

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 décembre 2012 (20.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2012/172190 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
*B01D 15/18* (2006.01) *C07C 15/08* (2006.01)  
*C07C 7/12* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/000161
- (22) Date de dépôt international :  
26 avril 2012 (26.04.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
11/01854 16 juin 2011 (16.06.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP  
ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 et 4 avenue de  
Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEFLAIVE,  
Philibert [FR/FR]; 11, allée François Couperin, Le Do-
- maine de Chanteclair, F-69780 Mions (FR). LEINEKU-  
GEL-LE-COCQ, Damien [FR/FR]; 216, Gde rue de la  
Guillotière, F-69007 Lyon (FR).
- (74) Mandataire : NGUYEN, Jean Paul; IPF Energies Nou-  
velles, 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Mal-  
maison Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SIMULATED COUNTERCURRENT CHROMATOGRAPHIC SEPARATION PROCESS AND DEVICE WITH LOW PRESSURE DROP AND HIGH NUMBER OF ZONES

(54) Titre : PROCÉDÉ ET DISPOSITIF DE SÉPARATION CHROMATOGRAPHIQUE A CONTRE-COURANT SIMULÉ A FAIBLE PERTE DE CHARGE ET NOMBRE DE ZONES ÉLEVÉ

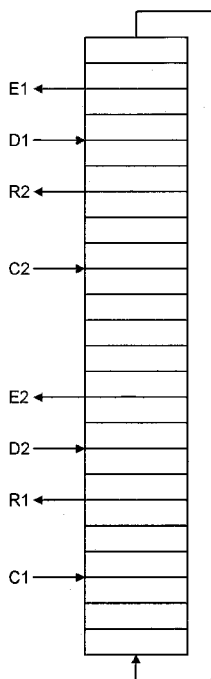


Figure 2

(57) Abstract : Simulated moving-bed separation process characterized in that the feed and desorbent injection streams are each divided into N streams (N being an integer strictly greater than 1) injected respectively at N feed injection points and at N separate desorbent injection points, and in that the extract and raffinate draw-off streams are also each divided into N streams each drawn off at N separate draw-off points, the device consisting of  $4 \times N$  chromatographic zones.

(57) Abrégé : Procédé de séparation en lit mobile simulé caractérisé en ce que les flux d'injection de charge et de désorbant sont chacun divisés en N flux (N étant un entier strictement supérieur à 1) injectés respectivement en N points d'injection de charge et en N points d'injection de désorbant distincts, et en ce que les flux de soutirage d'extrait et de raffinat sont également chacun divisés en N flux soutirés chacun en N points de soutirage distincts, le dispositif étant constitué de  $4 \times N$  zones chromatographiques.

WO 2012/172190 A1

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

## PROCÉDÉ ET DISPOSITIF DE SÉPARATION CHROMATOGRAPHIQUE A CONTRE-COURANT SIMULÉ A FAIBLE PERTE DE CHARGE ET NOMBRE DE ZONES ÉLEVÉ

### Domaine de l'invention :

L'invention se rapporte au domaine des séparations de produits naturels ou chimiques, que l'on peut difficilement séparer par distillation. On utilise alors une famille de procédés, et de dispositifs associés, connus sous le nom de procédés en lit mobile simulé, ou contre-courant simulé, que nous désignerons ci-après globalement par l'appellation de procédés « CCS ».

Les domaines concernés par ce type de procédés sont notamment, et de façon non exhaustive :

- la séparation entre d'une part les paraffines normales, et d'autre part les paraffines ramifiées, naphthènes, et aromatiques,
- la séparation oléfines / paraffines,
- la séparation du paraxylène des autres isomères en C8 aromatiques,
- la séparation du métaxylène des autres isomères en C8 aromatiques,
- la séparation de l'éthylbenzène des autres isomères en C8 aromatiques.

Hors raffinerie et complexe pétrochimique, il existe de nombreuses autres applications parmi lesquelles on peut citer la séparation glucose / fructose, la séparation des isomères de position du crésol, des isomères optiques etc.

### Art antérieur :

Les procédés de séparation en CCS sont bien connus dans l'état de la technique. En règle générale, un adsorbant fonctionnant en contre-courant simulé comporte au moins trois zones, et éventuellement quatre ou cinq, chacune de ces zones étant constituée par un certain nombre de lits successifs, et chaque zone étant définie par sa position comprise entre un point d'alimentation et un point de soutirage. Typiquement, une colonne en CCS est alimentée par au moins une charge F à fractionner et un désorbant D (parfois appelé éluant), et l'on soutire de ladite colonne au moins un raffinat R et un extrait E.

Les points d'alimentation et de soutirage sont modifiés au cours du temps, c'est à dire décalés dans le même sens d'une valeur correspondant à un lit. Les décalages des différents points d'injection ou de soutirage peuvent être soit simultanés, soit non-simultanés comme l'enseigne le brevet US 6136198. Le procédé selon ce second mode de fonctionnement est appelé VARICOL.

Classiquement, on définit 4 zones chromatographiques différentes dans une unité CCS :

- Zone 1 : zone de désorption des composés de l'extrait, comprise entre l'injection du désorbant D et le prélèvement de l'extrait E.
- Zone 2 : zone de désorption des composés du raffinat, comprise entre le prélèvement de l'extrait E et l'injection de la charge à fractionner F.
- 5     • Zone 3 : zone d'adsorption des composés de l'extrait, comprise entre l'injection de la charge et le soutirage du raffinat R.
- Zone 4 : zone comprise entre le soutirage de raffinat et l'injection du désorbant.

L'état de la technique décrit de façon approfondie différents dispositifs et procédés permettant d'effectuer la séparation de charges en CCS.

10 On peut citer notamment les brevets US 2,985,589, US 3,214,247, US 3,268,605, US 3,592,612, US 4,614,204, US 4,378,292, US 5,200,075, US 5,316,821.

Les pertes de charge subies au sein d'un procédé CCS sont directement liées aux vitesses interstitielles de la phase fluide dans les colonnes chromatographiques. On entend par vitesse interstitielle la vitesse réelle du fluide entre les particules constituant le solide adsorbant.

15 Les pertes de charge jouent un rôle important sur le dimensionnement de la ou des pompes de recirculation, sur l'épaisseur des parois des adsorbants, sur la taille des systèmes de support d'éventuels plateaux de distributions, sur la tenue mécanique des grains d'adsorbant, etc. Elles peuvent devenir le facteur limitant dans l'exploitation d'un procédé en CCS.

20 L'objet de la présente invention est de proposer un procédé de type CCS à perte de charge réduite par rapport à l'art antérieur dans le but notamment de réduire les contraintes mécaniques au sein des différents adsorbants ou colonnes chromatographiques, en augmentant le nombre de zones chromatographiques, tout en maintenant de très hautes performances (pureté, rendement et productivité).

25 Le procédé selon l'invention permet d'atteindre une productivité supérieure à celle que l'on obtiendrait avec un procédé CCS selon l'art antérieur présentant un nombre de lits élevés (supérieur à 8 lits) et dont le débit maximum de charge traité est imposé par les pertes de charge ou la vitesse interstitielle maximale admissible au sein de l'unité.

30

**Description sommaire des figures :**

La figure 1 représente un dispositif CCS selon l'art antérieur, constitué de 24 lits répartis en 4 zones.

La figure 2 représente un dispositif selon l'invention, constitué de 24 lits répartis en 8 zones.

5 La figure 3 représente un dispositif selon l'invention, constitué de 24 lits répartis en 12 zones.

**Description de l'invention :**

10 La présente invention concerne un procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (noté CCS en abrégé) d'une charge F caractérisée en ce que les flux d'injection de charge et de désorbant sont chacun divisés en N flux (N étant un entier strictement supérieur à 1), injectés respectivement en N points d'injection de charge et en N points d'injection de désorbant distincts, et en ce que les flux de soutirage d'extrait et de raffinat sont également chacun divisés en N flux soutirés chacun en N points de soutirage  
15 distincts, le dispositif étant constitué de  $4 \times N$  zones chromatographiques.

Les points d'injections et de soutirages sont positionnés de manière à ce que :

- un point d'injection de désorbant est positionné entre un point de soutirage de raffinat et un point de soutirage d'extrait, les 3 points soutirage de raffinat, injection de désorbant et soutirage d'extrait étant consécutifs,
- 20 - un point de soutirage d'extrait est positionné entre un point d'injection de désorbant et un point d'injection de charge, les 3 points injection de désorbant, soutirage d'extrait et injection de charge étant consécutifs,
- un point d'injection de charge est positionné entre un point de soutirage d'extrait et un point de soutirage de raffinat, les 3 points soutirage d'extrait, injection de charge  
25 et soutirage de raffinat étant consécutifs,
- un point de soutirage de raffinat est positionné entre un point d'injection de charge et un point d'injection de désorbant, les 3 points injection de charge, soutirage de raffinat et injection de désorbant étant consécutifs.

30 On entend par consécutifs, le fait qu'on ne rencontre aucun autre point de soutirage ou d'injection entre les points désignés comme consécutifs.

On note d'ailleurs que les trois points consécutifs se suivent toujours dans l'ordre injection, soutirage, injection ou dans l'ordre soutirage, injection, soutirage.

Par rapport à un procédé de même géométrie, traitant le même débit de charge et constitué de 4 zones, le procédé selon l'invention présente une perte de charge globale nettement  
5 réduite et des performances sensiblement équivalentes.

La période de permutation des points d'injection et de soutirage quant à elle, est multipliée par N dans le procédé selon l'invention par rapport au procédé de même géométrie, traitant le même débit de charge et constitué de 4 zones. La période de permutation des points  
10 d'injection et de soutirage est définie comme le temps s'écoulant entre deux permutations successives d'un même flux d'injection ou de soutirage.

Le procédé selon la présente invention s'applique plus particulièrement à la séparation du paraxylène ou du métaxylène au sein d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques en C8.

Bien entendu, ces deux exemples d'application ne sont nullement limitatifs et d'autres applications sont possibles, notamment dans le domaine de la séparation des normales et  
15 iso paraffines ou des normales et des iso oléfines.

Le procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F, selon la présente invention présente un nombre N de points d'injection de charge et de désorbant, et de soutirage d'extrait et de raffinat compris entre 2 et 6, et préférentiellement  
compris entre 2 et 4.

20 Le procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F, selon la présente invention présente un nombre total de lits soit de 16, soit de 24, soit de 30. Préférentiellement le nombre total de lits est de 24.

Dans une variante du procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F, selon la présente invention, le nombre de lits dans chacune des  
25 zones varie d'un lit au cours d'une période de permutation, la période de permutation des points d'injection et de soutirage étant définie comme le temps s'écoulant entre deux permutations successives d'un même flux d'injection ou de soutirage.

De manière préférée les flux de même type, c'est à dire l'ensemble des flux d'alimentation de charge, l'ensemble des flux d'alimentation de désorbant, l'ensemble des flux de  
30 soutirage d'extrait et l'ensemble des flux de soutirage de raffinat, ont un même débit à plus ou moins 10% près.

La suite de la description du procédé selon l'invention est faite dans le cas particulier où  $N=2$ , c'est à dire que :

chaque point d'injection de la charge est divisée en deux notés F1 et F2

chaque point d'injection du désorbant est divisé en deux notés D1 et D2

5 chaque point de soutirage de l'extrait est divisé en deux, notés E1 et E2

chaque point de soutirage du raffinat est divisé en deux notés R1 et R2.

Le cas particulier  $N=2$  correspond à un procédé CCS présentant 8 zones définies de la manière suivante :

- zone 1 entre l'injection n°1 de désorbant D1 et le soutirage n°1 d'extrait E1 ;
- 10 - zone 2 entre le soutirage n°1 d'extrait E1 et l'injection n°1 de charge F1 ;
- zone 3 entre l'injection n°1 de charge F1 et le soutirage n°1 de raffinat R1 ;
- zone 4 entre le soutirage n°1 de raffinat R1 et l'injection n°2 de désorbant D2 ;
- zone 5 entre l'injection n°2 de désorbant D2 et le soutirage n°2 d'extrait E2 ;
- zone 6 entre le soutirage n°2 d'extrait E2 et l'injection n°2 de charge F2 ;
- 15 - zone 7 entre l'injection n°2 de charge F2 et le soutirage n°2 de raffinat R2 ;
- zone 8 entre le soutirage n°2 de raffinat R2 et l'injection n°1 de désorbant D1.

Dans le cas particulier où  $N=3$ , c'est à dire dans le cas d'un procédé CCS présentant 12 zones, les zones sont définies de la manière suivante:

- 20 - zone 1 entre l'injection n°1 de désorbant D1 et le soutirage n°1 d'extrait E1 ;
- zone 2 entre le soutirage n°1 d'extrait E1 et l'injection n°1 de charge F1 ;
- zone 3 entre l'injection n°1 de charge F1 et le soutirage n°1 de raffinat R1 ;
- zone 4 entre le soutirage n°1 de raffinat R1 et l'injection n°2 de désorbant D2 ;
- zone 5 entre l'injection n°2 de désorbant D2 et le soutirage n°2 d'extrait E2 ;
- 25 - zone 6 entre le soutirage n°2 d'extrait E2 et l'injection n°2 de charge F2 ;
- zone 7 entre l'injection n°2 de charge F2 et le soutirage n°2 de raffinat R2 ;
- zone 8 entre le soutirage n°2 de raffinat R2 et l'injection n°3 de désorbant D3 ;
- zone 9 entre l'injection n°3 de désorbant D3 et le soutirage n°3 d'extrait E3 ;
- zone 10 entre le soutirage n°3 d'extrait E1 et l'injection n°3 de charge F3 ;
- 30 - zone 11 entre l'injection n°3 de charge F1 et le soutirage n°3 de raffinat R3 ;
- zone 12 entre le soutirage n°3 de raffinat R3 et l'injection n°1 de désorbant D1.

Ces décompositions en 8 et 12 zones seront mieux comprises à l'aide des exemples qui suivent.

Le procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F, selon la présente invention, peut présenter une variante dans laquelle le nombre de lits dans chacune des zones varie d'un lit au cours d'une période de permutation, la période de permutation des points d'injection et de soutirage étant définie comme le temps s'écoulant  
5 entre deux permutations successives d'un même flux d'injection ou de soutirage.

Parmi les différentes applications du procédé selon la présente invention, on peut citer comme particulièrement bien adaptée la séparation du paraxylène au sein d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques en C8. On peut également citer la séparation du métaxylène au sein d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques en C8.

10

### Exemples :

L'invention sera mieux comprise à la lecture des trois exemples qui suivent.

#### Exemple 1 (selon l'art antérieur)

On considère une unité CCS constituée de 24 lits, de longueur 1,1 m et de rayon interne  
15 3,5 m, avec une injection de charge, une injection de désorbant, un soutirage d'extrait et un soutirage de raffinat.

Les décalages des différents points d'injection ou de soutirage sont simultanés.

Les lits sont répartis en 4 zones chromatographiques selon la configuration

5 / 9 / 7 / 3

20

c'est à dire que la répartition des lits est la suivante :

- 5 lits en zone 1 (entre l'injection de désorbant D et le soutirage d'extrait E) ;
- 9 lits en zone 2 (entre le soutirage d'extrait E et l'injection de charge F) ;
- 7 lits en zone 3 (entre l'injection de charge F et le soutirage de raffinat R) ;
- 25 - 3 lits en zone 4 ((entre le soutirage de raffinat R et l'injection de désorbant D).

L'adsorbant employé est une zéolithe de type BaX, et le désorbant est du paradiéthylbenzène. La température est de 175°C, et la pression de 15 bars.

La charge est composée de 20 % de paraxylène, de 24 % d'orthoxyène, de 51 % de  
30 métaxylène et de 5% d'éthylbenzène. La période de permutation employée est de 70,8 secondes.

Les débits d'injection de charge et de désorbant sont les suivants :

- 6,81 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour la charge;
- 7,48 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour le désorbant ;

De plus, le débit de zone 4 est de  $22,08 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , et le débit de soutirage d'extrait est de  $4,38 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

On obtient par simulation une pureté de paraxylène de 99,85 % et un rendement en paraxylène de 97,39 %.

- 5 Les pertes de charge sur l'ensemble de l'adsorbant constitué de 24 lits et de 25 plateaux sont de 6,4 bar.

#### Exemple 2 (selon l'invention)

- 10 On considère une unité selon l'invention constituée de 24 lits, de longueur 1,1 m et de rayon interne 3,5 m, avec deux injections de charge, deux injections de désorbant, deux soutirages d'extrait et deux soutirages de raffinat.

Les décalages des différents points d'injection ou de soutirage sont simultanés.

Les lits sont répartis en 8 zones chromatographiques, selon la configuration

2 / 5 / 3 / 2 / 2 / 5 / 3 / 2

- 15 C'est à dire que la répartition des lits est la suivante :

- 2 lits en zone 1 (entre l'injection n°1 de désorbant D1 et le soutirage n°1 d'extrait E1) ;
- 5 lits en zone 2 (entre le soutirage n°1 d'extrait E1 et l'injection n°1 de charge F1) ;
- 3 lits en zone 3 (entre l'injection n°1 de charge F1 et le soutirage n°1 de raffinat R1) ;
- 20 - 2 lits en zone 4 (entre le soutirage n°1 de raffinat R1 et l'injection n°2 de désorbant D2) ;
- 2 lits en zone 5 (entre l'injection n°2 de désorbant D2 et le soutirage n°2 d'extrait E2) ;
- 25 - 5 lits en zone 6 (entre le soutirage n°2 d'extrait E2 et l'injection n°2 de charge F2) ;
- 3 lits en zone 7 (entre l'injection n°2 de charge F2 et le soutirage n°2 de raffinat R2) ;
- 2 lits en zone 8 (entre le soutirage n°2 de raffinat R2 et l'injection n°1 de désorbant D1).

- 30 L'adsorbant employé est une zéolithe de type BaX, et le désorbant est du paradiéthylbenzène. La température est de  $175^\circ\text{C}$ , et la pression de 15 bars.

La charge est composée de 20 % de paraxylène, de 24 % d'orthoxyène, de 51 % de métaxylène et de 5% d'éthylbenzène. La période de permutation employée est de 141,6 secondes.

5 Les débits d'injection de charge et de désorbant sont les suivants :

- 3,405 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour la charge n°1,
- 3,405 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour la charge n°2,
- 3,74 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour le désorbant n°1,
- 3,74 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour le désorbant n°2.

10

De plus, les débits de zone 4 et de zone 8 sont de 11,08 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, et les 2 débits de soutirage d'extrait sont de 2,25 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

On obtient par simulation une pureté de paraxylène de 99,86 % et un rendement en paraxylène de 95,5 %.

15 Les pertes de charge sur l'ensemble de l'adsorbant constitué de 24 lits et de 25 plateaux sont de 2,5 bar.

### Exemple 3 (selon l'invention)

20 On considère une unité selon l'invention constituée de 24 lits, de longueur 1,1 m et de rayon interne 3,5 m, avec trois injections de charge, trois injections de désorbant, trois soutirages d'extrait et trois soutirages de raffinat.

Les décalages des différents points d'injection ou de soutirage ne sont pas simultanés, de manière à obtenir des longueurs de zones chromatographiques non-entière (comme enseigné dans le brevet US 6136198).

25 Les lits sont répartis en 12 zones chromatographiques, selon la configuration

1,5 / 3,2 / 2,1 / 1,2 / 1,5 / 3,2 / 2,1 / 1,2 / 1,5 / 3,2 / 2,1 / 1,2

c'est à dire que la répartition des lits est la suivante au cours d'une période (en posant comme convention que le début et la fin d'une période est définie par le décalage des points d'injection de désorbant) :

- 30
- du début de la période jusqu'à 42,6 secondes (définie par rapport au début de la période), il y a :
    - 1 lits en zone 1 (entre l'injection n°1 de désorbant D1 et le soutirage n°1 d'extrait E1) ;
    - 3 lits en zone 2 (entre le soutirage n°1 d'extrait E1 et l'injection n°1 de charge F1) ;

- 2 lits en zone 3 (entre l'injection n°1 de charge F1 et le soutirage n°1 de raffinat R1) ;
- 2 lits en zone 4 (entre le soutirage n°1 de raffinat R1 et l'injection n°2 de désorbant D2) ;
- 5 - 1 lits en zone 5 (entre l'injection n°2 de désorbant D2 et le soutirage n°2 d'extrait E2) ;
- 3 lits en zone 6 (entre le soutirage n°2 d'extrait E2 et l'injection n°2 de charge F2) ;
- 2 lits en zone 7 (entre l'injection n°2 de charge F2 et le soutirage n°2 de raffinat R2) ;
- 10 - 2 lits en zone 8 (entre le soutirage n°2 de raffinat R2 et l'injection n°3 de désorbant D3) ;
- 1 lits en zone 9 (entre l'injection n°3 de désorbant D3 et le soutirage n°3 d'extrait E3) ;
- 3 lits en zone 10 (entre le soutirage n°3 d'extrait E3 et l'injection n°3 de charge F3) ;
- 15 - 2 lits en zone 11 (entre l'injection n°3 de charge F3 et le soutirage n°3 de raffinat R3) ;
- 2 lits en zone 12 (entre le soutirage n°3 de raffinat R3 et l'injection n°1 de désorbant D1) ;
  
- 20 • de 42,6 secondes jusqu'à 63,9 secondes (définie par rapport au début de la période), il y a :
  - 1 lits en zone 1 (entre l'injection n°1 de désorbant D1 et le soutirage n°1 d'extrait E1) ;
  - 3 lits en zone 2 (entre le soutirage n°1 d'extrait E1 et l'injection n°1 de charge F1) ;
  - 25 - 3 lits en zone 3 (entre l'injection n°1 de charge F1 et le soutirage n°1 de raffinat R1) ;
  - 1 lits en zone 4 (entre le soutirage n°1 de raffinat R1 et l'injection n°2 de désorbant D2) ;
  - 1 lits en zone 5 (entre l'injection n°2 de désorbant D2 et le soutirage n°2 d'extrait E2) ;
  - 30 - 3 lits en zone 6 (entre le soutirage n°2 d'extrait E2 et l'injection n°2 de charge F2) ;
  - 3 lits en zone 7 (entre l'injection n°2 de charge F2 et le soutirage n°2 de raffinat R2) ;

- 1 lits en zone 8 (entre le soutirage n°2 de raffinat R2 et l'injection n°3 de désorbant D3) ;
- 1 lits en zone 9 (entre l'injection n°3 de désorbant D3 et le soutirage n°3 d'extrait E3) ;
- 5 - 3 lits en zone 10 (entre le soutirage n°3 d'extrait E3 et l'injection n°3 de charge F3) ;
- 3 lits en zone 11 (entre l'injection n°3 de charge F3 et le soutirage n°3 de raffinat R3) ;
- 1 lits en zone 12 (entre le soutirage n°3 de raffinat R3 et l'injection n°1 de désorbant D1) ;
- 10
- de 63,9 secondes jusqu'à 106,5 secondes (définie par rapport au début de la période), il y a :
  - 1 lits en zone 1 (entre l'injection n°1 de désorbant D1 et le soutirage n°1 d'extrait E1) ;
  - 15 - 4 lits en zone 2 (entre le soutirage n°1 d'extrait E1 et l'injection n°1 de charge F1) ;
  - 2 lits en zone 3 (entre l'injection n°1 de charge F1 et le soutirage n°1 de raffinat R1) ;
  - 1 lits en zone 4 (entre le soutirage n°1 de raffinat R1 et l'injection n°2 de désorbant D2) ;
  - 20 - 1 lits en zone 5 (entre l'injection n°2 de désorbant D2 et le soutirage n°2 d'extrait E2) ;
  - 4 lits en zone 6 (entre le soutirage n°2 d'extrait E2 et l'injection n°2 de charge F2) ;
  - 2 lits en zone 7 (entre l'injection n°2 de charge F2 et le soutirage n°2 de raffinat R2) ;
  - 25 - 1 lits en zone 8 (entre le soutirage n°2 de raffinat R2 et l'injection n°3 de désorbant D3) ;
  - 1 lits en zone 9 (entre l'injection n°3 de désorbant D3 et le soutirage n°3 d'extrait E3) ;
  - 4 lits en zone 10 (entre le soutirage n°3 d'extrait E3 et l'injection n°3 de charge F3) ;
  - 30 - 2 lits en zone 11 (entre l'injection n°3 de charge F3 et le soutirage n°3 de raffinat R3) ;
  - 1 lits en zone 12 (entre le soutirage n°3 de raffinat R3 et l'injection n°1 de désorbant D1) ;

- de 63,9 secondes (définie par rapport au début de la période) jusqu'à la fin de la période, il y a :
  - 2 lits en zone 1 (entre l'injection n°1 de désorbant D1 et le soutirage n°1 d'extrait E1) ;
  - 5 - 3 lits en zone 2 (entre le soutirage n°1 d'extrait E1 et l'injection n°1 de charge F1) ;
  - 2 lits en zone 3 (entre l'injection n°1 de charge F1 et le soutirage n°1 de raffinat R1) ;
  - 1 lits en zone 4 (entre le soutirage n°1 de raffinat R1 et l'injection n°2 de désorbant D2) ;
  - 10 - 2 lits en zone 5 (entre l'injection n°2 de désorbant D2 et le soutirage n°2 d'extrait E2) ;
  - 3 lits en zone 6 (entre le soutirage n°2 d'extrait E2 et l'injection n°2 de charge F2) ;
  - 2 lits en zone 7 (entre l'injection n°2 de charge F2 et le soutirage n°2 de raffinat R2) ;
  - 15 - 1 lits en zone 8 (entre le soutirage n°2 de raffinat R2 et l'injection n°3 de désorbant D3) ;
  - 2 lits en zone 9 (entre l'injection n°3 de désorbant D3 et le soutirage n°3 d'extrait E3) ;
  - 3 lits en zone 10 (entre le soutirage n°3 d'extrait E3 et l'injection n°3 de charge F3) ;
  - 20 - 2 lits en zone 11 (entre l'injection n°3 de charge F3 et le soutirage n°3 de raffinat R3) ;
  - 1 lits en zone 12 (entre le soutirage n°3 de raffinat R3 et l'injection n°1 de désorbant D1).

25 L'adsorbant employé est une zéolithe de type BaX, et le désorbant est du paradiéthylbenzène. La température est de 175°C, et la pression de 15 bars.

La charge est composée de 20 % de paraxylène, de 24 % d'orthoxylène, de 51 % de métaxylène et de 5% d'éthylbenzène. La période de permutation employée est de 212,4 secondes.

30

Les débits d'injection de charge et de désorbant sont les suivants :

- 2,27 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour la charge n°1,
- 2,27 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour la charge n°2,
- 2,27 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour la charge n°3,

- 2,493 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour le désorbant n°1,
- 2,493 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour le désorbant n°2,
- 2,493 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour le désorbant n°3.

5

De plus, les débits de zone 4, zone 8 et zone 12 sont de 7,36 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, et les trois débits de soutirage d'extrait sont de 1,46 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

On obtient par simulation une pureté de paraxylène de 99,82 % et un rendement en paraxylène de 95,54 %.

- 10 Les pertes de charge sur l'ensemble de l'adsorbeur constitué de 24 lits et de 25 plateaux sont de 1,5 bar.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F possédant au moins une colonne d'adsorption divisée en zones, chaque zone  
5 comportant un certain nombre de lits, ladite colonne étant composée d'une pluralité de lits d'adsorbants séparés par des plateaux  $P_i$  comprenant chacun un système de distribution/extraction, procédé dans lequel on alimente la charge F en au moins un point d'alimentation et un désorbant D en au moins un point d'alimentation, et l'on soutire au moins un extrait E, et au moins un raffinat R, les points d'alimentation et de soutirage  
10 étant décalés au cours du temps d'une valeur correspondant à un lit d'adsorbant avec une période de permutation ST, et déterminant une pluralité de zones de fonctionnement du LMS, chaque zone étant comprise entre un point d'injection et le point de soutirage immédiatement consécutif, ou entre un point de soutirage et le point d'injection immédiatement consécutif,
- 15 procédé caractérisé en ce que les flux d'injection de charge et de désorbant sont chacun divisés en N flux (N étant un entier strictement supérieur à 1) injectés respectivement en N points d'injection de charge et en N points d'injection de désorbant distincts, et en ce que les flux de soutirage d'extrait et de raffinat sont également chacun divisés en N flux  
20 soutirés chacun en N points de soutirage distincts, le dispositif étant constitué de  $4 \times N$  zones chromatographiques, procédé dans lequel les points d'injections et de soutirages sont positionnés de la manière suivante :
- un point d'injection de désorbant est positionné entre un point de soutirage de raffinat et un point de soutirage d'extrait, les 3 points: soutirage de raffinat, injection de désorbant et soutirage d'extrait étant consécutifs,
  - 25 ○ un point de soutirage d'extrait est positionné entre un point d'injection de désorbant et un point d'injection de charge, les 3 points: injection de désorbant, soutirage d'extrait et injection de charge étant consécutifs,
  - un point d'injection de charge est positionné entre un point de soutirage d'extrait et un point de soutirage de raffinat, les 3 points: soutirage d'extrait, injection de charge et soutirage de raffinat étant consécutifs,
  - 30

- o un point de soutirage de raffinat est positionné entre un point d'injection de charge et un point d'injection de désorbant, les 3 points: injection de charge, soutirage de raffinat et injection de désorbant étant consécutifs.
2. Procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F, selon la revendication 1, dans lequel les flux de même type (charge, désorbant, extrait ou raffinat) ont le même débit à plus ou moins 10% près.
  3. Procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F, selon la revendication 1, dans lequel le nombre N de points d'injection de charge et de désorbant et de soutirage d'extrait et de raffinat est compris entre 2 et 6, et préférentiellement compris entre 2 et 4.
  4. Procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F, selon la revendication 1, dans lequel le nombre total de lits est soit de 16, soit de 24, soit de 30.
  5. Procédé de séparation par chromatographie à contre-courant simulé (CCS) d'une charge F, selon la revendication 1, dans lequel le nombre de lits dans chacune des zones varie d'un lit au cours d'une période de permutation, la période de permutation des points d'injection et de soutirage étant définie comme le temps s'écoulant entre deux permutations successives d'un même flux d'injection ou de soutirage.
  6. Application du procédé de séparation chromatographique à contre courant simulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, à la séparation du paraxylène au sein d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques en C8.
  7. Application du procédé de séparation chromatographique à contre courant simulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, à la séparation du métaxylène au sein d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques en C8.

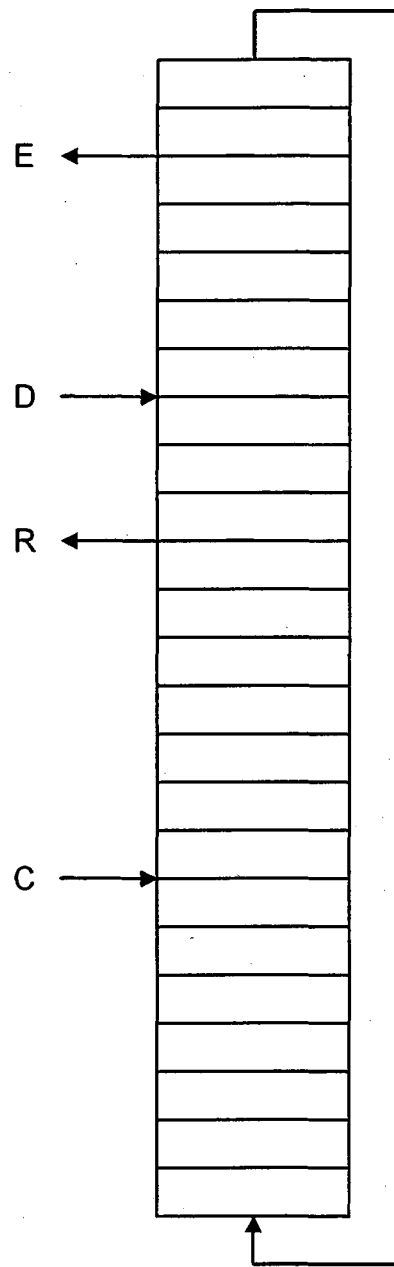


Figure 1 (art antérieur)

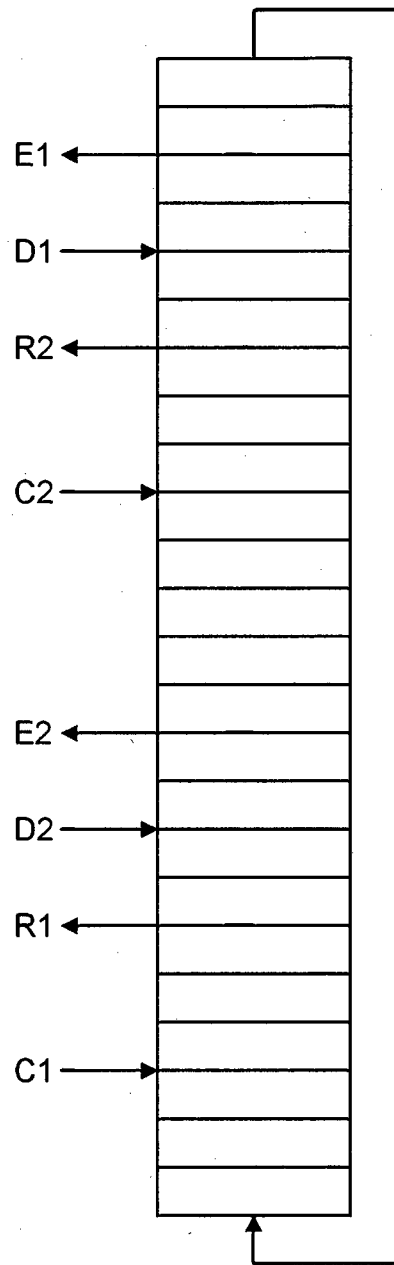


Figure 2 (selon l'invention)

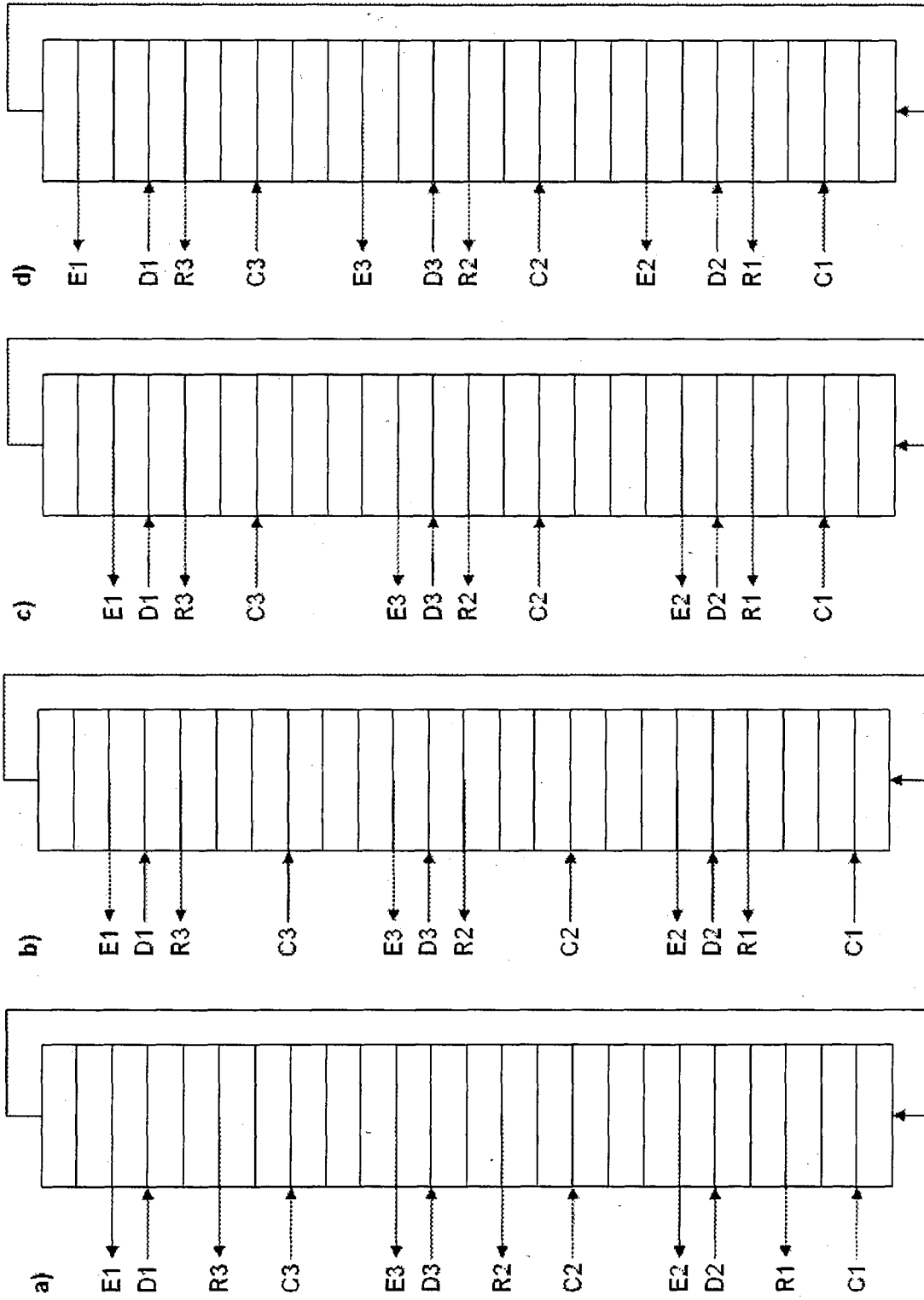


Figure 3 (selon l'invention)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2012/000161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D15/18 C07C7/12 C07C15/08 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NICOLAOS A ET AL: "Application of equilibrium theory to ternary moving bed configurations (four+four, five+four, eight and nine zones) - I. Linear case", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, NL, vol. 908, no. 1-2, 26 January 2001 (2001-01-26), pages 71-86, XP004314123, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00937-7 the whole document	1-7
A	FR 2 913 345 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 12 September 2008 (2008-09-12) page 7, lines 4-18 page 12, line 24 - line 27 ----- -/--	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 27 June 2012	Date of mailing of the international search report 05/07/2012	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fourgeaud, Damien	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2012/000161

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 821 988 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 4 February 1998 (1998-02-04) claims; figures -----	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2012/000161
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2913345	A1	12-09-2008	CN 101636210 A	27-01-2010
			FR 2913345 A1	12-09-2008
			JP 2010520809 A	17-06-2010
			KR 20100014458 A	10-02-2010
			US 2008237132 A1	02-10-2008
			WO 2008125751 A1	23-10-2008
-----				
EP 0821988	A1	04-02-1998	BR 9704141 A	10-08-1999
			CN 1176838 A	25-03-1998
			DE 69725662 D1	27-11-2003
			DE 69725662 T2	29-04-2004
			EP 0821988 A1	04-02-1998
			FR 2751888 A1	06-02-1998
			ID 17971 A	12-02-1998
			US 5882523 A	16-03-1999
			US 6017448 A	25-01-2000
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000161

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D15/18 C07C7/12 C07C15/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	NICOLAOS A ET AL: "Application of equilibrium theory to ternary moving bed configurations (four+four, five+four, eight and nine zones) - I. Linear case", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, NL, vol. 908, no. 1-2, 26 janvier 2001 (2001-01-26), pages 71-86, XP004314123, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00937-7 le document en entier	1-7
A	FR 2 913 345 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 12 septembre 2008 (2008-09-12) page 7, ligne 4-18 page 12, ligne 24 - ligne 27 ----- -/--	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 juin 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/07/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Fourgeaud, Damien

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000161

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 821 988 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 4 février 1998 (1998-02-04) revendications; figures -----	1-7

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000161

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2913345	A1	12-09-2008	CN 101636210 A	27-01-2010
			FR 2913345 A1	12-09-2008
			JP 2010520809 A	17-06-2010
			KR 20100014458 A	10-02-2010
			US 2008237132 A1	02-10-2008
			WO 2008125751 A1	23-10-2008
-----				
EP 0821988	A1	04-02-1998	BR 9704141 A	10-08-1999
			CN 1176838 A	25-03-1998
			DE 69725662 D1	27-11-2003
			DE 69725662 T2	29-04-2004
			EP 0821988 A1	04-02-1998
			FR 2751888 A1	06-02-1998
			ID 17971 A	12-02-1998
			US 5882523 A	16-03-1999
			US 6017448 A	25-01-2000
-----				