

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 29.03.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.10.02 Bulletin 02/40.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

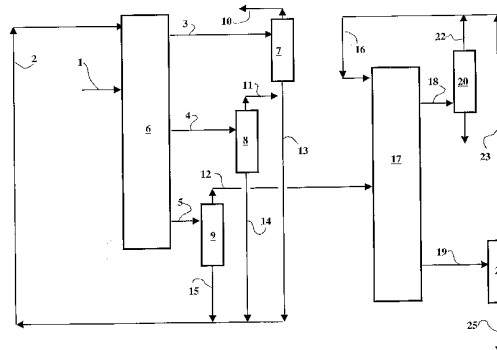
72) Inventeur(s) : LEFLAIVE PHILIBERT, METHIVIER
ALAIN et HOTIER GERARD.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) PROCEDE DE COPRODUCTION DE PARAXYLENE ET DE METAXYLENE COMPRENANT DEUX ETAPES DE SEPARATION.

57) On décrit un procédé de coproduction de métxylène et de paraxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures comprenant deux étapes de séparation. La première étape du procédé est un système de lit mobile simulé à contre-courant dans une colonne chromatographique contenant au moins cinq zones, comprenant une injection de la charge et une injection de désorbant et délivrant un extrait, un raffinat et un raffinat intermédiaire de manière continue ou discontinue. On distille l'extrait pour obtenir du paraxylène avec une pureté d'au moins 99,7%. Le raffinat, plus riche en métxylène est distillé pour extraire le désorbant et injecté dans un lit mobile simulé à contre-courant délivrant en continu un extrait et un raffinat. L'un de ces deux flux est enrichi en métxylène. On distille le flux le plus riche en métxylène pour obtenir du métxylène avec une pureté supérieure à 99%.



L'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et de méta-xylène à partir d'une charge d'hydrocarbures les contenant, le procédé comprenant deux étapes de séparation.

5 La production de paraxylène de haute pureté par séparation par adsorption est bien connue de l'art antérieur. Ce marché s'est largement développé, ses débouchés sont les productions d'acide téréphtalique, d'anhydride phtalique et de résines polyéthylène téréphtalate. Le marché du méta-xylène est au contraire encore restreint, son débouché étant l'acide isophtalique. L'art antérieur connaît cependant des procédés de production de méta-xylène de haute pureté par exemple US 4 326 092, US 5 382 747 et US 5 900 523. On s'est récemment aperçu que
10 l'adjonction de faibles quantité de polyéthylène isophtalate au polyéthylène téréphtalate améliorerait les propriétés de ce dernier. Il devient donc intéressant de coproduire du paraxylène et du méta-xylène dans le même complexe de production d'aromatiques, à condition de satisfaire les exigences du marché : la quantité de paraxylène doit être plus importante que celle de méta-xylène : typiquement 2 à 40 fois plus grande, le paraxylène doit être très pur,
15 typiquement au moins 99,6 % et le méta-xylène doit être d'une pureté raisonnable, typiquement au moins 99,0%.

L'art antérieur décrit également des procédés de coproduction de para- et de méta-xylène par exemple US 4 368 347 utilise un procédé en phase vapeur avec recyclage des fractions
20 intermédiaires : outre la complication liée aux recyclages de fractions intermédiaires, ce document ne décrit pas et ne suggère pas comment il est possible de mettre en œuvre de manière pratique un tel procédé fonctionnant à pression comprise entre 1 et 2 bar et à une température de 150°C à 200°C avec une charge dont le point de bulle est 145°C et avec des lits fixes présentant des pertes de charges d'au moins 0,1 bar et probablement plus pour
25 fonctionner de manière économique. Le brevet FR 2 651 148 utilise deux solvants différents pour séparer la coupe C8-aromatiques en trois effluents, ce qui limite fortement sa portée puisque les distillations consécutives à l'unité de séparation en lit mobile simulé sont multipliées. Le brevet WO 93/22022 décrit différents cas de séparations de charges de trois constituants en trois effluents, cependant la technologie mise en œuvre qui implique à la fois
30 des très hautes pressions, une régulation de pression et une régulation de débit dans chacune des trois ou quatre zones du procédé et des lits séparés chacun dans une colonne ne se justifie économiquement que pour des produits de très haute valeur ajoutée.

Le brevet US 4 306 107 décrit un procédé en lit mobile simulé en phase liquide où le méta-xylène est prélevé sous forme d'extrait, le para-xylène, l'ortho-xylène et une fraction de l'éthylbenzène sont prélevés en tant que raffinat intermédiaire, enfin l'éthylbenzène est prélevé comme raffinat. Ce procédé permettant la coproduction de méta-xylène et d'éthylbenzène ne
5 permet naturellement pas de coproduire une majorité de para-xylène et un courant annexe de méta-xylène.

Le brevet US 4 313 015 décrit un procédé de coproduction en continu de para-xylène et de méta-xylène à partir d'une charge d'hydrocarbures en lit mobile simulé en phase liquide comprenant trois prélèvements. L'extrait est constitué de para-xylène trop impur (99,44%)
10 pour être commercialisé aux normes actuelles (standard actuel = 99,7 mini) et avec un rendement de 97,5%, le raffinat intermédiaire est constitué d'éthylbenzène, d'ortho et de méta-xylène et d'un peu de para-xylène, enfin le raffinat est constitué principalement d'un mélange d'ortho-xylène et de méta-xylène. Du méta-xylène pur est alors obtenu par distillation du raffinat.

Un procédé de coproduction continue de para-xylène et de méta-xylène à partir d'une charge d'hydrocarbures en lit mobile simulé en phase liquide comprenant trois prélèvements est également décrit dans le brevet FR 2 782 714. La colonne chromatographique décrite contient au moins vingt-cinq lits répartis sur cinq zones. Au moins cinq lits doivent se situer dans la zone 3B comprise entre le point de soutirage d'un raffinat intermédiaire contenant du
20 méta-xylène, de l'ortho-xylène, de l'éthylbenzène, du solvant et du para-xylène et le point de soutirage d'un raffinat contenant du méta-xylène, de l'ortho-xylène et du solvant. Du méta-xylène d'une pureté supérieure à 99% est alors obtenu par distillation du raffinat. Outre le grand nombre de lits nécessaires à la mise en œuvre du procédé (30 par exemple), la charge d'hydrocarbures présente une teneur en éthylbenzène inférieure à 5%, ce qui est contraignant.

La demanderesse a déposé une demande de brevet FR 00/05 424 qui décrit un procédé de coproduction en lit mobile simulé de para-xylène et de méta-xylène dans une colonne chromatographique comprenant trois prélèvements à partir d'une charge non limitée en éthylbenzène où un extrait contenant du para-xylène est soutiré de manière continue, le premier raffinat est soutiré de manière continue ou discontinue et où le second raffinat
30 comprenant de l'ortho-xylène et du méta-xylène est soutiré de manière discontinue, le procédé étant en outre caractérisé en ce qu'on distille le second raffinat de façon à récupérer de l'ortho-xylène et du méta-xylène à au moins 99% de pureté.

Le document US 5 510 562 décrit également un procédé de séparation des aromatiques en C8 où le mélange d'ortho-xylène, de méta-xylène, de para-xylène, et d'éthylbenzène est d'abord

divisé en deux flux contenant respectivement le paraxylène et l'éthylbenzène, et le métaxylène et l'orthoxylène. Le paraxylène est ensuite séparé de l'éthylbenzène par une distillation suivie d'une cristallisation et le métaxylène est séparé de l'orthoxylène par distillation.

Dans tous les procédés décrits dans les brevets US 4 313 015, FR 2 782 714 et US 5 510 562 ainsi que dans la demande de brevet FR 00/05 424, le métaxylène est séparé de l'orthoxylène par distillation. Or, les points d'ébullition de ces deux composés sont très proches (i.e. respectivement 139,12 et 144,41) ce qui rend la séparation de ces deux composés par distillation très difficile et nécessite une colonne importante avec au moins environ 150 à 200 plateaux. De plus, si le flux de mélange de métaxylène et d'orthoxylène que l'on cherche à séparer contient du paraxylène et de l'éthylbenzène en impureté, ces impuretés vont se concentrer dans le métaxylène rendant difficile l'obtention d'une pureté supérieure à 99,0%.

Le document de l'art antérieur qui se rapproche le plus de l'invention est le brevet US 5,900,523. Ce document décrit dans l'exemple E un procédé pour la production des xylènes où une première zone de séparation par adsorption parasélective produit un extrait enrichi en paraxylène et un raffinat qui comporte au moins la majorité de l'ortho- et du métaxylène présents dans le flux d'alimentation et qui contient plus de 10 pour cent d'orthoxylène. L'extrait est distillé pour récupérer du paraxylène de haute pureté. Le raffinat de la première zone de séparation est ensuite introduit dans une seconde zone de séparation par adsorption métasélective où l'adsorbant est une zéolithe Y de ratio molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 4,0 et 6,0 échangée au sodium et ayant une teneur en eau équivalente à un LOI à 500°C d'environ 1,5 à environ 2,5 % poids et où la séparation est conduite en phase liquide à une température comprise entre 100°C et 150°C. La seconde zone de séparation par adsorption métasélective produit un extrait enrichi en métaxylène et un raffinat qui comporte les composés non-adsorbés du premier raffinat, notamment l'orthoxylène. Du métaxylène de haute pureté est récupéré à partir de l'extrait. Il apparaît clairement dans cette description que les deux adsorptions sont placées en série sans qu'une quelconque synergie puisse être trouvée pour la coproduction des deux isomères.

L'objet de l'invention est la coproduction de paraxylène et de métaxylène commercialisables à partir d'une charge d'hydrocarbures. Un second objet de l'invention est d'obtenir du paraxylène à une pureté d'au moins 99,6 %, (avec un rendement minimum de 98 %) et du métaxylène de pureté au moins égale à 99 % après distillation. Un troisième objet de l'invention est de

produire du paraxylène et du métaxylène avec deux unités de séparation où la taille de la seconde unité est réduite.

De manière plus précise, l'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et de métaxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures qui les comprend, le procédé comprenant une première étape de séparation de la charge en lit mobile simulé dans au moins une première colonne (6) chromatographique contenant une pluralité de lits d'au moins un adsorbant interconnectés en boucle, ladite colonne comprenant une injection de la charge (1), un soutirage d'un premier raffinat (4), un soutirage d'un second raffinat (5) comprenant du désorbant, et un mélange contenant du métaxylène et de l'orthoxyène sensiblement exempt d'éthylbenzène et de paraxylène, une injection de désorbant (2) et un soutirage d'un extrait délivrant du paraxylène de très haute pureté, le procédé comportant le décalage périodique simultané des positions d'injections de charge et de désorbant et de la position de soutirage de l'extrait, d'un lit dans le sens de l'écoulement d'un flux principal circulant dans ladite première colonne (6), le procédé étant caractérisé en ce qu'on distille le second raffinat pour en éliminer le désorbant, on récupère le mélange (12) contenant du métaxylène et de l'orthoxyène, on réalise une deuxième étape de séparation d'une partie au moins du mélange d'orthoxyène et de métaxylène dans au moins une deuxième colonne (17) chromatographique contenant au moins un adsorbant et comprenant au moins une injection du mélange (12), une injection d'un désorbant (16), un soutirage d'un extrait (18) contenant du désorbant et enrichi en un composé le plus adsorbé sur l'adsorbant et un soutirage d'un raffinat (19) contenant du désorbant et enrichi en un composé le moins adsorbé sur l'adsorbant, le procédé étant en outre caractérisé en ce qu'on distille l'extrait contenant le métaxylène ou le raffinat contenant le métaxylène, pour en éliminer le désorbant et récupérer du métaxylène avec une pureté supérieure à 99%.

25

La deuxième étape de séparation peut être réalisée en batch. Elle peut aussi être réalisée en continu selon la technique du lit mobile simulé, de préférence avec un lit mobile simulé à contre courant. Pour ce faire, on décale périodiquement et simultanément les positions des injections du mélange et du désorbant et la position des soutirages de l'extrait et du raffinat relatifs à la deuxième colonne chromatographique d'un lit dans le sens d'écoulement d'un flux principal circulant dans ladite deuxième colonne.

30

Les avantages du procédé selon l'invention par rapport à celui de l'art antérieur sont les suivants:

- Le métaxylène n'est pas séparé de l'orthoxylène par distillation, distillation difficile et coûteuse.
- Pour une production donnée et à isopureté du métaxylène, les dimensions de colonnes de la seconde étape d'adsorption sont réduites par rapport à celles nécessitées par l'art antérieur, par exemple 10% à 20% plus petites.
- On peut produire du paraxylène et du méthaxylène sans contrainte sévère sur le nombre de lits d'adsorbant et sur la teneur en éthylbenzène de la charge.

10 Lors de la première étape de séparation en lit mobile simulé, le premier et le second raffinat peuvent être soutirés de manière continue ou discontinue. En soutirant le second raffinat de préférence de manière continue, on peut l'injecter en continu dans l'étape de distillation, sans réservoir tampon intermédiaire.

15 Selon une caractéristique du procédé, l'adsorbant utilisé dans la première étape de séparation peut comprendre une zéolithe X échangée au barium ou une zéolithe Y échangée au potassium ou une zéolithe Y échangée au barium et au potassium.

Le désorbant préféré est le paradiéthylbenzène, cependant d'autres désorbants tels que le toluène, le paradifluorobenzène ou des diéthylbenzènes en mélange peuvent également convenir. On préconise de préférence le paradiéthylbenzène pour sa facilité à le récupérer par distillation et pour sa forte affinité pour l'adsorbant.

20

Selon une autre caractéristique du procédé, on peut utiliser un adsorbant dans la deuxième étape de séparation des composés ortho- et métaxylène du second raffinat qui est métasélectif. Dans ce cas, l'extrait soutiré contient du désorbant et du métaxylène sensiblement pur, composé le plus adsorbé. Mais on peut aussi utiliser un adsorbant dans lequel le raffinat délivre le métaxylène sensiblement pur et dans lequel l'extrait délivre l'orthoxylène, en solution dans le désorbant avec les impuretés restantes.

25

Le désorbant préféré dans la deuxième étape de séparation est le toluène, cependant d'autres désorbants tels que l'indane, le 1, 2, 4 Triméthylbenzène, le para méthyl éthylbenzène ou le cumène, purs ou en mélange peuvent également convenir.

30

L'adsorbant de la deuxième étape de séparation peut comprendre au moins une zéolithe choisie dans le groupe consistant essentiellement en une zéolithe X échangée au calcium, une zéolithe X échangée au césium, une zéolithe Y échangée au sodium ou une zéolithe Y échangée au sodium et au lithium. De préférence on préconise l'utilisation d'une zéolithe Y contenant sensiblement que du sodium. Des exemples de zéolithes métasélectives contenant

du sodium sont décrits dans les brevets US 4326092, US 5382747, US 5900523 et EP.A.712821.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, le rapport volumique de désorbant sur charge dans la première étape de séparation peut être compris entre 0,5 et 2,5, de préférence entre 1 et 2.

10 Selon une autre caractéristique de l'invention, on peut opérer chacune des étapes du procédé à une température généralement comprise entre 20°C et 250°C, de préférence entre 90°C et 210°C et plus particulièrement entre 160°C et 200°C et sous une pression comprise entre la pression atmosphérique et 20 bar (1 bar = 0,1 MPa)

L'invention sera mieux comprise au vu de la figure qui illustre la coproduction de paraxylène et de métaxylène en lit mobile simulé et à contre-courant.

15 Une charge de xylènes comprenant du métaxylène, de l'orthoxyène, de l'éthylbenzène et du paraxylène est introduite en continu par une ligne (1) dans au moins une colonne (6) chromatographique à au moins cinq zones contenant une pluralité de lits d'un adsorbant comprenant une zéolithe, une zéolithe X échangée au baryum par exemple et fonctionnant en phase liquide en lit mobile simulé et à contre-courant selon le brevet US 4313015 et le brevet
20 déjà cité de la demanderesse. Un premier raffinat R1 est soutiré en continu par une ligne (4) en un point situé en aval du point d'introduction de la charge, tandis qu'un deuxième raffinat R2 contenant du métaxylène et de l'orthoxyène est soutiré en continu par une ligne (5) en aval du premier raffinat par rapport au sens d'écoulement des fluides dans la colonne (spécifiquement de bas en haut). Un désorbant, le paradiéthylbenzène est injecté en continu
25 par une ligne (2) en un point de la colonne situé en amont du point d'injection de la charge alors qu'un extrait contenant du désorbant et du paraxylène sensiblement pur est soutiré en continu par une ligne (3) en un point situé en aval du point d'injection du désorbant. Cet extrait est distillé dans une colonne de distillation (7), de laquelle on soutire en tête le paraxylène sensiblement pur (supérieur à 99,7%) par une ligne (10) et en fond, par une ligne
30 (13) le désorbant qui peut être recyclé.

Le premier raffinat est introduit dans une colonne de distillation (8) de laquelle on soutire en fond par une ligne (14) le désorbant qui peut être recyclé et en tête, un mélange contenant des xylènes et de l'éthylbenzène par une ligne (11). Ce mélange peut être envoyé vers une unité d'isomérisation.

Le deuxième raffinat est introduit dans une colonne de distillation (9) de laquelle on soutire en fond par une ligne (15) le désorbant qui peut être recyclé et en tête, un mélange contenant essentiellement du métaxylène et de l'orthoxylène et sensiblement exempt de paraxylène et d'éthylbenzène par une ligne (12). Cette ligne (12) est connectée à l'entrée d'au moins une
5 deuxième colonne chromatographique (17) comprenant une pluralité de lits d'un adsorbant zéolithique, une zéolithe NaY par exemple, et qui est opérée en phase liquide en lit mobile simulé à contre-courant, par exemple selon le brevet US 4326092 ou US 5382747 avec une zéolithe Y contenant du sodium.

Un désorbant, du toluène par exemple est introduit en continu par une ligne (16) dans la
10 colonne chromatographique (17) en un point situé en amont du point d'introduction de la charge tandis qu'un extrait contenant du métaxylène sensiblement pur et du désorbant est soutiré en continu par une ligne (18) en aval du point d'introduction du désorbant et en amont du point d'introduction de la charge. La ligne (18) d'extrait est connectée à l'entrée d'une
15 colonne de distillation (20) de laquelle on soutire de manière classique le désorbant par une ligne (22) en tête, tandis qu'en fond de colonne on récupère le métaxylène avec une pureté par exemple supérieure à 99%, par une ligne (24).

En aval du point d'injection de ladite charge dans le sens de l'écoulement du fluide principal circulant dans la colonne, on soutire en continu par une ligne (19) un raffinat contenant de
20 l'orthoxylène, des impuretés et du désorbant que l'on distille dans une colonne (21) de distillation. De l'orthoxylène contenant des impuretés est recueilli en fond de colonne (21) par une ligne (25) pour être éventuellement isomérisé avec celui de la ligne 11 tandis que le désorbant est récupéré en tête de la colonne (21) par une ligne (23).

Les points d'introduction de charge et de désorbant et les points de soutirage d'extrait et de raffinat sont décalés périodiquement et simultanément dans le sens de l'écoulement du fluide
25 circulant dans les colonnes.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Exemple 1 (comparatif)

30

La production de paraxylène à partir d'une charge comportant un mélange de xylènes et d'éthylbenzène de composition pondérale suivante :

PX : Paraxylène 22,6%

MX : Métaxylène 49,9%

OX : Orthoxylène 21,9%

EB : Ethylbenzène 5,6%

est réalisée en lit mobile simulé à 4 zones, à contre courant dans deux adsorbants cylindriques de 1m^2 de section et composés de 24 lits contenant une zéolithe X échangée au baryum.

5

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Charge : $9,5\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Solvant : $16,2\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de paradiéthylbenzène

Extrait : $9,6\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

10 Raffinat : $16,1\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Débit de recyclage (en zone 1) : $48,2\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

La configuration est de 5 lits, 9 lits, 8 lits et 2 lits respectivement dans les zones 1, 2, 3 et 4.

Le temps de permutation des vannes (ou période) est de 70,8 secondes.

15

Après distillation du paradiéthylbenzène, l'extrait obtenu délivre du paraxylène à 99,7% de pureté et un rendement de 96,7%.

Les $16,1\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de raffinat sont distillés et on obtient un débit de fluide de $7,4\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ dont la composition est la suivante :

20

PX : Paraxylène 1,0%

MX : Méta-xylène 63,8%

OX : Orthoxylène 28,0%

EB : Ethylbenzène 7,2%

25

Une partie, soit $0,642\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de ce fluide est prélevée et envoyée dans une unité de séparation métasélective. La production de méta-xylène est réalisée en lit mobile simulé, à contre courant dans deux adsorbants cylindriques de $0,0803\text{ m}^2$ de section et composés de 24 lits contenant une zéolithe Y échangée au sodium.

30 Les conditions opératoires sont les suivantes :

Charge : $0,642\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Solvant : $1,027\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de toluène

Extrait : $0,757\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Raffinat : $0,912\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Débit de recyclage (en zone 1) : $4,045 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

La configuration est de 3 lits, 11 lits, 7 lits et 3 lits respectivement dans les zones 1, 2, 3 et 4.

Le temps de permutation des vannes (ou période) est de 90 secondes.

5

Après distillation du toluène, l'extrait obtenu délivre $0,208 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de métaxylène à 99,03% de pureté. La production de paraxylène est 10 fois supérieure à celle de métaxylène.

Exemple 2

10

La production de paraxylène à partir d'une charge comportant un mélange de xylène et d'éthylbenzène de composition pondérale suivante :

PX : Paraxylène 22,6%

MX : Métaxylène 49,9%

15 OX : Orthoxylène 21,9%

EB : Ethylbenzène 5,6%

est réalisée en lit mobile simulé à cinq zones, à contre courant dans deux adsorbants cylindriques de 1 m^2 de section et composés de 24 lits contenant une zéolithe X échangée au baryum. On soutire en continu un raffinat (raffinat 2) et un raffinat intermédiaire.

20

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Charge : $9,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Solvant : $16,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de paradiéthylbenzène

Extrait : $9,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

25 Raffinat intermédiaire: $10,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Raffinat 2: $6,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Débit de recyclage (en zone 1) : $48,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

La configuration est de 5 lits, 9 lits, 5 lits, 3 lits et 2 lits respectivement dans les zones 1, 2, 3A, 3B et 4.

30

Le temps de permutation des vannes (ou période) est de 70,8 secondes.

Après distillation du paradiéthylbenzène, l'extrait obtenu soutiré en continu délivre du paraxylène à 99,7% de pureté et un rendement de 96,7%. On constate que dédoubler le raffinat ne dégrade pas le performance de l'unité pour la production du paraxylène.

- 5 Les $6,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de raffinat 2 sont distillés et on obtient un débit de fluide de $1,13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ dont la composition est la suivante :
- PX : Paraxylène 0,7%
 - MX : Métaxylène 71,7%
 - OX : Orthoxylène 27,5%
- 10 EB : Ethylbenzène 0,1%

- Une partie, soit $0,580 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de ce fluide est prélevée et envoyée en continu dans une unité de séparation métasélective. La production de métaxylène est réalisée en lit mobile simulé, à contre courant dans deux adsorbours cylindriques de $0,0725 \text{ m}^2$ de section et composés de 24
- 15 lits contenant une zéolithe Y échangée au sodium.

Les conditions opératoires (débits) optimisés sont les suivantes :

- Charge : $0,580 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
 - Solvant : $0,928 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de toluène
 - Extrait : $0,675 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- 20 Raffinat : $0,833 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- Débit de recyclage (en zone 1) : $3,930 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

La configuration est de 3 lits, 11 lits, 8 lits et 2 lits respectivement dans les zones 1, 2, 3 et 4.

Le temps de permutation des vannes (ou période) est de 82 secondes.

25

Après distillation du toluène, l'extrait obtenu délivre $0,208 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de métaxylène à 99,04% de pureté soit une production de paraxylène 10 fois supérieure à celle de métaxylène.

- Dans cet exemple, on constate que la première unité est opérée avec un nombre de lits limité à
- 30 24. De plus les quantités d'adsorbant et de solvant nécessaires dans la seconde unité d'adsorption en lit mobile simulé pour une production de métaxylène identique sont environ 10% inférieures à celles de l'exemple 1.

Exemple 3

La production de paraxylène à partir d'une charge plus riche en éthylbenzène que celle de l'exemple 2 et comportant un mélange de xylènes et d'éthylbenzène de composition pondérale
5 suivante :

PX : Paraxylène 21,1%

MX : Méta-xylène 48,9%

OX : Ortho-xylène 21,4%

EB : Ethylbenzène 8,6%

10 est réalisée en lit mobile simulé, à contre courant dans deux adsorbants cylindriques de 1m^2 de section et composés de 24 lits contenant une zéolithe X échangée au baryum. On soutire en continu un raffinat (raffinat 2) et un raffinat intermédiaire.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

15 Charge : $9,5\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Solvant : $16,2\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de paradiéthylbenzène

Extrait : $9,5\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Raffinat intermédiaire: $12,05\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Raffinat 2: $4,15\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

20 Débit de recyclage (en zone 1) : $48,2\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

La configuration est de 5 lits, 9 lits, 5 lits, 3 lits et 2 lits respectivement dans les zones 1, 2, 3A, 3B et 4.

Le temps de permutation des vannes (ou période) est de 70,8 secondes.

25

Après distillation du paradiéthylbenzène, l'extrait obtenu délivre du paraxylène à 99,7% de pureté et un rendement de 96,0%.

30 Les $4,15\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de raffinat 2 sont distillés et on obtient un débit de fluide de $0,62\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ dont la composition est la suivante :

PX : Paraxylène 1,4%

MX : Méta-xylène 70,2%

OX : Ortho-xylène 28,2%

EB : Ethylbenzène 0,2%

Une partie, soit $0,595 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de ce fluide est prélevée et envoyée en continu dans une unité de séparation métasélective. La production de métaxylène est réalisée en lit mobile simulé, à contre courant dans deux adsorbants cylindriques de $0,0745 \text{ m}^2$ de section et composés de 24 lits contenant une zéolithe Y échangée au sodium.

5 Les conditions opératoires (débits) optimisés sont les suivantes :

Charge : $0,595 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Solvant : $0,952 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de toluène

Extrait : $0,684 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Raffinat : $0,863 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

10 Débit de recyclage (en zone 1) : $4,028 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

La configuration est de 3 lits, 11 lits, 8 lits et 2 lits respectivement dans les zones 1, 2, 3 et 4.

Le temps de permutation des vannes (ou période) est de 82 secondes.

15 Après distillation du toluène, l'extrait obtenu délivre $0,208 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de métaxylène à 99,05% de pureté soit une production de paraxylène 10 fois supérieure à celle de métaxylène.

Revendications

- 1 – Procédé de coproduction de paraxylène et de métaxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures qui les comprend, le procédé comprenant une première étape de séparation de la charge en lit mobile simulé dans au moins une première colonne (6) chromatographique contenant une pluralité de lits d'au moins un adsorbant interconnectés en boucle, ladite colonne comprenant une injection de la charge (1), un soutirage d'un premier raffinat (4), un soutirage d'un second raffinat (5) comprenant du désorbant, et un mélange contenant du métaxylène et de l'orthoxylène sensiblement exempt d'éthylbenzène et de paraxylène, une injection de désorbant (2) et un soutirage d'un extrait (3) délivrant du paraxylène de très haute pureté, le procédé comportant le décalage périodique simultané des positions d'injections de charge et de désorbant et de la position de soutirage de l'extrait, d'un lit dans le sens de l'écoulement d'un flux principal circulant dans ladite première colonne (6), le procédé étant caractérisé en ce qu'on distille le second raffinat pour en éliminer le désorbant, on récupère le mélange (12) contenant du métaxylène et de l'orthoxylène, on réalise une deuxième étape de séparation d'une partie au moins du mélange d'orthoxylène et de métaxylène dans au moins une deuxième colonne (17) chromatographique contenant au moins un adsorbant et comprenant au moins une injection du mélange (12), une injection d'un désorbant (16), un soutirage d'un extrait (18) contenant du désorbant et enrichi en un composé le plus adsorbé sur l'adsorbant et un soutirage d'un raffinat (19) contenant du désorbant et enrichi en un composé le moins adsorbé sur l'adsorbant, le procédé étant en outre caractérisé en ce qu'on distille l'extrait contenant le métaxylène ou le raffinat contenant le métaxylène, pour en éliminer le désorbant et récupérer du métaxylène avec une pureté supérieure à 99%.
- 2 – Procédé selon la revendication 1 dans lequel la deuxième étape de séparation est réalisée en lit mobile simulé, de préférence à contre courant simulé.
- 3 – Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel l'adsorbant de la deuxième étape de séparation est métasélectif et dans lequel l'extrait contient le métaxylène sensiblement pur.
- 4 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on soutire le premier et le second raffinat de manière continue, lors de la première étape de séparation.

5 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le désorbant de la première étape de séparation est le paradiéthylbenzène.

5 6 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'adsorbant de la première étape de séparation comprend une zéolithe X échangée au barium, une zéolithe Y échangée au potassium ou une zéolithe Y échangée au barium et au potassium.

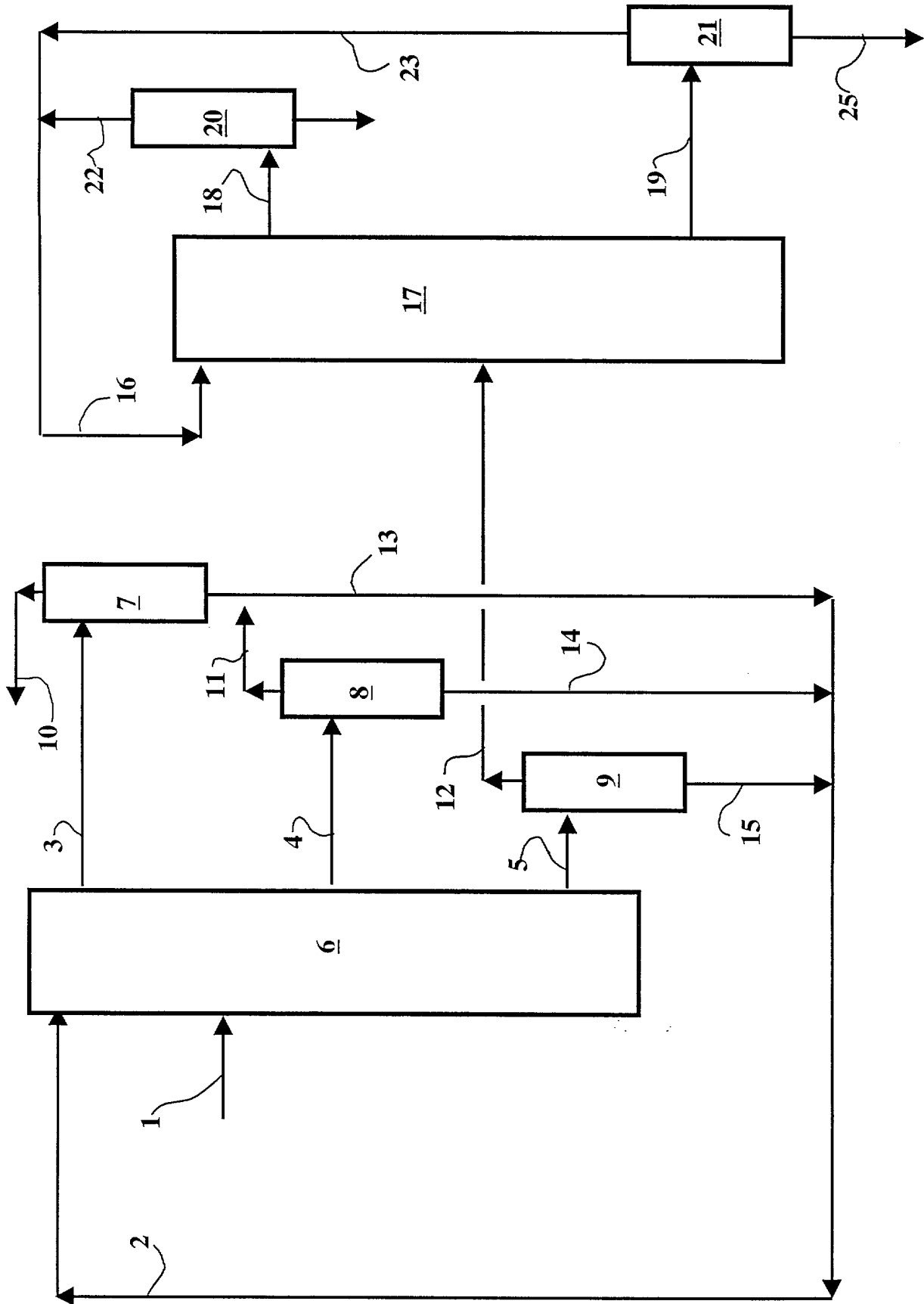
7 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le désorbant de la deuxième étape de séparation est le toluène ou l'indane.

10

8 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'adsorbant de la deuxième étape de séparation comprend une zéolithe Y contenant du sodium ou une zéolithe Y contenant du sodium et du lithium.

15 9 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le rapport désorbant sur charge dans les première et deuxième étapes de séparation est compris entre 0,5 et 2,5, de préférence entre 1 et 2.

20 10 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel la température des étapes d'adsorption est comprise entre 20 et 250°C à une pression de 1 bar à 20 bar.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 602121
FR 0104296

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		
A,D	FR 2 782 714 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 3 mars 2000 (2000-03-03) * revendications * -----	1	C07C15/08 C07C7/12
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		14 novembre 2001	Van Geyt, J
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

1

