

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 873**

51 Int. Cl.:

B01D 15/18	(2006.01)
B01D 53/02	(2006.01)
B01J 20/12	(2006.01)
B01J 20/18	(2006.01)
B01J 20/30	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01)
C07C 7/13	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2015 PCT/EP2015/067968**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016 WO16020388**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2015 E 15752972 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3177381**

54 Título: **Adsorbentes zeolíticos de bajo tenor de ligante y de elevada superficie externa, su procedimiento de preparación y sus usos**

30 Prioridad:

05.08.2014 FR 1457625

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.07.2019

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;
LUTZ, CÉCILE;
LAROUCHE, CATHERINE y
BAUDOT, ARNAUD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 873 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 de bajo tenor de ligante y de elevada superficie externa, su procedimiento de preparación y sus usos.

5 La invención se refiere a adsorbentes zeolíticos en forma de aglomerados de bajo tenor de ligante que comprenden zeolita faujasita con una porosidad jerarquizada para sus usos en aplicaciones en las que la transferencia de material es un parámetro importante, donde dichos adsorbentes presentan una superficie externa típicamente superior a $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, estando asociada dicha superficie externa con una población de mesoporos determinada por la medición de la adsorción de nitrógeno. El término "asociado" en la frase anterior indica que la población de mesoporos contribuye al valor medido de la superficie externa, además de la superficie externa de los cristales de zeolita.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de preparación de dichos adsorbentes zeolíticos, como también a sus usos, en especial para la separación de mezclas gaseosas o líquidas de isómeros, más particularmente, de xilenos y en especial para la producción de para-xileno de elevada pureza a partir de una carga de hidrocarburos aromáticos que contienen isómeros de 8 átomos de carbono.

15 El uso de adsorbentes zeolíticos que comprenden por lo menos zeolita faujasita (FAU) de tipo X o Y y que comprenden, además de los cationes sodio, iones bario, potasio o estroncio, solos o en mezclas, para adsorber selectivamente el para-xileno presente en una mezcla de hidrocarburos aromáticos, es bien conocido en el estado de la técnica.

20 Las patentes US 3 558 730, US 3 558 732, US 3 626 020 y US 3 663 638 muestran que los adsorbentes zeolíticos que comprenden aluminosilicatos a base de sodio y bario (US 3 960 774) o a base de sodio, bario y potasio, son eficaces para separar el para-xileno presente en los cortes aromáticos en C8 (cortes que comprenden hidrocarburos aromáticos de ocho átomos de carbono).

25 Los adsorbentes descritos en la patente US 3 878 127 se utilizan como agentes de adsorción en los procedimientos en fase líquida, preferiblemente de tipo de contracorriente simulada, similares a los descritos en la patente US 2 985 589 y que se aplican, entre otros, a los cortes aromáticos en C8.

En las patentes mencionadas en lo que precede, los adsorbentes zeolíticos se presentan en forma de cristales en estado de polvo o en forma de aglomerados constituidos principalmente de polvo de zeolita y hasta el 20% en peso de ligante inerte.

30 La síntesis de las zeolitas FAU tiene lugar habitualmente por nucleación y cristalización de geles de silicoaluminatos. Esta síntesis conduce a cristales (generalmente en forma de polvo) cuya utilización en escala industrial es particularmente incómoda (se producen pérdidas de carga importantes debido a manipulaciones). Se prefieren en tal caso las formas aglomeradas de estos cristales, en forma de granos, de hilos y de otros aglomerados, siendo posible obtener dichas formas por extrusión, pastillado, atomización y otras técnicas de aglomeración conocidas por el experto en la técnica. Estos aglomerados no presentan los inconvenientes inherentes a los materiales pulverulentos.

35 Por otra parte, los cristales de zeolitas se preparan más habitualmente a partir de soluciones acuosas sódicas (por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio) y, si se desea, los cationes sodio pueden bien ser reemplazados (intercambiados) total o parcialmente por otros cationes, por ejemplo, bario o bario y potasio. Estos intercambios catiónicos pueden efectuarse antes y/o después de la aglomeración de la zeolita pulverulenta con el ligante de aglomeración, utilizando técnicas clásicas conocidas por el experto en la técnica.

40 Los aglomerados, tanto si están en forma de plaquetas, bolillas, materiales extrudidos y otros, están constituidos en general por cristales de zeolitas que constituyen el elemento activo (en el sentido de la adsorción) y de un ligante de aglomeración. Este ligante de aglomeración está destinado a asegurar la cohesión de los cristales entre sí en la estructura aglomerada, pero también ha de permitir asegurar una resistencia mecánica suficiente a dichos aglomerados a efectos de evitar, o de por lo menos minimizar en el mayor grado posible, los riesgos de fracturas, fisuras o quebraduras que podrían tener lugar por sus usos industriales durante los cuales los aglomerados son expuestos a numerosas sollicitaciones mecánicas, tales como vibraciones, variaciones fuertes y/o frecuentes de presiones, movimientos y otros.

45 La preparación de estos aglomerados se lleva a cabo, por ejemplo, por empastado de los cristales de zeolita en estado de polvo con una pasta arcillosa, en proporciones en el orden del 80 al 90% en peso de zeolita al 20 al 10% en peso de ligante, seguido por conformación en forma de bolillas, plaquetas o materiales extrudidos, y tratamiento térmico a alta temperatura para la cocción de la arcilla y reactivación de la zeolita, pudiendo efectuar el o los intercambios catiónicos como, por ejemplo, el intercambio al bario y eventualmente al potasio antes y/o después de la aglomeración de la zeolita pulverulenta con el ligante.

Se obtienen cuerpos zeolíticos cuya granulometría es de algunos milímetros, y aun del orden del milímetro, y los que, si la elección del ligante de aglomeración y la granulación se efectúan según las reglas de la técnica, presentan un conjunto de propiedades satisfactorias, en particular en cuanto a porosidad, resistencia mecánica, resistencia a la abrasión. Sin embargo, las propiedades de adsorción de estos aglomerados se reducen de manera evidente en cuanto al polvo activo de partida debido a la presencia del ligante de aglomeración inerte frente a la adsorción.

Ya se han propuesto diversos medios para subsanar este inconveniente debido al hecho de que el ligante de aglomeración es inerte en cuanto a los rendimientos de adsorción, entre los cuales figura la transformación de la totalidad o de por lo menos una parte del ligante de aglomeración en zeolita activa desde el punto de vista de la adsorción. Esta operación es actualmente bien conocida por el experto en la técnica, por ejemplo, bajo la denominación de "zeolitización". Para efectuar fácilmente esta operación, se utilizan ligantes zeolitizables, que por lo general forman parte de la familia de la caolinita, y preferiblemente calcinadas a temperaturas comprendidas en general entre 500 °C y 700 °C.

La solicitud de patente FR 2 789 914 describe un procedimiento para la fabricación de aglomerados de zeolita X, con una relación atómica Si/Al comprendida entre 1,15 y 1,5, intercambiados con bario y eventualmente con potasio, para lo cual se aglomeran cristales de zeolita X con un ligante, una fuente de sílice y carboximetilcelulosa, y a continuación se zeolitiza el ligante por inmersión del aglomerado en un licor alcalino. Después del intercambio de cationes de la zeolita por iones bario (y eventualmente potasio) y activación, los aglomerados así obtenidos presentan, desde el punto de vista de la adsorción del para-xileno contenido en los cortes aromáticos en C₈, propiedades mejoradas en comparación con los adsorbentes preparados a partir de la misma cantidad de zeolita X y de ligante, pero cuyo ligante no ha sido zeolitizado.

La patente US 7 812 208 (UOP) describe un procedimiento para la separación del para-xileno contenido en los cortes aromáticos, para lo cual se utiliza un adsorbente del tipo "binderless", es decir, sin material amorfo o con una cantidad inferior al 2% en peso de material amorfo, a base de zeolita X, cuyos cristales tienen un tamaño medio inferior a 1,8 µm. Estos adsorbentes se obtienen después de una etapa de zeolitización del ligante.

La solicitud de patente FR 2 925 366 describe un adsorbente zeolítico aglomerado que comprende una zeolita LSX (lo que es una zeolita FAU) intercambiada por iones Ba o iones Ba y K, que comprende un ligante inerte en una proporción inferior o igual al 20% en peso, preferiblemente al 15% en peso, de la masa total del aglomerado. La solicitud de patente también describe un procedimiento de separación para la recuperación de para-xileno a partir de cortes de isómeros aromáticos C₈ en fase líquida o gaseosa, para lo cual se utiliza dicho adsorbente zeolítico aglomerado.

Estos adsorbentes presentan propiedades de transferencia y de adsorción mejoradas y no contienen material amorfo o no zeolítico, o solamente lo contienen en una cantidad inferior al 2% en peso y frecuentemente inferior al 0,5% en peso. En cambio, no se da ninguna información acerca de la resistencia mecánica de tales partículas "binderless". Dicho documento enseña que una conversión total del ligante en zeolita permitiría maximizar la capacidad de adsorción. Sin embargo, en este caso, no parecería que las propiedades mecánicas se conserven siempre, ni que se optimicen.

Esto se confirma, por ejemplo, por la solicitud de patente FR 2 999 098 que describe un adsorbente zeolítico aglomerado a base de zeolita X de pequeños cristales de tamaño típicamente inferior a 1,7 µm y que presenta propiedades de selectividad máximas en cuanto al para-xileno y en cuanto a la transferencia de material. Para este tipo de adsorbente, se impone un compromiso entre la resistencia mecánica máxima y la capacidad de adsorción optimizada. Se desprende también, a la luz de los ejemplos, que aún después de una zeolitización óptima, cuanto más reducido sea el tamaño de los cristales de zeolita de partida (ejemplo a 0,8 µm), tanto más débil será la resistencia mecánica de los adsorbentes aglomerados.

Los procedimientos de preparación descritos en el estado anterior de la técnica recurren a una etapa adicional de zeolitización que, además del hecho de potencialmente degradar la cristalinidad de los cristales de tamaño reducido (< 0,5 µm), genera costes adicionales.

Además de una elevada capacidad de adsorción y de buenas propiedades de selectividad en cuanto a la especie que debe ser separada de la mezcla reactiva, el adsorbente debe presentar buenas propiedades de transferencia de material con el objeto de garantizar un número de mesetas teóricas suficientes para llevar a cabo una separación eficaz de las especies incluidas en la mezcla, tal como indica Ruthven en la obra titulada "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" ("Principios de adsorción y procedimientos de adsorción"), John Wiley & Sons, (1984), páginas 326 y 407. Ruthven indica (ibid., página 243) que, en el caso de un adsorbente aglomerado, la transferencia de material global depende de la adición de la resistencia de difusión intracrystalina y de la resistencia de difusión entre los cristales.

La resistencia de difusión intracrystalina es proporcional al cuadrado de los diámetros de los cristales e inversamente

proporcional a la difusividad intracristalina de las moléculas por separar.

La resistencia de difusión entre los cristales (también denominada “resistencia macroporosa”) es, a su vez, proporcional al cuadrado de los diámetros de los aglomerados, inversamente proporcional a la porosidad contenida en los macroporos y mesoporos (es decir, los poros cuya abertura es superior a 2 nm) dentro del aglomerado, e inversamente proporcional a la difusividad de las moléculas por separar en esta porosidad.

El tamaño de los aglomerados es un parámetro importante para la utilización del adsorbente en la aplicación industrial, por cuanto determina la pérdida de carga dentro de la unidad industrial y en la uniformidad del llenado. La distribución granulométrica de los aglomerados debe ser, por lo tanto, estrecha, y estar centrada sobre diámetros medios en número comprendidos típicamente entre 0,45 mm y 0,65 mm, con el objeto de evitar pérdidas excesivas de carga.

La porosidad contenida en los macroporos y mesoporos puede aumentarse utilizando agentes porógenos tales como, por ejemplo, el almidón de maíz aconsejado en el documento US 8283274 para mejorar la transferencia de material. Sin embargo, esta porosidad no contribuye con la capacidad de adsorción y, por lo tanto, la mejora de la transferencia de material macroporoso tiene lugar entonces en detrimento de la capacidad de adsorción volumétrica. Por lo tanto, esta vía de mejora de la transferencia de material macroporoso resulta ser muy limitada.

Para estimar la mejora de la cinética de transferencia, es posible utilizar la teoría de las mesetas descritas por Ruthven en: “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, *ibid.*, páginas 248-250. Este planteamiento se basa en la representación de una columna por un número finito de reactores hipotéticos idealmente sometidos a agitación (etapas teóricas). La altura equivalente de las mesetas teóricas es una medida directa de la dispersión axial y de la resistencia del sistema a la transferencia de material.

Para una estructura zeolítica dada, un tamaño de adsorbente dado y una temperatura de funcionamiento dada, las difusividades están fijadas, y uno de los medios para mejorar la transferencia de material consiste en reducir el diámetro de los cristales. De esta manera, se obtendrá una ganancia en cuanto a la transferencia del material global, por el hecho de reducir el tamaño de los cristales.

Por lo tanto, el experto en la técnica tratará de reducir lo más posible el diámetro de los cristales de zeolitas con el objeto de mejorar la transferencia de material.

En este contexto, la patente CN1267185C reivindica adsorbentes que contienen del 90 al 95% de zeolita BaX o BaKX para la separación del para-xileno, en los que los cristales de zeolita X tienen un tamaño comprendido entre 0,1 μm y 0,4 μm y esto con la finalidad de mejorar los rendimientos de transferencia de material. Análogamente, la solicitud US 2009/0326308 describe un procedimiento para la separación de los isómeros del xileno, cuyos rendimientos han sido mejorados mediante la utilización de cristales de zeolita X de tamaño inferior a 0,5 μm .

Sin embargo, la solicitante ha observado que la síntesis, la filtración, la manipulación y la aglomeración de cristales de zeolita cuyo tamaño es inferior a 0,5 μm recurren a procedimientos pesados, poco económicos y, por lo tanto, difícilmente industrializables.

Por otra parte, tales adsorbentes que comprenden cristales de un tamaño inferior a 0,5 μm demuestran también ser más frágiles y se hace necesario, entonces, aumentar el tenor de ligante de aglomeración con el objeto de reforzar la cohesión de los cristales entre sí dentro del adsorbente. Sin embargo, el aumento del tenor de ligante de aglomeración conduce a una densificación de los adsorbentes, causando un aumento de la resistencia de difusión macroporosa. Por lo tanto, y a pesar de una resistencia a la intradifusión reducida debido a la disminución del tamaño de los cristales, el aumento de la resistencia de difusión macroporosa debido a la densificación del adsorbente no permite una mejora de la transferencia global.

Por otra parte, el aumento del tenor de ligante no permite obtener una buena capacidad de adsorción.

Es posible mejorar la capacidad final de adsorción llevando a cabo, tal como se enseña en la técnica anterior, una zeolitización del ligante de aglomeración del adsorbente.

Sin embargo, el efecto beneficioso de esta etapa de conversión del ligante puede ser penalizado considerablemente por la degradación de la cristalinidad de los nanocristales de partida. Esta degradación es provocada por las soluciones básicas implementadas durante esta etapa de zeolitización.

Una tercera propiedad del adsorbente necesaria para asegurar un buen rendimiento del procedimiento de separación en fase líquida de tipo contracorriente simulado consiste en tener una buena resistencia mecánica. En efecto, en condiciones estándar de funcionamiento de este tipo de procedimiento, una limitación mecánica importante se aplica sobre el adsorbente dentro de las unidades industriales, que implica la formación de partículas

finas, lo que, a su vez, induce un deterioro de los rendimientos (véase, por ejemplo, "Primary Analysis on State of Xylene Adsorption Unit", Li et al., *Jingxi Shiyou Huagong*, 2004, (4), 54-55), y tanto más debido a que la resistencia mecánica del adsorbente será débil.

5 Sin embargo, la técnica anterior de FR2999098 muestra que, cuando se utilicen cristales de pequeños tamaños (por ejemplo, de 0,8 μm), la resistencia mecánica también disminuye, a pesar de la etapa de zeolitización. El experto en la técnica tendería, por lo tanto, a aumentar el tamaño de los cristales con el objeto de mejorar la resistencia mecánica.

En resumen, para separar xilenos, la técnica anterior muestra que es necesario:

- 1) disminuir el tamaño de los cristales para mejorar la transferencia de material;
- 10 - 2) y/o aumentar la macroporosidad mediante la utilización de agentes porógenos; y
- 3) zeolitizar el ligante para aumentar la resistencia mecánica y maximizar la capacidad de adsorción.

Por lo tanto, parece difícil obtener adsorbentes con todas las siguientes propiedades combinadas:

- una transferencia de material dentro del adsorbente lo más rápida posible, es decir, una resistencia a la transferencia de material lo más baja posible e idealmente casi cero o incluso cero,
- 15 - una resistencia mecánica al aplastamiento óptima;
- la mayor capacidad de adsorción posible (es decir, un tenor en zeolita (fase cristalina activa en el sentido de adsorción) más alto posible.

Los inventores han descubierto ahora que los problemas encontrados en la técnica anterior pueden resolverse en su totalidad o al menos en parte gracias a los adsorbentes de acuerdo con la presente invención.

20 En particular, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar adsorbentes cuya transferencia de material ha sido maximizada gracias a la utilización de zeolitas:

- de porosidad jerarquizada,
- cuyos cristales presentan un tamaño llamado "convencional", es decir, de diámetro medio con un valor numérico superior o igual a 1 μm ,
- 25 - y cuyo tenor de ligante (fase no zeolítica) ha sido optimizado con el objeto de maximizar la capacidad de adsorción conservando al mismo tiempo las propiedades mecánicas compatibles con su utilización en los procedimientos de adsorción.

En lo que sigue, y salvo indicación en contrario, los límites de un dominio de los valores se hallan comprendidos en dicho dominio, en especial en las expresiones "comprendido entre" y "que va de... a...".

30 La expresión "zeolita de porosidad jerarquizada" se refiere a una zeolita que tenga simultáneamente microporos y mesoporos, dicho de otra manera, una zeolita simultáneamente microporosa y mesoporosa. Por "zeolita mesoporosa" se entiende una zeolita cuyos cristales zeolíticos microporosos presentan, juntamente con la microporosidad, cavidades internas de tamaño nanométrico (mesoporosidad), fácilmente identificables por observación mediante un microscopio electrónico de transmisión (MET o "TEM" en idioma inglés), como se describe, por ejemplo, en el documento US 7 785 563.

Los adsorbentes zeolíticos de acuerdo con la invención presentan una importante superficie externa asociada a una población de mesoporos de diámetro medio comprendido entre 2 nm y 50 nm, caracterizados por la adsorción de nitrógeno.

40 El diámetro medio de los mesoporos se determina mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (método BJH, E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem. Soc.*, 73(1), (1951), 373-380), a partir de la rama de adsorción de la isoterma de fisisorción de nitrógeno a 77K.

De manera ventajosa, la distribución en volumen de diámetro medio así determinado de los mesoporos del adsorbente de acuerdo con la invención, representada gráficamente por dV/dD_m o $dV/d\log D_m$ en función del

diámetro medio D_m , corresponde a una distribución unimodal y estrecha.

Por "distribución unimodal", se entiende una distribución que presenta un solo pico. Por lo tanto, una distribución unimodal de diámetro medio se caracteriza por un único pico, para el que el valor del diámetro medio en la parte superior del pico lleva la denominación de "modo" o también de "valor dominante", y representa el valor más frecuente de la distribución. Cuando una distribución presenta dos picos separados por un hueco, se dice que la distribución es bimodal. La invención no se refiere al caso de la distribución bimodal ni multimodal, es decir, al caso de la distribución en la que existen varias zonas de concentración de los valores separados por discontinuidades. Tales distribuciones son características de la presencia de varias poblaciones de poros de diámetros medios distintos.

El término "estrecho" utilizado para caracterizar la distribución de diámetro medio de los mesoporos, indica que la anchura a mitad de altura de la distribución alrededor del modo es inferior a 20 nm, preferiblemente inferior a 15 nm, de manera preferible comprendido entre 10 nm y 0,1 nm y de manera más preferible, comprendido entre 5 nm y 0,5 nm, como se describe más adelante en las técnicas de caracterización.

La utilización de cristales de zeolita de porosidad jerarquizada de un tamaño denominado "convencional" permite simultáneamente:

- utilizar cristales de tamaño micrométrico (es decir, de diámetro medio con un valor numérico superior o igual a 1 μm) pero con propiedades de transferencia equivalentes a las obtenidas con cristales nanométricos muy pequeños, típicamente de un diámetro medio con un valor numérico estrictamente inferior a 0,5 μm , y

- conservar, para el adsorbente obtenido a partir de estas zeolitas de porosidad jerarquizada, una resistencia mecánica adecuada para su utilización en los procedimientos de separación, con un tenor de ligante(s) reducido que permite mantener un nivel elevado en términos de capacidad de adsorción sin tener que recurrir necesariamente a las zeolitización del ligante.

Como se indicó en lo que precede, estas zeolitas de porosidad jerarquizada son simultáneamente microporosas y mesoporosas, habiéndose definido estos términos con anterioridad en la descripción. Como se indica en el documento US7785563, la observación por microscopia electrónica de transmisión (MET) permite verificar si los cristales zeolíticos del adsorbente son cristales de zeolita llenos (es decir, no microporosos) o agregados de cristales de zeolitas llenos o de cristales mesoporosos.

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de dichos adsorbentes, y en particular un procedimiento para la preparación de dichos adsorbentes que sea más económico que los procedimientos descritos en la técnica anterior, como también las utilidades de dichos adsorbentes para la separación de mezclas gaseosas o líquidas de isómeros, más particularmente de los xilenos y en especial para la separación de para-xileno puro a partir de una carga de hidrocarburos aromáticos que contenga isómeros de 8 átomos de carbono.

Otra finalidad de la presente invención consiste en maximizar la transferencia de materia dentro del adsorbente zeolítico, manteniendo una capacidad de adsorción adecuada para la aplicación, junto con una resistencia mecánica compatible con la aplicación considerada.

En otro objetivo más, la presente invención propone un adsorbente zeolítico optimizado para ser utilizado en procedimientos de separación provista de una buena resistencia mecánica, una elevada capacidad de adsorción y un transporte de las moléculas dentro del adsorbente y de la fase zeolítica maximizada (transferencia maximizada de material).

Por lo tanto, y de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un adsorbente zeolítico que comprende por lo menos una zeolita FAU de porosidad jerarquizada y que comprende bario o bario y potasio, adsorbente zeolítico para el que:

- la superficie externa, medida por adsorción de nitrógeno, es superior a 20 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, preferiblemente superior a 30 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, y más preferiblemente aún, comprendida entre 30 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y 200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, y en especial comprendida entre 30 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y 150 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, estando asociada dicha superficie externa a una población de mesoporos de diámetro medio comprendido entre 2 nm y 50 nm, y

- el tenor de fase no zeolítica (fase inerte en el sentido de la adsorción) se halla entre el 6% y el 12% en peso referido al peso total del adsorbente, preferiblemente comprendido entre el 6% y el 11% en peso referido al peso total del adsorbente, más preferiblemente aún, entre el 6% y el 10% en peso referido al peso total del adsorbente.

En una realización preferida de la invención, la zeolita FAU de porosidad jerarquizada del adsorbente zeolítico es

una zeolita para la que:

- el diámetro medio en número de los cristales se halla entre 1 μm y 20 μm , más preferiblemente aún, comprendido entre 1,5 y 20 μm , más preferiblemente entre 1,8 y 10 μm , mejor aún entre 2 y 10 μm , y más preferiblemente aún, entre 2 y 8 μm ;

- 5 - la superficie externa de los cristales, medida por adsorción de nitrógeno, es superior a 40 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, preferiblemente comprendida entre 40 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y 200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, y más preferiblemente aún, se encuentra comprendida entre 40 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y 150 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

10 La superficie externa del adsorbente zeolítico de la invención se calcula mediante el método del t-plot a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77K, después de desgasificación bajo vacío ($P < 6,7\cdot 10^{-4}$ Pa), a una temperatura comprendida entre 300 $^{\circ}\text{C}$ y 450 $^{\circ}\text{C}$ durante un intervalo de tiempo de 9 horas a 16 horas, preferiblemente a 400 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas. La superficie externa de la zeolita FAU de porosidad jerarquizada se mide de la misma manera.

15 De acuerdo con un aspecto preferido, el tenor de bario (Ba) del adsorbente zeolítico de la invención, expresado en óxido de bario (BaO), es superior al 10%, preferiblemente superior al 15%, de manera muy preferida superior al 20%, especialmente superior al 23%, y aun superior al 33% en peso referido a la masa total del adsorbente, y ventajosamente, el tenor de bario está comprendido entre el 23% y el 42%, y típicamente entre el 30% y el 40%, en peso referido al peso total del adsorbente.

20 De acuerdo con otro aspecto preferido, el tenor de potasio (K) del adsorbente zeolítico de la invención, expresado en óxido de potasio (K_2O), es inferior al 25%, preferiblemente comprendido entre el 0% y el 20%, más preferiblemente comprendido entre el 0% y el 15% y de manera muy preferida, del 0% al 10% en peso referido a la masa total del adsorbente.

De acuerdo con otra realización preferida, el tenor total de iones alcalinos o alcalinotérreos, distintos de bario y potasio, expresado en tenor total de óxidos de iones alcalinos o alcalinotérreos distintos del óxido de bario BaO y del óxido de potasio K_2O , está comprendido entre el 0 y el 5%, referido a la masa total del adsorbente.

- 25 Es preferible que la población de mesoporos de dicho adsorbente zeolítico presente diámetros media en cuanto a modo, caracterizados por la adsorción de nitrógeno, comprendidos entre 2 nm y 30 nm y preferiblemente comprendidos entre 2 nm y 20 nm.

30 De manera ventajosa, el adsorbente zeolítico de acuerdo con la invención presenta un volumen total contenido en los macroporos y los mesoporos (suma del volumen macroporoso y del volumen mesoporoso) medido por intrusión de mercurio, comprendido entre 0,15 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y 0,5 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, preferiblemente comprendido entre 0,20 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y 0,40 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y en especial se halla comprendido entre 0,20 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y 0,35 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el adsorbente zeolítico comprende simultáneamente macroporos, mesoporos y microporos. Por "macroporos", se entienden poros cuyo diámetro es superior a 50 nm, preferiblemente comprendido entre 50 nm y 400 nm. Por "mesoporos", se entienden poros cuyo diámetro está comprendido entre 2 nm y 50 nm. Por "microporos", se entiende poros cuyo diámetro es inferior a 2 nm.

Además, el adsorbente de la invención presenta ventajosamente una relación (volumen macroporoso)/(volumen macroporoso + volumen mesoporoso) comprendido entre 0,2 y 1, de manera más preferida, comprendido entre 0,4 y 0,8.

- 40 Dentro del ámbito de la presente invención, también se prefiere un adsorbente zeolítico cuyo volumen microporoso, evaluado por el método de t-plot a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno (N_2) a una temperatura de 77K, es superior a 0,200 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, preferiblemente comprendido entre 0,205 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y 0,270 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y más preferiblemente aún, comprendido entre 0,205 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ y 0,260 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Dicha medida del volumen microporoso se calcula después de desgasificación bajo vacío ($P < 6,7\cdot 10^{-4}$ Pa), a una temperatura comprendida entre 300 $^{\circ}\text{C}$ y 450 $^{\circ}\text{C}$ durante un intervalo de tiempo de 9 horas a 16 horas, preferiblemente a 400 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas.

50 Dentro del ámbito de la presente invención, la resistencia mecánica se mide mediante el método Shell serie SMS1471-74 adaptado para aglomerados de un tamaño inferior a 1,6 mm. Esta resistencia mecánica, medida para el adsorbente zeolítico arriba definido, se halla comprendida por lo general entre 1,5 MPa y 4 MPa, preferiblemente entre 1,7 MPa y 4 MPa y más preferiblemente aún, entre 1,8 MPa y 4 MPa y manera especialmente preferida entre 2 MPa y 4 MPa.

De acuerdo con otra realización preferida más, el adsorbente zeolítico de acuerdo con la invención presenta una

relación atómica Si/Al comprendida entre 1,00 y 2,00, preferiblemente entre 1,00 y 1,80, más preferiblemente aún, entre 1,15 y 1,80, y en especial entre 1,15 y 1,60.

5 Entre las zeolitas FAU de tipo X, se admite actualmente reconocer entre otros dos subgrupos denominados zeolitas LSX y zeolitas MSX. Las zeolitas LSX presentan una relación atómica Si/Al igual a aproximadamente 1 y las zeolitas MSX presentan una relación atómica Si/Al comprendida entre aproximadamente 1,05 y aproximadamente 1,15. De acuerdo con una realización preferida, la por lo menos una zeolita FAU es una zeolita X con una relación atómica Si/Al comprendida entre 1,10 y 1,50. De acuerdo con otra realización preferida, la por lo menos una zeolita X es una zeolita de tipo LSX cuya relación atómica Si/Al es aproximadamente igual a 1.

10 En el adsorbente zeolítico de la presente invención, y de acuerdo con una realización preferida, por "zeolita FAU de porosidad jerarquizada", se entiende las zeolitas FAU de tipo X definidas en lo que precede, siendo dichas zeolitas de porosidad jerarquizada, es decir, las zeolitas de tipo X de porosidad jerarquizada (o zeolita XPH), las zeolitas de tipo MSX de porosidad jerarquizada (o MSXPH) y las zeolitas de tipo LSX de porosidad jerarquizada (o LSXPH), y más particularmente las zeolitas FAU de porosidad jerarquizada y con una relación atómica Si/Al comprendida entre 1,00 y 1,50, preferiblemente entre 1,05 y 1,50, más preferiblemente aún, entre 1,05 y 1,40, y más preferiblemente, entre 1,10 y 1,40.

La invención comprende también los adsorbentes zeolíticos que comprenden las mezclas de dos o varias zeolitas FAU de porosidad jerarquizada definidas en lo que precede.

20 De acuerdo con otra realización preferida, ninguna estructura zeolítica distinta de la estructura FAU, preferiblemente ninguna estructura zeolítica distinta de la estructura faujasita X, es detectada por difracción de los rayos X (conocida por el experto en la técnica bajo el acrónimo DRX) en el adsorbente zeolítico de la presente invención.

Por "ninguna estructura zeolítica que no sea la estructura FAU", se entiende menos del 2% en peso, valor límite inclusive, de una o varias fases zeolíticas distintas de la estructura FAU (fracción másica determinada por DRX, técnica descrita más adelante).

25 El adsorbente zeolítico de acuerdo con la invención comprende, además y de manera preferible, una Fase No Zeolítica (PNZ) que comprende entre otros un ligante de aglomeración utilizado en el modo de preparación para asegurar la cohesión de los cristales entre sí, de donde proviene el término "aglomerado" o "aglomerado zeolítico" utilizado a veces en lugar de la expresión "adsorbente zeolítico" de la invención, como se describe en lo que precede.

30 En la presente invención, el término "ligante" significa un ligante de aglomeración que permite asegurar la cohesión de los cristales de zeolitas en el adsorbente zeolítico (o material zeolítico aglomerado) de la invención. Este ligante se diferencia, además, de los cristales de zeolitas porque no presenta estructura cristalina zeolítica después de la calcinación, razón por la cual el ligante se califica frecuentemente de inerte y más precisamente en cuanto a la adsorción y el intercambio iónico.

35 De acuerdo con otra realización preferida adicional, la fracción másica de zeolita FAU, siendo la zeolita FAU preferiblemente una zeolita de tipo X, es superior o igual al 88% con respecto al peso total de adsorbente de la presente invención, estando constituido preferiblemente el complemento hasta el 100% por fase no zeolítica (PNZ).

Como ya se indicó, la fracción másica de las zeolitas (índice de cristalinidad) del adsorbente de acuerdo con la invención puede determinarse mediante análisis por difracción de rayos X, conocido por el experto en la técnica por el acrónimo DRX.

40 De acuerdo con una realización preferida, el adsorbente zeolítico de acuerdo con la invención presenta una pérdida por fusión, medida a 950 °C según la norma NF EN 196-2, inferior o igual al 7,7%, preferiblemente comprendida entre el 0 y el 7,7%, más preferiblemente entre el 3,0 y el 7,7%, de manera más preferible aún, de entre el 3,5% y el 6,5% y ventajosamente entre el 4,5% y el 6%.

45 Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación del adsorbente zeolítico definido en lo que precede, en donde dicho procedimiento comprende por lo menos las etapas de:

50 a) aglomeración de los cristales de por lo menos una zeolita de tipo FAU de porosidad jerarquizada, que presenta una superficie externa superior a 40 m².g⁻¹, preferiblemente comprendida entre 40 m².g⁻¹ y 200 m².g⁻¹, más preferiblemente aún comprendida entre 40 m².g⁻¹ y 150 m².g⁻¹, cuyo diámetro medio en número de los cristales se halla entre 1 μm y 20 μm, más preferiblemente aún, comprendido entre 1,5 μm y 20 μm, más preferiblemente entre 1,8 μm y 10 μm, mejor aún entre 2 μm y 10 μm, y más preferiblemente aún, entre 2 μm y 8 μm, con un ligante que comprende preferiblemente por lo menos un 80% de arcilla o de una mezcla de arcillas y con hasta un 5% de aditivos como también con la cantidad de agua que permite la conformación del material aglomerado, seguido por

secado y calcinación de los aglomerados;

b) uno o más intercambios catiónicos de los aglomerados de la etapa a) poniendo en contacto con una solución de iones bario y/o de iones bario y de iones potasio;

5 c) el intercambio catiónico eventual complementario de los agregados de la etapa b) poniendo en contacto con una solución de iones potasio;

d) lavado y secado de los aglomerados obtenidos en las etapas b) o c), a una temperatura comprendida entre 50 °C y 150 °C; y

10 e) obtención del adsorbente zeolítico de acuerdo con la invención por activación de los aglomerados obtenidos en la etapa d) bajo barrido gaseoso oxidante y/o inerte, en especial con gases tales como oxígeno, nitrógeno, aire, un aire seco y/o descarbonatado, un aire empobrecido en oxígeno, eventualmente seco y/o descarbonatado, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 400 °C, preferiblemente entre 200 °C y 300 °C durante un período determinado en función del tenor de agua y de la pérdida por fusión deseados, típicamente de 1 a 6 horas.

15 En una realización preferida del procedimiento para la preparación del adsorbente zeolítico de la presente invención, el secado de los aglomerados en la etapa a) precedente se lleva a cabo en general a una temperatura comprendida entre 50 °C y 150 °C, y la calcinación de los aglomerados secados se lleva a cabo en general bajo barrido gaseoso oxidante y/o inerte, en especial con gases tales como oxígeno, nitrógeno, aire, un aire seco y/o descarbonatado, un aire empobrecido en oxígeno, eventualmente seco y/o descarbonatado, a una temperatura superior a 150 °C, típicamente comprendida entre 180 °C y 800 °C, preferiblemente entre 200 °C y 650 °C, durante algunas horas, por ejemplo, de 2 horas a 6 horas.

20 De acuerdo con una realización preferida, dicha al menos una zeolita FAU es tal como se definió y presenta de manera ventajosa una relación atómica Si/Al comprendida preferiblemente entre 1,00 y 1,50, preferiblemente entre 1,05 y 1,50, más preferiblemente entre 1,05 y 1,40, y de manera más preferible aún, comprendida entre 1,10 y 1,40.

25 Como se indicó en lo que precede, la superficie externa de los cristales implementados en la etapa a) del procedimiento descrito en lo que precede se calcula mediante el método del t-plot a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77K, después de desgasificación bajo vacío ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa), a una temperatura comprendida entre 300 °C y 450 °C durante un intervalo de 9 horas a 16 horas, preferiblemente a 400 °C durante 10 horas.

30 Los cristales de zeolita FAU de porosidad jerarquizada que presentan una importante superficie externa pueden obtenerse siguiendo diversos métodos conocidos por el experto en la técnica y, por ejemplo, de acuerdo con la síntesis descrita por Inayat et al. (Angew. Chem. Int. Ed., (2012), 51, 1962-1965).

También es posible preparar dichos cristales por síntesis mediante siembra y/o mediante ajuste de las condiciones operativas de síntesis tales como la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el tenor de sodio y la alcalinidad de la mezcla de síntesis o también en base a los procedimientos de postratamiento de los cristales de zeolita FAU convencionales y conocidos por el experto en la técnica.

35 Los procedimientos de postratamiento consisten por lo general en eliminar los átomos de la red zeolítica ya formada, mediante uno o varios tratamientos ácidos que desaluminan el sólido, tratamientos seguidos por uno o varios lavados con sosa (NaOH) para eliminar los residuos aluminicos formados, como se describe, por ejemplo, en D. Verboekend et al. (Adv. Funct. Mater., 22, (2012), pp. 916-928), o también mediante tratamientos que asocian la acción de un ácido con la de un agente estructurante que mejora la eficacia del tratamiento ácido como se describe, por ejemplo, en la solicitud WO 2013/106816.

Los procedimientos de síntesis directa de estas zeolitas (es decir, procedimientos de síntesis distintos del postratamiento) son preferidos, y por lo general hacen intervenir uno o varios agentes estructurantes o compuestos sacrificables.

45 Los compuestos sacrificables que pueden utilizarse pueden ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica y en especial aquellos descritos en la solicitud WO 2007/043731. De acuerdo con una realización preferida, el compuesto sacrificable se elige de manera ventajosa entre los organosilanos y más preferiblemente entre cloruro de [3-(trimetoxisilil)propil]octadecildimetilamonio, cloruro de [3-(trimetoxisilil)propil]hexadecildimetilamonio, cloruro de [3-(trimetoxisilil)propil]dodecildimetilamonio, cloruro de [3-(trimetoxisilil)propil]octilamonio, N-[3-(trimetiletoxilisilil)propil]anilina, 3-[2-(2-amino-etilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano, N-[3-(trimetoxisilil)propil]-N'-(4-vinilbencil)etilendiamina, trietoxi-3-(2-imidazolín-1-il)propilsilano, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]urea, N-[3-(trimetoxisilil)propil]-etilendiamina, [3-(dietilamino)propil]trimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, [2-(ciclohexenil)etil]trietoxisilano, dodeciltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, (3-

aminopropil)trimetoxisilano, (3-mercaptopropil)trimetoxisilano, (3-cloropropil)trimetoxisilano, como también las mezclas de dos de ellos en diversas proporciones.

Entre los compuestos sacrificables enumerados en lo que precede, se prefiere particularmente el cloruro de [3-(trimetoxisilil)propil]octadecildimetilamonio, o TPOAC.

- 5 También es posible utilizar compuestos sacrificables de masa molar más elevada y tales como, por ejemplo, los PPDA (Polímero Poli-dialildimetilamonio), PVB (PoliVinil Butiral) y otros compuestos oligómeros conocidos en la técnica por aumentar el diámetro de los mesoporos.

10 De acuerdo con una realización preferida del procedimiento de la presente invención, se procede, en la etapa a), a la aglomeración de cristales de por lo menos una zeolita FAU de porosidad jerarquizada, como se describe en lo que precede, preparada en presencia de un compuesto intermedio sacrificable destinado a ser eliminado.

15 Dicha eliminación puede efectuarse según los métodos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, por calcinación, y de manera no limitativa, la calcinación de los cristales de zeolita que comprende el compuesto intermedio sacrificable puede efectuarse bajo barrido gaseoso oxidante y/o inerte, en especial con gases tales como oxígeno, nitrógeno, aire, un aire seco y/o descarbonatado, un aire empobrecido en oxígeno, eventualmente seco y/o descarbonatado, a una o varias de las temperaturas superiores a 150 °C, típicamente comprendidas entre 180 °C y 800 °C, preferiblemente entre 200 °C y 650 °C, durante algunas horas, por ejemplo, entre 2 y 6 horas. La naturaleza de los gases, los gradientes de aumento de temperatura y las mesetas sucesivas de las temperaturas, y su duración se adaptarán en función de la naturaleza del compuesto intermedio sacrificable.

20 La etapa adicional de eliminación del eventual compuesto intermedio sacrificable puede llevarse a cabo en todo momento durante el transcurso del procedimiento de la preparación del adsorbente zeolítico de la invención. La eliminación de dicho compuesto intermedio sacrificable puede efectuarse, por lo tanto, de manera ventajosa mediante la calcinación de los cristales de zeolita antes de la etapa de aglomeración a), o también de manera concomitante con la calcinación del adsorbente durante la etapa a).

25 Sin salir de los alcances de la invención, la aglomeración de la etapa a) que comprendía la aglomeración de varias zeolitas FAU de porosidad jerarquizada obtenidas según diferentes modos.

30 La síntesis de la zeolita de tipo FAU se efectúa por lo general en medio sódico (hidróxido de sodio y, por lo tanto, catión Na⁺). Los cristales de zeolita FAU así obtenidos comprenden en su mayoría y aun exclusivamente cationes sodio. Sin salir del alcance de la invención, es posible utilizar cristales que hayan experimentado uno o varios intercambios catiónicos, entre la síntesis en forma de Na, antes o después de la eliminación eventual del compuesto intermedio sacrificable si esta etapa se lleva a cabo antes de la implementación en la etapa a). En este caso, la etapa b) y eventualmente la etapa c) de intercambio pueden hacerse eventualmente innecesarias.

35 El tamaño de los cristales de zeolita FAU utilizados en la etapa a) y de los cristales de zeolita FAU en los adsorbentes de acuerdo con la invención se mide por observación bajo microscopio electrónico de barrido (MEB). Como se indicó en lo que precede, de manera preferible, el diámetro medio en número de los cristales está comprendido entre 1 µm y 20 µm, más preferiblemente aún, entre 1,5 y 20 µm, más preferiblemente entre 1,8 y 10 µm, mejor aún entre 2 µm y 10 µm, y más preferiblemente aún, entre 2 µm y 8 µm. Esta observación con MEB permite también confirmar la presencia de una fase no zeolítica que comprende, por ejemplo, ligante de aglomeración o cualquier otra fase amorfa en los adsorbentes.

40 En el presente documento, se utiliza la denominación "diámetro medio en número" o bien "tamaño", en especial para los cristales de zeolita. El método para la medición de estas magnitudes se explica más adelante en la presente descripción.

La aglomeración y la implementación (etapa a) pueden llevarse a cabo siguiendo cualquiera de las técnicas conocidas por el experto en la técnica, y en particular de acuerdo con una o varias de las técnicas elegidas entre extrusión, compactación, aglomeración sobre placa granuladora, tambor de granulación, atomización y otros.

45 Las proporciones de ligante de aglomeración (ver definición más adelante) y de zeolita implementadas consisten en de 8 a 15 partes en peso de ligante por 92 a 85 partes el peso de zeolita. Los adsorbentes provenientes de la etapa a), tanto en forma de bolillas, de extrudidos u otros, tienen preferiblemente un diámetro medio en volumen, o en longitud (que es su dimensión más grande cuando no son esféricas), comprendido entre 0,2 mm y 2 mm, y en particular comprendido entre 0,2 mm y 0,8 mm y preferiblemente entre 0,40 mm y 0,65 mm.

50 Al final de la etapa a), los adsorbentes aglomerados más finos pueden ser eliminados por ciclón y/o tamizado y/o los aglomerados demasiado gruesos pueden ser eliminados por tamizado o trituración, en el caso de los extrudidos, por ejemplo.

De manera ventajosa, el ligante de aglomeración no se somete a zeolitización. El ligante utilizable dentro del ámbito de la presente invención puede elegirse, por lo tanto, de entre los ligantes clásicos conocidos por el experto en la técnica, zeolitizables o no zeolitizables, y preferiblemente elegidos de entre las arcillas y las mezclas de arcillas, sílices, alúminas, sílices coloidales, geles de alúmina, y otros, y sus mezclas.

- 5 Las arcillas se eligen preferiblemente entre: caolines, caolinitas, nacritas, dickitas, halloysitas, atapulgitas, sepiolitas, montmorillonitas, bentonitas, illitas y metacaolines, como también las mezclas de dos o varias de ellos en cualquier proporción.

10 Se da preferencia a las arcillas fibrosas de tipo sepiolita o atapulgita, siendo posible formular de manera general la o las arcillas en forma de polvos molidos en seco y seleccionados o mejor todavía de gel (es decir, arcillas deslaminadas) y dispersadas, y eventualmente trituradas, tales como las arcillas comerciales Min-U-Gel®, Pansil®, Pangel®, Cimsil®, Attagel®, Actigel®, etc., que hayan experimentado o no varios tratamientos químicos. Tales geles se describen por ejemplo en los documentos EP 170299 o US 6743745.

15 Durante la etapa a), además del o de los cristales de zeolitas, el ligante puede comprender también uno o varios aditivos. Los aditivos son preferiblemente orgánicos, por ejemplo lignina, almidón, carboximetilcelulosa, moléculas tensioactivas (catiónicas, aniónicas, no iónicas o anfóteras) destinados a facilitar la manipulación de la pasta de zeolitas/arcillas por modificación de la reología biología y/o del poder adhesivo o a conferir propiedades satisfactorias, en especial de macroporosidad, a los adsorbentes finales.

20 Pueden mencionarse de manera preferencial pero no exhaustiva, las metilcelulosas y sus derivados, los lignosulfonatos, los ácidos policarboxílicos y los ácidos de copolímeros carboxílicos, sus derivados aminados y sus sales, en especial las sales alcalinas y las sales de amonio. Los aditivos se introducen a razón del 0 al 5%, preferiblemente del 0,1% al 2%, en peso referido al peso total del adsorbente.

25 Los aditivos pueden ser también una fuente de sílice líquida y/o sólida, siendo preferible que representen del 1 al 5% de la masa total de dichos sólidos. La fuente eventual de sílice puede ser de cualquier tipo conocido por el experto especialista de la síntesis de zeolitas, por ejemplo, de la sílice coloidal, las diatomeas, de la perlita, de las cenizas de calcinación ("fly ash" en inglés), arena, o cualquier otra forma de sílice sólida.

Para la calcinación comprendida en la etapa a), la naturaleza de los gases, los gradientes de aumento de temperatura y las mesetas sucesivas de temperatura, como también sus duraciones respectivas, se adaptan en función de la naturaleza del compuesto intermedio sacrificable que debe ser eliminado y en función de la naturaleza del ligante implementado en la etapa de aglomeración a).

30 Las etapas de los intercambios catiónicos b) y c) descritas en lo que precede se llevan a cabo siguiendo los métodos clásicos conocidos por el experto en la técnica, y lo más frecuentemente es poniendo en contacto de los adsorbentes provenientes de la etapa a) con una sal de bario y/o con una sal de bario y de potasio, tal como el cloruro de bario ($BaCl_2$) y/o cloruro de potasio (KCl), en solución acuosa a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100 °C, y preferiblemente comprendida entre 80 °C y 100 °C con el fin de obtener rápidamente elevados tenores de bario, preferiblemente superiores al 10%, preferiblemente superiores al 15%, en especial superiores al 20%, más preferiblemente superiores al 23%, y aun superiores al 33%, expresados en peso de óxido de bario referido a la masa total del adsorbente.

40 De manera ventajosa, el tenor de bario expresado en óxido de bario está comprendido entre el 23% y el 42%, y típicamente entre el 30% y el 40%, en peso referido al peso total del adsorbente. Es preferible operar con un gran exceso de iones bario con respecto a los cationes de la zeolita que se desea intercambiar, típicamente un exceso del orden de 10 a 12, siendo ventajoso proceder por intercambios sucesivos.

45 Un intercambio eventual con potasio en la etapa c) puede implementarse antes y/o después del intercambio con bario (etapa b). Como se indicó en lo que precede, también es posible aglomerar en la etapa a) cristales de zeolita FAU que ya contengan iones bario o potasio o iones bario y potasio (intercambio preliminar de los cationes presentes en la zeolita de tipo FAU de inicio, típicamente catión sodio, por iones bario o potasio o iones bario y/o potasio antes de la etapa a), y prescindir (o no) de las etapas b) y/o c).

50 De manera sorprendente, la solicitante ha observado que la etapa de intercambio catiónico, que puede ser delicada debido a la relativa fragilidad de la estructura de los cristales de zeolita de porosidad jerarquizada no afecta las propiedades intrínsecas de superficie externa y del volumen microporoso (reconducido a la masa del adsorbente una vez realizado el intercambio) de dichos cristales de zeolita de porosidad jerarquizada.

Antes de la o de las etapas de intercambios catiónicos, se procede seguidamente a un lavado, generalmente y con preferencia, con agua, seguido por un secado del adsorbente así obtenido.

La activación que sigue al secado se lleva a cabo de manera clásica, siguiéndose los métodos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, a una temperatura comprendida en general entre 100 °C y 400 °C, preferiblemente entre 200 °C y 300 °C durante un período determinado en función del tenor de agua y de la pérdida por fusión deseados, típicamente de 1 a 6 horas.

5 La presente invención se refiere también a las utilidades de los adsorbentes zeolíticos descritos como agentes de adsorción aptos para reemplazar de manera ventajosa a los agentes de adsorción descritos en la bibliografía, en base a cristales convencionales de zeolita de tipo FAU, que comprenden bario o potasio, o en base a cristales convencionales de zeolita de tipo FAU que comprenden bario o bario y potasio, y en especial en las siguientes utilidades:

- 10
- separación de los cortes de isómeros aromáticos en C8 y en especial de los xilenos;
 - separación de los isómeros de tolueno sustituido tales como nitrotolueno, dietiltolueno, toluendiamina, y otros,
 - separación de los cresoles
 - separación los alcoholes polihídricos, tales como los azúcares.

15 El adsorbente zeolítico de acuerdo con la presente invención presenta al mismo tiempo una resistencia mecánica muy especialmente adecuada y una capacidad de adsorción también muy adecuada para su utilización en los procedimientos de separación de los isómeros de xilenos en fase gaseosa o en fase líquida.

20 Así, y de acuerdo con otro objeto, la presente invención se refiere a un procedimiento de separación de los isómeros de xilenos en fase gaseosa o en fase líquida que implementa por lo menos un adsorbente zeolítico como el que se describió en lo que precede, y preferiblemente en el que los cristales de zeolitas del adsorbente zeolítico se preparan mediante síntesis directa en base a uno o varios agentes estructurantes o sacrificables.

25 La invención se refiere también a un procedimiento para la separación de para-xileno a partir de cortes de isómeros aromáticos de ocho átomos de carbono utilizando, como agente de adsorción del para-xileno, un adsorbente zeolítico tal como se definió en lo que precede, y específicamente un adsorbente zeolítico que comprende bario y/o potasio y que presenta una importante superficie externa caracterizada por adsorción de nitrógeno, típicamente superior a 20 m².g⁻¹, preferiblemente superior a 30 m².g⁻¹, y que más preferiblemente aún se encuentra comprendida entre 30 m².g⁻¹ y 200 m².g⁻¹, y que en especial está comprendida entre 30 m².g⁻¹ y 150 m².g⁻¹, implementado mediante procedimientos en fase líquida, pero también en fase gaseosa.

30 Por lo tanto, es posible separar de esta manera el producto deseado (para-xileno) por cromatografía líquida de adsorción preparativa (en lotes) y ventajosamente de manera continua en lecho móvil simulado, es decir, en contracorriente simulada o en cocorriente simulada, y más particularmente en contracorriente simulada.

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

- cantidad de lechos: de 6 a 30;
 - número de zonas; por lo menos 4 zonas de funcionamiento, estando localizada cada una de ellas entre un punto de alimentación y un punto de extracción;
 - temperatura comprendida entre 100 °C y 250 °C, preferiblemente entre 150 °C y 190 °C,
 - presión de la unidad industrial comprendida entre la presión de ebullición de los xilenos a la temperatura del procedimiento y 3 MPa;
 - estando los caudales de desorbente/carga comprendidos entre 0,7 y 2,5, por ejemplo entre 0,9 y 1,8 para una única unidad de adsorción (denominada "stand alone") y entre 0,7 y 1,4 para una unidad de adsorción combinada con una unidad de cristalización;
 - coeficiente de reciclado comprendido entre 2 y 12 preferiblemente entre 2,5 y 6,0.
- 40

Al respecto, podrá hacerse referencia a las enseñanzas de las patentes US 2985589, US 5284992 y US 5629467.

45 Las condiciones operativas de una unidad industrial de adsorción de contracorriente simulada son, por lo general, las mismas que las de aquellas que funcionan en contracorriente simulada, a excepción del coeficiente de reciclado que

por lo general se halla comprendido entre 0,8 y 7. Al respecto podrá hacerse referencia a las patentes US 4 402 832 y US 4 498 991.

5 El solvente de desorción puede ser cualquier desorbente conocido por el experto en la técnica y cuyo punto de ebullición es inferior al de la carga, tal como el tolueno, pero también un desorbente cuyo punto de ebullición es superior al de la carga, tal como el para-dietilbenceno (PDEB). La selectividad de los adsorbentes de acuerdo con la invención para la adsorción del para-xileno contenido en los cortes aromáticos en C8 es óptima cuando su pérdida por fusión medida a 950 °C es preferiblemente inferior o igual al 7,7%, preferiblemente comprendida entre el 0 y el 7,7%, en especial es de entre el 3,0 y el 7,7%, más preferiblemente entre el 3,5 y el 6,5 % y más preferiblemente aún, entre el 4,5 y el 6%.

10 El procedimiento para la separación del para-xileno de acuerdo con la presente invención presenta ventajas esenciales en comparación con las conocidas de la técnica anterior, y entre éstas, en especial la de ofrecer un compromiso especialmente interesante entre una capacidad de adsorción satisfactoria en particular gracias a un tenor de fase no zeolítico reducido típicamente del 6% al 12 % el peso de ligante, referido al peso total del adsorbente y una buena resistencia mecánica, medida mediante el método de Shell serie SMS1471-74 adaptado
15 para aglomerados de un tamaño inferior a 1,6 mm, típicamente comprendido entre 1,5 MPa y 4 MPa, preferiblemente entre 1,7 MPa y 4 MPa, más preferiblemente aún, entre 1,8 MPa y 4 MPa y de manera especialmente preferida entre 2 MPa y 4 MPa.

Además, se ha observado que a superficie externa (típicamente superior a 20 m².g⁻¹ como se indicó en lo que precede) permite reducir el transporte hacia los microporos, lo que conduce a una transferencia de material
20 significativamente mejorada con respecto a la técnica anterior.

Por otra parte, al no ser necesaria una etapa de zeolitización con los adsorbentes de la presente invención, frecuentemente recomendada en la técnica anterior para maximizar el tenor de zeolita en los adsorbentes zeolíticos, el procedimiento para la preparación de dichos adsorbentes zeolíticos presenta numerosas ventajas muy deseadas, entre las que pueden mencionarse la reducción de costes, las ganancias de tiempo de los procedimientos, una
25 reducción significativa de la degradación de los cristales por las soluciones básicas, como es frecuentemente el caso durante las operaciones de zeolitización, en especial durante la utilización de cristales de tamaño nanométrico.

Otra ventaja es la de poder disponer de cristales de tamaño micrométrico (típicamente comprendidos entre 1 µm y 20 µm, más preferiblemente aún comprendidos entre 1,5 µm y 20 µm, más preferiblemente entre 1,8 µm y 10 µm, mejor aún entre 2 µm y 10 µm, y más preferiblemente aún, entre 2 µm y 8 µm que son más fácilmente manipulables,
30 lo cual facilita la fabricación de adsorbentes.

Por lo tanto, los adsorbentes zeolíticos de la invención presentan en especial propiedades mejoradas en cuanto a la transferencia de material sin dejar de conservar las propiedades óptimas de selectividad con respecto al para-xileno y de máxima capacidad de adsorción, conservando al mismo tiempo una resistencia mecánica elevada para su
35 utilización en un procedimiento para la separación del para-xileno en fase líquida, preferiblemente de tipo contracorriente simulada.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Granulometría de cristales zeolíticos - detección de los mesoporos

La estimación del diámetro medio en número de los cristales de FAU contenidos en los adsorbentes zeolíticos de acuerdo con la invención se lleva a cabo por observación bajo microscopio electrónico de barrido (MEB).

40 Para estimar el tamaño de los cristales de zeolita sobre las muestras, se prepara un conjunto de plantillas con una ampliación de por lo menos 5000. Se mide seguidamente el diámetro de por lo menos 200 cristales con ayuda de un software dedicado. La precisión es del orden del 3%.

Como se indica en el documento US 7785563, el MET permite además verificar si los cristales zeolíticos del adsorbente de la presente invención son cristales de zeolita llenos (es decir, no mesoporosos) o agregados de
45 cristales de zeolita llenos o de cristales mesoporosos (ver la comparación con las plantillas MET de la Figura 1 en la que puede observarse claramente la mesoporosidad y la Figura 2 que muestran cristales llenos). La observación de MET permite visualizar, por lo tanto, la presencia o la ausencia de los mesoporos. De manera preferida, los adsorbentes del procedimiento de acuerdo con la invención contienen en forma predominante, es decir, típicamente más del 80% y preferiblemente más del 90% en número de los cristales zeolíticos porosos y no de cristales llenos.
50 Este análisis estadístico se lleva a cabo de manera ventajosa mediante análisis de por lo menos 50 plantillas MET o MEB (MEB sobre secciones de muestras obtenidas por pulido iónico).

Análisis químico de los adsorbentes zeolíticos – relación Si/Al y coeficiente de intercambio:

Es posible llevar a cabo un análisis químico elemental del producto final obtenido al final de las etapas a) a e) descritas en lo que precede, para lo cual se utilizan diferentes técnicas analíticas conocidas por el experto en la técnica. Entre estas técnicas, puede mencionarse la técnica de análisis químico por fluorescencia de rayos X tal como se describe en la norma NF EN ISO 12677 : 2011 en un espectrómetro dispersivo de longitud de onda (WDXRF), por ejemplo, Tiger S8 de la sociedad Bruker.

La fluorescencia X es una técnica espectral no destructiva que aprovecha la fotoluminiscencia de los átomos en el dominio de los rayos X, para establecer la composición elemental de una muestra. La excitación de los átomos, por lo general por un haz de rayos X o mediante bombardeo con electrones, genera radiaciones específicas después del regreso el átomo a su estado fundamental. El espectro de fluorescencia X tiene la ventaja de depender muy poco de la combinación química del elemento, lo que ofrece una determinación precisa, tanto cuantitativa como cualitativa. De manera clásica, después de escalonamiento para cada óxido, se obtiene clásicamente una incertidumbre de medición inferior al 0,4% en peso.

Esos análisis químicos elementales permiten simultáneamente verificar la relación atómica Si/Al de la zeolita utilizada durante la preparación del adsorbente, como también la relación atómica Si/Al del adsorbente y verificar la calidad del intercambio iónico descrito en la etapa b) y en la etapa opcional c). En la descripción de la presente invención, la incertidumbre de la medición de la relación atómica Si/Al es de $\pm 5\%$.

La calidad del intercambio iónico está vinculada al número de moles de óxido de sodio, Na_2O , que permanece en el adsorbente zeolítico después del intercambio. Con más precisión, el coeficiente de intercambio por los iones bario se estima evaluando la relación entre el número de moles de óxido de bario, BaO , y el número de moles del conjunto ($\text{BaO} + \text{Na}_2\text{O}$). De manera análoga, el coeficiente de intercambio por los iones bario y/o potasio se estima evaluando la relación entre el número de iones del conjunto óxido de bario + óxido de potasio ($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O}$) y el número de moles del conjunto ($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Cabe observar que los tenores en diferentes óxidos están dados en porcentaje en peso referido al peso total del adsorbente zeolítico anhidro.

Granulometría de los adsorbentes zeolíticos:

La determinación del diámetro medio el volumen de los adsorbentes zeolíticos obtenidos al final de la etapa a) de la aglomeración y conformación se lleva a cabo por análisis de la distribución granulométrica de una muestra de adsorbente por formación de imágenes de acuerdo con la norma ISO 13322-2:2006, para lo cual se utiliza una alfombra rodante que le permite a la muestra pasar por delante del objetivo de la cámara.

El diámetro medio en volumen se calcula seguidamente a partir de la disolución granulométrica, para lo cual se aplica la norma ISO 9276-2:2001. En el presente documento, se utiliza la denominación “diámetro medio en volumen” o bien de “tamaño” para los adsorbentes zeolíticos. La precisión es del orden de 0,01 mm para la gama de tamaño de los adsorbentes de la invención.

Resistencia mecánica de los adsorbentes zeolíticos:

La resistencia al aplastamiento de un lecho de adsorbentes zeolíticos descritos en la presente invención se caracteriza según el método de Shell serie SMS1471-74 (Shell Method Series SMS1471-74 “Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method”), asociado al aparato “BCS Tester” comercializado por la sociedad Vinci Technologies. Este método, inicialmente destinado a la caracterización de catalizadores de 3 mm a 6 mm, se basa en la utilización de un tamiz de 425 μm que permitirá separar en especial los productos finos creados durante el aplastamiento. La utilización de un tamiz de 425 μm sigue siendo adecuada para partículas de diámetro superior a 1,6 mm, pero se lo debe adaptar en función de la granulometría de los adsorbentes que se desean caracterizar.

Los adsorbentes de la presente invención generalmente en forma de bolilla o de extrudidos, tienen por lo general un diámetro medio en volumen o una longitud, es decir, una dimensión mayor en el caso de los adsorbentes no esféricos, comprendido entre 0,2 mm y 2 mm, y en particular comprendido entre 0,2 mm y 0,8 mm y preferiblemente entre 0,40 mm y 0,65 mm. Por consiguiente, se utiliza un tamiz de 100 μm en lugar del tamiz de 425 μm mencionado en el método de Shell norma SMS1471-74.

El protocolo para la medición es el siguiente: una muestra de 20 cm^3 de adsorbentes aglomerados, previamente tamizada con el tamiz adaptado (100 μm) y previamente secada en estufa durante por lo menos 2 horas a 250 $^\circ\text{C}$ (en lugar de los 300 $^\circ\text{C}$ mencionados en el método de Shell norma SMS1471-74), se coloca en un cilindro metálico de sección conocida. Se impone una fuerza creciente de las mesetas sobre esta muestra por medio de un pistón, a través de un lecho de 5 cm^3 de bolillas de acero con el objeto de distribuir mejor la fuerza ejercida por el pistón sobre los adsorbentes aglomerados (utilización de bolillas de 2 mm de diámetro para partículas de forma esférica de

diámetro estrictamente inferior a 1,6 mm). Los productos finos obtenidos en las diferentes mesetas de presión se separan por tamizado (tamiz adaptado de 100 µm) y se pesan.

- 5 La resistencia al aplastamiento en lecho se determina por la presión en megaPascal (MPa) para la que la cantidad de productos finos acumulados que pasan a través del tamiz se eleva al 0,5% en peso de la muestra. Se obtiene este valor trazando sobre un gráfico la masa de productos finos obtenida en función de la fuerza aplicada sobre el lecho de adsorbente e interpolando al 0,5% en masa de productos finos acumulados. La resistencia mecánica al aplastamiento en lecho se halla típicamente comprendida entre algunas centenas de kPa y algunas decenas de MPa y se halla generalmente comprendida entre 0,3 MPa y 3,2 MPa. Básicamente, la precisión es inferior a 0,1 MPa.

Fase no zeolítica de los adsorbentes zeolíticos:

- 10 El tenor de fase no zeolítica PNZ, por ejemplo, el tenor de ligante de aglomeración y de cualquier otra fase amorfa, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$PNZ = 100 - \Sigma (PZ),$$

donde PZ representa la suma de las cantidades de las fracciones zeolíticas X en el sentido de la invención.

Cantidad másica de las fracciones zeolíticas de los adsorbentes zeolíticos

- 15 La cantidad másica de las fracciones zeolíticas se mide por análisis de difracción de rayos X, conocida del experto en la técnica, bajo la abreviatura DRX. Este análisis se lleva a cabo en un aparato de la marca Bruker, y a continuación, se evalúa la cantidad de las fracciones zeolíticas a partir de las intensidades de pico de los difractogramas tomando como referencia las intensidades de pico una referencia adecuada (zeolita de la misma naturaleza química supuesta 100% cristalina en condiciones de tratamientos catiónicos idénticos a los del adsorbente considerado). Los picos, al permitir su asociación con la cristalinidad, son los picos más intensos de la zona angular 2θ comprendida entre 9° y 37° , a saber, los observados en los intervalos angulares 2θ comprendidos respectivamente entre 11° y 13° , entre 22° y 26° y entre 31° y 33° .

Volumen microporoso, superficie externa y diámetro de los mesoporos

- 25 La cristalinidad de los adsorbentes zeolíticos de la invención se evalúa también mediante medición de su volumen microporoso comparando éste con el de una referencia adecuada (zeolita 100% cristalina en las condiciones de tratamientos catiónicos idénticos o zeolita teórica). Este volumen microporoso se determina a partir de la medición de la isoterma de adsorción de gas, tal como el nitrógeno, a su temperatura de licuefacción.

- 30 Previamente a la adsorción, el adsorbente zeolítico se desgasifica a 300°C y 450°C durante un intervalo comprendido entre 9 horas y 16 horas, bajo vacío ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa). La medición de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K se lleva seguidamente a cabo en un aparato de ASAP 2020 M de Micromeritics, tomando por lo menos 35 puntos de medición a presiones relativas de P/P_0 comprendidas entre 0,002 y 1.

- 35 El volumen microporoso como también la superficie externa se determinan a partir de la isoterma obtenida, mediante el método de t-plot, aplicando la norma ISO 15901-3:2007 y calculando el espesor estático t mediante la ecuación de Harkins-Jura. El volumen microporoso y la superficie externa se obtienen por regresión lineal sobre los puntos del t-plot comprendidos entre 0,45 nm y 0,57 nm, respectivamente, a partir de la ordenada de origen y de la pendiente de la regresión lineal. El volumen microporoso evaluado se expresa en cm^3 de adsorbato líquido por gramo de adsorbente anhidro. La superficie externa se expresa en m^2 por gramo de adsorbente anhidro.

- 40 La interpretación de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (método BJH, propuesto en 1951) permite, por otra parte, obtener la distribución de los tamaños de los poros, y en especial la distribución de los mesoporos. La distribución en volumen de los tamaños de mesoporos se representa mediante la curva $c/V/dD_m$ en función del diámetro medio de los poros D_m .

- 45 La anchura a media altura de la distribución en volumen dV/dD_m está dado por la diferencia entre ambos diámetros medios para los que el valor dV/dD_m sería igual a la mitad de su valor máximo f_{max} , en la cumbre del pico. Estos dos diámetros medios se obtienen por interpolación entre los puntos deseados de un lado y otro del modo, para los que dV/dD_m enmarca el valor $f_{\text{max}}/2$. Se trata de la anchura a media altura donde FWHM (acrónimo en inglés para "Full width at half maximum") de una distribución $f(x)$ de valor máximo es f_{max} .

Volumen macroporoso y mesoporoso y densidad de grano

Los volúmenes macroporoso y mesoporoso como también la densidad de grano se miden por porosimetría por

intrusión de mercurio. Se utiliza un porosímetro de mercurio de tipo Autopore® 9500 de Micromeritics, para analizar la repartición del volumen poroso contenido en los macroporos y en los mesoporos.

5 El método experimental, descrito en el manual del usuario del aparato en la que se hace referencia a la norma ASTM D4284-83, consiste en colocar una muestra de adsorbente (material granular zeolítico por medir (de pérdida por fusión conocida), previamente pesado, en una celda del porosímetro, y a continuación, después de una desgasificación preliminar (presión de evacuación de 30 $\mu\text{m Hg}$ durante por lo menos 10 min), se llena la celda con mercurio a una presión dada (0,0036 MPa), y a continuación se aplica una presión creciente de mesetas hasta 400 MPa a efectos de hacer penetrar progresivamente el mercurio en la red porosa de la muestra.

10 La relación entre la presión aplicada y el diámetro aparente de los poros se establece suponiendo poros cilíndricos, un ángulo de contacto entre el mercurio y la pared de los poros de 140° y una tensión de superficie del mercurio de 485 dinas/cm. Se registra la cantidad acumulada de mercurio introducido en función de la presión aplicada. Se fija a 0,2 MPa el valor a partir del cual el mercurio llena todos los vacíos intergranulares, y se considera que más allá de esto el mercurio penetra en los poros del material granular. A continuación, se calcula el volumen de granos (V_g) restando el volumen acumulado de mercurio a esta presión (0,2 MPa) del volumen de la celda del porosímetro, y se divide esta diferencia por la masa de material granular equivalente anhidro, es decir, la masa de dicho material corregido en la pérdida por fusión.

15 La densidad de grano es la inversa del volumen de grano (V_g), y se expresa en gramos de adsorbente anhidro por cm^3 .

20 Por definición, el volumen macroporoso del material granular es el volumen acumulado de mercurio introducido a una presión comprendida entre 0,2 MPa y 30 MPa, correspondiente al volumen contenido en los poros de diámetro aparente superior a 50 nm. El volumen mesoporoso del material granular se define como el volumen acumulado de mercurio introducido a una presión comprendida entre 30 MPa y 400 MPa.

25 En el presente documento, los volúmenes macroporoso y mesoporoso de los adsorbentes zeolíticos, expresado en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, se miden de esta manera por intrusión de mercurio y se refieren a la masa de la muestra en equivalente anhidro, es decir, la masa de dicho material corregida en la pérdida por fusión.

Pérdida por fusión de los adsorbentes zeolíticos:

La pérdida por fusión se determina en atmósfera oxidante, por calcinación de la muestra al aire a una temperatura de $950 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$, como se describe en la norma NF EN 196-2 (abril de 2006). La desviación tipo de medición es inferior al 0,1%.

30 **Ejemplo A: síntesis de zeolita FAU de porosidad jerarquizada**

La zeolita FAU de elevada superficie externa se sintetiza de manera directa según el artículo de Inayat et al. (Angew. Chem. Int. Ed. (2012), 51, 1962-1965).

Etapa 1): Preparación del gel de crecimiento en el reactor sometido a agitación con tornillo de Arquímedes a 300 rpm.

35 En un reactor de acero inoxidable provisto de doble envuelta calefactora, de una sonda de temperatura y de un dispositivo de agitación, se prepara un gel de crecimiento mezclando una solución de aluminato que contiene 119 g de hidróxido de sodio NaOH), 128 g de alúmina hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que contiene en 62,5 % en peso de Al_2O_3) y 195,5 g de agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 25 minutos a una velocidad de agitación de 300 revoluciones por minuto en una solución de silicato que contiene 565,3 g de silicato de sodio, 55,3 g de NaOH y 1997,5 g de agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

40 La estequiometría del gel de crecimiento es la siguiente: $3,48 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/3,07 \text{ SiO}_2/180 \text{ H}_2\text{O}$. La homogenización del gel de crecimiento se lleva a cabo bajo agitación a 300 rpm durante 25 minutos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Etapa 2): Introducción del agente estructurante en el medio reactivo

45 Se introducen en el medio reactivo 27,3 g de solución de TPOAC al 60% en el MeOH a una velocidad de agitación de 300 revoluciones por minuto (relación molar TPOAC/ Al_2O_3 = 0,04). Después de cinco minutos de homogeneización, se reduce la velocidad de agitación a 50 rpm.

Etapa 3): Fase de maduración

Se mantiene el medio reactivo sometido a agitación a 50 revoluciones por minuto a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 22 horas, y

después se da inicio a la cristalización.

Etapa 4): Cristalización

- 5 Se mantiene la velocidad de agitación a 50 revoluciones por minuto, y se fija la consigna de la doble envuelta del reactor a 80 °C con el objeto que el medio reactivo aumente a una temperatura 75 °C a lo largo de 80 minutos. Después de 72 horas de meseta a 75 °C, se enfría el medio reactivo haciendo circular agua fría en la doble envuelta sería el medio directivo dejando circular agua fría en la doble envuelta para detener la cristalización.

Etapa 5): Filtración/lavado

Se recuperan los sólidos sobre frita y continuación se lavan con agua permutada hasta pH neutro.

Etapa 6): Secado/calcinación

- 10 Con el fin de caracterizar el producto, se lleva a cabo el secado en estufa a 90 °C durante 8 horas, y la pérdida por fusión del producto secado es del 22% en peso.

- 15 La calcinación del producto secado necesario para librar simultáneamente la microporosidad (agua) y la mesoporosidad eliminando el agente estructurante se lleva a cabo con el siguiente perfil de temperaturas: 30 minutos de ascenso a 200 °C, seguido por 1 hora de meseta a 200 °C, a continuación 3 horas de ascenso a 550 °C, y finalmente, 1,5 horas de meseta a 550 °C.

El volumen microporoso y la superficie externa medidas de acuerdo con el método del t-plot a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K después de desgasificación bajo vacío a 400 °C durante 10 horas son respectivamente: 0,260 cm³.g⁻¹ y 90 m².g⁻¹. El diámetro medio en número de los cristales de la zeolita mesoporosa (o de porosidad jerarquizada) así obtenida es de 4,5 µm y la relación Si/Al es igual a 1,24.

- 20 En lo que sigue, la expresión "masa expresada en equivalente anhidro" se refiere a una masa de producto disminuida en su pérdida por fusión.

Ejemplo 1: (comparativo)

- 25 Preparación de un adsorbente zeolítico en forma de bolillas con una zeolita de tipo XPH, tamaño de los cristales de zeolita de 4,5 µm y un ligante de tipo caolín tal que el tenor de fase no zeolítica (PNZ) del adsorbente final sea igual al 16% en peso referido al peso total del adsorbente.

- 30 Se prepara una mezcla homogénea constituida por 1600 g de equivalente anhidro de cristales de zeolita X sintetizada de acuerdo con el modo operativo del Ejemplo A (tamaño de los cristales 4,5 µm), de 350 g de equivalente anhidro de caolín, de 130 g de sílice coloidal comercializada bajo la designación comercial Klebosol® 30 (que contiene 30% en peso de SiO₂ y 0,5% de Na₂O) como también de la cantidad de agua que permite la aglomeración de la mezcla de acuerdo con técnicas para la conformación en bolillas como, por ejemplo, plato granulador.

- 35 Se forman bolillas de distribución comprendidas entre 0,3 mm y 0,8 mm y cuyo diámetro medio en volumen es de 0,55 mm de diámetro. Se secan las bolillas durante una noche en estufa ventilada a 80 °C. A continuación, se calcinan durante 2 horas a 550 °C bajo barrido con nitrógeno, y a continuación durante 2 horas a 550 °C bajo barrido con aire seco descarboxinado.

- 40 El intercambio con bario se lleva seguidamente a cabo con una concentración de solución de cloruro de sodio, BaCl₂, 0,7M a 95 °C en 4 etapas. En cada etapa, la relación volumétrica entre la solución y la masa sólida es de 20 ml/gramo y el intercambio se continúa durante cuatro horas cada vez. En cada intercambio, el material sólido se lava varias veces de manera de liberarlo de los excedentes de sal. A continuación, se seca a 80 °C durante dos horas y seguidamente se activa a 250 °C durante dos horas bajo corriente de nitrógeno.

El tenor de intercambio en bario medido por WDXRF, como se describió en lo que precede en las técnicas analíticas, es del 97%, y la pérdida por fusión (medida a 900 °C) es del 5,5%. El volumen microporoso y la superficie externa medidas de acuerdo con el método del t-plot a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K después de desgasificación bajo vacío a 400 °C durante 10 horas son respectivamente de 0,192 cm³.g⁻¹ y de 70 m².g⁻¹.

- 45 El volumen total contenido en los macroporos y en mesoporos (suma del volumen macroporoso y del volumen mesoporoso) medido por intrusión de mercurio, es de 0,31 cm³.g⁻¹. La relación (volumen macroporoso)/(volumen macroporoso + volumen mesoporoso) es igual a 0,65.

El tenor de fase no zeolítica del adsorbente intercambiado al 97% en bario es del 16% en peso referido al peso total del adsorbente.

Ejemplo 2:

5 Adsorbente con cristales de XPH de tamaño 4,5 μm y un ligante de aglomeración de tipo caolín tal que el tenor de fase no zeolítica del adsorbente final se halle comprendido entre el 4% y el 20% en peso referido al peso total del adsorbente.

Se produce el Ejemplo 1 haciendo variar el tenor de ligante de aglomeración con el objeto de obtener adsorbentes cuyo tenor de fase no zeolítica después de intercambiar varíe entre el 4% y el 20%. Los adsorbentes se someten a los mismos tratamientos que en el Ejemplo 1. Los resultados han sido resumidos en la siguiente Tabla 1:

10

Tabla 1

Ejemplo	Tenor de PNZ (%)	REL (Mpa)	V_{micro} según t-plot ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Comparativo	4	0,5	0,220
Comparativo	5	1,0	0,211
De acuerdo con la invención	6	1,6	0,215
De acuerdo con la invención	8	1,8	0,211
De acuerdo con la invención	10	2,0	0,206
De acuerdo con la invención	12	2,2	0,202
Comparativo	16	2,4	0,192
Comparativo	20	3,0	0,183

15 A continuación, se lleva a cabo un ensayo de perforación (cromatografía frontal) sobre una selección de 6 adsorbentes para evaluar su eficacia. Los adsorbentes al 4% y al 5% de PNZ no se someten a ensayo, por cuanto tales adsorbentes no podrían utilizarse en la aplicación de separación del para-xileno debido a su resistencia mecánica. La cantidad de adsorbente utilizada para este ensayo es de aproximadamente 34 g. La pérdida por fusión (PAF) está fijada entre el 5,4% y el 5,6%.

El modo operativo para obtener las curvas de perforación es el siguiente:

- llenado de la columna a través del tamiz y colocación en el banco de ensayo;
- llenado con solvente a temperatura ambiente;
- 20 - ascenso progresivo de la temperatura hasta 175 °C bajo flujo de solvente ($5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$);
- inyección de solvente a $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ cuando se haya alcanzado la temperatura de adsorción (175 °C);
- permutación de solvente/carga para inyectar la carga ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$);
- recolección y análisis del efluente de la perforación; se continúa con la inyección de la carga hasta que la concentración de solvente en el efluente sea nula.

25 El solvente utilizado es el para-dietilbenceno. La composición de la carga es la siguiente:

Para-xileno: 45% en peso;

Meta-xileno: 45% en peso;

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

La presión es suficiente para que la carga permanezca en fase líquida a la temperatura de adsorción, o sea 1 MPa. La velocidad superficial es de 1,3 cm/s.

- 5 La selectividad del para-xileno con respecto al meta-xileno se calcula a partir de las cantidades adsorbidas por cada compuesto, estando estos últimos determinados por el saldo de material a partir de los primeros momentos de las curvas de perforación del conjunto de los constituyentes presentes en el efluente. La evaluación de la calidad de la transferencia de material se hace mediante la estimación de HEPT a partir de las curvas de perforación del para-xileno. Los resultados han sido consignados en la siguiente Tabla 2:

10

Tabla 2

Ejemplo	Tenor de PNZ (%)	Capacidad de adsorción de xilenos (cm ³ .g ⁻¹)	Transferencia de PX (= HEPT)
De acuerdo con la invención	6	0,205	4,4
De acuerdo con la invención	8	0,200	4,6
De acuerdo con la invención	10	0,194	4,7
De acuerdo con la invención	12	0,189	5,1
comparativo	16	0,181	5,4
Comparativo	20	0,172	6,8

En la tabla precedente:

- la capacidad de adsorción de xilenos se expresa en cm³ de compuestos aromáticos C8 adsorbidos por gramo de adsorbente;
 - “PX” significa para-xileno; y finalmente:
 - “HEPT” representa la altura equivalente de bandejas teóricas, y se expresa en cm.
- 15

Los adsorbentes que comprenden el 16% y el 20% en peso de PNZ presentan una pérdida de capacidad de adsorción superior al 10% referido al adsorbente con la capacidad más elevada para adsorber xilenos (0,205 cm³.g⁻¹). Por otra parte, el aumento de la resistencia de difusión a la transferencia del PX (HEPT) es cada vez más pronunciada más allá del 12% de PNZ.

20

REIVINDICACIONES

1. Adsorbente zeolítico que comprende por lo menos una zeolita FAU de porosidad jerarquizada, es decir, que tiene al mismo tiempo microporos y mesoporos y que comprende bario o bario y potasio, adsorbente zeolítico para el que:
- 5 - la superficie externa, medida por adsorción de nitrógeno y calculada mediante el método de t-plot a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77K, después de desgasificación bajo vacío, es decir, bajo una presión $P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa, a una temperatura comprendida entre 300 °C y 450 °C durante un intervalo de tiempo de 9 horas a 16 horas, es superior a $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, preferiblemente superior a $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y más preferiblemente aún se encuentra comprendida entre $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y en especial está comprendida entre $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, estando asociada dicha superficie externa a una población de mesoporos de diámetro medio comprendido entre 2 nm y 50 nm, y
- 10 - el tenor de fase no zeolítica está comprendido entre el 6% y el 12% en peso referido al peso total del adsorbente, preferiblemente comprendido entre el 6% y el 11% en peso referido al peso total del adsorbente, más preferiblemente aún, entre el 6% y el 10%, en peso referido al peso total del adsorbente.
2. Adsorbente según la reivindicación 1, en el que la zeolita FAU de porosidad jerarquizada del adsorbente zeolítico es una zeolita para la que:
- 15 - el diámetro medio en número de cristales, medido por observación bajo microscopio electrónico de barrido, está comprendido entre $1 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$, más preferiblemente comprendido entre $1,5 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$, más preferiblemente entre $1,8 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, mejor aún entre $2 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, y con mayor preferencia, entre $2 \mu\text{m}$ y $8 \mu\text{m}$;
- 20 - la superficie externa de los cristales, medida por adsorción de nitrógeno, es superior a $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, preferiblemente comprendida entre $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y más preferiblemente aún, comprendida entre $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
3. Adsorbente zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, para el que el volumen total contenido en los macroporos y en los mesoporos (suma del volumen macroporoso y del volumen mesoporoso) medido por intrusión de mercurio y determinado según la norma ASTM D4284-83, está comprendido entre $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, preferiblemente comprendido entre $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $0,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y de manera muy preferida, comprendido entre $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.
- 25 4. Adsorbente zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que presenta una relación (volumen macroporoso)/(volumen macroporoso + volumen mesoporoso) comprendida entre 0,2 y 1, preferiblemente comprendida entre 0,4 y 0,8.
- 30 5. Adsorbente zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fracción másica de zeolita FAU, siendo la zeolita FAU preferiblemente una zeolita de tipo X, es superior o igual al 88% referida al peso total de adsorbente de la presente invención, estando constituido el complemento al 100 % de fase no zeolítica.
6. Procedimiento de preparación de un adsorbente zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho procedimiento comprende por lo menos las etapas de:
- 35 a) aglomeración de cristales de por lo menos una zeolita de tipo FAU de porosidad jerarquizada, es decir, que tiene al mismo tiempo microporos y mesoporos, que presenta una superficie externa, medida por adsorción de nitrógeno, y calculada mediante el método de t-plot a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77K, después de desgasificación bajo vacío, es decir, bajo una presión $P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa, a una temperatura comprendida entre 300 °C y 450 °C durante un intervalo de tiempo de 9 horas a 16 horas, superior a $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, preferiblemente comprendida entre $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, más preferiblemente aún, comprendida entre $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, cuyo
- 40 diámetro medio en número de los cristales medido por observación bajo el microscopio electrónico de barrido está comprendido entre $1 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$, más preferiblemente aún, comprendido entre $1,5 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$, más preferiblemente $1,8 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, mejor aún entre $2 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ y más preferiblemente aún, entre $2 \mu\text{m}$ y $8 \mu\text{m}$ con un ligante que comprende preferiblemente por lo menos el 80% de arcilla o de una mezcla de arcillas y con hasta un 5% de aditivos como también con la cantidad de agua que permite la conformación del material aglomerado, seguido
- 45 por secado y calcinación de los aglomerados;
- b) intercambios catiónicos de los aglomerados de la etapa a) poniendo en contacto con una solución de iones bario y/o de iones bario e iones potasio;
- c) eventual intercambio catiónico complementario de los aglomerados de la etapa b) poniendo en contacto con una solución de iones potasio;
- 50 d) lavado y secado de los aglomerados obtenidos en las etapas b) o c), a una temperatura comprendida entre 50 °C

y 150 °C; y

- 5 e) obtención del adsorbente zeolítico de acuerdo con la invención por activación de los aglomerados obtenidos en la etapa d) bajo barrido gaseoso oxidante y/o inerte, en especial con gases tales como oxígeno, nitrógeno, aire, un aire seco y/o descarbonatado, un aire empobrecido en oxígeno, eventualmente seco y/o descarbonatado, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 400 °C, preferiblemente entre 200 °C y 300 °C durante 1 a 6 horas.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que, en la etapa a), la por lo menos una zeolita FAU de porosidad jerarquizada se prepara en la presencia de un compuesto sacrificable destinado a ser eliminado.
- 10 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la aglomeración y la conformación (etapa a) se llevan a cabo según una o varias de las técnicas elegidas de entre extrusión, compactación, aglomeración sobre plato granulador, tambor granulador, atomización, y otros.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que las proporciones de ligante de aglomeración y de zeolita implementadas son de 8 partes a 15 partes en peso de ligante a 92 partes a 85 partes en peso de zeolita.
- 15 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el ligante se elige de entre arcillas y mezclas de arcillas, sílices, alúminas, sílices coloidales, geles de alúmina, y otros, y sus mezclas
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el ligante se elige de entre caolines, caolinitas, nacritas, dickitas, halloysitas, atapulgitas, sepiolitas, montmorilonitas, bentonitas, ilitas y metacaolines, como también las mezclas de dos o más de estas arcillas, en cualquier proporción.
- 20 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la o las arcillas se formulan en forma de polvos triturados a seco y seleccionadas, o en forma de gel y dispersadas y eventualmente trituradas, preferiblemente en forma de gel.
13. Utilización de un adsorbente zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como agente de adsorción en:
- la separación de cortes de isómeros aromáticos en C8 y en especial xilenos,
 - la separación de isómeros de tolueno sustituido tales como nitrotolueno, dietiltolueno, toluendiamina, y otros,
- 25 - la separación de cresoles;
- la separación de alcoholes polihídricos, tales como azúcares.
14. Procedimiento de separación de los isómeros de xilenos en fase gaseosa o en fase líquida implementando por lo menos un adsorbente zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 15. Procedimiento de separación según la reivindicación 14, que es un procedimiento de separación de para-xileno a partir de cortes de isómeros aromáticos de 8 átomos de carbono, que utiliza como agente de adsorción de para-xileno un adsorbente zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

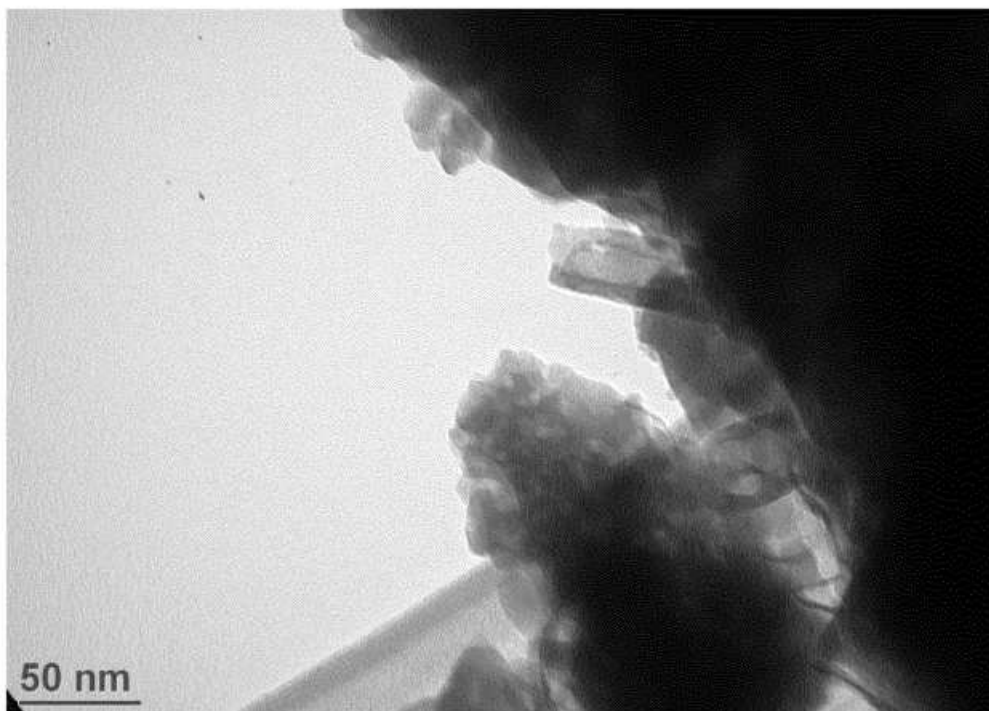


Figura 1

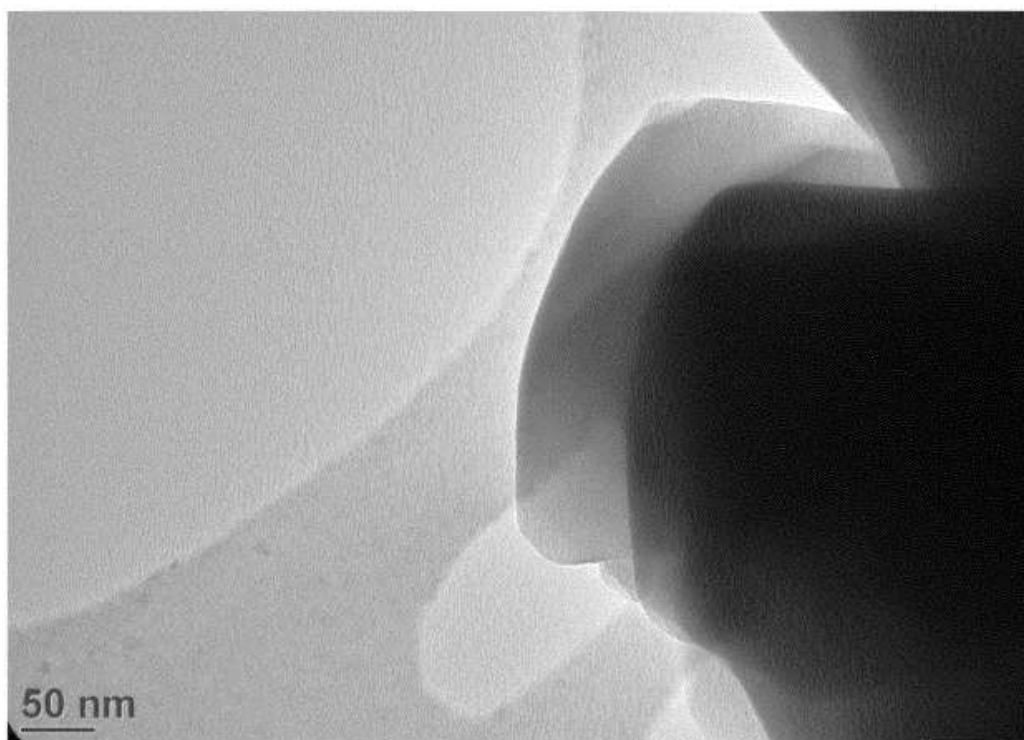


Figura 2