



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

(11) PI 0714936-0 B1

(22) Data do Depósito: 13/07/2007

(45) Data de Concessão: 27/12/2016



(54) Título: ADSORVENTES ZEOLÍTICOS AGLOMERADOS, PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE ADSORVENTES, PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE PARA-XILENO, PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE AÇÚCARES, DE ALCOÓIS POLÍDRICOS, DE ISÔMEROS SUBSTITUÍDOS DE TOLUENO, E DE CRESÓIS

(51) Int.Cl.: B01J 20/18

(30) Prioridade Unionista: 13/11/2006 US 60/858630, 19/07/2006 FR 0653033

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

(72) Inventor(es): LUDIVINE BOUVIER; STÉPHANE KIEGER; CARTHERINE LAROCHE; PHILIBERT LEFLAIVE; DOMINIQUE PLEE

“ADSORVENTES ZEOLÍTICOS AGLOMERADOS, PROCESSO PARA A
OBTENÇÃO DE ADSORVENTES, PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE
PARA-XILENO, PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE AÇÚCARES, DE
ALCOÓIS POLIÍDRICOS, DE ISÔMEROS SUBSTITUÍDOS DE
5 TOLUENO, E DE CRESÓIS”.

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção se refere a adsorventes zeolíticos
aglomerados à base de zeólito X em forma de pequenos cristais e trocados
com bário, ou à base de zeólito X em forma de pequenos cristais e trocados
10 com bário e com potássio.

Estes adsorventes podem ser usados mais especialmente para a
produção de para-xilenos muito puros a partir de um material de partida de
hidrocarbonetos aromáticos contendo isômeros que têm 8 átomos de carbono.

TÉCNICA ANTERIOR

15 O uso de adsorventes zeolíticos consistindo em zeólitos X ou
Y trocados com íons tais como íons de bário, potássio ou estrôncio, sozinhos
ou em forma de uma mistura, a fim de adsorver seletivamente para-xilenos
em uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos é bem conhecido na técnica
anterior.

20 As patentes U.S. Nos. 3.558.730, 3.558.732, 3.626.020, e
3.663.638 mostram que adsorventes que compreendem aluminiossilicatos
trocados com bário e potássio, ou com bário somente (US 3.960 774) são
efetivos para a separação de para-xileno de uma fração de C₈ aromática.

Um método para a produção destes adsorventes é, por
25 exemplo, descrita no patente U.S. No. 3.878.127 e consiste em se tratar com
hidróxido de sódio quente de aglomerados (zeólito X + aglutinante) com uma
relação de Na₂O/Al₂O₃ estritamente abaixo de 0,7, de modo a substituir os
cátions trocáveis do zeólito (tais como prótons ou cátions do grupo IIA) com
sódio antes de uma troca por bário ou por (bário + potássio), a troca anterior

com sódio tornando possível que seja acrescentada uma quantidade maior de íons de bário ou de íons de (bário + potássio) à estrutura zeolítica.

Estes adsorventes são usados como agentes de adsorção em processos de fase líquida, de preferência do tipo contra corrente simulada
5 análogos ao descrito na patente U.S. No. 2.985.589 que são aplicados inter alia a frações aromáticas de C₈ (frações compreendendo hidrocarbonetos aromáticos contendo 8 átomos de carbono).

Nas referências relacionadas acima, os adsorventes zeolíticos se encontram na forma de pó ou na forma de aglomerados que consistem
10 predominantemente em zeólito e tendo até 15 a 20% em peso de aglutinante inerte.

A síntese de zeólitos X, geralmente por nucleação e cristalização de géis de aluminossilicato, resulta em pós que são especialmente difíceis de serem usados em uma escala industrial (perdas de
15 topo significativas durante o manuseio) e formas aglomeradas são preferidas, na forma de grânulos ou partículas que não têm os inconvenientes inerentes aos materiais pulverulentos.

Estes aglomerados, ou na forma de *wafers*, contas ou extrudados, geralmente consiste em um pó de zeólito que constitui o elemento
20 ativo (dentro do contexto de adsorção) e em um aglutinante destinado a proporcionar a coesão dos cristais na forma de partículas e para conferir às partículas uma resistência mecânica suficiente para suportar as vibrações e movimentos aos quais elas são submetidas durante o seu processamento.

Estes aglomerados são produzidos, por exemplo, misturando-se um pó de zeólito com uma pasta de argila, em proporções de
25 aproximadamente 80 a 85% em peso de pó de zeólito por 20 a 15% em peso do aglutinando, formando então esferas, *wafers* ou extrudados, e submetendo-se os mesmos a um tratamento térmico a alta temperatura para aquecer a argila e reativar o zeólito, sendo possível realizar-se a troca de bário antes

e/ou depois da aglomeração do zeólito pulverulento com o aglutinante.

São obtidos corpos zeolíticos que têm um tamanho de partícula de alguns milímetros, e se o aglutinante for escolhido e a granulação for conduzida de acordo com as regras da técnica, os corpos zeolíticos apresentam uma série de propriedades satisfatórias, especialmente porosidade, resistência mecânica e resistência à abrasão. No entanto, as propriedades de adsorção destes aglomerados são obviamente reduzidas em comparação com o pó de partida ativo devido à presença do aglutinante de aglomeração inerte.

Diversos meios foram propostos para se aliviar este inconveniente do aglutinante ser inerte no tocante ao desempenho adsorvente, dentre eles a conversão do aglutinante, completa ou parcialmente, em um zeólito ou sua zeolitização. A fim de se conduzir esta operação com facilidade, empregam-se aglutinantes zeolitizáveis que pertencem à família da caulinita, sendo eles calcinados previamente a temperaturas entre 500°C e 700°C.

Uma variante consiste em se moldar partículas de caulim, zeolitizando-se em seguida o caulim. Este princípio é exposto em "*Zeolite Molecular Sieves*" por D.W. Breck, John Wiley & Sons, Nova York, p. 320 *et seq.* Esta tecnologia foi aplicada com sucesso à formação de partículas de zeólito A ou zeólito X, consistindo de até 95% em peso do zeólito propriamente dito e em um resíduo do aglutinante que não foi convertido (veja, por exemplo, patente U.S. No. 3.119.660 em que se pode observar que a formação do zeólito X exige a adição de uma fonte de sílica no meio de reação).

Na patente U.S. No. 4.818.508, aglomerados à base de zeólito A, zeólito X ou zeólito Y são produzidos digerindo-se preformas de argila reativa (sendo a argila obtida por tratamento térmico de uma argila não reativa – tal como haloisita ou caulinita – pelo menos 50% em peso da qual se encontra na forma de partículas que tem um tamanho entre 1,5 e 15 μm), de

preferência na presença de um agente formador de poros e com um óxido de metal alcalino. Os exemplos que se referem à síntese de aglomerados à base de zeólito X demonstram novamente que é necessário se acrescentar uma fonte de sílica, o que não é o caso para a produção de aglomerados à base de zeólito A. No entanto, este processo não torna possível a priori se controlar o tamanho dos cristais de zeólito formados depois da digestão da argila reativa.

JP 05163015 instrui que é possível se formar partículas de zeólito X com uma relação Si/Al baixa, inferior a 1,25 misturando-se um pó de zeólito LSX tendo uma relação Si/Al inferior a 1,25 com caulim, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e carboximetilcelulose, seguida por uma operação de formação por extrusão. As partículas assim obtidas são secadas, calcinadas a 600°C durante 2 horas e são então imersas em uma solução de hidróxido de sódio/hidróxido de potássio a 400°C durante 2 dias.

No entanto, os processos associados descritos nas patentes acima são demorados e têm inconvenientes, ou devido à duração excessiva da reação ou devido ao grande número de etapas envolvidas. De acordo com os inventores, pode se também temer que o tratamento térmico conforme descrito e reivindicado em JP 05163015, depois da etapa de formação, poderia contribuir para a amorfização das partículas e que a digestão cáustica que se segue recristalizaria as mesmas, o que explicaria a lentidão do processo.

FR 2.789.914 descreve um processo para a fabricação de aglomerados de zeólito X com uma relação Si/Al tal como $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ trocados com bário e opcionalmente com potássio, em forma de um aglomerado do pó de zeólito X com um aglutinante, uma fonte de sílica e carboximetilcelulose e zeolitizando-se em seguida o aglutinante por imersão do aglomerado em um licor alcalino. Depois da troca de íons do zeólito com íons de bário (e de potássio) e da ativação, os aglomerados assim obtidos têm propriedades de adsorver para-xileno contido em frações aromáticas que são

superiores aos adsorventes produzidos a partir da mesma quantidade de zeólito X e aglutinante, mas cujo aglutinante não é zeolitizado.

Além das boas propriedades de seletividade, no tocante às espécies a serem separadas da mistura de reação, o adsorvente deve ter boas propriedades de transferência de massa, de modo a garantir uma série de pratos de adsorção suficientes para efetuar uma separação efetiva das espécies na mistura, conforme indicado por Ruthven no trabalho intitulado “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, páginas 326 e 407. Na página 243, Ruthven indica que, no caso de um adsorvente aglomerado, a transferência total de massa depende adicionalmente da resistência a difusão intracristalina e da resistência a difusão entre cristais. A resistência a difusão intracristalina é proporcional ao quadrado dos raios do cristal e inversamente proporcional à difusividade das moléculas intracristalinas. A resistência à difusão entre cristais (também denominada resistência macroporosa) é em si proporcional ao quadrado dos raios de aglomerados e inversamente proporcional à difusividade das moléculas nos macroporos. Para uma estrutura zeolítica com um tamanho de aglomerado dado e uma temperatura operacional dada, as difusividades são fixadas e o único meio de se melhorar a transferência de massa consiste na redução do diâmetro dos cristais. A transferência total será, portanto, aumentada reduzindo-se o tamanho dos cristais.

Para se avaliar este melhoramento na cinética de transferência, pode ser usada a teoria de pratos descrita por Ruthven em “Principles of Adsorption and Adsorption Processes” capítulo 8, página 248-250. Esta abordagem é baseada em uma coluna sendo representada por um número finito de reatores hipotéticos idealmente agitados (estágios teóricos). A altura equivalente de uma travessa teórica é uma medida direta da dispersão axial e da resistência a transferência de massa do sistema.

No caso específico de purificação de gases, a técnica anterior (EP 1.105.213) demonstrou que uma redução no tamanho dos cristais

aumenta a adsorvidade na operação dinâmica e reduz a resistência à difusão intracristalina. Para tal fim, EP 1.105.213 descreve um processo para a fabricação de uma peneira molecular eliminando-se CO₂. Esta peneira molecular é formada por aglomeração de um pó de faujasita X com uma
5 relação Si/Al baixa (LSX), sendo mais de 97% dos sítios catiônicos dela ocupados por íons de sódio, com um aglutinante inerte, um agente peptizante e um agente formador de poros. Além disso, mais de 80% do pó de LSX devem consistir em cristais que têm um tamanho entre 1 e 2 µm, de modo a melhorar a adsorvidade dinâmica de CO₂ e reduzir a resistência a
10 transferência intracristalina.

Uma terceira propriedade do adsorvente necessária para garantir um bom desempenho do processo de separação na fase líquida do tipo de contra-corrente simulada é a de se ter uma boa resistência mecânica. Isto se deve, nas condições padrão de operação deste tipo de processo, ao fato
15 de que é aplicada uma tensão mecânica ao adsorvente no interior das unidades, resultando na formação de pó fino, fazendo deteriorar o seu desempenho (“Primary analysis on state of xylene adsorption unit” por Li *et al.*, Jingxi Shiyong Huagong, 2004 (4) 54-55) e se deteriorar ainda mais quando a resistência mecânica do adsorvente é baixa.

20 A resistência mecânica de adsorventes é caracterizada usando-se um instrumento de teste “BCS tester” comercializado por Vinci Technologies usando o método (fornecido com o dispositivo) denominado SMS (Shell Method Series) 1471-74 “Determination of bulk crushing strength of catalysts; compression-sieve method”) que permite que se determine a
25 intensidade de trituração de um leito de sólidos (contas ou extrusados com um comprimento de 6 mm ou menos).

É conhecido o fato de que os adsorventes zeolíticos aglomerados à base de zeólito X trocados com bário ou com (bário + potássio) apresentam boas propriedades de adsorção de xileno, uma boa

seletividade para p-xileno em uma mistura de aromáticos C_8 na fase líquida.

É também conhecido o fato de que pequenos cristais de zeólitos geralmente proporcionam uma melhor transferência de massa do que cristais do mesmo zeólito, mas de dimensões maiores, especialmente devido a
5 uma melhor transferência de massa.

Os versados na técnica esperariam, portanto, que os adsorventes de zeólitos aglomerados à base de zeólito X que consistem em pequenos cristais e trocados com bário ou com (bário + potássio) apresentassem boas propriedades de adsorção de p-xileno, uma boa
10 seletividade e uma boa transferência de massa e, portanto, esperariam que tais adsorventes apresentassem um bom desempenho inicial na separação de para-xileno contido em uma mistura de aromáticos C_8 em um processo na fase líquida, do tipo de contra corrente simulada, por exemplo.

No entanto, os inventores constataram que os adsorventes
15 zeolíticos à base de zeólito X consistindo em pequenos cristais aglomerados com um aglutinante em um modo convencional não apresentam boas características de resistência mecânica e que o seu desempenho na separação de isômeros aromáticos C_8 e especialmente de xileno, se deteriora com o tempo, o que se produz ainda mais rapidamente quanto menor for o tamanho
20 dos cristais do zeólito X.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O objeto da presente invenção consiste em adsorventes zeolíticos que têm propriedades melhoradas para a separação de para-xileno de uma mistura de aromáticos C_8 , ao mesmo tempo em que resolve o
25 problema de perda de resistência mecânica. Os adsorventes zeolíticos aglomerados apresentam boas propriedades de seletividades no tocante a para-xileno, uma boa transferência de massa e uma boa resistência mecânica e são especialmente adequados para uso em um processo para a separação de para-xileno na fase líquida, de preferência do tipo de contra-corrente

simulada.

Os adsorventes zeolíticos aglomerados de acordo com a presente invenção compreendem: cristais de zeólito X com um diâmetro de 1,7 μm ou menos, de preferência variando de 0,1 a 1,7 μm e com vantagem variando de 0,1 a 1,6 μm , uma relação atômica Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$, de preferência variando de 1,2 a 1,3, trocados com até pelo menos 90% com íons de bário somente ou com íons de bário e íons de potássio, sendo possível que os sítios trocáveis ocupados por potássio representem até 1/3 dos sítios trocáveis ocupados por bário + potássio (sendo o restante possível em geral provido por íons de metais alcalinos ou metais alcalino-terrosos diferentes de bário), e um aglutinante inerte e são caracterizados pelo fato de que o seu volume Dubinin medido por adsorção de nitrogênio a 77K (-196,15°C) depois de extração de gases a vácuo a 300°C durante 16 horas é de 0,245 cm^3/g , de preferência de 0,250 cm^3/g ou mais e sendo vantajosamente de 0,253 cm^3/g ou acima e sendo a sua resistência mecânica, medida usando-se um instrumento “BCS tester”, comercializado por Vinci Technologies usando a série de métodos Shell Method Series SMS 1471-74 adaptados para aglomerados zeolíticos com um tamanho inferior a 1,6 mm, é 2 MPa ou mais.

A invenção também se refere a um processo para a produção de aglomerados de acordo com a invenção que compreende as seguintes etapas:

a) aglomeração do pó de zeólito X com um diâmetro de 1,7 μm ou menos, variando, de preferência de 0,1 a 1,7 μm e variando com vantagem de 0,6 a 1,6 μm com um aglutinante contendo pelo menos 80% em peso de argila zeolitizável e opcionalmente uma fonte de sílica, sua formação, secada de secagem e calcinação;

b) zeolitização do aglutinante pela ação de uma solução básica alcalina;

c) substituição de pelo menos 90% dos sítios trocáveis do zeólito X com bário, lavando-se e secando-se em seguida o produto assim tratado;

5 d) substituição opcional de no máximo 33% dos sítios trocáveis do zeólito X com potássio, lavando-se e secando-se em seguida o produto assim tratado; e

e) ativação.

10 O tamanho dos cristais de zeólito X usados na etapa a) e dos cristais de zeólito X contidos nos aglomerados é medido por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A microscopia SEM também torna possível se confirmar a presença de aglutinante inerte no interior dos aglomerados.

15 Os cristais de zeólito X com um diâmetro inferior a 1,7 μm empregados dentro do contexto da presente invenção são considerados cristais pequenos – os cristais comerciais de zeólito X mais habitualmente usados têm geralmente um diâmetro acima de 2 μm .

20 A aglomeração e a formação (etapa a)) podem ser conduzidas usando-se qualquer técnica conhecida dos versados na técnica tais como extrusão, compactação, aglomeração. As proporções de aglutinante e zeólito usadas são tipicamente as da técnica anterior, isto é, de 5 a 99 partes em peso de aglutinante para 95 partes a 1 parte em peso de zeólito. Os aglomerados que resultam da etapa a) quer eles sejam na forma de esferas ou de extrudados, geralmente têm um diâmetro numérico médio que varia de 0,4 a 2 mm, e especialmente entre 0,4 e 0,8 mm.

25 No presente documento, a expressão “diâmetro numérico médio” ou “tamanho” é usado para os cristais de zeólito e para os aglomerados zeolíticos. A precisão de medição se encontra ao redor de 3%.

Depois da etapa a), as partículas mais finas de aglomerados podem ser removidas por ciclonação e/ou por peneiração, e/ou as partículas

mais grosseiras podem ser removidas por peneiração e/ou trituração, no caso de extrudados, por exemplo.

O aglutinante de aglomeração empregado na etapa a) contém, pelo menos 80% em peso de argila zeolitizável e podem também conter
5 outros aglutinantes minerais, tais como bentonita ou atapulgita. O termo “argila zeolitizável” significa uma argila ou uma mistura de argila capaz de ser convertida em um material zeolítico pela ação de uma solução básica alcalina. A argila zeolitizável geralmente pertence à família de caulins, caulinitas, nacritas, diquitas, haloisitas e/ou metacaulins. Caulim é
10 habitualmente usado.

O pó de zeólito X empregado na etapa a) pode resultar da síntese de cristais de zeólito X trocado com sódio também denominado NaX ou zeólito 13 X, mas não estaria fora do âmbito da invenção o uso de um pó que tivesse sido submetido a uma ou mais trocas catiônica entre a síntese na
15 forma de NaX e o seu uso na etapa a).

A fonte opcional de sílica pode ser sílica coloidal, silicato, terras diatomáceas, perlita, cinza volátil, areia ou qualquer outro tipo de sílica sólida.

Durante a etapa a), além do pó de zeólito X e do aglutinante,
20 podem também ser usados aditivos, aditivos destinados a tornar mais fácil se aglomerar ou melhorar o endurecimento dos aglomerados formados, por exemplo.

A calcinação que se segue à secagem é conduzida a uma temperatura que varia geralmente entre 500 e 600°C.

25 Graças à etapa de zeolitização b), pelo menos 50% do aglutinante inerte zeolitizável são convertidos em material zeolítico. A finalidade da zeolitização consiste especialmente em se aumentar a resistência mecânica dos adsorventes zeolíticos aglomerados. A zeolitização pode ser conduzida por imersão do aglomerado em uma solução básica alcalina, em

geral em uma solução aquosa, uma solução aquosa de hidróxido de potássio, por exemplo, e/ou solução de hidróxido de potássio aquosa, cuja concentração é de preferência, acima de 0,5M. Esta operação é, de preferência, conduzida a quente (a temperaturas acima da temperatura ambiente) tipicamente a 5 temperaturas de aproximadamente 80-100°C, de modo a melhorar a cinética do processo e reduzir os tempos de imersão para abaixo de 8 horas, mas não estaria fora do âmbito da invenção se se conduzisse a operação a temperaturas mais baixas e durante períodos de tempo de imersão mais prolongados. De acordo com este método operacional, é facilmente atingida a zeolitização (isto 10 é, a conversão do aglutinante inerte à adsorção em um material adsorvente ativo) de pelo menos 50% em peso do aglutinante. O material é então lavado com água antes de ser secado.

A etapa c) de troca dos cátions do zeólito com bário tem lugar fazendo-se com que os aglomerados obtidos da etapa b) (ou d)) entrem em 15 contato com um sal de bário, tal como BaCl_2 , em solução aquosa a uma temperatura entre a temperatura ambiente e 100°C, de preferência entre 80 e 100°C. Para se obter rapidamente um alto grau de troca de bário, isto é, acima de 90%, é preferível se operar com um grande excesso de bário em relação aos cátions do zeólito que se deseja trocar, tipicamente de tal modo que a 20 relação de $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encontre aproximadamente de 10 a 12, e conduzindo-se trocas sucessivas de modo a se atingir o grau mínimo desejado de troca de pelo menos 90%, de preferência de pelo menos 95%. Em todo este texto, os níveis de troca são calculados em equivalentes e não em termos de molaridade.

25 A troca opcional com potássio (etapa d)) pode ser conduzida antes e/ou depois da troca de bário (etapa c)) e/ou simultaneamente com ela, usando-se uma solução contendo íons de bário e íons de potássio. Conforme indicado acima, é possível na etapa a) se aglomerar o pó de zeólito X que já contém íons de potássio (por pré-troca do zeólito NaX com íons de potássio

antes da etapa a)) e dispensando-se (ou não) a etapa d).

5 A finalidade da ativação (etapa e)), a etapa final do processo para a obtenção de adsorventes de acordo com a invenção é a de fixar o teor de água e a perda na ignição do adsorvente dentro de limites ótimos. Esta etapa é, em geral, uma ativação térmica, conduzida, de preferência, entre 200 e 300°C durante um determinado período de tempo, dependendo do teor de água desejado e da perda na ignição desejada, tipicamente de 1 a 6 horas.

10 Os aglomerados que resultam da etapa e), quer eles se encontrem na forma de contas ou de extrudado, têm geralmente um diâmetro médio numérico que varia de 0,4 a 2 mm, e especialmente de 0,4 a 0,8 mm.

A invenção também se refere aos usos dos adsorventes zeolíticos descrito acima como agentes de adsorção capazes de substituir com vantagem os agentes de adsorção descritos na literatura à base de zeólito X trocado com bário ou à base de zeólito X trocado com bário e potássio e especialmente nos usos relacionados abaixo:

*separação de isômeros aromáticos de C₈ e especialmente de xilenos;

*separação de açúcares;

*separação de alcoóis poliídricos;

20 *separação de isômeros de tolueno substituídos, tais como nitrotolueno, dietil tolueno e toluenodiamina; e

*separação de cresóis.

25 A invenção se refere especialmente a um método melhorado de recuperação de para-xileno a partir de frações isoméricas aromáticas de C₈ consistindo no uso, como agente para a adsorção do p-xileno, um adsorvente zeolítico de acordo com a invenção empregado em processos em fase líquida, mas também em processos em fase gasosa.

O produto desejado pode, portanto, ser separado por cromatografia líquida de adsorção preparatória (no modo descontínuo), sendo

vantajoso por cromatografia líquida em leito móvel simulada, isto é, por cromatografia de contra-corrente simulada ou do tipo de co-corrente simulada sendo mais especificamente do tipo de contra corrente simulada.

As condições operacionais para uma unidade de adsorção industrial do tipo de contra corrente simulada são em geral as seguintes:

- número de leitos: 6 a 30;
- número de zonas: pelo menos 4;
- temperatura: 100 a 250°C, de preferência 150 a 190°C;
- pressão: entre a pressão de borbulhamento de xilenos a uma

temperatura do processo e a 3 MPa;

- relação de taxa dessorvente para taxa de alimentação: 0,7 a 2,5 (0,9 a 1,8, por exemplo, para uma unidade de adsorção autônoma e 0,7 a 1,4 para uma unidade de adsorção combinada com uma unidade de cristalização); e

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

O leitor poderá consultar as instruções das patentes U.S. Nos. 2.985.589, 5.284.992 e 5.629.467.

As condições operacionais de uma unidade de adsorção de co-corrente simulada industrial são em geral iguais às que operam em um modo de contra-corrente simulada exceto pela taxa de reciclagem que varia geralmente de 0,8 a 7. O leitor poderá consultar as patentes U.S. Nos. 4.402.832 e 4.498.991.

O solvente de desorção pode ser um dessorvente cujo ponto de ebulição se encontra abaixo do material de alimentação, tal como tolueno, mas também pode ser um dessorvente cujo ponto de ebulição se encontra acima do material de alimentação, tal como para-dietil benzeno (PDEB). A seletividade dos adsorventes de acordo com a invenção para a absorção de p-xileno contido nas frações aromáticas de C₈ é ótimo quando a perda na ignição medida a 900°C se encontra em geral entre 4,0 e 7,7%, de preferência

entre 4,7 e 6,7%. A água e um pouco de dióxido de carbono estão incluídos na perda na ignição.

Uma das técnicas preferidas para a caracterização da adsorção das moléculas na fase líquida sobre um sólido poroso é a de passagem. No seu trabalho “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, Ruthven define a técnica de curvas de passagem como um modo de se estudar a injeção de uma série de constituintes adsorvíveis.

O método SMS1471-74 (Shell Method Series “Determination of bulk crushing strength of catalysts: compression-sieve method”) associado com o instrumento “BCS Tester” comercializado por Vinci Technologies torna possível a determinação da intensidade de trituração de um leito de sólidos e se baseia no seguinte princípio: uma amostra de 20 cm³ de adsorventes aglomerados, secados de antemão em um forno durante pelo menos 2 horas a 250°C é colocada em um cilindro metálico de seção interna conhecida. Uma força crescente é aplicada a esta amostra em etapas por meio de um pistão. As partículas finas obtidas a diversas etapas de pressão são separadas por peneiração e pesadas. A peneira usada no método Shell padrão é uma tela de malha de 425 µm, que deve ser adaptada para aglomerados inferiores em tamanho a 1,6 mm para os quais é usada uma tela de malha de 200 µm. A intensidade de trituração na forma de leito é determinada pela pressão em megapascals (MPa) para a qual a quantidade cumulativa de partículas finas que atravessam a peneira chega a 0,5% em peso da amostra. Este valor é obtido lançando-se em um gráfico a massa de partículas finas obtidas como uma função da força aplicada ao leito de adsorvente e por interpolação até 0,5% em peso de partículas finas cumulativas. A intensidade de trituração do leito se encontra tipicamente entre algumas centenas de kPa e algumas dezenas de MPa, geralmente entre 0,3 e 3,2 MPa.

MODOS DE SE IMPLEMENTAR A INVENÇÃO

A. Síntese de cristais de zeólito X tendo uma relação Si/Al de

1,25 ± 0,03, um diâmetro de 2,1 µm e uma relação Na/Al de 1

Um gel tendo a seguinte composição molar:

2,72 Na₂O; 2,8 de SiO₂; Al₂O₃; 150 H₂O

5 é preparada misturando-se os seguintes reagentes: silicato de hidróxido de sódio, aluminato de sódio e água por meio de um misturador de turbina. Deixa-se o gel maturar a 35°C durante 20 horas, cristalizando-se em seguida durante 4 horas a 100°C.

Os cristais obtidos depois da filtração e lavagem são identificados por difração de raios X como faujasitas.

10 A análise química do sólido deu uma relação Si/Al de 1,25 ± 0,03.

A análise do tamanho de cristal de zeólito é conduzida por microscopia eletrônica de varredura – sendo o seu tamanho médio de 2,1 µm.

B. Síntese de cristais de zeólito X tendo uma relação Si/Al de

15 1,25 ± 0,03, um diâmetro de 1,6 µm e uma relação Na/Al de 1

Um gel tendo a seguinte composição molar:

3,2 Na₂O; 2,8 SiO₂; Al₂O₃; 130 H₂O

20 é preparada misturando-se os seguintes reagentes: silicato de hidróxido de sódio; aluminato de sódio e água por meio de um gerador de turbina. Deixa-se o gel maturar a 35°C durante 20 horas antes de se cristalizar durante 4 horas a 100°C.

Os cristais obtidos depois da filtração e lavagem são identificados por difração de raios X como faujasitas.

25 A análise química do sólido deu uma relação Si/Al de 1,25 ± 0,03.

A análise do tamanho do cristal de zeólito é conduzida por microscopia eletrônica de varredura – o seu tamanho médio é de 1,6 µm.

Exemplo 1 (comparativo)

840 g (expressos em forma de equivalente calcinado) de pó de

zeólito preparado usando-se o método operacional descrito em A foram aglomerados por mistura íntima com 160 g de caulinita de Charentes (expressos em forma de equivalente calcinado) com uma quantidade adequada de água para formar aglomerados por extrusão. Os extrudados
5 foram secados, triturados, de modo a se recuperar as partículas que tinham um diâmetro equivalente de 0,7 mm, calcinando-se então a 550°C em uma corrente de nitrogênio durante 2 horas.

Estes grânulos foram trocados por meio de uma solução de cloreto de bário a 0,5M a 95°C em 4 etapas. A cada etapa, a relação do
10 volume de solução para massa de sólidos foi de 20 ml/g e a troca foi continuada durante 4 horas de cada vez. Entre cada duas trocas, o sólido foi lavado diversas vezes, de modo a liberá-lo de excesso de sal. Ele foi então ativado a uma temperatura de 250°C durante 2 horas em uma corrente de nitrogênio.

15 O grau de troca de bário foi de 97% e a perda na ignição (medida a 900°C) foi de 5,9%. O volume de microporos medido usando-se o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K (-196,15°C) depois de extração de gases a vácuo a 300°C durante 16 horas foi de 0,23 cm³/g.

Um teste de passagem (cromatografia frontal) foi então
20 conduzido nestes adsorventes para se determinar a sua eficácia. A quantidade de adsorvente usado para este teste foi de aproximadamente 81 g.

O método operacional para a obtenção das curvas de passagem foi o seguinte:

- preenchimento da coluna com a peneira e colocação da
25 coluna na armação de teste;
- preenchimento com o solvente à temperatura ambiente;
- elevação progressiva na temperatura de adsorção sob uma corrente de solvente (5 cm³/min);
- injeção de solvente a 10 cm³/min quando a temperatura de

adsorção fosse atingida;

- permutação solvente/carga para a injeção da carga (10 cm³/min);

- injeção da carga então mantida durante um período de tempo suficientemente prolongado para ser atingido o equilíbrio termodinâmico; e

- coleta e análise do efluente de passagem.

A pressão foi suficiente para que a carga permanecesse na fase líquida, isto é, 1 MPa. A temperatura de adsorção foi de 175°C.

A composição da carga foi a seguinte:

para-xileno: 45% em peso;

meta-xileno: 45% em peso; e

isooctano: 10% em peso (este último foi usado como rastreador para se estimar os volumes não seletivos e não está envolvido na separação).

Os resultados de passagem são dados na tabela abaixo:

A seletividade de para-xileno em relação ao meta-xileno é calculada por equilíbrio de massas.

Natureza do sólido	LOI ⁽¹⁾ a 900°C	Temp ⁽²⁾	Capacidade ⁽³⁾	Seletividade $\alpha_{pX/mX}$ ⁽⁴⁾	Altura teórica da bandeja
BaX	5,9%	175°C	0,176	3,59	3,71

(1) LOI: perda na ignição;

(2) Temp: temperatura de adsorção;

(3) Capacidade é expressa em cm³ de aromáticos de C₈ adsorvidos por grama de adsorvente;

(4) pX = para-xileno; mX = meta-xileno.

A resistência mecânica foi também medida usando-se o método dado na descrição da presente invenção. A pressão necessária para se obter 0,5% de partículas finas foi de 1,80 MPa.

Exemplo 2 (comparativo)

840 g (expressos em forma de equivalente calcinado) de pó de zeólito NaX preparado usando-se o método operacional descrito em B foram

aglomerados por mistura íntima dos mesmos com 160 g de caulim (expresso em forma de equivalente calcinado) e a quantidade adequada de água para a formação de aglomerados por extrusão. Os extrudados foram secados triturados de modo a se recuperar as partículas, cujo diâmetro equivalente foi de 0,7 mm, calcinando-se então a 550°C em uma corrente de nitrogênio durante 2 horas.

A troca de bário foi conduzida em condições operacionais idênticas às do exemplo 1 exceto pela concentração de solução de BaCl_2 , que foi de 0,7M, lavando-se em seguida e secando-se a 80°C durante 2 horas e finalmente ativando-se a 250°C durante 2 horas em uma corrente de nitrogênio.

O grau de troca de bário foi de 97% e perda na ignição (medida a 900°C) foi de 5,8%. O volume de microporos medido usando-se o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K (-196,15°C) depois de se extrair os gases a vácuo a 300°C durante 16 horas foi de 0,235 cm³/g.

Um teste de passagem (cromatografia frontal) foi então conduzido nestes adsorventes a fim de se determinar a sua eficácia. A quantidade de adsorvente usado para este teste foi de aproximadamente 73 g.

O método operacional e a composição da carga eram idênticos aos do exemplo 1.

Os resultados de passagem são dados na tabela abaixo:

A seletividade de para-xileno em relação a meta-xileno é calculada por equilíbrio de massas.

Natureza do sólido	LOI ⁽¹⁾ a 950°C	Temp ⁽²⁾	Capacidade ⁽³⁾	Seletividade $\alpha_{pX/mX}$ ⁽⁴⁾	Altura teórica da bandeja
BaX	5,8%	175°C	0,173	3,59	2,20

A resistência mecânica foi também medida usando-se o método dado na descrição da invenção. A pressão necessária para se obter 0,5% de partículas finas foi de 1,65 MPa.

Em comparação com os resultados obtidos com o adsorvente

do Exemplo 1, pode se observar que a transferência de massa melhorou consideravelmente, tendo a altura de bandeja equivalente teórica sido consideravelmente reduzida, mas a resistência mecânica foi também substancialmente reduzida.

5 Exemplo 3 (comparativo)

Neste exemplo, foi produzido e testado um adsorvente de acordo com a técnica anterior (FR 2.789.914).

Um zeólito NaX com uma relação Si/Al de 1,25 e uma relação Na/Al de 1 foi aglomerado misturando-se intimamente 800 g (expressos em
10 forma de equivalente calcinado) de pó de zeólito X preparado de acordo com o método operacional descrito em A, 150 g de caulim (expressos em forma de equivalente calcinado) e 65 g de sílica coloidal comercializada com o nome comercial Klebosol® 30 (anteriormente comercializada com o nome Cecasol®
30) (contendo 30% em peso de SiO₂ e 0,5% de Na₂O) com a quantidade
15 adequada de água para a condução da extrusão. Os extrudados foram secados, triturados, de modo a se recuperar as partículas, cujo diâmetro equivalente foi de 0,7 mm, calcinando-se em seguida a 550°C em uma corrente de nitrogênio durante 2 horas.

200 g de grânulos deste modo obtidos foram colocados em um
20 reator de vidro dotado com uma camisa regulada a uma temperatura de 100 ± 1°C, acrescentando-se então 1,5 L de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a uma concentração de 100 g/l e deixou-se a mistura de reação se agitando durante 3 horas. Em seguida lavaram-se os grânulos em três operações sucessivas de lavagem com água, drenando-se em seguida o reator.
25 A eficácia da lavagem foi verificada medindo-se o pH final das águas de lavagem, que se encontrava entre 10 e 10,5.

Em seguida a troca de bário foi conduzida em condições operacionais idênticas às do Exemplo 2 seguida por lavagem e em seguida secagem a 80°C durante 2 horas e finalmente ativação a 250°C durante 2

horas sob uma corrente de nitrogênio. O grau de troca de bário deste adsorvente foi de 95% e a sua perda na ignição foi de 6,0%. O volume de microporos medido usando-se o método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K (-196,15°C) depois de uma extração dos gases a vácuo a 300°C durante 16 horas foi de 0,25 cm³/g.

Um teste de passagem (cromatografia frontal) foi conduzido a fim de se determinar a eficácia do adsorvente preparado nas condições operacionais descritas acima. A quantidade de peneiras usadas para estes testes foi de aproximadamente 77 g.

O modo operacional e a composição da carga eram idênticos aos do Exemplo 1.

Os resultados de passagem são dados na tabela abaixo:

A seletividade de para-xileno em relação a meta-xileno foi calculada por equilíbrio de massas.

Natureza do sólido	LOI ⁽¹⁾ a 900°C	Temp ⁽²⁾	Capacidade ⁽³⁾	Seletividade $\alpha_{pX/mX}$ ⁽⁴⁾	Altura teórica da bandeja
BaX	6,0%	175°C	0,199	3,41	3,45

A pressão que teve que ser aplicada para se obter 0,5% de partículas finas foi de 2,60 MPa.

Exemplo 3a (comparativo)

Neste exemplo, foi produzido e testado um adsorvente de acordo com a técnica anterior (Exemplo 2 de FR 2.789.914 reproduzido identicamente).

Um zeólito NaX com uma relação Si/Al de 1,25 e uma relação Na/Al de 1 foi aglomerado misturando-se intimamente 800 g (expressos como equivalentes calcinados) de pó de zeólito X preparado de acordo com o método operacional descrito em A, 150 g de caulim (expressos como equivalentes calcinados), 56 g de sílica coloidal comercializada com o nome comercial Klebosol[®] 30 (anteriormente comercializado com o nome Cecasol[®] 30)(contendo 30% em peso de SiO₂ e 0,5% de Na₂O) e 6 g de carboximetil

celulose com a quantidade adequada de água para se conduzir a extrusão. Os extrudados foram secados, triturados, de modo a se recuperar as partículas, cujo diâmetro equivalente foi de 0,7 mm, calcinando-se então a 550°C em uma corrente de nitrogênio durante 2 horas.

5 200 g de grânulos assim obtidos foram colocados em um reator de vidro dotado com uma camisa regulada até uma temperatura de $100 \pm 1^\circ\text{C}$ e em seguida acrescentou-se 1,5 L de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a uma concentração de 100 g/L, e deixou-se a mistura de reação se agitar durante 3 horas. Em seguida os grânulos foram lavados em três
10 operações sucessivas de lavagem com água, drenando-se em seguida o reator. A eficácia da lavagem foi verificada medindo-se o pH final das águas de lavagem, que se encontrava entre 10 e 10,5.

Em seguida conduziu-se a troca de bário em condições operacionais idênticas às do Exemplo 2, lavando-se e secando-se em seguida
15 a 80°C durante 2 horas e finalmente ativando-se a 250°C durante 2 horas sob uma corrente de nitrogênio. O grau de troca de bário deste adsorvente foi de 97,4% e a sua perda na ignição foi de 5,2%. O volume de microporos medido usando-se o método Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K depois de extração de gases a vácuo a 300°C durante 16 horas foi de $0,244 \text{ cm}^3/\text{g}$.

20 Um teste de passagem (cromatografia frontal) foi conduzido para se determinar a eficácia do adsorvente preparados nas condições operacionais descritas acima. A quantidade de peneiras usada para estes testes foi de aproximadamente 77 g.

O modo operacional e a composição da carga eram idênticos
25 aos do Exemplo 1.

Os resultados de passagem são dados na tabela abaixo:

A seletividade de para-xileno em relação a meta-xileno foi calculada por equilíbrio de massas. Os resultados são diferentes dos indicados no Exemplo 2 de FR 2.789.914, uma vez que o método de teste é diferente.

Natureza do sólido	LOI ⁽¹⁾ a 900°C	Temp ⁽²⁾	Capacidade ⁽³⁾	Seletividade $\alpha_{pX/mX}$ ⁽⁴⁾	Altura teórica da bandeja
BaX	5,2%	175°C	0,194	3,35	3,89

A pressão que tinha sido aplicada a fim de se obter 0,5% de partículas finas foi de 2,55 MPa.

Exemplo 4 (de acordo com a presente invenção)

800 g (expressos em forma de equivalente calcinado) de pó de zeólito NaX preparado usando-se o método operacional descrito em B foram intimamente misturados e aglomerados com 150 g de caulim (expressos em forma de equivalente calcinado) e 65 g de sílica coloidal comercializada com o nome comercial Klebosol[®] 30 (anteriormente comercializado com o nome Cecasol[®] 30) (contendo 30% em peso de SiO₂ e 0,5% de Na₂O) com a quantidade de água adequada para se conduzir a extrusão. Os extrudados foram secados, triturados, de modo a se recuperar as partículas, cujo diâmetro equivalente foi de 0,7 mm, sendo então calcinadas a 550°C em uma corrente de nitrogênio durante 2 horas.

200 g de grânulos deste modo obtidos foram colocados em um reator de vidro dotado com uma camisa regulada até uma temperatura de 100 ± 1°C, acrescentando-se então 1,5 L de uma solução aquosa e hidróxido de sódio a uma concentração de 100 g/L e deixou-se a mistura de reação se agitando durante 3 horas. Em seguida os grânulos foram lavados em três operações sucessivas de lavagem com água, seguidas por drenagem do reator. A eficácia da lavagem foi verificada medindo-se o pH final das águas de lavagem, que se encontrava entre 10 e 10,5.

Em seguida a troca de bário foi conduzida nas condições operacionais idênticas às do Exemplo 2, lavando-se em seguida e secando-se a 80 °C durante 2 horas e finalmente ativando-se a 250 °C durante 2 horas sob uma corrente de nitrogênio.

O grau de troca de bário deste adsorvente foi de 95 % e sua perda na ignição foi de 6,0 %. O volume de microporos medido usando-se o

método de Dubinin por adsorção de nitrogênio a 77 K (-196,15°C) depois de extração de gases a vácuo a 300 °C durante 16 horas foi de 0,256 cm³/g.

Um teste de passagem (cromatografia frontal) foi então conduzido nestes adsorventes para se determinar a sua eficácia. A quantidade
5 de adsorvente usada para estes testes foi de aproximadamente 76 g.

O método operacional e a carga da composição eram idênticos aos do Exemplo 1.

Os resultados da passagem são dados na tabela abaixo.

A seletividade de para-xileno em relação meta-xileno é
10 calculada por equilíbrio de massas.

Natureza do sólido	LOI ⁽¹⁾ a 900°C	Temp ⁽²⁾	Capacidade ⁽³⁾	Seletividade $\alpha_{pX/mX}$ ⁽⁴⁾	Altura teórica da bandeja
BaX	6,0%	175°C	0,194	3,33	2,26

A resistência mecânica foi também medida usando-se o método dado na descrição da invenção. A pressão necessária para se obter 0,5 % de partículas finas foi de 2,40 MPa.

Pode se observar que os adsorventes de acordo com a invenção
15 combinam simultaneamente, uma seletividade, uma transferência de massa e uma resistência mecânica que foram melhorados em comparação com os adsorventes da técnica anterior.

REIVINDICAÇÕES

1. Adsorventes zeolíticos aglomerados à base de cristais de zeólito X com um diâmetro numérico médio de $1,7\ \mu\text{m}$ ou menos, uma relação atômica de Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$, sendo pelo menos 90% dos sítios catiônicos trocáveis dos mesmos ocupados ou por íons de bário somente ou por íons de bário e íons de potássio, sendo possível que os sítios trocáveis ocupados por potássio representem até $1/3$ dos sítios trocáveis ocupados por bário + potássio, e um aglutinante inerte, caracterizados pelo fato de que o volume Dubinin dos ditos adsorventes é de $0,245\ \text{cm}^3/\text{g}$ ou mais e em que a resistência mecânica é de 2 MPa ou mais.

2. Adsorventes de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que o volume Dubinin dos mesmos é de $0,250\ \text{cm}^3/\text{g}$ ou mais.

3. Adsorventes de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que o volume Dubinin dos mesmos é de $0,253\ \text{cm}^3/\text{g}$ ou mais.

4. Adsorventes de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizados pelo fato de que a troca global total com bário somente ou com bário + potássio é superior ou igual 95%.

5. Adsorventes de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que a perda por ignição medidos a 900°C é de entre 4,0 a 7,7%, e de preferência entre 5,2 a 7,7%.

6. Adsorventes de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizados pelo fato de que o diâmetro numérico médio dos cristais está compreendido entre $0,1$ e $1,7\ \mu\text{m}$.

7. Adsorventes de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizados pelo fato de que o diâmetro numérico médio dos cristais está compreendido entre $0,1$ e $1,6\ \mu\text{m}$.

8. Adsorventes de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 7, caracterizados pelo fato de a relação atômica de Si/Al varia de 1,2 a 1,3.

9. Processo para a obtenção de adsorventes conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que

5 compreende as seguintes etapas:

a) aglomeração de pó de zeólito X com um diâmetro numérico médio de 1,7 μm ou menos, tendo uma relação atômica de Si/Al tal que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ com um aglutinante que contém pelo menos 80% em peso de argila zeolitizável e opcionalmente uma fonte de sílica, formação, e

10 em seguida secagem e calcinação;

b) zeolitização do aglutinante pela ação de uma solução alcalina básica;

c) substituição de pelo menos 90% dos sítios trocáveis do zeólito X com bário, lavando-se em seguida e secando-se o produto assim

15 tratado;

d) substituição opcional de no máximo 33% dos sítios trocáveis do zeólito X com potássio, lavando-se em seguida e secando-se o produto assim tratado; e

e) ativação,

- sendo possível que a troca opcional de potássio (etapa d) seja conduzida antes e/ou depois da troca de bário e/ou simultaneamente com (etapa c).

20

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o diâmetro numérico médio dos cristais está compreendido

25 entre 0,1 e 1,7 μm .

11. Processo para a obtenção de adsorventes de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o diâmetro numérico médio dos cristais está compreendido entre 0,1 e 1,6 μm .

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9

a 11, caracterizado pelo fato de que a relação atômica de Si/Al está compreendida entre 1,2 e 1,3.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado pelo fato de que a ativação da etapa e) consiste em uma
5 ativação térmica conduzida a uma temperatura de 200 a 300°C.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 13, caracterizado pelo fato de que a solução alcalina da etapa b) tem uma concentração de pelo menos 0,5M.

15. Processo de recuperação de para-xileno a partir de frações
10 isoméricas aromáticas C_8 na fase líquida, caracterizado pelo fato de que compreende a adsorção do para-xileno por meio de um adsorvente como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8 na presença de um dessorvente.

16. Processo de recuperação de para-xileno de acordo com a
15 reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o dito adsorvente zeolítico está funcionado em um tipo de leito móvel simulado.

17. Processo de recuperação de para-xileno de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o dito adsorvente zeolítico está funcionado em um tipo de contra-corrente simulada.

20 18. Processo de recuperação de para-xileno de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o dito adsorvente zeolítico está funcionado em um tipo de co-corrente simulada.

19. Processo de recuperação de para-xileno a partir de frações de isômero aromático de C_8 na fase gasosa, caracterizado pelo fato de que
25 compreende adsorção de para-xileno por meio de um adsorvente como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8 na presença de um dessorvente.

20. Processo de recuperação de para-xileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 19, caracterizado pelo fato de que o

dessorvente é tolueno ou para-dietilbenzeno.

21. Processo de separação de açúcares, caracterizado pelo fato de que emprega um adsorvente como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

5 22. Processo de separação de alcoóis poliídricos, caracterizado pelo fato de que emprega um adsorvente como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

10 23. Processo de separação de isômeros substituídos de tolueno, tais como nitrotolueno, dietiltolueno, toluenodiamina, caracterizado pelo fato de que emprega um adsorvente como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

24. Processo de separação de cresóis, caracterizado pelo fato de que emprega um adsorvente como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.