

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



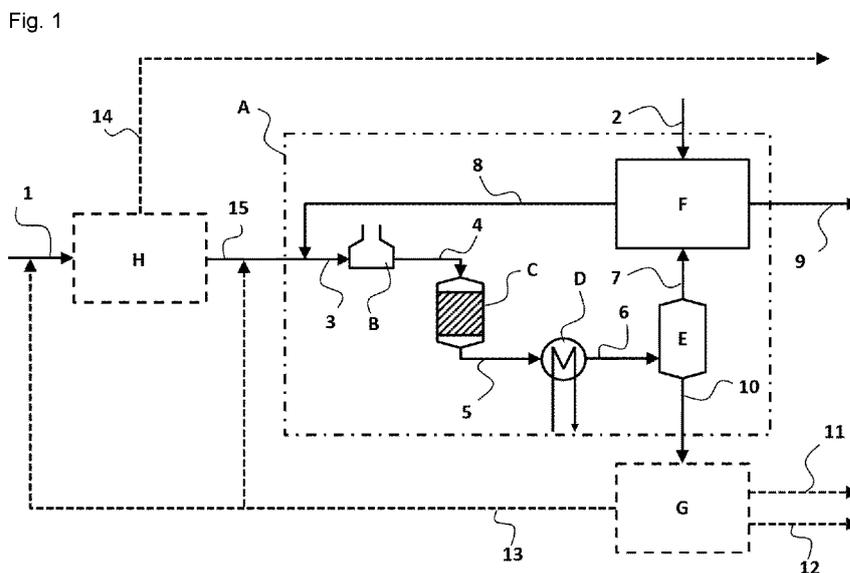
(43) Date de la publication internationale
15 juin 2023 (15.06.2023)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/104554 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C07C 5/27 (2006.01) B01J 29/068 (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01) B01J 29/74 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2022/083380
- (22) Date de dépôt international :
26 novembre 2022 (26.11.2022)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
FR2113010 06 décembre 2021 (06.12.2021) FR
- (71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).
- (72) Inventeurs : BOUCHY, Christophe ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). COUPARD, Vincent ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). PAGOT, Alexandre ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). DANG, Thi Bich Ngoc ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: DEVICE AND PROCESS FOR CONVERTING AROMATICS HAVING 9 CARBON ATOMS

(54) Titre : DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE CONVERSION DES AROMATIQUES À 9 ATOMES DE CARBONES



(57) Abstract: The present invention relates to a process and a device for converting aromatic compounds, wherein aromatic compounds from a hydrocarbon-based feedstock (1) comprising aromatic compounds having 9 carbon atoms are isomerised in an isomerisation unit (A) in the presence of a bifunctional isomerisation catalyst having a hydrogenating/dehydrogenating function and a hydroisomerising function, in order to produce an isomerisation effluent (10) enriched in trimethylbenzenes. The present invention also relates to a process and a device for producing aromatic compounds comprising the process and the device for converting aromatic compounds.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé et un dispositif de conversion de composés aromatiques, dans lesquels on isomérisé les composés aromatiques d'une charge hydrocarbonée (1) comprenant des composés aromatiques ayant 9 atomes de carbone, dans une unité d'isomérisation (A), en présence d'un catalyseur d'isomérisation bifonctionnel possédant une fonction hydro/déshydro-



WO 2023/104554 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

génante et une fonction hydroisomérisante, pour produire un effluent d'isomérisation (10) enrichi en tri-méthyle-benzènes. La présente invention concerne également un procédé et un dispositif de production de composés aromatiques comprenant le procédé et le dispositif de conversion de composés aromatiques.

Dispositif et procédé de conversion des aromatiques à 9 atomes de carbones

Domaine technique

L'invention porte sur la conversion d'aromatiques dans le cadre de la production d'aromatiques pour la pétrochimie (benzène, toluène, paraxylène, orthoxylène). Le complexe aromatique (dispositif de production d'aromatiques) est alimenté par des charges C6 à C10+, les alkyles aromatiques y sont extraits puis convertis en intermédiaires souhaités. Les produits d'intérêt sont des aromatiques avec 0, 1 ou 2 méthyles, les xylènes ayant la plus forte valeur marchande. Il convient donc de disposer de groupes méthyles. Ainsi, l'invention porte sur l'augmentation de la quantité de groupements méthyle disponibles dans le complexe aromatique par la conversion de chaînes alkyles à plus de 2 carbones, et notamment la conversion d'aromatiques à 9 atomes de carbones, i.e., coupe A9.

Technique antérieure

Pour la conversion des coupes A9, des techniques de l'art antérieur sont connues telles que les réactions de déalkylation (perte de 2 carbones) et d'hydrogénolyse (perte d'un atome de carbone).

Une réaction de déalkylation est une réaction de substitution, dans une molécule, d'un atome d'hydrogène à un radical alkyle.

Une réaction d'hydrodéalkylation est une réaction de déalkylation dans laquelle la suppression du groupe alkyle des molécules de type aromatiques est effectuée en présence d'hydrogène. Spécifiquement, il s'agit d'une coupure terminale de la chaîne alkyle au « raz » du noyau. La catalyse peut être de type acide, utilisée notamment sur les chaînes alkyles à 2 carbones et plus mais très peu performante pour les méthyles, ou de type métallique, lorsqu'on souhaite notamment convertir les méthyles. La conversion des méthyles est utilisée notamment pour la réduction du point de coupe des essences pour laquelle toutes les molécules doivent perdre des carbones, ou pour la production de benzène pour laquelle la réaction est poussée au maximum pour ne conserver que le noyau aromatique.

Une réaction d'hydrogénolyse est une réaction chimique par laquelle une liaison covalente carbone-carbone ou carbone-hétéroatome est décomposée ou subit une lyse par action d'hydrogène. Une réaction d'hydrodéalkylation peut donc être considérée comme une réaction d'hydrogénolyse de la liaison carbone-carbone entre un alkyle et un noyau aromatique. En revanche, une réaction d'hydrogénolyse concerne également les liaisons carbone-carbone interne au groupement alkyle à 2 carbones ou plus.

On peut citer par exemple que les éthyle-toluènes peuvent être convertis en xylènes par hydrogénolyse (voir FR3069244A1) ou en toluène par déalkylation par un mécanisme réactionnel utilisé actuellement dans les unités de transalkylation. La demande FR3069244A1 concerne notamment une unité d'hydrogénolyse sélective traitant une charge riche en composés aromatiques ayant plus de 8 atomes de carbone, et consistant à transformer un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) à au moins deux atomes de carbone (éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc..) fixé(s) sur un noyau benzénique en un ou plusieurs groupe(s) méthyle(s).

Résumé de l'invention

Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente description est de surmonter les problèmes de l'art antérieur et de fournir un procédé de production d'aromatiques pour la pétrochimie permettant une sélectivité et un rendement améliorés en composés méthylés.

La présente invention concerne la réaction isomérisation (aucune perte de carbone) d'aromatiques à 9 atomes de carbones ayant des chaînes à alkyles à 2 ou 3 atomes de carbone. Il s'agit donc d'isomériser en tri-méthyle-benzènes (TMB) les 5 corps suivant : cumène, n-propylbenzène, o-méthyl-éthylbenzène, m-éthyltoluène et p-éthyltoluène, afin d'augmenter la quantité de groupes méthyle disponible. Avantagusement, par transalkylation avec du toluène, on peut alors augmenter la production nette en xylènes et notamment en p-xylène d'un complexe aromatique.

Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de conversion de composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :

- isomériser les composés aromatiques (e.g. cumène, n-propylbenzène, o-éthyltoluène, m-éthyltoluène et p-éthyltoluène) d'une charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques ayant 9 atomes de carbone, dans une unité d'isomérisation, en présence d'un catalyseur d'isomérisation bifonctionnel possédant une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante, pour produire un effluent d'isomérisation enrichi en tri-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'isomérisation des composés aromatiques de la charge hydrocarbonée est effectuée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 250°C et 450°C préférentiellement comprise entre 355°C et 390°C, telle qu'une température de 385°C ;
- pression comprise entre 0,1 MPa absolus et 3 MPa absolus, préférentiellement comprise entre 0,2 MPa absolus et 1,5 MPa absolus ;

- rapport molaire H₂/HC compris entre 1 et 5, et préférentiellement compris entre 3 et 4,5, tel qu'un rapport molaire de H₂/HC de 4 ;
- PPH comprise entre 1 h⁻¹ et 30 h⁻¹, préférentiellement comprise entre 3 h⁻¹ et 12 h⁻¹, le terme PPH correspondant au poids de charge hydrocarbonée injecté par heure et rapporté au poids de catalyseur chargé.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'isomérisation comprend au moins un métal du groupe VIII B de la classification périodique des éléments en tant que fonction hydro/déshydrogénante, au moins un tamis moléculaire en tant que fonction hydroisomérisante, et optionnellement au moins une matrice.

- 10 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge comprend des composés aromatiques à 9 atomes de carbones ayant des chaînes à alkyles à 2 ou 3 atomes de carbone, tels que le cumène, le n-propylbenzène, le o-méthyl-éthylbenzène, le m-éthyltoluène et le p-éthyltoluène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé de conversion comprend l'étape suivante :

- 15 - traiter l'effluent d'isomérisation dans une unité de séparation disposée, optionnellement directement, en aval de l'unité d'isomérisation, pour produire au moins une première coupe de séparation et une coupe de composés non-convertis recyclée vers l'entrée de l'unité d'isomérisation.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé de conversion comprend l'étape suivante :

- 20 - traiter la charge hydrocarbonée dans une unité d'extraction disposée, optionnellement directement, en amont de l'unité d'isomérisation pour extraire des tri-méthyle-benzènes et produire une charge hydrocarbonée appauvrie en tri-méthyle-benzènes envoyée vers l'unité d'isomérisation.

- 25 Selon un deuxième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de production de xylènes intégrant le procédé de conversion selon le premier aspect, et comprenant l'étape suivante :

- 30 - envoyer tout ou partie de l'effluent d'isomérisation enrichi en tri-méthyle-benzènes dans un complexe aromatique, et préférentiellement dans une unité de transalkylation, pour produire des xylènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé de conversion de composés aromatiques est intégré à un complexe aromatique selon au moins une des configurations suivantes :

- prétraitement de la charge hydrocarbonée en amont du complexe aromatique ;
- traitement d'au moins une coupe interne au complexe aromatique.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé de production de xylènes comprend l'étape suivante :

- 5 - envoyer un effluent (e.g. essentiellement) aromatique comprenant des composés de 9 à 10 atomes de carbone (C9-C10) d'une colonne de xylène du complexe aromatique vers l'unité d'isomérisation en tant que charge hydrocarbonée.

10 Selon un troisième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de conversion de composés aromatiques, comprenant une unité d'isomérisation adaptée pour isomériser les aromatiques (e.g. cumène, n-propylbenzène, o-éthyltoluène, m-éthyltoluène et p-éthyltoluène) d'une charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques ayant 9 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur d'isomérisation bifonctionnel possédant une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante, pour produire un effluent d'isomérisation enrichi en tri-méthyle-benzènes.

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'isomérisation comprend au moins un métal du groupe VIII B de la classification périodique des éléments en tant que fonction hydro/déshydrogénante, au moins un tamis moléculaire en tant que fonction hydroisomérisante, et optionnellement au moins une matrice.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion comprend :

- 20 - une unité de séparation disposée, optionnellement directement, en aval de l'unité d'isomérisation, adaptée pour traiter l'effluent d'isomérisation pour produire au moins une première coupe de séparation et une coupe de composés non-convertis recyclée vers l'entrée de l'unité d'isomérisation.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion comprend :

- 25 - une unité d'extraction disposée, optionnellement directement, en amont de l'unité d'isomérisation adaptée pour traiter la charge hydrocarbonée pour extraire des tri-méthyle-benzènes et produire une charge hydrocarbonée appauvrie en tri-méthyle-benzènes envoyée vers l'unité d'isomérisation.

30 Selon un quatrième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de production de xylènes intégrant le dispositif de conversion de composés aromatiques selon le troisième aspect, et comprenant :

- une ligne d'alimentation adaptée pour envoyer tout ou partie de l'effluent d'isomérisation enrichi en tri-méthyle-benzènes dans un complexe aromatique, et préférentiellement dans une unité de transalkylation, pour produire des xylènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion est intégré au complexe aromatique selon au moins une des configurations suivantes :

- prétraitement de la charge hydrocarbonée (e.g. d'une partie de la charge d'entrée) en amont du complexe aromatique ;
- traitement d'au moins une coupe interne au complexe aromatique.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de production de xylènes comprend :

- une ligne d'alimentation adaptée pour envoyer un effluent (e.g. essentiellement) aromatique comprenant des composés de 9 à 10 atomes de carbone (C9-C10) d'une colonne de xylène du complexe aromatique vers l'unité d'isomérisation en tant que charge hydrocarbonée.

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

Liste des figures

La figure 1 représente un dispositif de conversion de composés aromatiques selon un ou plusieurs modes de réalisation de la présente invention, comprenant une unité d'isomérisation, une unité optionnelle d'extraction des tri-méthyle-benzènes disposée directement en amont de l'unité d'isomérisation, et une la colonne optionnelle de séparation des produits, sous-produits, intermédiaires réactionnels et espèces non-converties.

La figure 2 représente un complexe aromatique pour la production de paraxylène intégrant un dispositif de conversion de composés aromatiques selon un ou plusieurs modes de réalisation de la présente invention.

Description des modes de réalisation

En pétrochimie, le paraxylène est l'un des intermédiaires à plus forte valeur marchande. Sa production requiert des mono-aromatiques substitués en méthyles, il est principalement produit par dismutation du toluène, isomérisation des xylènes ou transalkylation de toluène avec des tri- ou tétra-méthyle-benzènes. Pour maximiser la production de paraxylène il est utile de maximiser la quantité de groupement méthyle disponible par noyau aromatique.

Dans cette optique les mono-aromatiques substitués en méthyles, préférablement les mono-aromatiques uniquement substitués en méthyles, sont directement valorisables ce qui n'est pas le cas des mono-aromatiques présentant des chaînes alkyles à plus de 2 carbones (exemple : éthyle benzène, méthyle-éthyle-benzènes (MEB), propyle-benzènes, etc...). Il est donc préférable de convertir ces mono-aromatiques en aromatiques (e.g. uniquement) substitués en méthyles. Dans ce cadre nous avons développé un dispositif de conversion de composés aromatiques comprenant une unité d'isomérisation des composés aromatiques à 9 atomes de carbone capable d'augmenter la quantité de groupes méthyles sur les noyaux aromatiques pour augmenter notamment la production de paraxylène. Avantageusement, l'unité d'isomérisation permet notamment de produire des tri-méthyle-benzènes à partir de propyle-benzènes et de méthyle-éthyle-benzènes.

Selon le premier et le troisième aspect et en référence à la Figure 1, la présente invention concerne ainsi un procédé et un dispositif de conversion de composés aromatiques, utilisant/comprenant une unité d'isomérisation A adaptée pour isomériser les aromatiques (e.g. cumène, n-propylbenzène, o-éthyltoluène, m-éthyltoluène et p-éthyltoluène) d'une charge hydrocarbonée 1 comprenant des composés aromatiques ayant 9 atomes de carbone, et produire un effluent d'isomérisation enrichi en tri-méthyle-benzènes.

La charge hydrocarbonée

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend au moins 95% poids, préférablement au moins 98% poids, très préférablement au moins 99% poids d'aromatiques par rapport of poids total de ladite charge hydrocarbonée 1. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend au moins 93% poids, préférablement au moins 95% poids, très préférablement au moins 98% poids d'aromatiques comprenant au moins 9 atomes de carbone par rapport of poids total de ladite charge hydrocarbonée 1.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend au moins 50% poids, de préférence au moins 60% poids, préférentiellement au moins 70% poids, de molécules aromatiques comprenant au moins une chaîne alkyle en C2+ (e.g. éthyle, propyle) par rapport au poids total de la charge hydrocarbonée 1.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend ou consiste essentiellement en des composés aromatiques à 9 atomes de carbones ayant des chaînes à alkyles à 2 ou 3 atomes de carbone, tels que le cumène, le n-propylbenzène, le o-méthyl-éthylbenzène, le m-éthyltoluène et le p-éthyltoluène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend au moins 93,5% poids, préférablement au moins 95,5% poids, très préférablement au moins 98,5% poids de molécules aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbone par rapport au poids total de ladite charge hydrocarbonée 1. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée comprend au moins un flux interne d'un complexe aromatique pour la production de paraxylène et/ou l'effluent d'isomérisation 10 est une charge envoyée au moins en partie vers un complexe aromatique pour la production de paraxylène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend au moins 93% poids, préférablement au moins 95% poids, très préférablement au moins 98% poids de molécules aromatiques ayant 9 atomes de carbone par rapport au poids total de ladite charge hydrocarbonée 1. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend des méthyle-éthyle-benzènes et/ou des propyle-benzènes et éventuellement des tri-méthyle-benzènes, préférablement pas ou peu (e.g. moins de 1% poids, préférablement moins de 0,5% poids, très préférablement moins de 0,2% poids) de tri-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend au moins 0,1% poids, préférablement au moins 0,2% poids, très préférablement au moins 0,5% poids de molécules aromatiques ayant 10 atomes de carbones par rapport au poids total de ladite charge hydrocarbonée 1. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend des di-méthyle-éthyle-benzènes et/ou des méthyle-propyle-benzènes et éventuellement des tétra-méthyle-benzènes et/ou du butyle-benzène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 comprend au moins 93% poids, préférablement au moins 95% poids, très préférablement au moins 98% poids de composés aromatiques choisis parmi les méthyle-éthyle-benzènes, les propyle-benzènes, éventuellement les tri-méthyle-benzènes, les di-méthyle-éthyle-benzènes, les méthyle-propyle-benzènes et éventuellement des tétra-méthyle-benzènes et/ou du butyle-benzène.

L'unité d'isomérisation

En référence à la figure 1, l'unité d'isomérisation A est adaptée pour :

- traiter une charge hydrocarbonée 1 comprenant des composés aromatiques ayant 9 atomes de carbone, au moyen d'un appoint en hydrogène 2 et en présence d'un catalyseur, pour convertir au moins en partie la charge hydrocarbonée 1 en tri-méthyle-benzènes ; et produire un effluent de conversion 5 enrichi en tri-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation A comprend au moins un réacteur d'isomérisation C adapté pour être utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 250°C et 450°C préférentiellement comprise entre 355°C et 390°C, telle qu'une température de 385°C ; et/ou
 - pression comprise entre 0,1 MPa absolus et 3 MPa absolus, préférentiellement comprise entre 0,2 MPa absolus et 1,5 MPa absolus ; et/ou
- 5
- rapport molaire H₂/HC compris entre 1 et 5, et préférentiellement compris entre 3 et 4,5, tel qu'un rapport molaire de H₂/HC de 4 ; et/ou
 - PPH comprise entre 1 h⁻¹ et 30 h⁻¹, préférentiellement comprise entre 3 h⁻¹ et 12 h⁻¹.

Le terme PPH correspond à la masse de charge hydrocarbonée injecté par heure et rapporté à la masse de catalyseur chargé.

- 10
- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'isomérisation C est de type lit fixe ou de type lit mobile. Un lit mobile peut être défini comme étant un lit à écoulement gravitaire, tels que ceux rencontrés dans le reformage catalytique des essences. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'isomérisation C est de type lit fixe.

- 15
- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 1 est mélangée à l'appoint en hydrogène 2 dans le réacteur d'isomérisation C et/ou (e.g. directement) en amont du réacteur d'isomérisation C pour former une charge hydrocarbonée enrichie en hydrogène 3.

- 20
- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation A comprend en outre une unité de chauffe B pour chauffer la charge hydrocarbonée 1 ou la charge hydrocarbonée enrichie en hydrogène 3 (e.g. directement) en amont du réacteur d'isomérisation C. L'unité de chauffe B peut être précédée d'un équipement de récupération de chaleur de l'effluent de conversion 5 utilisé pour préchauffer la charge hydrocarbonée 1 ou la charge hydrocarbonée enrichie en hydrogène 3. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de chauffe B est adaptée pour être utilisée dans les conditions opératoires suivantes : température d'entrée
- 25
- comprise entre 150°C et 200°C ; et/ou température de sortie comprise entre 355°C et 390°C (e.g. 385°C). L'effluent de chauffe 4 de l'unité de chauffe B est envoyé (e.g. directement) vers le réacteur d'isomérisation C.

- 30
- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de conversion 5 est envoyé (e.g. directement) vers une unité de refroidissement D (e.g. échangeur thermique) pour former un effluent de conversion refroidit 6. L'unité de refroidissement D peut être précédée d'un équipement de récupération de chaleur de l'effluent de conversion 5 utilisé pour préchauffer la charge hydrocarbonée 1 ou la charge hydrocarbonée enrichi en hydrogène 3. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de refroidissement D est adaptée pour être utilisée dans

les conditions opératoires suivantes : température d'entrée comprise entre 355°C et 390°C (e.g. 385°C) ; et/ou température de sortie comprise entre 45°C et 60°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de conversion refroidi 6 est envoyé (e.g. directement) vers une section de séparation E pour produire un effluent gazeux 7 comprenant de l'hydrogène et un effluent d'isomérisation 10.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent gazeux 7 est envoyé vers une unité de recyclage F adaptée pour : comprimer et/ou purifier l'effluent gazeux 7 ; optionnellement extraire un gaz de purge 9 (e.g. méthane) de l'effluent gazeux 7 ; et/ou mélanger l'effluent gazeux 7 avec l'appoint en hydrogène 2 pour former un mélange d'hydrogène 8 envoyé vers le réacteur d'isomérisation C et/ou (e.g. directement) mélangé avec la charge hydrocarbonée 1 pour former la charge hydrocarbonée enrichi en hydrogène 3.

L'unité de séparation

En référence à la figure 1, selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion de composés aromatiques comprend en outre une unité de séparation G optionnelle disposée (e.g. directement) en aval de l'unité d'isomérisation A, pour traiter l'effluent d'isomérisation 10 et produire au moins une coupe de séparation, telle qu'une première coupe de séparation 11 et une deuxième coupe de séparation 12, et optionnellement une coupe de composés non-convertis 13 pouvant être recyclée vers l'entrée de l'unité d'isomérisation A.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première coupe de séparation 11 est une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 8 atomes de carbone ou moins (C8-) ; la deuxième coupe de séparation 12 est une coupe aromatique comprenant des tri-méthyle-benzènes ; et la coupe de composés non-convertis 13 est une coupe aromatique comprenant des méthyle-éthyle-benzènes et des propyle-benzènes.

L'unité d'extraction

Afin d'améliorer les performances de l'unité d'isomérisation A, selon un ou plusieurs modes de réalisation, nous proposons d'ajouter (e.g. directement) en amont de l'unité d'isomérisation A, une unité d'extraction H (où d'appauvrissement) pour extraire les tri-méthyle-benzènes et ainsi réduire la teneur en composés substituées (uniquement) en méthyles. Ces composés n'ont pas besoin d'être isomérisés avant transalkylation et ne nécessitent donc pas d'être traités par l'unité d'isomérisation A. Ainsi la charge de l'unité d'isomérisation est appauvrie en tri-méthyle-benzènes ce qui permet à l'unité d'isomérisation A de traiter majoritairement des

aromatiques ayant au moins une chaîne alkyles à 2 carbones ou plus. Ainsi les pertes dans l'unité d'isomérisation A sont réduites entraînant un gain sur la sélectivité de l'unité.

En référence à la figure 1, le dispositif de conversion comprend une unité d'extraction H adaptée pour :

- 5 - traiter la charge hydrocarbonée 1 pour extraire des tri-méthyle-benzènes ; et
- produire un effluent enrichi en tri-méthyle-benzènes 14 et une charge hydrocarbonée appauvrie en tri-méthyle-benzènes 15 envoyée vers l'unité d'isomérisation A en lieu et place de la charge hydrocarbonée 1.

10 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent enrichi en tri-méthyle-benzènes 14 comprend au moins 50% poids, préférablement au moins 60% poids, très préférablement au moins 70% poids, de tri-méthyle-benzènes par rapport au poids total dudit effluent.

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction H comprend au moins une colonne à distiller, et/ou un lit mobile simulé sur tamis moléculaire, et/ou une unité d'adsorption sur tamis moléculaire régénérable en température et/ou en pression différentielle, et/ou une unité de cristallisation, et/ou une unité d'extraction liquide/liquide, et/ou une unité de distillation extractive, et/ou une unité de séparation par membrane.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction H comprend au moins une des colonnes à distiller suivantes :

- 20 - une première colonne d'extraction adaptée pour récupérer en tête de colonne les méthyle-éthyle-benzènes et/ou propyle-benzènes, et en fond de colonne les tri-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la colonne de l'unité d'extraction H est adaptée pour être utilisée avec au moins une des conditions opératoires suivantes :

- 25 - ballon de reflux présentant une pression sensiblement comprise entre 0,001 et 0,1 MPag, tel que sensiblement 0,01 MPag, et une température comprise entre sensiblement 140°C et 180°C, tel que sensiblement 163°C ;
- colonne présentant sensiblement de 50 à 150 plateaux théoriques, tel que sensiblement 100 plateaux théoriques, un rapport massique des débits de reflux et de charge compris entre 1 et 10, préférablement entre 4 et 6, une température en tête de colonne comprise entre 150°C et 190°C, préférablement entre 160°C et 175°C, et une température en fond
- 30 de colonne comprise entre sensiblement 180°C et 220°C, tel que sensiblement 203°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque par exemple l'unité d'extraction H est utilisée en combinaison avec l'unité de séparation G, la première coupe de séparation 11 est une coupe de tête comprenant des composés à 8 atomes de carbone ou moins (C8-) ; la

deuxième coupe de séparation 12 est une coupe de purge optionnelle (e.g. gaz combustible) ; et la coupe de composés non-convertis 13 est une coupe de fond comprenant des tri-méthyle-benzènes, des méthyle-éthyle-benzènes et des propyle-benzènes envoyée vers l'unité d'extraction H.

5 Le catalyseur d'isomérisation

Selon l'invention, le réacteur d'isomérisation C est opéré en présence d'un catalyseur d'isomérisation bifonctionnel, c'est-à-dire un catalyseur d'hydroisomérisation possédant une fonction ou un élément hydro/déshydrogénant et une fonction ou un élément hydroisomérisant.

10 Dans la présente demande, le terme hydro/déshydrogénant correspond à la promotion d'une réaction d'hydro/déshydrogénation qui comprend/consiste à incorporer/éliminer des atomes d'hydrogène dans une molécule. Dans la présente demande, le terme hydroisomérisant correspond à la promotion d'une réaction d'hydroisomérisation qui comprend/consiste à transformer une molécule en un isomère, en présence d'hydrogène.

15 Selon l'invention, le catalyseur hydro/déshydrogénant et hydroisomérisant comprend au moins un métal du groupe VIII B de la classification périodique des éléments en tant que fonction ou élément hydro/déshydrogénant et au moins un tamis moléculaire en tant que fonction ou élément hydroisomérisant. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'isomérisation comprend en outre au moins une matrice.

20 Dans la présente demande, les groupes d'éléments chimiques sont donnés par défaut selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII B selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC. Les groupes IIIA, IVA et VIIB selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 13, 14 et 7 selon la nouvelle classification IUPAC, respectivement.

25 L'élément hydroisomérisant

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un tamis moléculaire comprend au moins un tamis moléculaire zéolithique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend au moins un tamis moléculaire zéolithique 10 MR ou 12 MR monodimensionnel. Les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR ou 12 MR monodimensionnels
30 présentent des pores ou canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (ouverture à 10 MR) ou à 12 atomes d'oxygène (ouverture à 12 MR). Les canaux du tamis moléculaire zéolithique ayant une ouverture à 10 MR ou 12 MR comportent avantageusement des canaux monodimensionnels non interconnectés qui débouchent

directement sur l'extérieur de ladite zéolithe. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR ou 12 MR monodimensionnels présents dans ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprennent du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le fer, le gallium, le phosphore et le bore. De préférence
5 l'élément T comprend ou consiste en l'aluminium.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel du catalyseur d'hydroisomérisation est avantageusement choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques de type structural TON (e.g. choisis parmi la ZSM-22 et la NU-10, prises seules ou en mélange), FER (e.g. choisis parmi la ZSM-35 et la ferrierite, prises
10 seules ou en mélange), EUO (e.g. choisis parmi la EU-1 et la ZSM-50, prises seules ou en mélange), AEL (e.g. la SAPO-11) ou *MRE (e.g. choisis parmi la ZSM-48, ZBM-30, EU-2 et EU-11, prises seules ou en mélange). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le tamis moléculaire zéolithique 12 MR du catalyseur d'hydroisomérisation est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques de type structural MTW (e.g. choisis parmi la ZSM-12, TPZ-12,
15 Theta-3, NU-13, CZH-5, prises seules ou en mélange) et MOR (e.g. choisis parmi la mordénite ou la LZ-211, prises seules ou en mélange). Les codes structuraux sont définis dans la classification de l'International Zeolite Association (IZA : <http://www.iza-structure.org/databases/>).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend de la zéolithe IZM-2. La
20 zéolithe IZM-2 est un solide microporeux cristallisé présentant une structure cristalline décrite dans la demande de brevet FR2918050A1. La zéolithe IZM-2 présente un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans la table 1 représentant les valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide cristallisé IZM-2 calciné. Dans la table 1, FF = très fort ; F = fort ; m = moyen
25 ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible. L'intensité relative I_{rel} est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction des rayons X : $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \leq 85$.

Table 1

2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}	2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}
5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f
15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff

Le diagramme de diffraction est obtenu par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406\text{Å}$). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ , on calcule, par la relation de Bragg, les équidistances réticulaires d_{hkl} caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ . Une erreur absolue $\Delta(2\theta)$ égale à $\pm 0,02^\circ$ est communément admise. L'intensité relative I_{rel} affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé IZM-2 selon l'invention comporte au moins les raies aux valeurs de d_{hkl} données dans la table 1. Dans la colonne des d_{hkl} , on a indiqué les valeurs moyennes des distances inter-réticulaires en Angströms (Å). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ comprise entre $\pm 0,6\text{Å}$ et $\pm 0,01\text{Å}$.

La zéolithe IZM-2 présente une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles d'oxydes, par la formule générale suivante : $XO_2 : aY_2O_3 : bM_2/nO$ dans laquelle X représente au moins un élément tétravalent, Y représente au moins un élément trivalent et M est au moins un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux de valence n, a et b représentant respectivement le nombre de moles de Y_2O_3 et M_2/nO et a est compris entre 0 et 0,5 et b est compris entre 0 et 1.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, X est préférentiellement choisi parmi le silicium, le germanium, le titane et le mélange d'au moins deux de ces éléments tétravalents. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, Y est choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium et le gallium, préférentiellement Y est l'aluminium.

- 5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la zéolithe IZM-2 présente une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de moles d'oxydes, définie par la formule générale suivante : $\text{SiO}_2 : a \text{Al}_2\text{O}_3 : b \text{M}_2/n\text{O}$, dans laquelle M est au moins un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux de valence n. Dans ladite formule donnée ci-dessus, a représente le nombre de moles de Al_2O_3 et b représente le nombre de moles de $\text{M}_2/n\text{O}$, et a
10 est compris entre 0 et 0,5 et b est compris entre 0 et 1.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, M est choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le mélange d'au moins deux de ces métaux, préférentiellement M est le sodium.

- Les rapports Si/Al des zéolithes décrites ci-dessus sont avantageusement ceux obtenus à la
15 synthèse ou bien obtenus après des traitements de désalumination post-synthèse bien connus de l'homme de l'art, tels que et à titre non exhaustif les traitements hydrothermiques suivis ou non d'attaques acides ou bien encore les attaques acides directes par des solutions d'acides minéraux ou organiques. Les zéolithes sont, de préférence, essentiellement sous forme acide, c'est-à-dire que le rapport atomique entre le cation de compensation monovalent (par exemple
20 le sodium) et l'aluminium inséré dans le réseau cristallin du solide est avantageusement inférieur à 0,1, de préférence inférieur à 0,05 et de manière très préférée inférieur à 0,01. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les zéolithes entrant dans la composition dudit catalyseur d'hydroisomérisation sont avantageusement calcinées. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lesdites zéolithes sont échangées par au moins un traitement par une
25 solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui, une fois calcinée, conduit à la forme acide desdites zéolithes.

- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydroisomérisation est comprise entre 1% poids et 90% poids, de manière préférée entre 3% poids et 80% poids, et plus préférentiellement entre 4% poids et 60% poids, par rapport
30 ou poids total du catalyseur d'hydroisomérisation.

La matrice

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la matrice est amorphe ou cristallisée. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la matrice est avantageusement choisie dans le groupe

formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zirconie et les aluminates, pris seuls ou en mélange. De préférence, l'alumine est utilisée comme matrice. De manière préférée, ladite matrice peut contenir de l'alumine sous toutes ses formes connues de l'homme du métier, telles que par exemple les alumines de type alpha, gamma, éta, delta.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en matrice, telle que l'alumine, dans le catalyseur d'hydroisomérisation est comprise entre 10% poids et 99% poids par rapport au poids total du catalyseur d'hydroisomérisation, i.e., de manière à assurer le complément à 100% poids des éléments constituant le catalyseur d'hydroisomérisation.

10 Le support du catalyseur comprend le tamis moléculaire optionnellement en mélange avec la matrice. La mise en forme du support sous forme de mélange s'effectue de manière préférée par comalaxage, extrusion puis traitement thermique du tamis moléculaire avec la matrice ou un précurseur de la matrice, telle que par exemple la boehmite, qui par traitement thermique se transforme en alumine.

15 L'élément hydro/déshydrogénant

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un métal du groupe VIII B est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine. De préférence l'au moins un métal du groupe VIII B est choisi parmi les métaux nobles du groupe VIII B, de manière très préférée l'au moins un métal du groupe VIII B est choisi parmi le palladium et le platine et de manière encore plus préférée l'au moins un métal du groupe VIII B est le platine.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la dispersion de l'au moins un métal du groupe VIII B (pourcentage des atomes dudit métal exposés en surface), déterminée par chimisorption, par exemple par titration H_2/O_2 ou par chimisorption du monoxyde de carbone, est comprise entre 10% et 100%, de préférence entre 20% et 100% et de manière encore plus préférée entre 30% et 100%. Le coefficient de répartition macroscopique de l'au moins un métal du groupe VIII B, obtenu à partir de son profil déterminé par microsonde de Castaing, défini comme le rapport des concentrations du métal du groupe VIII B au cœur du grain (extrudé de catalyseur) par rapport au bord de ce même grain, est compris entre 0,7 et 1,3, de préférence entre 0,8 et 1,2. La valeur de ce rapport, voisine de 1, témoigne de l'homogénéité de la répartition de l'au moins un métal du groupe VIII B dans le catalyseur d'hydroisomérisation.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydroisomérisation comprend en outre au moins un métal additionnel choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes

IIIA, IVA et VIIB de la classification périodique des éléments et de préférence choisi parmi le gallium, l'indium, l'étain et le rhénium. Ledit métal additionnel est de préférence choisi parmi l'indium, l'étain et le rhénium.

5 Avantageusement, l'élément (métallique) hydro/déshydrogénant peut être introduit sur le support du catalyseur par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple le comalaxage, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par échange.

10 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIII B, tel que le platine, dans le catalyseur d'hydroisomérisation est comprise entre 0,01% poids et 4% poids, de manière préférée entre 0,05% poids et 2% poids, par rapport au poids total du catalyseur d'hydroisomérisation.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en l'au moins un métal additionnel dans le catalyseur d'hydroisomérisation est comprise entre 0,01% poids et 2% poids, de manière préférée entre 0,05% poids et 1% poids, par rapport au poids total du catalyseur d'hydroisomérisation.

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en soufre dans le catalyseur d'hydroisomérisation est telle que le rapport du nombre de moles de soufre sur le nombre de moles de l'au moins un métal du groupe VIII B soit compris entre 0,3 et 3. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la présence de soufre dans le catalyseur provient d'une étape de sulfuration optionnelle du catalyseur d'hydroisomérisation. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la présence de soufre dans le catalyseur provient d'impuretés potentiellement présentes, telles que par exemple dans le liant alumine.

20

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydroisomérisation utilisé dans le procédé selon l'invention comprend plus particulièrement, et de préférence est constitué de :

- 25 - de 1% poids à 90%, de préférence de 3% poids à 80% et de manière encore plus préférée de 4% poids à 60% poids de tamis moléculaire ;
- de 0,01% poids à 4%, de préférence de 0,05% poids à 2% poids d'au moins un métal du groupe VIII B, de préférence le platine ;
- éventuellement de 0,01% poids à 2%, de préférence de 0,05% poids à 1% poids d'au moins un métal additionnel choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes IIIA, IVA et VIIB ;
- 30 - éventuellement une teneur en soufre, de préférence telle que le rapport du nombre de moles de soufre sur le nombre de moles de(s) métal(ux) du groupe VIII B soit compris entre 0,3 et 3 ; et

- éventuellement au moins une matrice, de préférence l'alumine, assurant le complément à 100% dans le catalyseur, par rapport au poids total du catalyseur d'hydroisomérisation.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydroisomérisation est mis en forme sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydroisomérisation est mis en forme sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent avantageusement être utilisées.

Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation contient au moins un métal noble, le métal noble contenu dans ledit catalyseur d'hydroisomérisation peut avantageusement être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène (e.g entre 0,4 et 40 normaux m^3 hydrogène/ h / m^3 catalyseur ($Nm^3/h/m^3$), et préférablement entre 1 et 16 $Nm^3/h/m^3$, tel que sensiblement 4 $Nm^3/h/m^3$) à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une réduction peut comprendre en un palier à 150°C de deux heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de deux heures à 450°C ; durant l'étape de réduction, le débit d'hydrogène peut être de 1000 normaux m^3 hydrogène / m^3 catalyseur et la pression totale peut être maintenue constante à 0,1 MPa. Toute méthode de réduction ex-situ peut avantageusement être envisagée.

20 Le complexe aromatique

Selon le deuxième et le quatrième aspect, le procédé et le dispositif de conversion sont intégrés dans un complexe aromatique, par exemple dans un procédé et/ou un dispositif de production de xylènes utilisant un complexe aromatique. Le procédé/dispositif de conversion échange alors des flux avec le complexe aromatique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le complexe aromatique est alimenté avec des coupes hydrocarbonées contenant essentiellement des molécules dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les configurations suivantes de dispositif de conversion intégré à un complexe aromatique sont envisagées :

- le dispositif de conversion est utilisé comme unité de prétraitement en amont du complexe aromatique. Dans ce cas, des flux externes peuvent directement alimenter le dispositif de conversion (exemple reformat de 6 à 10 carbones, coupe A9/A10, etc...), et les effluents du dispositif de conversion sont alors dirigés vers le complexe aromatique ;
- un ou plusieurs dispositifs de conversion est utilisé pour traiter une ou plusieurs coupes internes au complexe aromatique. Dans ce cas, le dispositif de conversion peut être en

partie ou totalement alimenté par un ou plusieurs flux en provenance d'unités (e.g. colonnes de fractionnement/distillation, lit mobile simulé) du complexe aromatique. Les effluents du dispositif de conversion sont alors également renvoyés au complexe aromatique ;

- la combinaison des deux configurations définies ci-dessus est également possible et reste dans le cadre de la présente invention. Dans tous les cas, les effluents sont alors enrichis en aromatiques comprenant des groupes méthyles qui sont envoyés tout ou partie dans le complexe aromatique afin de produire des xylènes et optionnellement du benzène. Globalement comme il sera montré dans le mode de réalisation de la figure 2 décrit ci-après, l'intégration du dispositif de conversion au complexe aromatique augmente la production de paraxylène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion est adapté pour traiter un flux contenant des aromatiques à 9 atomes de carbone et optionnellement 10 atomes de carbone internes au complexe aromatique. Par exemple, la figure 2 montre un dispositif de conversion intégré à un complexe aromatique pour traiter un flux contenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone issus du train de fractionnement du complexe aromatique.

En référence à la figure 2, selon un ou plusieurs modes de réalisation, le complexe aromatique comprend :

- une unité optionnelle de séparation de charge I pour séparer une coupe hydrocarbonée à 7 atomes de carbone ou moins (C7-) et une coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus (A8+) de la charge d'entrée du complexe aromatique ;
- une unité optionnelle d'extraction des aromatiques J entre l'unité de séparation de charge I et un train de fractionnement K-N pour séparer les composés aliphatiques du benzène et du toluène de la coupe en C7- de la charge du complexe ;
- le train de fractionnement K-N permettant d'extraire les xylènes des autres aromatiques ;
- une unité de transalkylation O convertissant en xylènes du toluène et des méthyle-alkyle-benzènes tels que des tri-méthyle-benzènes - avantageusement cette unité peut également traiter des tétra-méthyle-benzènes, et dans une certaine mesure du benzène ;
- une unité de séparation des xylènes P (e.g. unité de cristallisation ou unité de séparation en lit mobile simulé utilisant un tamis moléculaire et un désorbant) ou de type permettant d'isoler le paraxylène des xylènes et de l'éthyle-benzène ;
- une unité optionnelle d'isomérisation Q du raffinat obtenu comme effluent de l'unité de séparation des xylènes P pour convertir notamment l'ortho-xylène, méta-xylène et éthylbenzène en paraxylène ; et
- un dispositif de conversion selon la présente invention comprenant une unité d'isomérisation A, une unité de séparation G et une unité d'extraction H adaptées pour

traiter une charge hydrocarbonée 1 produite en fond de la colonne des xylènes M du complexe aromatique ; et produire un effluent d'isomérisation 10 ;

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de charge I traite la charge d'entrée 16 du complexe aromatique pour séparer une coupe de tête comprenant (e.g. essentiellement) des composés à 7 atomes de carbone ou moins 17 (C7-), et une coupe de fond comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques à 8 atomes de carbone ou plus 18 (A8+) envoyée vers la colonne de xylène M. Optionnellement, l'unité de séparation de charge I peut en outre séparer une coupe de composés léger 19 (composés comprenant 5 atomes de carbone ou moins).

10 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge d'entrée 16 est une coupe hydrocarbonée contenant majoritairement des molécules dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone. Cette charge peut également contenir des molécules ayant plus de 10 atomes de carbone et/ou des molécules à 5 atomes de carbone. La charge d'entrée 16 du complexe aromatique est riche en aromatiques et contient au moins 50% poids d'alkyles aromatiques, préférentiellement plus de 70% poids. La charge d'entrée 16 peut être produite
15 par reformage catalytique d'un naphta ou être un produit d'unité de craquage (e.g. à la vapeur, catalytique) ou tout autre moyen de production d'alkyle aromatiques.

La coupe de tête 17 de l'unité de séparation de charge I, optionnellement mélangée au produit de fond 20 (benzène et toluène) d'une colonne de stabilisation R, est envoyée vers l'unité
20 d'extraction des aromatiques J afin d'extraire un effluent comprenant des espèces aliphatiques en C6-C7 21 qui est exporté comme co-produit du complexe aromatique. La coupe aromatique 22 (essentiellement du benzène et du toluène) appelée extrait de l'unité d'extraction des aromatiques J, optionnellement mélangée à la fraction lourde 23 de la (première) colonne de séparation S de l'unité de transalkylation O, est envoyée vers la (première) colonne de
25 distillation de composés aromatiques K du train de fractionnement K-N.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le train de fractionnement comprend les colonnes de distillation de composés aromatiques K, L, M et N permettant de séparer les 5 coupes suivantes :

- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatique à 6 atomes de
30 carbone 24 (e.g. benzène) ;
- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatique à 7 atomes de carbone 25 (e.g. toluène) ;
- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatique à 8 atomes de carbone 26 (e.g. xylènes et éthyle-benzène) ;

- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés mono-aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone 27 ; et
- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques dont les espèces les plus volatiles sont aromatiques à 10 atomes de carbone 28.

5 La première colonne de distillation de composés aromatiques K, appelée également colonne de benzène est adaptée pour : traiter une charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C10 22 (A6+) ; produire en tête la coupe 24 (coupe benzène) qui est un des produits recherchés en sortie du complexe aromatique ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C7-C10 29 (A7+). Selon un ou plusieurs modes de réalisation,
10 la charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C10 22 (A6+) est une la charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C7 (A6-A7).

La deuxième colonne de distillation de composés aromatiques L, appelée également colonne de toluène est adaptée pour : traiter l'effluent de fond de la colonne de benzène 29 (A7+) ; produire en tête la coupe 25 (coupe toluène) qui est dirigée vers l'unité de transalkylation O ;
15 et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C8-C10 30 (A8+).

La troisième colonne de distillation de composés aromatiques M, appelée également colonne de xylène est adaptée pour : traiter l'effluent de fond de la colonne de toluène 30 et optionnellement une coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus 18 (A8+) de la charge du complexe aromatique ; produire en tête la coupe 26 (coupe xylènes et éthyle-benzène) qui
20 est dirigée vers l'unité de séparation des xylènes P ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C9-C10 31 (A9+) en tant que charge hydrocarbonée 1 du dispositif de conversion selon l'invention.

La quatrième colonne de distillation de composés aromatiques N, appelée également colonne des aromatiques lourds est adaptée pour : traiter l'effluent enrichi en tri-méthyle-benzènes 14
25 de l'unité d'extraction H ; produire en tête la coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés mono-aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone 27 qui est dirigée vers l'unité de transalkylation O ; et produire en fond la coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques dont les espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbone 28 (A10+).

30 Dans l'unité de transalkylation O, la coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés mono-aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone 27 est mélangée à la coupe comprenant du toluène 25 en provenance de la tête de la colonne de toluène L, pour produire des xylènes par transalkylation d'aromatiques en défaut de groupes méthyles (toluène), et en excès de groupes méthyles (e.g. tri- et tétra-méthylbenzènes), et alimente la première colonne de

séparation S. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation O est alimentée en benzène (ligne non représentée sur la figure 2), par exemple lorsqu'un excès de groupes méthyles est observé pour la production de paraxylène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation O comprend au moins un premier réacteur de transalkylation adapté pour être utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 200°C et 600°C, préférentiellement comprise entre 350°C et 550°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 380°C et 500°C ;
- pression comprise entre 2 et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 2 et 6 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 2 et 4 MPa ;
- PPH comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹, préférentiellement comprise entre 1 et 4 h⁻¹, et plus préférentiellement comprise entre 2 et 3 h⁻¹.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le premier réacteur de transalkylation est opéré en présence d'un catalyseur comprenant de la zéolithe, par exemple de la ZSM-12 et/ou de la ZSM-5. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième réacteur de transalkylation est de type lit fixe.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation O comprend au moins un deuxième réacteur de transalkylation adapté pour être utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 200°C et 400°C, préférentiellement comprise entre 220°C et 350°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 250°C et 310°C ;
- pression comprise entre 1 et 6 MPa, préférentiellement comprise entre 2 et 5 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 3 et 5 MPa ;
- PPH comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹, préférentiellement comprise entre 0,5 et 4 h⁻¹, et plus préférentiellement comprise entre 0,5 et 3 h⁻¹.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième réacteur de transalkylation est opéré en présence d'un catalyseur comprenant de la zéolithe, par exemple une zéolithe Y désaluminée (par exemple, une zéolithe similaire à celles décrites dans la partie catalyseur d'alkylation). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième réacteur de transalkylation est de type lit fixe.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de transalkylation 32 de la section réactionnelle de l'unité de transalkylation O sont séparés dans la première colonne de séparation S. Une coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 33 (C6-) est extraite en tête de la première colonne de séparation et est envoyée vers

la colonne optionnelle de stabilisation R. La fraction lourde 23 des effluents de la première colonne de séparation S comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques au moins 7 atomes de carbone (A7+), est optionnellement recyclée vers le train de fractionnement K-N, par exemple vers la colonne de benzène K.

- 5 La coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques à 8 atomes de carbone 26 (e.g. xylènes et éthyle-benzène) est traitée dans l'unité de séparation des xylènes P. Le paraxylène 34 est exporté comme produit principal. Le raffinat 35 de l'unité de séparation des xylènes P comprenant (e.g. essentiellement) de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthyle-benzène alimente l'unité d'isomérisation Q.
- 10 Dans la section réactionnelle d'isomérisation (non représentée) de l'unité d'isomérisation Q, les isomères du paraxylène peuvent être isomérisés alors que l'éthylbenzène est déalkylé pour produire du benzène, en présence d'hydrogène (e.g. alimenté par une source d'hydrogène 36). Dans cet exemple, la section réactionnelle d'isomérisation est de type désalkylante. Selon un ou plusieurs mode de réalisation, au moins une section réactionnelle d'isomérisation de
- 15 l'unité d'isomérisation est de type isomérisante ou l'éthylbenzène est isomérisé en xylènes. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents d'isomérisation 37 de la section réactionnelle d'isomérisation sont envoyés vers une deuxième colonne de séparation T pour produire en fond un isomérisat 38 enrichi en paraxylène optionnellement recyclé vers la colonne de xylène M ; et produire en tête une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 7
- 20 atomes de carbone ou moins 39 (C7-) envoyée vers la colonne de stabilisation R, par exemple avec la coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 33.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, au moins une section réactionnelle d'isomérisation est en phase gaz et est adaptée pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- 25 - température supérieure à 300°C, de préférence de 350°C à 480°C ;
- pression inférieure à 4,0 MPa, et de préférence de 0,5 à 2,0 MPa ;
- vitesse spatiale horaire inférieure à 10 h⁻¹ (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 0,5 h⁻¹ et 6 h⁻¹ ;
- rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10, et de préférence compris entre
- 30 3 et 6 ;
- en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène (10 MR ou 12 MR), et au moins un métal du groupe VIII B de teneur comprise entre 0,1 et 0,3% poids (forme réduite), bornes incluses.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, au moins une section réactionnelle d'isomérisation est en phase liquide et est adaptée pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température inférieure à 300°C, de préférence 200°C à 260°C ;
- 5 - pression inférieure à 4 MPa, de préférence 2 à 3 MPa ;
- vitesse spatiale horaire (VVH) inférieure à 10h⁻¹ (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 2 et 4 h⁻¹ ;
- en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène (10 MR ou 12 MR),
10 préférentiellement un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (10 MR), et de manière encore plus préférée un catalyseur comportant une zéolithe de type ZSM-5.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la colonne de stabilisation R produit en fond une coupe stabilisée comprenant (e.g. essentiellement) du benzène et du toluène
15 optionnellement recyclée en entrée de l'unité d'extraction des aromatiques J. La colonne de stabilisation R permet notamment de pouvoir extraire des composés à 5 atomes de carbone ou moins 40 appelés ci-après gaz combustible ou fuel gas.

L'exemple de la figure 2 décrit ci-dessus concerne un mode de réalisation dans lequel le dispositif de conversion selon l'invention est adapté pour traiter un flux contenant des
20 aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone issu du train de fractionnement du complexe aromatique. Il est à noter qu'il est également envisagé d'autres configurations seules ou en combinaisons.

Exemples

Préparation d'un catalyseur A comprenant de la zéolithe IZM-2

25 Le catalyseur A est un catalyseur comprenant une zéolithe IZM-2, du platine, et une matrice alumine.

Synthèse de la zéolithe IZM-2.

La zéolithe IZM-2 a été synthétisée conformément à l'enseignement du brevet FR2918050B1. Une suspension colloïdale de silice connue sous le terme commercial Ludox HS-40
30 commercialisée par Aldrich, est incorporée dans une solution composée de soude (Prolabo), de structurant dibromure de 1,6bis(méthylpiperidinium)hexane, d'aluminate de sodium (Carlo Erba) et d'eau déionisée. La composition molaire du mélange est la suivante : 1 SiO₂ ; 0,0042 Al₂O₃ ; 0,1666 Na₂O ; 0,1666 1,6bis(méthylpiperidinium)hexane ; 33,3333 H₂O. Le mélange est

agité vigoureusement pendant une demi-heure. Le mélange est ensuite transféré, après homogénéisation, dans un autoclave de type PARR. L'autoclave est chauffé pendant 5 jours à 170°C sous agitation en tourne broche (30 tours/min). Le produit obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée pour atteindre un pH neutre puis séché une nuit à 100°C en étuve. Le solide est ensuite introduit dans un four à moufle pour y être calciné afin d'éliminer le structurant. Le cycle de calcination comprend une montée en température jusqu'à 200°C, un palier à cette température de deux heures, une montée en température jusqu'à 550°C suivi d'un palier de huit heures à cette température et enfin un retour à température ambiante. Les montées en température sont effectuées avec une rampe de 2°C/min. Le solide ainsi obtenu est ensuite mis sous reflux durant 2 heures dans une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (10 ml de solution par gramme de solide, concentration en nitrate d'ammonium de 3 M) afin d'échanger les cations alcalins sodium par des ions ammonium. Cette étape de mise sous reflux est effectuée six fois avec une solution fraîche de nitrate d'ammonium, puis le solide est filtré, lavé à l'eau déionisée et séché en étuve une nuit à 100°C. Enfin, pour obtenir la zéolithe sous sa forme acide (protonée H⁺) on réalise une étape de calcination à 550°C durant dix heures (rampe de montée en température de 2°C/min) en lit traversé sous air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide). Le solide ainsi obtenu a été analysé par Diffraction des Rayons X et identifié comme étant constitué par de la zéolithe IZM-2. Des caractérisations au moyen de fluorescence X (en particulier par dosage en perle sur un appareil AXIOS de marque PANalytical travaillant à 125 mA and 32 kV) et ICP (en particulier sur un appareil SPECTRO ARCOS ICP-OES de SPECTRO selon la méthode ASTM D7260) permettent d'accéder aux résultats suivants pour l'IZM-2 :

- rapport du nombre de moles de silicium divisé par le nombre de moles d'aluminium, en mole/mole, Si/Al : 85,
- rapport du nombre de moles de sodium divisé par le nombre de moles d'aluminium, en mole/mole, Na/Al : 0,03.

Mise en forme du support.

La zéolithe IZM-2 est malaxée avec un gel d'alumine de type GA7001 fourni par la société Axens. La pâte malaxée est extrudée au travers d'une filière cylindrique de 1,6 mm de diamètre. Après séchage en étuve une nuit à 110°C, les extrudés sont calcinés à 550°C durant deux heures (rampe de montée en température de 5°C/min) en lit traversé sous air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide). La quantité de zéolithe engagée est choisie de manière à obtenir environ 14% en poids de zéolithe dans les extrudés après calcination.

Imprégnation du platine.

Le platine est ensuite déposé dans les extrudés par imprégnation à sec en drageoir d'une solution aqueuse de chlorure de platine tétrammine $Pt(NH_3)_4Cl_2$. La teneur en platine dans la solution d'imprégnation est ajustée de manière à obtenir environ 0,3% poids de platine sur le catalyseur après calcination. Après imprégnation les extrudés sont laissés à maturer durant

5 cinq heures en air laboratoire puis mis à sécher une nuit en étuve à 110°C. Les extrudés sont ensuite calcinés sous débit d'air sec en lit traversé (1 normal litre par heure et par gramme de solide) dans les conditions suivantes :

- montée de la température de l'ambiante à 150°C à 5°C/min,
- palier d'une heure à 150°C,
- 10 - montée de 150 à 450°C à 5°C/min,
- palier d'une heure à 450°C,
- descente à l'ambiante.

Des caractérisations par fluorescence X, microsonde de Castaing et titrage H_2/O_2 permettent d'accéder aux résultats suivants pour le catalyseur A :

- 15 - pourcentage en zéolithe IZM-2 (masse sèche) : 13% poids,
- pourcentage en platine (masse sèche) : 0,31% poids,
- dispersion du platine : 66%,
- coefficient de répartition du platine : 0,85.

Préparation d'un catalyseur B comprenant de la zéolithe ZSM-12

- 20 Le catalyseur B est un catalyseur comprenant une zéolithe ZSM-12, du platine, et une matrice alumine.

Synthèse de la zéolithe ZSM-12.

La zéolithe ZSM-12 est une zéolithe commerciale fournie par la société Zeolyst. Sa référence commerciale est CP788. Elle est livrée sous sa forme ammonium. Le solide a été analysé par

25 Diffraction des Rayons X et identifié comme étant bien constitué par de la zéolithe ZSM-12.

Mise en forme du support.

- La zéolithe ZSM-12 est malaxée avec un gel d'alumine de type GA7001 fourni par la société Axens. La pâte malaxée est extrudée au travers d'une filière cylindrique de 1,6 mm de diamètre. Après séchage en étuve une nuit à 110°C, les extrudés sont calcinés à 550°C durant
- 30 deux heures (rampe de montée en température de 5°C/min) en lit traversé sous air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide). La quantité de zéolithe engagée est choisie de manière à obtenir environ 8% en poids de zéolithe dans les extrudés après calcination.

Imprégnation du platine.

Le platine est ensuite déposé dans les extrudés par imprégnation à sec en drageoir d'une solution aqueuse de chlorure de platine tétrammine $Pt(NH_3)_4Cl_2$. La teneur en platine dans la solution d'imprégnation est ajustée de manière à obtenir environ 0,25% poids de platine sur le catalyseur après calcination. Après imprégnation les extrudés sont laissés à maturer durant cinq heures en air laboratoire puis mis à sécher une nuit en étuve à 110°C. Les extrudés sont ensuite calcinés sous débit d'air sec en lit traversé (1 normal litre par heure et par gramme de solide) dans les conditions suivantes :

- montée de la température de l'ambiante à 150°C à 5°C/min,
- 10 - palier d'une heure à 150°C,
- montée de 150 à 450°C à 5°C/min,
- palier d'une heure à 450°C,
- descente à l'ambiante.

Des caractérisations par fluorescence X, microsonde de Castaing et titrage H_2/O_2 permettent d'accéder aux résultats suivants pour le catalyseur A :

- pourcentage en zéolithe ZSM-12 (masse sèche) : 8% poids,
- pourcentage en platine (masse sèche) : 0,24% poids,
- dispersion du platine : 90%,
- coefficient de répartition du platine : 1,01.

20 Préparation d'un catalyseur C comprenant de la zéolithe EU-1

Le catalyseur C est un catalyseur comprenant une zéolithe EU-1, du platine, et une matrice alumine.

Synthèse de la zéolithe EU-1.

On synthétise une zéolithe EU-1 conformément à l'enseignement du brevet EP0042226B1 en utilisant le structurant organique 1,6 N,N,N,N',N',N'-hexaméthylhexaméthylène diammonium. Pour la préparation d'une telle zéolithe, le mélange réactionnel présente la composition molaire suivante : 60 SiO_2 : 10,6 Na_2O : 5,27 $NaBr$: 1,5 Al_2O_3 : 19,5 $Hexa-Br_2$: 2777 H. $Hexa-Br_2$ étant le 1,6 N,N,N,N',N',N'-hexaméthylhexaméthylène diammonium, le brome étant le contre-ion. Le mélange réactionnel est placé dans un autoclave sous agitation (300 tours/min) pendant 5 jours à 180°C.

La zéolithe EU-1 subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 10 heures de manière à éliminer le structurant organique. Le solide est ensuite mis sous reflux durant 4 heures dans une solution de nitrate d'ammonium (100 mL de solution par gramme de

solide, concentration en nitrate d'ammonium de 10 M) afin d'échanger les cations alcalins par des ions ammonium. Cette étape d'échange est effectuée quatre fois. Le solide est ensuite calciné à 550°C pendant 4 h en four tubulaire. L'analyse par Diffraction des Rayons X confirme que la zéolithe EU-1 a bien été obtenue. Des caractérisations au moyen de fluorescence X (en particulier par dosage en perle sur un appareil AXIOS de marque PANalytical travaillant à 125 mA and 32 kV) et ICP (en particulier sur un appareil SPECTRO ARCOS ICP-OES de SPECTRO selon la méthode ASTM D7260) permettent d'accéder aux résultats suivants pour l'EU-1 :

- 5 - rapport du nombre de moles de silicium divisé par le nombre de moles d'aluminium, en mole/mole, Si/Al : 15,
- 10 - rapport du nombre de moles de sodium divisé par le nombre de moles d'aluminium, en mole/mole, Na/Al : 0,01.

Mise en forme du support.

La zéolithe EU-1 est malaxée avec un gel d'alumine de type GA7001 fourni par la société Axens. La pâte malaxée est extrudée au travers d'une filière cylindrique de 1,6 mm de diamètre. Après séchage en étuve une nuit à 110°C, les extrudés sont calcinés à 550°C durant deux heures (rampe de montée en température de 5°C/min) en lit traversé sous air sec (2 normaux litres par heure et par gramme de solide). La quantité de zéolithe engagée est choisie de manière à obtenir environ 10% en poids de zéolithe dans les extrudés après calcination.

20 Imprégnation du platine.

Le support ainsi obtenu est soumis à un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique en présence d'un agent compétiteur (acide chlorhydrique), de manière à déposer 0,3 % poids de platine par rapport au catalyseur. Le solide humide est ensuite séché à 120°C pendant 12 heures et calciné sous air à la température de 500°C pendant une heure.

25 Des caractérisations par fluorescence X, microsonde de Castaing et titrage H₂/O₂ permettent d'accéder aux résultats suivants pour le catalyseur C :

- pourcentage en zéolithe EU-1 (masse sèche) : 11% poids,
- pourcentage en platine (masse sèche) : 0,29% poids,
- dispersion du platine : 85%,
- 30 - coefficient de répartition du platine : 0,97.

Exemple 1

L'exemple 1 illustre les performances d'une unité d'isomérisation A traitant une coupe aromatique ayant principalement 9 atomes de carbone dont la composition massique est détaillée dans la table 2 ci-dessous.

5 Table 2

A6-A7 (% poids)		0,03
A8 (% poids)		3,23
A9 (% poids)	Propyle-benzène	8,45
	Méthyle-éthyle-benzène	63,53
	Tri-méthyle-benzène	23,87
	Total A9	95,85
A10 (% poids)		0,11
Non aromatique (% poids)		0,78

Une fois préparés, ces catalyseurs subissent une étape d'activation in situ dans l'unité d'isomérisation. Les catalyseurs subissent tout d'abord une étape de séchage sous débit d'azote dans les conditions suivantes :

- Débit d'azote : 5 NI/h/gramme de catalyseur ;
- 10 - Pression totale : 1,3 MPa absolus ;
- Rampe de montée en température de l'ambiante à 150°C : 10°C / min ;
- Palier de 30 minutes à 150°C.

L'azote est ensuite remplacé par de l'hydrogène et l'étape de réduction des catalyseurs s'effectue dans les conditions suivantes :

- 15 - Débit d'hydrogène : 4 NI/h/gramme de catalyseur ;
- Pression totale : 1,3 MPa absolus ;
- Rampe de montée en température de 150°C à 480°C : 5°C / min ;
- Palier de deux heures à 480°C.

Après réduction, la température est descendue à 425°C puis les catalyseurs sont stabilisés
20 durant 24 heures sous débit de charge A9 et d'hydrogène dans les conditions suivantes avant évaluation des performances catalytiques :

- Pression totale : 1,3 MPa absolus ;
- Température du réacteur : 385°C ;

- Couverture en hydrogène : 4 moles d'H₂ par mole d'hydrocarbures ;
- PPH : 5 grammes d'hydrocarbures par gramme de catalyseur et par heure.

L'unité d'isomérisation des A9 opère en lit fixe dans les conditions suivantes :

- Pression du réacteur : 1,3 MPa ;
- 5 - Température du réacteur : 385°C ;
- Couverture en hydrogène : 4 moles d'H₂ par mole d'hydrocarbures ;
- PPH : 4,5 h⁻¹.

Les performances du test pour les trois types de catalyseurs sont présentées dans la Table 3.

10 Le gain en tri-méthyle benzène de 5 - 12% montre l'intérêt de l'unité d'isomérisation des A9 telle que décrite dans la présente invention.

Table 3

	Entrée	Sortie		
		Catalyseur A	Catalyseur B	Catalyseur C
		IZM-2	ZSM-12	EU-1
-	Composition (% poids)	Composition (% poids)	Composition (% poids)	Composition (% poids)
A8	3,23	3,40	3,22	3,08
A9	95,85	75,39	80,47	78,12
propyle-benzène	8,45	1,46	2,27	2,21
méthyle-éthyle-benzène	63,53	37,87	43,19	46,59
tri-méthyle-benzène	23,87	36,06	35,01	29,32
A10	0,11	0,61	0,53	0,36
Total A8+A9+A10	99,19	154,79	84,22	81,56
Gain en TMB (% poids)		12	11	5
Conversion MEB (% poids)		40	32	27
Pertes A9 en Paraffines (% poids)		10	5	7
Pertes A9 en NOAs (% poids)		7	5	6
Pertes totales de A9 (% poids)		17	10	13

*NOA : Naphtènes et aromatiques autres que A9

Exemple 2

L'exemple 2 illustre les performances d'une unité d'isomérisation A utilisant le catalyseur B à base de ZSM-12 en combinaison avec une unité d'extraction H traitant une coupe aromatique ayant principalement 9 atomes de carbone. Les performances du test sont présentées dans la Table 4 ci-dessous.

Table 4

	Ligne 1	Ligne 14	Ligne 4	Ligne 5
-	Composition (% poids)	Composition (% poids)	Composition (% poids)	Composition (% poids)
propyle-benzène	5,47	0,13	13,75	8,27
méthyle-éthyle-benzène	26,81	4,41	61,59	41,93
tri-méthyle-benzène	50,36	74,52	12,85	29,09
total A9	82,64	79,05	88,19	79,29
Pertes A9 dans réacteur d'isomérisation (% poids)				10%
Conversion MEB (% poids)				32%
Gain en TMB (% poids)				16%

Avantageusement, les performances du dispositif de conversion selon l'invention est améliorée avec appauvrissement de la charge en tri-méthyle-benzène par l'ajout d'une étape d'extraction des aromatiques substitués en méthyle. Cette étape d'extraction est effectuée par l'unité d'extraction H.

Exemple 3

L'exemple 3 illustre un cas de figure (cf. Figure 2) où le dispositif de conversion selon l'invention traite une coupe contenant majoritairement des A9 interne au complexe aromatique, car ladite coupe est riche en isomères de tri-méthyle benzène (notamment méthyl-éthyle benzène).

Spécifiquement, l'effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C9-C10 31 (A9+) récupéré en fond de la colonne de xylène M est envoyé dans l'unité d'extraction H en tant que charge hydrocarbonée 1 du dispositif de conversion selon l'invention.

L'unité d'extraction H traite la charge hydrocarbonée 1 pour extraire des tri-méthyle-benzènes et ainsi produire un effluent enrichi en tri-méthyle-benzènes 14 et une charge hydrocarbonée appauvrie en tri-méthyle-benzènes 15 envoyée vers l'unité d'isomérisation A.

L'effluent enrichi en tri-méthyle-benzènes 14 (comprenant en outre des composés A10+) est envoyé à la colonne des aromatiques lourds N qui alimente l'unité de transalkylation O.

L'unité d'isomérisation A selon la présente invention peut être vue comme une unité de prétraitement de la coupe A9 en amont de l'unité de transalkylation O.

- 5 L'unité d'isomérisation A produit un effluent d'isomérisation 10 pouvant contenir des xylènes qui sont extraits par l'unité de séparation G avant d'alimenter l'unité de transalkylation O. En effet, l'unité d'isomérisation A peut être à l'équilibre thermodynamique et produire des xylènes par transalkylation A9+ / A7. Il est donc préférable d'extraire les xylènes pour ne pas pénaliser la conversion.
- 10 La charge d'entrée 16 (reformat) alimentant le complexe à la composition représentée dans le Table 5 ci-dessous. Le débit massique total d'aromatiques est de 250 t/h.

Table 5

Benzène (% poids)	7,8%
Toluène (% poids)	29,2%
A8 (% poids)	36,4%
Tri-méthyle-benzène (% poids)	11,0%
Autres A9 (% poids)	9,8%
Tétra-méthyle-benzène (% poids)	5,7%

les performances du complexe aromatique avec le dispositif de conversion selon l'invention est présentée dans la Table 6 ci-dessous.

Table 6

Charges	Référence (t/h)	Invention (t/h)	
Reformat (ligne 16)	250,00	250,00	
Apport H ₂ (ligne 36)	0,97	0,97	
Appoint H ₂ (ligne 2)	-	0,1	
total	250,97	251,07	
Produits	Référence (t/h)	Invention (t/h)	Delta (t/h)
paraxylène (ligne 34)	145,01	154,20	9,19
benzène (ligne 24)	53,01	43,52	-9,49
paraxylène + benzène	198,02	197,72	-0,30
raffinat (ligne 21)	32,13	32,24	0,11
coupe C5- (ligne 19)	3,49	3,59	0,10
fuel gas (ligne 40)	13,46	13,61	0,15
lourds (ligne 28)	3,87	3,91	0,04
total	250,97	251,07	0,10

Le dispositif de conversion selon l'invention couplé au complexe aromatique permet dans l'exemple 3 un gain de production de paraxylène de l'ordre de 6% avec une iso-production en paraxylène et benzène.

Dans la présente demande, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non cités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ».

En outre, dans la présente description, les termes « environ », « substantiellement », « sensiblement », « essentiellement », « uniquement » et « à peu près » sont synonymes de (signifient la même chose que) marge inférieure et/ou supérieure de 5 %, préférablement de 2 %, très préférablement de 1%, de la valeur donnée. Par exemple, un effluent comprenant essentiellement ou uniquement des composés A correspond à un effluent comprenant au moins 95%, préférablement au moins 98%, très préférablement au moins 99%, de composés A. Autre exemple, une valeur de sensiblement 100 (°C, MPag, h⁻¹, etc...) correspond à une valeur comprise entre 95-105, préférablement entre 98-102, très préférablement entre 99-101.

Revendications

1. Procédé de conversion de composés aromatiques, comprenant l'étapes suivante :
 - isomériser les composés aromatiques d'une charge hydrocarbonée (1) comprenant des composés aromatiques ayant 9 atomes de carbone, dans une unité d'isomérisation (A),
5 en présence d'un catalyseur d'isomérisation bifonctionnel possédant une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante, pour produire un effluent d'isomérisation (10) enrichi en tri-méthyle-benzènes.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'isomérisation des composés aromatiques de la charge hydrocarbonée (1) est effectuée dans au moins une des conditions opératoires
10 suivantes :
 - température comprise entre 250°C et 450°C préférentiellement comprise entre 355°C et 390°C, telle qu'une température de 385°C ;
 - pression comprise entre 0,1 MPa absolus et 3 MPa absolus, préférentiellement comprise entre 0,2 MPa absolus et 1,5 MPa absolus ;
 - 15 - rapport molaire H₂/HC compris entre 1 et 5, et préférentiellement compris entre 3 et 4,5, tel qu'un rapport molaire de H₂/HC de 4 ;
 - PPH comprise entre 1 h⁻¹ et 30 h⁻¹, préférentiellement comprise entre 3 h⁻¹ et 12 h⁻¹, le terme PPH correspondant au poids de charge hydrocarbonée injecté par heure et rapporté au poids de catalyseur chargé.

- 20 3. Procédé de conversion selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le catalyseur d'isomérisation comprend au moins un métal du groupe VIII B de la classification périodique des éléments en tant que fonction hydro/déshydrogénante, au moins un tamis moléculaire en tant que fonction hydroisomérisante, et optionnellement au moins une matrice.

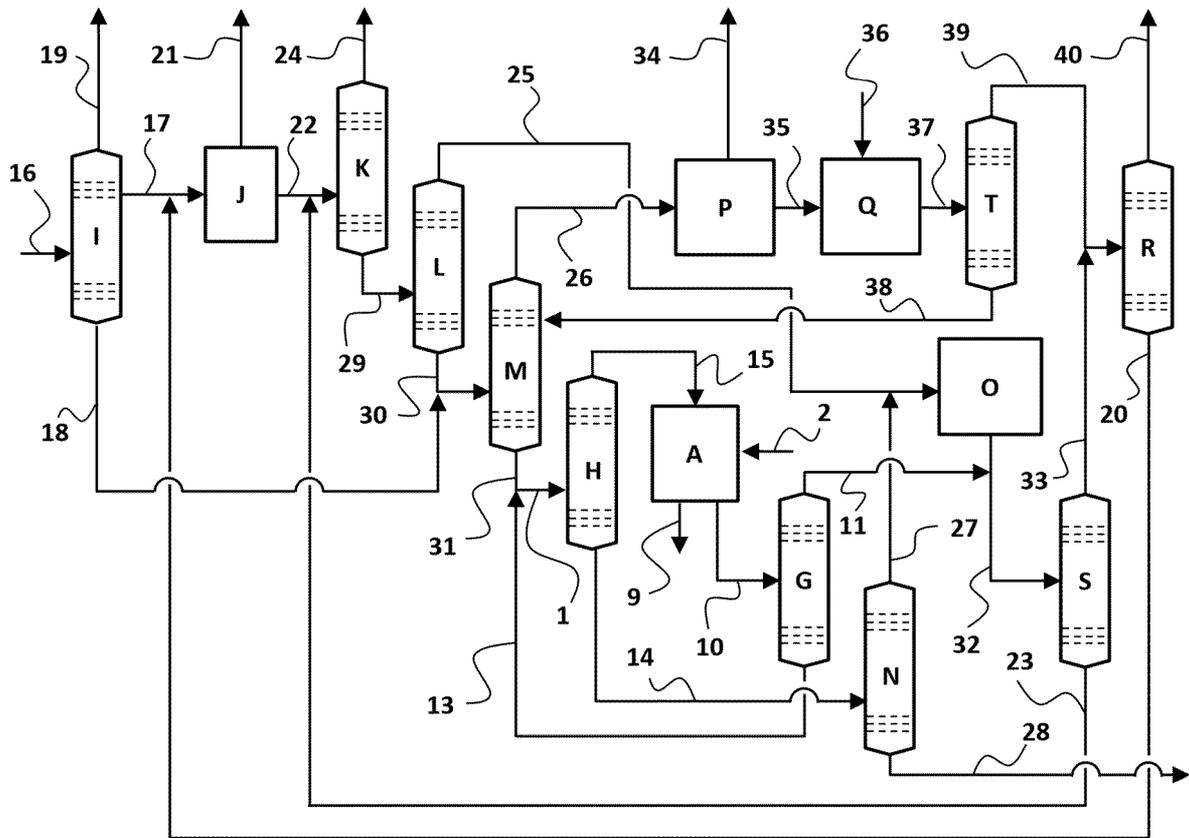
- 25 4. Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, la charge hydrocarbonée (1) comprend des composés aromatiques à 9 atomes de carbones ayant des chaînes à alkyles à 2 ou 3 atomes de carbone.

5. Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'étape suivante :
30
 - traiter l'effluent d'isomérisation (10) dans une unité de séparation (G) disposée, optionnellement directement, en aval de l'unité d'isomérisation (A), pour produire au moins une première coupe de séparation (11) et une coupe de composés non-convertis (13) recyclée vers l'entrée de l'unité d'isomérisation (A).

6. Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'étape suivante :
- traiter la charge hydrocarbonée (1) dans une unité d'extraction (H) disposée, optionnellement directement, en amont de l'unité d'isomérisation (A) pour extraire des tri-méthyle-benzènes et produire une charge hydrocarbonée appauvrie en tri-méthyle-benzènes (15) envoyée vers l'unité d'isomérisation (A).
7. Procédé de production de xylènes intégrant le procédé de conversion l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'étape suivante :
- envoyer tout ou partie de l'effluent d'isomérisation (10) enrichi en tri-méthyle-benzènes dans un complexe aromatique pour produire des xylènes.
8. Procédé de production de xylènes selon la revendication 7, dans lequel le procédé de conversion est intégré au complexe aromatique selon au moins une des configurations suivantes :
- prétraitement de la charge hydrocarbonée (1) en amont du complexe aromatique ;
 - traitement d'au moins une coupe interne au complexe aromatique.
9. Procédé de production de xylènes selon la revendication 8, comprenant l'étape suivante :
- envoyer un effluent aromatique comprenant des composés de 9 à 10 atomes de carbone d'une colonne de xylène (M) du complexe aromatique vers l'unité d'isomérisation (A) en tant que charge hydrocarbonée (1).
10. Dispositif de conversion de composés aromatiques, comprenant :
- une unité d'isomérisation (A) adaptée pour isomériser les composés aromatiques d'une charge hydrocarbonée (1) comprenant des composés aromatiques ayant 9 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur d'isomérisation bifonctionnel possédant une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante, pour produire un effluent d'isomérisation (10) enrichi en tri-méthyle-benzènes.
11. Dispositif de conversion selon la revendication 10, comprenant :
- une unité de séparation (G) disposée, optionnellement directement, en aval de l'unité d'isomérisation (A), adaptée pour traiter l'effluent d'isomérisation (10) pour produire au moins une première coupe de séparation (11) et une coupe de composés non-convertis (13) recyclée vers l'entrée de l'unité d'isomérisation (A).

12. Dispositif de conversion selon la revendication 10 ou la revendication 11, comprenant -
une unité d'extraction (H) disposée, optionnellement directement, en amont de l'unité
d'isomérisation (A) adaptée pour traiter la charge hydrocarbonée (1) pour extraire des tri-
méthyle-benzènes et produire une charge hydrocarbonée appauvrie en tri-méthyle-
5 benzènes (15) envoyée vers l'unité d'isomérisation (A).
13. Dispositif de production de xylènes intégrant le dispositif de conversion l'une quelconque
des revendications 10 à 12, comprenant :
- une ligne d'alimentation adaptée pour envoyer tout ou partie de l'effluent d'isomérisation
(10) enrichi en tri-méthyle-benzènes dans un complexe aromatique pour produire des
10 xylènes.
14. Dispositif de production de xylènes selon la revendication 13, dans lequel le dispositif de
conversion est intégré au complexe aromatique selon au moins une des configurations
suivantes :
- prétraitement de la charge hydrocarbonée (1) en amont du complexe aromatique ;
 - 15 - traitement d'au moins une coupe interne au complexe aromatique.
15. Dispositif de production de xylènes selon la revendication 14, comprenant :
- une ligne d'alimentation adaptée pour envoyer un effluent aromatique comprenant des
composés de 9 à 10 atomes de carbone d'une colonne de xylène (M) du complexe
aromatique vers l'unité d'isomérisation (A) en tant que charge hydrocarbonée (1).

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/083380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 5/27(2006.01)i; C07C 15/02(2006.01)i; B01J 29/068(2006.01)i; B01J 29/74(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C; B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2013165727 A1 (BAECK SUNG HYEON [KR] ET AL) 27 June 2013 (2013-06-27) evaluation examples 1-4	1-15 1-15
X	US 3409685 A (DONALDSON GEORGE R ET AL) 05 November 1968 (1968-11-05) example IV	1-4,10
X	CN 107952472 B (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP ET AL.) 14 May 2021 (2021-05-14) examples 17, 18; table 1	1-4,10
X	US 3660309 A (HAYES JOHN C ET AL) 02 May 1972 (1972-05-02) examples I, II	1, 2, 4, 10
X Y	WO 2020126870 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 25 June 2020 (2020-06-25) paragraph 184 and following; paragraphs [0031], [0069], [0070]; claims 6, 7	1,2,4,7,10 1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 February 2023		Date of mailing of the international search report 15 February 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Matés Valdivielso, J Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/083380

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013165727	A1	27 June 2013	KR	20130072577	A	02 July 2013
				US	2013165727	A1	27 June 2013
US	3409685	A	05 November 1968	NONE			
CN	107952472	B	14 May 2021	NONE			
US	3660309	A	02 May 1972	NONE			
WO	2020126870	A1	25 June 2020	CN	113302264	A	24 August 2021
				EP	3898902	A1	27 October 2021
				FR	3090414	A1	26 June 2020
				US	2022056350	A1	24 February 2022
				WO	2020126870	A1	25 June 2020

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2022/083380

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C5/27 C07C15/02 B01J29/068 B01J29/74 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C B01J				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 2013/165727 A1 (BAECK SUNG HYEON [KR] ET AL) 27 juin 2013 (2013-06-27)	1-15		
Y	exemples d'évaluation 1-4 -----	1-15		
X	US 3 409 685 A (DONALDSON GEORGE R ET AL) 5 novembre 1968 (1968-11-05) exemple IV -----	1-4, 10		
X	CN 107 952 472 B (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP ET AL.) 14 mai 2021 (2021-05-14) exemples 17,18; tableau 1 -----	1-4, 10		
X	US 3 660 309 A (HAYES JOHN C ET AL) 2 mai 1972 (1972-05-02) exemples I, II -----	1, 2, 4, 10		
	-/--			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention			
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément			
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier			
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
7 février 2023	15/02/2023			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Matés Valdivielso, J			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2022/083380

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2020/126870 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 25 juin 2020 (2020-06-25)	1, 2, 4, 7, 10
Y	alinéa 184 et suivants; alinéas [0031], [0069], [0070]; revendications 6, 7 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/083380

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013165727 A1	27-06-2013	KR 20130072577 A US 2013165727 A1	02-07-2013 27-06-2013
US 3409685 A	05-11-1968	AUCUN	
CN 107952472 B	14-05-2021	AUCUN	
US 3660309 A	02-05-1972	AUCUN	
WO 2020126870 A1	25-06-2020	CN 113302264 A EP 3898902 A1 FR 3090414 A1 US 2022056350 A1 WO 2020126870 A1	24-08-2021 27-10-2021 26-06-2020 24-02-2022 25-06-2020