos no selectivo junto con su volumen de poros selectivo llevan fluido a esa zona. El volumen de huecos no selectivo se utiliza para determinar la cantidad de fluido que debe pasar a la misma zona en una dirección en contracorriente al adsorbente para desplazar el fluido presente en el volumen de huecos no selectivo. Si el caudal de fluido que pasa a una zona es menor que el grado de volumen de huecos no selectivo del material adsorbente que pasa a esa zona, existe un arrastre neto de líquido a la zona por el adsorbente. Puesto que este arrastre neto es un fluido presente en un volumen de huecos no selectivo del adsorbente, en la mayoría de los casos, comprende componentes de la alimentación retenidos menos selectivamente.

En el procedimiento en lecho móvil simulado, cuatro puntos de acceso de líquido primarios son activos al mismo tiempo: los puntos de acceso de la corriente de entrada de la alimentación, la corriente de entrada del desorbente, la corriente de salida del refinado y la corriente de salida del extracto. Opcionalmente, se pueden usar puntos de acceso adicionales si es necesario, p. ej. para el barrido, como es muy conocido en la técnica. Coincidente con este movimiento ascendente simulado del adsorbente sólido está el movimiento del líquido que ocupa el volumen de huecos del adsorbente. A fin de que se mantenga el contacto en contracorriente, un flujo de líquido descendente por la cámara de adsorbente puede ser proporcionado por una bomba. Como un punto de acceso de líquido activo se mueve a través de un ciclo, esto es, desde la parte superior de la cámara de adsorbente hasta el fondo, la bomba de circulación de la cámara se mueve a través de diferentes zonas que requieren diferentes caudales. Se puede proporcionar un controlador de flujo programado (no mostrado) para fijar y regular estos caudales.

Los puntos de acceso de líquido activos dividen eficazmente la cámara de adsorbente en zonas separadas, cada una de las cuales tiene una función diferente. En esta realización del procedimiento, típicamente están presentes tres zonas de operación separadas a fin de que tenga lugar el procedimiento, aunque en algunos casos se puede usar una cuarta zona opcional.

En referencia a la FIG. 3, una zona 22 de adsorción se define como el adsorbente situado entre la corriente de entrada de la alimentación y la corriente de salida del refinado. En esta zona, la corriente de alimentación entra en contacto con el adsorbente, se retiene un componente del extracto y se retira una corriente de refinado. Puesto que el flujo general a través de la zona 22 es desde la corriente de alimentación que pasa a la zona hasta la corriente de refinado que sale de la zona, se considera que el flujo en esta zona es en una dirección aguas abajo cuando avanza desde las corrientes de entrada de la alimentación hasta de salida del refinado.

Inmediatamente aguas arriba con respecto al flujo de fluido en la zona 22 de adsorción, hay una zona 24 de purificación. La zona 24 de purificación se define como el adsorbente entre la corriente de salida del extracto y la corriente de entrada del refinado. Las operaciones básicas que tienen lugar en la zona 24 son el desplazamiento desde el volumen de huecos no selectivo del adsorbente de cualquier componente del refinado llevado a la zona 24 por el cambio de adsorbente en esta zona y el desplazamiento de cualquier componente del refinado retenido dentro del volumen de poros selectivo del adsorbente. La purificación se alcanza al hacer pasar una porción del material de la corriente del extracto que abandona una zona 26 de desorción (analizada anteriormente en la presente) hacia la zona 24 en el límite aguas arriba de la zona 24 para efectuar el desplazamiento del material del refinado. El flujo de líquido a la zona 24 es en una dirección aguas abajo desde la corriente de salida del extracto hacia la corriente de entrada del refinado. El paraxileno se enriquece adicionalmente a medida que el desorbente empuja los componentes del refinado desde el volumen de huecos no selectivo del adsorbente y el volumen de huecos selectivo hacia la zona 22.

Inmediatamente aguas arriba de la zona 24 con respecto al fluido que fluye en la zona 24 está la zona 26 de desorción. La zona 26 de desorción se define como el adsorbente entre la entrada del desorbente y las corrientes de salida del extracto. La función de la zona 26 de desorción es permitir que un disolvente que pase a esta zona desplace el componente del extracto que se retenía en el adsorbente durante un contacto previo con la corriente de alimentación en la zona 22 en un ciclo de operación previo. El flujo de fluido en la zona 26 es esencialmente en la misma dirección que el de las zonas 22 y 24.

En una realización ejemplar opcional, se puede utilizar una zona amortiguadora, zona 28. Esta zona, definida como el adsorbente entre la corriente de salida del refinado y la corriente de entrada del desorbente, si se usa, está situada inmediatamente aguas arriba con respecto al flujo de fluido a la zona 26. La zona 28 se puede utilizar para conservar la cantidad de desorbente utilizada en la etapa de desorción debido a que una porción de la corriente de

refinado que se retira de la zona 22 puede pasar directamente a la zona 28 para desplazar desorbente presente y hacer que fluya a la zona 26 de desorción. La zona 28 contiene suficiente desorbente de modo que se pueda evitar que el material de refinado presente en la corriente del refinado que pasa desde la zona 22 a la zona 28 pase a la zona 26, contaminando de ese modo la corriente de extracto retirada de la zona 24. En los casos en los que no se utilice la zona 28 opcional, la corriente del refinado que fluye desde la zona 22 a la zona 28 se debe comprobar cuidadosamente de modo que el flujo directamente desde la zona 22 a la zona 26 se pueda detener cuando haya una cantidad apreciable de material de refinado presente en la corriente de refinado que pasa desde la zona 22 hacia la zona 26 para evitar que la corriente de salida del extracto se contamine.

Ejemplos

Los siguientes son ejemplos de adsorbentes zeolíticos de BaKX sin aglutinante que tienen diversas formulaciones (Ejemplos A-J). Las propiedades de las formulaciones y los resultados de prueba con relación a las Formulaciones Comparativas A y F se resumen en la TABLA 1 posterior. Los ejemplos se proporcionan solamente con propósitos de ilustración, y no pretenden limitar de ningún modo las diversas realizaciones de la presente invención. Las Formulaciones A - J se prepararon según las etapas descritas anteriormente usando polvo de zeolita 13X con una relación molar de sílice : alúmina de 2,5 y arcilla caolínica EPK de Imerys como el aglutinante.

Se efectuaron experimentos de evaluación del comportamiento pulsátiles/dinámicos, conocidos en la técnica, con una mezcla de alimentación particular para medir la capacidad y la selectividad adsorptivas de las diversas formulaciones. Se empleó un aparato de prueba dinámico que consistía en una cámara de adsorbente de 70 cc de volumen que tenía porciones de entrada y salida en extremos opuestos de la cámara. La cámara estaba contenida dentro de medios de control de la temperatura y, además, se usó un equipo de control de la presión para hacer funcionar la cámara a una presión constante predeterminada. El equipo de análisis cromatográfico estaba unido al conducto de salida de la cámara y se usaba para analizar, "en marcha", la corriente efluente que abandonaba la cámara de adsorbente.

Una prueba pulsátil, realizada usando este aparato y el siguiente procedimiento general, se usó para determinar las selectividades, la transferencia de masa y otros datos para las diversas formulaciones de adsorbente. El adsorbente se cargó hasta el equilibrio con paradietilbenceno al hacer fluir el desorbente a través de la cámara de adsorbente. En un momento conveniente, un impulso de alimentación que contenía concentraciones conocidas de un marcador parafínico (n-nonano) no adsorbido y de los isómeros aromáticos particulares (para-, orto-, metaxileno y etilbenceno) diluidos en el desorbente se inyectó a lo largo de varios minutos. Después de la inyección, el flujo de desorbente se reanudó y el marcador y los isómeros aromáticos se eluyeron como en una operación cromatográfica de líquido-sólido. El efluente se analizó mediante un equipo cromatográfico en marcha y se desarrollaron marcas de las envolventes de picos de componentes correspondientes. Alternativamente, muestras de efluente se podían haber recogido periódicamente y más tarde analizado separadamente mediante cromatografía de gases.

También se realizó la prueba dinámica (también conocida como prueba de afloramiento) para determinar la capacidad de adsorción, la selectividad de paraxileno con respecto a paradietilbenceno y las características de transferencia de masa. El adsorbente se cargó en primer lugar hasta el equilibrio con tolueno que contenía una concentración conocida de un marcador parafínico (n-nonano) no adsorbido al hacer fluir tolueno a través de la cámara de adsorbente. En un momento conveniente, el flujo se cambió por una mezcla de flujo de paraxileno y paradietilbenceno. A lo largo del tiempo, el paraxileno y el paradietilbenceno afloraban. La capacidad de adsorción se determinó mediante la diferencia en la cantidad total de paraxileno y paradietilbenceno que se alimentaba a la cámara de adsorbente menos la cantidad total de paraxileno y paraetilbenceno que se eluía.

A partir de la información derivada de las marcas cromatográficas, el comportamiento del adsorbente se evaluó en cuanto al índice de capacidad para un componente del extracto y la selectividad para un isómero con respecto a otro y al desorbente. Cuanto mayor es la capacidad del adsorbente para un componente del extracto, mejor es el adsorbente. Un incremento de la capacidad de un adsorbente particular hace posible reducir la cantidad de adsorbente necesaria para separar el componente del extracto para un grado de carga particular de la mezcla de alimentación. Una reducción en la cantidad de adsorbente requerida para una separación adsorptiva específica reduce el coste del procedimiento de separación. La buena capacidad inicial del adsorbente se debe mantener durante el uso real en el procedimiento de separación a lo largo de algún tiempo económicamente deseable.

La selectividad (B) para un isómero se puede expresar no solo para un componente de la mezcla de alimentación en comparación con otro, sino que también se puede expresar entre cualquier componente de la mezcla y el desorbente. La selectividad relativa se muestra en la ecuación posterior: $\text{Selectividad (B)} = \frac{[\text{porcentaje en volumen C} / \text{porcentaje en volumen D}]_A}{[\text{porcentaje en volumen C} / \text{porcentaje en volumen D}]_U}$ donde C y D son dos componentes de la corriente de alimentación representados en porcentaje en volumen y los subíndices A y U representan las fases adsorbida y no adsorbida, respectivamente. Así, C_A y C_U representan las concentraciones de componente C en el adsorbente (fase adsorbida) y la corriente de alimentación (fase no adsorbida), respectivamente, y D_A y D_U representan las concentraciones de componente D en el adsorbente y la corriente de alimentación, respectivamente. Las condiciones de equilibrio se alcanzan cuando la corriente de alimentación que

pasa sobre un lecho de adsorbente no cambia la composición después de entrar en contacto con el lecho de adsorbente. En otras palabras, las condiciones de equilibrio se alcanzan cuando no se produce transferencia neta de material entre las fases no adsorbida (corriente de alimentación) y adsorbida (adsorbente).

- 5 Cuando la selectividad de dos componentes se acerca a 1,0, no hay adsorción preferente de un componente por el adsorbente con respecto al otro; esto es, ambos son adsorbidos (o no adsorbidos) en el mismo grado uno con respecto al otro. Cuando la selectividad (B) se hace menor o mayor que 1,0, hay una adsorción preferente por el adsorbente para un componente con respecto al otro. Cuando se compara la selectividad por el adsorbente de un componente C sobre un componente D, un (B) mayor que 1,0 indica adsorción preferente del componente C dentro del adsorbente. Un (B) menor de 1,0 indicaría que el componente D es adsorbido preferentemente, dejando una fase no adsorbida más rica en el componente C y una fase adsorbida más rica en el componente D. Aunque la separación de un componente del extracto de un componente del refinado es teóricamente posible cuando la selectividad del adsorbente para el componente del extracto con respecto al componente del refinado simplemente supera un valor de 1,0, se prefiere que esta selectividad tenga un valor que se aproxime o supere 2. Cuanto mayor sea la selectividad, más fácil será realizar la separación. Las selectividades superiores permiten que se use en el procedimiento una cantidad menor de adsorbente. Idealmente, el desorbente debe tener una selectividad igual a 1 o menor de 1 con respecto a todos los componentes del extracto de modo que los componentes del extracto se puedan extraer como una clase y todos los componentes del refinado rechazarse en la corriente del refinado.
- 10
- 15
- 20 Basándose en datos aceptables procedentes de estos experimentos, se desarrolló el modelo de procedimiento SMB en equilibrio para predecir el comportamiento del procedimiento y la productividad como adsorbente del adsorbente de BaKX sin aglutinante según realizaciones ejemplares de la presente invención. Los resultados de este modelo se resumen en la TABLA 1, que compara la velocidad de alimentación y la relación D/F como un porcentaje con relación a un Caso Básico. Los resultados para las Formulaciones B-E se presentan con relación a la Formulación A y las Formulaciones G-J se presentan con relación a la Formulación F. Información más detallada acerca del modelo de procedimiento para calcular la productividad se proporciona en Marco Mazzotti, etc. "Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation Processes: 2. Multicomponent Systems", AIChE Journal, noviembre de 1994, Vol. 40, N° 11.
- 25
- 30 La relación D/F (relación de desorbente/alimentación) es un parámetro de procedimiento importante que tiene un fuerte impacto sobre el coste de operación de un procedimiento de separación adsorbtiva. La relación D/F es la relación del caudal del desorbente al caudal de la corriente de alimentación en el procedimiento de separación en lecho móvil simulado. La relación D/F se traduce en la cantidad de desorbente requerida para procesar una cantidad dada de corriente de alimentación. Se prefiere la relación D/F más baja. Cuanto menor es la D/F, se requiere menos desorbente para desplazar el paraxileno adsorbido del adsorbente, es decir, hay una reducción significativa de demanda de desorbente (con relación a la alimentación procesada). Esto se traduce en costes de operación reducidos, además de mejorar significativamente la productividad del procedimiento adsorbtivo. Aunque es deseable disminuir la relación D/F, es importante que la cantidad de alimentación que se puede procesar no se vea afectada.
- 35

40

TABLA 1

Formulación	Zeolita, % en peso	Aglutinante de arcilla caolínica, % en peso	CMC, % en peso	K, % en peso	Ba, % en peso	Na, % en peso	Alimentación, %	D/F, %
A*	86	14	2	0,3	32,9	0,1	Base	Base
B*	86	14	2	0,5	33,0	0,1	1,01	0,95
C*	86	14	2	0,7	32,6	0,1	1,03	0,95
D*	86	14	2	0,9	32,3	0,1	1,00	0,91
E	86	14	2	1,2	31,3	0,1	1,00	0,92
F*	88	12	1	0,2	33,2	0,1	Base	Base
G*	88	12	1	0,5	32,7	0,1	1,01	1,00
H*	88	12	1	0,7	31,8	0,1	1,00	0,97
I*	88	12	1	0,9	32,1	0,1	1,00	0,95
J*	88	12	1	1,3	31,5	0,1	0,98	0,94

* ejemplos comparativos

- 45 A partir de lo anterior, se apreciará que las realizaciones ejemplares del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante descrito en la presente incrementan la productividad del procedimiento de separación adsorbtiva y disminuyen los costes de operación al usar menor desorbente esencialmente al mismo caudal. El adsorbente requiere menos circulación de desorbente por tonelada de producto en comparación con adsorbentes de la técnica

anterior. Menor circulación de desorbente significa menor consumo del servicio por tonelada de producto. Mayor productividad significa que se puede producir más paraxileno con un volumen de adsorbente fijo.

5 Aunque se ha presentado al menos una realización ejemplar en la anterior descripción detallada de la invención, se debe apreciar que existe un gran número de variaciones. También se debe apreciar que la realización ejemplar o las realizaciones ejemplares son solo ejemplos, y no pretenden limitar de ningún modo el alcance, la aplicabilidad o la configuración de la invención.

10 Una realización de la invención implica un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que comprende: una primera zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 3,0; una zeolita X convertida con aglutinante en la que la relación de la zeolita X convertida con aglutinante a la primera zeolita X varía de 10 : 90 a 20 : 80 en peso; y bario y potasio en sitios intercambiables catiónicamente dentro del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; en donde el potasio varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, y el bario varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante puede tener la relación de la zeolita X convertida con aglutinante a la primera zeolita X variando de 14 : 86 a 18 : 82 en peso. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según la reivindicación 1 puede tener la primera zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,35 a 2,65. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante puede tener la zeolita X convertida con aglutinante que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 2,2. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante puede tener un contenido de sodio del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante de menos de 0,15% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante puede comprender, en donde la LOI a 900°C comprende de 4% en peso a 7% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante puede comprender la relación de la zeolita X convertida con aglutinante a la primera zeolita X que varía de 14 a 86 a 18 a 82 en peso; potasio que varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; bario que varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; la primera zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,3 a 2,7; la zeolita X convertida con aglutinante convertida con aglutinante que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 2,2; y un contenido de sodio del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante de menos de 0,15% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante.

30 Otra realización de la invención implica un método para producir un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que comprende: formar aglomerados que tienen sitios intercambiables iónicamente, teniendo los aglomerados formados a partir de zeolita X una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 3,0, un aglutinante de arcilla caolínica, y carboximetilcelulosa; activar los aglomerados para convertir el aglutinante de arcilla caolínica en aglutinante de arcilla metacaolínica; disipar la carboximetilcelulosa; convertir el aglutinante de arcilla metacaolínica en zeolita X convertida con aglutinante; intercambiar los sitios intercambiables iónicamente con bario y potasio para proporcionar el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que tiene potasio en una cantidad que varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, y bario en una cantidad que varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; y secar el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. El método puede incluir en donde la carboximetilcelulosa se disipa en la etapa de activación. El método puede incluir en donde la etapa de formar aglomerados comprende formar cuentas adsorbentes. El método puede incluir en donde la etapa de formar aglomerados comprende combinar la zeolita X, el aglutinante de arcilla caolínica y carboximetilcelulosa, en donde la proporción de la zeolita X con respecto al aglutinante de arcilla caolínica varía de 80 a 20 a 90 a 10 en peso, y la cantidad de carboximetilcelulosa no es mayor de 5% en peso del peso combinado del aglutinante de arcilla caolínica y la zeolita X. El método puede incluir en donde la etapa de formar aglomerados comprende formar aglomerados con zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,3 a 2,7. El método puede implicar en el mismo la etapa de intercambiar los sitios intercambiables iónicamente comprende reducir la cantidad de sodio en sitios intercambiables catiónicamente para proporcionar el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que tiene un contenido de sodio de menos de 0,15% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante. El método puede incluir en donde la etapa de activar los aglomerados comprende calentar los aglomerados hasta una temperatura de 625°C a 700°C, y la etapa de convertir el aglutinante de arcilla metacaolínica en zeolita X convertida con aglutinante comprende la digestión cáustica del aglutinante de arcilla metacaolínica con una solución acuosa de hidróxido metálico.

55 Otra realización de la invención implica un procedimiento de separación adsorbtiva para separar paraxileno de una mezcla que comprende al menos otro isómero aromático C8, comprendiendo el procedimiento: poner en contacto la mezcla de alimentación con un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante comprendido por una porción de primera zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 3,0; una porción de zeolita X convertida con aglutinante; y bario y potasio en sitios intercambiables catiónicamente dentro del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, en donde el potasio varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, y el bario varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; hacer que el paraxileno se adsorba sobre el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; retirar una porción adsorbida menos selectivamente de la mezcla de alimentación del contacto con el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante como una corriente de refinado; y recuperar el paraxileno del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante mediante desorción con un desorbente. El procedimiento puede implicar en donde el desorbente comprende

paradietilbenceno. El procedimiento puede implicar en donde una relación de la porción de zeolita X convertida con aglutinante a la porción de la primera zeolita X varía de 10 : 90 a 20 : 80 en peso.

REIVINDICACIONES

1. Un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que comprende:

una primera zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 3,0;

5 una zeolita X convertida con aglutinante en la que una relación de la zeolita X convertida con aglutinante a la primera zeolita X varía de 10 : 90 a 20 : 80 en peso; y

bario y potasio en sitios intercambiables catiónicamente dentro del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; en donde el potasio varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, y el bario varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante.

10 2. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según la reivindicación 1, en el que la zeolita X convertida con aglutinante tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 2,2.

15 3. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según la reivindicación 1, en el que el contenido de sodio del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante es menor de 0,15% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante.

4. El adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según la reivindicación 1, en el que la LOI a 900°C comprende de 4% en peso a 7% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante.

20 5. Un método para producir un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según la reivindicación 1, que comprende:

formar aglomerados que tienen sitios intercambiables iónicamente, teniendo los aglomerados formados a partir de zeolita X una relación molar de sílice a alúmina de 2,0 a 3,0, un aglutinante de arcilla caolínica y carboximetilcelulosa;

25 activar los aglomerados para convertir el aglutinante de arcilla caolínica en aglutinante de arcilla metacaolínica;

disipar la carboximetilcelulosa;

convertir el aglutinante de arcilla metacaolínica en zeolita X convertida con aglutinante;

30 intercambiar los sitios intercambiables iónicamente con bario y potasio para proporcionar el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que tiene potasio en una cantidad que varía de 1,15% en peso a 1,25% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante, y bario en una cantidad que varía de 31% en peso a 33% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante; y

secar el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante.

35 6. El método según la reivindicación 5, en el que la etapa de formación de aglomerados comprende combinar la zeolita X, el aglutinante de arcilla caolínica y la carboximetilcelulosa, en donde la proporción de la zeolita X al aglutinante de arcilla caolínica varía de 80 a 20 a 90 a 10 en peso, y la cantidad de carboximetilcelulosa es no mayor de 5% en peso del peso combinado del aglutinante de arcilla caolínica y la zeolita X.

40 7. El método según la reivindicación 5, en el que la etapa de formación de aglomerados comprende formar aglomerados con zeolita X que tiene una relación molar de sílice a alúmina de 2,3 a 2,7.

8. El método según la reivindicación 5, en el que la etapa de intercambio de los sitios intercambiables iónicamente comprende reducir la cantidad de sodio en sitios intercambiables catiónicamente para proporcionar el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante que tiene un contenido de sodio de menos de 0,15% en peso del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante.

45 9. El método según la reivindicación 5, en el que la etapa de activación de los aglomerados comprende calentar los aglomerados hasta una temperatura de 625°C a 700°C, y la etapa de conversión del aglutinante de arcilla metacaolínica en zeolita X convertida con aglutinante comprende la digestión cáustica del aglutinante de arcilla metacaolínica con una solución acuosa de hidróxido metálico.

50

10. Un procedimiento de separación adsorbtiva para separar paraxileno de una mezcla de alimentación que comprende al menos otro isómero aromático C8, comprendiendo el procedimiento:

poner en contacto la mezcla de alimentación con un adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante según la reivindicación 1;

5 hacer que el paraxileno se adsorba sobre el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante;

retirar una porción adsorbida menos selectivamente de la mezcla de alimentación del contacto con el adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante como una corriente de refinado; y

recuperar el paraxileno del adsorbente zeolítico de BaKX sin aglutinante mediante desorción con un desorbente.

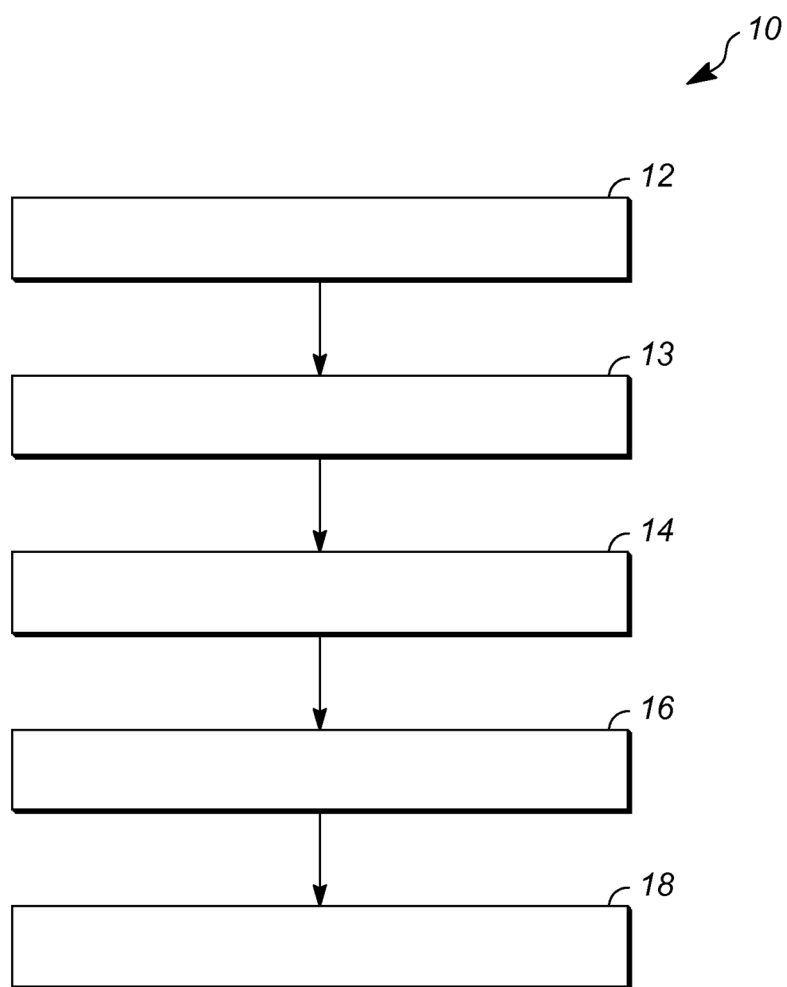


FIG. 1

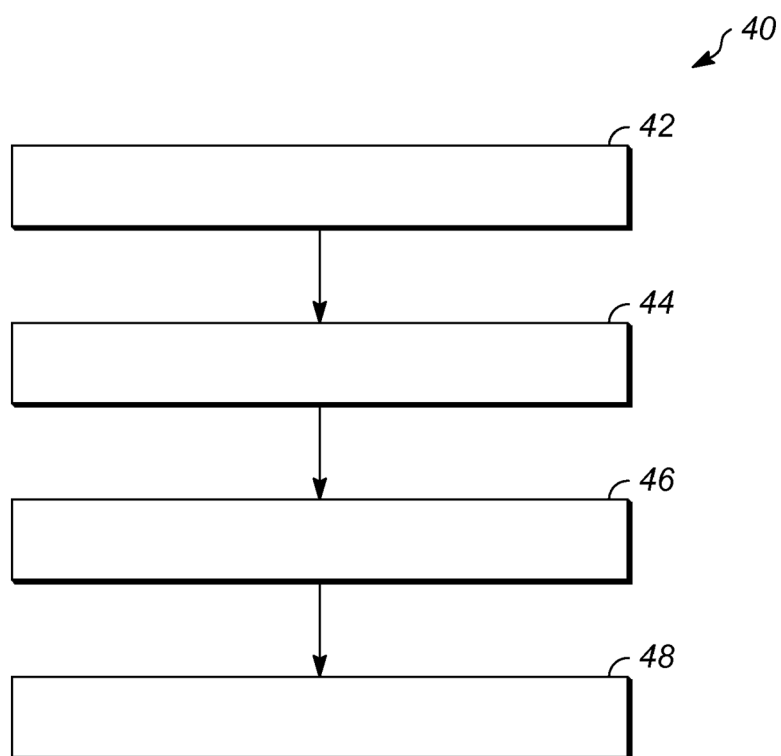


FIG. 2

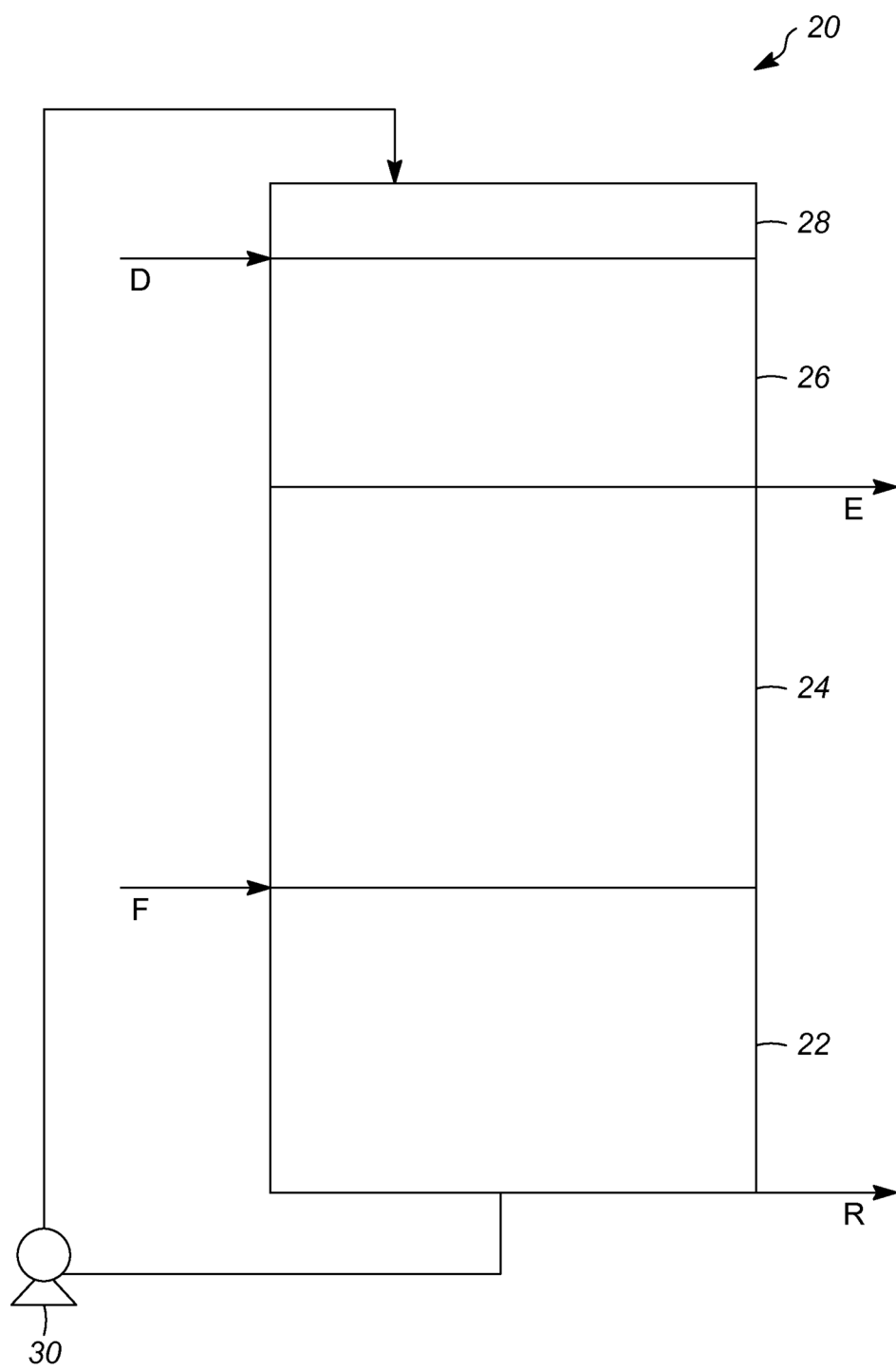


FIG. 3