



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 122019021410-7 B1



(22) Data do Depósito: 10/12/2013

(45) Data de Concessão: 11/08/2020

(54) Título: ADSORVENTES ZEOLÍTICOS, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SEUS USOS

(51) Int.Cl.: B01J 20/18; B01J 20/28; C07C 29/76; C07C 37/82; C07C 7/13.

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2012 FR 1261964.

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE; IFP ENERGIES NOUVELLES.

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

(86) Pedido PCT: PCT EP2013076021 de 10/12/2013

(87) Publicação PCT: WO 2014/090771 de 19/06/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/10/2019

(62) Pedido Original do Dividido: BR112015013745-8 - 10/12/2013

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a adsorventes zeolíticos baseados em pequenos cristais de zeólito X aglomerados compreendendo bário, combinando propriedades ótimas em termos de seletividade e de resistência mecânica. Estes adsorventes têm aplicações na separação de frações de isômeros C8 aromáticos e, em particular, xilenos, na separação de isômeros de tolueno substituídos, tais como nitrotolueno, dietiltolueno, ou toluenodiamina, na separação de cresóis e na separação de álcoois poliídricos, tais como açúcares.

**“ADSORVENTES ZEOLÍTICOS, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SEUS USOS”**

**DIVIDIDO DO PEDIDO BR112015013745-8, DEPOSITADO EM 10 DE DEZEMBRO DE 2013.**

**CAMPO TÉCNICO**

**[0001]** A invenção refere-se a adsorventes, na forma de aglomerados (adsorvente zeolítico aglomerado) baseados em pequenos cristais de zeólitos X compreendendo bário ou bário e potássio, a seu processo de preparação e a seus usos.

**[0002]** Estes adsorventes exibem tanto uma capacidade de adsorção otimizada como uma resistência mecânica otimizada, e podem ser usados, mais particularmente, para a produção de para-xileno muito puro a partir de um estoque de alimentação de hidrocarbonetos aromáticos compreendendo isômeros tendo 8 átomos de carbono.

**ARTE ANTERIOR**

**[0003]** O uso de adsorventes zeolíticos aglomerados compostos de zeólitos X ou Y contendo, além de cátions de sódio, íons de bário, potássio ou estrôncio, sozinhos ou como misturas, a fim de seletivamente adsorver para-xileno em uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos, é bem conhecido na arte anterior.

**[0004]** As Patentes US 3 558 730, US 3 558 732, US 3 626 020 e US 3 663 638 mostram que adsorventes zeolíticos compreendendo aluminossilicatos baseados em sódio e bário (US 3 960 774), ou baseados em sódio, bário e potássio, são eficazes para a separação de para-xileno presente em frações C<sub>8</sub> aromáticas (frações compreendendo hidrocarbonetos aromáticos tendo 8 átomos de carbono).

**[0005]** Os adsorventes zeolíticos descritos na Patente US 3 878 127 são usados como agentes de adsorção em processos de fase líquida, preferivelmente, do tipo de

contracorrente simulada, similar àqueles descritos na Patente US 2 985 589 e que se aplicam, entre outros, às frações C<sub>8</sub> aromáticas.

**[0006]** Nas patentes listadas acima, os adsorventes zeolíticos são providos em forma de pó ou na forma de aglomerados compostos predominantemente de zeólitos e até 20 % em peso de um aglutinante inerte.

**[0007]** A síntese de zeólitos X é geralmente realizada por nucleação e cristalização de géis de aluminossilicato. Geralmente, os cristais de zeólitos são preparados a partir de soluções compreendendo sódio aquoso (p. ex., solução de hidróxido de sódio aquoso) e, se desejado, os cátions de sódio podem ser substituídos por (trocados com), em todo ou em parte, outros cátions, por exemplo, bário ou bálio e potássio. Estas trocas de cátions podem ser realizadas antes e/ou após aglomeração do zeólito pulverulento com o aglutinante de aglomeração, de acordo com as técnicas convencionais conhecidas a uma pessoa hábil na arte.

**[0008]** A síntese de zeólitos X resulta em cristais (geralmente na forma de pó), cujo uso em escala industrial é particularmente difícil (quedas de pressão significativas durante as operações de manipulação). Preferência é então dada às formas aglomeradas destes cristais, na forma de grãos, produtos entrelaçados e outros aglomerados, sendo possível que estas ditas formas sejam obtidas por extrusão, pelotização e outras técnicas de aglomeração conhecidas a uma pessoa hábil na arte. Estes aglomerados não exibem as desvantagens inerentes aos materiais pulverulentos.

**[0009]** Estes aglomerados, se na forma de blocos, contas, extrusados e outras, são geralmente de cristais de zeólito(s), que constituem o componente ativo (no sentido da adsorção), e de um aglutinante destinado a garantir a coesão dos cristais na forma de aglomerados e a conferir sobre eles uma resistência mecânica

suficiente para suportar as vibrações e movimentos aos quais eles são submetidos durante as operações para separação dos isômeros das frações C8 aromáticas.

**[0010]** Entretanto, as propriedades de adsorção destes aglomerados são obviamente reduzidas em comparação com o pó formado de cristais, devido à presença de aglutinante de aglomeração que é inerte com respeito à adsorção.

**[0011]** Vários meios já foram propostos para superar esta desvantagem do aglutinante de aglomeração sendo inerte com respeito aos desempenhos de adsorção, incluindo a conversão de todos ou pelo menos uma parte do aglutinante de aglomeração em ativo de zeólito, do ponto de vista da adsorção. Esta operação é atualmente bem conhecida a uma pessoa hábil na arte, por exemplo, sob o nome de “zeolitização”. A fim de facilmente realizar esta operação, uso é feito de aglutinantes zeolitizáveis, geralmente pertencentes à família caulinita e, preferivelmente, antecipadamente calcinados em temperaturas geralmente entre 500 °C e 700 °C.

**[0012]** Uma forma alternativa consiste em moldar grãos de caulim e, em seguida, zeolitizar o caulim; o seu princípio é exposto em “Peneiras Moleculares de Zeólito” por D.W. Breck, John Wiley e Sons, Nova York (1973), pág. 313 e as seguintes. Esta tecnologia tem sido sucessivamente aplicada à produção de grãos de zeólito A ou zeólito X, até 95 % em peso de composto do próprio zeólito e de um resíduo de aglutinante inconvertido (vide, por exemplo, US 3 119 660, onde é constatado que a produção de zeólito X requer a adição de uma fonte de sílica ao meio de reação).

**[0013]** O Pedido de Patente FR 2 789 914 descreve um processo para a manufatura de aglomerados baseados em zeólito X, com uma relação Si/Al entre 1,15 e 1,5, trocada com bário e, opcionalmente, com potássio, aglomerando-se o pó de dito zeólito X com um aglutinante, uma fonte de sílica e carboximetilcelulose e, em seguida, zeolitzando-se o aglutinante por imersão do aglomerado em um líquido

alcalino. Após troca dos íons de zeólito por íons de bário (e, opcionalmente, íons de potássio) e ativação, os aglomerados assim obtidos exibem, do ponto de vista da adsorção de para-xileno presente em frações C8 aromáticas, melhoradas propriedades em comparação com os adsorventes preparados a partir da mesma quantidade de zeólito X e aglutinante, porém nos quais o aglutinante não é zeolitizado.

**[0014]** Mais recentemente, a Patente US 7 820 869 descreve um processo para a separação do para-xileno presente em frações aromáticas, empregando-se um adsorvente tipo “sem-aglutinante”, isto é, desprovido de material amorfou com uma quantidade de material amorfou menor do que 2 % em peso, com base no zeólito X, cuja perda de ignição é entre 3 % e 5 %. Estes adsorventes são obtidos após uma etapa de zeolitização do aglutinante e não compreendem, ou somente em uma quantidade menor do que 2 % em peso e, com frequência, menor do que 0,5 % em peso de, material amorfou ou não-zeolítico. Eles exibem uma capacidade de adsorção melhorada e propriedades de transferência melhoradas para processos de separação de baixa temperatura tendo curtos tempos de ciclo. Por outro lado, nenhuma informação é fornecida sobre a resistência mecânica de tais partículas “sem-aglutinante”.

**[0015]** Além disso, para boas propriedades de seletividade com respeito à entidade a ser separada da mistura de reação, o adsorvente tem que exibir boas propriedades de transferência de material, a fim de garantir um número de placas teóricas suficiente para realizar separação eficaz das entidades em uma mistura, como é mostrado por Ruthven no trabalho intitulado “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, John Wiley & Sons (1984), págs. 326 e 407. Ruthven mostra (*ibidem*, pág. 243) que, no caso de um adsorvente na forma de aglomerados

(adsorvente zeolítico aglomerado), a transferência de material total depende da adição de resistência difusional intracristalina e de resistência difusional entre os cristais. A resistência difusional intracristalina é proporcional ao quadrado dos raios dos cristais e inversamente proporcional à difusividade das moléculas intracristalinas.

**[0016]** A resistência difusional entre os cristais (também conhecida como resistência de macroporo) é, por sua vez, proporcional ao quadrado dos raios dos aglomerados e inversamente proporcional à difusividade das moléculas dos macroporos. Quanto a uma dada estrutura de zeólito, um dado tamanho de aglomerado e uma dada temperatura operacional, as difusividades são fixadas e os meios de melhorar a transferência de material consistem somente em reduzir o diâmetro dos cristais. Um aumento, com respeito à transferência total, assim, será obtido reduzindo-se o tamanho dos cristais.

**[0017]** A fim de estimar esta melhoria das cinéticas de transferência, uso pode ser feito da teoria das placas descritas por Ruthven em “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, ibidem, págs. 248-250). Esta abordagem baseia-se na representação de uma coluna por um número finito de reatores hipotéticos que são idealmente agitados (etapas teóricas). A altura equivalente das placas teóricas é uma medição direta da dispersão axial e da resistência à transferência de material do sistema.

**[0018]** A Patente US 7 812 208 descreve um processo para a separação de para-xileno presente em frações aromáticas usando um adsorvente do tipo “sem-aglutinante”, isto é, sem material amorfou com uma quantidade de material amorfou menor do que 2 % em peso, com base no zeólito X, tendo um tamanho médio de cristal menor do que 1,8 µm. Estes adsorventes são obtidos após uma etapa de

zeolitização do aglutinante. Estes adsorventes exibem melhoradas propriedades de transferência e adsorção, e não compreendem, ou somente em uma quantidade menor do que 2 % em peso e, com frequência, menor do que 0,5 % em peso, material amorfó ou não-zeolítico. Por outro lado, nenhuma informação é fornecida com respeito à resistência mecânica de tais partículas “sem-aglutinante”.

**[0019]** Uma terceira propriedade do adsorvente, necessária para garantir um bom desempenho do processo de separação de fase líquida do tipo de contracorrente simulada, é ter uma boa resistência mecânica. Isto é porque, sob condições operacionais padrão para este tipo de processo, uma significativa tensão mecânica é aplicada ao adsorvente dentro das unidades industriais, resultando na formação de finas partículas que promovem uma deterioração no desempenho (vide, por exemplo, “Primary Analysis on State of Xylene Adsorption Unit”, Li et al., Jingxi Shiyou Huagong, 2004 (4), 54-55), esta aumentando em proporção quando a resistência mecânica do adsorvente diminui.

**[0020]** Assim, o Pedido de Patente FR 2 903 978 descreve um processo para a manufatura de aglomerados com base em zeólito X, tendo pequenos cristais, com um tamanho menor do que 1,7 µm, com uma relação molar Si/Al de modo que  $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ , trocados por bário e, opcionalmente, por potássio, aglomerando-se pó de zeólito X com um aglutinante, uma fonte de sílica e, em seguida, zeolitizando-se o aglutinante por imersão dos aglomerados em um líquido alcalino. Após troca de íons de zeólito por íons de bário (e, opcionalmente, íons de potássio) e ativação, os aglomerados assim obtidos exibem melhoradas propriedades de transferência nos processos para a separação de para-xileno presente em frações aromáticas, enquanto reforçando sua resistência mecânica.

**[0021]** Consequentemente, é sabido que adsorventes zeolíticos aglomerados

baseados em zeólito X trocado por bário (ou bário e potássio) exibem boas propriedades de adsorção de xilenos e uma boa seletividade quanto ao para-xileno presente nas frações C8 aromáticas, na fase líquida.

**[0022]** Além disso, é sabido pelo WO 2008/009845 que pequenos cristais de zeólito(s) geralmente contribuem para uma melhor transferência de material, porém uma resistência mecânica mais fraca do que os cristais do mesmo zeólito de tamanho maior.

**[0023]** Uma pessoa hábil na arte, assim, espera que adsorventes zeolíticos aglomerados, baseados no zeólito X, tendo pequenos cristais, compreendendo bário (ou bário e potássio), exibam boas propriedades de adsorção de para-xileno, uma boa seletividade e uma boa transferência de material e, assim, espera que tais adsorventes exibam bons desempenhos iniciais de separação do para-xileno presente em frações C8 aromáticas em um processo de fase líquida, por exemplo, do tipo de contracorrente simulada.

**[0024]** A arte anterior ensina que a zeolitização de adsorventes aglomerados torna possível aumentar a capacidade de adsorção. A partir da arte anterior, uma pessoa hábil na arte compreenderá que pode realizar uma conversão completa do aglutinante com zeólito a fim de obter uma capacidade de adsorção máxima sem a priori afetar as propriedades mecânicas de ditos adsorventes aglomerados.

**[0025]** De fato, os inventores descobriram agora que, após completa conversão do aglutinante em zeólito, as propriedades mecânicas não são sempre retidas ou otimizadas. Uma necessidade consequentemente permanece por adsorventes zeolíticos aglomerados exibindo boas propriedades mecânicas e boas propriedades de seletividade, em particular, do ponto de vista da separação de isômeros de xileno de frações C8 aromáticas. Os inventores descobriram assim que existe um

compromisso entre ótima adsorção e ótima resistência mecânica.

**[0026]** É, assim, um objetivo da presente invenção prover adsorventes zeolíticos aglomerados, baseados em zeólito X, tendo pequenos cristais, compreendendo bário ou bário e potássio, os ditos adsorventes combinando:

- uma boa seletividade
- uma transferência de material melhorada
- uma capacidade de adsorção ótima, e
- uma boa resistência mecânica,

**[0027]** para a separação do para-xileno presente em frações aromáticas C8 em um processo de fase líquida, por exemplo, do tipo de contracorrente simulada.

**[0028]** Os inventores constataram que os adsorventes zeolíticos, baseados em zeólito X, tendo pequenos cristais aglomerados com um aglutinante zeolitizável, cujo aglutinante foi submetido a uma reação de zeolitização completa ou virtualmente completa, a fim de respectiva e completamente ou virtual e completamente converter o aglutinante em material ativo, não exibir uma capacidade de adsorção máxima ou uma boa resistência mecânica.

**[0029]** Os inventores descobriram que o melhor compromisso entre a capacidade de adsorção máxima e a alta resistência mecânica não ocorre em um grau máximo de zeolitização, porém, em um grau de zeolitização de modo que o conteúdo da fase não-zeolítica do adsorvente seja entre 2 % e 5 % em peso, com respeito ao peso total de dito adsorvente.

## DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

**[0030]** Um primeiro assunto da presente invenção é assim um adsorvente zeolítico aglomerado, tendo propriedades otimizadas, em particular, para a separação de para-xileno de frações C8 aromáticas. O adsorvente zeolítico

aglomerado exibe propriedades de seletividade máxima, com respeito ao para-xileno, e de transferência de material, enquanto exibindo uma resistência mecânica máxima em combinação com uma capacidade de adsorção otimizada, e é particularmente adequado para uso em um processo para a separação de para-xileno na fase líquida, preferivelmente, do tipo de contracorrente simulada.

**[0031]** Assim, a presente invenção refere-se a um adsorvente zeolítico aglomerado, baseado em cristais de zeólito X e em pelo menos uma fase não-zeolítica, em que o adsorvente:

- os cristais de zeólito X exibem:
  - i. um diâmetro médio numérico menor do que ou igual a 1,7 µm, preferivelmente, menor do que ou igual a 1,5 µm e, mais preferivelmente, menor do que ou igual a 1,2 µm,
  - ii. uma relação atômica Si/Al entre 1,00 e 1,50, preferivelmente, entre 1,05 e 1,50 e, mais preferivelmente, entre 1,10 e 1,50, limites incluídos,
- o conteúdo em peso de fase não-zeolítica (NZP) é de modo que  $2,0\% < NZP < 5,0\%$ , preferivelmente, de modo que  $3,0\% < NZP < 5,0\%$ , mais preferivelmente, de modo que  $3,0\% < NZP < 4,0\%$ , vantajosamente, de modo que  $3,2\% < NZP < 3,7\%$ , em peso do peso total de adsorvente,
- o conteúdo em peso de óxido de bário (BaO) é maior do que 23 %, preferivelmente, maior do que 32 % e, mais preferivelmente, maior do que 33 %, com respeito ao peso total do adsorvente,
- o conteúdo em peso de óxido de potássio K<sub>2</sub>O é menor do que 9 %, preferivelmente, menor do que 8 % e, mais preferivelmente, entre 0 %

e 2 %, vantajosamente entre 0 % e 1 %, limites incluídos, com respeito ao peso total do adsorvente e

- o conteúdo total em peso de óxidos de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso, outros que não BaO e K<sub>2</sub>O, é menor do que 5 % e é, preferivelmente, entre 0 % e 2 % e, vantajosamente, entre 0 % e 1 %, limites incluídos, com respeito ao peso total do adsorvente.

**[0032]** O adsorvente zeolítico aglomerado, de acordo com a presente invenção, é um adsorvente baseado em cristais de zeólito do tipo faujasita, geralmente referenciado sob o nome do tipo X. O termo “zeólito X” é entendido significar os zeólitos dos quais a relação atômica Si/Al é entre 1,00 e 1,50, limites incluídos, preferivelmente, entre 1,05 e 1,50, limites incluídos e, mais preferivelmente ainda, entre 1,10 e 1,50, limites incluídos.

**[0033]** Entre os zeólitos X, atualmente é comumente aceito reconhecer dois subgrupos indicados, zeólitos LSX e zeólitos MSX. Os zeólitos LSX exibem uma relação atômica Si/Al igual a aproximadamente 1, e os zeólitos MSX exibem uma relação atômica Si/Al entre aproximadamente 1,05 e aproximadamente 1,15, limites incluídos.

**[0034]** De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, os cristais de zeólito X exibem uma relação atômica Si/Al entre 1,10 e 1,50, limites incluídos. De acordo com outra forma de realização preferida, os cristais de zeólito X são cristais de zeólito LSX com uma relação atômica Si/Al igual a aproximadamente 1. Entretanto, a invenção não exclui o adsorvente de conter misturas de dois ou diversos tipos de zeólitos X como há pouco definido.

**[0035]** De acordo com já outra forma de realização preferida da presente invenção, o diâmetro médio numérico dos cristais de zeólitos X é, vantajosamente,

entre 0,1 µm e 1,5 µm, mais vantajosamente, entre 0,1 µm e 1,2 µm, limites incluídos.

**[0036]** Os adsorventes zeolíticos, de acordo com a presente invenção, assim, compreendem cristais de zeólito(s) X e pelo menos uma fase não-zeolítica (NZP), isto é, uma fase não-cristalina, que é essencialmente inerte com respeito à adsorção. O grau de cristalinidade do adsorvente, de acordo com a invenção, é medido por análise de difração de raio-X, conhecida a uma pessoa hábil na arte sob o acrônimo XRD.

**[0037]** O adsorvente zeolítico da invenção é, preferivelmente, na forma de aglomerados, isto é, ele é composto de cristais de zeólito(s) e de pelo menos uma fase não-zeolítica compreendendo pelo menos um aglutinante de aglomeração que torna possível a coesão dos cristais entre si. O adsorvente zeolítico aglomerado da invenção é indicado, sem distinção, adsorvente zeolítico aglomerado, adsorvente zeolítico ou, mais simplesmente ainda, aglomerado(s), na continuação da presente descrição.

**[0038]** De acordo com ainda outra forma de realização da invenção, o adsorvente zeolítico exibe um teor em peso de óxido de bário (BaO) entre 33 % e 42 %, limites incluídos, e tipicamente entre 35 % e 38 %, limites incluídos, com respeito ao peso total de adsorvente.

**[0039]** De acordo com uma forma de realização preferida, o adsorvente zeolítico, de acordo com a invenção, exibe uma perda de ignição, medida a 950 °C, de acordo com Padrão NF EN 196-2, entre 4,0 % e 7,7 %, preferivelmente, entre 4,5 % e 6,5 % e, vantajosamente, entre 4,8 % e 6 %, limites incluídos.

**[0040]** Como indicado acima, o adsorvente zeolítico, de acordo com a presente invenção, surpreendentemente exibe um compromisso óptico entre a capacidade de

adsorção e a resistência mecânica. Esta resistência mecânica é medida por Shell Method Series SMS 1471-74, adaptado para aglomerados com um tamanho menor do que 1,6 mm, e é geralmente maior do que ou igual a 1,8 MPa, mais em geral, maior do que ou igual a 2 MPa e, tipicamente, maior do que ou igual a 2,1 MPa.

**[0041]** Por sua vez, a capacidade de adsorção é quantificada medindo-se o volume microporoso do adsorvente, cujo volume é estimado pela equação de Dubinin-Raduskevitch, por adsorção de nitrogênio ( $N_2$ ) em uma temperatura de 77 K, após desgaseificação sob vácuo a 300 °C por 16 horas. O volume microporoso dos adsorventes zeolíticos da invenção foi assim medido como sendo maior do que 0,250  $cm^3/g$ , tipicamente, dentro de uma faixa estendendo-se de 0,256  $cm^3/g$  a 0,288  $cm^3/g$ .

**[0042]** De acordo com outro aspecto, a invenção refere-se a um processo para a preparação dos adsorventes zeolíticos aglomerados, como recentemente definido, cujo processo compreende pelo menos as etapas de:

- a. aglomeração de cristais de zeólito X com um diâmetro médio numérico menor do que ou igual a 1,7  $\mu m$ , preferivelmente, menor do que ou igual a 1,5  $\mu m$  e, mais preferivelmente, menor do que ou igual a 1,2  $\mu m$ , com uma relação atômica Si/Al entre 1,00 e 1,50, preferivelmente, entre 1,05 e 1,50 e, mais preferivelmente ainda, entre 1,10 e 1,50, limites incluídos, com um aglutinante compreendendo pelo menos 80 % em peso, preferivelmente, pelo menos 90 % em peso e, mais preferivelmente, pelo menos 95 % em peso de argila zeolitizável e com uma fonte de sílica, em seguida, conformando os aglomerados e, finalmente, secagem e calcinação de ditos aglomerados,
- b. zeolitização de dito aglutinante zeolitizável, colocando-se os

aglomerados obtidos na etapa a) em contato com uma solução alcalina básica,

- c. troca catiônica dos aglomerados da etapa b), colocando-os em contato com uma solução de íons de bário, ou de íons de bário e íons de potássio,
- d. troca catiônica opcional, colocando-se os aglomerados da etapa c) em contato com uma solução de íons de potássio,
- e. em seguida, lavagem e secagem dos aglomerados assim obtidos, e
- f. produção do adsorvente zeolítico por ativação dos aglomerados obtidos na etapa e).

**[0043]** O tamanho dos cristais de zeólito X usados na etapa a) e dos cristais de zeólito X dos aglomerados é medido por observação, usando-se um microscópio eletrônico de varredura (SEM). Esta observação SEM também torna possível confirmar a presença de fase não-zeolítica compreendendo, por exemplo, aglutinante residual (aglutinante não convertido durante a etapa de zeolitização) ou qualquer outra fase amorfa dos aglomerados.

**[0044]** Os cristais comerciais mais comuns de zeólito X geralmente exibem um diâmetro maior do que ou igual a 1,8 µm. Os cristais empregados no contexto da presente invenção, preferivelmente, exibem um diâmetro médio numérico menor do que ou igual a 1,7 µm, preferivelmente, estritamente menor do que 1,5 µm e, melhor ainda, menor do que ou igual a 1,2 µm. Os cristais para os quais o diâmetro médio numérico é estritamente menor do que 1,2 µm são considerados como cristais muito pequenos. No presente documento, o termo “diâmetro médio numérico” ou outro “tamanho” é empregado para os cristais de zeólito e para os aglomerados. O método para medir estas quantidades é explicado mais tarde na descrição.

**[0045]** A aglomeração e a conformação (etapa a) podem ser realizadas de acordo com qualquer técnica conhecida a uma pessoa hábil na arte, tal como extrusão, compactação, aglomeração e outras. As proporções do aglutinante de aglomeração (vide definição mais tarde) e de zeólito empregadas são tipicamente aquelas da arte anterior, isto é, de 5 partes a 20 partes em peso de aglutinante por 95 partes a 80 partes em peso de zeólito. Os aglomerados resultantes da etapa a), quer na forma de contas, extrusados ou outras, geralmente têm um diâmetro médio numérico, ou seu comprimento (maior dimensão quando eles não são esféricos), entre 0,4 mm e 2 mm, em particular, entre 0,4 mm e 0,8 mm e, preferivelmente, entre 0,4 mm e 0,65 mm, limites incluídos.

**[0046]** Na conclusão da etapa a), as partículas mais finas de aglomerados podem ser removidas por ciclonagem e/ou peneiração, e/ou as partículas excessivamente grandes podem ser removidas por peneiração ou esmagamento, no caso de extrusados, por exemplo.

**[0047]** O aglutinante de aglomeração empregado na etapa a) compreende pelo menos 80 % em peso, preferivelmente, pelo menos 90 % em peso, mais preferivelmente, pelo menos 95 % em peso e, mais particularmente, pelo menos 96 % em peso de argila zeolitizável e pode também compreender outros aglutinantes inorgânicos, tais como bentonita, atapulgita e outros. O termo “argila zeolitizável” é compreendido significar uma argila ou uma mistura de argilas que é capaz de ser convertida em material zeolítico, geralmente por ação de uma solução alcalina básica. A argila zeolitizável geralmente pertence à família de caulins, caulinitas, nacritas, dickitas, haloisita e/ou metacaulins. O caulim é preferido e mais comumente utilizado.

**[0048]** O pó formado de zeólito X, empregado na etapa a), pode resultar da

síntese de cristais de zeólito X compreendendo predominantemente, na verdade mesmo exclusivamente, cátions de sódio, por exemplo, zeólitos NaX (ou 13X), mas não estaria afastando-se do escopo da invenção usar um pó que tenha sido submetido, entre a síntese da forma NaX e seu uso na etapa a), a uma ou mais trocas catiônicas. Neste caso, as etapas de troca catiônica c) e d), consequentemente, tornar-se-iam desnecessárias.

**[0049]** A fonte opcional de sílica pode ser de qualquer tipo conhecido a uma pessoa hábil na arte que seja um especialista na síntese de zeólitos, por exemplo, sílica coloidal, diatomáceas, perlita, cinzas volantes, areia ou qualquer outra forma de sílica sólida.

**[0050]** Durante a etapa a), além do pó formado de zeólito X e do aglutinante, aditivos podem também ser adicionados, por exemplo, aditivos destinados a facilitar a aglomeração ou para melhorar o endurecimento dos aglomerados formados, tais como lignina, amido, carboximetilcelulose e outros aditivos conhecidos a uma pessoa hábil na arte.

**[0051]** Após a secagem na etapa a), a calcinação é realizada em uma temperatura geralmente entre 500 °C e 600 °C, e torna possível converter a argila zeolitizável, tipicamente caulim, em metacaulim, que pode, em seguida, ser convertido em zeólito durante a etapa de zeolitização (etapa b). O seu princípio é demonstrado em “Zeolite Molecular Sieves” de D.W. Breck, John Wiley e Sons, Nova York (1973), págs. 314-315.

**[0052]** A zeolitização do aglutinante de aglomeração é realizada de acordo com qualquer método já bem conhecido a uma pessoa hábil na arte, e pode, por exemplo, ser realizado por imersão do produto da etapa a) em uma solução alcalina básica, geralmente uma solução aquosa, por exemplo, uma solução aquosa de

hidróxido de sódio e/ou hidróxido de potássio.

**[0053]** Os inventores descobriram que a quantidade mínima em peso da fase não-zeolítica não coincide exatamente com as propriedades mecânicas ótimas da resistência do leito (BS), tipicamente uma BS maior do que ou igual a 1,8 MPa, preferivelmente, maior do que ou igual a 2 MPa, para o tipo de adsorvente zeolítico definido acima. Consequentemente, a zeolitização tem que ser finamente controlada, a fim de obter-se o compromisso ótimo entre a quantidade em peso de fase não-zeolítica (NZP) e resistência mecânica, em particular, BS. Como indicado acima, o adsorvente zeolítico aglomerado da presente invenção exibe uma quantidade em peso de fase não-zeolítica (NZP), de modo que  $2,0\% < NZP < 5,0\%$ .

**[0054]** Os parâmetros que podem ter uma influência sobre o grau ótimo da zeolitização a ser aplicada durante a síntese do adsorvente zeolítico, de acordo com a invenção, são, em particular, a concentração da solução alcalina usada, a temperatura em que a zeolitização é realizada, e a duração da reação de zeolitização, isto é, o tempo de permanência do adsorvente zeolítico em dita solução alcalina utilizada.

**[0055]** Assim, a etapa de zeolitização, de acordo com o processo da invenção, torna possível obter-se um adsorvente zeolítico alcançando o compromisso ótimo entre a capacidade de adsorção e a resistência mecânica, em particular BS. Os exemplos apresentados mais tarde por meio de ilustração da presente invenção mostram que este compromisso ótimo é obtido ajustando-se a concentração da solução alcalina básica, a temperatura de zeolitização e a duração da zeolitização.

**[0056]** Como uma regra geral, a concentração da solução de zeolitização alcalina é, preferivelmente, entre 0,5M e 5M. A zeolitização é, preferivelmente, realizada sob condições quentes, em uma temperatura maior do que a temperatura ambiente e,

tipicamente, em temperaturas da ordem de 80 °C a 100 °C, por exemplo, entre a temperatura ambiente (isto é, aproximadamente 20 °C) e o ponto de ebulação da solução de zeolitização alcalina. A duração do processo de zeolitização é geralmente entre algumas dezenas de minutos e algumas horas, preferivelmente, entre aproximadamente 1 hora e 8 horas, mais preferivelmente, entre aproximadamente 2 horas e 6 horas.

**[0057]** A etapa c), de troca com bário dos cátions de zeólito, é realizada de acordo com métodos convencionais conhecidos a uma pessoa hábil na arte e geralmente colocando-se os aglomerados resultantes da etapa b) (ou etapa d) em contato com um sal de bário, tal como cloreto de bário ( $BaCl_2$ ), em solução aquosa em uma temperatura entre a temperatura ambiente e 100 °C e, preferivelmente, entre 80 °C e 100 °C. A fim de rapidamente obter-se altos teores de óxido de bário, isto é, preferivelmente mais do que 32 % em peso, com respeito ao peso total do aglomerado e, preferivelmente, variando-se de 33 % a 42 % em peso e, vantajosamente, variando-se de 35 % a 38 % em peso, com respeito ao peso total do aglomerado, é preferível operar com um grande excesso de íons de bário, com respeito aos cátions do zeólito que são desejados para troca, tipicamente um excesso da ordem de 10 a 12, vantajosamente realizando-se sucessivas trocas.

**[0058]** A troca opcional com potássio (etapa d) pode ser realizada antes e/ou após a troca com bário (etapa c). Como indicado acima, também é possível aglomerar na etapa a) pó formado de zeólito X já contendo íons de potássio (pré-troca dos cátions presentes no zeólito X de partida, tipicamente, cátions de sódio, por íons potássio antes da etapa a) e liberação (ou não) na etapa d).

**[0059]** Uma operação de lavagem, geral e preferivelmente com água, é subsequentemente realizada seguida por uma operação de secagem no aglomerado

assim obtido.

**[0060]** A ativação que segue a operação de secagem é realizada convencionalmente de acordo com métodos conhecidos a uma pessoa hábil na arte, por exemplo, em uma temperatura geralmente entre 100 °C e 400 °C, preferivelmente, entre 200 °C e 300 °C. Esta etapa e) de ativação tem o objetivo de fixar o teor de água e também a perda de ignição do adsorvente em um modo que é ótimo para o uso tensionado. A ativação é geralmente realizada por ativação térmica, que é, preferivelmente, implementada entre 200 °C e 300 °C, por um período de tempo determinado em função do teor de água desejado e da perda de ignição desejada, tipicamente de 1 a 6 horas.

**[0061]** A presente invenção também se refere aos usos dos adsorventes zeolíticos descritos acima como agentes de adsorção capazes de vantajosamente substituir os agentes de adsorção descritos na literatura, com base no zeólito X compreendendo óxido de bário ou com base no zeólito X compreendendo óxido de bário e óxido de potássio e, em particular, nos usos listados abaixo:

- separação de frações de isômeros C<sub>8</sub> aromáticos e, em particular, xilenos,
- separação de isômeros de tolueno substituídos, tais como nitrotolueno, dietiltolueno, toluenodiamina e outros,
- separação de cresóis,
- separação de álcoois poliídricos, tais como açucares.

**[0062]** A invenção refere-se em particular a uma melhoria do processo para a recuperação de para-xileno a partir das frações de isômeros aromáticos tendo 8 átomos de carbono, que consiste em usar, como agente para adsorção do para-xileno, um adsorvente zeolítico aglomerado de acordo com a invenção, empregado

em processos de fase líquida, porém também em processos de fase gasosa, o dito processo, preferivelmente, sendo realizado na presença de um dessorvente.

**[0063]** O produto desejado (para-xileno) pode, assim, ser separado por cromatografia líquida de adsorção preparativa (batelada) e vantajosa e continuamente em um leito móvel simulado, isto é, sob condições de contracorrente simulada ou sob condições de co-corrente simulada, mais particularmente, sob condições de contracorrente simulada.

**[0064]** As condições operacionais de uma unidade de adsorção industrial do tipo de contracorrente simulada são geralmente como a seguir:

- número de leitos: 6 a 30,
- número de zonas: pelo menos 4 zonas operacionais, cada uma sendo localizada entre um ponto de alimentação e um ponto de supressão,
- temperatura entre 100 °C e 250 °C, preferivelmente, entre 150 °C e 190 °C,
- pressão da unidade industrial entre a pressão de bolha dos xilenos na temperatura do processo e 3 MPa,
- relação do dessorvente com taxas de fluxo do estoque de alimentação entre 0,7 e 2,5, por exemplo, entre 0,9 e 1,8, para uma unidade de adsorção sozinha (independente), e entre 0,7 e 1,4 para uma unidade de adsorção em combinação com uma unidade de cristalização,
- grau de reciclagem entre 2,5 e 12, preferivelmente, entre 3,5 e 6.

**[0065]** Referência pode ser feita, com respeito ao assunto, aos ensinamentos das Patentes US 2 985 589, US 5 284 992 e US 5 629 467.

**[0066]** As condições operacionais de uma unidade de adsorção industrial de co-corrente simulada são geralmente as mesmas que aquelas operando sob condições

de contracorrente simulada, com a exceção do grau de reciclagem, que é geralmente entre 0,8 e 7. Referência pode ser feita, com respeito a este aspecto, às Patentes US 4 402 832 e US 4 498 991.

**[0067]** O solvente de dessorção pode ser qualquer dessorvente conhecido a uma pessoa hábil na arte com um ponto de ebulação menor do que aquele do estoque de alimentação, tal como tolueno, porém também um dessorvente com um ponto de ebulação maior do que aquele do estoque de alimentação, tal como paradietilbenzeno (PDEB). A seletividade dos adsorventes, de acordo com a invenção, para a adsorção do para-xileno presente nas frações C8 aromáticas, é ótima, quando sua perda de ignição, medida a 900 °C é, geralmente, entre 4,0 % e 7,7 % e, preferivelmente, entre 4,7 % e 6,7 %.

#### DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

**[0068]** A troca da resistência mecânica do leito (BS) e do conteúdo da fase não-zeolítica (NZP), em função de um dos fatores que tornam possível controlar a zeolitização, que é, neste exemplo, a duração da reação de zeolitização, é apresentada na Figura 1. Inesperadamente, esta Figura mostra que o prolongamento do tempo de zeolitização, com o objetivo de reduzir o conteúdo da fase não-zeolítica, resulta ao contrário de uma diminuição drástica na fase cristalina e, ao mesmo tempo, na resistência mecânica do leito do adsorvente zeolítico. A reação de zeolitização, assim, tem que ser finamente controlada, a fim de obter-se um adsorvente zeolítico exibindo tanto uma capacidade que seja ótima em termos de adsorção como propriedades mecânicas que sejam ótimas em termos de resistência mecânica do leito.

#### TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

**[0069] Determinação do tamanho de partícula sobre os cristais:**

**[0070]** O diâmetro médio numérico dos cristais de zeólito X, usados na etapa a), e dos cristais de zeólito X presentes nos aglomerados, é estimado por observação empregando-se um microscópio eletrônico de varredura (SEM).

**[0071]** A fim de estimar o tamanho dos cristais de zeólito nas amostras, um grupo de fotografias é levado em uma ampliação de pelo menos 5000. O diâmetro de pelo menos 200 cristais é subsequentemente medido usando-se software dedicado, por exemplo, o Smile View software do editor LoGraMi. A precisão é da ordem de 3 %.

**[0072]** **Análise química dos adsorventes zeolíticos – relação Si/Al e grau de troca:**

**[0073]** Uma análise química elementar, do produto final obtido na conclusão das etapas a) a f) descritas acima, pode ser realizada de acordo com diferentes técnicas analíticas conhecidas a uma pessoa hábil na arte. Menção pode ser feita, entre estas técnicas, da técnica de análise química por fluorescência de raio-X, tal como descrito na Norma NF EN ISO 12677: 2011, sobre um espectrômetro de comprimento de onda dispersivo (WDXRF), por exemplo, Tiger S8 da Bruker.

**[0074]** A fluorescência de raio-X é uma técnica espectral não-destrutiva que faz uso da fotoluminescência dos átomos na região de raio-X para estabelecer a composição elementar da amostra. A excitação dos átomos, geralmente por um feixe de raios X ou por bombardeamento com elétrons, gera radiação específica após retorno ao estado fundamental do átomo. O espectro de fluorescência de raio-X tem a vantagem de não depender muito da combinação química do elemento, que provê uma determinação precisa, tanto quantitativa como qualitativamente. É obtida, convencionalmente, após calibração de cada óxido, uma incerteza de medição menor do que 0,4 % em peso.

**[0075]** Estas análises químicas elementares tornam possível tanto confirmar a

relação atômica Si/Al do zeólito dentro do aglomerado como confirmar a qualidade da troca iônica descrita na etapa c) e na etapa d) opcional. Na descrição da presente invenção, a incerteza de medição da relação atômica Si/Al é de  $\pm 5\%$ .

**[0076]** A qualidade da troca iônica está relacionada com o número de moles de óxido de sódio,  $\text{Na}_2\text{O}$ , permanecendo no adsorvente zeolítico aglomerado após troca. Mais especificamente, o grau de troca com íons de bário é estimado avaliando-se a relação do número de moles de óxido de bário,  $\text{BaO}$ , com o número de moles da combinação  $\text{BaO} + \text{Na}_2\text{O}$ . Da mesma forma, o grau de troca com íons bário e potássio é calculado estimando-se a relação do número de moles da combinação de óxido de bário + óxido de potássio ( $\text{BaO} + \text{K}_2\text{O}$ ) com o número de moles da combinação  $\text{BaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ . Deve-se observar que os conteúdos dos diferentes óxidos são fornecidos como porcentagem em peso, com respeito ao peso total do adsorvente zeolítico anidro.

**[0077] Determinação de tamanho de partícula nos adsorventes zeolíticos:**

**[0078]** O diâmetro médio numérico dos adsorventes zeolíticos, obtidos na conclusão da etapa a) de aglomeração e de conformação, é determinado por análise da distribuição do tamanho de partícula de uma amostra de aglomerado por imageação de acordo com a Norma ISO 13322-2:2006, empregando-se uma esteira que torna possível a amostra passar em frente das lentes da câmera.

**[0079]** O diâmetro médio numérico é subsequentemente calculado a partir da distribuição do tamanho de partícula, aplicando-se Norma ISO 9276-2:2001. No presente documento, o termo “diâmetro médio numérico” ou mesmo “tamanho” é empregado para os adsorventes zeolíticos aglomerados. A precisão é da ordem de 0,01 mm para a variação de tamanho dos aglomerados da invenção.

**[0080] Resistência mecânica dos adsorventes zeolíticos:**

**[0081]** A resistência ao esmagamento de um leito de adsorventes zeolíticos, como descrito na presente invenção, é caracterizada de acordo com o Shell Method Series SMS1471-74 (Shell Method Series SMS1471-74 “Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method), em combinação com o dispositivo “BCS Tester” vendido por Tecnologia Vinci. Este método, inicialmente destinado para a caracterização de catalisadores de 3 mm a 6 mm, baseia-se no uso de uma peneira de 425 µm, que tornará possível, em particular, separar os finos criados durante o esmagamento. O uso de uma peneira de 425 µm permanece apropriado para partículas com um diâmetro maior do que 1,6 mm, porém tem que ser ajustado de acordo com a determinação de tamanho de partícula sobre os aglomerados que deseja-se caracterizar.

**[0082]** Os aglomerados da presente invenção, geralmente na forma de contas ou extrusados, geralmente têm um diâmetro médio numérico ou um comprimento, isto é, maior dimensão, no caso dos aglomerados não-esféricos, entre 0,4 mm e 2 mm, em particular, entre 0,4 mm e 0,8 mm e, preferivelmente, entre 0,4 mm e 0,65 mm. Consequentemente, uma peneira de 200 µm é usada no lugar da peneira de 425 µm, mencionada no Shell Method SMS1471-74 padrão.

**[0083]** O protocolo de medição é como a seguir: uma amostra de aglomerados de 20 cm<sup>3</sup>, peneirada antecipadamente com a peneira apropriada (200 µm) e secada antecipadamente em um forno a 250 °C (em vez de 300 °C mencionado no Shell Method SMS1471-74 padrão) por pelo menos 2 horas, é colocada em um cilindro metálico de seção interna conhecida. Uma força aumentando é imposta em modelo escalonado nesta amostra, via um pistão, através de um leito de 5 cm<sup>3</sup> de contas de aço, a fim de obter-se uma distribuição melhor da força exercida pelo pistão sobre os aglomerados (uso de contas com um diâmetro de 2 mm para partículas de formato

esférico tendo um diâmetro estritamente menor do que 1,6 mm). Os finos obtidos nas várias etapas de pressão são separados por peneiramento (peneira adequada de 200 µm) e pesados.

**[0084]** A resistência ao esmagamento do leito é determinada pela pressão em megaPascais (MPa), em que a quantidade de finos acumulados passando através da peneira eleva-se a 0,5 % em peso da amostra. Este valor é obtido plotando-se, em um gráfico, o peso dos finos obtidos em função da força aplicada ao leito de adsorvente zeolítico e interpolando-se a 0,5 % em peso de finos acumulados. A resistência mecânica ao esmagamento do leito é tipicamente entre algumas centenas de kPa e algumas dezenas de MPa e, geralmente, entre 0,3 MPa e 3,2 MPa. A precisão é convencionalmente menor do que 0,1 MPa.

**[0085] Fase não-zeolítica dos adsorventes zeolíticos:**

**[0086]** O conteúdo de fase não-zeolítica, por exemplo, aglutinante não-zeolitizado residual ou qualquer outra fase amorfa, após zeolitização, é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{NZP} = 100 - \Sigma (\text{ZP}),$$

onde ZP representa a soma das quantidades das frações de zeólitos X dentro do significado da invenção.

**[0087]** A quantidade de frações de zeólitos X é medida por análise de difração de raio-X, conhecida a uma pessoa hábil na arte sob o acrônimo XRD. Esta análise é realizada em um dispositivo tendo a marca registrada Bruker e, em seguida, a quantidade de frações de zeólitos X é estimada por meio de software TOPAS da Bruker.

**[0088]** Volume de microporo:

**[0089]** A cristalinidade dos aglomerados também é estimada medindo-se seu

volume de microporo, o último sendo comparado com aquele de referência apropriada (zeólito que é 100 % cristalino sob condições de tratamento catiônico que são idênticas ou zeólito teórico). Este volume microporoso é determinado a partir da medição do gás, tal como nitrogênio, isoterma de adsorção em sua temperatura de liquefação. Antes da adsorção, o adsorvente zeolítico é desgaseificado sob vácuo ( $P < 6,7 \times 10^{-4}$  Pa) entre 300 °C e 450 °C por um período de tempo de 9 a 16 horas. A isoterma de adsorção de nitrogênio a 77K é subsequentemente medida em um dispositivo do tipo ASAP 2010 M da Micromeritics, pelo menos 35 pontos de medição sendo tomados em pressões relativas com uma relação  $P/P_0$  entre 0,002 e 1. O volume de microporo é determinado de acordo com Dubinin e Raduskevitch a partir da isoterma obtida, Norma ISO 15901-3:2007 sendo aplicada. O volume microporoso estimado de acordo com Dubinin e Raduskevitch é expresso em  $\text{cm}^3$  de adsorbato líquido por grama de adsorvente. A incerteza de medição é de  $\pm 0,003$   $\text{g/cm}^3$ .

**[0090] Perda de ignição dos adsorventes zeolíticos:**

**[0091]** A perda de ignição é determinada em uma atmosfera oxidante, por calcinação da amostra em ar em uma temperatura de  $950\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ , como descrito na Norma NF EN 196-2 (Abril de 2006). O desvio padrão de medição é menor do que 0,1 %.

**[0092] Caracterização da adsorção de fase líquida por penetração:**

**[0093]** A técnica usada para caracterizar a adsorção de moléculas na fase líquida em um sólido poroso é a técnica de “penetração” descrita por Ruthven em “Principles of Adsorption and Adsorption Processes” (capítulos 8 e 9, John Wiley & Sons, 1984), que define a técnica de curvas de penetração como o estudo da resposta à injeção de uma classe de constituintes adsoríveis. A análise do tempo de

saída médio (primeiro momento) das curvas de penetração provê informações sobre as quantidades adsorvidas e também torna possível avaliar as seletividades, isto é, o fator de separação entre dois constituintes adsorvíveis. A injeção de um constituinte não-adsorvível usado como traçador é recomendada para a estimativa dos volumes não-seletivos. A análise da dispersão (segundo momento) das curvas de penetração torna possível avaliar-se a altura equivalente das placas teóricas, que se baseia na representação de uma coluna por um número finito de reatores hipotéticos que são idealmente agitados (etapas teóricas), que é uma medição direta da dispersão axial e da resistência à transferência de material do sistema.

#### EXEMPLOS

**[0094] Exemplo A:** Síntese de cristais de zeólito X, com uma relação atômica Si/Al de 1,25, com um diâmetro médio numérico de 1,0  $\mu\text{m}$  e com uma relação atômica Na/Al de 1

**[0095]** Um gel, tendo a composição molar 3,5  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2,8  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 130  $\text{H}_2\text{O}$ , é preparado misturando-se os seguintes reagentes: silicato de sódio, aluminato de sódio e água. O gel é maturado a 35 °C por 20 horas e uma cristalização é realizada a 100 °C por 4 horas.

**[0096]** Os cristais obtidos após filtração e lavagem são identificados por difração de raio-X (análise XRD) como sendo cristais de faujasita. A análise química do sólido fornece uma relação atômica Si/Al de 1,25. O volume de microporo, estimado pela equação de Dubinin-Raduskevitch, como descrito na parte de caracterização técnica e expresso em  $\text{cm}^3$  por grama de adsorvente seco, é de  $0,345 \pm 0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$ . O tamanho dos cristais de zeólito é analisado por microscópio eletrônico de varredura e mostra que seu diâmetro médio numérico é de 1,0  $\mu\text{m}$ .

**[0097] Exemplo B:** Síntese de cristais de zeólito X,  $\text{Si}/\text{Al} = 1,20$ , 0,8  $\mu\text{m}$  de

diâmetro

**[0098]** Um gel, tendo a composição molar 4 Na<sub>2</sub>O, 2,8 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 130 H<sub>2</sub>O, é preparado misturando-se os reagentes: silicato de sódio, aluminato de sódio e água, usando-se um misturador de turbina. O gel é permitido maturar a 35 °C por 20 horas e uma cristalização é realizada a 100 °C por 4 horas.

**[0099]** Os cristais obtidos após filtração e lavagem são identificados por difração de raio-X (análise XRD) como sendo cristais de faujasita. A análise química do sólido fornece uma relação atômica Si/Al de 1,20 ± 0,03. O volume de microporo, estimado pela equação de Dubinin-Raduskevitch, como descrito acima e expresso em cm<sup>3</sup>/g de adsorvente seco, é de 0,344 ± 0,003 cm<sup>3</sup>/g. O tamanho dos cristais de zeólito é analisado por microscópio eletrônico de varredura: seu diâmetro médio numérico é de 0,8 µm.

#### **[00100] Preparação dos adsorventes zeolíticos**

**[00101]** Uma mistura homogênea é preparada e 800 g de cristais de zeólito NaX, preparados de acordo com procedimentos descritos no Exemplo A ou Exemplo B, são aglomerados com 105 g de caulin (expresso como equivalente calcinado) e 45 g de sílica coloidal, vendida sob o nome comercial Klebosol®30 (contendo 30 % em peso de SiO<sub>2</sub> e 0,5 % de Na<sub>2</sub>O), com a quantidade de água que torne possível a extrusão da mistura. Os extrusados são secados, esmagados, a fim de recuperarem-se os grãos dos quais o diâmetro médio numérico é igual a 0,7 mm e, em seguida, calcinados a 550 °C sob uma corrente de nitrogênio por 2 horas.

#### **[00102] Exemplo 1**

**[00103]** 200 g de aglomerados, obtidos do pó sintetizado no Exemplo A, são colocados em um reator de vidro, provido com uma camisa regulada em uma temperatura de 100 °C ± 1 °C, 1,5 L de uma solução aquosa de hidróxido de sódio

são, em seguida, adicionados e o meio de reação é deixado agitando por um período de tempo que pode variar de 1 hora a 8 horas, como mostrado na Tabela abaixo.

**[00104]** Os aglomerados são subsequentemente lavados em 3 sucessivas operações de lavagem com água, seguidas por esvaziamento do reator. Verifica-se que a lavagem é eficaz medindo-se o pH final do líquido de lavagem aquoso entre 10,0 e 10,5.

**[00105]** Estes aglomerados são usados em uma reação de troca catiônica por ação de uma solução aquosa de cloreto de bário 0,5M a 95 °C em 4 etapas. Em cada etapa, a relação de volume de solução para peso de sólido é de 20 ml/g e a troca é continuada por 4 horas em cada ocasião. Entre cada troca, o sólido é lavado várias vezes, a fim de livrá-lo de excessos de sal. Os aglomerados são, subsequentemente, secados a 80 °C por 2 horas e finalmente ativados a 250 °C por 2 horas sob uma corrente de nitrogênio.

**[00106]** Os vários produtos são caracterizados a fim de determinar-se, por todas as técnicas analíticas descritas acima: o conteúdo de fase não-zeolítica (NZP), o volume de microporo de acordo com Dubinin-Raduskevitch (Vol DR), e a resistência mecânica do leito (BS). Os resultados são fornecidos na Tabela 1.

**[00107]** A perda de ignição, medida como descrito acima, é de  $5,4 \% \pm 0,1 \%$  para cada amostra. O grau de troca de bário dos aglomerados, calculado pelas análises elementares do óxido de bário e óxido de sódio por WDXRF, como descrito nas técnicas de caracterização, é de  $99,7 \% \pm 0,2 \%$ .

Tabela 1

Duração (h)	BS (MPa)	Vol DR (cm <sup>3</sup> /g)	NZP
1	1,67	0,250	6,4%

<b>2</b>	1,83	0,254	4,9%
<b>3</b>	2,17	0,257	3,7%
<b>4</b>	2,62	0,258	3,4%
<b>5</b>	2,00	0,261	2,2%
<b>6</b>	1,80	0,256	4,0%
<b>7</b>	1,25	0,249	6,7%
<b>8</b>	0,93	0,236	11,6%

**[00108]** Os valores da Tabela 1 são fornecidos na forma gráfica da Figura 1. Constatou-se que é impossível obter-se adsorventes zeolíticos aglomerados que combinem tanto uma capacidade de adsorção máxima como uma resistência mecânica máxima. Um compromisso de capacidade de adsorção ótima/resistência mecânica ótima é, em seguida, obtido para um teor de fase não-zeolítica (NZP) entre 2 % e 5 % em peso, com respeito ao peso do aglomerado, e medido por XRD.

**[00109] Exemplo 2:** Testes com diferentes concentrações de hidróxido de sódio

**[00110]** 200 g de aglomerados, obtidos do pó sintetizado no Exemplo A, são colocados em um reator de vidro, provido com uma camisa regulada em uma temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1,5 L de uma solução aquosa de hidróxido de sódio, tendo uma concentração variando de 0,5M a 5,5M, como mostrado na Tabela 2, são, em seguida, adicionados e o meio de reação é deixado agitando por uma duração de 4 a 5 horas.

**[00111]** Os aglomerados são subsequentemente lavados em 3 sucessivas operações de lavagem com água, seguidas por esvaziamento do reator. Verifica-se que a lavagem é eficaz medindo-se o pH final do líquido de lavagem aquoso entre 10,0 e 10,5.

**[00112]** Estes aglomerados são trocados, como descrito no Exemplo 1, por meio de uma solução de cloreto de bário 0,5M a  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  em 4 etapas. Em cada etapa, a relação de volume de solução para peso de sólido é de 20 ml/g e a troca é

continuada por 4 horas em cada ocasião. Entre cada troca, o sólido é lavado diversas vezes, a fim de livrá-lo do excesso de sal. Os aglomerados são, subsequentemente, secados a 80 °C por 2 horas e finalmente ativados a 250 °C por 2 horas sob uma corrente de nitrogênio.

**[00113]** Os vários produtos são caracterizados a fim de determinar-se, por todas as técnicas analíticas descritas acima: a perda de ignição, o conteúdo de fase não-zeolítica, o volume de microporo e a resistência mecânica. Os resultados são fornecidos na Tabela 2 abaixo.

**[00114]** O grau de troca de bário dos aglomerados, calculado pelas análises elementares do óxido de bário e óxido de sódio por WDXRF, como descrito nas técnicas de caracterização, é de  $99,6 \pm 0,2\%$ . A perda de ignição, medida como descrito acima, é de  $5,3\% \pm 0,1\%$  para cada amostra.

Tabela 2

Concentração (M)	BS (MPa)	Vol DR (cm <sup>3</sup> /g)	NZP
0,5	1,20	0,242	9,7%
2,5	2,62	0,258	3,4%
5,5	0,80	0,230	14,2%

**[00115]** Constatou-se que é impossível obter-se adsorventes zeolíticos aglomerados que combinem tanto uma capacidade de adsorção máxima como uma resistência mecânica máxima. Um compromisso de capacidade de adsorção ótima/resistência mecânica ótima é, em seguida, obtido para um teor de fase não-zeolítica (NZP) da ordem de 3 % em peso, com respeito ao peso do aglomerado, medido por XRD, de acordo com o método descrito acima.

**[00116]** Exemplo 3: Aglomerados baseados em cristais de NaX de 0,8 µm

**[00117]** 200 g de aglomerados, obtidos do pó sintetizado no Exemplo B, são colocados em um reator de vidro, provido com uma camisa regulada em uma

temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1,5 L de uma solução aquosa de hidróxido de sódio, tendo uma concentração de 100 g/l, são em seguida adicionados, e o meio de reação é deixado agitando por um período de tempo que pode variar de 1 hora a 8 horas, como mostrado na Tabela abaixo.

**[00118]** Os aglomerados são subsequentemente lavados em 3 sucessivas operações de lavagem com água, seguidas por esvaziamento do reator. Verifica-se que a lavagem é eficaz medindo-se o pH final do líquido de lavagem aquoso, que é entre 10,0 e 10,5.

**[00119]** Estes aglomerados são trocados, como descrito no Exemplo 1, por meio de uma solução aquosa de cloreto de bário 0,5M a  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  em 4 etapas. Em cada etapa, a relação de volume de solução para peso de sólido é de 20 ml/g e a troca é continuada por 4 horas em cada ocasião. Entre cada troca, o sólido é lavado diversas vezes, a fim de livrá-lo do excesso de sal. Os aglomerados são, subsequentemente, secados a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas e finalmente ativados a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas sob uma corrente de nitrogênio.

**[00120]** Os vários produtos são caracterizados a fim de determinar-se, por todas as técnicas analíticas descritas acima: a perda de ignição, o conteúdo de fase não-zeolítica, o volume de microporo e a resistência mecânica. Os resultados são fornecidos na Tabela 3 abaixo.

**[00121]** O grau de troca de bário dos aglomerados, calculado pelas análises elementares do óxido de bário e óxido de sódio por WDXRF, como descrito nas técnicas de caracterização, é de  $99,7 \pm 0,2\text{ \%}$ . A perda de ignição, medida como descrito acima, é de  $5,3\text{ \%} \pm 0,1\text{ \%}$  para cada amostra.

Tabela 3

Duração (h)	BS (MPa)	Vol DR (cm <sup>3</sup> /g)	NZP (XRD)
-------------	----------	-----------------------------	-----------

1	1,50	0,248	6,8%
4	2,20	0,260	2,3%
8	0,80	0,245	7,9%

[00122] **Exemplo 4:** Aglomerados baseados em cristais de NaMSX

[00123] 200 g de aglomerados, obtidos a partir do pó formado de NaMSX (K. Schumann et al., Microporous and Mesoporous Materials, 154 (2012), 119-123) são colocados em um reator de vidro provido com uma camisa regulada em uma temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1,5 L de uma solução aquosa de hidróxido de sódio, tendo uma concentração de 100 g/l, são em seguida adicionados, e o meio de reação é deixado agitando por um período de tempo que pode variar de 1 a 8 horas, como mostrado na Tabela 4 abaixo.

[00124] Os aglomerados são subsequentemente lavados em 3 sucessivas operações de lavagem com água, seguidas por esvaziamento do reator. Verifica-se que a lavagem é eficaz medindo-se o pH final dos líquidos de lavagem aquoso, que é entre 10,0 e 10,5.

[00125] Estes aglomerados são trocados, como descrito no Exemplo 1, por meio de uma solução de cloreto de bário 0,5M a  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  em 4 etapas. Em cada etapa, a relação de volume da solução para peso de sólido é de 20 ml/g e a troca é continuada por 4 horas em cada ocasião. Entre cada troca, o sólido é lavado diversas vezes, a fim de livrá-lo do excesso de sal. Os aglomerados são, subsequentemente, secados a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas e finalmente ativados a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas sob uma corrente de nitrogênio.

[00126] Os vários produtos são caracterizados a fim de determinar-se, por todas as técnicas analíticas descritas acima: a perda de ignição, o conteúdo de fase não-zeolítica, o volume de microporo e a resistência mecânica. Os resultados são

fornecidos na Tabela 4 abaixo.

**[00127]** O grau de troca de bário dos aglomerados, calculado pelas análises elementares do óxido de bário e óxido de sódio por WDXRF, como descrito nas técnicas de caracterização, é de  $99,8 \pm 0,2\%$ . A perda de ignição, medida como descrito acima, é de  $5,4\% \pm 0,1\%$  para cada amostra.

Tabela 4

Duração (h)	BS (MPa)	Vol DR (cm <sup>3</sup> /g)	NZP
1	1,90	0,242	7,3%
4	2,90	0,254	2,7%
8	1,20	0,238	8,8%

**[00128] Exemplo 5:** Teste de penetração

**[00129]** Um teste de penetração (cromatografia frontal) é, subsequentemente, realizado nos adsorventes zeolíticos aglomerados descritos nos Exemplos 1 e 3, a fim de avaliar sua eficácia. A quantidade de adsorvente usado nestes testes é de aproximadamente 74 g.

**[00130]** O procedimento para obterem-se as curvas de penetração é como a seguir:

- Carregar a coluna via a peneira e instalar no leito de teste.
- Carregar com o solvente (para-dietilbenzeno) em temperatura ambiente.
- Gradual elevação até a temperatura de adsorção sob uma corrente de solvente (5 cm<sup>3</sup>/min).
- Injeção de solvente a 10 cm<sup>3</sup>/min, quando a temperatura de adsorção é alcançada.
- Intercâmbio de solvente/estoque de alimentação, a fim de injetar o

estoque de alimentação ( $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ).

- A injeção de estoque de alimentação é, subsequentemente, mantida por um tempo suficiente para alcançar equilíbrio termodinâmico.
- Coleta e análise do efluente de penetração.

**[00131]** A pressão é suficiente para o estoque de alimentação permanecer na fase líquida, isto é, 1 MPa. A temperatura de adsorção é de  $175^\circ\text{C}$ .

**[00132]** A composição do estoque de alimentação é como a seguir:

- *para*-xileno: 45 % em peso
- *meta*-xileno: 45 % em peso
- iso-octano: 10 % em peso (o último é usado como traçador, a fim de estimar os volumes não-seletivos, e não é envolvido na separação)

**[00133]** Os resultados, resultantes da análise das curvas de penetração, como descrito nas técnicas de caracterização, estão registrados na Tabela 5 abaixo e são comparados com os resultados obtidos com o adsorvente, de acordo com a arte anterior (Exemplo 4 da Patente FR 2 903 978), do teste de penetração realizado sob as mesmas condições que descritas acima.

Tabela 5

Duração (h)	BS (MPa)	Vol DR ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	NZP
1	1,90	0,242	7,3%
4	2,90	0,254	2,7%
8	1,20	0,238	8,8%

(1) LOI: Perda de ignição

(2) A capacidade é expressa em  $\text{cm}^3$  de hidrocarbonetos C<sub>8</sub> aromáticos adsorvidos por grama de adsorvente como está

(3) PX: *para*-xileno; MX: *meta*-xileno

**[00134]** Constatou-se que os adsorventes zeolíticos aglomerados, de acordo com a invenção, simultaneamente combinam uma capacidade melhorada, uma seletividade melhorada, e uma transferência de material melhorada, em comparação com os adsorventes da arte anterior, em particular, aqueles descritos em FR 2 903 978.

## REIVINDICAÇÕES

1. Adsorvente zeolítico aglomerado, baseado em cristais de zeólito X e pelo menos uma fase não-zeolítica, dito adsorvente caracterizado pelo fato de que:

- os cristais de zeólito X exibem:
  - i. um diâmetro médio numérico menor do que ou igual a 1,7 µm,
  - ii. uma relação atômica Si/Al entre 1,00 e 1,05, limites incluídos,
    - o conteúdo em peso de fase não-zeolítica (NZP) é de modo que  $2,0\% < NZP < 5,0$ , em peso do peso total de adsorvente,
    - o conteúdo em peso de óxido de bário (BaO) é maior do que 23 %, com respeito ao peso total do adsorvente,
    - o conteúdo em peso de óxido de potássio K<sub>2</sub>O é menor do que 9 %, com respeito ao peso total do adsorvente e
    - o conteúdo total em peso de óxidos de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso, outros que não BaO e K<sub>2</sub>O, é menor do que 5 % com respeito ao peso total do adsorvente.

2. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o diâmetro médio numérico dos cristais de zeólitos X é vantajosamente entre 0,1 µm e 1,5 µm, limites incluídos.

3. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de óxido de bário (BaO) é entre 33 % e 42 %, limites incluídos, em peso, com respeito ao peso total do adsorvente.

4. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a perda de ignição, medida a 950 °C de acordo com a Norma NF EN 196-2 é, entre 4,0 % e 7,7 %, limites incluídos.

5. Adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de

que, na forma de aglomerados, o diâmetro médio numérico é entre 0,4 mm e 2 mm, limites incluídos.

6. Processo para a preparação de um adsorvente como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos as etapas de:

a) aglomeração de cristais de zeólito X com um diâmetro médio numérico menor do que ou igual a 1,7 µm, com uma relação atômica Si/Al entre 1,00 e 1,05, limites incluídos, com um aglutinante zeolitizável compreendendo pelo menos 80 % em peso de argila zeolitizável e com uma fonte de sílica, em seguida, conformando os aglomerados e, finalmente, secagem e calcinação de ditos aglomerados,

b) zeolitização do dito aglutinante zeolitizável, colocando-se os aglomerados obtidos na etapa a) em contato com uma solução alcalina básica,

c) troca catiônica dos aglomerados da etapa b), colocando os aglomerados em contato com uma solução de íons de bário, ou de íons de bário e íons de potássio,

d) troca catiônica opcional, colocando-se os aglomerados da etapa c) em contato com uma solução de íons de potássio,

e) em seguida, lavagem e secagem dos aglomerados assim obtidos, e

f) produção do adsorvente zeolítico por ativação dos aglomerados obtidos na etapa e).

7. Processo de preparação de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a etapa b) de zeolitização é realizada com uma solução alcalina, cuja concentração é entre 0,5M e 5M.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a etapa b) de zeolitização é realizada por um período de tempo entre 1 hora e 8

horas.

9. Adsorvente, caracterizado pelo fato de que ser obtido pelo processo como definido na reivindicação 6.

10. Uso de um adsorvente como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser nos processos de:

- separação de frações de isômeros C<sub>8</sub> aromáticos,
- separação de isômeros de tolueno substituídos,
- separação de cresóis, ou
- separação de álcoois políidricos.

11. Uso de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que ser para a separação de para-xileno das frações de isômeros aromáticos tendo 8 átomos de carbono.

12. Processo para a recuperação de para-xileno das frações de isômeros de hidrocarboneto aromático contendo 8 átomos de carbono, na fase líquida, por adsorção do para-xileno por meio de um adsorvente como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é na presença de um dessorvente.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o processo é um processo de leito móvel simulado.

14. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o processo é um processo de contracorrente simulada.

15. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o processo é um processo de co-corrente simulada.

16. Processo para a recuperação de para-xileno das frações de isômeros de hidrocarboneto aromático contendo 8 átomos de carbono, na fase gasosa, por adsorção do para-xileno por meio de um adsorvente como definido na

reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é na presença de um dessorvente.

17. Processo para a recuperação de para-xileno de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o dessorvente é escolhido de tolueno e para-dietilbenzeno.

18. Processo para a separação de álcoois poliídricos, caracterizado pelo fato de que emprega um adsorvente como definido na reivindicação 1.

19. Processo para a separação de isômeros de tolueno substituídos, caracterizado pelo fato de que emprega um adsorvente como definido na reivindicação 1.

20. Processo para a separação de cresóis, caracterizado pelo fato de que emprega um adsorvente como definido na reivindicação 1.

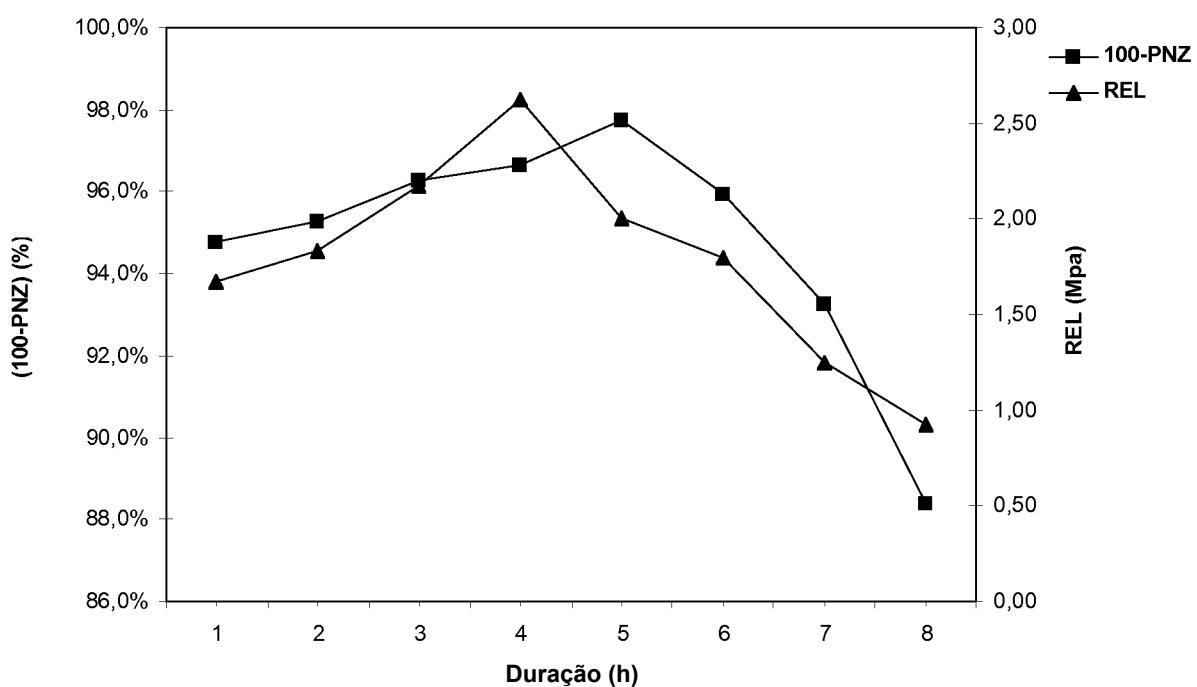


FIG. 1