

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 448**

51 Int. Cl.:

**B01J 20/18** (2006.01)  
**B01J 20/28** (2006.01)  
**B01J 20/32** (2006.01)  
**C07C 7/13** (2006.01)  
**C07C 15/08** (2006.01)  
**C07C 17/389** (2006.01)  
**C07C 29/76** (2006.01)  
**C07C 37/82** (2006.01)  
**C07C 201/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2008 PCT/FR2008/052317**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2009 WO09081024**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2008 E 08865186 (4)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2237877**

54 Título: **Adsorbentes zeolíticos en forma de agregados, su método de preparación y usos de los mismos**

30 Prioridad:

**20.12.2007 FR 0760098**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.02.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOUVIER, LUDIVINE;**  
**KIEGER, STÉPHANE;**  
**LAROCHE, CATHERINE;**  
**LEFLAIVE, PHILIBERT y**  
**FRISING, TOM**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 804 448 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 en forma de agregados, su método de preparación y usos de los mismos

La invención se refiere a adsorbentes zeolíticos en forma de agregados a base de una mezcla de polvo de zeolita X y polvo de zeolita LSX, intercambiadas con bario o intercambiadas con bario y con potasio.

- 5 Dichos adsorbentes se pueden utilizar más en particular para producir paraxileno de alta pureza, a partir de una materia prima de hidrocarburo aromático que contiene isómeros con 8 átomos de carbono.

El uso de adsorbentes zeolíticos que consisten en zeolitas X o e intercambiadas con iones tales como bario, potasio o estroncio, solas o en una mezcla, para adsorber selectivamente paraxileno de una mezcla de hidrocarburos aromáticos, se conoce bien del arte anterior.

- 10 Las Patentes US 3 558 730, US 3 558 732, US 3 626 020 y US 3 663 638 muestran que los adsorbentes que comprenden aluminosilicatos intercambiados con bario o potasio o solo con bario (US 3 960 774) son efectivos para separar paraxileno de un corte aromático de C8.

- 15 Por ejemplo, en US 3 878 127 se describe un método para preparar dichos adsorbentes que consisten en tratar, en soda cáustica caliente, agregados (zeolita X + aglutinante) con una proporción de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que es estrictamente menor que 0,7 para reemplazar los cationes intercambiables de la zeolita (por ejemplo los protones o cationes de grupo IIA), por sodio antes de un intercambio con bario y/o bario + potasio, donde el intercambio previo con sodio permite agregar a la estructura zeolítica una mayor cantidad de iones de bario o bario + potasio.

- 20 Dichos adsorbentes se utilizan como agentes de adsorción en procesos en fase líquida, preferiblemente del tipo en contracorriente simulada, similares a aquellos que se describen en US 2 985 589, válido para cortes aromáticos C8, entre otros.

Las zeolitas que se pueden encontrar en el arte anterior para separar xilenos pertenecen al tipo estructural de la faujasita, descrita por primera vez en US 2 882 244 y US 3 130 007, que son silicoaluminatos cristalizados con jaulas de un tamaño perfectamente definido, conectadas en las tres dimensiones.

- 25 US 6 884 918 recomienda una faujasita X con una proporción atómica Si/Al de entre 1,15 y 1,5. US 6 410 815 describe que los adsorbentes zeolíticos a base de faujasita con un bajo contenido de sílice, es decir, con una proporción atómica Si/Al cercana a 1 (que se denominará LSX, una abreviatura de *Low Silica X* [bajo contenido de sílice X]), se utilizan con ventaja para separar paraxileno. El documento WO 01/24923 describe un proceso para obtener un adsorbente zeolítico aglomerado que comprende una mezcla de al menos una zeolita X con una proporción Si/Al igual a 1,25 y al menos una zeolita LSX con Si/Al = 1 y en el que al menos el 80 % de la suma de los sitios catiónicos intercambiables de todas las zeolitas de la mezcla está ocupado por cationes de sodio, o bien al menos el 70 % de la suma de los sitios catiónicos intercambiables de todas las zeolitas de la mezcla está ocupado por cationes de estroncio, el resto de los sitios intercambiables posiblemente están ocupados por cationes elegidos de los grupos IA, IIA, IIIA de la Tabla Periódica, iones trivalentes de la serie de tierras raras o lantánidos y un aglutinante inerte.

- 35 Por lo tanto, la Zeolita X y la Zeolita X con un bajo contenido de sílice tienen ambas un buen rendimiento en términos de la selectividad por el paraxileno, pero la síntesis de zeolita X con bajo contenido de sílice es bastante difícil en comparación con la síntesis de zeolita X. De hecho, para reducir la proporción atómica Si/Al de una zeolita del tipo faujasita, se debe aumentar el consumo de la soda cáustica que se utiliza en el método de síntesis de la zeolita. Además, para obtener una cristalización de acuerdo con el tipo estructural faujasita, cuando la proporción atómica Si/Al es 1, se deben agregar altas concentraciones de potasa cáustica para inhibir la formación de zeolita A y para obtener exclusivamente zeolita X con bajo contenido de sílice. Dichos altos consumos de soda cáustica y potasa cáustica aumentan el coste de producción de este tipo de zeolita y generan problemas con el descarte de los efluentes.

- 40 En las referencias de la lista anterior, los adsorbentes zeolíticos se encuentran en forma de polvo o en la forma de agregados que consisten principalmente en zeolita y hasta entre 15 y 20 % en peso de aglutinante de aglomeración inerte.

- 45 Como las zeolitas X y X con bajo contenido de sílice usualmente se sintetizan por nucleación y cristalización de geles de silicoaluminato, los polvos que se producen son particularmente difíciles de utilizar a escala industrial (altas caídas de presión durante operaciones de manipulación), y se prefieren las formas agregadas, por ejemplo en la forma de gránulos o granos, que no tienen las desventajas inherentes a los materiales pulverulentos.

- 50 Dichos agregados, ya sea en forma de plaquetas, cuentas o extruida, generalmente consiste en una zeolita, que constituye el elemento activo (en lo que se refiere a la adsorción) y un aglutinante para obtener la cohesión entre los cristales de zeolita en los agregados y para conferir a los mismos una resistencia mecánica suficiente como para soportar las vibraciones y movimientos a los que se someten durante su tratamiento.

5 Dichos agregados se preparan por ejemplo empastando polvo de zeolita con una pasta de arcilla, en proporciones de entre aproximadamente 80 y 90 % en peso de polvo de zeolita para entre 20 y 10 % en peso de aglutinante, seguido de conformación para hacer cuentas, plaquetas o cuerpos extrudidos, y tratamiento térmico a alta temperatura para hornear la arcilla y reactivar la zeolita, llevando a cabo el intercambio con bario antes y/o después de la aglomeración del polvo de zeolita con el aglutinante.

Generalmente, los agregados zeolíticos se obtienen con una distribución de tamaños de partícula de unos pocos milímetros, y que, si la selección del aglutinante y la granulación se llevan a cabo de acuerdo con las reglas del arte, tienen un conjunto de propiedades satisfactorias, en particular porosidad, resistencia mecánica, y resistencia a la abrasión.

10 La Patente US 6 410 815 describe que el rendimiento del proceso industrial de separación de paraxileno depende en gran medida del adsorbente, de su capacidad de adsorción y de la selectividad que muestra por el paraxileno en un medio que consiste en compuestos aromáticos C8, típicamente paraxileno, metaxileno, ortoxileno, etilbenceno, y también de la capacidad de los desorbentes, como por ejemplo tolueno y paradietilbenceno, de desorber del mismo el paraxileno adsorbido. La selectividad  $\alpha_{A/B}$  del adsorbente por un componente A con respecto a un componente B se define como la proporción entre las concentraciones de los compuestos en la fase adsorbida dividida por la proporción entre las concentraciones de los compuestos en la fase no adsorbida en el equilibrio:

$$\alpha_{A/B} = A_{ads}/B_{ads} \times B_{liq}/A_{liq}$$

donde  $A_{ads}$  y  $B_{ads}$  son las concentraciones del compuesto A y del compuesto B en la fase adsorbida respectivamente y  $A_{liq}$  y  $B_{liq}$  son las concentraciones del compuesto A y del compuesto B en la fase fluida.

20 La presente invención se refiere a adsorbentes zeolíticos, particularmente útiles para separar paraxileno de una mezcla de compuestos aromáticos C8, con excelente rendimiento, en particular en términos de selectividad y capacidad de adsorción para xilenos, donde dichos adsorbentes son particularmente apropiados para utilizar en un método de separación de xileno en fase líquida, preferiblemente del tipo en contracorriente simulada.

Los adsorbentes zeolíticos en forma de agregados según se reivindican en la presente invención comprenden:

25 • polvo de zeolita X intercambiado con por lo menos un 90 % de iones de bario solos o con iones de bario y potasio, donde los sitios intercambiables posiblemente representan hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por los iones bario más potasio, y generalmente son provistos por iones alcalinos o alcalino térreos diferentes de bario y potasio;

30 • polvo de zeolita LSX intercambiado con por lo menos un 90 % de iones de bario solos o con iones de bario y potasio, donde los sitios intercambiables posiblemente representan hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por los iones bario + potasio, y generalmente son provistos por iones alcalinos o alcalino térreos diferentes de bario y potasio ((el posible complemento generalmente está garantizado por iones alcalinos o alcalinotérreos distintos del bario y el potasio);

35 • y un aglutinante en una proporción menor o igual al 20 % en peso del peso total del agregado , la relación molar de la concentración de zeolita LSX a la concentración de zeolita X está entre 0,1 y 10.

A no ser que se indique de otra manera, en la siguiente exposición, la expresión "entre" significa "entre en un sentido amplio".

40 En el contexto de la presente invención, zeolita X significa una zeolita de tipo X (faujasita) con una proporción atómica Si/Al estrictamente mayor que 1,15 y menor o igual que 1,5, preferiblemente de entre 1,2 y 1,4 y con ventaja entre 1,2 y 1,3.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la zeolita X de los agregados de acuerdo con la invención consiste esencialmente en cristales con una media (numérica) del diámetro medido por SEM y conteo, que se encuentra ampliamente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ , y con ventaja entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ .

45 En el contexto de la presente invención, zeolita LSX (abreviatura de *Low Silica X* que significa zeolita X con un bajo contenido de sílice), significa aquí una zeolita de tipo X (faujasita) con una proporción atómica Si/Al de entre 1 y 1,15, preferiblemente entre igual a 1,00  $\pm$  0,05; los valores menores que 1 reflejan las incertidumbres analíticas sobre la medición de esta proporción, y los valores mayores, ya sea la misma incertidumbre analítica, o bien una diferencia tolerable de impurezas en el producto.

50 De acuerdo con una forma de realización preferida, la zeolita LSX de los agregados de acuerdo con la invención consiste esencialmente en cristales con una media (numérica) del diámetro medido por SEM y conteo, de entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 7  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ , con ventaja entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$  y con una ventaja aún mayor entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ .

En el contexto de la presente invención, aglutinante significa una matriz inorgánica inerte en lo que se refiere a la

adsorción, que comprende materiales amorfos tales como sílice, mezclas de sílice y alúmina y/o compuestos tales como arcillas. Si dicha matriz contiene materiales cristalinos zeolíticos diferentes de zeolita X y zeolita LSX según se los definió previamente en una cantidad que no supera el 5 % del peso total de los agregados, la misma también se encuentra dentro del alcance de la presente invención.

- 5 Para los adsorbentes zeolíticos de acuerdo con la invención, se definen los dos criterios de eficiencia (C.E.) siguientes:

$$\text{C.E. } P_{X/MX} = \alpha_{PX/MX} \times V_{\text{Dub}}$$

y

$$\text{C.E. } P_{X/EB} = \alpha_{PX/EB} \times V_{\text{Dub}}$$

- 10 donde  $\alpha_{PX/MX}$  y  $\alpha_{PX/EB}$  son las selectividades entre paraxileno y metaxileno y entre paraxileno y etilbenceno respectivamente,

y donde  $V_{\text{Dub}}$  es el volumen de Dubinin, que es una estimación del volumen de los microporos, medido por el método que se describe más adelante, por adsorción de nitrógeno a 77 K.

- 15 El volumen de Dubinin se calcula a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, según la describen Lowell et al. En "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density [Caracterización de Sólidos Porosos y Polvos: Área Superficial, Tamaño de Poro y Densidad]", capítulo 9, "Micropore Analysis", páginas 143-145:

$$\log V = \log V_0 - D \left( \log \frac{P}{P_0} \right)^2$$

- 20 que se refiere al volumen V de nitrógeno adsorbido sobre el material adsorbente a la presión sobre la atmosférica P/P<sub>0</sub>. El volumen de Dubinin es el volumen V<sub>0</sub>, el volumen máximo de vapor de nitrógeno que se puede condensar en los microporos del material adsorbente. El mismo se expresa en cm<sup>3</sup> de vapor de nitrógeno (relacionado con las condiciones estándar) por gramo de adsorbente.

- 25 Luego, el volumen de Dubinin se calcula a partir del volumen V<sub>0</sub> de gas, que luego se convierte al volumen de líquido; el mismo se expresa en cm<sup>3</sup> por gramo de adsorbente, y corresponde al volumen de los microporos disponible para la adsorción.

- 30 Antes de la medición, la muestra se pretrata a 500 °C durante 12 horas al vacío (P < 5,10 - 6 Torr; o 6,7.10<sup>-4</sup> Pa). Luego se realiza la medición en un aparato del tipo Micromeritics ASAP 2010 M. Se grafica la isoterma usando una tabla de presiones de por lo menos 35 puntos entre 0,01 y 1 P/P<sub>0</sub>. Se grafica el valor de log V en un diagrama en función de (log (P/P<sub>0</sub>))<sup>2</sup>. El volumen de Dubinin se obtiene de la ordenada al origen de la línea de regresión lineal de los puntos para los cuales (log (P/P<sub>0</sub>))<sup>2</sup> es de entre 1 y 2 (o 0,039 < P/P<sub>0</sub> < 0,1). La incertidumbre de la medición es de ± 0,003.

- 35 Las mediciones tomadas sobre adsorbentes de acuerdo con la invención en diversas proporciones de zeolita X y zeolita LSX y con un determinado contenido fijo de aglutinante muestran que los dos criterios de eficiencia (C.E.) mencionados anteriormente son significativamente superiores para las mezclas con proporciones molares de LSX/X de entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 0,25 y 4,0, y aún más preferiblemente entre 0,5 y 2,0 en comparación con adsorbentes que solo contienen zeolita X y aglutinante y con los adsorbentes que solo contienen zeolita LSX y aglutinante. cada una de las proporciones son preferiblemente de entre 0,5 y 2,0 y aún más preferiblemente entre 0,54 y 1,86 en comparación con los adsorbentes que solo contienen zeolita X y aglutinante y dos adsorbentes que contienen solo zeolita LSX y aglutinante.

- 40 La invención también se refiere a un método para preparar agregados de acuerdo con la invención que comprende los siguientes pasos:

- 45 - a) aglomerar una mezcla que consiste en polvo de zeolita LSX y polvo de zeolita X en una proporción LSX/X entre 0,1 y 10 y preferiblemente entre 0,25 y 4,0, y aún más preferiblemente entre 0,5 y 2 con un aglutinante de aglomeración, de cuyo aglutinante preferiblemente por lo menos una parte contiene una o más arcillas zeolitizables (porción zeolitizable), preferiblemente por lo menos 80 % en peso, seguido de conformación, secado y calcinación,

- b) un paso opcional de zeolitización de la porción del aglutinante zeolitizable por acción de una solución básica alcalina.

- 50 - c) reemplazar con bario por lo menos un 90 % de todos los sitios intercambiables del agregado, seguido del lavado y secado del producto tratado de esa manera (el término sitios intercambiables del aglomerado significa todos los sitios intercambiables de zeolita X en polvo, de zeolita LSX en polvo y aquellos formados por la posible zeolitización

del aglutinante),

- d) reemplazar con potasio no más del 33 % de todos los sitios intercambiables del agregado, seguido del lavado y secado del producto tratado de esa manera, y

- e) opcionalmente activar el producto que se obtiene.

- 5 Preferiblemente, el método de preparación de acuerdo con la invención consiste esencialmente en los pasos a) y c) y luego e), o a) a e) según se definieron previamente.

La aglomeración y conformación (paso a)) se puede llevar a cabo por cualquier técnica conocida por las personas con experiencia en el arte, como por ejemplo extrusión, compactación, aglomeración.

- 10 El aglutinante de aglomeración esencialmente sirve para la conformación y aglomeración de los polvos de zeolita. Preferiblemente, el aglutinante es inerte en lo que se refiere a la adsorción. El aglutinante de aglomeración se utiliza puede contener arcillas tales como atapulguita, caolinita, sepiolita, bentonita, montmorillonita.

- 15 En el caso del método en el cual el paso a) está seguido por el paso de zeolitización b), el aglutinante de aglomeración contiene una porción zeolitizable, es decir, una o más arcillas zeolitizables, preferiblemente entre 80 % y 100 % del peso total de aglutinante. Las arcillas zeolitizables generalmente pertenecen a la familia de la caolinita, halloisita, nacritas, dickitas, caolines y/o metacaolines, a las cuales se les puede agregar una fuente de sílice. Comúnmente se utiliza el caolín. La calcinación que sigue al secado se lleva a cabo a una temperatura que generalmente es de entre 500 y 600 °C.

- 20 Adicionalmente, en el paso a), además del polvo de zeolita y el aglutinante de aglomeración, también se pueden utilizar aditivos, por ejemplo agentes formadores de poros y/o aditivos para facilitar la aglomeración y/o para mejorar el endurecimiento de los agregados que se forman.

El polvo de zeolita X que se utiliza en el paso a) se puede producir por la síntesis de cristales en zeolita X intercambiadas con sodio, que también se denomina zeolita NaX o 13 X, pero el uso de un polvo que ha sido sometido a uno o más intercambios catiónicos, entre la síntesis en forma NaX y su uso en el paso a) también se encuentra dentro del alcance de la invención.

- 25 La fuente de sílice opcional puede ser sílice coloidal, silicato, tierra de diatomeas, perlita, cenizas volantes, arena y/o cualquier otra forma de sílice.

El polvo de zeolita LSX que se utiliza en el paso a) se puede producir por la síntesis de cristales de zeolita en la forma NaKLSX, pero el uso de un polvo que ha sido sometido a uno o más intercambios catiónicos, entre la síntesis en la forma NaKLSX y su uso en el paso a) también se encuentra dentro del alcance de la invención.

- 30 El paso opcional de zeolitización b) tiene el propósito particular de aumentar la capacidad de adsorción de los adsorbentes zeolíticos en forma de agregados. Este solo es efectivo si el aglutinante de aglomeración contiene una o más arcillas zeolitizables.

- 35 La zeolitización se puede llevar a cabo sumergiendo el producto que se obtiene del paso a) en una solución básica alcalina, preferiblemente acuosa, por ejemplo una solución acuosa de soda cáustica o una mezcla de soda cáustica y potasa cáustica, cuya concentración es preferiblemente mayor que 0,5 M. Dicha concentración generalmente es menor que 3 M, preferiblemente menor que 2 M, con ventaja menor que 1 M. La zeolitización preferiblemente tiene lugar en caliente (a una temperatura mayor que la temperatura ambiente) típicamente a temperaturas de aproximadamente 80-100 °C, para mejorar la cinética del proceso y para reducir los tiempos de inmersión a menos de 8 horas, pero también se encuentra dentro del alcance de la invención el operar a menores temperaturas.

- 40 De acuerdo con dicho procedimiento, se obtiene fácilmente la zeolitización de por lo menos 50 %, y preferiblemente por lo menos entre 70 y 82 % en peso de la(s) arcilla(s) zeolitizable(s) que contiene el aglutinante. Esta es seguida de un lavado con agua seguido de secado.

- 45 El paso c) de intercambio con bario de los cationes de la zeolita sucede al poner en contacto los agregados que se obtienen del paso opcional b), o del paso a), o del paso opcional d) con una sal de bario, como por ejemplo BaCl<sub>2</sub> en solución acuosa a una temperatura entre la temperatura ambiente y 100 °C, y preferiblemente entre 80 y 100 °C. Para obtener una gran proporción de intercambio con bario, es decir mayor que 90 %, rápidamente, es preferible operar con un gran exceso de bario con respecto a los cationes del agregado que se van a intercambiar, típicamente de tal manera que la proporción Ba/Al sea de entre aproximadamente 5 y 6, procediendo con intercambios sucesivos para alcanzar la mínima proporción de intercambio objetivo de por lo menos 90 % y preferiblemente por lo menos 95 %.
- 50 A través de todo el texto, las proporciones de intercambio se han calculado en equivalentes y no en molaridad.

El intercambio con potasio opcional (paso d)) se puede llevar a cabo antes y/o después del intercambio con bario (paso c)) o simultáneamente, usando una solución que contiene los iones de bario y potasio. También es posible formar un aglomerado con una mezcla de polvo de zeolita X y de zeolita LSX que ya contiene iones de potasio y suprimir el paso d) (o no).

5 La activación (paso e)), el paso final del método para obtener los adsorbentes de acuerdo con la invención, es para fijar el contenido de humedad y la pérdida de peso por ignición del adsorbente para mantenerlos dentro de límites óptimos. Esto generalmente se lleva a cabo por activación térmica que preferiblemente se lleva a cabo a entre 200 °C y 300 °C durante un lapso de tiempo determinado, típicamente entre 1 y 6 horas, de acuerdo con el contenido de humedad y la pérdida de peso por ignición que se deseen, y dependiendo del uso que se le desee dar al adsorbente.

10 La invención también se refiere a los usos de por lo menos uno de los adsorbentes zeolíticos que se describieron anteriormente como agentes de adsorción apropiados para reemplazar con ventaja a los agentes de adsorción descritos en la literatura, que son a base de zeolita X o a base de zeolita LSX, intercambiadas con bario o intercambiadas con bario y potasio, y en particular a los usos de la siguiente lista:

- \* separación de isómeros aromáticos de C<sub>8</sub> y en particular xilenos,
- \* separación de azúcares,
- \* separación de alcoholes polihídricos,
- 15 \* separación de isómeros de tolueno sustituido tal como nitrotolueno, dietiltolueno, toluendiamina,
- \* separación de cresoles,
- \* separación de diclorobencenos.

20 La invención se refiere en particular a una mejora del método para recuperar paraxileno de cortes de isómeros aromáticos de C<sub>8</sub> usando, como agente para la adsorción de paraxileno, un adsorbente zeolítico de acuerdo con la invención, que se utiliza en métodos en fase líquida y también en métodos en fase gaseosa.

La invención se refiere en particular a un método para producir paraxileno de alta pureza a partir de una materia prima de hidrocarburo aromático que contiene isómeros con 8 átomos de carbono que comprende los siguientes pasos:

- 25 a) un paso de poner en contacto la materia prima con el lecho de adsorbente de acuerdo con la invención, en condiciones de adsorción apropiadas, para adsorber con preferencia el paraxileno,
- b) un paso de poner en contacto el lecho adsorbente con un desorbente, que es preferiblemente ya sea tolueno o paradietilbenceno, en condiciones de desorción apropiadas,
- c) un paso de retirar del lecho adsorbente una corriente que contiene el desorbente y los productos de la materia prima menos adsorbidos debido a la selectividad,
- 30 d) un paso de retirar del lecho adsorbente una corriente que contiene el desorbente y el paraxileno,
- e) un paso de separar la corriente que se obtiene del paso c) para dar una primera corriente que contiene el desorbente y una segunda corriente que contiene los productos de la materia prima menos adsorbidos debido a la selectividad,
- 35 f) un paso de separar la corriente que se obtiene del paso d) para dar una primera corriente que contiene el desorbente y la segunda corriente que contiene el paraxileno con una pureza mayor o igual al 75 % y preferiblemente mayor o igual a un 99,7 %.

El método también puede incluir opcionalmente los siguientes pasos:

- 40 g) un paso de cristalización en un cristizador que consiste en la cristalización del paraxileno que se obtiene del paso f), para obtener por un lado cristales de paraxileno impregnados en sus aguas madres, y por el otro lado unas aguas madres que se pueden reciclar parcialmente, o por completo, en una mezcla con la materia prima recién agregada en la admisión de la unidad de adsorción de lecho móvil simulado,
- h) un paso de lavado de los cristales que se obtienen del paso g) después de lo cual el paraxileno se recupera con una pureza de por lo menos 99,7 %, y preferiblemente por lo menos 99,8 %.

45 De esa manera, el producto que se desea se puede separar por cromatografía líquida de adsorción preparativa (en lotes) con ventaja en un lecho móvil simulado, es decir, en contracorriente simulada o de corriente paralela simulada, y más en particular en contracorriente simulada.

50 La separación cromatográfica en lecho móvil simulado en contracorriente simulada es bien conocida en el arte anterior. En general, una unidad de separación de lecho móvil simulado comprende por lo menos una columna de adsorción que contiene una pluralidad de lechos de un adsorbente, interconectados en un circuito cerrado. La unidad de separación de lecho móvil simulado comprende por lo menos tres zonas cromatográficas, y opcionalmente cuatro o cinco, donde cada una de dichas zonas consiste en por lo menos un lecho o una porción de columna y se encuentra entre dos puntos de alimentación o de extracción sucesivos.

Típicamente, se alimentan por lo menos una materia prima que se va a fraccionar y un desorbente (que a veces se denomina eluyente) y se extraen por lo menos el refinado y un extracto. Los puntos de alimentación y extracción se

modifican con el transcurso del tiempo, típicamente se desplazan hacia el fondo de un lecho y de manera sincronizada.

Por definición, cada una de las zonas operativas se designa con un número:

- 5 • Zona 1 = zona de desorción del producto que se desea (que contiene el extracto) se encuentra entre la inyección del desorbente y la extracción del extracto;
- Zona 2 = zona de desorción de los compuestos del refinado, se encuentra entre la extracción del extracto y la inyección de la materia prima que se va a fraccionar;
- Zona 3 = zona de adsorción del producto deseado, se encuentra entre la inyección de materia prima y la extracción del refinado, y
- 10 • Zona 4 = situada entre la extracción del refinado y la inyección del desorbente.

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

- número de lechos, entre 6 y 30;
- número de zonas, por lo menos 4;
- 15 • temperatura entre 100 y 250 °C, preferiblemente entre 150 y 190 °C;
- presión entre la presión del punto de burbuja de los xilenos a la temperatura del proceso y 3 MPa;
- proporción entre el caudal de desorbente y el de materia prima entre 0,7 y 2,5 (por ejemplo entre 0,9 y 1,8 para una unidad de adsorción autónoma y entre 0,7 y 1,4 para una unidad de adsorción combinada con una unidad de cristalización);
- 20 • proporción de reciclaje entre 2,5 y 12, preferiblemente entre 3,5 y 6.

Se puede hacer referencia a la descripción de las patentes US 2 985 589, US 5 284 992 y US 5 629 467.

Las condiciones operativas de una unidad industrial de adsorción de corriente paralela simulada son generalmente las mismas que aquellas de las que operan en contracorriente simulada, con la excepción de que la proporción de reciclaje es generalmente de entre 0,8 y 7. Se hace referencia a las patentes US 4 402 832 y US 4 498 991.

- 25 El solvente de desorción puede ser un desorbente con un punto de ebullición menor que el de la materia prima, como por ejemplo tolueno, pero también un desorbente cuyo punto de ebullición es mayor que el de la materia prima, como por ejemplo paradietilbenceno (PDEB). La selectividad de los adsorbentes de acuerdo con la invención para adsorber el paraxileno que contienen los cortes aromáticos de C<sub>8</sub> es óptima cuando su pérdida de peso por ignición medida a 900 °C es en general de entre 4,0 y 8,0 %, y preferiblemente de entre 4,7 y 6,7 %. La pérdida de peso por ignición incluye el agua y un poco de dióxido de carbono.
- 30

Una de las técnicas de elección para caracterizar la adsorción de moléculas de la fase líquida sobre un sólido poroso consiste en obtener una saturación. En su trabajo "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" [Principios de Adsorción y Procesos de Adsorción], Ruthven define la técnica de curvas de saturación como el análisis de la inyección de un escalón de constituyentes que se adsorben.

- 35 La presente invención se describe ahora por medio de los siguientes ejemplos, que se dan para ilustrar ciertas formas de realización de la misma, pero sin limitar su alcance según se reivindica en las reivindicaciones adjuntas.

#### **Ejemplo 1 (Comparativo)**

- 40 Se hace un agregado con 840 g (expresado como equivalente calcinado) de un polvo de zeolita X con una proporción Si/Al = 1,25, y con un tamaño medio de cristal de 1,6 µm, mezclándolos íntimamente con 160 g de caolín (expresado como equivalente calcinado) con una cantidad adecuada de agua para asegurar la formación de agregados por extrusión. Los cuerpos extrudidos se secan, se trituran para recuperar los agregados con un diámetro equivalente de 0,7 mm, y luego se activan a 550 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

- 45 Dichos gránulos se someten a intercambio por medio de una solución 0,5 M de cloruro de bario a 95 °C en 4 pasos. En cada paso, la proporción entre el volumen de solución y la masa de sólido es de 20 ml/g y el intercambio se continúa durante 4 horas cada vez. Entre los intercambios, el sólido se lava varias veces para eliminar la sal en exceso. Este se activa luego a una temperatura de 200 °C durante dos horas bajo una corriente de nitrógeno.

La proporción de intercambio por bario es del 97 % y la pérdida de peso por ignición (medida a 900 °C) es del 6,5 %.

El volumen de los microporos medido por el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77K después del pretratamiento a 500 °C durante 12 horas al vacío es de 0,235 cm<sup>3</sup>/g.

**Ejemplo 2 (Comparativo)**

5 Se hace un agregado con 900 g (expresado como equivalente calcinado) de un polvo de zeolita X con una proporción Si/Al = 1,25, y con un tamaño medio de cristal de 1,6 µm, mezclándolo íntimamente con 170 g de caolín (expresado como equivalente calcinado), 70 g de sílice coloidal que se comercializa con la marca Klebosol® 30 (que contiene 30 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 0,5 % de Na<sub>2</sub>O) y la cantidad de agua necesaria para asegurar la formación de agregados por extrusión. Los cuerpos extrudidos se secan, se trituran para recuperar los agregados con un diámetro equivalente de 0,7 mm, y luego se activan a 550 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

10 Se ponen 200 g de gránulos que se obtuvieron de esa manera en un reactor de vidrio provisto de un doble forro mantenido a una temperatura de 100 ± 1°C y se agrega 1,5 l de una solución acuosa de soda cáustica con una concentración de 100 g/l, y el medio de reacción se deja agitando durante 3 horas. Luego, los gránulos se lavan en 3 operaciones sucesivas seguido del drenado del reactor. La efectividad del lavado se verifica midiendo el pH final del agua de lavado, que debe ser de entre 10 y 10,5.

15 Luego se lleva a cabo el intercambio con bario en condiciones operativas idénticas a las del Ejemplo 1 seguido del lavado y luego secado a 80 °C durante dos horas, y finalmente activación a 200 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

La proporción de intercambio por bario es del 95 % y la pérdida de peso por ignición (medida a 900 °C) es del 6,5 %.

20 El volumen de los microporos medido por el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77K después del pretratamiento a 500 °C durante 12 horas al vacío es de 0,256 cm<sup>3</sup>/g.

**Ejemplo 3 (Comparativo)**

25 Se hace un agregado con 840 g (expresado como equivalente calcinado) de un polvo de zeolita X con una proporción Si/Al = 1,02, y con un tamaño medio de cristal de 2,6 µm, mezclándolo íntimamente con 160 g de caolín (expresado como equivalente calcinado) con una cantidad adecuada de agua para asegurar la formación de agregados por extrusión. Los cuerpos extrudidos se secan, se trituran para recuperar los agregados con un diámetro equivalente de 0,7 mm, y luego se calcinan a 550 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

El intercambio con bario se lleva a cabo en condiciones operativas idénticas a las del Ejemplo 1, con la excepción de la concentración de la solución de BaCl<sub>2</sub>, que es 0,7 M seguido del lavado y luego secado a 80 °C durante dos horas, y finalmente activación a 200 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

30 La proporción de intercambio por bario es del 98 % y la pérdida de peso por ignición (medida a 900 °C) es del 6,5 %. El volumen de los microporos medido por el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77K después del pretratamiento a 500 °C durante 12 horas al vacío es de 0,205 cm<sup>3</sup>/g.

**Ejemplo 4 (Comparativo)**

35 Se mezclan íntimamente 840 g (expresado como equivalente calcinado) de un polvo de zeolita X con una proporción Si/Al = 1,01, y con un tamaño medio de cristal de 2,6 µm, y 160 g de caolín (expresado como equivalente calcinado), y se aglomeran con una cantidad adecuada de agua para asegurar la formación de los agregados por extrusión. Los cuerpos extrudidos se secan, se trituran para recuperar los agregados con un diámetro equivalente de 0,7 mm, y luego se activan a 550 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

40 Se ponen 200 g de gránulos que se obtuvieron de esa manera en un reactor de vidrio provisto de un doble forro mantenido a una temperatura de 95 ± 1°C y se agregan 700 ml de una solución acuosa de soda cáustica con una concentración de 220 g/l, y el medio de reacción se deja agitando durante 3 horas.

Luego, los gránulos se lavan en 4 operaciones sucesivas seguido del drenado del reactor. La efectividad del lavado se verifica midiendo el pH final del agua de lavado, que debe ser de entre 10 y 10,5.

45 Luego se lleva a cabo el intercambio con bario en condiciones operativas idénticas a las del Ejemplo 1 seguido del lavado y luego secado a 80 °C durante 2 horas, y finalmente activación a 200 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

La proporción de intercambio por bario es del 97 % y la pérdidas de peso por ignición del 6,5 %. El volumen de los microporos medido por el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77K después del pretratamiento a 500 °C durante 12 horas al vacío es de 0,235 cm<sup>3</sup>/g.

50 **Ejemplo 5 (De acuerdo con la invención)**

Se preparan tres mezclas de polvo que consisten en polvo de zeolita X, con una proporción Si/Al = 1,25, y un

tamaño medio de cristal de 1,6  $\mu\text{m}$ , y polvo de zeolita LSX, con una proporción Si/Al = 1,01 y un tamaño medio de cristal de 2,6  $\mu\text{m}$ , en las siguientes proporciones molares de LSX/X: 0,54; 1 y 1,86.

5 Luego se hace un aglomerado con 900 g (expresado como equivalente calcinado) de cada una de dichas mezclas mezclándolas íntimamente con 170 g de caolín (expresado como equivalente calcinado) y una cantidad adecuada de agua para asegurar la formación de agregados por extrusión. Los cuerpos extrudidos se secan, se trituran para recuperar los agregados con un diámetro equivalente de 0,7 mm, y luego se activan a 550 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

10 El intercambio con bario se lleva a cabo en condiciones operativas idénticas a las del Ejemplo 1. La proporción de intercambio por bario de dichos 3 productos se determina en la tabla 1 a continuación. Los volúmenes de los microporos medidos por el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77 K después del pretratamiento a 500 °C durante 12 horas al vacío, son de 0,229  $\text{cm}^3/\text{g}$  para la muestra con la proporción LSX/X = 0,54, 0,236 para la muestra con la proporción LSX/X = 1 y 0,230 para la muestra con la proporción LSX/X = 1,86.

Tabla 1

	LSX/X = 0,54	LSX/X = 1	LSX/X = 1,86
Proporción del intercambio con bario (%)	96	97	97

15

### Ejemplo 6

Las 3 muestras que se prepararon en el Ejemplo 5 se activan de manera idéntica en un único paso a 200 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno para fijar la pérdida de peso por ignición (medida a 900 °C) en un 6,5 %.

20 Luego dichas 3 muestras y las muestras que se prepararon en los ejemplos 1 y 3 con la misma pérdida de peso por ignición se evalúan utilizando un dispositivo de cromatografía frontal (saturación técnica) para determinar la selectividad para paraxileno-metaxileno o la selectividad para paraxileno-etilbenceno respectivamente.

25 La saturación técnica consiste en inyectar una materia prima que contiene cantidades iguales de paraxileno y metaxileno o de paraxileno y etilbenceno y una pequeña cantidad de un trazador que se puede adsorber, en forma de escalón, dentro de una columna rellena con tamiz de zeolita resaturada con solvente y a la temperatura del método. Luego se monitoriza la respuesta a esta inyección con el transcurso del tiempo.

30 Para este propósito, el efluente que sale de la columna se muestrea en ampollitas (viales) de pequeño volumen usando un recolector de fracciones. Luego se analiza el contenido de las ampollitas por cromatografía en fase gaseosa. El resultado que se obtiene se expresa en forma gráfica: composición de los diversos constituyentes que contiene el efluente en función del tiempo (o de volumen eluido). Esta curva se puede utilizar para caracterizar el comportamiento termodinámico y cinético del tamiz. Esta sirve para determinar, entre otras cosas, la selectividad de la separación entre los constituyentes A y B,  $\alpha_{A/B}$  según se la definió previamente.

El volumen de los microporos también se mide por el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77 K después del pretratamiento a 500 °C durante 12 horas al vacío. Los volúmenes de Dubinin que se obtuvieron de esa manera se dan en la tabla 2, junto con los resultados de selectividad y eficiencia.

35 Se ha descubierto que, sorprendentemente, los criterios de eficiencia de las muestras que comprenden mezclas de cristales X y cristales LSX son sustancialmente mayores que aquellos de las muestras que comprenden solo una de las dos estructuras.

Tabla 2

Tamiz	$\alpha_{PX/MX}^1$	$\alpha_{PX/EB}^2$	$V_{\text{Dub}}^3$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	C. E. $PX/MX^4$	C. E. $PX/EB^5$
Ejemplo 1	3,3	2,2	0,235	0,776	0,517
Ejemplo 5 LSX/X=0,54	3,65	2,55	0,229	0,836	0,584
Ejemplo 5 LSX/X=1	3,7	2,9	0,236	0,873	0,684

## ES 2 804 448 T3

Tamiz	$\alpha_{PX/MX}^1$	$\alpha_{PX/EB}^2$	$V_{Dub}^3$ (cm <sup>3</sup> /g)	C.E. $PX/MX^4$	C. E. $PX/EB^5$
Ejemplo 5 LSX/X=1,86	3,75	2,9	0,230	0,863	0,667
Ejemplo 3	4,03	2,9	0,205	0,826	0,595

1: selectividad entre paraxileno y metaxileno  
 2: selectividad entre paraxileno y etilbenceno  
 3: Volumen de Dubinin  
 4: Criterio de eficiencia PX/MX  
 5: Criterio de eficiencia PX/EB

### Ejemplo 7 (De acuerdo con la invención)

5 Se prepara una mezcla con una proporción molar LSX/X = 1 de polvo de zeolita X, con una proporción Si/Al = 1,25, y un tamaño medio de cristal de 1,6  $\mu\text{m}$ , y polvo de zeolita LSX, con una proporción Si/Al = 1,01 y un tamaño medio de cristal de 2,6  $\mu\text{m}$ .

10 Luego se hace un aglomerado con 900 g (expresado como equivalente calcinado) de cada una de dichas mezclas mezclándolas íntimamente con 170 g de caolín (expresado como equivalente calcinado), 70 g de sílice coloidal que se comercializa con la marca Klebosol® 30 (que contiene 30 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 0,5 % de Na<sub>2</sub>O) y la cantidad de agua necesaria para asegurar la formación de agregados por extrusión. Los cuerpos extrudidos se secan, se trituran para recuperar los agregados con un diámetro equivalente de 0,7 mm, y luego se activan a 550 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

15 Se ponen 200 g de gránulos que se obtuvieron de esa manera en un reactor de vidrio provisto de un doble forro mantenido a una temperatura de 100  $\pm$  1°C y se agrega 1,5 L de una solución acuosa de soda cáustica con una concentración de 100 g/l, y el medio de reacción se deja agitando durante 3 horas. Luego, los gránulos se lavan en 4 operaciones sucesivas seguidas del drenado del reactor. La efectividad del lavado se verifica midiendo el pH final del agua de lavado, que debe ser de entre 10 y 10,5.

20 Luego se lleva a cabo el intercambio con bario en condiciones operativas idénticas a las del Ejemplo 1 seguido del lavado y luego secado a 80 °C durante dos horas, y finalmente activación a 200 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno para fijar la pérdida de peso por ignición en un 6,5 %, al igual que en el Ejemplo 5.

La proporción de intercambio por bario es del 97,2 %.

Dichas muestras se probaron en el dispositivo de cromatografía frontal descrito también en el Ejemplo 6, junto con dos muestras para comparación del 100 % de X y 100 % de LSX preparadas respectivamente de acuerdo con los ejemplos 2 y 4.

25 El volumen de los microporos también se mide por el método de Dubinin por adsorción de nitrógeno a 77 K después del pretratamiento a 500 °C durante 12 horas al vacío. Los volúmenes de Dubinin que se obtuvieron de esa manera se dan en la tabla 3.

Los resultados para la selectividad y los criterios de eficiencia se dan en la tabla 3, que también resume los resultados de la tabla 2 concernientes a los adsorbentes descritos en el Ejemplo 6.

Tabla 3

30

Tamiz	$\alpha_{PX/MX}^1$	$\alpha_{PX/EB}^2$	$V_{Dub}^3$ (cm <sup>3</sup> /g)	C.E. $PX/MX^4$	C. E. $PX/EB^5$
Ejemplo 1	3,3	2,2	0,235	0,776	0,517
Ejemplo 2	3,33	2,25	0,256	0,852	0,576
Ejemplo 5 LSX/X=1	3,70	2,9	0,236	0,873	0,684

Tamiz	$\alpha_{PX/MX}^1$	$\alpha_{PX/EB}^2$	$V_{Dub}^3$ (cm <sup>3</sup> /g)	C.E. $PX/MX^4$	C. E. $PX/EB^5$
Ejemplo 7	3,65	2,92	0,255	0,931	0,745
Ejemplo 3	4,03	2,9	0,205	0,826	0,595
Ejemplo 4	3,98	2,92	0,235	0,935	0,686

1: Selectividad entre paraxileno y metaxileno  
 2: Selectividad entre paraxileno y etilbenceno  
 3: Volumen de Dubinin  
 4: Criterio de eficiencia PX/MX  
 5: Criterio de eficiencia PX/EB

Los resultados de las tablas 2 y 3 muestran que, sorprendentemente, los criterios de eficiencia son mucho mayores con los agregados de acuerdo con la invención a base de una mezcla X/LSX, en comparación con los tamices compuestos exclusivamente de X o de LSX.

5 La Figura 1 presenta la variación del volumen de Dubinin (en el eje y) en función del nivel de zeolita LSX presente en el agregado de acuerdo con la invención a base de una mezcla X/LSX (en el eje x).

El valor 0 en el eje x corresponde a un agregado a base de zeolita X solo, mientras que el valor 1 corresponde a un agregado a base de zeolita LSX solo.

10 La gráfica de la Figura 1 muestra el efecto inesperado sobre el volumen de Dubinin, cuando se obtienen agregados a base de una mezcla X/LSX de acuerdo con la invención: los volúmenes de Dubinin que se obtienen son mayores que aquellos que se esperaban por lógica, que se representan mediante la línea recta de guiones.

**Ejemplo 8**

15 Para evaluar el rendimiento de los tamices en función de la pérdida de peso por ignición, se llevaron a cabo diversas activaciones de la muestra que solo contenía cristales X (preparada de acuerdo con el Ejemplo 2) y la muestra con la proporción molar LSX/X = 1, preparada por el método descrito en el Ejemplo 3:

- activación a una temperatura de 230 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno para fijar la pérdida de peso por ignición (medida a 900 °C) en un 5 %;

- activación a una temperatura de 170 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno para fijar la pérdida de peso por ignición (medida a 900 °C) en un 8 %.

20 Se activó una muestra que solo comprendía cristales LSX (preparada de acuerdo con el Ejemplo 4) a una temperatura de 200 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno para fijar la pérdida de peso por ignición (medida a 900 °C) en un 6,5 %.

Las muestras se probaron en el dispositivo de cromatografía frontal descrito también en el Ejemplo 6.

25 En la siguiente tabla 4 se resumen las selectividades PX/MX y las capacidades de adsorción de xileno (cm<sup>3</sup>/g) que se obtuvieron para el tamiz que comprende exclusivamente X y que tenía la proporción molar LSX/X = 1.

Tabla 4

	Capacidad <sup>1</sup>	$\alpha_{PX/MX}^2$	$\alpha_{PX/EB}^3$
Pérdida de peso por ignición = 5 %			
100 % X	0,225	3,5	2,5
LSX/X = 1	0,229	3,7	3,12
Pérdida de peso por ignición = 6,5 %			
100 % X	0,190	3,33	2,25

LSX/X = 1	0,205	3,65	2,92
100 % LSX	0,178	3,98	2,92
Pérdida de peso por ignición = 8 %			
100 % X	0,172	3,3	2,1
LSX/X = 1	0,197	3,6	2,7
<sup>1</sup> : cantidad de xileno adsorbido en cm <sup>3</sup> /g <sup>2</sup> : selectividad entre paraxileno y metaxileno <sup>3</sup> : selectividad entre paraxileno y etilbenceno			

Para todas las pérdidas de peso por ignición que se probaron, el rendimiento de los agregados a base de la mezcla X/LSX es mejor que el rendimiento de los tamices que solo contenían zeolita X y que el de los tamices que solo contenían zeolita LSX en condiciones equivalentes.

5 **Ejemplo 9**

Se prepara una mezcla con una proporción molar LSX/X = 1 de polvo de zeolita X, con una proporción Si/Al = 1,25, y un tamaño medio de cristal de 1,6 µm, y polvo de zeolita LSX, con una proporción Si/Al = 1,01 y un tamaño medio de cristal de 1,6 µm.

10 Luego se hace un aglomerado con 900 g (expresado como equivalente calcinado) de cada una de dichas mezclas mezclándolas íntimamente con 170 g de caolín (expresado como equivalente calcinado) y la cantidad adecuada de agua para asegurar la formación de agregados por extrusión. Los cuerpos extrudidos se secan, se trituran para recuperar los agregados con un diámetro equivalente de 0,7 mm, y luego se activan a 550 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno.

15 Se ponen 200 g de gránulos que se obtuvieron de esa manera en un reactor de vidrio provisto de un doble forro mantenido a una temperatura de 100 ± 1°C y se agrega 1,5 l de una solución acuosa de soda cáustica con una concentración de 100 g/l, y el medio de reacción se deja agitando durante 3 horas. Luego, los gránulos se lavan en 3 operaciones sucesivas seguidas del drenado del reactor. La efectividad del lavado se verifica midiendo el pH final del agua de lavado, que debe ser de entre 10 y 10,5.

20 Luego se lleva a cabo el intercambio con bario en condiciones operativas idénticas a las del Ejemplo 1 seguido del lavado y luego secado a 80 °C durante dos horas, y finalmente activación a 200 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno para fijar la pérdida de peso por ignición en un 6,5 %, al igual que en el Ejemplo 5.

La proporción de intercambio por bario es del 97 %.

**Ejemplo 10 (Comparativo)**

25 Se prepara una mezcla que consiste en 50 % de gránulos preparados de acuerdo con el Ejemplo 2 de la presente invención y 50 % de gránulos LSX preparados de acuerdo con el Ejemplo 4.

Luego se lleva a cabo el intercambio con bario en condiciones operativas idénticas a las del Ejemplo 1 seguido del lavado y luego secado a 80 °C durante dos horas, y finalmente activación a 200 °C durante 2 horas bajo una corriente de nitrógeno para fijar la pérdida de peso por ignición en un 6,5 %, al igual que en el Ejemplo 5.

La proporción de intercambio por bario es del 97,2 %.

30 Esta mezcla de gránulos X y gránulos LSX se evalúa luego utilizando un dispositivo de cromatografía frontal (saturación técnica) para determinar la selectividad para paraxileno-metaxileno o la selectividad para paraxileno-etilbenceno respectivamente.

Los resultados de dichas pruebas se dan en la tabla 5.

Tabla 5

Tamiz	$\alpha_{PX/MX}^1$	$\alpha_{PX/EB}^2$	$V_{Dub}^3$ (cm <sup>3</sup> /g)	C.E. $P_X/MX^4$	C.E. $P_X/EB^5$

## ES 2 804 448 T3

Mezcla de gránulos X y gránulos LSX	3,3	2,2	0,240	0,790	0,527
1: selectividad entre paraxileno y metaxileno 2: selectividad entre paraxileno y etilbenceno 3: Volumen de Dubinin 4: Criterio de eficiencia PX/MX 5: Criterio de eficiencia PX/EB					

Los resultados en la tabla 5 muestran que la simple mezcla de agregados X y agregados LSX no es suficiente para obtener la sinergia que se observa para la mezcla de cristales X y LSX en un mismo agregado.

## REIVINDICACIONES

1. Un agregado adsorbente zeolítico que comprende:
  - polvo de zeolita X intercambiado con por lo menos un 90 % de iones de bario solos o con iones de bario y potasio, representando los sitios intercambiables ocupados por potasio posiblemente hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por los iones de bario e iones de potasio, y estando posiblemente complementados generalmente provistos por iones alcalinos o alcalino térreos diferentes de bario y potasio,
  - polvo de zeolita LSX intercambiado con por lo menos un 90 % de iones de bario solos o con iones de bario y potasio, representados los sitios intercambiables ocupados por potasio posiblemente hasta 1/3 de los sitios intercambiables ocupados por los iones de bario más potasio, estando los posiblemente complementados generalmente provistos por iones alcalinos o alcalino térreos diferentes de bario y potasio;
  - y un aglutinante en una proporción menor o igual que un 20 % en peso de la masa total del agregado, estando la proporción molar de la concentración de zeolita LSX a la concentración de zeolita X entre 0,1 y 10.
2. El adsorbente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción entre la concentración molar de zeolita LSX y la concentración molar de zeolita X es de entre 0,25 y 4 e incluso más preferiblemente entre 0,5 y 2,0.
3. El adsorbente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción entre la concentración molar de zeolita LSX y la concentración molar de zeolita X es de entre 0,5 y 2,0 y preferiblemente entre 0,54 y 1,86.
4. El adsorbente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita X consiste esencialmente en cristales con una media numérica del diámetro medido por SEM y conteo, de entre 0,1 y 4  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,1 y 3  $\mu\text{m}$ , y con ventaja entre 0,1 y 2  $\mu\text{m}$ .
5. El adsorbente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita LSX consiste esencialmente en cristales con una media numérica del diámetro medido por SEM y conteo, de entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 7  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ , y con ventaja entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$  y con una ventaja aún mayor entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ .
6. Proceso para preparar un adsorbente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende los siguientes pasos:
  - a) aglomerar una mezcla que consiste en polvo de zeolita LSX y polvo de zeolita X en una proporción LSX/X que varía entre 0,1 y 10 y preferiblemente entre 0,25 y 4,0, y aún más preferiblemente entre 0,5 y 2,0 con un aglutinante de aglomeración, de cuyo aglutinante preferiblemente por lo menos una parte contiene una o más arcillas zeolitizables como una porción zeolitizable, preferiblemente por lo menos el 80 % en peso, seguido de conformación, secado y calcinación,
  - b) un paso opcional de zeolitización de dicha porción del aglutinante zeolitizable por acción de una solución básica alcalina,
  - c) reemplazar con bario por lo menos un 90 % de todos los sitios intercambiables del agregado, seguido del lavado y secado del producto tratado de esa manera,
  - d) reemplazar posiblemente con potasio no más del 33 % de todos los sitios intercambiables del agregado, seguido del lavado y secado del producto tratado de esa manera, y
  - e) opcionalmente activar el producto que se obtiene.
7. Uso de por lo menos un adsorbente zeolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como un agente de adsorción, para la separación de isómeros aromáticos de C8 y en particular xilenos, la separación de azúcares, la separación de alcoholes polihídricos, la separación de isómeros de tolueno sustituidos, la separación de cresoles, la separación de diclorobencenos.
8. Proceso para separar isómeros aromáticos de C8 y en particular xilenos, azúcares, alcoholes polihídricos, isómeros de tolueno sustituidos, cresoles, o diclorobencenos, usando por lo menos un adsorbente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, para recuperar paraxileno de cortes de isómeros aromáticos de C8, por adsorción del paraxileno, usando un adsorbente zeolítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, el cual porque se lleva a cabo en fase líquida.
11. Proceso de acuerdo con acuerdo con la reivindicación 9, el cual se lleva a cabo en fase gaseosa.

12. Proceso para recuperar paraxileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el mismo es del tipo de lecho móvil simulado.
13. Proceso para recuperar paraxileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el mismo es del tipo en contracorriente simulada.
- 5 14. Proceso para recuperar paraxileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el mismo es del tipo de co-corriente simulada.
15. Proceso para recuperar paraxileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que el desorbente es tolueno o paradietilbenceno.
- 10 16. Proceso para recuperar paraxileno, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en el que el adsorbente zeolítico tiene una pérdida por ignición medida a 900 °C de entre 4,0 y 8 %, preferiblemente entre 4,7 y 6,7 %.

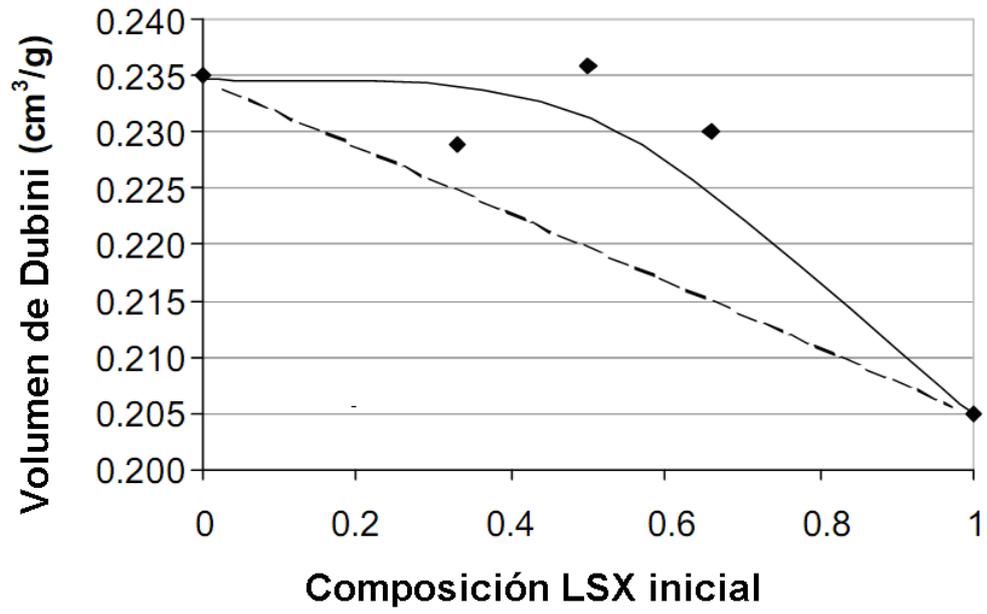


Figura 1