



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0820730-5 B1

(22) Data do Depósito: 16/12/2008

(45) Data de Concessão: 03/10/2017



(54) Título: ADSORVENTE ZEOLÍTICO AGLOMERADO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM ADSORVENTE E DE SEPARAÇÃO DE ISÔMEROS AROMÁTICOS, E, UTILIZAÇÃO DE PELO MENOS UM ADSORVENTE ZEOLÍTICO

(51) Int.Cl.: B01J 20/18; B01J 20/28; B01J 20/32; C07C 7/13; C07C 15/08; C07C 37/82; C07C 201/16

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2007 FR 0760098

(73) Titular(es): CECA S.A.. INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE

(72) Inventor(es): LUDIVINE BOUVIER; STÉPHANE KIEGER; CATHERINE LAROCHE; PHILIBERT LEFLAIVE; TOM FRISING

“ADSORVENTE ZEOLÍTICO AGLOMERADO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM ADSORVENTE E DE SEPARAÇÃO DE ISÔMEROS AROMÁTICOS, E, UTILIZAÇÃO DE PELO MENOS UM ADSORVENTE ZEOLÍTICO”

5 A invenção se refere a adsorventes zeolíticos aglomerados à base de uma mistura de pó de zeólito X e pó de zeólito LSX, trocadas com bário ou trocadas com bário e com potássio.

Estes adsorventes podem ser utilizados mais particularmente para as produções de paraxileno muito puro a partir de uma carga de
10 hidrocarbonetos aromáticos que contêm isômeros com 8 átomos de carbono.

A utilização de adsorventes zeolíticos constituídos de zeólitos X ou Y trocados com íons tais como bário, potássio ou estrôncio, sozinhos ou em mistura, para adsorver seletivamente o paraxileno em uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos é conhecida da técnica anterior.

15 US 3.558.730, US 3.558.732, US 3.626.020, US 3.663.638 mostram que adsorventes que compreendem aluminossilicatos trocados pelo bário e potássio ou pelo bário sozinho (US 3.960.774) são eficazes para a separação do paraxileno de um corte em C₈ aromáticos.

Um modo de preparação destes adsorventes, por exemplo, é
20 descrito em US 3.878.127 e consiste em tratar na soda a quente aglomerados (zeólito X + ligante) de relação Na₂O/Al₂O₃ estritamente inferior a 0,7 a fim de substituir cátions trocáveis do zeólito (tais como prótons ou cátions do Grupo IIA por sódio previamente a uma troca com bário ou bário + potássio, a troca prévia com sódio permitindo maior quantidade de íons bário ou bário
25 + potássio a ser acrescentado à estrutura zeolítica.

Estes adsorventes são utilizados como agentes de adsorção nos processos em fase líquida, de preferência de tipo contracorrente simulado similares a estes descrito em US 2.985.589 que se aplicam entre outros nos cortes de C₈ aromáticos.

Os zeólitos que se encontram na técnica anterior para a separação de xilenos pertencem ao tipo estrutural da faujasita, em primeiro lugar descritos em US 2.882.244 e US 3.130.007, que são silico-aluminatos cristalizados possuindo gaiolas de tamanho perfeitamente determinado conectadas nas três dimensões.

US 6.884.918 preconiza uma faujasita X de relação atômica Si/Al entre 1,15 e 1,5. US 6.410.815 ensina que adsorventes zeolíticos à base de faujasita com baixo teor de sílica, i. e. de relação atômica Si/Al próxima a 1 (que se chamará LSX, abreviatura de Low Silica X cuja tradução em português é zeólito X com baixo teor de sílica) são utilizados vantajosamente para a separação do paraxileno.

O zeólito X e o zeólito X com baixo teor de sílica apresentam consequentemente ambos bons desempenhos em termos de seletividade do paraxileno, mas a síntese do zeólito X com baixo teor de sílica é sobretudo difícil em comparação com a síntese do zeólito X. Com efeito, para abaixar a relação atômica Si/Al zeólito de tipo faujasita, é necessário aumentar o consumo de soda utilizado no processo de síntese do zeólito. Além disso, para cristalizar de acordo com o tipo estrutural da faujasita quando a relação atômica Si/Al é de 1, é necessário acrescentar fortes concentrações de potassa para inibir a formação de zeólito A e obter unicamente zeólito X com baixo teor de sílica. Estes fortes consumos de soda e potassa aumentam o custo de fabricação deste tipo de zeólito e colocam problemas de rejeições dos efluentes.

Nas referências listadas acima, os adsorventes zeolíticos se apresentam sob forma de pó ou sob forma de aglomerados constituídos majoritariamente de zeólito e até 15% a 20% em peso de ligante de aglomeração inerte.

A síntese do zeólitos X e X com baixo teor de sílica que se efetuam geralmente por nucleação e cristalização de géis de silicoaluminatos,

obtêm-se pós cujo emprego em escala industrial é particularmente difícil (perdas de cargas importantes durante manipulações) e se prefere as formas aglomeradas, por exemplo, sob forma de granulados ou grãos, que não apresentam os inconvenientes inerentes às matérias pulverulentas.

5 Estes aglomerados, que estejam sob forma de plaquetas, esferas ou extrudados, em geral são constituídos de zeólito, que constitui o elemento ativo (no sentido da adsorção) e de um ligante destinado a assegurar a coesão dos cristais de zeólito sob forma de aglomerados e de conferir aos aglomerados uma resistência mecânica suficiente para se opor às vibrações e
10 aos movimentos aos quais estão submetidos durante seus empregados.

 A preparação destes aglomerados opera-se, por exemplo, por empastamento do pó de zeólito com uma massa argilosa, em proporções da ordem de 80 a 90% em peso de pó de zeólito para 20% a 10% em peso de ligante, e depois colocação em forma de esfera, plaquetas ou extrudados, e
15 tratamento térmico à elevada temperatura para cocção da argila e reativação do zeólito, a troca ao bário que pode ser efetuada antes e/ou após a aglomeração do zeólito pulverulento com o ligante.

 Obtêm-se aglomerados zeolíticos cuja granulometria é em geral de alguns milímetros, e que, se a escolha do ligante e a granulação
20 forem feitas nas regras da técnica, apresentam um conjunto de propriedades satisfatórias, em particular de porosidade, resistência mecânica, de resistência à abrasão.

 A patente US 6.410.815 ensina que os desempenhos do processo industrial de separação do paraxileno dependem para uma boa parte
25 do adsorvente, de sua capacidade de adsorção e da seletividade que ele mostra para o paraxileno em um meio constituído de compostos aromáticos em C₈, tipicamente paraxileno, metaxileno, ortoxileno, etilbenzeno, bem como por outro lado a aptidão de dessorventes, tais como o tolueno e o paradietilbenzeno, em dessorver o paraxileno adsorvido. A seletividade $\alpha_{A/B}$

do adsorvente para um componente A em relação a um composto B é definida como a relação das concentrações dos compostos na fase adsorvida dividida pela relação das concentrações dos compostos na fase não adsorvida ao equilíbrio:

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

A_{ads} e B_{ads} são as concentrações do composto A e do composto B na fase adsorvida respectivamente e A_{liq} e B_{liq} são as concentrações do composto A e do composto B em fase fluida.

A presente invenção tem por objeto adsorventes zeolíticos utilizáveis notadamente para a separação do paraxileno de uma mistura de compostos aromáticos em C_8 que apresentam excelentes desempenhos, notadamente em termos de seletividade e de capacidade de adsorção de xilenos, os referidos adsorventes sendo particularmente adaptados para uma utilização em um processo de separação do paraxileno em fase líquida, de preferência de tipo contracorrente simulada.

Os adsorventes zeolíticos aglomerados de acordo com a presente invenção compreendem:

- pó de zeólito X trocado a pelo menos 90% por íons bário sozinhos sejam íons bário e íons potássio, os sítios trocáveis ocupados pelo potássio que pode representar até 1/3 dos sítios trocáveis ocupados pelos íons bário + potássio (o complemento eventual sendo assegurado geralmente por íons alcalinos ou alcalino-terrosos além do bário e do potássio);

- pó de zeólito LSX trocado a pelo menos 90% por íons bário sozinhos sejam por íons bário e íons potássio, os sítios trocáveis ocupados pelo potássio que pode representar até 1/3 dos sítios trocáveis ocupados pelos íons bário + potássio (o complemento eventual sendo assegurado geralmente por íons alcalinos ou alcalino-terrosos além do bário e do potássio);

- e um ligante em proporção inferior ou igual a 20% em peso da massa total do aglomerado.

Salvo indicação contrária, tudo o que segue a expressão “compreendidos entre” significa “compreendidos no sentido amplo”.

Por zeólito X, entende-se um zeólito de tipo X (faujasita) que tem um relação atômica Si/Al estritamente superior a 1,15 e inferior ou igual a 1,5, de maneira preferida compreendida entre 1, 2 e 1,4 e de maneira vantajosa compreendido entre 1,2 e 1,3.

De acordo com um modo de realização preferido, o zeólito X dos aglomerados de acordo com a invenção é constituído essencialmente de cristais de diâmetro médio (em número) medido por MEB e contagem, compreendido geralmente entre 0,1 e 4 μm , de preferência compreendido entre 0,1 e 3 μm , e vantajosamente compreendido entre 0,1 e 2 μm .

Por zeólito LSX (abreviatura de Low Silica X cuja tradução em português é zeólito X com baixo teor de sílica), entende-se aqui um zeólito de tipo X (faujasita) que tem um relação atômica Si/Al compreendida entre 1 e 1,15, de preferência igual a $1,00 \pm 0,05$; os valores inferiores à unidade traduzem as incertezas analíticas por medida desta relação, e os valores superiores, seja a mesma incerteza analítica, seja um desvio tolerável de pureza do produto.

De acordo com um modo de realização preferido, o zeólito LSX dos aglomerados de acordo com a invenção é constituído essencialmente de cristais de diâmetro médio (em número) medido por MEB e contagem, compreendido entre 0,1 μm e 7 μm , de preferência compreendido entre 0,1 μm e 4 μm , vantajosamente compreendido entre 0,1 μm e 3 μm e ainda mais vantajosamente compreendido entre 0,1 μm e 2 μm .

Por ligante na acepção da presente invenção, entende-se uma matriz inorgânica inerte no sentido da adsorção que compreende materiais amorfos tais como a sílica, misturas de sílica e de alumina e/ou compostos tais como argilas. Não se sairia do quadro da presente invenção se esta matriz contivesse materiais cristalinos zeolíticos além do zeólito X e zeólito LSX tal

como definido precedentemente em quantidade que não exceda 5% do peso total do aglomerado.

Para os adsorventes zeolíticos de acordo com a invenção, definem-se os dois critérios de eficácia (C.E.) seguintes:

$$C.E._{PX/MX} = \alpha_{PX/MX} \times V_{Dub}$$

$$C.E._{PX/EB} = \alpha_{PX/EB} \times V_{Dub}$$

5 onde $\alpha_{PX/MX}$ e $\alpha_{PX/EB}$ representam as seletividades entre o paraxileno e metaxileno e entre o paraxileno e o etilbenzeno respectivamente, e onde V_{Dub} é o volume de Dubinin, que é uma estimativa do volume microporoso, medido de acordo com o processo descrito a seguir por adsorção de nitrogênio a 77 K.

10 O volume de Dubinin é calculado de acordo com a relação de Dubinin-Radushkevich, tal como descrito por LOWELL et al. em “Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density”, capítulo 9, “Micropore Analysis”, páginas 143-145:

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

15 que ligam o volume V de nitrogênio adsorvido no material adsorvente à pressão relativa P/P_0 . O volume de Dubinin é o volume V_0 , volume máximo de vapor de nitrogênio que pode-se condensar nos microporos do material adsorvente. Exprime-se cm^3 de vapor de nitrogênio (levado às condições normais) por grama de adsorvente.

20 O volume de Dubinin é então calculado a partir do volume V_0 de gás, que é em seguida convertido em volume de líquido: ele é expresso em cm^3 por grama de adsorvente, e corresponde ao volume microporoso disponível para a adsorção.

25 Previamente a medida em que, a amostra é pré-tratada a 500°C durante 12 horas a vácuo ($P < 5.10^{-6}$ Torr; ou seja $6,7.10^{-4}$ C.p.). A medida é em seguida efetuada sobre um aparelho de tipo ASAP 2010 M de

Micromeritics. O traço isotérmico é realizado com ajuda de uma mesa de pressão pelo menos de 35 pontos entre 0,01 e 1 P/P_0 . Traz sobre um diagrama o valor de $\log V$ em função de $(\log (P/P_0))^2$. O volume de Dubinin é obtido a partir da ordenada na origem da reta de regressão linear dos pontos no qual
 5 $(\log (P/P_0))^2$ é compreendida entre 1 e 2 (seja $0,039 < P/P_0 < 0,1$). A incerteza de medida é de $\pm 0,003$.

Medidas realizadas sobre adsorventes de acordo com a invenção em diferentes proporções de zeólito X e de zeólito LSX e com uma taxa de ligante fixa dada mostram que os dois critérios de eficácia (C.E.)
 10 acima são significativamente superiores para misturas que apresentam relações molares de LSX/X compreendidas entre 0,1 e 10, de maneira preferida entre 0,25 e 4,0, e de maneira ainda preferida entre 0,5 e 2,0 em relação aos adsorventes que contêm apenas o zeólito X e o ligante e aos adsorventes que contêm apenas zeólito LSX e o ligante. Estas relações são, de
 15 preferência, compreendidos entre 0,5 e 2,0 e de preferência ainda entre 0,54 e 1,86 em relação aos adsorventes que contêm apenas o zeólito X e o ligante e aos adsorventes que contêm apenas o zeólito LSX e o ligante.

A invenção se refere igualmente a um processo de preparação dos aglomerados de acordo com a invenção que compreendem as seguintes
 20 etapas:

- a/ aglomeração de uma mistura constituída de pó de zeólito LSX e pó de zeólito X em uma relação LSX/X que varia entre 0,1 e 10 e de maneira preferida entre 0,25 e 4, e de maneira ainda preferida entre 0,5 e 2 com um ligante de aglomeração, de preferência na qual pelo menos uma parte
 25 do ligante contém uma ou várias argilas zeolitizáveis (parte zeolitizável), de preferência pelo menos 80% em peso, e depois colocação em forma, secagem e calcinação,

- b/ uma etapa opcional de zeolitização da referida parte zeolitizável do ligante por ação de uma solução básica alcalina,

- c/ substituição de pelo menos 90% do conjunto dos sítios trocáveis do aglomerado pelo bário, seguido da lavagem e secagem do produto assim tratado (entende-se por sítios trocáveis do aglomerado, o conjunto dos sítios trocáveis do pó de zeólito X, o pó de zeólito LSX e estes
5 formados pela zeolitização eventual do ligante),

- d/ eventualmente substituição de no máximo 33% do conjunto dos sítios trocáveis do aglomerado por potássio, seguido da lavagem e secagem do produto assim tratado,

- e/ ativação eventual do produto obtido.

10 De maneira preferencial, o processo de preparação de acordo com a invenção é constituído essencialmente das etapas a/ a c e depois e/, ou a/ a e/ definidas precedentemente.

A aglomeração e a colocação em forma (etapa a/) podem ser realizadas de acordo com todas as técnicas conhecidas pelo especialista, tais
15 como extrusão, compactação, aglomeração.

O ligante de aglomeração tem essencialmente por papel facilitar a colocação em forma e a aglomeração dos pós zeólitos. De maneira preferencial, o referido ligante é inerte no sentido da adsorção. O ligante de aglomeração empregado pode conter argilas do tipo atapulgita, caulim,
20 sepiolita, bentonita, montmorilonita.

No caso do processo onde a etapa a/ é seguida da etapa b/ de zeolitização, o ligante de aglomeração contém uma parte zeolitizável, i. e. uma ou várias argila(s) zeolitizável(is), de preferência de 80% a 100% do peso total de ligante. As argilas zeolitizáveis pertencem em geral à família da
25 caulinita, haloisita, nacritas, dickitas, caulins e/ou metacaulins, aos quais podem-se acrescentar uma fonte de sílica. O caulim é correntemente utilizado. A calcinação que segue a secagem é efetuada a uma temperatura em geral compreendida entre 500 e 600°C.

Além disso, durante a etapa a/, além do pó de zeólito e do

ligante de aglomeração, aditivos podem igualmente ser empregados, por exemplo, agentes porogênicos e/ou os aditivos destinados a facilitar a aglomeração e/ou a melhorar o endurecimento dos aglomerados formados,...

5 O pó de zeólito X empregado na etapa a/ pode ser proveniente da síntese de cristais de zeólito X trocada com sódio, denominado igualmente zeólito NaX ou 13 X mas não sairia do quadro da invenção utilizando-se um pó que sofreu uma ou várias trocas catiônicas, entre a síntese sob forma Na X e seu emprego na etapa a/.

10 A fonte eventual de sílica pode ser a sílica coloidal, o silicato, diatomáceas, perlita; cinzas de calcinação (“fly ash” em inglês), areia e/ou qualquer outra forma de sílica.

O pó de zeólito LSX empregado na etapa a/ pode ser proveniente da síntese de cristais de zeólito sob forma NaKLSX, mas não se sairia do quadro da invenção utilizando-se pó que sofreu uma ou várias trocas catiônicas, entre a síntese sob forma NaKLSX e seu emprego na etapa a/.

A etapa opcional b/ de zeolitização tem notadamente por objetivo aumentar a capacidade de adsorção dos adsorventes zeolíticos aglomerados. Ela é efetiva apenas se o ligante de aglomeração contiver uma ou várias argilas zeolitizáveis.

20 A zeolitização pode ser praticada por imersão do produto proveniente da etapa a/ em uma solução básica alcalina, de preferência aquosa, por exemplo, uma solução aquosa de soda ou uma mistura de soda e de potassa, de concentração de preferência superior a 0,5 M. A referida concentração é geralmente inferior a 3M, de preferência inferior a 2 M, 25 vantajosamente inferior a 1 M. A zeolitização é operada de preferência a quente (temperatura superior a temperatura ambiente) tipicamente à temperaturas da ordem de 80-100°C, a fim de melhorar a cinética do processo e reduzir as durações de imersão a menos de 8 horas, mas não se sairia do quadro da invenção operando em temperaturas mais baixas.

De acordo com este modo operacional, obtém-se facilmente a zeolitização de pelo menos 50%, e de preferência pelo menos 70 a 82% em peso da ou das argila(s) zeolitizável(is) contida(s) no ligante. Procede-se em seguida a uma lavagem com água seguida de secagem.

5 A etapa c/ de troca ao bário de cátions do aglomerado é efetuada por colocação em contato dos aglomerados provenientes da etapa opcional b, ou da etapa tem ou a etapa opcional d com um sal de bário, como $BaCl_2$, em solução aquosa a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e $100^{\circ}C$, e de preferência compreendida entre 80 e
10 $100^{\circ}C$. Para obter rapidamente uma taxa de troca com bário elevada, i. e. superior a 90%, prefere-se operar com um amplo excesso de bário em relação aos cátions do aglomerado que se deseja trocar, tipicamente tal que a relação Ba/Al seja da ordem de 5 a 6 procedendo por trocas sucessivas de forma a atingir a taxa de troca visada mínima de pelo menos 90% e de preferência de
15 pelo menos 95%. Em todo o texto as taxas de troca são calculadas em equivalente e não molaridade.

A troca eventual ao potássio (etapa d/) pode ser praticada antes e/ou após a troca ao bário (etapa c) ou de maneira simultânea utilizando uma solução que contém os íons bário e potássio. É igualmente possível aglomerar
20 uma mistura de pó de zeólito X e zeólito LSX que já contém íons potássio e se livrar (ou não) da etapa d/.

A ativação (etapa e), última etapa do processo de obtenção dos adsorventes de acordo com a invenção, tem por objetivo fixar o teor de água, bem como a perda ao fogo do adsorvente em limites ótimos. Procede-se em
25 geral por ativação térmica que se executa de preferência entre 200 e $300^{\circ}C$ durante algum tempo, tipicamente de 1 a 6 horas, em função do teor de água e da perda ao fogo desejados, de acordo com a utilização do adsorvente que é visada.

A invenção se refere igualmente às utilizações pelo menos de

um dos adsorventes zeolíticos descritos acima como agentes de adsorção susceptíveis de substituir vantajosamente os agentes de adsorção descritos na literatura à base de zeólito X ou à base de zeólito LSX, trocado com bário ou trocado com bário e potássio, e notadamente nas utilizações listadas abaixo:

- 5 * a separação dos isômeros aromáticos em C_8 e notadamente xilenos,
- * a separação de açúcares,
- * a separação de álcoois poli-hídricos,
- * a separação de isômeros de toluenos substituídos como
- 10 nitrotolueno, dietiltolueno, toluenodiamina,
- * a separação dos cresóis,
- * a separação diclorobenzenos.

A invenção se refere notadamente um aperfeiçoamento de processo de recuperação de paraxileno a partir de cortes de isômeros C_8 aromáticos que consistem em utilizar como agente de adsorção do paraxileno um adsorvente zeolítico de acordo com a invenção empregado em processos em fase líquida, mas também fase gasosa.

A invenção se refere particularmente a um processo de produção de paraxileno à elevada pureza a partir de uma carga de

20 hidrocarbonetos aromáticos que contêm isômeros com 8 átomos de carbonos que compreendem as seguintes etapas:

- a) colocação em contato, em condições de adsorção adequadas, da carga com um leito de adsorvente de acordo com a invenção, de maneira a adsorver de preferência o paraxileno,
- 25 b) de colocação em contato, em condições de dessorção, do leito de adsorvente com um dessorvente, que é de preferência quer o tolueno, quer o paradietilbenzeno,
- c) uma etapa de extração do leito de adsorvente de um fluxo que contém dessorvente e os produtos da carga menos seletivamente possível

adsorvidos,

d) uma etapa extração do leito de adsorvente de um fluxo que contém o dessorvente e o paraxileno,

5 e) uma separação do fluxo proveniente da etapa c) em um primeiro fluxo que contém dessorvente e um segundo fluxo que contém os produtos da carga menos seletivamente possível adsorvidos, e

10 f) uma separação do fluxo proveniente da etapa d) em um primeiro fluxo que contém o dessorvente e um segundo fluxo que contém o paraxileno em um nível de pureza superior ou igual a 75% e de preferência superior ou igual a 99,7%.

O processo pode opcionalmente, do mesmo modo, incluir as seguintes etapas:

15 g) uma etapa de cristalização em um cristalizador que consiste na cristalização do paraxileno proveniente da etapa f), permitindo obter por um lado cristais de paraxileno embebidos de seu **álcool** mãe, e por outro lado um **álcool** mãe que pode ser em parte, até totalmente, reciclado em mistura com a carga fresca na entrada da unidade de adsorção em leito móvel simulado, e

20 h) uma etapa de lavagem dos cristais provenientes da etapa g) proveniente da qual se recupera o paraxileno com uma pureza de pelo menos 99,7%, e de maneira preferida pelo menos 99,8%.

25 Pode-se assim separar o produto desejado por cromatografia líquida de adsorção preparativa (em “batch”), vantajosamente em leito móvel simulado, ou seja, à contra-corrente simulada ou co-corrente simulada, e mais particularmente à contra-corrente simulada.

A separação cromatográfica em leito móvel simulado à contra-corrente simulada é bem conhecida no estado da técnica. Em regra geral, uma unidade de separação em leito móvel simulado compreende pelo menos uma coluna de adsorção que contém uma pluralidade de leitos de um adsorvente,

interconectados em **anel** fechado. A unidade de separação em leito móvel simulado comporta pelo menos três zonas cromatográficas, e eventualmente quatro ou cinco, cada uma destas zonas sendo constituídas por pelo menos por um leito ou uma porção de coluna e compreendida entre dois pontos sucessivos de alimentação ou extração.

Tipicamente, alimenta-se pelo menos uma carga a fracionar e um dessorvente (às vezes chamado eluente) e se extrai pelo menos um refinado e um extrato. Os pontos de alimentação e de extração são modificados ao longo do tempo, tipicamente deslocados para baixo de um leito, e, de maneira sincrônica.

Por definição, designa-se cada uma das zonas de funcionamento por um número:

- Zona 1 = zona de dessorção do produto procurado (contido no extrato) compreendida entre a injeção dessorvente e a retirada do extrato;
- Zona 2 = zona de dessorção dos compostos do refinado, compreendida entre a retirada do extrato e a injeção da carga a fracionar;
- Zona 3 = zona de adsorção do produto procurado, compreendida entre a injeção da carga e extração do refinado, e;
- Zona 4 situada entre a extração do refinado e a injeção do dessorvente.

As condições operacionais de uma unidade industrial de adsorção de tipo contra-corrente simulado são em geral as seguintes:

- números de leitos 6 a 30;
- números de zonas de pelo menos 4;
- temperatura 100 a 250°C, de preferência 150 a 190°C;
- pressão compreendida entre a pressão de bolha de xilenos a temperatura do processo e 3 MPa;
- relação das vazões dessorvente sobre carga 0,7 a 2,5 (por exemplo 0,9 a 1, 8 para uma unidade de adsorção sozinho (stand alone) e 0,7

a 1,4 para uma unidade de adsorção combinada a uma unidade de cristalização);

- taxa de reciclagem de 2,5 a 12, de preferência 3,5 a 6.

Poder-se-á se referir ao ensino das patentes US 2.985.589, US 5.284.992 e US 5.629.467.

As condições operacionais de uma unidade industrial de adsorção à co-corrente simulada são em geral as mesma que estas que funcionam à contra-corrente simulada com exceção da taxa de reciclagem que em geral é compreendida entre 0,8 e 7. Poder-se-á se referir às patentes US 4.402.832 e US 4.498.991.

O solvente de dessorção pode ser um dessorvente cujo ponto de ebulição é inferior a este da carga, tal como o tolueno, mas também um dessorvente cujo ponto de ebulição é superior a este da carga, tal como o paradietilbenzeno (PDEB). A seletividade dos adsorventes de acordo com a invenção para a adsorção do paraxileno contido em cortes aromáticos de C_8 é ótima quando sua perda ao fogo medida a 900°C é compreendida em geral entre 4,0% e 8,0%, de preferência entre 4,7 e 6,7%. A água e um pouco de dióxido de carbono entram na perda ao fogo.

Uma das técnicas de escolhas para caracterizar a adsorção de moléculas em fase líquida sobre um sólido poroso é realizar uma perfuração. Em sua obra “Principles of Adsorption and Adsorption processes” (“Princípios da Adsorção e os processos de adsorção”), Ruthven define a técnica das curvas de perfuração (“breakthrough curves”) como o estudo da injeção de um escalão de constituintes adsorvíveis.

A presente invenção agora é descrita com ajuda dos exemplos que seguem, que têm por objetivo ilustrar alguns modos de realização da invenção, sem, no entanto limitar o alcance da referida invenção, como se afirma nas reivindicações anexas.

Exemplo 1 (comparativo)

São aglomerados 840 g (expressos em equivalente calcinado) de pó de zeólito X, de relações atômicas Si/Al = 1,25, e de tamanho médio dos cristais de 1,6 μm , misturando-os intimamente com 160 g de caulim (expressos em equivalente calcinado) e a quantidade de água adequada para a colocação em forma dos aglomerados por extrusão. Os extrudados são secados, triturados de maneira a recuperar aglomerados cujo diâmetro equivalente é igual a 0,7 mm, e depois ativados a uma temperatura de 550°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio.

Estes granulados são trocados em seguida por meio de uma solução de cloreto de bário 0,5 M a 95°C em 4 etapas. A cada etapa, a relação volume de solução sobre massa de sólido é de 20 mL/g e a troca continua durante 4 horas a cada vez. Entre cada troca, o sólido é lavado várias vezes de maneira a desembaraçá-lo dos excedentes de sal. Ele é, em seguida, ativado a uma temperatura de 200°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio.

A taxa de troca com bário é de 97% e a perda ao fogo (medido a 900°C) é de 6,5%.

O volume microporoso medido de acordo com o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K após pré-tratamento a 500°C durante 12 horas no vácuo é de 0,235 cm^3/g .

Exemplo 2 (comparativo)

São aglomerados 900 g (expressos em equivalente calcinado) de pó de zeólito X, de relação Si/Al = 1,25, e de tamanho médio dos cristais de 1,6 μm , misturando-os intimamente com 170 g de caulim (expressos em equivalente calcinado), 70 g de sílica coloidal vendida sob a denominação comercial Klebosol® 30 (que contém 30% em peso de SiO_2 e 0,5% de Na_2O) e a quantidade de água adequada para a colocação em forma dos aglomerados por extrusão. Os extrudados são secados, triturados de maneira a recuperar aglomerados cujo diâmetro equivalente é igual a 0,7 mm, e depois ativados a uma temperatura de 550°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio.

São colocados 200 g de granulados assim obtidos em um reator de vidro munido de um duplo invólucro regulado a uma temperatura de 100 ± 1 °C e depois acrescenta-se 1,5 L de uma solução aquosa de soda de concentração 100 g/L e deixa o meio reacional sob agitação durante 3 horas.

- 5 Procede-se em seguida à lavagem dos granulados em 3 operações sucessivas de lavagem com água seguida da drenagem do reator. Assegura-se da eficácia da lavagem medindo o pH final das águas de lavagem que deve estar compreendido entre 10 e 10,5.

- 10 Procede-se em seguida a uma troca com bário em condições operacionais idênticas a estas do exemplo 1 seguida de uma lavagem e depois secagem a 80°C durante 2 horas e por último uma ativação a 200°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio.

A taxa de troca com bário é de 95% e a perda ao fogo (medido a 900°C) é de 6,5%.

- 15 O volume microporoso medido de acordo com o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K após pré-tratamento a 500°C durante 12 horas no vácuo é de 0,256 cm³/g.

Exemplo 3 (comparativo)

- 20 São aglomerados 840 g (expressos em equivalente calcinado) de pó de zeólito LSX, de relação Si/Al = 1,02 e de tamanho médio de cristais de 2,6 µm misturando-os intimamente com 160 g de caulim (expressos em equivalente calcinado) e a quantidade de água adequada para a colocação em forma dos aglomerados por extrusão. Os extrudados são secados, triturados de maneira a recuperar aglomerados cujo diâmetro equivalente é igual a 0,7 mm,
- 25 e depois calcinados a 550°C sob corrente de nitrogênio durante 2 horas.

A troca com bário é operada em condições operacionais idênticas a estas do exemplo 1 com exceção da concentração da solução de BaCl₂ que é de 0,7 M seguido de uma lavagem e depois de uma secagem a 80°C durante 2 horas e por último uma ativação a 200°C durante 2 horas sob

corrente de nitrogênio.

A taxa de troca com bário é de 98% e a perda ao fogo (medido a 900°C) é de 6,5%. O volume microporoso medido de acordo com o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K após pré-tratamento a 500°C durante 12 horas no vácuo é de 0,205 cm³/g.

Exemplo 4 (comparativo)

Mistura-se intimamente e aglomera-se 840 g (expressos em equivalente calcinado) de pó de zeólito LSX de relação Si/Al = 1,01 de tamanho médio de cristais de 2,6 µm, 160 g de caulim (expressos em equivalente calcinado) com a quantidade de água adequada para operar por extrusão. Os extrudados são secados, triturados de maneira a recuperar aglomerados cujo diâmetro equivalente é igual a 0,7 mm, em seguida calcinados a 550°C sob corrente de nitrogênio durante 2 horas.

São colocados 200 g de granulados assim obtidos em um reator de vidro munido de um duplo invólucro regulado a uma temperatura de 95 ± 1°C em seguida acrescenta-se 700 ml de uma solução aquosa de soda de concentração 220 g/L e deixa-se o meio reacional sob agitação durante 3 horas.

Procede-se em seguida à lavagem dos granulados em 4 operações sucessivas de lavagem com água seguida da drenagem do reator. Assegura-se da eficácia da lavagem medindo o pH final das águas de lavagem que deve estar compreendido entre 10 e 10,5.

Procede-se em seguida a uma troca com bário em condições operacionais idênticas a estas do exemplo 1 seguido de uma lavagem e depois de uma secagem a 80°C durante 2 horas e por último uma ativação a 200°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio.

A taxa de troca com bário deste adsorvente é de 97% e sua perda ao fogo é de 6,5%. O volume microporoso medido de acordo com o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K após pré-tratamento a

500°C durante 12 horas no vácuo é de 0,235 cm³/g.

Exemplo 5 (de acordo com a invenção)

Realiza-se 3 misturas de pó constituídas de pó de zeólito X, de relação Si/Al = 1,25 de tamanho médio dos cristais de 1,6 µm e de pó de zeólito LSX, de relação Si/Al = 1,01 de tamanho médio dos cristais de 2,6 µm cujas relações molares LSX/X são as seguintes: 0,54; 1 e 1,86.

São aglomerados 900 g (expressos em equivalente calcinado) de cada uma destas misturas em seguida misturando-os intimamente com 170 g de caulim (expressos em equivalente calcinado) e a quantidade de água adequada para a colocação em forma dos aglomerados por extrusão. Os extrudados são secados, triturados de maneira recuperar aglomerados cujo diâmetro equivalente é igual a 0,7 mm, e depois ativados a uma temperatura de 550°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio.

A troca com bário é operada em condições operacionais idênticas a estas do exemplo 1. A taxa de troca com bário destes 3 produtos é dada na Tabela 1 abaixo. Os volumes microporoso medidos de acordo com o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K após pré-tratamento a 500°C durante 12 horas no vácuo são de 0,229 cm³/g para a amostra de relação LSX/X = 0,54, 0,236 para este de relação LSX/X = 1 e 0,230 para este de relação LSX/X = 1,86.

Tabela 1

	LSX/X = 0,54	LSX/X = 1	LSX/X = 1,86
Bário taxa de câmbio(%)	96	97	97

Exemplo 6

As 3 amostras preparadas no exemplo 5 são ativadas de maneira idêntica em apenas uma vez a 200°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio a fim de fixar uma perda ao fogo (PAF medida a 900°C) de 6,5%.

Estas 3 amostras bem como as amostras preparadas nos exemplos 1 e 3 de mesma perda ao fogo são avaliadas em seguida por um

dispositivo de cromatografia frontal (técnica da perfuração) para determinar a seletividade do paraxileno-metaxileno ou a seletividade do paraxileno-etilbenzeno respectivamente.

A técnica da perfuração consiste em injetar uma carga que contém quantidades iguais de paraxileno e de metaxileno ou de paraxileno e etilbenzeno bem como uma baixa quantidade de traçador não adsorvível, sob forma de escalão, em uma coluna preenchida de peneira zeolítica pré-saturada de solvente e na temperatura do processo. Em seguida segue-se ao longo do tempo a resposta à esta injeção.

Para isso, faz-se uma amostra do efluente na saída de coluna em frascos (vials) de pequeno volume graças a um coletor de frações. O conteúdo dos vials é em seguida analisado por cromatografia em fase gasosa. O resultado obtido é expresso sob forma de gráfico: composição dos diferentes constituintes contidos no efluente em função do tempo (ou do volume elegido). A exploração desta curva permite caracterizar o comportamento termodinâmico e cinético da peneira. Ela permite determinar, entre outros, a seletividade de separação entre os constituintes A e B $\alpha_{A/B}$ tal como definido precedentemente.

O volume microporoso é igualmente medido de acordo com o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K após pré-tratamento a 500°C durante 12 horas a vácuo. Os volumes de Dubinin assim obtidos são resumidos na tabela 2; assim como os resultados de seletividades e de eficácia.

Constata-se que, de maneira surpreendente, os critérios de eficácia das amostras que comportam misturas de cristais de X e de cristais de LSX são sensivelmente mais elevados do que estes das amostras compostas de somente uma das duas estruturas.

Tabela 2

Peneira	$\alpha_{PX/MX}$ ¹	$\alpha_{PX/EB}$ ²	V_{Dub} ³ (cm ³ /g)	$C,E_{PX/MX}$ ⁴	$C,E_{PX/EB}$ ⁵
Exemplo 1	3,3	2,2	0,235	0,776	0,517
Exemplo 5 LSX/X=0,54	3,65	2,55	0,229	0,836	0,584
Exemplo 5 LSX/X=1	3,7	2,9	0,236	0,873	0,684
Exemplo 5 LSX/X=1,86	3,75	2,9	0,230	0,863	0,667
Exemplo 3	4,03	2,9	0,205	0,826	0,595

¹: seletividade entre o paraxileno e o metaxileno

²: seletividade entre o paraxileno e o etilbenzeno

³: volume de Dubinin

5 ⁴: critério de eficácia PX/MX

⁵: critério de eficácia PX/EB

Exemplo 7 (de acordo com a invenção)

10 Realiza-se uma mistura de relação molar LSX/X = 1 de pó de zeólito X, de relação Si/Al = 1,25, de tamanho médio dos cristais de 1,6 μ m e de pó de zeólito LSX, de relação Si/Al = 1,01 de tamanho médio dos cristais de 2,6 μ m.

15 São em seguida aglomerados 900 g (expressos em equivalente calcinado) de cada uma destas misturas misturando-os intimamente com 170 g de caulim (expressos em equivalente calcinado), 70 g de sílica coloidal vendidas sob a denominação comercial Klebosol[®] 30 (que contém 30% em peso de SiO₂ e 0,5% de Na₂O) e a quantidade de água adequada para a colocação em forma dos aglomerados por extrusão. Os extrudados são secados, triturados de maneira a recuperar aglomerados cujo diâmetro equivalente é igual a 0,7 mm, e depois calcinados a 550°C sob corrente de
20 nitrogênio durante 2 horas.

São colocados 200 g de granulados assim obtidos em um reator de vidro munido de um duplo invólucro regulado a uma temperatura de 100 $\pm$ 1 °C e depois acrescenta-se 1,5 L de uma solução aquosa de soda de concentração 100 g/L e deixa-se o meio reacional sob agitação durante 3

horas. Procede-se em seguida à lavagem dos granulados em 4 operações sucessivas de lavagem com água seguida da drenagem do reator. Assegura-se da eficácia da lavagem medindo o pH final das águas de lavagem que deve estar compreendido entre 10 e 10,5.

5 Procede-se em seguida a uma troca com bário nas condições operacionais idênticas a estas do exemplo 1 seguida de uma lavagem e depois secagem a 80°C durante 2 horas e por último uma ativação a 200°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio a fim de fixar o PAF a 6,5% como no exemplo 5.

10 A taxa de troca com bário é de 97,2%.

Estas amostras foram testadas sobre o dispositivo de cromatografia frontal igualmente descrita no exemplo 6 bem como duas amostras comparativas 100% X e 100% LSX preparadas respectivamente de acordo com os exemplos 2 e 4.

15 O volume microporoso é igualmente medido de acordo com o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K após pré-tratamento a 500°C durante 12 horas a vácuo. Os volumes de Dubinin assim obtidos são resumidos na tabela 3.

20 Os resultados de seletividade e critérios de eficácias são reunidos na tabela 3, que retoma igualmente os resultados da tabela 2 relativos aos adsorventes descritos no exemplo 6.

Tabela 3

Peneira	$\alpha_{PX/MX}^1$	$\alpha_{PX/EB}^2$	$V_{Dub}^3 (cm^3/g)$	$C,E_{PX/MX}^4$	$C,E_{PX/EB}^5$
Exemplo 1	3,3	2,2	0,235	0,776	0,517
Exemplo 2	3,33	2,25	0,256	0,852	0,576
Exemplo 5 LSX/X=1	3,70	2,9	0,236	0,873	0,684
Exemplo 7	3,65	2,92	0,255	0,931	0,745
Exemplo 3	4,03	2,9	0,205	0,826	0,595
Exemplo 4	3,98	2,92	0,235	0,935	0,686

¹: seletividade entre paraxileno e o metaxileno

²: seletividade entre paraxileno e o etilbenzeno

25 ³: volume de Dubinin

⁴: critério de eficácia PX/MX

⁵: critério de eficácia PX/EB

Os resultados das tabelas 2 e 3 mostram que, de maneira surpreendente, os critérios de eficácia são bem superiores do que os aglomerados de acordo com a invenção à base de mistura X/LSX, comparativamente com peneiras exclusivamente compostos de X ou LSX.

A Figura 1 apresenta a variação do volume de Dubinin (em ordenada) em função da taxa de zeólito LSX presente no aglomerado de acordo com a invenção à base de mistura X LSX (em abscissa).

O valor 0 em abscissa corresponde a um aglomerado à base zeólito X sozinho, enquanto que o valor 1 corresponde a um aglomerado à base de zeólito LSX sozinho.

O gráfico da Figura 1 mostra o efeito inesperado sobre o volume de Dubinin, quando aglomerados à base de mistura X/LSX de acordo com a invenção são obtidos: os volumes de Dubinin observados são superiores a estes esperados logicamente e que são representados pela linha reta em pontilhados.

Exemplo 8

A fim de avaliar os desempenhos dos peneirados em função do PAF, diferentes ativações da amostra composta unicamente de cristais de X (preparado de acordo com o exemplo 2) bem como este de relação molar $LSX/X = 1$, preparado de acordo com o processo descrito no exemplo 3, foram realizados:

- ativação a uma temperatura de 230°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio a fim de fixar uma perda ao fogo (PAF medido a 900°C) de 5%;

- ativação a uma temperatura de 170°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio a fim de fixar uma perda ao fogo (PAF medido a 900°C) de 8%.

Uma amostra composta unicamente de cristais de LSX (preparado de acordo com o exemplo 4) foi ativada a uma temperatura de 200°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio a fim de fixar uma perda ao fogo (PAF medido a 900°C) de 6,5%.

5 Estas amostras foram testadas sobre o dispositivo de cromatografia frontal igualmente descrito no exemplo 6.

A tabela 4 abaixo resume as seletividades PX/MX e as capacidades de adsorção de xilenos (cm^3/g) obtidos para o **peneirado** exclusivamente composto de X bem como este de relação molar LSX/X = 1.

10 Tabela 4

	Capacidade ¹	$\alpha_{\text{PX/MX}}$ ²	$\alpha_{\text{PX/EB}}$ ³
	Perda de Ignição = 5%		
100%X	0,225	3,5	2,5
LSX/X = 1	0,229	3,7	3,12
	Perda de Ignição = 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
	Perda de Ignição = 8%		
100%X	0,172	3,3	2,1
LSX/X = 1	0,197	3,6	2,7

¹: quantidade xilenos adsorvidos em cm^3/g

²: seletividade entre o paraxileno e o metaxileno

³: seletividade entre o paraxileno e o etilbenzeno

15 Para todos os PAF testados, os desempenhos dos aglomerados à base de mistura X/LSX são melhores que os desempenhos dos **peneirados** que contêm apenas zeólito X e que estas peneiras que contêm apenas zeólito LSX em condições equivalentes.

Exemplo 9

20 Realiza-se uma mistura de relação molar LSX/X = 1 de pó de zeólito X, de relação Si/Al = 1,25, de tamanho médio dos cristais de 1,6 μm e de pó de zeólito LSX, de relação Si/Al = 1,01 de tamanho médio dos cristais de 1,6 μm .

São em seguida aglomerados 900 g (expressos em equivalente

calcinado) de cada uma destas misturas misturando-os intimamente com 170 g de caulim (expressos em equivalente calcinado) e a quantidade de água adequada para a colocação em forma dos aglomerados por extrusão. Os extrudados são secados, triturados de maneira a recuperar aglomerados cujo diâmetro equivalente é igual a 0,7 mm, e depois calcinados a 550°C sob corrente de nitrogênio durante 2 horas.

São colocados 200 g de granulados assim obtidos em um reator de vidro munido de um duplo invólucro regulado a uma temperatura de 100 ± 1 °C e depois acrescenta-se 1,5 L de uma solução aquosa de soda de concentração 100 g/L e deixa-se o meio reacional sob agitação durante 3 horas. Procede-se em seguida à lavagem dos granulados em 3 operações sucessivas de lavagem com água seguida da drenagem do reator. Assegura-se da eficácia da lavagem medindo o pH final das águas de lavagem que deve estar compreendido entre 10 e 10,5.

Procede-se em seguida a uma troca com bário em condições operacionais idênticas a estas do exemplo 1 seguida de uma lavagem e depois secagem a 80°C durante 2 horas e por último uma ativação a 200°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio a fim de fixar o PAF a 6,5% como no exemplo 5.

A taxa de troca com bário é de 97%.

Exemplo 10 (comparativo)

Realiza-se uma mistura constituída de 50% de granulados preparados de acordo com o exemplo 2 da presente invenção e 50% de granulados LSX preparados de acordo com o exemplo 4.

Procede-se em seguida a uma troca com bário em condições operacionais idênticas a estas do exemplo 1 seguido de uma lavagem e depois secagem a 80°C durante 2 horas e por último uma ativação a 200°C durante 2 horas sob corrente de nitrogênio a fim de fixar o PAF a 6,5% como no exemplo 5.

A taxa de troca com bário é de 97,2%.

Esta mistura de granulados de X e de granulados de LSX é avaliada em seguida por um dispositivo de cromatografia frontal (técnica da perfuração) para determinar a seletividade do paraxileno-metaxileno ou a seletividade do paraxileno-etilbenzeno respectivamente.

Os resultados destes testes são resumidos na tabela 5.

Tabela 5

Peneira	$\alpha_{PX/MX}^1$	$\alpha_{PX/EB}^2$	V_{Dub}^3 (cm ³ /g)	$C,E_{PX/MX}^4$	$C,E_{PX/EB}^5$
Mistura de grânulos de X e LSX grânulos	3,3	2,2	0,240	0,790	0,527

¹: seletividade entre paraxileno e o metaxileno

²: seletividade entre paraxileno e o etilbenzeno

³: o volume de Dubinin

⁴: o critério de eficácia PX/MX

⁵: o critério de eficácia PX/EB

Os resultados da tabela 5 mostram que a simples mistura de aglomerados de X e de aglomerados de LSX não é suficiente para obter a sinergia observada para a mistura de cristais de X e de LSX dentro de um mesmo aglomerado.

REIVINDICAÇÕES

1. Adsorvente zeolítico aglomerado, caracterizado pelo fato de que compreende:

- pó de zeólito X trocado a pelo menos 90% por íons bário sozinhos seja por íons bário e íons potássio, os sítios trocáveis ocupados pelo potássio que podem representar até 1/3 dos sítios trocáveis ocupados pelos íons bário + potássio; o complemento eventual sendo geralmente assegurado por íons alcalinos ou alcalino-terrosos além do bário e do potássio);

- pó de zeólito LSX trocado a pelo menos 90% por íons bário sozinhos seja por íons bário e íons potássio, os sítios trocáveis ocupados pelo potássio que pode representar até 1/3 dos sítios trocáveis ocupados pelos íons bário + potássio; o complemento eventual sendo geralmente assegurado por íons alcalinos ou alcalino-terrosos além do bário e do potássio;

- e um ligante em proporção inferior ou igual a 20% em peso da massa total do aglomerado.

2. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar da concentração de zeólito LSX sobre a concentração de zeólito X é compreendida entre 0,1 e 10.

3. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar da concentração de zeólito LSX sobre a concentração de zeólito X é compreendida entre 0,25 e 4.

4. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar da concentração de zeólito LSX sobre a concentração de zeólito X é compreendida entre 0,5 e 2,0.

5. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar da concentração de zeólito LSX sobre a concentração de zeólito X é compreendida entre 0,5 e 2,0.

6. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que zeólito X consiste em cristais tendo um diâmetro médio (em

número) compreendidos entre 0,1 e 4 μm .

7. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito LSX consiste em cristais tendo um diâmetro médio (em número) compreendidos entre 0,1 μm e 7 μm .

5 8. Processo de preparação de um adsorvente como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

10 a) aglomeração de uma mistura consistindo em pó de zeólito LSX e de pó de zeólito X em um relação LSX/X que varia entre 0,1 e 10 com um ligante de aglomeração e depois colocação em forma, secagem e calcinação,

b) uma etapa opcional de zeolitização da eventual parte zeolitizável do ligante por ação de uma solução básica alcalina;

15 c) substituição de pelo menos 90% do conjunto dos sítios trocáveis do aglomerado pelo bário, seguido da lavagem e secagem do produto assim tratado,

d) substituição de no máximo 33% do conjunto dos sítios trocáveis do aglomerado por potássio, seguido da lavagem e secagem do produto assim tratado, e

20 e) ativação eventual do produto obtido.

9. Utilização de pelo menos um adsorvente zeolítico como definido na reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que é como agente de adsorção, para a separação dos isômeros aromáticos em C_8 , a separação de açúcares, a separação de álcoois poli-hídricos, a separação de isômeros de toluenos substituídos, a separação dos cresóis, a separação de diclorobenzenos.

10. Processo de separação de isômeros aromáticos em C_8 açúcares, álcoois poli-hídricos, isômeros de toluenos substituídos, cresóis, ou diclorobenzenos, caracterizado pelo fato de que emprega pelo menos um

adsorvente como definido na reivindicação 1.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que é para recuperação de paraxileno a partir de cortes de isômeros C₈ aromáticos, por adsorção do paraxileno através do adsorvente zeolítico como definido na reivindicação 1.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que é realizado na fase líquida.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que é realizado na fase gasosa.

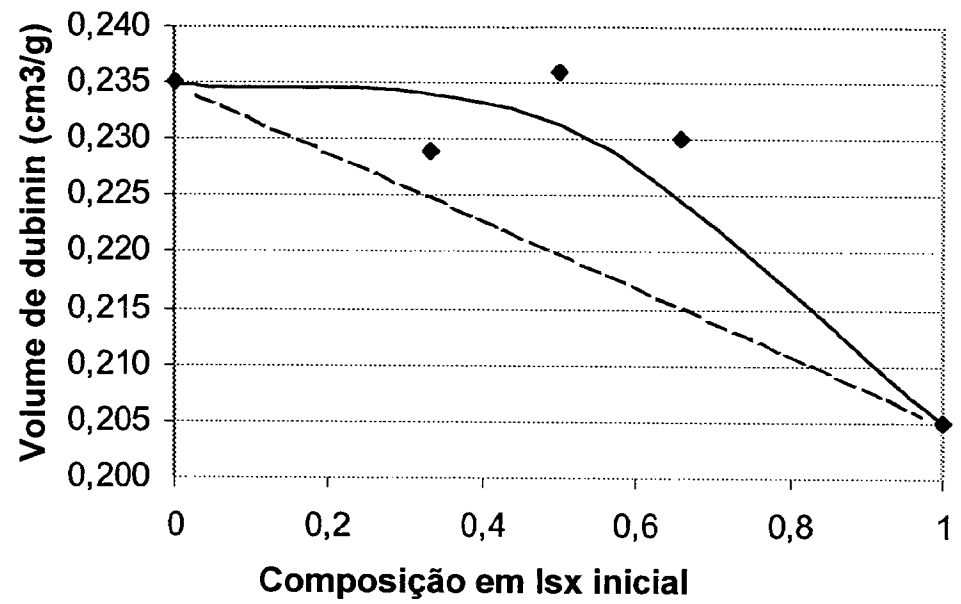
14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, de recuperação do paraxileno, caracterizado pelo fato de que é do tipo com leito móvel simulado.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13 de recuperação do paraxileno, caracterizado pelo fato de que é do tipo contra-corrente simulada.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13 de recuperação do paraxileno, caracterizado pelo fato de que é do tipo co-corrente simulada.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 16 de recuperação do paraxileno, caracterizado pelo fato de que o adsorvente é o tolueno ou o paradietilbenzeno.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 17 de recuperação de paraxileno caracterizado pelo fato de que o adsorvente zeolítico tem uma perda ao fogo medida a 900°C compreendida entre 4,0 e 8%.

**Figura 1**