

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 925 367

②① N° d'enregistrement national : **07 60098**

⑤① Int Cl⁸ : **B 01 J 20/18** (2006.01), B 01 J 20/30, 29/08, C 07 C 7/
13, 15/08, 15/073

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.12.07.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.06.09 Bulletin 09/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *CECA SA Société anonyme* — FR et
IFP — FR.

⑦② Inventeur(s) : BOUVIER LUDIVINE, KIEGER
STEPHANE, LAROCHE CATHERINE, LEFLAIVE PHI-
LIBERT et FRISING TOM.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤④ ADSORBANTS ZEOLITQUES AGGLOMERES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS
UTILISATIONS.

⑤⑦ La présente invention concerne des adsorbants zéoli-
tiques agglomérés à base de zéolite X et de zéolite LSX.

Ces adsorbants sont particulièrement bien adaptés pour
la séparation des isomères aromatiques en C₈ et notam-
ment des xylènes, la séparation de sucres, la séparation
d'alcools polyhydriques, la séparation d'isomères de toluè-
ne substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluè-
nediamine, la séparation des crésols, la séparation des
dichlorobenzènes.

FR 2 925 367 - A1



[0001] L'invention concerne des adsorbants zéolitiques agglomérés à base d'un mélange de poudre de zéolite X et de poudre de zéolite LSX, échangées au baryum ou échangées au baryum et au potassium.

[0002] Ces adsorbants peuvent être utilisés plus particulièrement pour la
5 production de paraxylène très pur à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone.

[0003] L'utilisation d'adsorbants zéolitiques constitués de zéolites X ou Y échangées avec des ions tels que baryum, potassium ou strontium, seuls ou en mélange, pour adsorber sélectivement le paraxylène dans un mélange
10 d'hydrocarbures aromatiques est bien connu de l'art antérieur.

[0004] US 3 558 730, US 3 558 732, US 3 626 020, US 3 663 638 montrent que des adsorbants comprenant des aluminosilicates échangés par du baryum et du potassium ou par du baryum seul (US 3 960 774) sont efficaces pour la séparation du paraxylène d'une coupe en C₈ aromatiques.

[0005] Un mode de préparation de ces adsorbants est par exemple décrit dans US 3 878 127 et consiste à traiter dans la soude à chaud des agglomérés (zéolite X + liant) de rapport Na₂O/Al₂O₃ strictement inférieur à 0,7 afin de remplacer les cations échangeables de la zéolite (tels que protons ou cations du Groupe IIA par du sodium préalablement à un échange baryum ou
15 baryum+potassium, l'échange préalable au sodium permettant à une plus grande quantité d'ions baryum ou baryum + potassium d'être ajoutés à la structure zéolitique.

[0006] Ces adsorbants sont utilisés comme agents d'adsorption dans les procédés en phase liquide, de préférence de type contre-courant simulé
25 similaires à ceux décrits dans US 2 985 589 qui s'appliquent entre autres aux coupes de C₈ aromatiques.

[0007] Les zéolites que l'on rencontre dans l'art antérieur pour la séparation des xylènes appartiennent au type structural de la faujasite, tout d'abord décrites dans US 2 882 244 et US 3 130 007, qui sont des silico-aluminates
30 cristallisés possédant des cages de taille parfaitement déterminée connectées dans les trois dimensions.

[0008] US 6 884 918 préconise une faujasite X de rapport atomique Si/Al entre 1,15 et 1,5. US 6 410 815 enseigne que des adsorbants zéolitiques à base de faujasite à faible teneur en silice, i. e. de rapport atomique Si/Al proche de 1 (que l'on appellera LSX, abréviation de Low Silica X dont la
5 traduction française est zéolite X à faible teneur en silice) sont avantageusement utilisés pour la séparation du paraxylène.

[0009] La zéolite X et la zéolite X à faible teneur en silice présentent donc toutes deux de bonnes performances en terme de sélectivité du paraxylène, mais la synthèse de la zéolite X à faible teneur en silice est plutôt difficile en
10 comparaison avec la synthèse de la zéolite X. En effet, pour abaisser le rapport atomique Si/Al d'une zéolite de type faujasite, il faut augmenter la consommation de soude utilisée dans le procédé de synthèse de la zéolite. Par ailleurs pour cristalliser selon le type structural faujasite lorsque le rapport atomique Si/Al est de 1, il faut ajouter de fortes concentrations de potasse pour
15 inhiber la formation de zéolite A et obtenir uniquement de la zéolite X à faible teneur en silice. Ces fortes consommations de soude et de potasse augmentent le coût de fabrication de ce type de zéolite et posent des problèmes de rejets des effluents.

[0010] Dans les références listées ci-dessus, les adsorbants zéolitiques se
20 présentent sous forme de poudre ou sous forme d'agglomérés constitués majoritairement de zéolite et jusqu'à 15% à 20% en poids de liant d'agglomération inerte.

[0011] La synthèse des zéolites X et X à faible teneur en silice s'effectuant le plus souvent par nucléation et cristallisation de gels de silico-aluminates, on
25 obtient des poudres dont l'emploi à l'échelle industrielle est particulièrement malaisé (pertes de charges importantes lors des manipulations) et on préfère les formes agglomérées, par exemple sous forme de granulés ou de grains, qui ne présentent pas les inconvénients inhérents aux matières pulvérulentes.

[0012] Ces agglomérés, qu'ils soient sous forme de plaquettes, de billes ou
30 d'extrudés, sont en général constitués de zéolite, qui constitue l'élément actif (au sens de l'adsorption) et d'un liant destiné à assurer la cohésion des cristaux de zéolite sous forme d'agglomérés et à conférer aux agglomérés une

résistance mécanique suffisante pour résister aux vibrations et aux mouvements auxquels il sont soumis au cours de leurs mises en oeuvre.

[0013] La préparation de ces agglomérés s'opère par exemple par empâtage de poudre de zéolite avec une pâte argileuse, dans des proportions de l'ordre
 5 de 80 à 90% en poids de poudre de zéolite pour 20% à 10% en poids de liant, puis mise en forme en billes, plaquettes ou extrudés, et traitement thermique à haute température pour cuisson de l'argile et réactivation de la zéolite, l'échange au baryum pouvant être effectué avant et/ou après l'agglomération de la zéolite pulvérulente avec le liant.

10 **[0014]** On obtient des agglomérés zéolitiques dont la granulométrie est en général de quelques millimètres, et qui, si le choix du liant et la granulation sont faits dans les règles de l'art, présentent un ensemble de propriétés satisfaisantes, en particulier de porosité, de résistance mécanique, de résistance à l'abrasion.

15 **[0015]** Le brevet US 6 410 815 enseigne que les performances du procédé industriel de séparation du paraxylène dépendent pour une bonne part de l'adsorbant, de sa capacité d'adsorption et de la sélectivité qu'il montre pour le paraxylène dans un milieu constitué de composés aromatiques en C₈, typiquement paraxylène, métaxylène, orthoxylène, éthylbenzène, ainsi que
 20 d'autre part de l'aptitude des désorbants, tels le toluène et le paradiéthylbenzène, à en désorber le paraxylène adsorbé. La sélectivité $\alpha_{A/B}$ de l'adsorbant pour un composant A par rapport à un composé B est définie comme le rapport des concentrations des composés dans la phase adsorbée divisée par le rapport des concentrations des composés dans la phase non
 25 adsorbée à l'équilibre :

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

où A_{ads} et B_{ads} sont les concentrations du composé A et du composé B dans la phase adsorbée respectivement et A_{liq} et B_{liq} sont les concentrations du composé A et du composé B en phase fluide.

30 **[0016]** La présente invention a pour objet des adsorbants zéolitiques utilisables notamment pour la séparation du paraxylène d'un mélange de composés aromatiques en C₈ présentant d'excellentes performances,

notamment en termes de sélectivité et de capacité d'adsorption des xylènes, lesdits adsorbants étant particulièrement adaptés pour une utilisation dans un procédé de séparation du paraxylène en phase liquide, de préférence de type contre-courant simulé.

5 **[0017]** Les adsorbants zéolitiques agglomérés selon la présente invention comprennent :

- de la poudre de zéolite X échangée à au moins 90% par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium, les sites échangeables occupés par le potassium pouvant représenter jusqu'à 1/3 des
10 sites échangeables occupés par les ions baryum+potassium (le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum et le potassium) ;

- de la poudre de zéolite LSX échangée à au moins 90% par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium, les sites
15 échangeables occupés par le potassium pouvant représenter jusqu'à 1/3 des sites échangeables occupés par les ions baryum + potassium (le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum et le potassium) ;

- et un liant en proportion inférieure ou égale à 20% en poids de la
20 masse totale de l'aggloméré.

[0018] Sauf indication contraire, dans tout ce qui suit l'expression « compris entre » signifie « compris au sens large ».

[0019] Par zéolite X, on entend une zéolite de type X (faujasite) ayant un rapport atomique Si/Al strictement supérieur à 1,15 et inférieur ou égal à 1,5,
25 de manière préférée compris entre 1,2 et 1,4 et de manière avantageuse compris entre 1,2 et 1,3.

[0020] Selon un mode de réalisation préféré, la zéolite X des agglomérés selon l'invention est constituée essentiellement de cristaux de diamètre moyen (en nombre) mesuré par MEB et comptage, compris au sens large entre 0,1 et
30 4 μm , préférentiellement compris entre 0,1 et 3 μm , et avantageusement compris entre 0,1 et 2 μm .

[0021] Par zéolite LSX (abréviation de Low Silica X dont la traduction française est zéolite X à faible teneur en silice), on entend ici une zéolite de type X (faujasite) ayant un rapport atomique Si/Al compris entre 1 et 1,15, de préférence égal à $1,00 \pm 0,05$; les valeurs inférieures à l'unité traduisent les incertitudes analytiques sur la mesure de ce rapport, et les valeurs supérieures, soit la même incertitude analytique, soit un écart tolérable de pureté du produit.

[0022] Selon un mode de réalisation préféré, la zéolite LSX des agglomérés selon l'invention est constituée essentiellement de cristaux de diamètre moyen (en nombre) mesuré par MEB et comptage, compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $7 \mu\text{m}$, préférentiellement compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $4 \mu\text{m}$, avantageusement compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$ et encore plus avantageusement compris entre $0,1 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$.

[0023] Par liant au sens de la présente invention, on entend une matrice inorganique inerte au sens de l'adsorption comprenant des matériaux amorphes tels que de la silice, des mélanges de silice et d'alumine et/ou des composés tels que des argiles. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention si cette matrice contenait des matériaux cristallins zéolitiques autres que de la zéolite X et de la zéolite LSX telles que définies précédemment en quantité ne dépassant pas 5% du poids total de l'aggloméré.

[0024] Pour les adsorbants zéolitiques selon l'invention, on définit les deux critères d'efficacité (C.E.) suivants :

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

et

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

où $\alpha_{\text{PX/MX}}$ et $\alpha_{\text{PX/EB}}$ représentent les sélectivités entre le paraxylène et métaxylène et entre le paraxylène et l'éthylbenzène respectivement,

et où V_{Dub} est le volume de Dubinin, qui est une estimation du volume microporeux, mesuré selon la méthode décrite ci-après par adsorption d'azote à 77 K.

[0025] Le volume de Dubinin est calculé selon la relation de Dubinin-Radushkevich, telle que décrite par LOWELL et al. dans « Characterization of

Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density », chapitre 9, « Micropore Analysis », pages 143-145 :

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

qui relie le volume V d'azote adsorbé dans le matériau adsorbant à la pression relative P / P₀. Le volume de Dubinin est le volume V₀, volume maximal de
 5 vapeur d'azote que l'on peut condenser dans les micropores du matériau adsorbant. Il s'exprime en cm³ de vapeur d'azote (ramenée aux conditions normales) par gramme d'adsorbant.

[0026] Préalablement à la mesure, l'échantillon est prétraité à 500°C pendant
 10 12 heures sous vide (P < 5.10⁻⁶ Torr ; soit 6,7.10⁻⁴ Pa). La mesure est ensuite effectuée sur un appareil de type ASAP 2010 M de Micromeritics. Le tracé de l'isotherme est réalisé à l'aide d'une table de pression d'au moins 35 points entre 0,01 et 1 P/P₀. On porte sur un diagramme la valeur de log V en fonction de (log(P/P₀))². Le volume de Dubinin est obtenu à partir de l'ordonnée à
 15 l'origine de la droite de régression linéaire des points dont (log(P/P₀))² est compris entre 1 et 2 (soit 0,039 < P/P₀ < 0,1). L'incertitude de mesure est de ± 0,003.

[0027] Des mesures réalisées sur des adsorbants selon l'invention en différentes proportions de zéolite X et de zéolite LSX et avec un taux de liant
 20 fixe donné montrent que les deux critères d'efficacité (C.E.) ci-dessus sont significativement supérieurs pour des mélanges présentant des rapports molaires de LSX/X compris entre 0,1 et 10, de manière préférée entre 0,25 et 4,0, et de manière encore préférée entre 0,5 et 2,0 par rapport aux adsorbants ne contenant que de la zéolite X et du liant et aux adsorbants ne contenant
 25 que de la zéolite LSX et du liant. Ces rapports sont de préférence compris entre 0,5 et 2,0 et de préférence encore entre 0,54 et 1,86 par rapport aux adsorbants ne contenant que de la zéolite X et du liant et aux adsorbants ne contenant que de la zéolite LSX et du liant.

[0028] L'invention concerne également un procédé de préparation des
 30 agglomérés selon l'invention qui comprend les étapes suivantes :

- a/ agglomération d'un mélange constitué de poudre de zéolite LSX et de poudre de zéolite X dans un rapport LSX/X variant entre 0,1 et 10 et de manière préférée entre 0,25 et 4, et de manière encore préférée entre 0,5 et 2 avec un liant d'agglomération, de préférence dont au moins une partie du liant
5 contient une ou plusieurs argiles zéolitiques (partie zéolitique), de préférence au moins 80% en poids, puis mise en forme, séchage et calcination,

- b/ une étape optionnelle de zéolitisation de ladite partie zéolitique du liant par action d'une solution basique alcaline,

10 - c/ remplacement d'au moins 90% de l'ensemble des sites échangeables de l'aggloméré par du baryum, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité (on entend par sites échangeables de l'aggloméré, l'ensemble des sites échangeables de la poudre de zéolite X, de la poudre de zéolite LSX et ceux formés par la zéolitisation éventuelle du liant),

15 - d/ éventuellement remplacement d'au plus 33% de l'ensemble des sites échangeables de l'aggloméré par du potassium, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,

- e/ activation éventuelle du produit obtenu.

[0029] De manière préférentielle, le procédé de préparation selon l'invention
20 est constitué essentiellement des étapes a/ à c/ puis e/, ou a/ à e/ définies précédemment.

[0030] L'agglomération et la mise en forme (étape a/) peuvent être réalisées selon toutes les techniques connues de l'homme de l'art, telles qu'extrusion, compactage, agglomération.

25 **[0031]** Le liant d'agglomération a essentiellement pour rôle de faciliter la mise en forme et l'agglomération des poudres de zéolites. De manière préférentielle, ledit liant est inerte au sens de l'adsorption. Le liant d'agglomération mis en oeuvre peut contenir des argiles du type attapulgite, kaolin, sépiolite, bentonite, montmorillonite.

30 **[0032]** Dans le cas du procédé où l'étape a/ est suivie de l'étape b/ de zéolitisation, le liant d'agglomération contient une partie zéolitique, i. e. une ou plusieurs argile(s) zéolitique(s), de préférence de 80% à 100% du poids

total de liant. Les argiles zéolitiques appartiennent en général à la famille de la kaolinite, de l'halloysite, des nacrites, des dickites, des kaolins et/ou des métakaolins, auxquelles on peut ajouter une source de silice. Le kaolin est couramment utilisé. La calcination qui suit le séchage est menée à une
5 température en général comprise entre 500 et 600°C.

[0033] De plus, lors de l'étape a/, outre la poudre de zéolite et le liant d'agglomération, des additifs peuvent également être mis en œuvre, par exemple des agents porogènes et/ou des additifs destinés à faciliter l'agglomération et/ou à améliorer le durcissement des agglomérés formés,...

10 **[0034]** La poudre de zéolite X mise en œuvre à l'étape a/ peut être issue de la synthèse de cristaux de zéolite X échangée sodium, appelée également zéolite NaX ou 13 X mais on ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant une poudre ayant subi un ou plusieurs échanges cationiques, entre la synthèse sous forme Na X et sa mise en œuvre à l'étape a/.

15 **[0035]** La source éventuelle de silice peut être de la silice colloïdale, du silicate, des diatomées, de la perlite, des cendres de calcination (« fly ash » en anglais), du sable et/ou toute autre forme de silice.

[0036] La poudre de zéolite LSX mise en œuvre à l'étape a/ peut être issue de la synthèse de cristaux de zéolite sous forme NaKLSX, mais on ne sortirait
20 pas du cadre de l'invention en utilisant une poudre ayant subi un ou plusieurs échanges cationiques, entre la synthèse sous forme NaKLSX et sa mise en œuvre à l'étape a/.

[0037] L'étape optionnelle b/ de zéolitisation a notamment pour but d'augmenter la capacité d'adsorption des adsorbants zéolitiques agglomérés.
25 Elle n'est effective que si le liant d'agglomération contient une ou plusieurs argiles zéolitiques.

[0038] La zéolitisation peut être pratiquée par immersion du produit issu de l'étape a/ dans une solution basique alcaline, de préférence aqueuse, par exemple une solution aqueuse de soude ou d'un mélange de soude et de
30 potasse, de concentration de préférence supérieure à 0,5 M. Ladite concentration est généralement inférieure à 3 M, de préférence inférieure à 2 M, avantageusement inférieure à 1 M. La zéolitisation s'opère de préférence

à chaud (température supérieure à la température ambiante) typiquement à des températures de l'ordre de 80-100°C, afin d'améliorer la cinétique du processus et de réduire les durées d'immersion à moins de 8 heures mais on ne sortirait pas du cadre de l'invention en opérant à des températures plus basses.

[0039] Selon ce mode opératoire, on obtient aisément la zéolitisation d'au moins 50%, et de préférence au moins 70 à 82% en poids de la ou des argile(s) zéolitisable(s) contenue(s) dans le liant. On procède ensuite à un lavage à l'eau suivi d'un séchage.

[0040] L'étape c/ d'échange au baryum des cations de l'aggloméré s'effectue par mise en contact des agglomérés issus de l'étape optionnelle b/, ou de l'étape a/ ou de l'étape optionnelle d/ avec un sel de baryum, tel que BaCl_2 , en solution aqueuse à une température comprise entre la température ambiante et 100°C, et de préférence comprise entre 80 et 100°C. Pour obtenir rapidement un taux d'échange en baryum élevé, i. e. supérieur à 90%, on préfère opérer avec un large excès de baryum par rapport aux cations de l'aggloméré que l'on souhaite échanger, typiquement tel que le rapport Ba/Al soit de l'ordre de 5 à 6 en procédant par échanges successifs de façon à atteindre le taux d'échange visé minimum d'au moins 90% et de préférence d'au moins 95%. Dans tout le texte les taux d'échange sont calculés en équivalent et non en molarité.

[0041] L'échange éventuel au potassium (étape d/) peut être pratiqué avant et/ou après l'échange au baryum (étape c/) ou de manière simultanée en utilisant une solution contenant les ions baryum et potassium. Il est également possible d'agglomérer un mélange de poudre de zéolite X et de zéolite LSX contenant déjà des ions potassium et s'affranchir (ou non) de l'étape d/.

[0042] L'activation (étape e/), dernière étape du procédé d'obtention des adsorbants selon l'invention, a pour but de fixer la teneur en eau, ainsi que la perte au feu de l'adsorbant dans des limites optimales. On procède en général par activation thermique qu'on exécute préférentiellement entre 200 et 300°C pendant un certain temps, typiquement de 1 à 6 heures, en fonction de la teneur en eau et de la perte au feu souhaitées, selon l'utilisation de l'adsorbant qui est visée.

[0043] L'invention concerne également les utilisations d'au moins un des adsorbants zéolitiques décrits ci-dessus comme agents d'adsorption susceptibles de remplacer avantageusement les agents d'adsorption décrits dans la littérature à base de zéolite X ou à base de zéolite LSX, échangée au baryum ou échangée au baryum et potassium, et notamment dans les utilisations listées ci-dessous :

- * la séparation des isomères aromatiques en C₈ et notamment des xylènes,

- * la séparation de sucres,

- * la séparation d'alcools polyhydriques,

- * la séparation d'isomères de toluènes substitués tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluènediamine,

- * la séparation des crésols,

- * la séparation des dichlorobenzènes.

15

[0044] L'invention concerne notamment un perfectionnement de procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques consistant à utiliser comme agent d'adsorption du paraxylène un adsorbant zéolitique selon l'invention mis en oeuvre dans des procédés en phase liquide mais aussi en phase gazeuse.

20

[0045] L'invention concerne particulièrement un procédé de production de paraxylène à haute pureté à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbones comprenant les étapes suivantes :

- a) mise en contact, dans des conditions d'adsorption adéquates, de la charge avec un lit d'adsorbant selon l'invention, de manière à adsorber préférentiellement le paraxylène,

25

- b) de mise en contact, dans des conditions de désorption, du lit d'adsorbant avec un désorbant, qui est préférentiellement soit du toluène, soit du paradiéthylbenzène,

30

- c) une étape de soutirage du lit d'adsorbant d'un flux contenant le désorbant et les produits de la charge les moins sélectivement adsorbés,

d) une étape de soutirage du lit d'adsorbant d'un flux contenant le désorbant et le paraxylène,

e) une séparation du flux issu de l'étape c) en un premier flux contenant le désorbant et un second flux contenant les produits de la charge
5 les moins sélectivement adsorbés, et

f) une séparation du flux issu de l'étape d) en un premier flux contenant le désorbant et un second flux contenant du paraxylène à un niveau de pureté supérieure ou égale à 75% et de préférence supérieure ou égale à 99,7%.

[0046] Le procédé peut également optionnellement inclure les étapes
10 suivantes :

g) une étape de cristallisation dans un cristalliseur consistant en la cristallisation du paraxylène issu de l'étape f), permettant d'obtenir d'une part des cristaux de paraxylène imbibés de leur liqueur mère, et d'autre part une liqueur mère qui peut être en partie, voir en totalité, recyclée en mélange avec
15 la charge fraîche à l'entrée de l'unité d'adsorption en lit mobile simulé, et

h) une étape de lavage des cristaux issus de l'étape g) à l'issue de laquelle on récupère du paraxylène à une pureté d'au moins 99,7%, et de manière préférée d'au moins 99,8%.

[0047] On peut ainsi séparer le produit désiré par chromatographie liquide
20 d'adsorption préparative (en « batch »), avantageusement en lit mobile simulé, c'est-à-dire à contre-courant simulé ou à co-courant simulé, et plus particulièrement à contre-courant simulé.

[0048] La séparation chromatographique en lit mobile simulé à contre-courant simulé est bien connue dans l'état de la technique. En règle générale, une
25 unité de séparation en lit mobile simulé comprend au moins une colonne d'adsorption contenant une pluralité de lits d'un adsorbant, interconnectés en boucle fermée. L'unité de séparation en lit mobile simulé comporte au moins trois zones chromatographiques, et éventuellement quatre ou cinq, chacune de ces zones étant constituée par au moins un lit ou une portion de colonne et
30 comprise entre deux points successifs d'alimentation ou soutirage.

[0049] Typiquement, on alimente au moins une charge à fractionner et un désorbant (parfois appelé éluant) et l'on soutire au moins un raffinat et un

extrait. Les points d'alimentation et de soutirage sont modifiés au cours du temps, typiquement décalés vers le bas d'un lit et ce de façon synchrone.

[0050] Par définition, on désigne chacune des zones de fonctionnement par un numéro:

- 5 • Zone 1 = zone de désorption du produit recherché (contenu dans l'extrait) comprise entre l'injection du désorbant et le prélèvement de l'extrait;
- Zone 2 = zone de désorption des composés du raffinat, comprise entre le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge à fractionner ;
- Zone 3 = zone d'adsorption du produit recherché, comprise entre
- 10 l'injection de la charge et le soutirage du raffinat , et ;
- Zone 4 située entre le soutirage de raffinat et l'injection du désorbant.

[0051] Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption de type contre-courant simulé sont en général les suivantes :

- nombre de lits 6 à 30
- 15 • nombre de zones au moins 4
- température 100 à 250°C, de préférence 150 à 190°C
- pression comprise entre la pression de bulle des xylènes à la température du procédé et 3 MPa
- rapport des débits désorbant sur charge 0,7 à 2,5 (par exemple 0,9 à
- 20 1,8 pour une unité d'adsorption seule (stand alone) et 0,7 à 1,4 pour une unité d'adsorption combinée à une unité de cristallisation)
- taux de recyclage de 2,5 à 12, de préférence 3,5 à 6.

[0052] On pourra se référer à l'enseignement des brevets US 2 985 589, US 5 284 992 et US 5 629 467.

25 **[0053]** Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption à co-courant simulé sont en général les mêmes que celles fonctionnant à contre-courant simulé à l'exception du taux de recyclage qui est en général compris entre 0,8 et 7. On pourra se référer aux brevets US 4 402 832 et US 4 498 991.

30 **[0054]** Le solvant de désorption peut être un désorbant dont le point d'ébullition est inférieur à celui de la charge, tel que le toluène mais aussi un désorbant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de la charge, tel que le

paradiéthylbenzène (PDEB). La sélectivité des adsorbants selon l'invention pour l'adsorption du paraxylène contenu dans des coupes aromatiques en C₈ est optimale lorsque leur perte au feu mesurée à 900°C est comprise en général entre 4,0% et 8,0%, de préférence entre 4,7 et 6,7%. De l'eau et un
5 peu de dioxyde de carbone entrent dans la perte au feu.

[0055] Une des techniques de choix pour caractériser l'adsorption de molécules en phase liquide sur un solide poreux est de réaliser un perçage. Dans son ouvrage « Principles of Adsorption and Adsorption processes » (« Principes de l'Adsorption et des procédés d'adsorption »), Ruthven définit la
10 technique des courbes de perçage (« breakthrough curves ») comme l'étude de l'injection d'un échelon de constituants adsorbables.

[0056] La présente invention est maintenant décrite à l'aide des exemples qui suivent, qui ont pour but d'illustrer certains modes de réalisation de l'invention, sans toutefois limiter la portée de ladite invention, telle qu'elle est revendiquée
15 dans les revendications annexées.

Exemple 1 (comparatif)

[0057] 840 g (exprimés en équivalent calciné) de poudre de zéolite X, de rapports atomiques Si/Al = 1,25, et de taille moyenne des cristaux de 1,6 µm
20 sont agglomérés en les mélangeant intimement avec 160 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné) et la quantité d'eau adéquate pour la mise en forme des agglomérés par extrusion. Les extrudés sont séchés, concassés de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis activés à une température de 550°C pendant 2 heures sous courant d'azote.

[0058] Ces granulés sont ensuite échangés au moyen d'une solution de chlorure de baryum 0,5 M à 95°C en 4 étapes. À chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 20 mL/g et l'échange est poursuivi pendant 4 heures à chaque fois. Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sel. Il est
25 30 ensuite activé à une température de 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote.

[0059] Le taux d'échange en baryum est de 97% et la perte au feu (mesurée à 900°C) est de 6,5%.

[0060] Le volume microporeux mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 K après prétraitement à 500°C pendant 12 heures sous vide est de 0,235 cm³/g.

5 **Exemple 2 (comparatif)**

[0061] 900 g (exprimés en équivalent calciné) de poudre de zéolite X, de rapport Si/Al = 1,25, et de taille moyenne des cristaux de 1,6 µm sont agglomérés en les mélangeant intimement avec 170 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné), 70 g de silice colloïdale vendue sous la dénomination
10 commerciale Klebosol[®] 30 (contenant 30% en poids de SiO₂ et 0,5% de Na₂O) et la quantité d'eau adéquate pour la mise en forme des agglomérés par extrusion. Les extrudés sont séchés, concassés de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis activés à une température de 550°C pendant 2 heures sous courant d'azote.

15 **[0062]** 200 g de granulés ainsi obtenus sont placés dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe régulée à une température de 100 ± 1°C puis on ajoute 1,5 L d'une solution aqueuse de soude de concentration 100 g/L et laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant 3 heures. On procède ensuite au lavage des granulés en 3 opérations successives de lavage à l'eau
20 suivi de la vidange du réacteur. On s'assure de l'efficacité du lavage en mesurant le pH final des eaux de lavage qui doit être compris entre 10 et 10,5.

[0063] On procède ensuite à un échange baryum dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1 suivi d'un lavage puis d'un séchage à 80°C pendant 2 heures et enfin d'une activation à 200°C pendant 2
25 heures sous courant d'azote.

[0064] Le taux d'échange en baryum est de 95% et la perte au feu (mesurée à 900°C) est de 6,5%.

[0065] Le volume microporeux mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 K après prétraitement à 500°C pendant 12 heures
30 sous vide est de 0,256 cm³/g.

Exemple 3 (comparatif)

5 [0066] 840 g (exprimés en équivalent calciné) de poudre de zéolite LSX, de rapport Si/Al = 1,02 et de taille moyenne de cristaux de 2,6 μm sont agglomérés en les mélangeant intimement avec 160 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné) et la quantité d'eau adéquate pour la mise en forme des agglomérés par extrusion. Les extrudés sont séchés, concassés de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calcinés à 550°C sous courant d'azote pendant 2 heures.

10 [0067] L'échange baryum est opéré dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1 à l'exception de la concentration de la solution de BaCl_2 qui est de 0,7 M suivi d'un lavage puis d'un séchage à 80°C pendant 2 heures et enfin d'une activation à 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote.

15 [0068] Le taux d'échange en baryum est de 98% et la perte au feu (mesurée à 900°C) est de 6,5%. Le volume microporeux mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 K après prétraitement à 500°C pendant 12 heures sous vide est de 0,205 cm^3/g .

Exemple 4 (comparatif)

20 [0069] On mélange intimement et agglomère 840 g (exprimés en équivalent calciné) de poudre de zéolite LSX de rapport Si/Al = 1,01, et de taille moyenne de cristaux de 2,6 μm , 160 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné) avec la quantité d'eau adéquate pour opérer par extrusion. Les extrudés sont séchés, concassés de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calcinés à 550°C sous courant d'azote pendant 2 heures.

[0070] 200 g de granulés ainsi obtenus sont placés dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe régulée à une température de $95 \pm 1^\circ\text{C}$ puis on ajoute 700 mL d'une solution aqueuse de soude de concentration 220 g/L et on laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant 3 heures.

30 [0071] On procède ensuite au lavage des granulés en 4 opérations successives de lavage à l'eau suivi de la vidange du réacteur. On s'assure de

l'efficacité du lavage en mesurant le pH final des eaux de lavage qui doit être compris entre 10 et 10,5.

[0072] On procède ensuite à un échange baryum dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1 suivi d'un lavage puis d'un séchage à 80°C pendant 2 heures et enfin d'une activation à 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote.

[0073] Le taux d'échange en baryum de cet adsorbant est de 97% et sa perte au feu est de 6,5%. Le volume microporeux mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 K après prétraitement à 500°C pendant 12 heures sous vide est de 0,235 cm³/g.

Exemple 5 (selon l'invention)

[0074] On réalise 3 mélanges de poudre constitués de poudre de zéolite X, de rapport Si/Al = 1,25, de taille moyenne des cristaux de 1,6 µm et de poudre de zéolite LSX, de rapport Si/Al = 1,01 de taille moyenne des cristaux de 2,6 µm dont les rapports molaires LSX/X sont les suivants : 0,54 ; 1 et 1,86.

[0075] 900 g (exprimés en équivalent calciné) de chacun de ces mélanges sont ensuite agglomérés en les mélangeant intimement avec 170 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné) et la quantité d'eau adéquate pour la mise en forme des agglomérés par extrusion. Les extrudés sont séchés, concassés de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis activés à une température de 550°C pendant 2 heures sous courant d'azote.

[0076] L'échange baryum est opéré dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1. Le taux d'échange en baryum de ces 3 produits est donné dans le Tableau 1 ci-dessous. Les volumes microporeux mesurés selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 K après prétraitement à 500°C pendant 12 heures sous vide sont de 0,229 cm³/g pour l'échantillon de rapport LSX/X = 0,54, 0,236 pour celui de rapport LSX/X = 1 et 0,230 pour celui de rapport LSX/X = 1,86.

Tableau 1

	LSX/X = 0,54	LSX/X = 1	LSX/X = 1,86
Taux d'échange Baryum (%)	96	97	97

Exemple 6

[0077] Les 3 échantillons préparés à l'exemple 5 sont activés de façon
 5 identique en une seule fois à 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote
 afin de fixer une perte au feu (PAF mesurée à 900°C) de 6,5%.

[0078] Ces 3 échantillons ainsi que les échantillons préparés aux exemples 1
 et 3 de même perte au feu sont ensuite évalués par un dispositif de
 chromatographie frontale (technique du perçage) pour déterminer la sélectivité
 10 paraxylène-métaxylène ou la sélectivité paraxylène-éthylbenzène
 respectivement.

[0079] La technique du perçage consiste à injecter une charge contenant des
 quantités égales de paraxylène et de métaxylène ou de paraxylène et
 d'éthylbenzène ainsi qu'une faible quantité de traceur non adsorbable, sous
 15 forme d'échelon, dans une colonne remplie de tamis zéolitique pré-saturé en
 solvant et à la température du procédé. Ensuite on suit au cours du temps la
 réponse à cette injection.

[0080] Pour cela, on échantillonne l'effluent en sortie de colonne dans des
 fioles (vials) de faible volume grâce à un collecteur de fractions. Le contenu
 20 des vials est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse. Le
 résultat obtenu est exprimé sous forme de graphe: composition des différents
 constituants contenus dans l'effluent en fonction du temps (ou du volume élué).
 L'exploitation de cette courbe permet de caractériser le comportement
 thermodynamique et cinétique du tamis. Elle permet de déterminer, entre
 25 autres, la sélectivité de séparation entre les constituants A et B $\alpha_{A/B}$ telle que
 définie précédemment.

[0081] Le volume microporeux est également mesuré selon la méthode de
 Dubinin par adsorption d'azote à 77 K après prétraitement à 500°C pendant

12 heures sous vide. Les volumes de Dubinin ainsi obtenus sont résumés dans le Tableau 2 ; ainsi que les résultats de sélectivités et d'efficacité.

[0082] On constate que, de manière surprenante, les critères d'efficacité des échantillons comportant des mélanges de cristaux de X et de cristaux de LSX sont sensiblement plus élevés que ceux des échantillons composés d'une seule des deux structures.

Tableau 2

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

¹ : sélectivité entre le paraxylène et le métaxylène

² : sélectivité entre le paraxylène et l'éthylbenzène

³ : volume de Dubinin

⁴ : critère d'efficacité PX/MX

⁵ : critère d'efficacité PX/EB

Exemple 7 (selon l'invention)

[0083] On réalise un mélange de rapport molaire LSX/X = 1 de poudre de zéolite X, de rapport Si/Al = 1,25, de taille moyenne des cristaux de 1,6 µm et de poudre de zéolite LSX, de rapport Si/Al = 1,01 de taille moyenne des cristaux de 2,6 µm.

[0084] 900 g (exprimés en équivalent calciné) de chacun de ces mélanges sont ensuite agglomérés en les mélangeant intimement avec 170 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné), 70 g de silice colloïdale vendue sous la dénomination commerciale Klebosol® 30 (contenant 30% en poids de SiO₂ et 0,5% de Na₂O) et la quantité d'eau adéquate pour la mise en forme des

agglomérés par extrusion. Les extrudés sont séchés, concassés de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calcinés à 550°C sous courant d'azote pendant 2 heures.

5 **[0085]** 200 g de granulés ainsi obtenus sont placés dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe régulée à une température de $100 \pm 1^\circ\text{C}$ puis on ajoute 1,5 L d'une solution aqueuse de soude de concentration 100 g/L et laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant 3 heures. On procède ensuite au lavage des granulés en 4 opérations successives de lavage à l'eau suivi de la vidange du réacteur. On s'assure de l'efficacité du lavage en
10 mesurant le pH final des eaux de lavage qui doit être compris entre 10 et 10,5.

[0086] On procède ensuite à un échange baryum dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1 suivi d'un lavage puis d'un séchage à 80°C pendant 2 heures et enfin d'une activation à 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote afin de fixer la PAF à 6,5% comme dans l'exemple
15 5.

[0087] Le taux d'échange en baryum est de 97,2%.

[0088] Ces échantillons, ont été testés sur le dispositif de chromatographie frontale également décrit dans l'exemple 6 ainsi que deux échantillons comparatifs 100% X et 100% LSX préparés respectivement selon les exemples
20 2 et 4.

[0089] Le volume microporeux est également mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 K après prétraitement à 500°C pendant 12 heures sous vide. Les volumes de Dubinin ainsi obtenus sont résumés dans le Tableau 3.

25 **[0090]** Les résultats de sélectivité et de critères d'efficacité sont réunis dans le Tableau 3, qui reprend également les résultats du Tableau 2 concernant les adsorbants décrits dans l'exemple 6.

Tableau 3

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

¹ : sélectivité entre le paraxylène et le métaxylène

² : sélectivité entre le paraxylène et l'éthylbenzène

³ : volume de Dubinin

⁴ : critère d'efficacité PX/MX

⁵ : critère d'efficacité PX/EB

Exemple 8

[0091] Afin d'évaluer les performances des tamis en fonction de la PAF, différentes activations de l'échantillon composé uniquement de cristaux de X (préparé selon l'exemple 2) ainsi que celui de rapport molaire LSX/X = 1, préparé selon la méthode décrite dans l'exemple 3, ont été réalisés :

- activation à une température de 230°C pendant 2 heures sous courant d'azote afin de fixer une perte au feu (PAF mesurée à 900°C) de 5% ;
- activation à une température de 170°C pendant 2 heures sous courant d'azote afin de fixer une perte au feu (PAF mesurée à 900°C) de 8%.

[0092] Un échantillon composé uniquement de cristaux de LSX (préparé selon l'exemple 4) a été activé à une température de 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote afin de fixer une perte au feu (PAF mesurée à 900°C) de 6,5%.

[0093] Ces échantillons, ont été testés sur le dispositif de chromatographie frontale également décrit dans l'exemple 6.

[0094] Le tableau 4 ci-dessous résume les sélectivités PX/MX et les capacités d'adsorption de xylènes (cm³/g) obtenus pour le tamis exclusivement composé de X ainsi que celui de rapport molaire LSX/X = 1.

Tableau 4

	Capacité ¹	$\alpha_{PX/MX}$ ²	$\alpha_{PX/EB}$ ³
	PAF = 5%		
100%X	0,225	3,5	2,5
LSX/X = 1	0,229	3,7	3,12
	PAF = 6,5%		
100%X	0,190	3,33	2,25
LSX/X = 1	0,205	3,65	2,92
100%LSX	0,178	3,98	2,92
	PAF = 8%		
100%X	0,172	3,3	2,1
LSX/X = 1	0,197	3,6	2,7

¹ : quantité de xylènes adsorbés en cm³/g

² : sélectivité entre la paraxylène et le métaxylène

5 ³ : sélectivité entre la paraxylène et l'éthylbenzène

[0095] Pour toutes les PAF testées, les performances des agglomérés à base de mélange X/LSX sont meilleures que les performances des tamis ne contenant que de la zéolite X et que celles des tamis ne contenant que de la zéolite LSX dans des conditions équivalentes.

10 **Exemple 9**

[0096] On réalise un mélange de rapport molaire LSX/X = 1 de poudre de zéolite X, de rapport Si/Al = 1,25, de taille moyenne des cristaux de 1,6 µm et de poudre de zéolite LSX, de rapport Si/Al = 1,01 de taille moyenne des cristaux de 1,6 µm.

15 **[0097]** 900 g (exprimés en équivalent calciné) de chacun de ces mélanges sont ensuite agglomérés en les mélangeant intimement avec 170 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné) et la quantité d'eau adéquate pour la mise en forme des agglomérés par extrusion. Les extrudés sont séchés, concassés de

manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calcinés à 550°C sous courant d'azote pendant 2 heures.

[0098] 200 g de granulés ainsi obtenus sont placés dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe régulée à une température de $100 \pm 1^\circ\text{C}$ puis on
5 ajoute 1,5 L d'une solution aqueuse de soude de concentration 100 g/L et laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant 3 heures. On procède ensuite au lavage des granulés en 3 opérations successives de lavage à l'eau suivi de la vidange du réacteur. On s'assure de l'efficacité du lavage en mesurant le pH final des eaux de lavage qui doit être compris entre 10 et 10,5.

10 **[0099]** On procède ensuite à un échange baryum dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1 suivi d'un lavage puis d'un séchage à 80°C pendant 2 heures et enfin d'une activation à 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote afin de fixer la PAF à 6,5% comme dans l'exemple 5.

15 **[00100]** Le taux d'échange en baryum est de 97%.

Exemple 10 (comparatif)

[00101] On réalise un mélange constitué de 50% de granulés préparés selon l'exemple 2 de la présente invention et de 50% de granulés LSX préparés
20 selon l'exemple 4.

[0100] On procède ensuite à un échange baryum dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1 suivi d'un lavage puis d'un séchage à 80°C pendant 2 heures et enfin d'une activation à 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote afin de fixer la PAF à 6,5% comme dans
25 l'exemple 5.

[0101] Le taux d'échange en baryum est de 97,2%.

[0102] Ce mélange de granulés de X et de granulés de LSX est ensuite évalué par un dispositif de chromatographie frontale (technique du perçage) pour déterminer la sélectivité paraxylène-métaxylène ou la sélectivité
30 paraxylène-éthylbenzène respectivement.

[0103] Les résultats de ces tests sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5

Tamis	α PX/MX ¹	α PX/EB ²	V_{Dub}^3 (cm ³ /g)	C.E. _{PX/MX} ⁴	C.E. _{PX/EB} ⁵
mélange de granulés X et granulés LSX	3,3	2,2	0,240	0,790	0,527

¹ : sélectivité entre le paraxylène et le métaxylène

² : sélectivité entre le paraxylène et l'éthylbenzène

³ : le volume de Dubinin

5 ⁴ : le critère d'efficacité PX/MX

⁵ : le critère d'efficacité PX/EB

[0104] Les résultats du tableau 5 montrent que le simple mélange d'agglomérés de X et d'agglomérés de LSX ne suffit pas pour obtenir la
 10 synergie observée pour le mélange de cristaux de X et de LSX à l'intérieur d'un même aggloméré.

REVENDEICATIONS

1. Adsorbant zéolitique aggloméré comprenant :

- 5 - de la poudre de zéolite X échangée à au moins 90% par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium, les sites échangeables occupés par le potassium pouvant représenter jusqu'à 1/3 des sites échangeables occupés par les ions baryum+potassium ; le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum et le potassium) ;
- 10 - de la poudre de zéolite LSX échangée à au moins 90% par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium, les sites échangeables occupés par le potassium pouvant représenter jusqu'à 1/3 des sites échangeables occupés par les ions baryum + potassium ; le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux
- 15 autres que le baryum et le potassium ;
- et un liant en proportion inférieure ou égale à 20% en poids de la masse totale de l'aggloméré.

2. Adsorbant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire de la concentration en zéolite LSX sur la concentration en zéolite X est
20 compris entre 0,1 et 10 et de manière préférée entre 0,25 et 4, et de manière encore préférée entre 0,5 et 2,0.

3. Adsorbant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire de la concentration en zéolite LSX sur la concentration en zéolite X est
25 compris entre 0,5 et 2,0 et de préférence entre 0,54 et 1,86.

4. Adsorbant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la zéolite X est constituée essentiellement de cristaux de diamètre moyen (en nombre)
30 mesuré par MEB et comptage, compris entre 0,1 et 4 μm , préférentiellement compris entre 0,1 et 3 μm , et avantageusement compris entre 0,1 et 2 μm .

5. Adsorbant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la zéolite LSX est constituée essentiellement de cristaux de diamètre moyen (en nombre) mesuré par MEB et comptage, compris entre 0,1 μm et 7 μm , préférentiellement compris entre 0,1 μm et 4 μm , avantageusement compris
5 entre 0,1 μm et 3 μm et encore plus avantageusement compris entre 0,1 μm et 2 μm .

6. Procédé de préparation d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

10 - a/ agglomération d'un mélange constitué de poudre de zéolite LSX et de poudre de zéolite X dans un rapport LSX/X variant entre 0,1 et 10 et de manière préférée entre 0,25 et 4,0, et de manière encore préférée entre 0,5 et 2,0 avec un liant d'agglomération, de préférence dont au moins une partie du liant contient une ou plusieurs argiles zéolitiques (partie zéolitique), de
15 préférence au moins 80% en poids, puis mise en forme, séchage et calcination,

- b/ une étape optionnelle de zéolitisation de l'éventuelle partie zéolitique du liant par action d'une solution basique alcaline.

- c/ remplacement d'au moins 90% de l'ensemble des sites échangeables de l'aggloméré par du baryum, suivi du lavage et du séchage du
20 produit ainsi traité,

- d/ éventuellement remplacement d'au plus 33% de l'ensemble des sites échangeables de l'aggloméré par du potassium, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,

25 - e/ activation éventuelle du produit obtenu.

7. Utilisation d'au moins un adsorbant zéolitique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme agent d'adsorption, pour la séparation des isomères aromatiques en C_8 et notamment des xylènes, la séparation de
30 sucres, la séparation d'alcools polyhydriques, la séparation d'isomères de toluènes substitués, la séparation des crésols, la séparation des dichlorobenzènes.

8. Procédé de séparation des isomères aromatiques en C₈ et notamment des xylènes, de sucres, d'alcools polyhydriques, d'isomères de toluènes substitués, de crésols, ou de dichlorobenzènes, mettant en œuvre au moins un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

5

9. Procédé selon la revendication 8, de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques, par adsorption du paraxylène au moyen d'un adsorbant zéolitique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

10

10. Procédé selon la revendication 9, qui est mis en œuvre en phase liquide.

11. Procédé selon la revendication 9, qui est mis en œuvre en phase gazeuse.

15

12. Procédé de récupération de paraxylène selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il est de type à lit mobile simulé.

13. Procédé de récupération de paraxylène selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il est de type contre-courant simulé.

20

14. Procédé de récupération de paraxylène selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il est de type co-courant simulé.

25

15. Procédé de récupération de paraxylène selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, dans lequel le désorbant est le toluène ou le paradiéthylbenzène.

30

16. Procédé de récupération de paraxylène selon l'une quelconque des revendications 9 à 15 dans lequel l'adsorbant zéolitique a une perte au feu mesurée à 900°C comprise entre 4,0 et 8%, de préférence entre 4,7 et 6,7%.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 702948
FR 0760098

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	WO 00/50166 A (CECA SA [FR]; INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; PLEE DOMINIQUE [FR]; METH) 31 août 2000 (2000-08-31) * page 4, ligne 6 - ligne 11 * * page 5, ligne 1 - ligne 20 * * page 6, ligne 3 - ligne 5 * * exemples 1,2 * * revendications 1,4,5,8-17 *	1-16	B01J20/18 B01J20/30 B01J29/08 C07C7/13 C07C15/08 C07C15/073
D,Y	WO 99/10096 A (CECA SA [FR]; INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; PLEE DOMINIQUE [FR]; METH) 4 mars 1999 (1999-03-04) * revendications 1-4,8-13 *	1-16	
Y	WO 01/24923 A (CECA SA [FR]; GRANDMOUGIN MARIE THERESE [FR]; MAYOLET FRANCIS [FR]; RO) 12 avril 2001 (2001-04-12) * page 4, ligne 29 - ligne 30 * * revendications 1,3,6 *	6	
E	FR 2 903 978 A (CECA SA SA [FR]) 25 janvier 2008 (2008-01-25) * le document en entier *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
E	WO 2008/009845 A (CECA SA [FR]; INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; BOUVIER LUDIVINE [FR]; KI) 24 janvier 2008 (2008-01-24) * le document en entier *	1-16	B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 août 2008		Kaluza, Nicoleta	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0760098 FA 702948

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-08-2008**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0050166	A	31-08-2000	AU	2678100 A	14-09-2000
			BR	0008404 A	29-01-2002
			CN	1347339 A	01-05-2002
			EP	1159065 A1	05-12-2001
			FR	2789914 A1	25-08-2000
			JP	2002537109 T	05-11-2002
			TW	497988 B	11-08-2002
			US	6884918 B1	26-04-2005

WO 9910096	A	04-03-1999	AU	9076898 A	16-03-1999
			BR	9811953 A	22-08-2000
			CN	1275926 A	06-12-2000
			EP	1011858 A1	28-06-2000
			FR	2767524 A1	26-02-1999
			ID	24656 A	27-07-2000
			IL	134506 A	01-06-2004
			JP	2001513438 T	04-09-2001
			KR	20060041321 A	11-05-2006
			RU	2203133 C2	27-04-2003
			TW	467763 B	11-12-2001
			US	6410815 B1	25-06-2002

WO 0124923	A	12-04-2001	AT	246540 T	15-08-2003
			AU	768949 B2	08-01-2004
			AU	7671300 A	10-05-2001
			BR	0014488 A	11-06-2002
			CA	2386358 A1	12-04-2001
			CN	1378480 A	06-11-2002
			CZ	20021212 A3	16-10-2002
			DE	60004382 D1	11-09-2003
			DE	60004382 T2	09-06-2004
			DK	1218099 T3	24-11-2003
			EA	3930 B1	30-10-2003
			EP	1218099 A1	03-07-2002
			ES	2204699 T3	01-05-2004
			FR	2800995 A1	18-05-2001
			JP	2003511218 T	25-03-2003
			NO	20021584 A	04-04-2002
			PL	354294 A1	29-12-2003
			PT	1218099 T	31-12-2003
			SK	6082002 A3	08-10-2002
			TW	259781 B	11-08-2006
			US	6616732 B1	09-09-2003
			ZA	200203049 A	17-07-2003

FR 2903978	A	25-01-2008	AUCUN		

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008009845 A	24-01-2008	AUCUN	