(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
30 avril 2020 (30.04.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/083715 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 7/13 (2006.01) *C07C 15/08* (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01) *B01D 15/18* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/078007

(22) Date de dépôt international :
15 octobre 2019 (15.10.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1871287 24 octobre 2018 (24.10.2018) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(72) Inventeur : **LEINEKUGEL LE COCQ, Damien** ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) **Title:** METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING PARAXYLENE IN REACTIVE SIMULATED COUNTER-CURRENT WITH TEMPERATURE VARIATION

(54) **Titre :** PROCEDE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION DE PARAXYLENE EN CONTRE-COURANT SIMULE REACTIF AVEC VARIATION DE TEMPERATURE

(57) **Abstract:** The present invention concerns a method and device for producing paraxylene in reactive simulated counter-current in which the separation by absorption in a simulated moving bed is coupled to the conversion of metaxylene and/or orthoxylene into paraxylene by the addition of: a heterogeneous catalyst placed within each bed of absorbent, or in catalytic beds interposed between two beds of adsorbents, or a catalyst that is liquid or soluble in the liquid medium formed by the reagents and the products, injected with the feedstock, which method and device is such that the temperature is higher between the injection of the feedstock, the withdrawal of the raffinate and the injection of desorbent, than between the injection of the desorbent, the withdrawal of the extract and the injection of the feedstock.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un procédé et dispositif de production de paraxylène en contre-courant simulé réactif dans lequel la séparation par adsorption en lit mobile simulé est couplée à la conversion de métaxylène et/ou de orthoxylène en paraxylène par l'ajout : d'un catalyseur hétérogène placé au sein de chaque lit d'adsorbant, ou dans des lits catalytiques intercalés entre 2 lits d'adsorbants, ou d'un catalyseur liquide ou soluble dans le milieu liquide constitué par les réactifs et les produits, injecté avec la charge, lequel procédé et dispositif étant tels que la température soit plus élevée entre l'injection de la charge, le prélèvement du raffinat et l'injection de désorbant que entre l'injection du désorbant, le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge.

WO 2020/083715 A1

Description

Titre : Procédé et dispositif de production de paraxylène en contre-courant simulé réactif avec variation de température

Domaine technique

La présente invention se rapporte au domaine de la séparation du paraxylène au sein des autres isomères en C8 aromatiques et concerne un procédé et un dispositif de séparation réactive en contre-courant simulé pour la production de paraxylène.

Pour réaliser la séparation du paraxylène, on utilise une famille de procédés, et de dispositifs associés, connus sous le nom de procédés de séparation en lit mobile simulé, ou de séparation en contre-courant simulé, ou encore de procédé VARICOL que nous désignerons ci-après par l'appellation générale de procédés de séparation en CCS (abréviation de contre-courant simulé), auquel on ajoute une fonction réactive, permettant de produire le paraxylène avec un rendement amélioré par rapport à une séparation seule.

Technique antérieure

L'intégration d'une réaction équilibrée conduisant à un ou plusieurs produits (par ex. A ↔ B ou A(+B) ↔ C+D), catalysée par un catalyseur hétérogène, au sein d'une unité de séparation par adsorption en lit mobile simulée est bien connue de l'art antérieur. Ganetsos et al. (1993, Preparative and Production Scale Chromatography, G. Ganetsos & P.E. Barker Eds., Marcel Dekker Inc.) et Kulprathipanja (2002, Reactive separation processes, New York (N.Y.), Taylor & Francis, pages 115-153) fournissent de nombreuses informations sur le principe du lit mobile simulé réactif, sur la mise en œuvre générale de réaction – séparation en lit mobile simulé réactif suivant le type de réaction mise en jeu et sur le type d'outils expérimentaux permettant d'étudier cette mise en œuvre.

Dans le cas d'une réaction de type A(+B) ↔ C+D donnant deux produits séparés par adsorption, on peut par exemple mentionner l'article publié par Lode et al. (2001, Chem. Eng. Sci., vol. 56, pages 269-291) qui décrit la mise en œuvre d'un lit mobile simulé à l'échelle du laboratoire appliqué à l'estérification d'acide acétique et de méthanol pour produire de l'acétate de méthyle. Dans ce cas de figure, catalyseur et adsorbant sont mélangés dans les colonnes de l'unité.

Le brevet US 5,744,684 illustre également un procédé d'isomérisation d'alcanes de 5 à 8 atomes de carbone par chromatographie réactive mise en œuvre en lit mobile simulé avec l'utilisation d'un catalyseur hétérogène et d'un désorbant réactif.

Des documents de l'art antérieur décrivent également la mise en œuvre de procédés en lit mobile simulé réactif employant des catalyseurs en phase liquide ou solubles dans la charge pour des réaction de type A ↔ B+C, les colonnes n'étant alors remplies que de solide adsorbant.

Par exemple, Ganetsos et al. (1993, Batch and Continuous chromatographic systems as combined bioreactor-separators, pages 375-394, Preparative and Production Scale Chromatography, G. Ganetsos & P.E. Barker Eds., Marcel Dekker Inc.) étudient l'inversion du sucrose, réaction de type A ↔ B+C, en employant un catalyseur soluble dans la charge (enzyme invertase).

Plusieurs solutions de procédé en lit mobile simulé réactif sont donc présentées dans l'art antérieur pour des séparations réactives dans lesquelles la réaction est du type A ↔ B+C. Ces procédés sont cependant systématiquement basés sur la séparation des produits B et C afin d'interdire la réaction inverse de celle recherchée. Ils ne peuvent donc être appliqués aux réactions d'isomérisation de type A ↔ B ou A ↔ B ↔ C pour lesquelles l'obtention d'un isomère à haute pureté nécessite, contrairement aux cas où la réaction est du type A ↔ B+C, la présence d'au moins une zone du lit mobile simulé dans laquelle il n'y a pas de catalyseur, qu'il soit homogène ou hétérogène.

Des exemples de lit mobile simulé réactif ont également été proposés dans l'art antérieur dans le cas d'une réaction de type A ↔ B. On peut par exemple citer les articles publiés par Hashimoto et al. (1983, Biotechnology and Bioengineering, vol. 25, pages 2371-2393) et Zhang et al. (2007, Biochemical Engineering Journal, vol. 35, pages 341-351) qui ont appliqué la mise en œuvre du lit mobile simulé réactif à l'isomérisation du glucose en fructose, ainsi que l'article de Minceva et al. (2008, Chemical Engineering Journal, Vol. 140, numéros 1-3, pages 305-323) qui ont appliqué la mise en œuvre du lit mobile simulé réactif à l'isomérisation et séparation du paraxylène. Dans ces cas de figure, la réaction est localisée au sein d'une partie du volume de l'unité, afin d'éviter qu'il y ait réaction à l'endroit où l'on souhaite récupérer avec une haute pureté le produit d'intérêt (fructose et paraxylène dans les références citées ci-dessus). C'est pourquoi un catalyseur hétérogène et un solide adsorbant sont placés dans des colonnes distinctes. Alors que Hashimoto et al. proposent de placer les lits de catalyseur hétérogène en série avec les lits d'adsorbant en zone 3 (i.e., entre l'entrée de la charge et la sortie du raffinat), Zhang et al. proposent de placer les lits de catalyseur hétérogène en parallèle à certains lits d'adsorbant en zone 3. Ces exemples présentent

l'inconvénient de séparer les lits de catalyseurs hétérogène et d'adsorbant, et de nécessiter une mise en œuvre complexe pour la gestion des interconnections au cours du temps entre les différents lits.

Baur et Krishna (2005, Chem. Eng. Journal, vol. 109, pages 107-113) ainsi que Ray et Carr (1995, Chem. Eng. Sci., vol. 50, pages 2195-2202 & 1995, Chem. Eng. Sci., vol. 50, pages 3033-3041) proposent une autre mise en œuvre du lit mobile simulé réactif appliquée aux réactions A ↔ B, présentant deux zones dans lesquelles adsorbant et catalyseur hétérogène sont mélangés. Ce type de mise en œuvre est très limité dans la mesure où elle n'est applicable qu'aux réactions présentant un équilibre largement en faveur de la formation du produit B. De plus, la pureté du produit B obtenu est faible.

Le brevet FR 2 953 733 décrit un procédé de séparation réactive en lit mobile simulé à partir d'un mélange d'isomères liés par une réaction catalytique équilibrée de type A ↔ B, utilisant un catalyseur liquide ou soluble dans le milieu liquide constitué par les réactifs et les produits le catalyseur étant confiné dans une zone délimitée par l'injection de charge et le soutirage de raffinat.

Résumé de l'invention

Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente description est de surmonter les problèmes de l'art antérieur et de fournir un procédé et un dispositif de séparation réactive permettant une production améliorée en paraxylène. Un deuxième objet de la présente description est fournir un procédé et un dispositif de séparation réactive permettant de limiter un important recyclage des quantités d'isomères non désirés.

Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de production de paraxylène en contre-courant simulé réactif comprenant les étapes suivantes :

alimenter une charge et un désorbant et extraire un raffinat et un extrait d'une colonne de séparation réactive,

dans lequel la charge comprend du paraxylène et au moins un composé choisi parmi le groupe consistant en de l'orthoxylène et du métaxylène,

dans lequel la colonne de séparation réactive comprend une pluralité de lits d'un solide adsorbant interconnectés en boucle fermée, et divisée en 4 zones repérées par rapport aux points d'alimentation et de soutirage selon la définition suivante :

- la zone I de désorption du paraxylène est comprise entre l'injection du désorbant et le prélèvement de l'extrait,

- la zone II de désorption des isomères du paraxylène (e.g. orthoxylène et métaxylène) est comprise entre le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge,
- la zone III d'adsorption du paraxylène est comprise entre l'injection de la charge et le prélèvement du raffinat, et
- la zone IV est comprise entre le soutirage de raffinat et l'injection de désorbant, le procédé comprenant en outre de :
  coupler une étape de séparation par adsorption en lit mobile simulé, et une étape de conversion du métaxylène et/ou de l'orthoxylène en paraxylène dans la colonne de séparation réactive par l'ajout :
  - d'un catalyseur hétérogène placé au sein de chaque lit d'adsorbant, ou dans des lits catalytiques intercalés entre 2 lits d'adsorbants, ou
  - d'un catalyseur liquide (e.g. non miscible avec la phase liquide principale) ou soluble dans le milieu liquide constitué par les réactifs et les produits, injecté avec la charge.

  lequel procédé est opéré de sorte que la température soit plus élevée dans les zones III et IV que dans les zones I et II.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température dans la zone III et la zone IV est plus élevée d'au moins 10°C par rapport à la température dans la zone I et la zone II.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température dans la zone III et la zone IV est comprise entre 190 et 280°C et/ou la température dans la zone I et la zone II est comprise entre 140 et 189°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température d'alimentation de la charge est comprise entre 25 et 150°C, et/ou la température d'alimentation du désorbant est comprise entre 195 et 300°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le désorbant comprend du toluène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le paraxylène de l'extrait est purifié soit par cristallisation, soit par adsorption en contre-courant simulé.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la pression de la colonne est comprise entre 1 MPa et 4 MPa.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la période entre deux permutations successives des alimentations/extractions est comprise entre 20 secondes et 90 secondes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend un catalyseur hétérogène comprenant une zéolithe ou comprend un catalyseur homogène comprenant une fonction acide permettant l'isomérisation des xylènes.

Selon un deuxième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de production de paraxylène en contre-courant simulé réactif à partir d'une charge comprenant du paraxylène et au moins un composé choisi parmi le groupe consistant en de l'orthoxylène et du métaxylène, le dispositif comprenant :

une colonne de séparation réactive comprenant une pluralité de lits d'un solide adsorbant interconnectés en boucle fermée, et divisée en 4 zones repérées par rapport aux points d'alimentation et de soutirage selon la définition suivante :

- la zone I de désorption du paraxylène est comprise entre l'injection du désorbant et le prélèvement de l'extrait,
- la zone II de désorption des isomères est comprise entre le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge,
- la zone III d'adsorption du paraxylène est comprise entre l'injection de la charge et le prélèvement du raffinat, et
- la zone IV est comprise entre le soutirage de raffinat et l'injection de désorbant ;

le dispositif comprenant en outre un catalyseur hétérogène placé au sein de chaque lit d'adsorbant, ou dans des lits catalytiques intercalés entre 2 lits d'adsorbants, ou
le dispositif étant adapté pour faire circuler un catalyseur liquide ou soluble dans le milieu liquide constitué par les réactifs et les produits, injecté avec la charge ; et le dispositif étant adapté pour que la température soit plus élevée dans les zones III et IV que dans les zones I et II.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif est adapté pour que la température dans la zone III et la zone IV soit plus élevée d'au moins 10°C par rapport à la température dans la zone I et la zone II.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif est adapté pour que la température dans la zone III et la zone IV soit comprise entre 190 et 280°C et/ou la température dans la zone I et la zone II soit comprise entre 140 et 189°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif est adapté pour que la température d'alimentation de la charge soit comprise entre 25 et 150°C, et/ou la température d'alimentation du désorbant soit comprise entre 195 et 300°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre un cristallisoir ou une colonne en contre-courant simulé pour purifier le paraxylène de l'extrait.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif est adapté pour que la pression de la colonne soi comprise entre 1 MPa et 4 MPa.

Des modes de réalisation selon les aspects précités ainsi que d'autres caractéristiques et avantages vont apparaître à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif.

Description des modes de réalisation

L'invention concerne un procédé et un dispositif de production de paraxylène en contre-courant simulé réactif (ou lit mobile simulé réactif), qui concerne les réactions équilibrées d'isomérisation des xylènes, et qui, par séparation des produits de réaction, permet de produire le paraxylène avec un rendement amélioré par rapport à une séparation en lit mobile simulé non réactif, utilisant le même solide adsorbant que dans la présente invention.

L'avantage du procédé de séparation réactive selon l'invention est d'augmenter les rendements en paraxylene et de limiter un important recyclage des quantités d'isomères non désirés (orthoxylène et métaxylène) en couplant la séparation avec une réaction favorisant la conversion de ces isomères non désirés en paraxylène.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé et un dispositif de production de paraxylène à partir d'une charge contenant du paraxylène et un ou plusieurs de ses isomères (orthoxylène, métaxylène et éthylbenzène), le procédé et le dispositif comprenant un couplage d'une séparation par adsorption en lit mobile simulé, et d'une réaction de conversion du métaxylène et/ou de l'orthoxylène en paraxylène par l'ajout soit d'un catalyseur hétérogène placé au sein de chaque lit d'adsorbant, ou dans des lits catalytiques intercalés entre 2 lits d'adsorbants, soit d'un catalyseur liquide ou soluble dans le milieu liquide, injecté de préférence avec la charge dans le dispositif.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le nombre de lits catalytiques intercalés est égale au nombre de lits d'adsorbants.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, chaque lit d'adsorbant est suivi/précédé d'un lit catalytique et chaque lit catalytique est suivi/précédé d'un lit d'adsorbant.

Le catalyseur a pour fonction d'accélérer les réactions d'isomérisation des xylènes.

Dans la suite du texte, on parle d'étape pour désigner une opération ou un groupe d'opérations similaires effectuées sur un flux donné en un certain point du procédé.

On décrit le procédé dans ses différentes étapes prises dans l'ordre d'écoulement des flux ou des produits, et on parle de dispositif de production de paraxylène en contre-courant simulé réactif pour désigner un dispositif de séparation réactive en lit mobile simulé duquel est extrait le paraxylène.

Un exemple de dispositif de séparation réactive en lit mobile simulé est une colonne chromatographique ou colonne d'adsorption, travaillant en lit mobile simulé. La séparation en lit mobile simulé est bien connue dans l'état de la technique. En règle générale, la colonne fonctionnant en lit mobile 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 lit mobile simulé est alimentée par au moins une charge à fractionner et un désorbant (parfois appelé éluant), et l'on soutire de ladite colonne au moins un raffinat et un extrait (comprenant désorbant et paraxylène). Les points d'alimentation et de soutirage sont modifiés au cours du temps, typiquement décalés dans le même sens d'une valeur correspondant à un lit.

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

- la zone I de désorption du paraxylène est comprise entre l'injection du désorbant et le prélèvement de l'extrait ;
- la zone II de désorption des isomères est comprise entre le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge ;
- a zone III d'adsorption du paraxylène est comprise entre l'injection de la charge et le prélèvement du raffinat ; et
- la zone IV est comprise entre le soutirage de raffinat et l'injection de désorbant.

L'état de la technique décrit de façon approfondie différents dispositifs et procédés permettant d'effectuer la séparation de charges en lit mobile simulé. 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 dispositifs de séparation en lit mobile simulé comportent typiquement au moins une colonne (et souvent deux), divisée en plusieurs lits d'adsorbant successifs, lesdits lits étant séparés par des plateaux. Les moyens commandés de distribution et d'extraction de fluides

d'un dispositif de séparation en lit mobile simulé sont par exemple de l'un des deux grands types suivants de technologie :

- soit, pour chaque plateau, une pluralité de vannes commandées tout ou rien pour l'alimentation ou le soutirage des fluides, ces vannes étant typiquement situées au voisinage immédiat du plateau correspondant. Chaque plateau comprend typiquement au moins quatre vannes à deux voies, commandées en tout ou rien, pour effectuer respectivement les alimentations de la charge et du désorbant et les soutirages de l'extrait et du raffinat ;
- soit une vanne rotative multivoies pour l'alimentation ou le soutirage des fluides sur l'ensemble des plateaux.

La présente invention se situe notamment dans le cadre des colonnes fonctionnant en lit mobile simulé utilisant une pluralité de vannes pour assurer l'alimentation et le soutirage des différents fluides.

La distribution sur chacun des lits correspond à la collecte du flux principal provenant du lit précédent, la possibilité d'injecter un fluide annexe ou fluide secondaire tout en mélangeant le mieux possible ces deux fluides, ou encore la possibilité de prélever une partie du fluide collecté, de l'extraire pour l'envoyer vers l'extérieur du dispositif et aussi de redistribuer un fluide sur le lit suivant.

Le procédé selon l'invention est opéré de manière à ce que la température soit plus élevée dans une zone comprise entre l'injection de charge et l'injection de désorbant et comprenant le soutirage de raffinat (i.e., dans la zone III et la zone IV) que la température dans une zone comprise entre l'injection de désorbant et l'injection de charge et comprenant le soutirage d'extrait (i.e., dans la zone I et la zone II).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température dans la zone III et la zone IV est plus élevée d'au moins 10°C, préférablement d'au moins 15°C, de manière encore plus préférée d'au moins 20°C par rapport à la température dans la zone I et la zone II.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température dans la zone III et la zone IV est comprise entre 190 et 280°C et de manière préférée entre 200 et 250°C, et/ou la température dans la zone I et la zone II est comprise entre 140 et 189°C et de manière préférée entre 155 et 185°C, de manière particulièrement préférée entre 170 et 180°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température d'alimentation de la charge est comprise entre 25 et 150°C, de manière préférée entre 30 et 100°C, et/ou la température

d'alimentation du désorbant est comprise entre 195 et 300°C et de manière préférée entre 200 et 270°C, de manière particulièrement préférée entre 210 et 250°C (e.g. 240°C).

La pression est réglée de manière à ce que l'on reste en phase liquide en tout point du procédé selon l'invention. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la pression de la colonne est comprise entre 1 MPa et 4 MPa, préférablement entre 2 MPa et 3 MPa.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la période de permutation ST (période entre deux permutations successives des alimentations/extractions) employée est comprise entre 20 secondes et 90 secondes. Préférablement, la période de permutation ST employée est comprise entre 30 secondes et 70 secondes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les n lits d'adsorbants sont répartis dans les zones I à IV selon des configurations dites de type a / b / c / d, c'est-à-dire que la répartition des lits est la suivante :

- a est le nombre de lits en zone 1 ;
- b est le nombre de lits en zone 2 ;
- c'est le nombre de lits en zone 3 ; et
- d est le nombre de lits en zone 4.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, n'est un nombre entier naturel compris entre 6 et 24, préférablement entre 12 et 24.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation :

$a = (n * 3) * (1 \pm 0,2)$;

$b = (n * 6) * (1 \pm 0,2)$;

$c = (n * 4) * (1 \pm 0,2)$; et

$d = (n * 2) * (1 \pm 0,2)$.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le désorbant utilisé comprend du toluène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'adsorbant utilisé comprend un Faujasite de type choisi parmi le groupe consistant en BaX, BaKX, et BaLSX.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur est un catalyseur hétérogène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend une zéolithe. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend un aluminosilicate de type HZSM-5.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur est un catalyseur en phase liquide ou soluble. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur est un catalyseur homogène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend une fonction acide permettant l'isomérisation des xylènes. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend un composé choisi parmi le groupe consistant en un acide de Lewis, tel que par exemple $AlCl_3$ et $FeCl_3$, un acide de Lewis à base de métaux de transition, tel que par exemple $W(CO)_5(C_6H_5)_3P$, un acide de Bronsted, tel que l'acide trifluorométhanesulfonique CF_3SO_3H, et un dérivé de ceux-ci.

Le catalyseur sous forme liquide ou soluble est préférablement non adsorbable dans le lit d'adsorbant. Dans le cas où le catalyseur est adsorbable, il est préférablement moins adsorbable que le paraxylène. Le catalyseur sous forme liquide ou soluble est préférablement miscible dans la charge et/ou le désorbant.

L'extrait produit contient du désorbant, du paraxylène et des isomères (pureté du paraxylène > 90%). Cet extrait peut être ensuite purifié soit par cristallisation, soit par adsorption en lit mobile simulé (e.g. sans réaction d'isomérisation).

Exemples

L'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple suivant qui illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans cet exemple, on considère la production de paraxylène à partir d'une charge aromatique à 8 atomes de carbone dépourvue d'éthylbenzène sur un dispositif fonctionnant en lit mobile simulé réactif selon l'invention, équipé de 15 lits d'adsorbant contenant une zéolithe de type BaX, et utilisant le toluène comme désorbant.

Le catalyseur employé est une zéolithe de type HZSM-5. Le catalyseur est chargé de manière homogène dans chaque lit, et occupe 5% du volume occupé par l'ensemble des solides (adsorbant et catalyseur) dans chaque lit.

Ce dispositif fonctionnant en lit mobile simulé réactif comprend 15 lits d'adsorbant de longueur 2 m et de rayon interne 3,5 m, avec une injection de charge, une injection de désorbant, un soutirage d'extrait et un soutirage de raffinat.

La configuration des zones est la suivante :

- 3 lits d'adsorbant en zone I ;
- 6 lits d'adsorbant en zone II

- 4 lits d'adsorbant en zone III ;
- 2 lits d'adsorbant en zone IV.

La pression utilisée est de 2,0 MPa.

La charge F est composée de 23,6 % de paraxylène, de 12,7 % d'OX, de 49,7 % de MX et de 14 % d'EB. Les pourcentages sont des pourcents molaires.

La température d'alimentation de la charge est de 40°C.

La température d'alimentation du désorbant est de 240°C.

La période de permutation employée est de 84 secondes.

Les débits de liquide dans les différentes zones sont les suivants :

2933 m^3/h en zone I ;

2260 m^3/h en zone II ;

2560 m^3/h en zone III ; et

2000 m^3/h en zone IV.

On obtient alors par simulation un rendement en xylène, défini comme la quantité de paraxylène soutiré dans l'extrait sur l'ensemble des xylènes (paraxylene + métaxylène + orthoxylène) injecté dans la charge, de 44,2 %.

La pureté de paraxylene dans l'extrait est de 98,5 % poids.

Dans la présente demande, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ». En outre, dans la présente description, les termes « environ », « substantiellement » « sensiblement », « essentiellement » et « à peu près » sont synonymes de (signifient la même chose que) marge inférieure et/ou supérieure de 10%, préférablement de 5%, de la valeur donnée.

Revendications

1. Procédé de production de paraxylène en contre-courant simulé réactif comprenant les étapes suivantes :

alimenter une charge et un désorbant et extraire un raffinat et un extrait d'une colonne de séparation réactive,

dans lequel la charge comprend du paraxylène et au moins un composé choisi parmi le groupe consistant en de l'orthoxylène et du métaxylène,

dans lequel la colonne de séparation réactive comprend une pluralité de lits d'un solide adsorbant interconnectés en boucle fermée, et divisée en 4 zones repérées par rapport aux points d'alimentation et de soutirage selon la définition suivante :

- la zone I de désorption du paraxylène est comprise entre l'injection du désorbant et le prélèvement de l'extrait,
- la zone II de désorption des isomères du paraxylène est comprise entre le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge,
- la zone III d'adsorption du paraxylène est comprise entre l'injection de la charge et le prélèvement du raffinat, et
- la zone IV est comprise entre le soutirage de raffinat et l'injection de désorbant ;

le procédé comprenant en outre de :

coupler une étape de séparation par adsorption en lit mobile simulé, et une étape de conversion du métaxylène et/ou de l'orthoxylène en paraxylène dans la colonne de séparation réactive par l'ajout :

- d'un catalyseur hétérogène placé au sein de chaque lit d'adsorbant, ou dans des lits catalytiques intercalés entre 2 lits d'adsorbants, ou
- d'un catalyseur liquide ou soluble dans le milieu liquide constitué par les réactifs et les produits, injecté avec la charge.

lequel procédé est opéré de sorte que la température soit plus élevée dans les zones III et IV que dans les zones I et II.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le nombre de lits catalytiques intercalés est égale au nombre de lits d'adsorbants.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la température dans la zone III et la zone IV est plus élevée d'au moins 10°C par rapport à la température dans la zone I et la zone II.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la température dans la zone III et la zone IV est comprise entre 190 et 280°C et/ou la température dans la zone I et la zone II est comprise entre 140 et 189°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la température d'alimentation de la charge est comprise entre 25 et 150°C, et/ou la température d'alimentation du désorbant est comprise entre 195 et 300°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le désorbant comprend du toluène.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le paraxylène de l'extrait est purifié soit par cristallisation, soit par adsorption en contre-courant simulé.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pression de la colonne est comprise entre 1 MPa et 4 MPa.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la période entre deux permutations successives des alimentations/extractions est comprise entre 20 secondes et 90 secondes.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur comprend un catalyseur hétérogène comprenant une zéolithe ou comprend un catalyseur homogène comprenant une fonction acide permettant l'isomérisation des xylènes.

11. Dispositif de production de paraxylène en contre-courant simulé réactif à partir d'une charge comprenant du paraxylène et au moins un composé choisi parmi le groupe consistant en de l'orthoxylène et du métaxylène, le dispositif comprenant :
une colonne de séparation réactive comprenant une pluralité de lits d'un solide adsorbant interconnectés en boucle fermée, et divisée en 4 zones repérées par rapport aux points d'alimentation et de soutirage selon la définition suivante :

- la zone I de désorption du paraxylène est comprise entre l'injection du désorbant et le prélèvement de l'extrait,

- la zone II de désorption des isomères est comprise entre le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge,

- la zone III d'adsorption du paraxylène est comprise entre l'injection de la charge et le prélèvement du raffinat, et

- la zone IV est comprise entre le soutirage de raffinat et l'injection de désorbant ;

le dispositif comprenant en outre un catalyseur hétérogène placé au sein de chaque lit d'adsorbant, ou dans des lits catalytiques intercalés entre 2 lits d'adsorbants, ou
le dispositif étant adapté pour faire circuler un catalyseur liquide ou soluble dans le milieu liquide constitué par les réactifs et les produits, injecté avec la charge ; et
le dispositif étant adapté pour que la température soit plus élevée dans les zones III et IV que dans les zones I et II.

12. Dispositif selon la revendication 11, dans lequel le nombre de lits catalytiques intercalés est égale au nombre de lits d'adsorbants.

13. Dispositif selon la revendication 11 ou la revendication 12, adapté pour que la température dans la zone III et la zone IV soit plus élevée d'au moins 10°C par rapport à la température dans la zone I et la zone II.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, adapté pour que la température dans la zone III et la zone IV soit comprise entre 190 et 280°C et/ou la température dans la zone I et la zone II soit comprise entre 140 et 189°C.

15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, adapté pour que la température d'alimentation de la charge est comprise entre 25 et 150°C, et/ou la température d'alimentation du désorbant est comprise entre 195 et 300°C.

16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, comprenant en outre un cristallisoir ou une colonne en contre-courant simulé pour purifier le paraxylène de l'extrait.

17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, adapté pour que la pression de la colonne soi comprise entre 1 MPa et 4 MPa.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/078007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 7/13(2006.01)i; ***C07C 5/27***(2006.01)i; ***C07C 15/08***(2006.01)i; ***B01D 15/18***(2006.01)i

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)

C07C; B01D

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2930549 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 October 2009 (2009-10-30) page 6, line 14 - page 8, line 12; figure 1 page 9, line 21 - line 32	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 January 2020	**14 January 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Lacombe, Céline** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/078007

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
FR 2930549 A1	30 October 2009	FR 2930549 A1	30 October 2009
		WO 2009130402 A1	29 October 2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2019/078007

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C7/13 C07C5/27 C07C15/08 B01D15/18
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)
C07C B01D

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 930 549 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 octobre 2009 (2009-10-30) page 6, ligne 14 - page 8, ligne 12; figure 1 page 9, ligne 21 - ligne 32 -----	1-17

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 janvier 2020	14/01/2020

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lacombe, Céline

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2019/078007

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2930549 A1	30-10-2009	FR 2930549 A1	30-10-2009
		WO 2009130402 A1	29-10-2009