

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 056**

51 Int. Cl.:

B01J 20/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2007 PCT/FR2007/051661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2008 WO08009845**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2007 E 07823582 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2043775**

54 Título: **Adsorbentes zeolíticos aglomerados, su proceso de preparación y sus usos**

30 Prioridad:

19.07.2006 FR 0653033
13.11.2006 US 858630 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2018

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (50.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR y
IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)

72 Inventor/es:

BOUVIER, LUDIVINE;
KIEGER, STÉPHANE;
LAROCHE, CATHERINE;
LEFLAIVE, PHILIBERT y
PLEE, DOMINIQUE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 693 056 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 aglomerados, su proceso de preparación y sus usos

Campo técnico

5 La invención se refiere a adsorbentes zeolíticos aglomerados a base de zeolita X con pequeños cristales intercambiados con bario o a base de zeolita X con pequeños cristales intercambiados con bario y potasio.

Estos adsorbentes pueden utilizarse más particularmente para la producción de paraxileno muy puro a partir de una carga de hidrocarburos aromáticos que contienen isómeros de 8 átomos de carbono.

Técnica anterior

10 La utilización de adsorbentes zeolíticos constituidos por zeolitas X o Y intercambiadas con iones tales como bario, potasio o estroncio, en solitario o mezcladas, para adsorber selectivamente paraxileno en una mezcla de hidrocarburos aromáticos, se conoce bien de la técnica anterior.

Los documentos US. 3.558.730; US 3.558.732; US 3.626.020; US 3.663.638 dan a conocer que los adsorbentes que comprenden aluminosilicatos intercambiados con bario y potasio o con bario solo (documento US 3.960.774) son eficaces para la separación de paraxileno de un corte de aromáticos C8.

15 Se describe un modo de preparación de estos adsorbentes, por ejemplo, en el documento US 3.878.127 y consiste en tratar en sosa caliente aglomerados (zeolita X + aglutinante) con una razón $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estrictamente inferior a 0,7 con el fin de reemplazar los cationes intercambiables de la zeolita (tales como protones o cationes del Grupo IIA) por sodio, antes de un intercambio con bario o (bario+potasio), permitiendo el intercambio previo con sodio que se añade una cantidad más grande de iones bario o (bario+potasio) a la estructura zeolítica.

20 Estos adsorbentes se utilizan como agentes de adsorción en los procesos en fase líquida, preferiblemente de tipo contracorriente simulada similares a los descritos en el documento US 2.985.589 que se aplican, entre otros, a cortes aromáticos en C8 (corte que comprende hidrocarburos aromáticos de 8 átomos de carbono).

En las referencias enumeradas anteriormente, los adsorbentes zeolíticos se presentan en forma de polvo o en forma de aglomerados constituidos mayoritariamente por zeolita y hasta 15 a 20% en peso de aglutinante inerte.

25 La síntesis de zeolitas X se efectúa con mayor frecuencia por nucleación y cristalización de geles de silicoaluminatos, obteniéndose polvos cuyo empleo a escala industrial es particularmente dificultoso (se producen importantes pérdidas de cargas durante las manipulaciones) y se prefieren las formas aglomeradas en forma de gránulos o de granos que no presentan los inconvenientes inherentes de las materias pulverulentas.

30 Estos aglomerados, que estarían en forma de plaquitas, de bolas o de extruidos, en general están constituidos de un polvo de zeolita, que constituye el elemento activo (en el sentido de la adsorción) y un aglutinante destinado a asegurar la cohesión de los cristales en forma de granos y de conferir a los granos de una resistencia mecánica suficiente para resistir las vibraciones y los movimientos a los que se ven sometidos durante el transcurso de su utilización.

35 La preparación de estos aglomerados se realiza, por ejemplo, por amasado del polvo de zeolita con una pasta arcillosa, en proporciones del orden de 80 a 85% en peso de polvo de zeolita por 20 a 15% en peso de aglutinante, después se le da forma de bolas, plaquitas o extruidos, y se le da un tratamiento térmico a alta temperatura para cocción de la arcilla y reactivación de la zeolita, pudiéndose efectuar el intercambio de bario antes y/o después de la aglomeración de la zeolita pulverulenta con el aglutinante.

40 Se obtienen cuerpos zeolíticos cuya granulometría es de algunos milímetros y que, si la elección del aglutinante y la granulación se realizan según las reglas de la técnica, presentan un conjunto de propiedades satisfactorias, en particular porosidad, resistencia mecánica, resistencia a la abrasión. Mientras tanto, las propiedades de adsorción de estos aglomerados se reducen evidentemente con relación al polvo activo de partida por la presencia de aglutinante de aglomeración inerte.

45 Se han propuesto diversos medios para paliar este inconveniente de que el aglutinante sea inerte con respecto al rendimiento del adsorbente, incluyendo la transformación del aglutinante, en su totalidad o en parte, en zeolita o zeolitización. Para efectuar fácilmente esta operación, se utilizan aglutinantes zeolitizables pertenecientes a la familia de la caolinita, calcinados previamente a temperaturas comprendidas entre 500°C y 700°C.

50 Una variante consiste en moler los granos de caolín y después en zeolitizar el caolín; el principio se expone en "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES" de D.W. BRECK, John Wiley and Sons, NEW YORK, p. 320 y siguientes". Esta tecnología se ha aplicado con éxito para la obtención de granos de zeolita A o de zeolita X, constituidos por hasta 95% en peso de la propia zeolita y por un residuo de aglutinante no transformado (véase, por ejemplo, el documento US 3.119.660 donde se constata que la obtención de la zeolita X necesita la adición de una fuente de sílice al medio de reacción).

En el documento US. 4.818.508 se preparan aglomerados a base de zeolita A, X o Y por digestión de preformas de arcilla reactiva (obtenidas por tratamiento térmico de la arcilla no reactiva, - tal como haloisita o caolinita - de la cual al menos 50% en peso se presenta en forma de partículas de granulometría comprendida entre 1,5 y 15 μm), preferiblemente en presencia de un agente porógeno y con un óxido de metal alcalino. Los ejemplos relativos a la síntesis de aglomerados a base de zeolita X muestran también que es necesario añadir una fuente de sílice, no siendo este el caso para preparar los aglomerados a base de zeolita A. Mientras tanto, el proceso no permite controlar a priori el tamaño de los cristales de zeolita formados después de la digestión de la arcilla reactiva.

El documento JP 05163015 da a conocer que se pueden formar granos de zeolita X con una razón Si/Al baja, inferior a 1,25, mezclando un polvo de zeolita LSX con una razón Si/Al inferior a 1,25 con caolín, potasa y sosa y carboximetilcelulosa seguido de un conformado por extrusión. Los granos así obtenidos se secan, se calcinan a 600°C durante 2 horas y después se sumergen en una disolución de sosa y de potasa a 400°C durante 2 días.

No obstante, los procesos asociados descritos en las patentes anteriores son pesados y laboriosos, bien por la duración excesiva de la reacción, bien por el número importante de etapas puestas en juego. Según los inventores, se puede, entre otros, temer que el tratamiento térmico tal como el descrito y reivindicado en el documento JP 05163015, después de la etapa de conformado, no contribuya a la amorfización de los granos y que la digestión cáustica que sigue tiene como objeto recristalizarlos, lo que explicaría la lentitud del proceso.

El documento FR 2.789.914 describe un proceso de fabricación de aglomerados de zeolita X con una razón Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ intercambiadas con bario y posiblemente con potasio, aglomerando polvo de zeolita X con un aglutinante, una fuente de sílice y carboximetilcelulosa, y zeolitizando entonces el aglutinante por inmersión del aglomerado en un licor alcalino. Después del intercambio de iones de la zeolita por iones bario (y potasio) y de su activación, los aglomerados así obtenidos presentan propiedades mejoradas de adsorción del paraxileno contenido en los cortes aromáticos con respecto a los adsorbentes preparados a partir de la misma cantidad de zeolita X y de aglutinante, pero cuyo aglutinante no se ha zeolitizado.

Otra de las buenas propiedades de selectividad con respecto a la especie a separar de la mezcla de reacción, el adsorbente debe presentar buenas propiedades de transferencia de materia con el fin de garantizar un número de platos suficientes para realizar una separación eficaz de las especies en la mezcla, como indica RUTHVEN en el trabajo titulado "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" ("Principios de Adsorción y procesos de adsorción") páginas 326 y 407. RUTHVEN indica en la página 243 que, en el caso de un adsorbente aglomerado, la transferencia de materia global depende de la adición de la resistencia a la difusión intracristalina y de la resistencia a la difusión entre los cristales. La resistencia a la difusión intracristalina es proporcional al cuadrado de los radios de los cristales e inversamente proporcional a la difusividad de las moléculas intracristalinas. La resistencia a la difusión entre los cristales (denominada también resistencia macroporosa) es cuando hay una proporcionalidad al cuadrado de los radios de los aglomerados y es inversamente proporcional a la difusividad de las moléculas dentro de los macroporos. Para una estructura zeolítica, un tamaño de aglomerado y una temperatura de funcionamiento dados, las difusividades son fijas y el único medio de mejorar la transferencia de materia consiste en reducir el diámetro de los cristales. Se obtendrá pues una ganancia sobre la transferencia global reduciendo el tamaño de los cristales.

Para estimar esta mejora de la cinética de transferencia, se puede utilizar la teoría de platos descrita por RUTHVEN en "Principles of Adsorption and Adsorption processes" capítulo 8, páginas 248-250. Este enfoque está basado en la representación de una colonia por un número finito de reactores hipotéticos idealmente agitados (etapas teóricas). El calentamiento equivalente del plato teórico es una medida directa de la dispersión axial y la resistencia a la transferencia de materia del sistema.

En el caso particular de la purificación de los gases, la técnica anterior (documento EP 1.105.213) ha reconocido que una disminución del tamaño de los cristales aumentaría la capacidad de adsorción durante el funcionamiento dinámico y disminuiría la resistencia a la difusión intracristalina. El documento EP 1.105.213 describe a este efecto un proceso de fabricación de tamiz molecular para la eliminación de CO_2 . Este tamiz molecular se forma aglomerando un polvo de faujasita X de baja razón Si/Al (LSX) en donde más de 97% de los sitios catiónicos están ocupados por iones sodio con un aglutinante inerte, un peptisante y un agente porógeno. Además, más de 80% de dicho polvo LSX debe estar constituido por cristales comprendidos entre 1 y 2 μm con el fin de mejorar la capacidad de adsorción dinámica del CO_2 y de disminuir la resistencia a la transferencia intracristalina.

El documento CN1565718 describe un adsorbente zeolítico aglomerado a base de cristales de zeolita X que tiene un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 0,4 μm .

Una tercera propiedad del adsorbente, necesaria para garantizar un buen rendimiento del proceso de separación en fase líquida de tipo contracorriente simulado, es tener una buena resistencia mecánica. En efecto, en condiciones convencionales de funcionamiento de este tipo de proceso, se aplica una limitación mecánica sobre el adsorbente dentro de las unidades, que supone la formación de finos, que inducen a un deterioro de los rendimientos ("Primary analysis on state of xylene adsorption unit", Li et al., Jíngxi Shiyóu Huagong, 2004, (4), 54-55), y por tanto que la resistencia mecánica del adsorbente será baja.

5 La resistencia mecánica de los adsorbentes se caracteriza con ayuda de un aparato "BCS Tester" comercializado por la empresa Vinci Technologies según el método (proporcionado con el dispositivo) serie Shell SMS1471-74 (Shell Method Series SMS1471-74 "Determination of BULK CRUSHING STRENGTH OF CATALYSTS". Método de Compresión-Tamizado) que permite determinar la resistencia al aplastamiento de un lecho de sólidos (bolas o extruidos de longitud inferior o igual a 6 mm).

Se sabe que los adsorbentes zeolíticos aglomerados a base de zeolita X intercambiados con bario o (bario + potasio) presentan buenas propiedades de adsorción de xilenos, una buena selectividad de p-xileno en una mezcla de aromáticos C8 en fase líquida.

10 Se sabe igualmente que los pequeños cristales de zeolita aportan, en general, una mejor transferencia de materia que los cristales de la misma zeolita de granulometría superior, en concreto con una transferencia de materia mejorada.

15 El experto en la materia espera, por tanto, que los adsorbentes zeolíticos aglomerados a base de zeolita X con pequeños cristales e intercambiados con bario o (bario + potasio) presenten buenas propiedades de adsorción de p-xileno, una buena selectividad y una buena transferencia de materia y espera, pues, que tales adsorbentes presenten buenos rendimientos iniciales de separación del paraxileno contenido en una mezcla de aromáticos C8 en un proceso en fase líquida, por ejemplo, de tipo contracorriente simulada.

20 O los inventores han constatado que los adsorbentes zeolíticos a base de zeolita X que tienen pequeños cristales aglomerados con un aglutinante de manera clásica no tienen una buena resistencia mecánica y que sus rendimientos de separación de isómeros aromáticos en C8, y en concreto xilenos, se degradan con el paso del tiempo, y esto es tanto más rápido cuando el tamaño de los cristales de la zeolita X es pequeño.

Exposición de la invención

25 La presente invención tiene como objeto adsorbentes zeolíticos con propiedades mejoradas para la separación de paraxileno de una mezcla de aromáticos en C8, solucionando un problema de pérdida de resistencia mecánica. Los adsorbentes zeolíticos aglomerados presentan buenas propiedades de selectividad con respecto a paraxileno, de transferencia de materia y de resistencia mecánica, y están particularmente adaptados para su utilización en un proceso de separación de paraxileno en fase líquida, preferiblemente de tipo contracorriente simulada.

Los adsorbentes zeolíticos aglomerados según la presente invención comprenden:

30 cristales de zeolita X de diámetro inferior o igual a 1,7 μm , preferiblemente que van de 0,1 a 1,7 μm que y ventajosamente van de 0,1 a 1,6 μm con una razón aromática Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$, que preferiblemente va de 1,2 a 1,3, intercambiados con al menos 90% de iones bario en solitario o bien iones bario e iones potasio, pudiendo representar los sitios intercambiables ocupados por potasio hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por los iones bario+potasio (estando asegurado el posible complemento generalmente por iones alcalinos o alcalinotérreos distintos de bario y potasio)

y aglutinante inerte,

35 y caracterizados por que su volumen de Dubinin medido por adsorción de nitrógeno a 77 °K después de desgasificar a vacío a 300°C durante 16 horas es superior o igual a 0,245 cm^3/g , preferiblemente superior o igual a 0,250 cm^3/g y ventajosamente superior o igual a 0,253 cm^3/g , y su resistencia mecánica medida con ayuda de un aparato "BCS Tester" comercializado por la empresa Vinci Technologies según el método Shell serie SMS1471-74, adaptado para aglomerados zeolíticos de tamaño inferior a 1,6 mm, es superior o igual a 2 MPa.

40 La invención se refiere igualmente a un proceso de preparación de aglomerados según la invención que comprende las siguientes etapas:

- a/ aglomeración de polvo de zeolita X de diámetro inferior o igual a 1,7 μm , que preferiblemente va de 0,1 a 1,7 μm y que ventajosamente va de 0,6 a 1,6 μm , con un aglutinante que contiene al menos 80% en peso de arcilla zeolitizable y posiblemente una fuente de sílice, y conformado, después secado y calcinación y,
- 45 - b/ zeolitización del aglutinante por acción de una disolución alcalina básica,
- c/ sustitución de al menos 90% de los sitios intercambiables de la zeolita X por bario, seguido de lavado y secado del producto tratado de este modo,
- d/ posiblemente reemplazar como máximo 33% de los sitios intercambiables de la zeolita X por potasio, seguido de lavado y secado del producto tratado de este modo,
- 50 - e/ activación.

El tamaño de los cristales de la zeolita X utilizados en la etapa a/ y de los cristales de la zeolita X contenidos en los aglomerados se mide por observación al microscopio electrónico de barrido (MEB).

La observación al MEB permite igualmente confirmar la presencia de aglutinante inerte en el seno de los aglomerados.

5 Los cristales de zeolita X de diámetro inferior a 1,7 μm utilizados en el marco de la presente invención se consideran como cristales pequeños; los cristales de zeolita X comerciales más habituales presentan un diámetro en general superior a 2 μm .

10 La aglomeración y conformado (etapa a/) pueden realizarse según cualquiera de las técnicas conocidas por el experto en la materia, tales como extrusión, compactación, aglomeración. Las proporciones de aglutinante y de zeolita utilizadas son típicamente aquellas de la técnica anterior, es decir, de 5 a 99 partes en peso de aglutinante por 95 a 1 partes en peso de zeolita. Los aglomerados obtenidos de la etapa a/, que están en forma de bolas, extruidos en general tienen un diámetro medio en un número que va de 0,4 a 2 mm, y en particular de 0,4 y 0,8 mm.

En el presente documento, se emplea la denominación "diámetro medio en número" o bien "tamaño" para los cristales de zeolita y para los aglomerados zeolíticos. La precisión es del orden del 3%.

Al final de la etapa a/, las partículas de aglomerados más finas pueden eliminarse por ciclonado y/o tamizado y/o las partículas más gruesas por tamizado y/o trituración, en el caso de extruidos, por ejemplo.

15 El aglutinante de aglomeración utilizado en la etapa a/ contiene al menos 80% en peso de arcilla zeolitizable y puede contener igualmente otros aglutinantes minerales, tales como bentonita, atapulgita. Por arcilla zeolitizable se entiende una arcilla o una mezcla de arcillas que son susceptibles de transformarse en materia zeolítica por la acción de una disolución básica alcalina. La arcilla zeolitizable pertenece en general a la familia de caolines, caolinitas, nacritas, dicquitas, haloisita y/o metacaolines. El caolín se utiliza habitualmente.

20 El polvo de zeolita X utilizado en la etapa a/ puede obtenerse de la síntesis de cristales de zeolita X intercambiada con sodio, denominada igualmente zeolita NaX o 13 X, pero sin alejarse del marco de la invención utilizando un polvo que haya experimento uno o varios intercambios catiónicos entre la síntesis en forma de NaX y su utilización en la etapa a/.

25 La posible fuente de sílice puede ser sílice coloidal, silicato, diatomeas, perlita, cenizas de calcinación ("fly ash" en inglés, es decir, cenizas volantes), arena o cualquier otro tipo de sílice sólida.

Durante la etapa a/, aparte del polvo de zeolita X y el aglutinante, pueden utilizarse igualmente aditivos, por ejemplo aditivos destinados a facilitar la aglomeración o mejora del endurecimiento de los aglomerados formados.

La calcinación que sigue al secado se lleva a cabo a una temperatura en general comprendida entre 500 y 600°C.

30 Gracias a la etapa b/ de zeolitización, se obtiene la transformación de al menos 50% del aglutinante inerte zeolitizable en la materia zeolítica; se constata que la zeolitización tiene principalmente como objetivo reforzar la resistencia mecánica de los adsorbentes zeolíticos aglomerados. La zeolitización puede realizarse de forma práctica por inmersión del aglomerado en una disolución básica alcalina, en general acuosa, por ejemplo, una disolución acuosa de sosa y/o potasa cuya concentración preferiblemente es superior a 0,5 M. Se trabaja preferiblemente con calor (temperatura superior a la temperatura ambiente), típicamente a temperaturas del orden de 80-100°C, con el fin de mejorar la cinética de los procesos y de reducir las duraciones de inmersión a menos de 8 horas, pero sin alejarse del marco de la invención, trabajando a temperaturas más bajas y duraciones de inmersión más largas. Según este modo de operación, se obtiene ciertamente la zeolitización (es decir, la transformación del aglutinante inerte en el sentido de la adsorción en materia activa en el sentido de la adsorción) de al menos 50% en peso del aglutinante. Se procede entonces a un lavado con agua seguido de un secado.

40 La etapa c/ de intercambio de bario con los cationes de la zeolita se efectúa por puesta en contacto de los aglomerados obtenidos de la etapa b/ (o d/) con una sal de bario, tal como BaCl_2 , en disolución acuosa a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 100°C, y preferiblemente comprendida entre 80 y 100°C. Para obtener rápidamente una tasa de intercambio de bario elevada, es decir, superior al 90%, se prefiere trabajar con un gran exceso de bario con respecto a los cationes de la zeolita que se desea intercambiar, típicamente tal que
45 la razón $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sea del orden de 10 a 12, procediendo a realizar intercambios sucesivos de forma que se consiga la tasa de intercambio prevista mínima de al menos 90% y preferiblemente de al menos 95%. En todo el texto, las tasas de intercambio se calculan en equivalentes y no en molaridad.

50 El posible intercambio de potasio (etapa d/) puede realizarse de forma práctica antes y/o después del intercambio de bario (etapa c/) y/o de manera simultánea al mismo, utilizando una disolución que contiene los iones bario y potasio. Como se ha indicado anteriormente, también es posible aglomerar en la etapa a/ dl polvo de zeolita X que ya contiene iones potasio (pre-intercambio de la zeolita Na X por iones potasio antes de la etapa a/) y prescindir (o no) de la etapa d/.

La activación (etapa e/), después de la etapa de proceso de obtención de adsorbente según la invención, tiene como objetivo fijar el contenido de agua, así como la pérdida al fuego del adsorbente, dentro de límites óptimos. Se

procede en general por activación térmica que se ejecuta preferencialmente entre 200 y 300°C durante un cierto tiempo en función del contenido de agua y de la pérdida al fuego deseadas, típicamente de 1 a 6 horas.

Los aglomerados obtenidos de la etapa e/, que estarían en forma de bolas, como extruidos tienen en general un diámetro medio en número que va de 0,4 a 2 mm, y en particular entre 0,4 y 0,8 mm.

5 La invención se refiere igualmente a los usos de los adsorbentes zeolíticos descritos anteriormente como agentes de adsorción susceptibles de reemplazar ventajosamente a los agentes de adsorción descritos en la bibliografía a base de zeolita X intercambiada con bario o a base de zeolita X intercambiada con bario y potasio y, en concreto, a los usos enumerados a continuación:

* la separación de isómeros aromáticos en C8 y en concreto xilenos,

10 * la separación de azúcares,

* la separación de alcoholes polihídricos,

* la separación de isómeros de tolueno sustituidos tales como nitrotolueno, dietiltolueno, toluendiamina,

* la separación de cresoles.

15 La invención se refiere en concreto a un perfeccionamiento del proceso de recuperación de paraxileno a partir de cortes de isómeros C8 aromáticos que consiste en utilizar como agente de adsorción p-xileno, un adsorbente zeolítico según la invención, que se utiliza en procesos en fase líquida pero también en fase gaseosa.

Puede separar también el producto deseado por cromatografía líquida de adsorción preparativa (en lotes), ventajosamente en lecho móvil simulado, es decir, en contracorriente simulada o en co-corriente simulada, y más particularmente en contracorriente simulada.

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

Número de lechos de 6 a 30

Numero de zonas al menos 4

Temperatura de 100 a 250°C, preferiblemente de 150 a 190°C

25 Presión comprendida entre la presión de burbuja de los xilenos a la temperatura de proceso y 3 MPa

Relación de los caudales de desadsorbente y la carga de 0,7 a 2,5 (por ejemplo, de 0,9 a 1,8 por unidad de adsorción sola (independiente) y 0,7 a 1,4 para una unidad de adsorción combinada con una unidad de cristalización)

Tasa de reciclado de 2,5 a 12, preferiblemente de 3,5 a 6.

30 Puede hacerse referencia a las enseñanzas de las patentes US 2.985.589, US 5.284.992 y US 5.629.467.

Las condiciones operativas de una unidad industrial de adsorción en contracorriente simulada son, en general, las mismas que aquellas que funcionan en contracorriente simulada, con la excepción de que la tasa de reciclado, en general, está comprendida entre 0,8 y 7. Puede hacerse referencia a las patentes US 4.402.832 y US 4.498.991.

35 El disolvente de desorción puede ser un desadsorbente cuyo punto de ebullición sea inferior al de la carga, tal como tolueno, pero también un desadsorbente cuyo punto de ebullición sea superior al de la carga, tal como paradietilbenceno (PDEB). La selectividad de los adsorbentes según la invención para la adsorción del p-xileno contenido en los cortes aromáticos en C8 es óptima, aunque su pérdida al fuego medida a 900°C está comprendida, en general, entre 4,0 y 7,7%, y preferiblemente entre 4,7 y 6,7%. El agua y un poco de dióxido de carbono participan en la pérdida al fuego.

40 Una de las técnicas elegidas para caracterizar la adsorción de moléculas en fase líquida sobre un sólido poroso es realizar una penetración. En su obra "Principles of Adsorption and Adsorption processes" ("Principios de adsorción y procesos de adsorción"), Ruthven define la técnica de las curvas de penetración ("breakthrough curves", en inglés) como el estudio de la inyección de una serie de constituyentes adsorbibles.

45 El método Shell serie SMS1471-74 (Método Shell Serie SMS1471-74 "Determination of BULK CRUSHING STRENGTH OF CATALYSTS" Método de Compresión-Tamizado) asociado al aparato "BCS Tester" comercializado por la empresa Vinci Technologies, que permite determinar la resistencia al aplastamiento de un lecho de sólidos, está basado en el siguiente principio: una muestra de 20 cm³ de adsorbentes aglomerados, secada previamente en la estufa durante al menos 2 horas a 250°C, se pone en un cilindro mecánico de sección interna continua. Se impone una fuerza creciente incrementalmente mediante un pistón sobre esta muestra. Los finos obtenidos en los diferentes

5 incrementos de presión se separan por tamizado y se pesan. El tamiz utilizado en el método Shell convencional es de 425 μm , que debe adaptarse para los aglomerados de tamaño inferior a 1,6 mm, para los que se utiliza un tamiz de 200 μm . La resistencia al aplastamiento en el lecho se determina por la presión en mega Pascales (MPa) para la que la cantidad de finos acumulados que pasan a través del tamiz se eleva al 0,5% ponderal de la muestra. Este valor se obtiene trazando sobre un gráfico la masa de finos obtenida en función de la fuerza aplicada sobre el lecho de adsorbente e interpolando al 0,5% másico de los finos acumulados. La resistencia al aplastamiento en el lecho típicamente está comprendida entre algunas centenas de kPa y algunas decenas de MPa y, generalmente, está comprendida entre 0,3 y 3,2 MPa.

Formas de realizar la invención

10 A- Síntesis de cristales de zeolita X de Si/Al = $1,25 \pm 0,03$ de 2,1 μm de diámetro y de razón Na/Al = 1
 Se prepara un gel de composición molar
 $2,72 \text{ Na}_2\text{O} - 2,8 \text{ SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 150 \text{ H}_2\text{O}$
 mezclando los reactivos: silicato de sosa y aluminato de sodio y agua mediante una turbina; se deja madurar el gel a 35°C durante 20 horas y se efectúa una cristalización de 4 horas a 100°C.

15 Los cristales obtenidos después de la filtración y el lavado se identifican por difracción de rayos X como faujasitas.
 El análisis químico del sólido da una razón Si/Al = $1,25 \pm 0,03$.
 El análisis del tamaño de los cristales de zeolita se realiza por microscopía electrónica de barrido: su tamaño medio es de 2,1 μm .

B- Síntesis de cristales de zeolita X de Si/Al = $1,25 \pm 0,03$ de 1,6 μm de diámetro y de razón Na/Al = 1
 20 Se prepara un gel de composición molar
 $3,2 \text{ Na}_2\text{O} - 2,8 \text{ SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 130 \text{ H}_2\text{O}$
 mezclando los reactivos: silicato de sosa y aluminato de sodio y agua, mediante una turbina, se deja madurar el gel a 35°C durante 20 horas y se efectúa una cristalización de 4 horas a 100°C.

Los cristales obtenidos después de la filtración y el lavado se identifican por difracción de rayos X como faujasitas.
 25 El análisis químico del sólido da una razón Si/Al = $1,25 \pm 0,03$.
 El análisis del tamaño de los cristales de zeolita se realiza por microscopía electrónica de barrido: su tamaño medio es de 1,6 μm .

Ejemplo 1 (comparativo)

30 Se aglomeran 840 g (expresados en equivalentes calcinados) de polvo de zeolita preparado según el modo de operación descrito en A, mezclando íntimamente con 160 g de caolinita de Charentes (expresados en equivalentes calcinados) con una cantidad de agua adecuada para asegurar el conformado de los aglomerados por extrusión. Los extruidos se secan, se trituran de modo que se recuperan granos cuyo diámetro equivalente es igual a 0,7 mm, después de calcinan a 500°C bajo una corriente de nitrógeno durante 2 h.

35 Esos gránulos se intercambian mediante una disolución de cloruro de bario 0,5 M a 95°C en 4 etapas. En cada etapa, la razón en volumen de disolución por masa de sólidos es de 20 ml/g y el intercambio se realiza durante 4 horas cada vez. Entre cada intercambio, el sólido se lava varias veces de modo que se descartan los excedentes de sal. Después se activa a una temperatura de 250°C durante 2 h bajo una corriente de nitrógeno.

40 La tasa de intercambio de bario es del 97% y la pérdida al fuego (medida a 900°C) es del 5,9%. El volumen microporoso medido según el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77 °K después de desgasificar a vacío a 300°C durante 16 h es de 0,23 cm^3/g .

Se realiza entonces un test de penetración (cromatografía frontal) sobre estos adsorbentes para evaluar su eficacia. La cantidad de adsorbente utilizada para este ensayo es de aproximadamente 81 g.

El modo de operación para obtener las curvas de penetración es el siguiente:

- Rellenado de la columna por el tamiz y poner en su sitio en el banco de ensayo.
- 45 • Rellenado con el disolvente a temperatura ambiente.
- Elevación progresivamente la temperatura de adsorción bajo un flujo de disolvente (5 cm^3/min).

- Inyección de disolvente a 10 cm³/min hasta que se alcanza la temperatura de adsorción.
 - Permutación disolvente/carga para inyectar la carga (10 cm³/min).
 - Inyección de la carga y después mantenimiento durante un tiempo suficiente para conseguir el equilibrio termodinámico.
- 5 • Recogida y análisis del efluente de la penetración.

La presión es suficiente para que la carga permanezca en fase líquida, es decir, 1 MPa. La temperatura de adsorción es de 175°C.

La composición de la carga es la siguiente;

Paraxileno: 45% en peso

10 Metaxileno: 45% en peso

Iso-octano: 10% en peso (este último se utiliza como trazador para la estimación de los volúmenes no selectivos y no interviene en la separación)

Los resultados de la penetración se consignan en la siguiente tabla:

La selectividad del paraxileno con respecto al metaxileno se calcula por balance de materia.

Naturaleza del sólido	PAF ⁽¹⁾ a 900°C	Temp ⁽²⁾	Capacidad ⁽³⁾	Selectividad ⁽⁴⁾ α _{PX/MX}	Altura de plato teórico
BaX	5,9%	175°C	0,176	3,59	3,71

15

- (1) PAF: pérdida al fuego
- (2) Temp.: temperatura de adsorción
- (3) La capacidad se expresa en cm³ de aromáticos C8 adsorbidos por gramo de adsorbente
- (4) PX: paraxileno, MX: metaxileno

20 Se mide igualmente la resistencia mecánica según el método presentado en la descripción de la invención. La presión necesaria para obtener 0,5% de finos es de 1,80 MPa.

Ejemplo 2 (comparativo)

25 Se aglomeran 840 g (expresados en equivalentes calcinados) de polvo de zeolita NaX, preparado según el modo operativo descrito en B, mezclando íntimamente con 160 g de caolín (expresados en equivalentes calcinados) y la cantidad de agua adecuada para conformar los aglomerados por extrusión. Los extruidos se secan, se Trituran de modo que se recuperan granos cuyo diámetro equivalente es igual a 0,7 mm, después se calinan a 550°C bajo una corriente de nitrógeno durante 2 h.

30 El intercambio de bario se realiza en condiciones operativas idénticas a las del ejemplo 1, con la excepción de que la concentración de la disolución de BaCl₂ es de 0,7 M, seguido de un lavado y después un secado a 800°C durante 2 h y finalmente una activación a 250°C durante 2 h bajo una corriente de nitrógeno.

La tasa de intercambio de bario es del 97% y la pérdida al fuego (medida a 900°C) es del 5,8%. El volumen microporoso medido según el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77 °K después de desgasificar a vacío a 300°C durante 16 h es de 0,235 cm³/g.

35 Se realiza entonces un ensayo de penetración (cromatografía frontal) sobre estos adsorbentes para evaluar su eficacia. La cantidad de adsorbente utilizada por este ensayo es de aproximadamente 73 g.

El modo de operación, así como la composición de la carga son idénticos a los del ejemplo 1.

Los resultados de la penetración se resumen en la siguiente tabla:

La selectividad del paraxileno con respecto al metaxileno se calcula por balance de materia.

Naturaleza del sólido	PAF ⁽¹⁾ a 950°C	Temp ⁽²⁾	Capacidad ⁽³⁾	Selectividad ⁽⁴⁾ α _{PX/MX}	Altura de plato teórico
BaX	5,8%	175°C	0,173	3,59	2,20

Se mide igualmente la resistencia mecánica según el método presentado en la descripción de la invención. La presión necesaria para obtener 0,5% de finos es de 1,65 MPa.

5 Con respecto a los resultados obtenidos con el adsorbente del ejemplo 1, se constata una mejora neta de la transferencia de materia, habiendo disminuido considerablemente la altura equivalente de plato teórico, pero igualmente la resistencia mecánica se ha reducido de manera importante.

Ejemplo 3 (comparativo)

En este ejemplo, se realiza y ensaya un adsorbente según la técnica anterior (documento FR 2.789.914).

10 Se aglomera una zeolita NaX con un razón Si/Al = 1,25 y con una razón Na/Al = 1, mezclando íntimamente 800 g (expresados en equivalentes calcinados) de polvo de zeolita X preparado según el modo operativo descrito en A, 150 g de caolín (expresados en equivalentes calcinados) y 65 g de sílice coloidal que se vende con la denominación comercial Klebosol®30 (comercializada anteriormente con la denominación Cecasol®30 (que contiene 30% en peso de SiO₂ y 0,5% de Na₂O) con la cantidad de agua adecuada para trabajar por extrusión. Los extruidos se secan, se trituran de manera que se recuperan granos cuyo diámetro equivalente es igual a 0,7 mm, después se calcinan a 550°C bajo una corriente de nitrógeno durante 2 h.

15 Se ponen 200 g de los gránulos así obtenidos en un reactor de vidrio provisto de una doble envoltura regulada a una temperatura de 100 ± 1°C y después se añaden 1,5 l de una disolución acuosa de sosa de concentración 100 g/l y se deja el medio de reacción en agitación durante 3 h. Se procede después al lavado de los gránulos en 3 operaciones sucesivas de lavado con agua, seguido de la descarga del reactor. Se asegura la eficacia del lavado midiendo que el pH final de las aguas de lavado esté comprendiendo entre 10 y 10,5.

20 Se procede entonces a un intercambio de bario en condiciones operativas idénticas a las del Ejemplo 2 seguido de un lavado y después de un secado a 80°C durante 2 h, con el fin de obtener una activación a 250°C durante 2 h bajo una corriente de nitrógeno. La tasa de intercambio de bario de este adsorbente es de 95% y su pérdida al fuego es de 6,0%. El volumen microporoso medido según el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77 °K después desgasificar a vacío a 300°C durante 16 h es de 0,25 cm³/g.

25 Se realiza un ensayo de penetración (cromatografía frontal) para evaluar la eficacia del adsorbente preparado según las condiciones operativas descritas anteriormente. La cantidad de tamiz utilizada para estos ensayos es de aproximadamente 77 g.

El modo operativo, así como la composición de la carga son idénticos a los del Ejemplo 1.

Los resultados de la penetración se consignan en la siguiente tabla:

30 La selectividad del paraxileno con respecto al metaxileno se calcula por balance de materia.

Naturaleza del sólido	PAF ⁽¹⁾ a 900°C	Temp ⁽²⁾	Capacidad ⁽³⁾	Selectividad ⁽⁴⁾ α _{PX/MX}	Altura de plato teórico
BaX	6,0%	175°C	0,199	3,41	3,45

La presión que es necesaria aplicar para obtener 0,5% de finos es de 2,60 MPa.

Ejemplo 3 bis (comparativo)

35 En este ejemplo, se realiza y se ensaya un adsorbente según la técnica anterior (Ejemplo 2 del documento FR 2.789.914 reproducido de forma idéntica).

40 Se aglomera una zeolita NaX con una razón Si/Al = 1,25 y una razón Na/Al = 1, mezclando íntimamente 800 g (expresados en equivalentes calcinados) de polvo de zeolita X preparado según el modo de operación descrito en A, 150 g de caolín (expresados en equivalentes calcinados) y 56 g de sílice coloidal vendida bajo la denominación comercial Klebosol®30 (comercializada anteriormente bajo la denominación Cecasol®30) (que contiene 30% en peso de SiO₂ y 0,5% de Na₂O) y 6 g de carboximetilcelulosa, con la cantidad de agua adecuada para trabajar por extrusión. Los extruidos se secan, se trituran de manera que se recuperen granos cuyo diámetro equivalente es igual a 0,7 mm, después se calcinan a 550°C bajo una corriente de nitrógeno durante 2 h.

45 Se ponen 200 g de los gránulos así obtenidos en un reactor de vidrio provisto de una doble envoltura, regulado a una temperatura de 100 ± 1°C, después se añade 1,5 l de una disolución acuosa de sosa de concentración 100 g/l y se deja el medio de reacción en agitación durante 3 h. Se procede entonces al lavado de los gránulos en 3 operaciones sucesivas de lavado con agua, seguido del vaciado del reactor. Se asegura la eficacia del lavado midiendo que el pH final de las aguas de lavado esté comprendido entre 10 y 10,5.

5 Se procede entonces a un intercambio de bario en condiciones operativas idénticas a las del ejemplo 2, seguido de un lavado y después de un secado a 80°C durante 2 h y finalmente una activación a 250°C durante 2 h bajo una corriente de nitrógeno. La tasa de intercambio de bario de este adsorbente es de 97,4% y su pérdida al fuego es de 5,2%. El volumen microporoso medido según el método de Dubinin para adsorción de nitrógeno a 77 °K después de la desgasificación a vacío a 300°C durante 16 h es de 0,244 cm³/g.

Se realiza un ensayo de penetración (cromatografía frontal) para evaluar la eficacia del adsorbente preparado según las condiciones operativas descritas anteriormente. La cantidad de tamiz utilizado por estos ensayos es de aproximadamente 77 g.

El modo operativo, así como la composición de la carga, son idénticos a los del ejemplo 1.

10 Los resultados de la penetración se consignan en la siguiente tabla:

La selectividad de paraxileno con respecto al metaxileno se calcula por balance de materia. Los resultados son diferentes de los indicados en el ejemplo 2 del documento FR 2.789.914, puesto que el método de ensayo es diferente.

Naturaleza del sólido	PAF ⁽¹⁾ a 900°C	Temp ⁽²⁾	Capacidad ⁽³⁾	Selectividad ⁽⁴⁾ $\alpha_{PX/MX}$	Altura de plato teórico
BaX	5,2%	175°C	0,194	3,35	3,89

15 La presión que es necesario aplicar para obtener 0,5% de finos es de 2,55 MPa.

Ejemplo 4 (según la invención)

20 Se mezclan íntimamente y aglomeran 800 g (expresados en equivalentes calcinados) de polvo de zeolita NaX preparado según el modo operativo descrito en B, 150 g de caolín (expresados en equivalentes calcinados) y 65 g de sílice coloidal vendida bajo la denominación comercial Klebosol®30 (comercializada anteriormente bajo la denominación Cecasol®30) (que contiene 30% en peso de SiO₂ y 0,5% de Na₂O) con la cantidad de agua adecuada para trabajar por extrusión. Los extruidos se secan, se trituran de manera que se recuperan granos cuyo diámetro equivalente es igual a 0,7 mm, después se calinan a 550°C bajo una corriente de nitrógeno durante 2 h.

25 Se ponen 200 g de los gránulos así obtenidos en un reactor de vidrio provisto de una doble envoltura, regulado a una temperatura de 100 ± 1°C, después se añade 1,5 l de una disolución acuosa de sosa de concentración 100 g/l y se deja el medio de reacción en agitación durante 3 h. Se procede entonces al lavado de los gránulos en 3 operaciones sucesivas de lavado con agua seguido del vaciado del reactor. Se asegura la eficacia del lavado midiendo que el pH final de las aguas de lavado esté comprendido entre 10 y 10,5.

30 Se procede entonces a un intercambio de bario en condiciones operativas idénticas a las del ejemplo 2, seguido de un lavado y después de un secado a 80°C durante 2 h y finalmente una activación a 250°C durante 2 h bajo una corriente de nitrógeno.

La tasa de intercambio de bario de este adsorbente es de 95% y su pérdida al fuego es de 6,0%. El volumen microporoso medido según el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77 °K después de la desgasificación a vacío a 300°C durante 16 h es de 0,256 cm³/g.

35 Se realiza un ensayo de penetración (cromatografía frontal) sobre estos adsorbentes para evaluar su eficacia. La cantidad de adsorbente utilizada para estos ensayos es de aproximadamente 76 g.

El modo operativo, así como la composición de la carga, son idénticos a los del ejemplo 1.

Los resultados de la penetración se muestran en la siguiente tabla:

La selectividad de paraxileno con respecto al metaxileno se calcula por balance de materia.

Naturaleza del sólido	PAF ⁽¹⁾ a 900°C	Temp ⁽²⁾	Capacidad ⁽³⁾	Selectividad ⁽⁴⁾ $\alpha_{PX/MX}$	Altura de plato teórico
BaX	6,0%	175°C	0,194	3,33	2,26

40 Se mide igualmente la resistencia mecánica según el método presentado en la descripción de la invención. La presión necesaria para obtener 0,5% de finos es de 2,40 MPa.

Se constata que los adsorbentes según la invención combinan simultáneamente una selectividad, una transferencia de materia y una resistencia mecánica mejoradas con respecto a los adsorbentes de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Adsorbentes zeolíticos aglomerados a base de cristales de zeolita X de diámetro medio en número inferior o igual a $1,7 \mu\text{m}$, de razón atómica Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,2$ preferiblemente tal que $1,2 < \text{Si/Al} \leq 1,3$, en donde al menos 90% de los sitios catiónicos intercambiables están ocupados bien por iones bario solos o bien por iones bario e iones potasio, pudiendo representar los sitios intercambiables ocupados por potasio hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por iones bario e iones potasio, y en donde el posible complemento se asegura mediante iones alcalinos o alcalinotérreos distintos de bario y potasio, y aglutinante inerte, caracterizados por que el volumen de Dubinin de dichos adsorbentes, medido por adsorción de nitrógeno a $77 \text{ }^\circ\text{K}$ después de desgasificación a vacío a 300°C durante 16 h, es superior o igual a $0,245 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferiblemente superior o igual a $0,250 \text{ cm}^3/\text{g}$, más preferiblemente superior o igual a $0,253 \text{ cm}^3/\text{g}$, y por que la resistencia mecánica medida por el método Shell serie SMS1471-74, adaptado para los aglomerados de tamaño inferior a $1,6 \text{ mm}$, es superior o igual a 2 MPa.
2. Adsorbentes según la reivindicación 1, en donde la tasa global de intercambio de bario solo o de bario + potasio es superior o igual a 95%.
3. Adsorbentes según una de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la pérdida al fuego medida a 900°C está comprendida en un sentido amplio entre 4,0 y 7,7% y preferiblemente entre 5,2 y 7,7%.
4. Adsorbentes según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el diámetro medio en número de los cristales está comprendido entre 0,1 y $1,7 \mu\text{m}$, preferiblemente comprendido entre 0,1 y $1,6 \mu\text{m}$.
5. Proceso de obtención de adsorbentes tales como los definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las siguientes etapas:
- a/ aglomeración de polvo de zeolita X del diámetro medio en número inferior o igual a $1,7 \mu\text{m}$, de razón atómica Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$, preferiblemente tal que $1,2 < \text{Si/Al} \leq 1,3$ con un aglutinante que contiene al menos 80% en peso de arcilla zeolitizable y posiblemente una fuente de sílice, y conformado, después secado y calcinación,
 - b/ zeolitización del aglutinante por acción de una disolución básica alcalina,
 - c/ sustitución de al menos 90% de dichos sitios intercambiables de la zeolita X por bario, seguido de lavado y secado del producto tratado de este modo,
 - d/ posible sustitución de como máximo 33% de los sitios intercambiables de la zeolita X por potasio, seguido de lavado y secado del producto tratado de este modo,
 - e/ activación,
 - el posible intercambio con potasio (etapa d/) podría realizarse antes y/o después del intercambio de bario y/o simultáneamente (etapa c).
6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado por que el diámetro medio en número de los cristales está comprendido entre 0,1 y $0,7 \mu\text{m}$, preferiblemente entre 0,1 y $1,6 \mu\text{m}$.
7. Proceso según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que la activación de la etapa e/ es una activación térmica ejecutada a una temperatura de 200 a 300°C .
8. Proceso según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que la disolución alcalina de la etapa b/ tiene una concentración de al menos 0,5 M.
9. Proceso de recuperación de paraxileno a partir de cortes de isómeros C8 aromáticos en fase líquida, por adsorción de paraxileno mediante un adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, u obtenido según el proceso de una de las reivindicaciones 5 a 8, en presencia de un desadsorbente.
10. Proceso de recuperación de paraxileno según la reivindicación 9 de tipo lecho móvil simulado.
11. Proceso de recuperación de paraxileno según la reivindicación 10 de tipo contracorriente simulada.
12. Proceso de recuperación de paraxileno según la reivindicación 10 de tipo co-corriente simulada.
13. Proceso de recuperación de paraxileno a partir de cortes de isómeros C8 aromáticos en fase gaseosa, por adsorción de paraxileno mediante un adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, u obtenido según el proceso de una de las reivindicaciones 5 a 8, en presencia de un desadsorbente.
14. Proceso de recuperación de paraxileno según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 en el que el desadsorbente es tolueno o paradietilbenceno.

15. Proceso de separación de azúcares utilizando un adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, u obtenido según el proceso de una de las reivindicaciones 5 a 8.

16. Proceso de separación de alcoholes polihídricos utilizando un adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, u obtenido según el proceso de una de las reivindicaciones 5 a 8.

5 17. Proceso de separación de isómeros de tolueno sustituido tales como nitrotolueno, dietiltolueno, toluenodiamina, utilizando un adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, u obtenido según el proceso de una de las reivindicaciones 5 a 8.

18. Proceso de separación de cresoles utilizando un adsorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, u obtenido según el proceso de una de las reivindicaciones 5 a 8.

10