

**PROCEDE DE PRODUCTION DE PARAXYLENE
COMPORTANT UNE CRISTALLISATION A HAUTE TEMPERATURE
A AU MOINS UN ETAGE ET UNE FUSION PARTIELLE DES CRISTAUX**

5 L'invention concerne un nouveau procédé économique de récupération et de purification du paraxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures qui contient du paraxylène à une concentration supérieure à celle à l'équilibre thermodynamique. Elle concerne en particulier les procédés qui enrichissent leur effluent en paraxylène à plus de 30%,
10 notamment les procédés qui prévoient au moins une étape d'enrichissement en paraxylène par cristallisation à très basse température par exemple, cette étape de cristallisation étant suivie d'une étape de purification du paraxylène à au moins un étage (US 3 177 265 et US 2 866 833).

15 L'invention concerne notamment un procédé de préparation et de purification du paraxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone comportant une combinaison d'étapes d'adsorption sélective, de purification par cristallisation à haute température et d'isomérisation telle que décrite dans les brevets de la Demanderesse FR 2,681,066 et US 5 284 992, incorporés comme références.

20 Elle s'applique notamment à la préparation de paraxylène à très haute pureté en vue de la fabrication d'acide téréphtalique pour la synthèse de tissus synthétiques.

25 La cristallisation a été utilisée commercialement depuis très longtemps pour isoler et purifier le paraxylène, typiquement à partir d'un mélange de xylènes et d'éthylbenzène proche de l'équilibre (coupe C8 aromatique).

30 Les coupes C8 aromatiques proviennent habituellement d'une unité de reformage ou d'une unité de production d'éthylène et plus spécialement à partir des réformats par distillation seule ou extraction en combinaison avec une distillation en fonction de la composition de la charge, de la sensibilité aux impuretés des technologies en aval et de l'économie des procédés de récupération.

35 La composition typique pondérale d'une coupe C8 aromatique est approximativement de 22 % de paraxylène, 16 % d'éthylbenzène, 18 % d'orthoxylène et 44 % de métaxylène. De très basses températures sont en général requises pour récupérer efficacement par cristallisation le paraxylène à partir d'une coupe C8. Il existe par

ailleurs, une limite eutectique qui empêche la récupération complète de tout le paraxylène à partir d'une coupe C₈. Par exemple, dans une unité de cristallisation à basse température, pour une coupe C₈ aromatique contenant 22 % poids de paraxylène, on ne récupère environ que 50 à 65 % du paraxylène, le paraxylène restant sera trouvé dans la liqueur mère appauvrie en paraxylène qui peut être introduite dans une unité d'isomérisation. Celle-ci isomérisera le métaxylène, l'orthoxylène et dans certains procédés, l'éthylbenzène et on obtiendra à nouveau un mélange de xylènes proche de l'équilibre contenant 22 % de paraxylène environ. Ce flux recyclé en combinaison avec de la charge fraîche est alors introduit dans le cristalliseur de façon à récupérer plus de paraxylène. De cette façon, les C₈ aromatiques peuvent être recyclés jusqu'à extinction et récupération d'un maximum de paraxylène, avec des sous-produits résultant de l'isomérisation. La production de ces sous-produits est une insuffisance significative du système puisque chaque fois que des xylènes sont introduits dans l'unité d'isomérisation, une partie d'entre eux est convertie en non-xylènes tel que du toluène. En effet, la chimie de l'isomérisation est très complexe et les réactions principales qui conduisent à des pertes de xylènes sont la disproportionation (dismutation) des xylènes en toluène et triméthylbenzènes, déalkylation des xylènes, et dans certains cas même, la formation de non aromatiques. Pour cela, les rendements totaux d'un ensemble d'unités d'isomérisation et de cristallisation sont typiquement de 60 à 80 % et une grande boucle de recyclage d'isomérisation est nécessaire pour maximiser la récupération du paraxylène.

Dans les années 1970, un autre procédé a été commercialisé pour éviter la limitation eutectique à partir d'une cristallisation à basse température. Ce procédé utilise une adsorption pour séparer le paraxylène à partir d'un mélange de xylènes. L'adsorption permet de récupérer plus de paraxylène à partir d'une coupe C₈ aromatique. Ainsi, à partir d'une charge contenant 22 % poids de paraxylène, on peut récupérer approximativement 97 % de celui-ci par adsorption, en laissant environ 1 % de paraxylène dans la liqueur mère. Il est avantageux de récupérer le produit avec une plus grande efficacité, puisque cela entraîne l'utilisation d'une boucle d'isomérisation beaucoup plus petite pour le recyclage complet de la fraction appauvrie en paraxylène. Cela présente plusieurs avantages, notamment un coût d'investissement plus faible sur une nouvelle unité ou sur l'extension d'une unité existante, des rendements globalement plus élevés dus aux pertes réduites en isomérisation, et des coûts opératoires plus faibles liés à la taille de la boucle d'isomérisation.

On note cependant plusieurs inconvénients liés au système de récupération par adsorption du paraxylène : coût d'investissement élevé, difficulté d'obtention du paraxylène à très haute pureté, sensibilité de l'adsorbant aux impuretés de la charge et sensibilité du système de contrôle aux changements de qualité de la charge.

5

Par ailleurs, il a été proposé un procédé de cristallisation qui utilise deux étages distincts de cristallisation (procédé AMOCO). Comme les clients demandaient une pureté plus élevée de paraxylène, il devenait de plus en plus difficile d'obtenir les puretés requises par une cristallisation unique. Un procédé a donc été développé, qui refondait complètement les cristaux qui étaient isolés à partir du premier étage de cristallisation à très basse température. Après refusion complète, le flux était refroidi à environ - 17° C pour recristalliser le paraxylène à la pureté désirée. Ce procédé était capable de délivrer de hautes puretés (99.5 %+) après lavage. Cependant, il présente l'inconvénient de coûts opératoires et d'investissements plus élevés dûs au coût de l'énergie associée à une refusion complète et ensuite à une recristallisation du paraxylène.

10.

15

20

25

Un procédé de la Demanderesse a récemment été breveté, qui combine notamment une adsorption à une cristallisation ; il s'agit du brevet US 5,284,992 qui décrit une adsorption sélective pour récupérer du paraxylène à partir d'une charge contenant un mélange de xylènes. Le paraxylène est ensuite purifié par au moins une cristallisation à haute température. Il est enseigné qu'il existe une synergie entre l'adsorption et la cristallisation à haute température, due au fait que l'adsorption est un procédé très efficace de récupération du paraxylène à partir des xylènes et que la cristallisation est un moyen très efficace de purifier à un très haut niveau le paraxylène, ce qui constitue un lien idéal entre les deux technologies. De plus, ce procédé souligne le plein avantage d'une boucle d'isomérisation plus petite due à une récupération par passe presque quantitative du paraxylène dans l'étape d'adsorption de l'unité.

30

35

Un autre brevet US 5,329,060 enseigne un procédé comprenant une étape d'adsorption sélective d'une charge d'un mélange de xylènes suivie d'une cristallisation à double étage du paraxylène, une à très basse température (- 50 à - 70° C) et l'autre à haute température (0 à - 10° C). Le coût opératoire et d'investissement de ce procédé est d'autant plus élevé qu'il prévoit une cristallisation à très basse température et une fusion complète des cristaux obtenus avant leur recristallisation.

De plus, dans l'enchaînement d'étapes comprenant une adsorption, une cristallisation et surtout une isomérisation, pour l'obtention de paraxylène très pur, divers types d'impuretés peuvent apparaître dans les différents effluents et entraîner des perturbations dans la marche des unités qui nuisent au rendement obtenu et à la pureté du paraxylène récupéré.

10- Tout d'abord, lors de l'isomérisation de la fraction appauvrie en paraxylène, des hydrocarbures oléfiniques peuvent être produits en quantité variable suivant les valeurs des pressions partielles d'hydrogène introduit. La formation subséquente de polymères avant et/ou dans l'unité d'adsorption peuvent entraîner de sérieux problèmes de circulation à travers l'adsorbant, voire sa destruction. De plus, des hydrocarbures paraffiniques et naphéniques à 8 et 9 atomes de carbone dont la volatilité est comprise entre celle du toluène, solvant de désorption par exemple, et celle des xylènes, sont des produits intermédiaires de la conversion de l'éthylbenzène en xylènes lors de l'isomérisation et leur accumulation peut s'avérer préjudiciable. Par ailleurs, des hydrocarbures aromatiques à 9 atomes de carbone et plus, présents en faible proportion et mal séparés dans des colonnes de distillation peuvent être nuisibles au procédé, tout comme des aldéhydes et des cétones plus lourds que la charge initiale qui se forment lorsque de l'oxygène se trouve accidentellement dissout.

25 Enfin, un autre problème est lié à la présence de méthanol. Cet alcool est parfois rajouté en faible proportion dans les mélanges de xylènes à cristalliser pour éviter la cocrystallisation d'eau et de paraxylène. En effet, les mélanges de C8 aromatiques secs sont particulièrement hygroscopiques et lors du passage dans les centrifugeuses de la suspension de cristaux de paraxylène dans la liqueur mère, de l'eau contenue dans l'air ambiant peut être absorbée dans la liqueur mère et cette eau peut éventuellement cristalliser en liaison avec la température de cette liqueur mère. De plus, certains échangeurs peuvent présenter des fuites et de l'eau peut passer accidentellement dans le mélange à cristalliser.

L'objet de l'invention est de produire du paraxylène à la plus haute pureté possible avec une plus grande flexibilité et à un coût le plus économique possible.

35 Un autre objet est de remédier aux inconvénients mentionnés.

Un dernier objet est de limiter la teneur des impuretés, notamment dans la section d'adsorption pour chercher à l'optimiser, dans la mesure où l'adsorbant est très sensible aux impuretés de la charge de la zone d'adsorption.

- 5 On a donc remarqué qu'en utilisant une cristallisation à un seul étage à haute température, ou avantageusement une cristallisation à plusieurs étages à haute température et de préférence à deux étages suivie d'une fusion partielle des cristaux récupérés, on obtenait un procédé avec une meilleure récupération du paraxylène et en outre très économique d'autant plus que les fluides réfrigérants utilisés sont faciles à
- 10 mettre en oeuvre. Par ailleurs, le risque d'augmenter la concentration d'impuretés indésirables dans les effluents se trouve minimisé.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de production de paraxylène de très haute pureté à partir d'une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques

15 de 7 à 9 atomes de carbone, dans lequel on fait circuler une partie au moins de la charge dans une zone adaptée à enrichir une première fraction à au moins 30% poids en paraxylène et on purifie au moins une partie de ladite première fraction par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une zone de cristallisation, le procédé étant caractérisé en ce que :

20

- a) on cristallise ladite première fraction enrichie en paraxylène dans une zone de cristallisation à haute température T1 et avantageusement entre +10 et -25°C,
- b) on récupère des cristaux en suspension dans une liqueur mère,
- c) on sépare les cristaux de la liqueur mère dans au moins une première zone de

25 séparation, de préférence à une température sensiblement constante et sensiblement égale à celle de la cristallisation T1,

- d) on fond partiellement les cristaux de l'étape (a) dans au moins une zone de fusion partielle et on récupère une suspension de cristaux,
- e) on sépare et on lave avec un solvant de lavage approprié les cristaux en

30 suspension de l'étape (d) dans au moins une zone de séparation et de lavage et on récupère d'une part des cristaux de paraxylène pur et d'autre part une liqueur de lavage ; et

- f) éventuellement on fond complètement lesdits cristaux purs et on recueille un

35 courant liquide de paraxylène fondu.

Le solvant de lavage peut inclure ce produit liquide de paraxylène pur.

Par cristallisation à haute température, on entend une cristallisation dans au moins un cristalliseur pour chaque étage de cristallisation, d'une solution ou suspension de paraxylène, déjà enrichie en paraxylène, qui correspond à ce que la littérature appelle une étape de purification. Par exemple, le brevet US 2,866,833 incorporé comme

5 référence, mentionne une étape de purification du paraxylène à haute température pouvant aller jusqu'à une température de -34°C .

En réalisant une étape de fusion partielle des cristaux, on élimine en partie les impuretés superficielles, on fond les cristaux de petite taille et on augmente la

10- température des cristaux, ce qui permet un fonctionnement efficace des organes de séparation et de lavage des cristaux de paraxylène mentionnés ci-après, et par conséquent d'atteindre des puretés très élevées.

L'apport de chaleur nécessaire à la fusion partielle peut être réalisé dans la zone de

15 fusion partielle proprement dite et/ou en amont de celle-ci, grâce par exemple au recyclage d'une partie au moins de la liqueur de lavage éventuellement chauffée.

Selon une première variante, la zone d'enrichissement de la première fraction à au moins 30 % poids en paraxylène peut être au moins une zone de cristallisation à très

20 basse température, par exemple inférieure à -40°C , dite section de récupération (recovery section), comme celle décrite selon le brevet US 2,866,833 ou comme celles décrites selon le brevet US 5,329,061, incorporés comme références et dans laquelle on introduit une charge contenant des hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone. Cette zone d'enrichissement délivre une suspension de cristaux qui est

25 séparée dans une zone de séparation et les cristaux récupérés sont fondus et constituent une partie au moins de ladite première fraction à purifier par la suite. De plus, une liqueur mère résultant de la séparation peut être isomérisée dans une zone d'isomérisation et l'isomérat au moins en partie recyclé vers la zone d'enrichissement (section de récupération).

30

Selon une deuxième variante, la zone d'enrichissement en paraxylène peut être une zone d'adsorption sélective contenant un adsorbant zéolithique, dans laquelle on introduit une charge contenant des hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone. On réalise une adsorption sélective de la charge, en présence d'un solvant de

35 désorption, on récupère ladite première fraction enrichie en paraxylène et une seconde fraction appauvrie en paraxylène, on isomérisé ladite seconde fraction dans une zone

d'isomérisation contenant un catalyseur d'isomérisation dans des conditions adéquates pour produire un isomérat contenant du paraxylène sensiblement à l'équilibre thermodynamique avec des isomères et on recycle au moins en partie l'isomérat vers la zone d'adsorption.

5

Le solvant de désorption est en règle générale choisi en fonction de la nature de l'adsorption. A titre d'exemple, on peut utiliser le toluène, le paradiéthylbenzène, le difluorobenzène, le diéthyl toluène, ou une alkyltétraline notamment décrites dans les brevets US-4 886 929, US 4 864 069, US 5 057 643 incorporés comme références.

10.

Selon une troisième variante, la zone d'enrichissement en paraxylène peut être une zone de dismutation d'une charge consistant essentiellement en toluène et utilisant du catalyseur sélectivé par du coke ou du silicium selon les brevets US4.117.026, 4.097.543, 4.851.604, 5.173.461, 5.243.117 et 5.321.183 incorporés comme références. L'effluent de dismutation comprenant des xylènes, du benzène et du toluène qui n'a pas réagi, est avantageusement débarrassé par distillation du benzène et du toluène.

15

Il est avantageux de disposer en sortie de la zone d'enrichissement, c'est-à-dire par exemple, de la zone d'adsorption sélective telle que décrite dans le brevet US 5,284,992 de la Demanderesse, d'un effluent contenant plus de 50 % en poids de paraxylène et de préférence de 75 à 98 %.

20

Une partie au moins de la liqueur mère résultant d'une étape de séparation après la cristallisation à un étage à haute température de la charge d'hydrocarbures peut être recyclée vers la zone d'enrichissement, par exemple vers la zone d'adsorption. Cette étape de séparation peut être réalisée au moyen d'au moins une centrifugeuse ou d'au moins un filtre rotatif qui sont des moyens connus de l'Homme du métier.

25

De la même façon, l'étape de séparation et de lavage des cristaux qui est réalisée dans une même zone, après l'étape de fusion partielle, peut être effectuée dans au moins une centrifugeuse ou un filtre rotatif. Selon une variante préférée, elle peut être réalisée dans une zone de séparation et de lavage où le solvant de lavage est introduit à contre-courant des cristaux de paraxylène à laver telle que décrite dans les brevets US 4475355, US 4481169 et CH 515730 incorporés comme références. Plus

30

35

précisément, cette zone de séparation et de lavage peut comprendre au moins une colonne de lavage, comme la colonne NIRO.

5 La liqueur de lavage en résultant, éventuellement distillée si c'est nécessaire, peut être avantageusement recyclée au moins en partie dans la zone de cristallisation, une partie pouvant être envoyée vers la zone de fusion partielle pour maintenir le taux de cristaux à un niveau adéquat.

10 Toutefois, lorsque la zone de séparation et de lavage est une centrifugeuse, on peut recycler aussi une partie de la liqueur de lavage dans la zone de séparation en sortie de l'étage de cristallisation, ce qui permet d'avoir une meilleure pureté du paraxylène final.

15 Selon un autre mode de mise en oeuvre particulièrement avantageux permettant de réduire le coût d'exploitation du procédé, on peut effectuer la purification du paraxylène dans au moins deux étages de cristallisation à haute température T_1 et T_2 et de préférence entre $+10$ et -25°C . Dans ce cas, on réalise les étapes a, b, c et d décrites ci-avant, on cristallise une partie au moins de la liqueur mère résultant de l'étape c) dans une seconde zone de cristallisation à une haute température T_2
20 inférieure à la température T_1 de la zone de cristallisation de l'étape a), on récupère des seconds cristaux en suspension dans une seconde liqueur mère, on sépare lesdits seconds cristaux de ladite seconde liqueur mère dans une seconde zone de séparation, on fond partiellement les seconds cristaux dans au moins une zone de fusion partielle, on récupère une suspension desdits premiers cristaux résultant de l'étape d) et des
25 seconds cristaux, on sépare et on lave les cristaux obtenus dans au moins une zone de séparation et de lavage avec le solvant de lavage, on récupère d'une part des cristaux de paraxylène pur et d'autre part une liqueur de lavage et éventuellement on fond complètement lesdits cristaux purs puis on recueille le courant liquide de paraxylène fondu.

30

On peut recycler une partie au moins de la liqueur de lavage dans la première zone de cristallisation, une autre partie pouvant être recyclée vers la zone de fusion partielle, qui récupère les cristaux des deux zones de cristallisation, de façon à maintenir dans ce réservoir une concentration en cristaux d'environ 35 % poids par exemple.

35

Comme il a été dit précédemment, l'étape de séparation et de lavage des cristaux après l'étape de fusion partielle peut être réalisée soit dans au moins une colonne de lavage à contre-courant, soit dans au moins une centrifugeuse ou un filtre rotatif. L'ensemble des cristaux en suspension peut être séparé et lavé dans le même organe ou bien les
5 premiers cristaux en suspension peuvent être séparés et lavés dans au moins une colonne, une centrifugeuse ou un filtre rotatif et les seconds cristaux en suspension peuvent être séparés et lavés dans au moins une colonne, une centrifugeuse ou un filtre rotatif, qui est distinct(e). Dans le cas de lavage par au moins une centrifugeuse ou un
10 filtre rotatif, on peut recycler une partie de la liqueur de lavage dans la première zone de séparation suivant le premier étage de cristallisation et éventuellement une partie de la liqueur de lavage dans la seconde zone de séparation en sortie du second étage de cristallisation.

Selon une caractéristique du procédé comportant de préférence deux étages de
15 cristallisation, une partie au moins de la liqueur mère en sortie de la seconde zone de séparation peut être recyclée vers la zone d'enrichissement, et plus précisément vers la zone d'adsorption sélective ou vers la zone de cristallisation à très basse température.

Il peut être particulièrement avantageux de maintenir une certaine quantité, environ
20 30 % en poids par exemple, de cristaux dans l'effluent de première cristallisation et dans l'effluent de seconde cristallisation. A cette fin, on peut recycler une partie de la première liqueur mère dans la première zone de cristallisation et une partie de la seconde liqueur mère dans la seconde zone de cristallisation. On contrôle ainsi
25 indépendamment la température et le taux de cristaux dans chaque cristalliseur.

On a remarqué qu'en opérant à une température T1 de première cristallisation comprise avantageusement entre + 10 et - 5° C, et de préférence entre + 5 et - 1° C et à une température T2 de seconde cristallisation comprise entre - 5 et
30 - 25° C et de préférence entre - 9 et - 25° C, on obtenait d'excellents résultats, la température choisie dépendant du type de réfrigérant, de l'optimisation entre les étapes d'enrichissement, par exemple par adsorption, les cristallisations et le lavage final.

Selon une caractéristique du procédé, le lavage final du paraxylène en fin de procédé, réalisé dans au moins une centrifugeuse ou un filtre rotatif ou dans au moins une

colonne de lavage à contre-courant, une colonne NIRO par exemple, peut être effectué par une partie du courant liquide de paraxylène pur provenant de l'étape de fusion complète, qui est utilisé comme solvant de lavage.

5 Selon une autre caractéristique du procédé, le lavage final du paraxylène en fin de procédé, réalisé dans au moins une centrifugeuse ou un filtre rotatif ou dans au moins une colonne de lavage à contre-courant, une colonne NIRO par exemple, peut être effectué par un solvant de lavage qui est un solvant autre que le paraxylène, le toluène, l'hexane ou le pentane par exemple. Dans ce cas, on distille le courant de paraxylène
10 fondu, on récupère d'une part du paraxylène de très haute pureté et d'autre part du solvant de lavage que l'on recycle au moins en partie dans la zone de séparation et de lavage, on distille de plus la liqueur de lavage qui contient du solvant de lavage en faible quantité et on recycle une partie au moins du solvant de lavage ainsi distillé dans la zone de séparation et de lavage.

15 Lorsqu'on opère avec une colonne de lavage à contre-courant, et un solvant autre que le paraxylène, il peut être avantageux de séparer par un filtre ou une centrifugeuse, la suspension de cristaux de paraxylène issue de cette colonne, avant l'étape de fusion du paraxylène et de recycler le solvant ainsi séparé dans la colonne de lavage.

20 La liqueur de lavage, après distillation, est alors en général recyclée comme indiqué ci-avant.

25 La zone de fusion partielle est en général opérée à une température comprise entre la température de l'étage le plus froid de cristallisation de la zone de purification et la température de fusion du paraxylène pur, et de préférence entre 0 et 11° C de façon à fondre par exemple entre 5 et 60 % poids des cristaux.

Elle comprend en général un réservoir recevant les cristaux et des moyens de chauffage, par exemple par de la vapeur.

30 On peut utiliser une seule zone de fusion partielle, qui récupère les premiers et seconds cristaux.

35 Cependant, il peut s'avérer préférable de fondre partiellement les premiers et les seconds cristaux qui sont de degré de pureté différent dans deux zones séparées. Dans ce

cas, le recyclage de la liqueur de lavage peut être envisagé dans chacune des deux zones pour maintenir le taux de cristaux à un niveau adéquat. Les suspensions en résultant peuvent être traitées dans des zones de séparation et de lavage distinctes.

- 5 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir du paraxylène de très haute pureté.

On a observé cependant qu'il était possible d'améliorer les performances de l'installation en contrôlant à tous les niveaux le taux d'impuretés susceptibles de perturber l'adsorption sélective du paraxylène sur l'absorbant et sa cristallisation, que ce soit au niveau de la charge d'hydrocarbures aromatiques, de l'isomérat et/ou de la liqueur mère recyclée. (Demande de brevet de la Demanderesse n° 94/15.896).

Plus généralement, on peut faire circuler une partie choisie parmi au moins en partie la charge, au moins en partie la liqueur mère, au moins en partie l'isomérat dans au moins une zone de traitement à la terre ou matériau équivalent et l'on récupère un premier effluent que l'on introduit au moins en partie dans la zone d'absorption ou faire la zone de cristallisation à très basse température.

Selon la variante comportant une purification à un étage de cristallisation, on peut faire circuler respectivement la liqueur mère résultant de l'étape de séparation dans au moins une zone de traitement à la terre avant de la recycler dans la zone d'enrichissement, en particulier dans la zone d'adsorption ou dans la zone de cristallisation à très basse température.

Selon la variante comportant une purification à deux étages de cristallisation, c'est la seconde liqueur mère résultant de la séparation des cristaux en sortie de la seconde zone de cristallisation qui est introduite dans le réacteur de traitement à la terre.

Ces traitements à la terre permettent d'éliminer au moins en partie les oléfines créées notamment dans l'étape d'isomérisation et une partie au moins des impuretés lourdes, qui circulent dans la boucle zone d'enrichissement, cristallisation et isomérisation.

Différentes variantes peuvent être réalisées :

35 La liqueur mère peut être avantageusement introduite au moins en partie dans une colonne de distillation avantageusement celle en aval de la zone d'isomérisation. Cette colonne traite aussi l'effluent de la zone d'isomérisation et délivre une fraction de tête

contenant des composés légers (eau, méthanol, C₇) et une autre fraction contenant un mélange distillé de liqueur mère et d'isomérat que l'on introduit ensuite dans la zone de traitement à la terre.

- 5 Une fraction de queue de distillation contenant des composés lourds peut aussi être soutirée de cette colonne de distillation, ce qui permet de diminuer la taille des installations aval.

- 10 Une partie de la liqueur mère peut aussi être mélangée à l'effluent quel qu'il soit, sortant de la zone de traitement à la terre, que ce soit l'effluent résultant de la circulation de l'isomérat, de la liqueur mère ou de la charge dans la zone de traitement à la terre ou l'effluent résultant de la circulation dans la zone de traitement à la terre, de ces derniers et de la fraction de distillation contenant ledit mélange distillé de liqueur mère et d'isomérat, avant d'être introduits dans la zone d'adsorption sélective.

15

L'effluent résultant de ces dernières variantes peut être distillé dans au moins une colonne à distiller (colonne dite rerun) qui délivre une fraction de queue contenant des composés lourds et une fraction de tête qui est introduite dans la zone d'adsorption avec éventuellement une partie de la liqueur mère.

20

Les conditions d'adsorption ou d'élimination des composés indésirables sur la terre sont, en règle générale, les suivantes :

- Température : 100 à 300° C, de préférence 160 à 230° C
- 25 • Vitesse spatiale horaire : 1 à 8, de préférence 1 à 4
(Volume horaire de charge par volume de terre)
- Type de terre : aluminosilicates naturels activés, par exemple la terre référencée F54 chez ENGELHARD.
- Pression : 3 à 100 bar, de préférence 4 à 20 bar.

30

La colonne de distillation suivant l'isomérisation a en général les caractéristiques suivantes :

- Pression : 1 à 20 bar, de préférence 3 à 8 bar
- 35 • Température en fond : 150 à 280° C, de préférence 200 à 240° C
- Nombre de plateaux : 30 à 80, de préférence 50 à 70.

La colonne à distiller dite rerun située entre la zone de traitement à la terre et la zone d'adsorption sélective a habituellement les caractéristiques suivantes :

- 5 • Pression : 1 à 20 bar, de préférence 3 à 8 bar
- Température en fond : 160 à 290° C, de préférence 210 à 250° C
- Nombre de plateaux : 40 à 200, le plus souvent 50 à 90.

- 10 Selon une autre caractéristique de l'invention, on peut être amené à contenir la teneur en constituants de volatilité intermédiaire entre celle du solvant de désorption et celle du p-xylène à un niveau tolérable. Dans ce cas, au moins une partie de la liqueur mère peut être purgée avant d'être introduite dans la zone de traitement à la terre.

- 15 Il peut aussi être avantageux de purger au moins en partie le solvant de désorption résultant des étapes de distillation de la fraction appauvrie ou de la fraction enrichie en paraxylène avant qu'il ne soit recyclé et de compenser la purge du solvant par un apport de solvant frais, soit dans la charge soit en amont de la zone d'adsorption par exemple.

- 20 Comme il a été indiqué, il est possible de recycler la liqueur mère de cristallisation en des endroits différents de l'installation selon l'importance des teneurs en composés indésirables mais il peut être avantageux de combiner entre eux ces différents recyclages, par exemple, lorsqu'il s'agit de réutiliser des équipements existants pour la distillation de l'isomérat, le traitement à la terre ou la distillation dite de rerun et
- 25 lorsque l'un de ces équipements est déjà opéré à son débit maximum.

- On peut aussi combiner ces différents recyclages et ces purges lorsqu'on cherche à faire baisser la teneur en une impureté dans la boucle sans chercher à l'éliminer totalement.

30

L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes illustrant de manière non limitative plusieurs modes de mise en oeuvre de l'invention, parmi lesquels :

- 35 • la figure 1 représente de manière schématique le procédé, combinant une adsorption, une cristallisation et une isomérisation, ainsi que des traitements amont de la liqueur mère, de la charge et de l'isomérat,

- les figures 2 et 3 illustrent la purification du paraxylène par une cristallisation à un seul étage à haute température comprenant respectivement un lavage par du paraxylène fondu et du toluène, et

5

- la figure 4 montre la purification du paraxylène par un double étage de cristallisation à haute température.

10. A titre d'exemple, la zone d'enrichissement en paraxylène consiste en une zone d'adsorption sélective sur un adsorbant dans laquelle on fait circuler la charge d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone.

15 Les conditions opératoires de l'adsorption en lit mobile simulé (contre courant par exemple) sont choisies de façon que la première fraction contenant le métaxylène, l'orthoxyène et l'éthylbenzène soit un raffinat et la deuxième fraction contenant essentiellement le paraxylène soit un extrait. Ces conditions sont décrites dans le brevet US 5 284 992 incorporé comme référence.

20 On véhicule (figure 1) par une ligne 1 une charge comprenant environ 20% d'éthylbenzène, 18% de paraxylène, 45% de métaxylène et 17% d'orthoxyène. On y joint par une ligne 2 un effluent recyclé dont la teneur en éthylbenzène est sensiblement plus faible, typiquement 8 à 13% et qui contient des impuretés. Par des lignes 3 et 30, on introduit un autre effluent recyclé dont la teneur en paraxylène est plus forte, typiquement 25 à 45%. Une ligne 4 récupère la charge et ces deux

25 effluents, elle véhicule un mélange de composition approximative, paraxylène 20 à 22,5, éthylbenzène 9 à 14%, orthoxyène 20 à 22,5%, métaxylène 45 à 50% qui est introduit dans une zone d'adsorption 8 en contre-courant simulé comprenant une ou plusieurs colonnes 6 et/ou 7 remplies d'un adsorbant zéolitique, chacune des colonnes étant divisée en un nombre limité de lits, le nombre des lits de chaque colonne pouvant

30 être compris entre 4 et 20, la productivité exprimée par rapport au paraxylène produit étant d'environ 0,07 m³ par m³ de tamis et par heure exprimée aux conditions ambiantes. On désorbe par du toluène, à raison d'environ 1,45 m³ de toluène par m³ de charge, la température opératoire étant à peu près 160°C. On soutire de cette unité par une ligne 10 un raffinat appauvri en paraxylène contenant

35 essentiellement du toluène, du métaxylène, de l'éthylbenzène et de l'orthoxyène et par une ligne 9 un extrait de composition enrichie en paraxylène contenant

essentiellement du toluène et du paraxylène, l'impureté majeure étant l'éthylbenzène. Le raffinat est introduit dans une colonne à distiller 12 (température de tête 125°C, température de fond 160°C par exemple). On soutire en tête par une ligne 14 du toluène (environ 30 % de la quantité introduite dans l'adsorption par exemple) contenant par exemple, moins de 2 % de composés C₈ aromatiques et l'on soutire en fond de cette colonne par une ligne 15 un liquide (raffinat débarrassé du solvant) riche en éthylbenzène, en métaxylène et en orthoxylène et appauvri en paraxylène (moins de 3 % par exemple) que l'on envoie dans une unité d'isomérisation 21. Ce raffinat est mis en contact avec de l'hydrogène introduit par une ligne 20 et avec un catalyseur à base de mordenite et de platine sur alumine à environ 380°C. Une ligne 22 conduit l'isomérat de la sortie du réacteur vers un ballon de séparation des constituants gazeux (non représenté sur la figure), puis vers une colonne à distiller 23 (température de tête 90°C, température de fond 160°C par exemple). On soutire en tête par une ligne 24 des hydrocarbures de C₁ à C₅, de l'hexane, du cyclohexane, du benzène et du toluène et en fond de cette colonne par une ligne 2, un effluent contenant 8 à 13% d'éthylbenzène, 21 à 24% de paraxylène, 21 à 24% d'orthoxylène, de 45 à 50% de métaxylène et des impuretés, qui est recyclé vers la zone d'adsorption 8.

La ligne 9 introduit l'extract dans une colonne à distiller 16 d'où l'on soutire en tête du toluène à moins de 2 % de composés C₈ aromatiques (environ 70 % de la quantité introduite dans l'adsorption par exemple) qui est recyclé par les lignes 17 et 11 vers l'alimentation en solvant de désorption de l'unité d'adsorption. En fond de colonne 16 à environ 160°C on soutire un courant enrichi en paraxylène (à environ 90% de paraxylène) au moyen d'une ligne 19 qui le conduit dans une unité de cristallisation 5a 5b, à un étage par exemple fonctionnant à environ -10°C, duquel on retire du paraxylène pur par une ligne 25.

Cette unité de cristallisation ainsi que les moyens de traitement aval sont représentés sur la figure 2.

La charge de cristallisation à 90 % poids par exemple de paraxylène est introduite par la ligne 19 dans au moins un cristalliseur 50 qui comprend en général en amont du cristalliseur proprement dit un bac de charge de cristallisation (non représenté) dans lequel sont introduits la charge et les divers recyclages mentionnés ci-après.

On produit une suspension de cristaux dans une liqueur mère par une ligne 51 qui est en partie recyclée vers le cristalliseur 50 par une ligne 51a, la partie restante étant introduite dans au moins une centrifugeuse 52 ou un filtre rotatif. Une liqueur mère est séparée des cristaux et recyclée au moins en partie par une ligne 53 et une ligne 3
5 vers l'unité d'adsorption 8. Une partie de cette liqueur mère peut être recyclée dans le bac de charge de cristallisation 50 par une ligne 53a. Les cristaux obtenus imprégnés de liqueur mère sont envoyés par une ligne 54 dans au moins une zone 55 de fusion partielle qui est mise en oeuvre à une température d'environ 10° C. Le taux de cristaux dans le fondeur partiel peut être contrôlé par le recyclage d'une partie d'une
10. liqueur de lavage décrite ci-après et introduite par une ligne 58a et par un apport de calories par tout moyen approprié. On récupère par une ligne 56 une suspension nouvelle de cristaux qui est introduite dans au moins une colonne 57 de lavage type NIRO dans laquelle un solvant de lavage est introduit à contre-courant de l'entrée de la suspension, par une ligne 60a. On récupère en sortie de la colonne des cristaux purs de
15 paraxylène en suspension par une ligne 59 qui sont complètement fondus dans au moins un fondeur 61 lequel délivre par une ligne 60 un courant liquide de paraxylène très pur. Une partie de ce paraxylène liquide peut être introduit comme solvant de lavage dans la colonne 57 par une ligne 60a. On recueille enfin de la colonne 57, par une ligne 58 une liqueur de lavage qui est recyclée au moins en partie dans le cristalliseur
20 50, une autre partie pouvant être recyclée par une ligne 58a vers le fondeur partiel 55.

Selon une variante de ce dispositif, lorsqu'on utilise, à la place de la colonne 57 de lavage à contre-courant, au moins une centrifugeuse (type pusher par exemple), on
25 préconise en général une centrifugeuse 52 dans laquelle on effectue un lavage des cristaux de la suspension en sortie du cristalliseur 50, au moyen d'une partie de la liqueur de lavage introduite par une ligne 58b en pointillé, qui est recueillie de la centrifugeuse 57.

30 Selon une autre variante illustrée par la figure 3 avec les mêmes références que celles de la figure 2 et qui utilise un solvant de lavage autre que le paraxylène fondu de haute pureté et plus léger que celui-ci, tel que le toluène, la suspension de cristaux en sortie de la zone de fusion partielle 55 est séparée et lavée avec du toluène introduit par une ligne 66 et du toluène recyclé. En effet, on recueille en sortie du fondeur 61 par la
35 ligne 60 le courant de paraxylène fondu contenant du toluène que l'on distille dans une colonne de distillation 63. On recueille d'une part du paraxylène liquide de très haute

- pureté par une ligne 60a et d'autre part, par une ligne 62 du toluène que l'on recycle dans la colonne de lavage 57 ou dans la centrifugeuse 57 où s'effectue le lavage. La liqueur de lavage recueillie par la ligne 58 qui contient aussi du solvant est introduite dans une autre colonne de distillation 64, puis recyclée comme décrit précédemment.
- 5 Le solvant récupéré est aussi recyclé dans la zone de lavage 57 par une ligne 65.

La figure 4 illustre une variante de la purification (zones 5a, 5b) du paraxylène à plusieurs étages de cristallisation. Les mêmes organes que ceux de la figure 2 avec les mêmes fonctions sont référencées avec les mêmes nombres.

10. La suspension de premiers cristaux en sortie du premier étage de cristallisation 50 dont la température T1 est de 0° C environ est introduite par la ligne 51 dans au moins une centrifugeuse 52. Les premiers cristaux ainsi séparés sont envoyés par la ligne 54 dans la zone de fusion partielle 55 où au moins une partie des plus petits
- 15 cristaux sont fondus. La liqueur mère en sortie de la centrifugeuse 52 est au moins en partie introduite par une ligne 80 dans au moins un second cristalliseur 81 opérant à une température T2 égale à environ -18° C. Une partie de cette liqueur mère peut être recyclée par une ligne 80a dans le premier cristalliseur pour y maintenir un
- 20 taux de cristaux à environ 30 %. Une suspension de seconds cristaux dans une seconde liqueur mère est récupérée par une ligne 82 et introduite au moins en partie dans au moins une seconde centrifugeuse 83, l'autre partie de la suspension étant éventuellement recyclée dans le second cristalliseur 81 par une ligne 82a. On
- 25 recueille d'une part par une ligne 84 raccordée à la centrifugeuse une seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption 8 par les lignes 84 et 3. Une partie de cette seconde liqueur mère peut être recyclée par une ligne 84a
- 30 dans le second cristalliseur pour maintenir dans l'effluent 30 % environ de cristaux. On récupère de la centrifugeuse d'autre part, des seconds cristaux imprégnés de liqueur mère par une ligne 85, que l'on introduit dans la zone de fusion partielle 55 qui est, selon la figure 4, commune aux premiers et aux seconds cristaux de
- 35 paraxylène. L'ensemble des cristaux de petite taille sont généralement fondus et une nouvelle suspension de cristaux (ligne 56) dont le taux de solides à 35 % environ peut être ajusté par une partie de la liqueur de lavage 58a introduite dans les lignes 54 et 85 qui amènent respectivement les premiers et seconds cristaux. Cette nouvelle suspension de cristaux est séparée et lavée comme il a été mentionné ci-avant, par exemple dans la colonne de lavage 57 dans laquelle a été introduit à contre-courant par la ligne 60a du paraxylène fondu de très haute pureté provenant de la zone de fusion

complète 61. La liqueur de lavage est recyclée au moins en partie par la ligne 58 et peut être mélangée à la charge de la première cristallisation.

5 Lorsque la zone de lavage 57 est une centrifugeuse de type pusher par exemple, une partie de la liqueur de lavage peut être recyclée par une ligne 58b en pointillé vers la première 52 et/ou la seconde centrifugeuse 83. On recueille par ailleurs les cristaux de paraxylène par la ligne 59.

10- Par ailleurs, lorsque le solvant de lavage est un solvant autre que le paraxylène fondu, le dispositif nécessite comme il a été décrit ci-avant (figure 3) une distillation du paraxylène fondu en sortie du fondeur 61 pour obtenir par exemple 99,9 % de pureté et une distillation de la liqueur de lavage 58 permettant de recycler de la liqueur de lavage sensiblement sans solvant dans les diverses lignes de recyclages 58a, 58b et 67 (figures 3 et 4).

15 Il a été constaté enfin que le lavage à contre-courant dans une colonne était plus avantageux que le lavage dans une centrifugeuse. En effet, à puretés de paraxylène égales le lavage dans une centrifugeuse nécessite des lavages intermédiaires ainsi qu'une étape de fusion partielle à plus haute température, ce qui entraîne la production
20 d'une plus grande quantité de liqueur de lavage à recycler aux cristalliseurs, donc une surface d'échange thermique et une consommation de frigories accrues, ainsi qu'un nombre plus important de centrifugeuses.

25 Par ailleurs, le procédé incluant un lavage par colonne accepte des charges de compositions globales très variables, 85 à 95 % par exemple de paraxylène en sortie de la zone d'enrichissement, sans des modifications significatives d'équipement.

30 Comme on l'a schématisé sur la figure 1, la liqueur mère provenant de l'unité de cristallisation 5a, 5b est recyclée vers l'unité d'adsorption 8. Dans le cas d'une cristallisation à deux étages, la liqueur mère provient de l'étage le plus froid de cristallisation après la séparation des cristaux de paraxylène (ligne 84 figure 4). Les impuretés qui circulent dans la boucle du dispositif adsorption, cristallisation, isomérisation peuvent être des hydrocarbures oléfiniques, ainsi que des hydrocarbures paraffiniques et naphéniques ou autres composés oxygénés. Elles
35 peuvent provenir notamment, aussi bien de la charge à traiter qui provient d'un réformage catalytique que de l'isomérisation. Ces impuretés circulent donc et peuvent

se retrouver dans toutes les fractions et notamment dans l'extract et donc dans la liqueur mère résultant de l'étape de cristallisation. Cette liqueur mère peut être introduite par une ligne 32 reliée à la ligne 3 et à la ligne 84 (figure 4) dans au moins un réacteur 26 de traitement à la terre, avantageusement deux, disposé en amont de l'unité d'adsorption et relié par une ligne 27 à celle-ci. A cette ligne 32 peuvent être raccordées la ligne 1 contenant la charge à traiter et la ligne 2 contenant l'isomérat, les trois flux étant ainsi traités en mélange dans le réacteur 26.

10- Selon une autre variante, la charge 1 peut avoir été prétraitée dans un autre réacteur de traitement à la terre (non indiqué sur la figure). Il en est de même pour l'isomérat 2 qui peut aussi avoir été initialement prétraité après son passage dans l'unité de distillation 23.

15 Selon une variante préférée, la liqueur mère 3 peut être introduite directement dans la ligne 22 conduisant à l'unité de distillation 23 de l'isomérat, avant d'être traitée, en mélange avec l'isomérat distillé, dans le réacteur 26 de traitement à la terre. Cette variante permet d'éliminer sensiblement tous les composés les plus volatils non seulement de l'isomérat mais de la liqueur mère.

20 Lorsque l'unité de distillation est réglée pour délivrer aussi, en fond, une fraction supplémentaire contenant la majorité des composés lourds (hydrocarbures en C9+, aldéhydes, cétones), le traitement à la terre du mélange distillé comprenant l'isomérat et la liqueur mère s'en trouve substantiellement amélioré.

25 Une partie de la liqueur mère peut aussi être recyclée par une ligne 31 à l'effluent 27 du réacteur 26.

30 L'effluent du réacteur de traitement à la terre et éventuellement la liqueur mère de cristallisation 31 pouvant contenir encore des hydrocarbures lourds tels que des hydrocarbures à neuf atomes de carbone sont introduits par une ligne 27 dans une colonne à distiller 28 qui délivre, en fond de colonne (ligne 29), les impuretés indésirables et en tête un distillat correspondant à la coupe C₈ purifiée, que l'on introduit par la ligne 4 à l'unité d'adsorption 8. Une partie de la liqueur mère peut aussi être introduite dans la ligne 4 par une ligne 30.

- Ces divers recyclages peuvent être combinés entre eux, lorsqu'il s'agit, par exemple, de réutiliser des équipements existants pour la distillation 23, le traitement à la terre 26 ou la distillation 28 et lorsque l'un de ces équipements est déjà opéré à son débit maximum ou bien encore lorsque l'on cherche à faire baisser la teneur en une impureté dans la boucle sans chercher à l'éliminer totalement. En d'autres termes, la
- 5 liqueur mère de l'unité de cristallisation (étage le plus froid), véhiculée par la ligne 3 peut être en partie recyclée vers l'unité d'adsorption 8 soit directement au moyen de la ligne 30, soit indirectement au moyen des lignes 31, 32 ou 33.
- 10 De manière à contenir la teneur en constituants de volatilité intermédiaire entre le toluène (solvant de désorption) et les xylènes à un niveau tolérable, par exemple inférieur à 5 %, on effectue au moins une purge de toluène pollué par lesdits constituants au moyen d'une ligne 35 reliée soit à la ligne 17, soit à la ligne 14 soit à la ligne 11 collectant l'ensemble du solvant recyclé vers l'unité d'adsorption 8.
- 15 De plus, on peut effectuer une purge d'une partie de la liqueur mère issue de la cristallisation si la teneur en constituants de volatilité intermédiaire y est trop forte. Cette purge est réalisée au moyen de la ligne 34 raccordée à la ligne 3.
- 20 La purge de toluène peut être compensée par un appoint de toluène. Étant donné que les sources les plus importantes de coupe C₈ aromatique (ligne 1a) proviennent du reformage catalytique, de la dismutation (disproportionnation) du toluène en benzène et xylène et de la transalkylation toluène - C₉ aromatique et que les effluents de ces unités dont il proviennent sont en partie généralement purifiés dans un train d'unités
- 25 de distillation dont la colonne 28 peut faire partie, on peut utiliser au moins en partie comme source d'appoint de toluène, soit celui produit en tête (ligne 42) d'une colonne de distillation du toluène 40 en avant du réacteur 26 contenant la terre soit celui qui résulte du by-pass par une ligne 1b d'une partie au moins de la charge (ligne 1a) que l'on mélange à l'effluent 41 de fond de la colonne 40 soit celui qui est introduit dans la
- 30 charge purifiée (ligne 1) par le dérèglage de la colonne 40 qui permet de laisser passer dans la coupe C₈ la proportion voulue de toluène.

L'invention est illustrée par l'exemple suivant :

- 35 La charge de cristallisation (10 T/h) selon la figure 4 contient 88,5% en poids de paraxylène et est envoyée dans le premier étage de cristallisation et refroidie à 2°C

- avec un recyclage d'une partie de la liqueur de lavage (2,7 T/h), un recyclage de la suspension de premiers cristaux (127 t/h) et de première liqueur mère (13,1 t/h). Les premiers cristaux obtenus après séparation de la première suspension de cristaux sont mis en suspension avec une partie de la liqueur de lavage (10 T/h) et envoyés
- 5 vers le bac de fusion partielle. La première liqueur mère est introduite dans le deuxième étage de cristallisation et refroidie à -18°C, en même temps qu'une seconde liqueur mère recyclée (3,7 T/h) et qu'un courant de recyclage de la suspension de seconds cristaux (41,7 T/h). On récupère après centrifugation d'une part un courant de seconde liqueur mère (5,7 T/h) à 43,9% en poids de paraxylène, 2 T/h étant
- 10 recyclées vers l'adsorption, et d'autre part des seconds cristaux qui sont mis en suspension avec une autre partie de la liqueur de lavage (3,1 T/h) et envoyés vers le bac de fusion partielle, dont la température est maintenue à 7°C.
- La suspension de cristaux issue du bac de fusion partielle est lavée dans une colonne de
- 15 lavage à contre-courant utilisant du paraxylène fondu comme solvant de lavage, de manière à récupérer 15,8 T/h de liqueur de lavage et 8 T/h de paraxylène à 99,9% de pureté.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de paraxylène de très haute pureté à partir d'une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques de 7 à 9 atomes de carbone dans lequel on fait circuler une partie au moins de la charge dans une zone adaptée à enrichir une première fraction à au moins 30% poids en paraxylène et on purifie au moins une partie de ladite première fraction par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une zone de cristallisation, le procédé étant caractérisé en ce que :
- a) on cristallise ladite première fraction enrichie en paraxylène dans une zone de cristallisation (50) à haute température T1 et avantageusement entre +10 et -25°C,
 - b) on récupère des cristaux en suspension dans une liqueur mère,
 - c) on sépare les cristaux de la liqueur mère dans au moins une première zone de séparation (52),
 - d) on fond partiellement les cristaux obtenus dans au moins une zone (55) de fusion partielle et on récupère une suspension de cristaux,
 - e) on sépare et on lave avec un solvant de lavage approprié les cristaux en suspension de l'étape d) dans au moins une zone (57) de séparation et de lavage et on récupère d'une part des cristaux de paraxylène pur et d'autre part une liqueur de lavage (58) ; et
 - f) éventuellement on fond (61) complètement lesdits cristaux purs et on recueille un courant (60) liquide de paraxylène fondu.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est au moins une zone de cristallisation à très basse température dans laquelle est introduite la charge contenant un mélange d'hydrocarbures à 8 atomes de carbone qui délivre, après une étape de séparation, un liquide que l'on isomérisé dans une zone d'isomérisation et des cristaux que l'on fond qui sont une partie au moins de ladite première fraction.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est une zone (8) d'adsorption sélective contenant un adsorbant zéolithique dans laquelle est introduite la charge contenant un mélange d'hydrocarbures à 8 atomes de carbone, on réalise une adsorption sélective de la



- charge, en présence d'un solvant de désorption, on récupère ladite première fraction (9, 19) enrichie en paraxylène et une seconde fraction (10, 15) appauvrie en paraxylène, on isomérise ladite seconde fraction dans une zone (21) d'isomérisation contenant un catalyseur d'isomérisation dans des conditions adéquates pour produire un isomérat plus riche en paraxylène et on recycle (2) au moins en partie l'isomérat vers la zone d'adsorption.
- 5
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel une partie au moins de la liqueur mère (3) résultant de l'étape c) est recyclée vers la zone (8) d'enrichissement.
- 10
5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est au moins une zone de dismutation de la charge consistant essentiellement en toluène produisant un effluent contenant du benzène et des xylènes qu'on distille pour le débarrasser du benzène et du toluène qui n'a pas réagi.
- 15
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 et 5 dans lequel on cristallise une partie au moins de la liqueur mère résultant de l'étape c) dans une seconde zone (81) de cristallisation à une haute température T2 inférieure à la température T1 de la zone (50) de cristallisation de l'étape a), on récupère des seconds cristaux en suspension dans une seconde liqueur mère, on sépare lesdits seconds cristaux de ladite seconde liqueur mère dans une seconde zone (83) de séparation, on fond partiellement les seconds cristaux dans au moins une zone (55) de fusion partielle, on récupère une suspension desdits premiers cristaux résultant de l'étape d) et des seconds cristaux, on sépare et on lave les cristaux en suspension dans au moins une zone (57) de séparation et de lavage avec le solvant de lavage, on récupère d'une part des cristaux de paraxylène pur et d'autre part une liqueur (58) de lavage, et éventuellement on fond (61) complètement lesdits cristaux purs puis on recueille (60) le courant liquide de paraxylène fondu.
- 20
- 25
- 30
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel on recycle une partie au moins de la liqueur (58) de lavage dans la première zone (50) de cristallisation ou zone de cristallisation à haute température (T1).
- 35
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel on recycle une partie de la liqueur (58a) de lavage vers la zone (55) de fusion partielle.



- 5 9. Procédé selon l'une des revendications 1,2,3,6 à 8 dans lequel une partie au moins de la seconde liqueur mère (84) est recyclée vers la zone d'adsorption (8) ou vers la zone de cristallisation à très haute température.
10. 10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, dans lequel on recycle une partie de la seconde liqueur mère (84) dans la seconde zone (81) de cristallisation à plus basse température.
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la zone de séparation et de lavage est au moins une colonne de lavage à contre courant dans laquelle on introduit comme solvant de lavage une partie du courant liquide (60a) de paraxylène fondu.
- 20 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la zone de séparation et de lavage est une colonne de lavage à contre-courant par un solvant autre que le paraxylène purifié, on envoie les cristaux de paraxylène pur en suspension provenant de ladite colonne dans au moins une centrifugeuse ou un filtre avant la fusion complète des cristaux pour séparer le solvant de lavage que l'on recycle dans la colonne.
- 25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la zone de séparation et de lavage est au moins une centrifugeuse ou un filtre rotatif, on y introduit comme solvant de lavage une partie du courant liquide (60a) de paraxylène fondu.
- 30 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel le solvant de lavage est un solvant autre que le paraxylène, on distille (63) le courant de paraxylène fondu, on récupère d'une part du paraxylène de très haute pureté et d'autre part du solvant de lavage que l'on recycle (62) au moins en partie dans la zone (57) de séparation et de lavage, on distille (64) de plus la liqueur de lavage et on recycle une partie au moins du solvant de lavage (65) distillé dans la zone (57) de séparation et de lavage.
- 35 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, 13 et 14 dans lequel la zone (57) de séparation et de lavage est au moins une centrifugeuse ou un filtre rotatif et

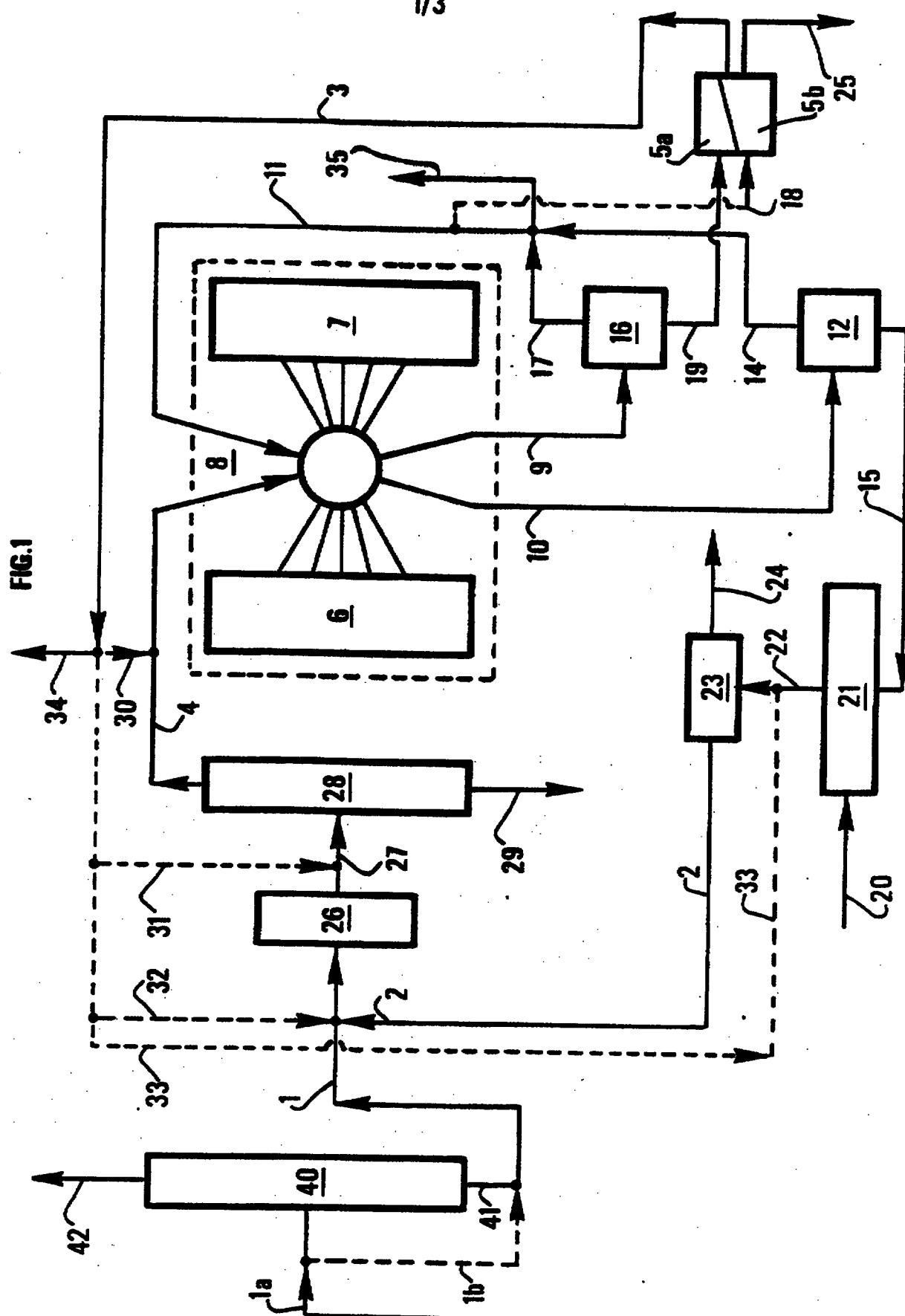


dans lequel on recycle une partie de la liqueur de lavage dans la première zone (52) de séparation.

- 5 16. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, 13 à 15 dans lequel la zone (57) de séparation et de lavage est au moins une centrifugeuse ou un filtre rotatif et dans lequel on recycle une partie de la liqueur de lavage dans la seconde zone (83) de séparation.
10. 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel la zone de fusion partielle des premiers cristaux et la zone de fusion partielle des seconds cristaux sont séparées.
- 15 18. Procédé selon l'une des revendications 6 à 17 dans lequel la température de la première zone de cristallisation est de + 10 à - 5°C et la température de la seconde zone de cristallisation de - 5 à - 25°C.
- 20 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, dans lequel la température de la première zone de séparation est sensiblement constante est sensiblement égale à la température de la première zone de cristallisation.
- 25 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, 6 à 19 dans lequel on fait circuler au moins une partie choisie parmi au moins en partie la charge, au moins en partie la liqueur mère, au moins en partie l'isomérat dans au moins une zone de traitement à la terre ou matériau équivalent et l'on récupère un premier effluent que l'on introduit au moins en partie dans la zone d'enrichissement.
- 30 21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, 6 à 20 dans lequel au moins une partie de la liqueur mère (3) (33) est introduite dans une colonne de distillation (23) en aval de la zone (21) d'isomérisation, on distille l'isomérat et la liqueur mère, on obtient une fraction de tête contenant des composés légers et une fraction, contenant un mélange de ladite liqueur mère et d'un isomérat distillés, qui est introduite ensuite dans la zone (26) de traitement à la terre et l'on récupère un second effluent.



1/3



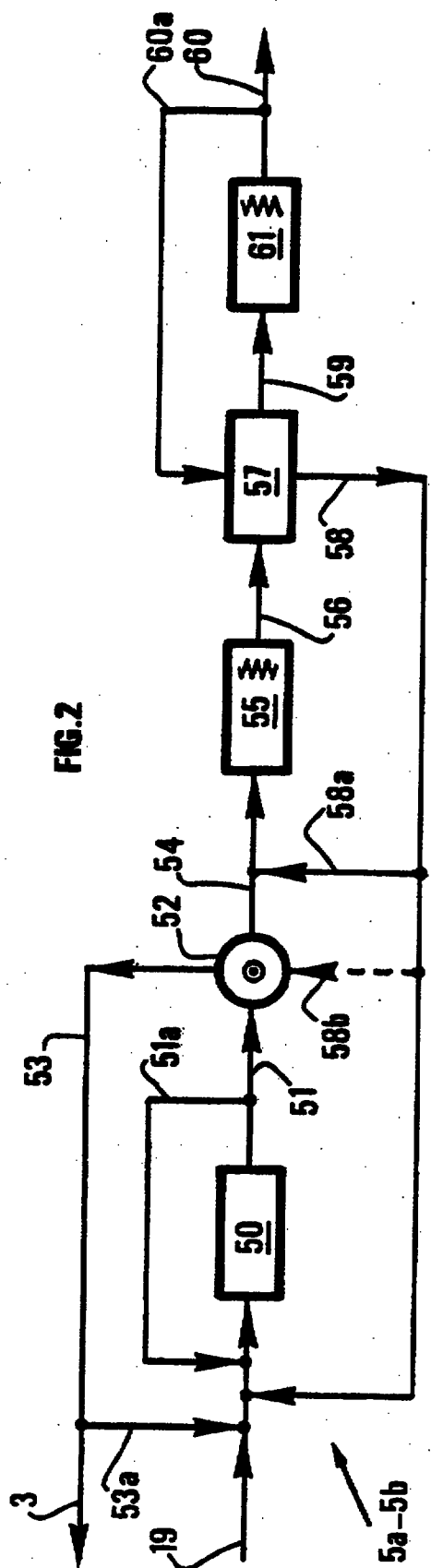
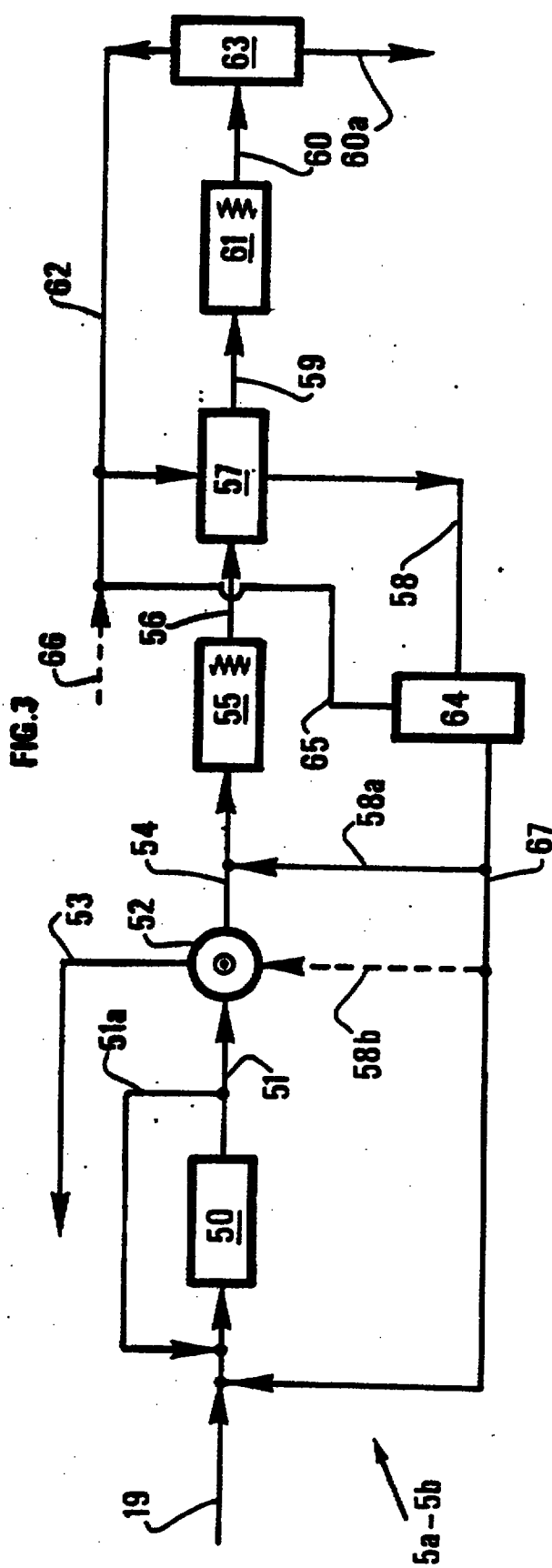
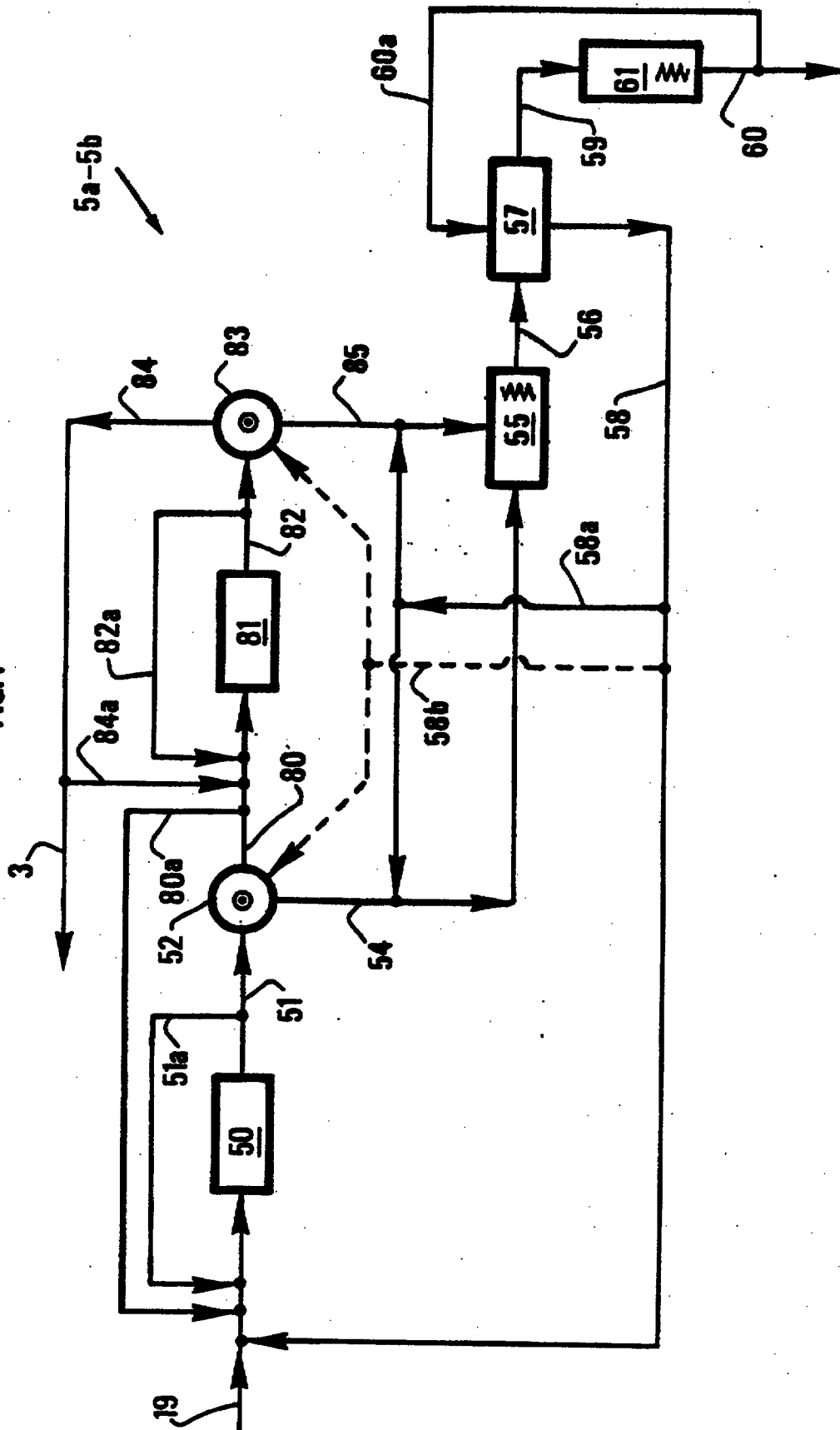


FIG. 4



PATENT

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

PROCESS FOR PRODUCTION OF PARAXYLENE COMPRISING
A HIGH-TEMPERATURE CRYSTALLIZATION WITH AT LEAST
ONE STAGE AND A PARTIAL MELTING OF THE CRYSTALS

ABSTRACT

Described is a process for production of paraxylene from a charge containing C7-C9 aromatic hydrocarbons in which a first fraction is enriched to at least 30% weight with paraxylene and this fraction is purified by at least one high-temperature crystallization in at least one crystallization zone. More specifically, said first fraction that is enriched to at least 30% weight with paraxylene is crystallized in a crystallization zone (50) at high temperature T1 and advantageously between +10 and -25°C, crystals in suspension in a mother liquor are recovered, the crystals are separated from the mother liquor in at least a first separation zone (52), the crystals obtained are partially melted in at least a zone (53) for partial melting and a suspension of crystals is recovered, the crystals in suspension are separated and washed in at least one separation and washing zone (57) and pure paraxylene crystals and a washing liquor (58) are recovered, and said pure

crystals are optionally completely melted (61) and a liquid stream (60) of melted paraxylene is collected. The mother liquor can be crystallized in a second crystallization zone at high temperature T_2 that is lower than T_1 and the second crystals can be partially melted, separated and washed as indicated above.

Figure 2 to be published.

The invention relates to a new economic process for recovering and purifying paraxylene from a charge of hydrocarbons which contain paraxylene at a concentration that is greater than that at thermodynamic equilibrium. It relates, in particular, to the processes that enrich their effluent with paraxylene to more than 30%, particularly the processes that provide at least one paraxylene-enrichment step by crystallization at very low temperature, for example, this crystallization step being followed by a step of purifying the paraxylene in at least one stage (US 3,177,265 and US 2,866,833).

The invention relates in particular to a process for preparing and purifying paraxylene from a charge of aromatic hydrocarbons having 8 carbon atoms comprising a combination of steps for selective adsorption, for purification by high-temperature crystallization and for isomerization as described in the patents of the applicant FR 2,681,066 and US 5,284,992 that are incorporated as references.

It applies in particular to the preparation of paraxylene with very high purity for the production of terephthalic acid for the synthesis of synthetic fabrics.

Crystallization has been used commercially for a very long time to isolate and purify paraxylene, typically from a mixture of xylenes and ethylbenzene close to equilibrium (C_8 -aromatic fraction).

The C_8 -aromatic fractions ordinarily come from a reforming unit or from an ethylene production unit and especially from the reformates by distillation alone or extraction in combination

with a distillation as a function of the composition of the charge, of the sensitivity to impurities of the downstream technologies and of the savings of the recovery processes.

The typical composition by weight of a C_8 -aromatic fraction is approximately 22% paraxylene, 16% ethylbenzene, 18% orthoxylene and 44% metaxylene. Very low temperatures are generally required to effectively recover, by crystallization, the paraxylene from a C_8 fraction. Furthermore, there is a eutectic limit that prevents the complete recovery of all the paraxylene from a C_8 fraction. For example, in a low-temperature crystallization unit, for a C_8 -aromatic fraction containing 22% weight of paraxylene, only about 50 to 65% of the paraxylene is recovered, the remaining paraxylene will be found in the paraxylene-depleted mother liquor, which can be introduced into an isomerization unit. The latter will isomerize the metaxylene, orthoxylene and in certain processes, the ethylbenzene, and a mixture of xylenes close to equilibrium containing about 22% paraxylene will again be obtained. This recycled flow, in combination with the fresh charge, is then introduced into the crystallizer so as to recover more paraxylene. In this way, the C_8 -aromatics can be recycled to extinction and recovery of a maximum amount of paraxylene, with by-products resulting from the isomerization. The production of these by-products is a significant insufficiency of the system since each time that xylenes are introduced into the isomerization unit, a part of them is converted into non-xylenes such as toluene. Actually, the chemistry of the isomerization is very complex and the main

reactions which lead to losses of xylenes are the disproportionation (dismutation) of the xylenes into toluene and trimethylbenzenes, dealkylation of the xylenes, and in certain cases even the formation of non-aromatics. To do this, the total yields of a set of isomerization and crystallization units are typically 60 to 80% and a large isomerization recycling loop is necessary to maximize the recovery of the paraxylene.

In the 1970's, another process was marketed to prevent the eutectic limitation from a low-temperature crystallization. This process uses an adsorption to separate the paraxylene from a mixture of xylenes. The adsorption makes it possible to recover more paraxylene from a C_8 -aromatic fraction. Thus, from a charge containing 22% weight of paraxylene, it is possible to recover approximately 97% of the latter by adsorption, leaving about 1% paraxylene in the mother liquor. It is advantageous to recover the product with a greater efficiency, since this entails the use of a much smaller isomerization loop for the complete recycling of the paraxylene-depleted fraction. This offers several advantages, particularly a lower investment cost on a new unit or on the expansion of an existing unit, overall higher yields due to low losses in isomerization, and lower operating costs linked to the size of the isomerization loop.

Several drawbacks linked to the system for recovery by adsorption of paraxylene are noted, however: high investment cost, difficulty in obtaining paraxylene with very high purity, sensitivity of the adsorbent to impurities of the charge and

sensitivity of the control system to the changes of quality of the charge.

Furthermore, a process for crystallization that uses two separate crystallization stages (AMOCO process) has been proposed. Since customers were requesting a higher purity of paraxylene, it was becoming more and more difficult to obtain the purities required by a single crystallization. A process was therefore developed which completely remelts the crystals that were isolated from the first crystallization stage at very low temperature. After complete remelting, the flow was cooled to about -17°C to recrystallize the paraxylene to the desired purity. This process was able to deliver high purities (99.5%+) after washing. However, it has the drawback of higher operating and investment costs due to the cost of the energy associated with a complete remelting and then to a recrystallization of the paraxylene.

A process of the applicant has recently been patented, which combines in particular an adsorption with a crystallization; it is patent US 5,284,992 which describes a selective adsorption to recover the paraxylene from a charge containing a mixture of xylenes. The paraxylene is then purified by at least a high-temperature crystallization. It is taught that there is a synergy between the adsorption and the high-temperature crystallization, due to the fact that the adsorption is a very efficient process for recovering paraxylene from xylenes and that the crystallization is a very efficient means for purifying paraxylene to a very high level, which constitutes an ideal link

between the two technologies. Moreover, this process emphasizes the full advantage of a smaller isomerization loop due to an almost quantitative recovery by pass of the paraxylene into the adsorption step of the unit.

5 Another patent US 5,329,060 teaches a process comprising a selective adsorption step of a charge of a mixture of xylenes followed by a double-stage crystallization of paraxylene, one at very low temperature (-50 to -70°C) and the other at high temperature (0 to -10°C). The operating and investment cost of
10 this process is all the higher since it provides a crystallization at very low temperature and a complete melting of the crystals obtained before their recrystallization.

Moreover, in the sequence of steps comprising an adsorption, a crystallization and especially an isomerization, to obtain very
15 pure paraxylene, various types of impurities can appear in the various effluents and cause disturbances in the operation of units that interfere with the yield obtained and the purity of the paraxylene recovered.

First of all, during isomerization of the paraxylene-depleted fraction, olefinic hydrocarbons can be produced in a
20 variable amount depending on the values of the partial pressures of hydrogen introduced. The subsequent formation of polymers before and/or in the adsorption unit can cause serious problems of circulation through the adsorbent, even destroy it. Moreover,
25 paraffinic and naphthenic hydrocarbons with 8 and 9 carbon atoms, whose volatility is between that of toluene, a desorption solvent for example, and that of the xylenes, are intermediate products

of the conversion of ethylbenzene into xylenes during the isomerization and their accumulation can prove to be harmful. Furthermore, aromatic hydrocarbons with 9 carbon atoms and more, present in small proportion and poorly separated in distillation columns, can be detrimental to the process, just like aldehydes and ketones that are heavier than the initial charge, which are formed when oxygen is accidentally dissolved.

Finally, another problem is linked to the presence of methanol. This alcohol is at times added in small proportion in mixtures of xylenes to be crystallized to prevent the co-crystallization of water and of paraxylene. Actually, the mixtures of dry C_8 -aromatics are particularly hygroscopic and when the suspension of paraxylene crystals in the mother liquor passes into the centrifuge, water contained in the ambient air can be absorbed in the mother liquor and this water can possibly crystallize in connection with the temperature of this mother liquor. Moreover, some exchangers can have leaks and water can pass accidentally into the mixture to be crystallized.

The object of the invention is to produce paraxylene with the highest possible purity with a greater flexibility and at the most economical cost possible.

Another object is to eliminate the drawbacks mentioned.

A final object is to limit the amount of the impurities, particularly in the adsorption section, to try to optimize it, to the extent that the adsorbent is very sensitive to the impurities of the charge of the adsorption zone.

It has therefore been observed that by using a high-temperature crystallization in a single stage, or advantageously a high-temperature crystallization in several stages and preferably in two stages followed by a partial melting of the recovered crystals, a process was obtained with a better recovery of paraxylene and also very economical especially since the cooling fluids used are easy to use. Furthermore, the risk of increasing the concentration of undesirable impurities in the effluents is minimized.

More specifically, the invention relates to a process for the production of paraxylene of very high purity from a charge containing a mixture of aromatic hydrocarbons having 7 to 9 carbon atoms in which at least a part of the charge is made to circulate in a zone suited to enrich a first fraction to at least 30% by weight of paraxylene, and at least a portion of said first fraction is purified by at least one high-temperature crystallization in at least one crystallization zone, the process being characterized in that:

a) said first fraction enriched with paraxylene is crystallized in a crystallization zone at high temperature T_1 and advantageously, between $+10$ and -25°C ,

b) crystals in suspension are recovered in a mother liquor,

c) the crystals of the mother liquor are separated in at least a first separation zone, preferably at a temperature that is approximately constant and approximately equal to that of crystallization T_1 ,

d) the crystals of step (a) are partially melted in at least a partial melting zone and a suspension of crystals is recovered;

5 e) the crystals in suspension of step (d) are separated and washed with a suitable washing solvent in at least one zone for separating and washing, and, on the one hand, pure paraxylene crystals, and, on the other hand, a washing liquor are recovered; and

10 f) said pure crystals are optionally completely melted and a liquid stream of melted paraxylene is collected.

The washing step can include pure paraxylene liquid product.

By high-temperature crystallization is meant a crystallization in at least one crystallizer for each
15 crystallization stage of a solution or suspension of paraxylene, already enriched with paraxylene, which corresponds to what the literature calls a purification step. For example, patent US 2,866,833, incorporated as a reference, mentions a step of purifying paraxylene at high
20 temperature able to go up to a temperature of -34°C .

By carrying out a step of partial melting of the crystals, the surface impurities are in part eliminated, the crystals of small size are melted, and the temperature of the crystals is increased which makes possible an
25 efficient operation of the means for separating and for washing the paraxylene crystals mentioned below, and consequently for achieving very high purities.

The heat input necessary for the partial melting can be performed in the partial melting zone itself and/or upstream from

it, thanks, for example, to the recycling of at least a portion of the optionally heated washing liquor.

According to a first variant, the enrichment zone of the first fraction with at least 30% by weight of paraxylene can be at least one crystallization zone at very low temperature, for example, lower than -40°C , said recovery section, such as the one described in patent US 2,866,833 or such as those described in patent US 5,329,061 that are incorporated as references and in which a charge containing aromatic hydrocarbons having 8 carbon atoms is introduced. This

enrichment zone delivers a suspension of crystals which is separated in a separation zone and the recovered crystals are melted and constitute at least a part of said first fraction to be purified later on. Moreover, a mother liquor resulting from the separation can be isomerized in an isomerization zone and the isomerate at least in part recycled to the enrichment zone (recovery section).

According to a second variant, the paraxylene-enrichment zone can be a selective adsorption zone containing a zeolitic adsorbent and in which a charge containing aromatic hydrocarbons having 8 carbon atoms is introduced. A selective adsorption of the charge is carried out, in the presence of a desorption solvent, said first paraxylene-enriched fraction and a second paraxylene-depleted fraction are recovered, said second fraction is isomerized in an isomerization zone containing a catalyst for isomerization under conditions suitable for producing an isomerate containing paraxylene approximately at thermodynamic equilibrium with isomers and the isomerate is recycled at least in part to the adsorption zone.

The desorption solvent is generally selected as a function of the nature of the adsorption. By way of example, it is possible to use toluene, paradiethylbenzene, difluorobenzene, diethyl toluene, or an alkyltetraline, particularly described in patents US-4,886,929, US-4,864,069, US-5,057,643 that
5 are incorporated as references.

According to a third variant the paraxylene enrichment zone can be a disproportionation zone of a charge consisting essentially in toluene and using a coke-selectivated catalyst or a silicon-selectivated catalyst according to the patents US-4,117,026, 4,097,543, 4,851,604, 5,173,461, 5,243,117 and US-5,321,183
10 incorporated by reference.

The unreacted toluene and the benzene are advantageously removed by distillation from the disproportionation effluent comprising the xylenes.

It is advantageous to have an effluent containing more than 50% by weight of paraxylene and preferably 75 to 98% coming out of the enrichment
15 zone, i.e., for example of the selective adsorption zone as described in patent US-5,284,992 of the applicant.

At least a portion of the mother liquor resulting from a separation step after the one-stage high-temperature crystallization of the charge of hydrocarbons can be recycled to
20 the enrichment zone, for example to the adsorption zone. This separation step can be carried out by at least one centrifuge or at least one rotary filter, which are means known to one skilled in the art.

In the same way, the step of separating and washing
25 crystals, which is carried out in the same zone, after the step of partial melting, can be performed in at least one centrifuge or one rotary filter. According to a preferred variant, it can

be carried out in a zone for separating and washing where the washing solvent is introduced countercurrent to the paraxylene crystals to be washed as described in patents US 4475355, US 4481169 and CH 515730 that are incorporated as references. More specifically, this zone for separating and washing can comprise at least one washing column, such as the NIRO column.

The washing liquor resulting from it, optionally distilled if necessary, can be advantageously recycled at least in part in the crystallization zone, a portion being able to be sent to the partial melting zone to keep the proportion of crystals at a suitable level.

However, when the zone for separating and washing is a centrifuge, it is also possible to recycle a portion of the washing liquor in the separation zone coming out of the crystallization stage, which makes it possible to have a better purity of the final paraxylene.

According to another particularly advantageous embodiment making it possible to reduce the operating cost of the process, it is possible to perform the purification of the paraxylene in at least two crystallization stages at high temperature T_1 and T_2 and preferably between $+10$ and -25°C . In this case, steps a, b, c and d described above are carried out, at least a portion of the mother liquor resulting from step c) is crystallized in a second crystallization zone at a high temperature T_2 that is lower than temperature T_1 of the crystallization zone of step a), second crystals in suspension are recovered in a second mother liquor, said second crystals of said second mother liquor are

separated in a second separation zone, the second crystals are melted partially in at least one zone for partial melting, a suspension of said first crystals resulting from step d) and second crystals are recovered, the crystals obtained are
5 separated and washed in at least one zone for separating and washing with the washing solvent, pure paraxylene crystals, on the one hand, and a washing liquor, on the other hand, are recovered, and optionally said pure crystals are completely melted, then the liquid stream of melted paraxylene is collected.

10 It is possible to recycle at least a portion of the washing liquor in the first crystallization zone, another portion being able to be recycled to the partial melting zone, which recovers the crystals of two crystallization zones so as to maintain a concentration of crystals of about 35% by weight, for example, in
15 this tank.

As has been stated above, the step of separating and washing the crystals after the step of partial melting can be carried out either in at least one countercurrent washing column, or in at least one centrifuge or one rotary filter. All of the crystals
20 in suspension can be separated and washed in the same element or else the first crystals in suspension can be separated and washed in at least one column, one centrifuge or one rotary filter and the second crystals in suspension can be separated and washed in at least one separate column, one separate centrifuge or one
25 separate rotary filter. In the case of washing by at least one centrifuge or one rotary filter, it is possible to recycle a portion of the washing liquor in the first separation zone

following the first crystallization stage and optionally a portion of the washing liquor in the second separation zone coming out of the second crystallization stage.

According to a characteristic of the process preferably comprising two crystallization stages, at least a portion of the mother liquor coming out of the second separation zone can be recycled to the enrichment zone, and more specifically to the selective adsorption zone.

It can be particularly advantageous to maintain a certain amount, about 30% by weight, for example, of crystals in the first crystallization effluent and in the second crystallization effluent. For this purpose, it is possible to recycle a portion of the first mother liquor in the first crystallization zone and a portion of the second mother liquor in the second crystallization zone. The temperature and the proportion of crystals in each crystallizer thus are controlled independently.

It has been observed that by operating at a first crystallization temperature T_1 advantageously between +10 and -5°C, and preferably between +5 and -1°C, and at a second crystallization temperature T_2 between -5 and -25°C and preferably between -9 and -25°C, excellent results are obtained, the temperature selected depending on the type of cooling agent, on the optimization between the enrichment steps, for example, by adsorption, the crystallizations and the final washing.

According to a characteristic of the process, the final washing of the paraxylene at the end of the process, carried out in at least one centrifuge or one rotary filter or in at least

one countercurrent washing column, a NIRO column for example, can be performed by a portion of the liquid stream of pure paraxylene coming from the complete melting step, which is used as washing solvent.

5 According to another characteristic of the process, the final washing of the paraxylene at the end of the process, carried out in at least one centrifuge or one rotary filter or in at least one countercurrent washing column, a NIRO column for example, can be performed by a washing solvent which is a solvent
10 other than paraxylene, toluene, hexane or pentane for example. In this case, the stream of melted paraxylene is distilled, there is recovered, on the one hand, paraxylene of very high purity, and, on the other hand, washing solvent that is recycled at least in part in the zone for separating and washing, the washing liquor
15 that contains washing solvent in a small amount is also distilled, and at least a portion of the washing solvent that is distilled in this way is recycled in the zone for separating and washing.

20 When the operation is with a countercurrent washing column, and a solvent other than paraxylene, it can be advantageous to separate the suspension of paraxylene crystals coming from this column by a filter or a centrifuge, before the melting step of the paraxylene and to recycle the solvent separated in this way in the washing column.

25 The washing liquor, after distillation, is then generally recycled as indicated above.

The partial melting zone is generally effected at a temperature between the temperature of the coldest crystallization stage of the purification zone and the melting temperature of the pure paraxylene, and preferably between 0 and 11°C to melt, for example, between 5 and 60% by weight of the crystals.

It generally comprises a tank receiving the crystals and heating means, for example by steam.

It is possible to use a single zone for partial melting, which recovers the first and second crystals.

However, it can prove preferable to melt partially the first and the second crystals which have a different degree of purity in two separate zones. In this case, the recycling of the washing liquor can be envisioned in each of the two zones to maintain the proportion of crystals at a suitable level.

The process according to the invention makes it possible to obtain paraxylene of very high purity.

It has been observed, however, that it was possible to improve the performances of the equipment by controlling at all levels the proportion of impurities that can disturb the selective adsorption of the paraxylene on the absorbent and its crystallization, whether at the level of the charge of aromatic hydrocarbons, the isomerate and/or the recycled mother liquor. (Patent application of the applicant No. 94/15,896.)

More generally, it is possible to circulate a portion selected from at least in part the charge, at least in part the mother liquor, at least in part the isomerate in at least one

treatment zone with clay or equivalent material, and a first effluent is recovered that is introduced at least in part in the adsorption zone or in the very low temperature crystallization zone.

According to the variant comprising a purification with a crystallization stage, it is possible to circulate respectively the mother liquor resulting from the separation step in at least one clay treatment zone before recycling it in the enrichment zone, in particular in the adsorption zone or in the very low temperature crystallization zone.

According to the variant comprising a purification with two crystallization stages, the second mother liquor resulting from the separation of the crystals coming out of the second crystallization zone is introduced into the clay treatment reactor.

These clay treatments make it possible to eliminate at least in part the olefins created in particular in the isomerization step and at least a portion of the heavy impurities, which circulate in the enrichment zone, crystallization and isomerization loop.

Various variants can be envisioned:

The mother liquor can be advantageously introduced at least in part into a distillation column, advantageously that downstream from the isomerization zone. This column also treats the effluent of the isomerization zone and delivers a top fraction containing light compounds (water, methanol, C₇-) and another fraction containing a distilled mixture of mother liquor and isomerate that is then introduced into the clay treatment zone.

A distillation bottom fraction containing heavy compounds can also be drawn off from this distillation column, which makes it possible to reduce the size of the downstream equipment.

5 A portion of the mother liquor can also be mixed with the effluent, whatever it is, leaving the clay treatment zone, whether this is the effluent resulting from the circulation of the isomerate, the mother liquor or the charge in the clay treatment zone, or the effluent resulting from the circulation, in the clay treatment zone, of the latter and of the distillation
10 fraction containing said distilled mixture of mother liquor and isomerate, before being introduced into the selective adsorption zone.

The resulting effluent of these latter variants can be distilled in at least one distilling column (a so-called rerun
15 column) which delivers a bottom fraction containing heavy compounds and a top fraction which is introduced into the adsorption zone optionally with a portion of the mother liquor.

The conditions for adsorbing or eliminating undesirable compounds in the clay are, as a general rule, the following:

- 20
- Temperature: 100 to 300°C, preferably 160 to 230°C
 - Hourly space velocity: 1 to 8, preferably 1 to 4
(Hourly volume of charge per volume of clay)
 - Type of clay: activated natural aluminosilicates, for example, the clay referenced F54 with ENGELHARD.
 - 25 • Pressure: 3 to 100 bar, preferably 4 to 20 bar.

The distillation column, depending on the isomerization, generally has the following characteristics:

- Pressure: 1 to 20 bar, preferably 3 to 8 bar
- Base temperature: 150 to 280°C, preferably 200 to 240°C
- Number of plates: 30 to 80, preferably 50 to 70.

The distilling column, known as rerun, located between the clay treatment zone and the selective adsorption zone usually has the following characteristics:

- Pressure: 1 to 20 bar, preferably 3 to 8 bar
- bottom temperature: 160 to 290°C, preferably 210 to 250°C
- Number of plates: 40 to 200, most often 50 to 90.

According to another characteristic of the invention, it is possible to keep the amount of constituents with intermediate volatility between that of the desorption solvent and that of paraxylene, at a tolerable level. In this case, at least a portion of the mother liquor can be purged before being introduced into the clay treatment zone.

It can also be advantageous to purge at least in part the desorption solvent resulting from distillation steps of the depleted fraction or of the paraxylene-enriched fraction before it is recycled and to compensate for the purge of the solvent by an addition of fresh solvent, either into the charge or upstream from the adsorption zone, for example.

As has been indicated, it is possible to recycle the crystallization mother liquor in different places of the installation depending on the magnitude of the amounts of undesirable compounds, but it can be advantageous to combine

these different recyclings with one another, for example, when it involves reusing existing pieces of equipment for the distillation of the isomerate, the clay treatment or the so-called rerun distillation and when one of these pieces of equipment is already operated at its maximum flow rate.

It is also possible to combine these different recyclings and these purges when it is desired to have the amount of an impurity in the loop reduced without seeking to eliminate it altogether.

The invention will be better understood in view of the following figures that illustrate in a nonlimiting way several embodiments of the invention, of which:

- figure 1 diagrammatically represents the process, combining an adsorption, a crystallization and an isomerization, as well as treatments upstream from the mother liquor, of the charge and of the isomerate,
- figures 2 and 3 illustrate the purification of paraxylene by crystallization in a single stage at high temperature respectively comprising a washing by melted paraxylene and toluene, and
- figure 4 shows the purification of paraxylene by crystallization in a double stage at high temperature.

By way of example, the paraxylene-enrichment zone consists of a selective adsorption zone on an adsorbent in which the charge of aromatic hydrocarbons with 8 carbon atoms is made to circulate.

The operating conditions of the adsorption in a simulated moving bed (countercurrent, for example) are selected so that the first fraction containing metaxylene, orthoxylene and ethylbenzene is a raffinate and the second fraction containing essentially paraxylene is an extract. These conditions are described in patent US 5,284,992 that is incorporated as a reference.

By a line 1, a charge is conveyed (figure 1) that comprises about 20% ethylbenzene, 18% paraxylene, 45% metaxylene and 17% orthoxylene. Joined to it by a line 2 is a recycled effluent whose ethylbenzene content is appreciably lower, typically 8 to 13%, and which contains impurities. By lines 3 and 30, another recycled effluent is introduced whose paraxylene content is greater, typically 25 to 45%. A line 4 recovers the charge and these two effluents, it conveys a mixture of approximate composition, paraxylene 20 to 22.5, ethylbenzene 9 to 14%, orthoxylene 20 to 22.5%, metaxylene 45 to 50%, which is introduced into a simulated countercurrent adsorption zone 8 comprising one or more columns 6 and/or 7 filled with a zeolitic adsorbent, each of the columns being divided into a limited number of beds, the number of the beds of each column being able to be between 4 and 20, the productivity, expressed in relation to the paraxylene produced, being about 0.07 m³ per m³ of sieve and per hour expressed at ambient conditions. Desorbing is by toluene, at a rate of about 1.45 m³ of toluene per m³ of charge, the operating temperature being approximately 160°C. Drawn off from this unit by a line 10 is a paraxylene-depleted raffinate

containing essentially toluene, metaxylene, ethylbenzene and orthoxylene and, by a line 9, an extract of paraxylene-enriched composition containing essentially toluene and paraxylene, the major impurity being ethylbenzene. The raffinate is introduced
 5 into a distilling column 12 (top temperature 125°C, bottom temperature 160°C, for example). Drawn off at the top by a line 14 is toluene (about 30% of the amount introduced into the adsorption, for example) containing, for example, less than 2% of C₈-aromatic compounds and, drawn off at the bottom of this column
 10 by a line 15 is a liquid (raffinate free of solvent) rich in ethylbenzene, metaxylene and orthoxylene and depleted of paraxylene (less than 3%, for example) that is sent into an isomerization unit 21. This raffinate is put in contact with hydrogen introduced by a line 20 and with a catalyst having a
 15 base of mordenite and platinum on aluminum at about 380°C. A line 22 conducts the isomerate from the outlet of the reactor to a flask for separating the gaseous constituents (not shown in the figure), then to a distilling column 23 (top temperature 90°C, bottom temperature 160°C, for example). Drawn off at the top by
 20 a line 24 are C₁ to C₅ hydrocarbons, hexane, cyclohexane, benzene and toluene and at the bottom of this column by a line 2, an effluent containing 8 to 13% ethylbenzene, 21 to 24% paraxylene, 21 to 24% orthoxylene, 45 to 50% metaxylene and impurities, which is recycled to adsorption zone 8.

25 Line 9 introduces the extract into a distilling column 16 from which toluene having less than 2% C₈-aromatic compounds (about 70% of the amount introduced into the adsorption, for

example) is drawn off at the top and is recycled by lines 17 and 11 to the feed of desorption solvent of the adsorption unit. At the bottom of column 16 at about 160°C, a stream enriched with paraxylene (at about 90% paraxylene) is drawn off by means of a line 19 which conducts it into a one-stage crystallization unit 5a, 5b, for example operating at about -10°C, from which pure paraxylene is removed by a line 25.

This crystallization unit as well as the means for downstream treatment are represented in figure 2.

The crystallization charge at 90% by weight, for example, of paraxylene is introduced by line 19 into at least one crystallizer 50, which generally comprises, upstream from the crystallizer itself, a crystallization charge vat (not shown), into which are introduced the charge and the various recyclings mentioned below.

A suspension of crystals is produced in a mother liquor by a line 51 which is in part recycled to crystallizer 50 by a line 51a, the remaining part being introduced into at least one centrifuge 52 or one rotary filter. A mother liquor is separated from the crystals and recycled at least in part by a line 53 and a line 3 to adsorption unit 8. A portion of this mother liquor can be recycled in crystallization charge vat 50 by a line 53a. The obtained crystals, saturated with mother liquor, are sent by a line 54 into at least one partial melting zone 55 which is used at a temperature of about 10°C. The proportion of crystals in the partial melter can be controlled by the recycling of a portion of a washing liquor described below and introduced by a

23

line 58a and by an input of calories by any suitable means. By a line 56, a new crystal suspension is recovered which is introduced into at least one NIRO-type washing column 57, into which a washing solvent is introduced countercurrent to the intake of the suspension, by a line 60a. Pure paraxylene crystals in suspension are recovered coming out of the column by a line 59, and are completely melted in at least one melter 61 which delivers a liquid stream of very pure paraxylene by a line 60. A portion of this liquid paraxylene can be introduced as washing solvent into column 57 by a line 60a. Finally, collected from column 57, by a line 58, is a washing liquor which is recycled at least in part in crystallizer 50, another portion being able to be recycled by a line 58a to partial melter 55.

According to a variant of this device, when at least one centrifuge (pusher-type, for example) is used instead of countercurrent washing column 57, in general a centrifuge 52 is recommended in which a washing of crystals of the suspension is performed at the output of crystallizer 50 by means of a portion of the washing liquor introduced by a line 58b, shown in dotted line, which is collected from centrifuge 57.

According to another variant illustrated by figure 3 with the same references as those of figure 2, and which uses a washing solvent other than the melted paraxylene of high purity and that is lighter than it, such as toluene, the suspension of crystals coming out of partial melting zone 55 is separated and washed with toluene introduced by a line 66 and recycled toluene. Actually, the stream of melted paraxylene containing toluene that

is distilled in a distillation column 63 is collected coming out of melter 61 by line 60. On the one hand, liquid paraxylene of very high purity is collected by a line 60a, and, on the other hand, toluene that is recycled in washing column 57 or in centrifuge 57, where the washing is performed, is collected by a line 62. The washing liquor collected by line 58, which also contains solvent, is introduced into another distillation column 64, then recycled as described above. The recovered solvent is also recycled in washing zone 57 by a line 65.

Figure 4 illustrates a variant of the purification (zones 5a, 5b) of the paraxylene at several stages of crystallization. The same elements as those of figure 2 with the same functions are referenced with the same numbers.

The suspension of first crystals coming out of first crystallization stage 50, whose temperature T_1 is about 0°C , is introduced by line 51 into at least one centrifuge 52. The first crystals thus separated are sent by line 54 into partial melting zone 55 where at least a portion of the smallest crystals are melted. The mother liquor coming out of centrifuge 52 is at least in part introduced by a line 80 into at least a second crystallizer 81 operating at a temperature T_2 equal to about -18°C . A portion of this mother liquor can be recycled by a line 80a into the first crystallizer to maintain a crystal proportion there at about 30%. A suspension of second crystals in a second mother liquor is recovered by a line 82 and introduced at least in part into at least a second centrifuge 83, the other portion of the suspension optionally being recycled into second

crystallizer 81 by a line 82a. On the one hand, a second mother liquor that is recycled at least in part to adsorption zone 8 by lines 84 and 3 is collected by a line 84 connected to the centrifuge. A portion of this second mother liquor can be recycled by a line 84a into the second crystallizer to maintain about 30% crystals in the effluent. On the other hand, second crystals saturated with mother liquor are recovered from the centrifuge by a line 85 and are introduced in partial melting zone 55 which is, according to figure 4, common to the first and to the second paraxylene crystals. All of the small-sized crystals are generally melted and a new suspension of crystals (line 56), whose proportion of solids is about 35%, can be adjusted by a portion of washing liquor 58a introduced in lines 54 and 85 which respectively bring the first and second crystals. This new suspension of crystals is separated and washed as has been mentioned above, for example, in washing column 57 into which melted paraxylene of very high purity coming from complete melting zone 61 has been introduced countercurrent by line 60a.

The washing liquor is recycled at least in part by line 58 and can be mixed with the charge of the first crystallization.

When washing zone 57 is a pusher-type centrifuge, for example, a portion of the washing liquor can be recycled by a line 58b, shown in dotted line, to first centrifuge 52 and/or second centrifuge 83. Furthermore, the paraxylene crystals are collected by line 59.

Furthermore, when the washing solvent is a solvent other than the melted paraxylene, the device requires, as has been described above (figure 3), a distillation of the melted paraxylene coming out of melter 61 to obtain, for example, 99.9% purity and a distillation of washing liquor 58 making it possible to recycle the washing liquor essentially without solvent in various recycling lines 58a, 58b and 67 (figures 3 and 4).

It has been found finally that the countercurrent washing in a column was more advantageous than the washing in a centrifuge.

Actually, with equal paraxylene purities, the washing in a centrifuge requires intermediate washings as well as a partial melting step at higher temperature, which involves the production of a larger amount of washing liquor to be recycled in the crystallizers, therefore an increased heat exchange surface and an increased consumption of cold energy, as well as a larger number of centrifuges.

Furthermore, the process including a column washing accepts charges of very variable overall compositions, for example 85 to 95% paraxylene coming out of the enrichment zone, without significant modifications of equipment.

As has been diagrammed in figure 1, the mother liquor coming from crystallization unit 5a, 5b is recycled to adsorption unit 8. In the case of a two-stage crystallization, the mother liquor comes from the coldest crystallization stage after the separation of the paraxylene crystals (line 84, figure 4). The impurities which circulate in the loop of the adsorption, crystallization, isomerization device can be olefinic hydrocarbons, as well as paraffinic and naphthenic hydrocarbons or other oxygenated compounds. They can come in particular both from the charge to be treated which comes from a catalytic reforming and from the isomerization. These impurities therefore circulate and can be found in all the fractions and particularly in the extract and therefore in the mother liquor resulting from the crystallization step. This mother liquor can be introduced by a line 32 that is connected to line 3 and to line 84 (figure 4) in at least one clay-treatment reactor 26, advantageously two, placed upstream

and connected by a line 27 to the adsorption unit. Line 1 containing the charge to be treated and line 2 containing the isomerate can be connected to this line 32, the three flows being thus treated in a mixture in the reactor 26.

5 According to another variant, charge 1 can have been pretreated in another clay treatment reactor (not indicated in the figure). It is the same for isomerate 2 which can also have been initially pretreated after having passed into distillation unit 23.

10 According to a preferred variant, mother liquor 3 can be introduced directly into line 22 leading to distillation unit 23 of the isomerate, before being treated, in mixture with the distilled isomerate, in clay treatment reactor 26. This variant makes it possible to eliminate approximately all the most
15 volatile compounds, not only from the isomerate but from the mother liquor.

When the distillation unit is adjusted to deliver also, at the bottom, an additional fraction containing most of the heavy compounds (C₉+ hydrocarbons, aldehydes, ketones), the clay
20 treatment of the distilled mixture comprising the isomerate and the mother liquor is thereby substantially improved.

A portion of the mother liquor can also be recycled by a line 31 to effluent 27 of reactor 26.

25 The effluent of the clay-treatment reactor and optionally crystallization mother liquor 31 that can further contain heavy hydrocarbons, such as hydrocarbons having nine carbon atoms, are introduced by a line 27 into a distilling column 28 which

delivers, at the bottom of the column (line 29), the undesirable impurities and, at the top, a distillate corresponding to the purified C_8 fraction, that is introduced by line 4 to adsorption unit 8. A portion of the mother liquor can also be introduced
5 into line 4 by a line 30.

These various recyclings can be combined with one another, when it involves, for example, reusing existing pieces of equipment for distillation 23, clay treatment 26 or distillation 28 and when one of these pieces of equipment is already operated
10 at its maximum flow rate or else when it is desired to have the amount of an impurity in the loop lowered without seeking to eliminate it completely. In other words, the mother liquor of the crystallization unit (the coldest stage), conveyed by line 3, can be partially recycled to adsorption unit 8 either directly by
15 means of line 30, or indirectly by means of lines 31, 32 or 33.

So as to keep the amount of constituents with intermediate volatility between the toluene (desorption solvent) and the xylenes, at a tolerable level, for example less than 5%, at least one purge of toluene polluted by said constituents is performed
20 by means of a line 35 connected either to line 17, or to line 14 or to line 11 collecting all the solvent recycled to adsorption unit 8.

In addition, it is possible to perform a purge of a portion of the mother liquor coming from the crystallization if the
25 amount of constituents with intermediate volatility is too great there. This purge is performed by means of line 34 connected to line 3.

The purge of toluene can be compensated for by an added portion of toluene. Since the greatest sources of C_8 -aromatic fraction (line 1a) come from catalytic reforming, from dismutation (disproportionation) of the toluene into benzene and xylene and from the toluene - C_9 -aromatic transalkylation and since the effluents of these units from which they come are in part generally purified in a series of distillation units of which column 28 can be a part, it is possible to use, at least in part, as a source of added portion of toluene, either the one produced at the top (line 42) of a distilling column of toluene 40, before reactor 26 containing the clay, or the one which results from the bypass by a line 1b of at least a portion of the charge (line 1a) that is mixed with effluent 41 from the bottom of column 40, or the one which is introduced into the purified charge (line 1) by putting column 40 out of adjustment, which makes it possible to allow the desired proportion of toluene to pass into the C_8 fraction.

The invention is illustrated by the following example:

The crystallization charge (10 T/h) according to figure 4 contains 88.5% by weight of paraxylene and is sent into the first crystallization stage and cooled to 2°C with a recycling of a portion of washing liquor (2.7 T/h), a recycling of the suspension of first crystals (127 T/h) and of first mother liquor (13.1 T/h). The first crystals obtained after separating from the first suspension of crystals are put into suspension with a portion of the washing liquor (10 T/h) and sent to the partial melting vat. The first mother liquor is introduced in the second crystallization stage and cooled to -18°C, at the same time as a second recycled mother liquor (3.7 T/h) and a recycling stream of the suspension of second crystals (41.7 T/h). After centrifuging, on the one hand, a second mother liquor stream (5.7 T/h) with 43.9% by weight of paraxylene, 2 T/h being recycled to the adsorption, and, on the other hand, second crystals which are put into suspension with another portion of the washing liquor (3.1 T/h) are recovered and sent to the partial melting vat, whose temperature is maintained at 7°C.

The suspension of crystals coming from the partial melting vat is washed in a countercurrent washing column using melted paraxylene as a washing solvent, so as to recover 15.8 T/h of washing liquor and 8 T/h of paraxylene at 99.9% purity.



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

CLAIMS

1. Process for the production of paraxylene of very high purity from a charge containing a mixture of aromatic hydrocarbons having 7 to 9 carbon atoms in which at least a part of the charge is made to circulate in a zone suited to enrich a first fraction to at least 30% by weight of paraxylene, and at least a portion of said first fraction is purified by at least one high-temperature crystallization in at least one crystallization zone, the process being characterized in that:

- a) said first fraction enriched with paraxylene is crystallized in a crystallization zone (50) at high temperature T1 and advantageously between +10 and -25°C,
- b) crystals in suspension are recovered in a mother liquor,
- c) the crystals of the mother liquor are separated in at least a first separation zone (52),
- d) the crystals obtained are partially melted in at least one partial melting zone (55) and a suspension of crystals is recovered,
- e) the crystals in suspension of step (d) are separated and washed with a suitable washing solvent in at least one separating and washing zone (57), and, on the one hand, pure paraxylene crystals, and, on the other hand, a washing liquor (58) are recovered; and
- f) said pure crystals are optionally completely melted (61) and a liquid stream (60) of melted paraxylene is

This Sheet Has Been Replaced





collected.

2. Process according to claim 1, wherein the paraxylene-enrichment zone is at least one crystallization zone at very low temperature in which the charge containing a mixture of hydrocarbons having 8 carbon atoms is introduced which delivers, after a separation step, a liquid that is isomerized in an isomerization zone and crystals that are melted which are at least a portion of said first fraction.

3. Process according to claim 1, wherein the paraxylene-enrichment zone is a selective adsorption zone (8) containing a zeolitic adsorbent in which the charge containing a mixture of hydrocarbons having 8 carbon atoms is introduced, a selective adsorption of the charge is carried out, in the presence of a desorption solvent, said first paraxylene-enriched fraction (9, 19) and a second paraxylene-depleted fraction (10, 15) are recovered, said second fraction is isomerized in an isomerization zone (21) containing a catalyst for isomerization under conditions suitable for producing an isomerate that is richer in paraxylene and the isomerate is recycled (2) at least in part to the adsorption zone.

4. Process according to one of claims 1 to 3, wherein at least a portion of mother liquor (3) resulting from step c) is recycled to enrichment zone (8).

5. Process according to claim 1, wherein the paraxylene enrichment zone is at least a zone of disproportionation of the charge consisting essentially in toluene, that produces an effluent containing benzene and xylenes, which is distilled to remove benzene and unreacted toluene.





6. Process according to one of claims 1 to 3 and 5, wherein at least a portion of the mother liquor resulting from step c) is crystallized in a second crystallization zone (81) at a high temperature T2 that is lower than temperature T1 of crystallization zone (50) of step a), second crystals in suspension are recovered in a second mother liquor, said second crystals of said second mother liquor are separated in a second separation zone (83), the second crystals are melted partially in at least one zone (55) for partial melting, a suspension of said first crystals resulting from step d) and second crystals are recovered, the crystals in suspension are separated and washed in at least one zone (57) for separating and washing with the washing solvent, pure paraxylene crystals, on the one hand, and a washing liquor (58), on the other hand, are recovered, and optionally said pure crystals are completely melted (61), then the liquid stream of melted paraxylene is collected (60).



7. Process according to one of claims 1 to 6, wherein at least a portion of washing liquor (58) is recycled in first crystallization zone (50) or high-temperature crystallization zone (T1).

5 8. Process according to one of claims 1 to 7, wherein a portion of washing liquor (58a) is recycled to zone (55) for partial melting.

10 9. Process according to one of claims 1,2,3,6 to 8, wherein at least a portion of second mother liquor (84) is recycled to the adsorption zone (8) or to the very low temperature crystallization zone.

10. Process according to one of claims 6 to 9, wherein a portion of second mother liquor (84) is recycled in second crystallization zone (81) at lower temperature.

15 11. Process according to one of claims 1 to 10, wherein the zone for separating and washing is at least one countercurrent washing column into which at least a portion of liquid stream (60a) of melted paraxylène is introduced as washing solvent.



12. Process according to one of claims 1 to 10, wherein the zone for separating and washing is a column for countercurrent washing by a solvent other than purified paraxylene, the pure paraxylene crystals in suspension coming from said column are sent into at least one centrifuge or one filter before the complete melting of the crystals to separate the washing solvent that is recycled in the column.

13. Process according to one of claims 1 to 10, wherein the zone for separating and washing is at least one centrifuge or one rotary filter, a portion of liquid stream (60a) of melted paraxylene is introduced there as washing solvent.

14. Process according to one of claims 1 to 10, wherein the washing solvent is a solvent other than paraxylene, the stream of melted paraxylene is distilled (63), on the one hand, liquid paraxylene of very high purity and, on the other hand, washing liquor are recovered and are recycled (62), at least in part, in zone (57) for separating and washing, the washing liquor is also distilled (64) and at least a portion of distilled washing solvent (65) is recycled in zone (57) for separating and washing.

15. Process according to one of claims 1 to 10, 13 and 14, wherein zone (57) for separating and washing is at least one centrifuge or one rotary filter and wherein a portion of the washing liquor is recycled in first separation zone (52).

16. Process according to one of claims 6 to 10, 13 to 15, wherein zone (57) for separating and washing is at least one



centrifuge or one rotary filter and wherein a portion of the washing liquor is recycled in second separation zone (83).

17. Process according to one of claims 1 to 16, wherein the partial melting zone of the first crystals and the partial melting zone of the second crystals are separate.

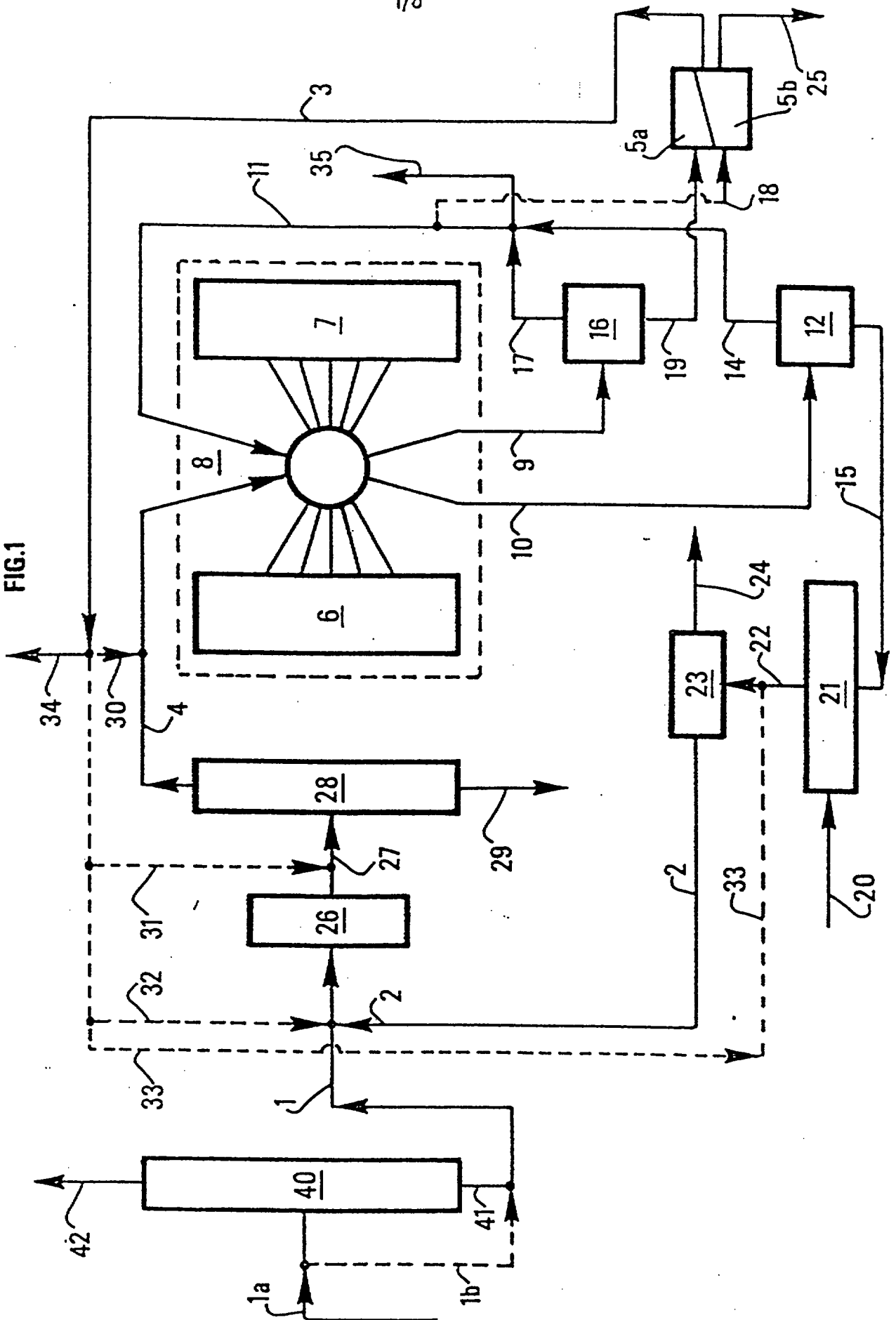
18. Process according to one of claims 6 to 17, wherein the temperature of the first crystallization zone is from +10 to -5°C and the temperature of the second crystallization zone from -5 to -25°C.

19. Process according to one of claims 1 to 18, wherein the temperature of the first separation zone is approximately constant and approximately equal to the temperature of the first crystallization zone.

20. Process according to one of claims 1 to 4, 6 to 19, wherein at least a portion selected from at least in part the charge, at least in part the mother liquor, at least in part the isomerate is made to circulate in at least one treatment zone with clay or equivalent material, and a first effluent is recovered that is introduced at least in part in the enrichment zone.

21. Process according to one of claims 1 to 4, 6 to 20, wherein at least a portion of mother liquor (3) (33) is introduced into a distillation column (23) downstream from isomerization zone (21), the isomerate and the mother liquor are distilled, there are obtained a top fraction containing light compounds and a fraction, containing a mixture of said distilled mother liquor and a distilled isomerate, which is then introduced into clay treatment zone (26) and a second effluent is recovered.

FIG.1



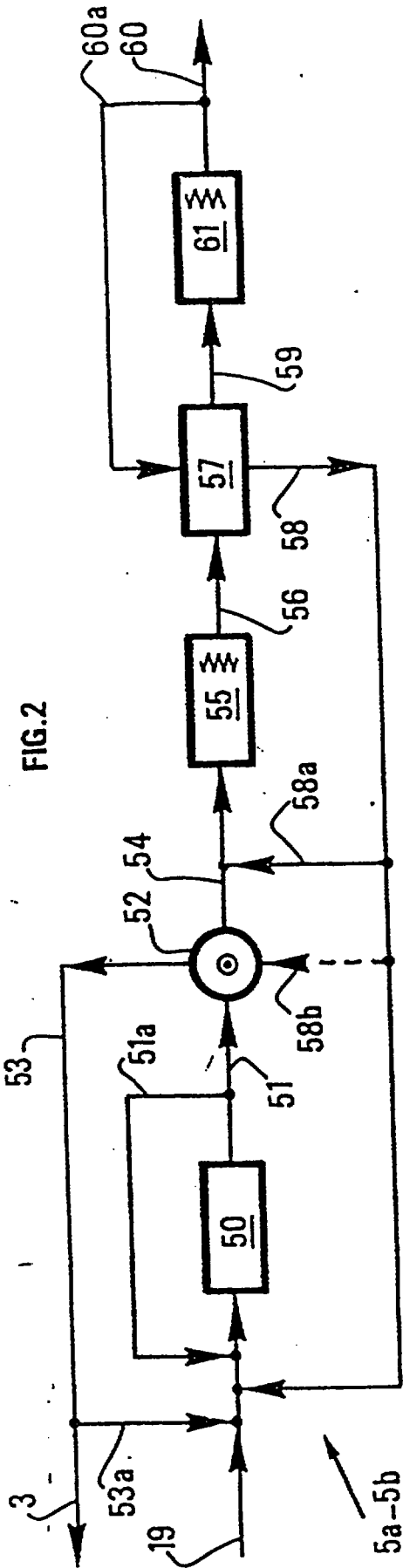
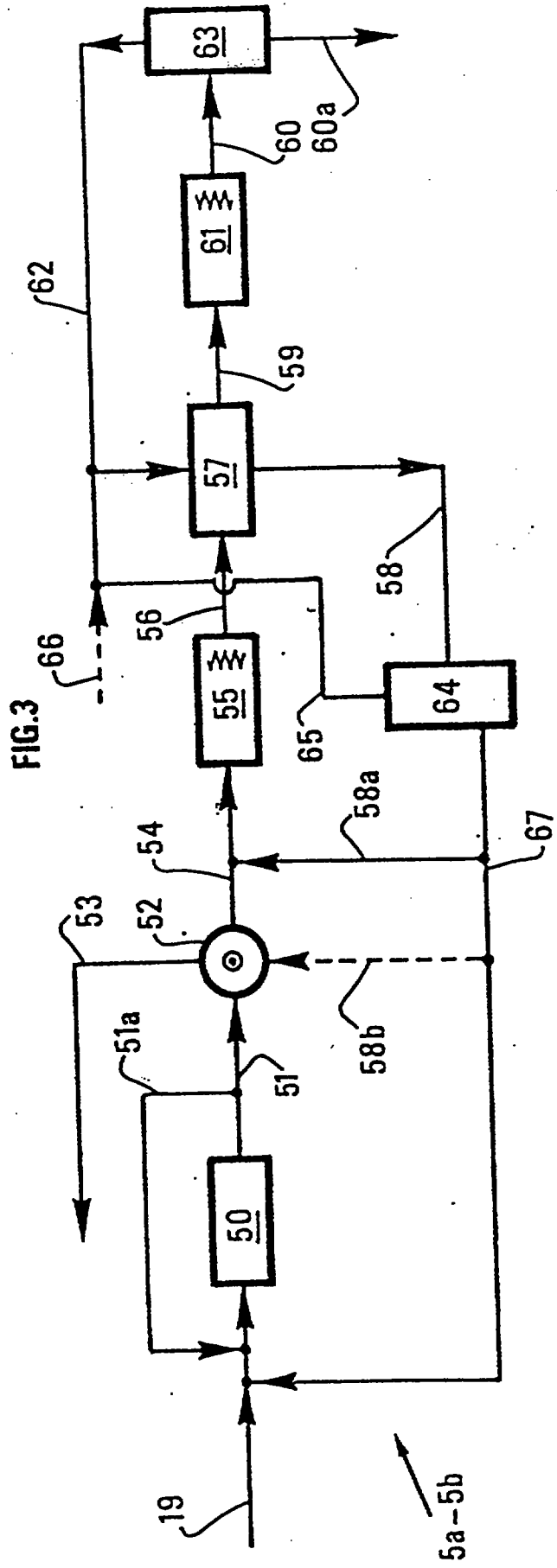
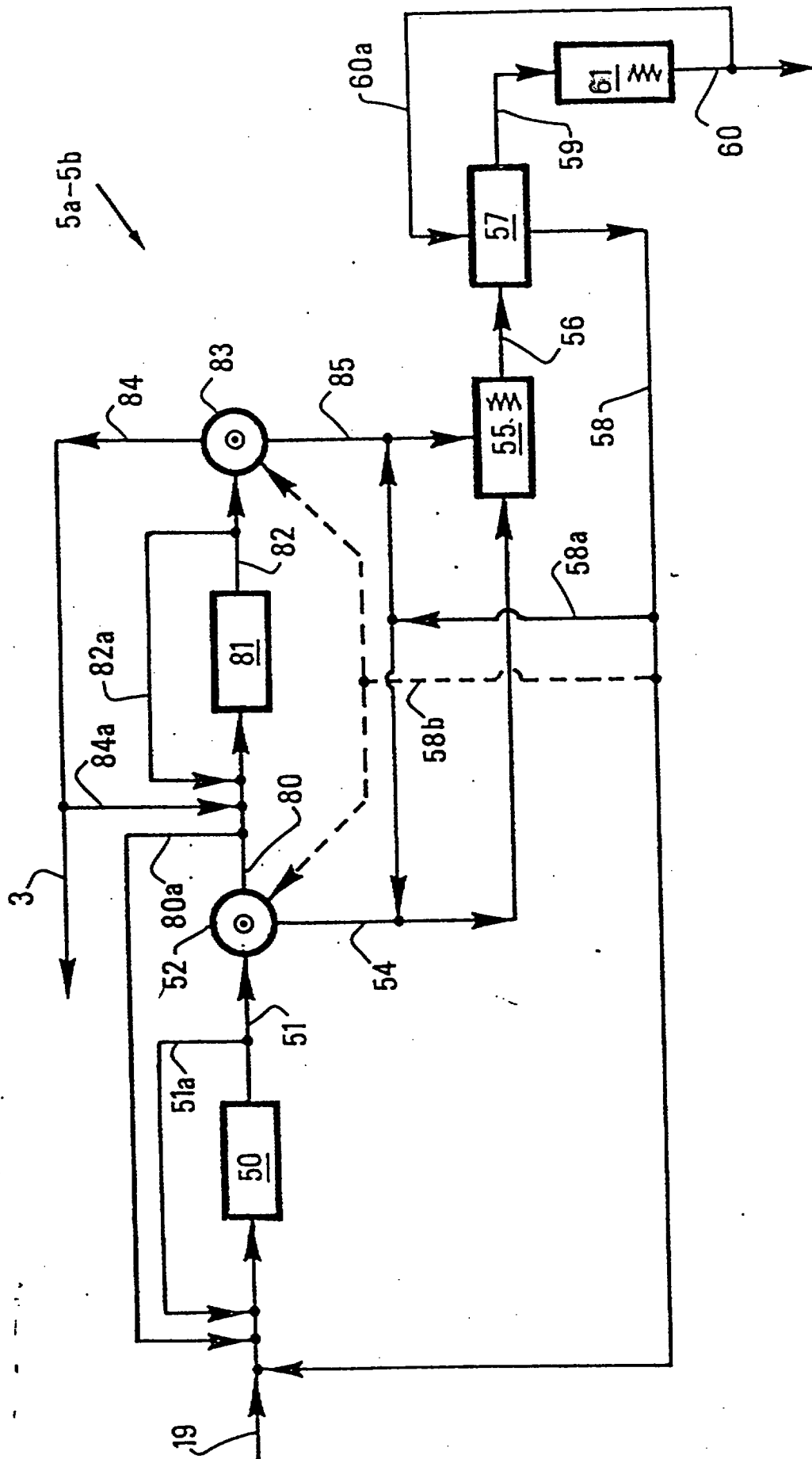


FIG. 4



CLAIMS



1. A process for the production of paraxylene of very high purity from a charge containing a mixture of aromatic hydrocarbons having 7 to 9 carbon atoms in which at least a part of the charge is made to circulate in a zone suited to enrich a first fraction to at least 30% by weight of paraxylene, and at least a portion of said first fraction is purified by at least one high temperature crystallization T1, advantageously between +10 and -25°C in at least one crystallization zone (50) (step a), crystals are collected in suspension in a mother liquor (step b), the crystals are separated from the mother liquor in at least a first separation zone (52), (step c),

the process being characterised by the following steps:
 - d) the crystals obtained are partially melted in at least one partial melting zone (55) separate from the crystallisation zone, and a suspension of crystals is collected,
 - e) the crystals in suspension of step (d) are separated and washed with a suitable washing solvent in at least one separating and washing zone (57), and, on the one hand, pure paraxylene crystals, and, on the other hand, a washing liquor (58) are collected; and
 - f) said pure crystals are optionally completely melted (61), and a liquid stream (60) of molten paraxylene is collected.
2. A process according to claim 1, wherein the paraxylene-enrichment zone is at least one crystallization zone at very low temperature in which the charge containing a mixture of hydrocarbons having 8 carbon atoms is introduced which delivers, after a separation step, a liquid that is isomerised in an isomerisation zone and crystals that are melted which are at least a portion of said first fraction.
3. A process according to claim 1, wherein the paraxylene-enrichment zone is a selective adsorption zone (8) containing a zeolitic adsorbent in which the charge containing a mixture of hydrocarbons having 8 carbon atoms is introduced, a selective adsorption of the

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :

C07C 15/08, 7/14

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 96/22262

(43) Date de publication internationale:

25 juillet 1996 (25.07.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00078

(22) Date de dépôt international: 17 janvier 1996 (17.01.96)

(30) Données relatives à la priorité:

95/00746

20 janvier 1995 (20.01.95)

FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Reuil-Malmaison (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MacPHERSON, Stuart, R. [US/US]; 140 Highland Avenue, Piedmont, CA 94611 (US). MIKITENKO, Paul [FR/FR]; 25, résidence Orde-de-Mariy, F-78590 Noisy-le-Roy (FR).

(74) Mandataire: ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Reuil-Malmaison Cédex (FR).

(51) États désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, (SG) SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, EE, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PARA-XYLENE BY HIGH-TEMPERATURE CRYSTALLISATION IN AT LEAST ONE STAGE AND PARTIAL CRYSTAL FUSION

(54) Titre: PROCÉDE DE PRODUCTION DE PARAXYLENE COMPORTANT UNE CRISTALLISATION A HAUTE TEMPERATURE A AU MOINS UN ETAGE ET UNE FUSION PARTIELLE DES CRISTAUX

(57) Abstract

A method for producing para-xylene from a xylene-containing feedstock, wherein a first fraction is enriched to at least 30 wt.% with para-xylene, and said fraction is purified by means of at least one high-temperature crystallisation step performed in at least one crystallisation zone. Specifically, said first fraction enriched to at least 30 wt.% with para-xylene is crystallised in a crystallisation zone (50) at a high temperature (T1), advantageously between +10 and -25 °C, a suspension of crystals in a mother liquor is recovered, the crystals are separated from the mother liquor in at least a first separation zone (52), the resulting crystals are partially melted in at least one partial melting zone (55), a crystal suspension is recovered, the crystal suspension is separated and washed in at least one separation and washing zone (57), and pure para-xylene crystals and a washing liquor (58) are recovered, whereafter said pure crystals are optionally completely melted (61) and a liquid stream (60) of molten para-xylene is recovered. The mother liquor may be crystallised in a second crystallisation zone at a high temperature (T2) lower than the first (T1), and the second crystals may be partially melted, separated and washed as above.

(57) Abrégé

On décrit un procédé de production de paraxylène à partir d'une charge contenant des xylènes dans lequel on enrichit une première fraction à au moins 30 % en poids en paraxylène et on purifie cette fraction par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une zone de cristallisation. Plus précisément, on cristallise ladite première fraction enrichie à au moins 30 % en poids en paraxylène dans une zone de cristallisation (50) à haute température T1 et avantageusement entre +10 et -25 °C, on récupère des cristaux en suspension dans une liqueur mère, on sépare les cristaux de la liqueur mère dans au moins une première zone de séparation (52), on fond partiellement les cristaux obtenus dans au moins une zone (55) de fusion partielle et on récupère une suspension de cristaux, on sépare et on lave les cristaux en suspension dans au moins une zone (57) de séparation et de lavage et on récupère des cristaux de paraxylène pur et une liqueur de lavage (58), et éventuellement on fond (61) complètement ledits cristaux purs et on recueille un courant (60) liquide de paraxylène fondu. On peut cristalliser la liqueur mère dans une seconde zone de cristallisation à haute température T2 inférieure à T1 et les seconds cristaux peuvent être fondus partiellement, séparés et lavés comme indiqué ci-avant.

