

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 114 595

②1 N° d'enregistrement national : 20 09870

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 10 G 3/00 (2019.12), C 12 P 7/06, C 07 C 15/08, 15/073, 5/13, B 01 J 10/00, C 07 C 15/04

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.09.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.04.22 Bulletin 22/13.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles EPIC — FR.

⑦2 Inventeur(s) : JOLY Jean-François et FEUGNET Frédéric.

⑦3 Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles EPIC.

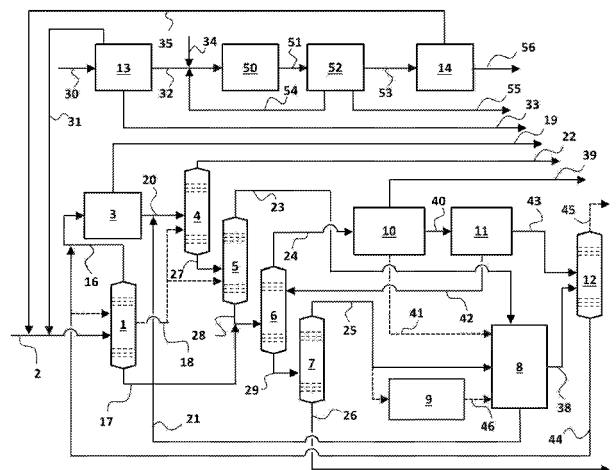
⑦4 Mandataires : **Composés aromatiques par conversion de gaz à l'eau inversée, fermentation et aromatisation.**

⑦5 Dispositif et procédé de conversion d'une charge de

composés aromatiques, dans lesquels la charge est traitée notamment au moyen d'un train de fractionnement (4-7), d'une unité de séparation des xylènes (10) et d'une unité d'isomérisation (11), et dans lesquels une unité de pyrolyse (13) traite

une deuxième charge hydrocarbonée, produit un effluent de pyrolyse alimentant la charge, et produit un gaz de pyrolyse comprenant du CO, du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> ; une section réactionnelle de conversion du gaz à l'eau inversée RWGS (51) traite le gaz de pyrolyse et produit un gaz de RWGS enrichi en CO et en eau ; une section réactionnelle de fermentation (52) traite le gaz de RWGS enrichi en CO et en eau et produit de l'éthanol ; et une section réactionnelle d'aromatisation (14) convertit l'éthanol en un mélange de composés aromatiques et paraffiniques alimentant la charge.

Figure 1 à publier



FR 3 114 595 - A1



## Description

### Titre de l'invention : Production d'aromatiques par conversion de gaz à l'eau inversée, fermentation et aromatisation.

#### Domaine technique

- [0001] L'invention porte sur la production d'aromatiques pour la pétrochimie (benzène, toluène, xylènes, *i.e.*, BTX). Plus particulièrement, l'objet de l'invention est de pouvoir augmenter la production d'aromatiques, et notamment de paraxylène, produits par un procédé de pyrolyse de composés hydrocarbonés, et de préférence de biomasse, par conversion du CO et du CO<sub>2</sub> sous-produits de la pyrolyse, la totalité du carbone et en particulier du carbone biosourcé pouvant ainsi être valorisé.
- [0002] Un complexe aromatique (ou dispositif de conversion de composés aromatiques) est un dispositif alimenté par des charges majoritairement composées de six à dix atomes de carbone ou plus notées charges C<sub>6</sub> à C<sub>10+</sub>. Différentes sources de composés aromatiques peuvent être introduites dans un complexe aromatique, la plus répandue étant issue d'un procédé de reformage catalytique des naphthas.
- [0003] Au sein d'un complexe aromatique, quel qu'en soit la source d'aromatiques, le benzène et les alkyles aromatiques (e.g. toluène, paraxylène, orthoxylène) y sont extraits puis convertis en intermédiaires souhaités. Les produits d'intérêt sont des aromatiques avec 0 (benzène), 1 (toluène) ou 2 (xylènes) groupes méthyles, et en particulier, au sein des xylènes, le paraxylène, ayant la plus forte valeur marchande.
- [0004] Les procédés de pyrolyse de composés hydrocarbonés produisent des composés aromatiques mais également beaucoup de CO et CO<sub>2</sub> au titre de sous-produits de conversion. Lorsque la pyrolyse est catalytique, la combustion du coke présent sur le catalyseur utilisé dans le réacteur de pyrolyse produit également une quantité notable de CO<sub>2</sub>.

#### Technique antérieure

- [0005] A ce jour les complexes aromatiques permettent de produire du benzène, éventuellement du toluène, et des xylènes (souvent le paraxylène, quelques fois l'orthoxylène). Un complexe aromatique dispose généralement d'au moins une unité catalytique présentant au moins une des fonctions suivantes :
- l'isomérisation des composés aromatiques à 8 atomes de carbone notés composés A<sub>8</sub> permettant de convertir l'orthoxylène, le métaxylène et l'éthylbenzène en paraxylène ;
  - la transalkylation permettant de produire des xylènes à partir d'un mélange de toluène (et optionnellement de benzène) et de composés A<sub>9+</sub> tels que les triméthylbenzènes et les tétraméthylbenzènes ; et

- la dismutation du toluène, qui permet de produire du benzène et des xylènes.

[0006] La boucle aromatique permet de produire du paraxylène haute pureté par séparation par adsorption ou par cristallisation, opération bien connue de l'art antérieur. Cette « boucle C8-aromatique » inclut une étape d'élimination des composés lourds (i.e., C9+) dans une colonne de distillation appelée « colonne des xylènes ». Le flux de tête de cette colonne, qui contient les isomères en C8-aromatiques (i.e., A8), est ensuite envoyé dans le procédé de séparation du paraxylène qui est très généralement un procédé de séparation par adsorption en lit mobile simulé (LMS) pour produire un extrait et un raffinat, ou un procédé de cristallisation dans lequel une fraction de paraxylène est isolée du reste des constituants du mélange sous forme de cristaux.

[0007] L'extrait, qui contient le paraxylène est ensuite distillé pour obtenir du paraxylène de haute pureté. Le raffinat, riche en métaxylène, orthoxylène et éthylbenzène est traité dans une unité catalytique d'isomérisation qui redonne un mélange d'aromatiques en C8, dans lequel la proportion des xylènes (ortho-, méta-, para- xylènes) est pratiquement à l'équilibre thermodynamique et la quantité d'éthylbenzène est amoindrie. Ce mélange est à nouveau envoyé dans la « colonne des xylènes » avec la charge fraîche.

[0008] Les complexes aromatiques produisant du benzène et paraxylène sont très majoritairement alimentés par des charges issues du pétrole ou du gaz naturel. Ces complexes ne permettent pas de produire des aromatiques biosourcés. Un autre enjeu est de valoriser le carbone sous forme CO et CO<sub>2</sub>, et en particulier le carbone bio-sourcé, en composés à haute valeur ajoutée. L'objet de la présente invention est de palier à ces inconvénients.

### **Résumé de l'invention**

[0009] 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 dispositif et un procédé de production d'aromatiques pour la pétrochimie permettant, quand les composés aromatiques sont produits par pyrolyse de composés hydrocarbonés, de convertir (par exemple la totalité) du CO et du CO<sub>2</sub>, sous-produits de la section de pyrolyse, en paraffines et composés aromatiques supplémentaires. Le CO<sub>2</sub> provenant de la combustion du coke présent sur le catalyseur du procédé de pyrolyse peut également être avantageusement converti en composés aromatiques.

[0010] L'invention repose sur la conversion du monoxyde de carbone, i.e., CO, et du dioxyde de carbone, i.e. CO<sub>2</sub>, en paraffines et en composés aromatiques qui sont introduits dans le complexe aromatique, et notamment sur la disposition d'une ou plusieurs unités permettant de convertir le CO et le CO<sub>2</sub> en éthanol qui est converti en composés aromatiques dans une section réactionnelle d'aromatization. Les composés

aromatiques issus de la conversion de l'éthanol sont traités au sein de la boucle aromatique en mélange avec les composés aromatiques directement issus de la pyrolyse des composés hydrocarbonés.

[0011] Spécifiquement, l'objet de la présente invention peut se résumer à ajouter une unité de conversion du gaz à l'eau inversée (ou RWGS ou « Reverse Water Gas Shift » selon la terminologie anglo-saxonne) pour convertir au moins partiellement le CO<sub>2</sub> en CO et obtenir ainsi un gaz enrichi en CO, suivi d'une unité de fermentation du CO en éthanol. Le CO<sub>2</sub> présent à la sortie de l'unité de fermentation est recyclé à l'entrée de l'unité de Reverse Water Gas Shift, permettant ainsi la conversion totale du CO<sub>2</sub>. L'éthanol produit par la fermentation du CO est converti en composés aromatiques dans une unité d'aromatisation dédiée. L'effluent liquide en sortie de l'unité d'aromatisation, comprenant des paraffines et des aromatiques est introduit en mélange avec l'effluent riche en composés aromatiques issu de l'unité pyrolyse au sein de la boucle aromatique duquel sera produit du benzène et du paraxylène.

[0012] Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de conversion d'une première charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques, comprenant :

- un train de fractionnement adapté pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène, une coupe comprenant du toluène et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène de la première charge hydrocarbonée ;
- une unité de séparation des xylènes adaptée pour traiter la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène et produire un extrait comprenant du paraxylène et un raffinat comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
- une unité d'isomérisation adaptée pour traiter le raffinat et produire un isomérat enrichi en paraxylène envoyé vers le train de fractionnement ;
- une unité de pyrolyse adaptée pour traiter une deuxième charge hydrocarbonée, produire au moins un effluent de pyrolyse comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée, et produire un gaz de pyrolyse comprenant au moins du CO, du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> ;
- une section réactionnelle de RWGS adaptée pour traiter le gaz de pyrolyse et produire un gaz de RWGS enrichi en CO et en eau ;
- une section réactionnelle de fermentation adaptée pour traiter le gaz de RWGS enrichi en CO et en eau, et produire de l'éthanol ; et
- une section réactionnelle d'aromatisation adaptée pour convertir l'éthanol en un mélange de composés aromatiques et paraffiniques, lequel mélange alimente la première charge hydrocarbonée.

[0013] Un des avantages de l'invention est notamment de pouvoir envoyer, sans étape de sé-

paration, l'effluent issu de la RWGS (par exemple en totalité) contenant un mélange constitué de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> directement dans la section réactionnelle de fermentation pour produire de l'éthanol. En outre, l'éthanol ainsi produit peut être valorisé par une étape d'aromatisation dédiée pour former des aromatiques, tels que des BTX pouvant alimenter le complexe aromatique.

- [0014] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle de fermentation est adaptée pour recycler du CO<sub>2</sub> présent en sortie de fermentation à l'entrée de la section réactionnelle de RWGS.
- [0015] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une ligne d'appoint pour fournir un apport en H<sub>2</sub> dans le gaz de pyrolyse.
- [0016] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le train de fractionnement est adapté pour extraire une coupe de mono-aromatiques en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> de la première charge hydrocarbonée.
- [0017] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité de transalkylation adaptée pour traiter la coupe de mono-aromatiques en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> avec la coupe comprenant du toluène et produire des xylènes envoyés vers le train de fractionnement.
- [0018] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité d'hydrogénolyse sélective est adaptée pour :
- traiter la coupe de mono-aromatiques en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> ; et
  - produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles envoyé dans l'unité de transalkylation.
- [0019] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité de dismutation adaptée pour traiter au moins en partie la coupe comprenant du toluène et produire une coupe enrichie en xylènes recyclée vers l'unité d'isomérisation.
- [0020] Selon un deuxième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de conversion d'une première charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :
- fractionner la première charge hydrocarbonée dans un train de fractionnement pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène, une coupe comprenant du toluène et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène ;
  - séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène dans une unité de séparation des xylènes et produire un extrait comprenant du paraxylène et un raffinat comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
  - isomériser le raffinat dans une unité d'isomérisation et produire un isomérat enrichi en paraxylène ;
  - envoyer l'isomérat enrichi en paraxylène vers le train de fractionnement ;
  - traiter une deuxième charge hydrocarbonée dans une unité de pyrolyse pour

produire au moins un effluent de pyrolyse comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée et produire un gaz de pyrolyse comprenant au moins du CO, du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>.

- traiter le gaz de pyrolyse dans une section réactionnelle de RWGS pour produire un gaz de RWGS enrichi en CO et en eau ;

- traiter au moins en partie le gaz de RWGS enrichi en CO et en eau dans une section réactionnelle de fermentation pour produire de l'éthanol ; et

- convertir l'éthanol en un mélange de composés aromatiques et paraffiniques dans une section réactionnelle d'aromatisation, lequel mélange de composés aromatiques et paraffiniques alimente la première charge hydrocarbonée.

[0021] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend une étape de recyclage de CO<sub>2</sub> présent en sortie de fermentation à l'entrée de la section réactionnelle de RWGS.

[0022] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre de fournir un apport en H<sub>2</sub> dans le gaz de pyrolyse au moyen d'une ligne d'appoint.

[0023] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de pyrolyse comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- pression absolue comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et VVH comprise entre 0,01 et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,01 et 5 h<sup>-1</sup>, et de manière très préférée entre 0,1 et 3h<sup>-1</sup> (la VVH est le ratio du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur utilisé) ;

- température comprise entre 400 et 1000°C, de préférence entre 400 et 650°C, de préférence entre 450 et 600°C et de préférence entre 450 et 590°C ;

- catalyseur zéolithique comprenant et de préférence constitué par au moins une zéolithe choisie parmi la ZSM-5, la ferriérite, la zéolithe Béta, la zéolithe Y, la mordenite, la ZSM-23, la ZSM-57, la EU-1, la ZSM-11 et de préférence le catalyseur est un catalyseur comprenant uniquement de la ZSM-5.

[0024] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle de RWGS comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 400°C et 800°C, préférentiellement comprise entre 500°C et 800°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 650°C et 750°C ;

- pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 0,1 et 5 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 2,5 MPa ;

- vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur comprise entre 5000 et 20000 mL/g<sub>cata</sub> / h ;

- catalyseurs à base de fer ou de métaux alcalins (par exemple du potassium).

[0025] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle de fermentation

comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- présence d'un microorganisme capable de métaboliser le CO et/ou le couple CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pour produire de l'éthanol ;
- pH compris entre 3 et 9 ;
- température de croissance comprise entre 20 et 80°C ;
- potentiel redox supérieur à -450 mV ;
- pression comprise entre 0,1 et 0,4 MPa.

[0026] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'aromatisation comprend au moins un réacteur utilisé au moins une des conditions opératoires suivantes :

- présence d'un catalyseur à base de zéolithe ZSM-5 contenant des composés métalliques ;
- température de réaction comprise entre 300 et 500°C ;
- pression comprise entre 0,1 et 1,0 MPa ;
- PPH compris entre 0,5 et 3,5 h<sup>-1</sup>, la PPH est le ratio du débit massique de charge sur le poids de catalyseur utilisé.

[0027] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation comprend une zone d'isomérisation en phase gaz et/ou une zone d'isomérisation en phase liquide, dans lequel la zone d'isomérisation en phase gaz est utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température supérieure à 300°C;
- pression inférieure à 4,0 MPa ;
- vitesse spatiale horaire inférieure à 10 h<sup>-1</sup> ;
- rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10 ;
- 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, et au moins un métal du groupe VIII de teneur comprise entre 0,1 et 0,3% en poids, bornes incluses, et

[0028] dans lequel la zone d'isomérisation en phase liquide est utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température inférieure à 300°C;
- pression inférieure à 4 MPa ;
- vitesse spatiale horaire inférieure à 10h<sup>-1</sup> ;
- 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.

[0029] Des modes de réalisation selon le premier aspect et le deuxième aspect 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 au dessins suivant.

### **Liste des figures**

[0030] [fig.1] La [fig.1] représente une vue schématique d'un procédé selon la présente invention permettant d'augmenter la production de composés aromatiques.

### **Description des modes de réalisation**

[0031] Des modes de réalisation du dispositif selon le premier aspect et du procédé selon le deuxième aspect vont maintenant être décrits en détail. Dans la description détaillée suivante, de nombreux détails spécifiques sont exposés afin de fournir une compréhension plus approfondie du dispositif. Cependant, il apparaîtra à l'homme du métier que le dispositif peut être mis en œuvre sans ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

[0032] Dans la présente demande, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ». En outre, dans la présente description, un effluent comprenant essentiellement ou uniquement des composés A correspond à un effluent comprenant au moins 80 ou 90% en poids, préférablement au moins 95% en poids, très préférablement au moins 99% en poids, de composés A.

[0033] La présente invention peut se définir comme un dispositif et un procédé comprenant un enchaînement d'opérations unitaires permettant de produire du paraxylène et du benzène.

[0034] Le dispositif et le procédé selon l'invention sont caractérisés en ce qu'ils comprennent et utilisent les unités catalytiques et les unités de séparation connus de l'homme du métier pour produire du benzène et du paraxylène, unités que l'on trouve habituellement dans les complexes aromatiques.

[0035] Une des caractéristiques de la présente invention peut être résumée en l'utilisation de CO et de CO<sub>2</sub>, sous-produit d'une unité de pyrolyse de composés hydrocarbonés pour augmenter la production de composés aromatiques

[0036] Avantagusement, la combinaison d'une section réactionnelle de conversion du CO<sub>2</sub> en CO par réaction de RWGS, d'une section réactionnelle de fermentation en éthanol du CO présent dans le gaz enrichi en CO et en eau sortant de l'unité de RWGS, et d'une section réactionnelle d'aromatisation de l'éthanol produit par la fermentation permet d'augmenter notablement la quantité d'aromatiques produits par pyrolyse de composés hydrocarbonés et de potentiellement valoriser l'intégralité du CO et CO<sub>2</sub> sous-produits de l'unité de pyrolyse.

[0037] En référence à la [fig.1], selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de



conversion de composés aromatiques comprend :

- une unité optionnelle de séparation de charge 1 pour séparer une première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique en une coupe hydrocarbonée à 7 atomes de carbone ou moins (C7-) et une coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus (A8+) ;
- une unité optionnelle d'extraction des aromatiques 3 entre l'unité de séparation de charge 1 et un train de fractionnement 4-7 pour séparer les composés aliphatiques du benzène et du toluène de la coupe en C7- de la charge du complexe ;
- le train de fractionnement 4-7 en aval de l'unité optionnelle d'extraction des aromatiques 3 permettant d'extraire du benzène, du toluène et des xylènes des autres aromatiques ;
- une unité optionnelle de transalkylation 8 convertissant en xylènes du toluène (et optionnellement du benzène) et des méthylalkylbenzènes tels que des triméthylbenzènes - avantageusement cette unité peut également traiter des tétraméthylbenzènes ;
- une unité optionnelle d'hydrogénolyse sélective 9 adaptée pour traiter une coupe comprenant des composés aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone et produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles ;
- une unité optionnelle de séparation (non montrée) pour séparer l'effluent d'hydrogénolyse disposée (e.g. directement) en aval de l'unité d'hydrogénolyse sélective 9, pour produire une pluralité de coupes d'effluents liquides ;
- une unité de séparation des xylènes 10 (e.g. de type cristallisation ou lit mobile simulé utilisant un tamis moléculaire et un désorbant tel que du toluène) permettant d'isoler le paraxylène des xylènes et de l'éthylbenzène ;
- une unité d'isomérisation 11 du raffinat obtenu comme effluent de l'unité de séparation des xylènes 10 pour convertir notamment l'orthoxylène, le métaxylène et l'éthylbenzène en paraxylène ;
- une colonne optionnelle de stabilisation 12, permettant notamment de retirer les espèces plus volatiles (e.g. C5-) du complexe aromatique, notamment des effluents de l'unité de transalkylation 8 et/ou de l'unité d'isomérisation 11 ;
- une unité de pyrolyse 13, préférablement catalytique, pour traiter une deuxième charge hydrocarbonée 30, produire un effluent de pyrolyse 31 alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique, un gaz de pyrolyse 32 comprenant du CO, du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>, et des sous-produits 33 (composés majoritairement de distillats moyens qui, après hydrotraitement et ou hydrocraquage pourront être valorisés sous forme de Jet Fuel, gazole ou fuel marine) ;
- une première ligne optionnelle d'appoint 34 pour fournir un apport en H<sub>2</sub> et ajuster le rapport H<sub>2</sub>/CO du gaz de pyrolyse 32 ;
- une section réactionnelle de RWGS 50 pour traiter le gaz de pyrolyse 32 provenant

de l'unité de pyrolyse 13, et produire un gaz de RWGS 51 enrichi en CO et en eau (et ainsi appauvri en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>) ;

- une section réactionnelle de fermentation 52 pour traiter le gaz de RWGS 51 enrichi en CO et en eau et produire un effluent de fermentation 53 enrichi en éthanol ;

- une section réactionnelle d'aromatisation 14 de l'effluent de fermentation 53 en un mélange de composés aromatiques et paraffiniques 35, lequel mélange alimente la première charge hydrocarbonée 2 ;

[0038] En référence à la [fig.1], l'unité de séparation de charge 1 traite la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique pour séparer une coupe de tête comprenant (e.g. essentiellement) des composés à 7 atomes de carbone ou moins 16 (C7-) contenant notamment du benzène et du toluène, et une coupe de fond comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques à 8 atomes de carbone ou plus 17 (A8+) envoyée vers la colonne de xylène 6. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de charge 1 sépare également une première coupe de toluène 18 comprenant au moins 90% en poids, préférablement au moins 95% en poids, très préférablement au moins 99% en poids de toluène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première coupe de toluène 18 est envoyée vers la première colonne de distillation de composés aromatiques 4, appelée également colonne de benzène, et/ou vers la deuxième colonne de distillation de composés aromatiques 5, appelée également colonne de toluène.

[0039] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 est une coupe hydrocarbonée contenant majoritairement (i.e., > 50% en poids) 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.

[0040] La première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique est riche en aromatiques (e.g. > 50% en poids) et contient préférablement au moins 20% en poids de benzène, préférentiellement au moins 30% en poids, très préférablement au moins 40% en poids de benzène. La première charge hydrocarbonée 2 peut être produite 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.

[0041] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 est au moins partiellement voire entièrement biosourcée. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 provient (essentiellement) d'un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique. Par exemple, un effluent produit par conversion de la biomasse lignocellulosique peut être traité pour être aux spécifications requises de la première charge hydrocarbonée 2 afin de présenter des teneurs en éléments soufrés, azotés et oxygénés compatible avec un complexe

aromatique.

- [0042] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique comprend au moins 25% en poids, préférablement au moins 30% en poids, très préférablement au moins 35% en poids, d'effluent de pyrolyse 31 provenant de l'unité de pyrolyse 13 par rapport au poids total de la première charge hydrocarbonée, le complément comprenant (préférablement étant constitué de) un mélange de composés aromatiques et paraffiniques 35 provenant de la section réactionnelle d'aromatization 14. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 peut comprendre un mélange de composés aromatiques et paraffiniques biosourcé et un mélange de composés aromatiques et paraffiniques non-biosourcé (provenant par exemple d'une unité de reformage catalytique).
- [0043] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 comprend moins de 10 ppm poids, préférablement moins de 5 ppm poids, très préférablement moins de 1 ppm poids en azote élémentaire, et/ou moins de 10 ppm poids, préférablement moins de 5 ppm poids, très préférablement moins de 1 ppm poids en soufre élémentaire, et/ou moins de 100 ppm poids, préférablement moins de 50 ppm poids, très préférablement moins de 10 ppm poids en oxygène élémentaire.
- [0044] La coupe de tête 16 de l'unité de séparation de charge 1, optionnellement mélangée au produit de fond (benzène et toluène) de la colonne de stabilisation 12 qui sera définie ci-après, est envoyée vers l'unité d'extraction des aromatiques 3 afin d'extraire un effluent comprenant des espèces aliphatiques en C6-C7 19 qui est exporté comme co-produit du complexe aromatique. La coupe aromatique 20 (essentiellement du benzène et du toluène) appelée extrait de l'unité d'extraction des aromatiques 3, optionnellement mélangée à la fraction lourde 21 de l'unité de transalkylation 8 qui sera définie ci-après, est envoyée vers la colonne de benzène 4. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la coupe aromatique 20 est une charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C7 (A6-A7).
- [0045] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le train de fractionnement comprend les colonnes de distillation de composés aromatiques 4, 5, 6 et 7 permettant de séparer les 5 coupes suivantes :
- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) du benzène 22 ;
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) du toluène 23 ;
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des xylènes et de l'éthylbenzène 24 ;
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone 25 ;
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques dont les espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbone 26.
- [0046] La colonne de benzène 4 est adaptée pour : traiter la coupe aromatique 20 qui est une

charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C10 (A6+) ; produire en tête la coupe comprenant du benzène 22 qui peut être un des produits recherchés en sortie du complexe aromatique ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C7-C10 27 (A7+).

[0047] La colonne de toluène 5 est adaptée pour : traiter l'effluent aromatique en C7-C10 27 (A7+), produit de fond de la colonne de benzène 4 ; produire en tête la coupe comprenant du toluène 23 qui est dirigée vers l'unité de transalkylation 8 ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C8-C10 28 (A8+).

[0048] La troisième colonne de distillation de composés aromatiques 6, appelée également colonne de xylène est adaptée pour : traiter la coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus 17 (A8+) de la charge du complexe aromatique et optionnellement l'effluent de fond de la colonne de toluène 28 ; produire en tête la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène 24 qui est dirigée vers l'unité de séparation des xylènes 10 ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) comprenant des aromatiques en C9-C10 29 (A9+).

[0049] La quatrième colonne de distillation de composés aromatiques 7, appelée également colonne des aromatiques lourds est optionnelle et est adaptée pour : traiter l'effluent de fond de la colonne de xylène 29 ; produire en tête la fraction comprenant des mono-aromatiques en C9-C10 25 ; 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 26 (A10+). Préférentiellement, la coupe de fond 26 comprend des composés en C11+.

[0050] Dans l'unité de transalkylation 8, la fraction comprenant des mono-aromatiques en C9-C10 25 (et/ou l'effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles décrit ci-après) est mélangée à la coupe comprenant du toluène 23 en provenance de la tête de la colonne de toluène 5, et alimente la section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8 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). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation 8 est alimentée en benzène (ligne non représentée sur la [fig.1]), 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 8 traite directement l'effluent de fond de la colonne de xylène 29.

[0051] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation 8 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<sup>-1</sup>, préférentiellement comprise entre 1 et 4 h<sup>-1</sup>, et plus préférentiellement comprise entre 2 et 3 h<sup>-1</sup>.

- [0052] 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-5. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième réacteur de transalkylation est de type lit fixe.
- [0053] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de la section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8 sont séparés dans une première colonne de séparation (non représentée) en aval de ladite section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8. Une coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 38 (C6-) est extraite en tête de la première colonne de séparation et est envoyée vers une colonne optionnelle de stabilisation 12, permettant notamment de retirer les espèces plus volatiles (e.g. C5-) du complexe aromatique. La fraction lourde 21 des effluents de la première colonne de séparation comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques au moins 7 atomes de carbone (A7+), est optionnellement recyclée vers le train de fractionnement 4-7, par exemple vers la colonne de benzène 4.
- [0054] La coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène 24 est traitée dans l'unité de séparation des xylènes 10 pour produire une fraction ou un extrait 39 comprenant du paraxylène et un raffinat 40. L'extrait 39 peut être ensuite distillé (e.g. si séparation par adsorption LMS), par exemple au moyen d'une colonne d'extrait puis d'une colonne de toluène supplémentaire (non montrées) dans le cas où le toluène est utilisé comme désorbant, pour obtenir du paraxylène de haute pureté exporté comme produit principal. Le raffinat 40 de l'unité de séparation des xylènes 10 comprend (e.g. essentiellement) de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène et alimente l'unité d'isomérisation 11.
- [0055] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation des xylènes 10 sépare également une deuxième coupe de toluène 41 comprenant au moins 90% en poids, préférentiellement au moins 95% en poids, très préférentiellement au moins 99% en poids de toluène. La coupe de toluène 41 peut être par exemple une partie du toluène utilisé comme désorbant lorsque l'unité de séparation des xylènes 10 comprend une unité d'adsorption dite à lit mobile simulé. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième coupe de toluène 41 est envoyée vers l'unité de transalkylation 8.
- [0056] Dans la section réactionnelle d'isomérisation de l'unité d'isomérisation 11, les isomères du paraxylène sont isomérisés alors que l'éthylbenzène peut être : isomérisé en un mélange de C8 aromatiques, par exemple si on souhaite produire principalement du paraxylène ; et/ou désalkylé pour produire du benzène, par exemple si on souhaite

produire à la fois du paraxylène et du benzène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de la section réactionnelle d'isomérisation sont envoyés vers une deuxième colonne de séparation (non représentée) pour produire en fond un isomérat 42 enrichi en paraxylène préférablement recyclé vers la colonne de xylène 6 ; et produire en tête une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 7 atomes de carbone ou moins 43 (C7-) envoyée vers la colonne optionnelle de stabilisation 12, par exemple avec la coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 38.

[0057] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation 11 comprend une première zone d'isomérisation travaillant en phase liquide, et/ou une deuxième zone d'isomérisation travaillant en phase gaz, comme cela est décrit dans les brevets précédemment répertoriés. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation 11 comprend une première zone d'isomérisation travaillant en phase liquide, et une deuxième zone d'isomérisation travaillant en phase gaz. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on envoie dans l'unité d'isomérisation en phase liquide une première partie du raffinat 40, pour obtenir un premier isomérat alimentant directement et au moins en partie l'unité de séparation 10, et on envoie dans l'unité d'isomérisation en phase gaz une seconde partie du raffinat 40 pour obtenir un isomérat qui est envoyé dans la colonne de xylène 6.

[0058] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la zone d'isomérisation en phase gaz est adaptée pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- 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<sup>-1</sup> (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 6 h<sup>-1</sup> ;
- rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10, et de préférence compris entre 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 de teneur comprise entre 0,1 et 0,3% en poids (forme réduite), bornes incluses.

[0059] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la zone d'isomérisation en phase liquide 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 ;
- pression inférieure à 4 MPa, de préférence 2 à 3 MPa ;
- vitesse spatiale horaire (VVH) inférieure à 10h<sup>-1</sup> (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 2 et 4 h<sup>-1</sup> ;
- 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), 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.

- [0060] Le terme VVH correspond au volume de charge hydrocarbonée horaire injecté rapporté au volume de catalyseur chargé.
- [0061] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la colonne optionnelle de stabilisation 12 produit : en fond une coupe stabilisée comprenant (e.g. essentiellement) du benzène et du toluène 44 optionnellement recyclée en entrée de l'unité de séparation de charge 1 et/ou de l'unité d'extraction des aromatiques 3 ; et en tête une coupe d'espèces plus volatiles 45 (e.g. C5-) retirée du complexe aromatique.
- [0062] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 est adaptée pour :
- traiter les mono-aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbone 25 ; et
  - produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 46.
- [0063] Spécifiquement, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 peut être adaptée pour traiter les aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbone 25 en transformant un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) à au moins deux atomes de carbone (groupes éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc..) fixé(s) sur un noyau benzénique, en un ou plusieurs groupe(s) méthyle(s), c'est-à-dire formé(s) d'un seul groupe CH<sub>3</sub>. L'intérêt majeur l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 est d'augmenter la teneur en groupements CH<sub>3</sub> et baisser la teneur en groupements éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc..., dans la charge de l'unité d'isomérisation 11 pour augmenter le taux de production de xylènes, et notamment de paraxylène, dans ladite unité d'isomérisation 11.
- [0064] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 comprend au moins un réacteur d'hydrogénolyse adapté pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 300°C et 550°C, préférentiellement comprise entre 350°C et 500°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 370°C et 450°C ;
  - pression comprise entre 0,1 et 3 MPa, préférentiellement comprise entre 0,2 et 2 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,2 et 1 MPa ;
  - rapport molaire H<sub>2</sub>/HC (charge hydrocarbure) compris entre 1 et 10, et préférentiellement compris entre 1,5 et 6 ;
  - PPH comprise entre 0,1 et 50 h<sup>-1</sup> (e.g. 0,5-50 h<sup>-1</sup>), préférentiellement comprise entre 0,5 et 30 h<sup>-1</sup> (e.g. 1-30 h<sup>-1</sup>), et plus préférentiellement comprise entre 1 et 20 h<sup>-1</sup> (e.g. 2-20 h<sup>-1</sup>, 5-20 h<sup>-1</sup>).

- [0065] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est opéré en présence d'un catalyseur comportant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique, de préférence le nickel et/ou cobalt, déposé sur un support poreux comprenant au moins un oxyde réfractaire cristallin ou non, à porosité structurée ou non. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le métal du groupe VIII est le nickel. La présence d'un promoteur (Groupe VIB VIIB VIII IB IIB) est également possible. Le catalyseur est supporté sur un oxyde réfractaire (e.g. alumine, silice), éventuellement traité par une base pour le neutraliser.
- [0066] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est de type lit fixe, et le support de catalyseur se présente sous la forme d'extrudés. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est de type lit mobile, et le support de catalyseur se présente sous la forme de billes approximativement sphériques. Un lit mobile peut être défini comme étant un lit à écoulement gravitaire, tels que ceux rencontrés dans le reformage catalytique des essences.
- [0067] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième charge hydrocarbonée 30 est un mélange de composés hydrocarbonés présentant une teneur en oxygène élémentaire au moins supérieure à 1% poids préférentiellement 3% poids, très préférentiellement 5% poids par rapport au poids total de ladite charge. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième charge hydrocarbonée 30 comprend ou est constituée de biomasse lignocellulosique ou d'un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.
- [0068] La biomasse lignocellulosique peut être constituée de bois, de déchets agricoles ou de déchets végétaux. D'autres exemples non limitatifs de matière biomasse lignocellulosique sont les résidus d'exploitation agricole (paille, tige de maïs...), les résidus d'exploitation forestière (produits de première éclaircie), les produits d'exploitation forestière, les cultures dédiées (taillis à courte rotation), les résidus de l'industrie agro-alimentaire, les déchets organiques ménagers, les déchets des installations de transformation du bois, les bois usagés de construction, du papier, recyclé ou non.
- [0069] La biomasse lignocellulosique peut aussi provenir de sous-produits de l'industrie papetière comme la lignine Kraft, ou les liqueurs noires issues de la fabrication de pâte à papier.
- [0070] La biomasse lignocellulosique peut avantageusement subir au moins une étape de prétraitement avant son introduction dans le procédé selon l'invention. De préférence, la biomasse est broyée et séchée, jusqu'à ce que la granulométrie désirée soit obtenue. Une charge présentant un diamètre de particules compris entre 0,3 et 0,5 mm peut avantageusement être obtenue. Typiquement, la taille des particules de la biomasse lignocellulosique à pyrolyser est une taille de particules suffisante pour passer à travers un tamis de 1 mm jusqu'à une taille de particules suffisante pour passer à travers un



tamis de 30 mm.

- [0071] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque la deuxième charge hydrocarbonée 30 est solide (e.g. charge de type biomasse), la deuxième charge hydrocarbonée 30 à pyrolyser est avantageusement chargée dans un compartiment d'entraînement ou transport pneumatique de manière à être entraînée dans un réacteur de pyrolyse par un fluide d'entraînement. De préférence, le fluide d'entraînement utilisé est de l'azote gazeux. Cependant, il est également envisagé que d'autres fluides d'entraînement non oxydants peuvent être utilisés. De préférence, une partie du gaz de pyrolyse produit au cours du processus peut être recyclé et utilisé comme fluide d'entraînement. Ledit gaz de pyrolyse est principalement constitué d'un effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et comprenant également avantageusement des oléfines légères comprenant de 2 à 4 atomes de carbone. De cette manière, les coûts de la réalisation de la pyrolyse peuvent être considérablement réduits. La deuxième charge hydrocarbonée 30 peut être chargée dans une trémie d'alimentation ou un autre dispositif qui permet d'amener ladite charge dans le compartiment d'entraînement dans une quantité appropriée. De cette manière, une quantité constante de charge est délivrée dans le compartiment d'entraînement.
- [0072] Le fluide d'entraînement transporte avantageusement la deuxième charge hydrocarbonée 30 à partir du compartiment d'entraînement dans le réacteur de pyrolyse à travers un tube d'alimentation.
- [0073] Typiquement, le tube d'alimentation est refroidi pour maintenir la deuxième charge hydrocarbonée 30 à un niveau requis avant son entrée dans le réacteur de pyrolyse. Le tube d'alimentation peut être refroidi par chemisage du tube, typiquement avec une chemise refroidie par air ou refroidi par liquide. Cependant, il est également envisagé que le tube d'alimentation ne soit pas refroidi.
- [0074] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de pyrolyse 13 comprend au moins un réacteur de pyrolyse (e.g. à lit fluidisé) adapté pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires listées ci-après.
- [0075] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape de pyrolyse est mise en œuvre à une température comprise entre 400 et 1000°C, de préférence entre 400 et 650°C, de préférence entre 450 et 600°C et de préférence entre 450 et 590°C. En particulier, l'utilisation de catalyseur régénéré chaud provenant d'une étape de régénération de catalyseur peut permettre d'assurer des gammes de température du réacteur.
- [0076] L'étape de pyrolyse est également avantageusement mise en œuvre à une pression absolue comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et à une VVH comprise entre 0,01 et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,01 et 5 h<sup>-1</sup>, et de manière très préférée entre 0,1 et 3h<sup>-1</sup>. La VVH est le ratio du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur utilisé.

- [0077] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape de pyrolyse est catalytique et opérée en présence d'un catalyseur. De préférence, ladite étape opère en présence d'un catalyseur zéolithique comprenant et de préférence constitué par au moins une zéolithe choisie parmi la ZSM-5, la ferriérite, la zéolithe Béta, la zéolithe Y, la mordenite, la ZSM-23, la ZSM-57, la EU-1, la ZSM-11 et de préférence le catalyseur est un catalyseur comprenant uniquement de la ZSM-5. La zéolithe utilisée dans le catalyseur mis en œuvre dans l'étape de pyrolyse catalytique peut avantageusement être dopée de préférence par un métal choisi parmi le Fer, le Gallium, le Zinc et le Lanthane.
- [0078] Dans ces conditions, la deuxième charge hydrocarbonée 30 va tout d'abord subir dans le réacteur une pyrolyse rapide en contactant le catalyseur chaud provenant du régénérateur qui dans cette étape joue le rôle de vecteur thermique. Les gaz résultants de cette pyrolyse vont ensuite réagir sur le catalyseur qui cette fois joue son rôle de catalyseur permettant de catalyser les réactions produisant les intermédiaires chimiques recherchés.
- [0079] Dans l'unité de pyrolyse 13, la deuxième charge hydrocarbonée 30 est notamment convertie au moins partiellement en un effluent de pyrolyse 31 comprenant des composés hydrocarbonés dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone, un gaz de pyrolyse 32 et des sous-produits 33. L'effluent de pyrolyse 31 alimente la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique. L'unité de pyrolyse 13 produit également un gaz de pyrolyse 32 comprenant du CO, du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>, et des sous-produits 33.
- [0080] Les produits obtenus à l'issue de l'étape de pyrolyse sont avantageusement récupérés sous forme d'un effluent gazeux comprenant des BTX.
- [0081] Ledit effluent gazeux comprenant les produits obtenus à l'issue de l'étape de pyrolyse est ensuite avantageusement envoyé dans une section de fractionnement de manière à séparer au moins les coupes suivantes :
- Une fraction gazeuse d'incondensables, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>),
  - une coupe liquide dite BTX, comprenant des composés hydrocarbonés dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone,
  - une coupe liquide comprenant majoritairement des composés présentant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 9, c'est-à-dire au moins 50% en poids de composés en C<sub>9+</sub>, et
  - de l'eau.
- [0082] Ladite fraction gazeuse d'incondensables peut comprendre également avantageusement des oléfines légères comprenant de 2 à 4 atomes de carbone.
- [0083] Le catalyseur coké ainsi que la deuxième charge hydrocarbonée non convertie usuellement dénommée « char » sont avantageusement soutirés du réacteur et envoyés

de préférence dans un stripper de manière à éliminer les hydrocarbures potentiellement adsorbés et ainsi éviter leur combustion dans le régénérateur et ce par mise en contact avec au moins un gaz choisi parmi la vapeur d'eau, un gaz inerte tel que par exemple de l'azote, et une partie de la fraction gazeuse d'incondensables issue du fractionnement de l'effluent gazeux issu de l'étape de pyrolyse.

- [0084] Ledit catalyseur coké et la deuxième charge hydrocarbonée non convertie, éventuellement strippés, sont avantageusement envoyés dans un régénérateur où coke et char sont brûlés par ajout d'air ou d'oxygène, produisant ainsi du catalyseur régénéré et un gaz de combustion riche en CO<sub>2</sub>.
- [0085] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur régénéré est avantageusement recyclé dans le réacteur de l'étape de pyrolyse afin de subir un autre cycle.
- [0086] Avantageusement, l'étape de pyrolyse du procédé selon l'invention permet la production d'au moins 10% en poids et de préférence d'au moins 15% en poids d'aromatique par rapport à la masse totale des produits de réaction obtenus, avec une sélectivité d'au moins 65% et de préférence d'au moins 70% en BTX.
- [0087] Le procédé comprend ainsi au moins une étape de pyrolyse produisant au moins une coupe BTX (effluent de pyrolyse 31) et une fraction gazeuse d'incondensables (gaz de pyrolyse 32) comprenant au moins du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.
- [0088] Le procédé permet également d'obtenir en plus de la coupe BTX, une fraction liquide plus lourde, majoritairement aromatique appelée « coupe C<sub>9+</sub> » qui peut avantageusement être valorisée dans un procédé extérieur au procédé selon l'invention.
- [0089] De préférence, au moins une partie de la fraction gazeuse d'incondensables est recyclée, de préférence via un compresseur, dans le réacteur de l'étape de pyrolyse. Ce flux gazeux sert alors de fluide d'entraînement de la charge dans ledit réacteur. Dans ce cas, une purge dudit effluent gazeux de recycle est de préférence réalisée, de préférence soit en amont, soit en aval dudit compresseur.
- [0090] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de pyrolyse 31 est une coupe hydrocarbonée contenant majoritairement (i.e., > 50% en poids) des molécules dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone. L'effluent de pyrolyse 31 peut également contenir des molécules ayant plus de 10 atomes de carbone et/ou des molécules à 5 atomes de carbone. L'effluent de pyrolyse 31 est riche en aromatiques (e.g. > 50% en poids) et contient préférentiellement au moins 20% en poids de benzène, préférentiellement au moins 30% en poids, très préférentiellement au moins 40% en poids de benzène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de pyrolyse 31 est traité pour être aux spécifications requises de la première charge hydrocarbonée 2 telle que décrite ci-dessus afin de présenter des teneurs en éléments soufrés, azotés et oxygénés compatible avec un complexe aromatique.
- [0091] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 comprend au moins

une partie de la fraction gazeuse d'incondensables et comprend préférablement au moins en partie le gaz de combustion riche en CO<sub>2</sub>. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 produit par l'unité de pyrolyse 13 comprend un mélange contenant majoritairement (e.g. comprenant au moins 50% en poids) de l'hydrogène, du CO et du CO<sub>2</sub>. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 comprend au moins 20% en poids de CO, préférablement au moins 30% en poids de CO, très préférablement au moins 40% en poids de CO (e.g. au moins 50% en poids de CO). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 comprend au moins 0,2% en poids de H<sub>2</sub>, préférablement au moins 0,5% en poids de H<sub>2</sub>, très préférablement au moins 0,8% en poids de H<sub>2</sub>. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 en sortie de l'unité de pyrolyse 13 contient au moins 20% poids de CO<sub>2</sub>. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 en sortie de l'unité de pyrolyse 13 contient environ 30% (e.g. ± 10% en poids) poids de CO<sub>2</sub>. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 contient du méthane, de l'éthylène et du propylène (e.g. moins de 10% en poids) ainsi que de l'éthane, propane et de l'eau (e.g. moins de 3% en poids).

- [0092] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les sous-produits 33 comprennent la fraction de C<sub>9</sub>+ principalement constituée de di et tri aromatiques plus ou moins alkylés. Cette coupe peut être valorisée directement en fuel de soute par exemple ou subir un hydrotraitement et ou hydrocraquage pour améliorer ses propriétés et la valorisée en Jet Fuel ou en diesel.
- [0093] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, un apport en H<sub>2</sub> alimenté par la ligne optionnelle d'appoint 34 est ajouté au gaz de pyrolyse 32 de sorte que le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> du gaz de pyrolyse 32 en entrée de la section réactionnelle de RWGS 50, soit compris entre 1 et 10, préférablement entre 1 et 8, très préférablement entre 1 et 5. La teneur en hydrogène du gaz de pyrolyse 32 est préférablement modifiée par ajout d'hydrogène, de façon à au moins atteindre la stœchiométrie de la réaction de RWGS :  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .
- [0094] Dans la section réactionnelle de RWGS 50, le gaz de pyrolyse 32 optionnellement enrichi par un apport en H<sub>2</sub> est converti au moins partiellement en un gaz de RWGS 51 enrichi en CO et en eau (et ainsi appauvri en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>). Spécifiquement, la réaction de RWGS correspond à la réaction du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> pour former du CO et de l'eau.
- [0095] La réaction de RWGS est bien connue de l'homme du métier, voir par exemple Journal of CO<sub>2</sub> Utilization V. 21 (2017) p.423–428. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle de RWGS 50 est adaptée à être opérée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 400°C et 800°C, préférentiellement comprise entre

500°C et 800°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 650°C et 750°C ;

- pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 0,1 et 5 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 2,5 MPa ;

- La vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur est comprise entre 5000 et 20000 mL/ $g_{\text{cata}}/h$ .

- [0096] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur utilisé dans la section réactionnelle de RWGS 50 est choisi parmi la liste consistant en des catalyseurs à base de fer ou de métaux alcalins (par exemple du potassium). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur pour la réaction de RWGS est choisi parmi la liste consistant en des catalyseurs à base de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé avec Cs. Des conversions de 70% en poids du CO<sub>2</sub> sont couramment obtenues avec les conditions opératoires décrites ci-dessus.
- [0097] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle de RWGS 50 est adaptée pour fonctionner en lit fluide ou lit fixe.
- [0098] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle de RWGS 50 est adaptée pour produire un gaz de RWGS 51 comprenant au moins 48% en poids de CO dans le mélange de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, préférentiellement au moins 54% en poids de CO, très préférentiellement au moins 63% en poids de CO.
- [0099] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, il n'est pas nécessaire de traiter le gaz de pyrolyse 32 et/ou le gaz de RWGS 51 dans une unité dédiée supplémentaire.
- [0100] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 et/ou le gaz de RWGS 51 peut être purifié avant d'être converti en éthanol dans la section réactionnelle de fermentation 52. La purification du gaz de synthèse vise à éliminer les composés soufrés, azotés, des halogènes, métaux lourds et métaux de transition. Les principales technologies de purification des gaz de synthèse sont : adsorption, absorption, réactions catalytiques.
- [0101] Les différentes méthodes de purification sont bien connues de l'homme du métier, on peut se référer par exemple à : Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 68 (2013), No. 4 ; et à Applied Energy Vol. 237 (2019) p. 227-240.
- [0102] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d'envoi (de préférence de la totalité) du gaz de RWGS 51 enrichi en CO et en eau issu de l'étape de RWGS dans une étape de fermentation produisant un flux liquide fermentaire comprenant de l'éthanol.
- [0103] Préférentiellement, le gaz de RWGS enrichi en CO et en eau comprend une teneur en monoxyde de carbone (CO) comprise entre 48 et 63% en poids de CO, et de préférence entre 54 et 63% en poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale dudit gaz de RWGS.
- [0104] L'étape fermentaire est avantageusement mise en œuvre en présence d'au moins un

microorganisme également appelé souche acétogène.

- [0105] Dans toute la suite du texte, les termes «fermentation», « étape fermentaire », ou « réaction de fermentation » se rapporte à la conversion des gaz H<sub>2</sub>, CO et/ou CO<sub>2</sub> et englobent à la fois la phase de croissance du microorganisme fermentaire et la phase de production des molécules d'intérêt, telles que les alcools, les acides, les acides alcools et/ou les acides carboxyliques par ce microorganisme.
- [0106] En effet, la capacité de certains microorganismes à se développer sur des substrats gazeux de type monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et/ou hydrogène (H<sub>2</sub>) en tant que seule source de carbone a été découvert dès 1903. Un grand nombre d'organismes anaérobies, plus particulièrement les organismes dits « acétogènes », possèdent cette capacité de métaboliser le CO et/ou le couple CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pour produire diverses molécules finales d'intérêt comme l'acétate, le butyrate, l'éthanol et/ou le n-butanol.
- [0107] Les microorganismes capables de réaliser ce processus fermentaire sont principalement issus du genre *Clostridium*, mais d'autres microorganismes, comme ceux issus par exemple des genres *Acetobacteria*, *Butyribacterium*, *Desulfobacterium*, *Moorella*, *Oxobacter* ou encore *Eubacteria* peuvent également être utilisés pour réaliser ce processus fermentaire.
- [0108] Les microorganismes sont donc choisis de manière à orienter la production des produits désirés lors de l'étape fermentaire. Les produits de fermentation peuvent inclure, par exemple, des alcools et des acides.
- [0109] Par exemple, différents brevets décrivent des souches capables de produire les produits d'intérêt cités précédemment et ce à partir de gaz de synthèse. Parmi les souches acétogènes du genre *Clostridium*, on peut citer le brevet US5173429 décrivant une souche de *Clostridium ljungdahlii* (ATCC 49587) produisant de l'éthanol et de l'acétate. D'autres souches de la même espèce sont décrites dans les documents WO 2000/68407, EP117309, les brevets US5173429, US5593886 et US6368819, WO1998/00558 et WO2002/08438. Certaines souches de *Clostridium* comme les souches de *Clostridium autoethanogemim* (DSM 10061 et DSM 19630) décrites dans les documents WO2007/117157 et WO2009/151342, les souches de *Clostridium ragsdalei* (P11, ATCC BAA-622) décrites dans le brevet US7704723 ou encore les souches de *Clostridium carboxidivorans* (ATCC PTA-7827) décrites dans la demande de brevet US2007/0276447, sont elles aussi capables de produire par fermentation des molécules d'intérêt à partir de gaz (H<sub>2</sub>, CO et/ou CO<sub>2</sub>).
- [0110] Le ou lesdits microorganismes ou souches acétogènes utilisés dans l'étape fermentaire du procédé selon l'invention sont de préférence choisis parmi les microorganismes suivants : *Acetogenium kivui*, *Acetoanaerobium noterae*, *Acetobacterium woodii*, *Alkalibaculum bacchi* CP11 (ATCC BAA-1772), *Blautia producta*, *Butyri-*

bacterium methylotrophicum, *Caldanaerobacter subterraneus*, *Caldanaerobacter pacificus subterraneus*, *hydrogeniformans Carboxydotherrmus*, *Clostridium aceticum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium acetobutylicum P262* (DSM 19630 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 19630 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 10061 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 23693 de DSMZ Allemagne), *Clostridium autoethanogenum* (DSM 24138 de DSMZ Allemagne), *Clostridium carboxidivorans P7* (ATCC PTA-7827), *Clostridium coskatii* (ATCC PTA-10522), *Clostridium drakei*, *Clostridium ljungdahlii PETC* (ATCC 49587), *Clostridium ERI2 ljungdahlii* (ATCC 55380), *Clostridium ljungdahlii C-01* (ATCC 55988), *Clostridium ljungdahlii O- 52* (ATCC 55889), *Clostridium magnum*, *Clostridium pasteurianum* (DSM 525 du DSMZ Allemagne), *Clostridium ragsdali P11* (ATCC BAA-622), *Clostridium scatologenes*, *Clostridium thermoaceticum*, *Clostridium ultunense*, *Desulfotomaculum kuznetsovii*, *Eubacterium limosum*, *sulfurreducens Geobacter*, *Methanosarcina acetivorans*, *Methanosarcina Barken*, *Morrella thermoacetica*, *Morrella thermoautotrophica*, *Oxobacter pfennigii*, *Peptostreptococcus productus*, *Ruminococcus productus*, *Thermoanaerobacter kivui*, et des mélanges de ceux-ci.

[0111] En outre, il doit être entendu que d'autres microorganismes capables d'assimiler l'H<sub>2</sub>, le CO (autrement appelés carboxydotrophes) et/ou le CO<sub>2</sub> en tant que source de carbone peuvent également être utilisée dans l'étape fermentaire de la présente invention. L'ensemble des microorganismes cités précédemment sont dits anaérobies, c'est-à-dire incapable de croître en présence d'oxygène. Mais des microorganismes aérobies peuvent également être employés tel que des microorganismes appartenant à l'espèce *Escherichia coli*. Des travaux ont par exemple démontré la possibilité de réaliser une souche génétiquement modifiée pour exprimer les gènes codant pour les enzymes responsables de l'assimilation du CO (gènes de la voie métabolique de Wood-Ljungdahl afin de produire des molécules d'intérêt, tel que l'isopropanol, à partir d'un intermédiaire métabolique important : l'acetyl CoA (voir demandes de brevet WO2010/071697 et WO2009/094485)). D'autres microorganismes génétiquement modifiés ont été décrits pour produire de l'isopropanol comme par exemple le microorganisme *C. ljungdhalii* (voir US2012/0252083).

[0112] Dans des modes de réalisation préférés, les microorganismes sont choisies parmi *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium aceticum*, *Morella thermoacetica*, *Acetobacterium woodi* et *Alkalibaculum bacchi* pour la production d'éthanol et/ou d'acétate, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii* et *C. ragdalei* pour la production de 2,3 Butanediol et *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium drakei*, *Clostridium scatologenes* ou *Butyribacterium methylotrophicum* pour la production de butyrate et de butanol.

- [0113] Des cultures comprenant un mélange de deux ou plusieurs microorganismes peuvent être également utilisées.
- [0114] L'étape fermentaire peut avantageusement être mise en œuvre de manière aérobie ou anaérobie et de préférence de manière anaérobie.
- [0115] L'étape fermentaire est avantageusement mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs ou « bioréacteurs ».
- [0116] Le terme « bioréacteur » comprend un dispositif de fermentation consistant en une ou plusieurs cuves ou réacteurs à tubes, comprenant les dispositifs de type CSTR ou « Continuous Stirred Réacteur Réservoir » selon la terminologie anglo-saxonne, ICR ou « Immobilized Cell Reactor » selon la terminologie anglo-saxonne, TBR ou « Trickle Bed Reactor » selon la terminologie anglo-saxonne, fermenteur de type Gas Lift, colonnes à bulle, ou réacteur à membrane tels que le système HFMBR ou « Hollow Fibre membrane Bio-Reactor » selon la terminologie anglo-saxonne, un mélangeur statique, ou tout autre dispositif approprié pour le contact gaz-liquide.
- [0117] De préférence, la concentration requise en CO et/ou CO<sub>2</sub> dans le milieu de culture du ou desdits réacteurs de fermentation est d'au moins 2,5 mmol/L de CO et/ou CO<sub>2</sub> de milieu de culture.
- [0118] Ledit gaz de RWGS enrichi en CO et en eau provenant de l'unité de RWGS utilisé comme charge de l'étape fermentaire, et contenant du CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est amené dans le ou les réacteurs de fermentation sous la forme d'un substrat contenant avantageusement une teneur en CO comprise entre 48 et 63% en poids de CO, et de préférence entre 54 et 63% en poids et une teneur en H<sub>2</sub>O comprise entre 16 et 31% en poids et de préférence entre 16 et 24% en poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage massique par rapport à la masse totale dudit gaz de RWGS.
- [0119] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape fermentaire comprend une chaîne de propagation d'une souche acétogène afin de fournir une quantité suffisante de cellules pour inoculer un réacteur principal, ladite chaîne de propagation comprenant : i) l'inoculation de la souche acétogène dans un premier réacteur de propagation fournissant une densité minimale de cellules viables pour un second réacteur de propagation ayant un volume plus important, et ii) la croissance de ladite souche acétogène dans le second réacteur pour fournir une densité de cellules adaptées pour inoculer un troisième réacteur de propagation, le plus important en terme de volume. Si besoin, la chaîne de propagation peut comprendre un nombre de réacteurs de propagation plus important.
- [0120] L'étape fermentaire comprend également une étape de production dans laquelle le processus fermentaire est optimal, c'est-à-dire dans laquelle les molécules d'intérêt sont produites en grande quantité. Le flux comprenant au moins un composé oxygéné tel que revendiqué est donc produit dans ladite étape de production.



- [0121] De préférence, l'étape de propagation peut être mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs de propagation du microorganisme, l'ensemble de ces réacteurs étant connecté pour permettre le transfert de la culture microbienne.
- [0122] Un ou plusieurs réacteurs de « production » dans lequel le processus fermentaire se réalise sont également mis en œuvre.
- [0123] Les microorganismes ou souches acétogènes sont généralement cultivées jusqu'à ce qu'une densité cellulaire optimale soit obtenue pour inoculer les réacteurs de production. Ce taux d'inoculum peut varier de 0,5 à 75% ce qui permet d'avoir des réacteurs de production plus grands que les réacteurs de propagation. Ainsi le réacteur de propagation peut être utilisé pour ensemercer plusieurs autres réacteurs de production plus grands.
- [0124] Dans le cas où l'étape fermentaire comprend une étape de propagation et une étape de production, le gaz de RWGS enrichi en CO et en eau peut avantageusement être introduit dans l'étape fermentaire au niveau des réacteurs de l'étape de production.
- [0125] Au moins un substrat carboné additionnel peut avantageusement être utilisé en association avec le gaz de RWGS enrichi en CO, pour faire croître les microorganismes dans l'étape de propagation. Ledit substrat carboné peut avantageusement être choisi parmi les n monosaccharides tels que le glucose, le fructose ou le xylose, les polysaccharides tels que l'amidon, le saccharose, le lactose ou la cellulose, les intermédiaires métaboliques comme le pyruvate ou tout autre substrat carboné connu de l'homme de l'art comme pouvant être assimilés par les microorganismes utilisés dans le procédé. Ledit substrat carboné peut également être un mélange de deux ou plusieurs de ces substrats carbonés.
- [0126] La maîtrise des conditions opératoires est également nécessaire pour optimiser la mise en œuvre de l'étape fermentaire. A titre d'exemple, Lowe et al (*Microbiological Review*, 1993 57 : 451-509), ou Henstra et al (*Current Opinion in Biotechnology* 2007, 18:200–206), résument les conditions opératoires optimales en terme de températures et de pH, pour faire croître les microorganismes utilisables dans le procédé fermentaire. Le pH est un des facteurs les plus importants pour l'activité fermentaire des microorganismes employés dans le procédé. De préférence, ladite étape fermentaire est mise en œuvre à un pH compris entre 3 et 9, de préférence entre 4 et 8, et de manière plus préférée entre 5 et 7,5.
- [0127] La température est également un paramètre important pour améliorer la fermentation car il influence aussi bien l'activité microbienne que la solubilité des gaz utilisés comme substrat. Le choix de la température dépend du microorganisme utilisé, certaines souches étant capables de croître dans des conditions de températures modérées (souches dites mésophiles) et d'autres dans des conditions de températures élevées (microorganismes thermophiles). De préférence, ladite étape fermentaire est

mise en œuvre à une température de croissance comprise entre 20 et 80°C. De préférence, ladite étape fermentaire est mise en œuvre à une température de croissance comprise entre 20 et 40°C pour les souches mésophiles et de manière préférée entre 25 et 35 et entre 40 et 80°C pour les souches thermophiles et de manière préférée entre 50 et 60°C.

- [0128] Le potentiel d'oxydo-réduction (autrement dit potentiel « redox ») est également un paramètre important à maîtriser dans le procédé fermentaire. Le potentiel redox est de préférence supérieur à -450 mV et de préférence compris entre -150 et -250 mV.
- [0129] Ladite étape fermentaire est par ailleurs avantageusement mise en œuvre à une pression comprise entre 0,1 et 0,4 MPa.
- [0130] Le milieu nutritif ou milieu de culture de l'étape fermentaire peut avantageusement contenir au moins un agent réducteur de manière à améliorer les performances du processus fermentaire par le contrôle du potentiel redox de l'étape fermentaire.
- [0131] Le milieu nutritif peut également comprendre des minéraux, des vitamines, des cofacteurs métalliques ou des métaux spécifiques aux metalloenzymes impliqués dans les voies de conversion du gaz en produits d'intérêt. Des milieux nutritifs anaérobies appropriées pour la fermentation de l'éthanol en utilisant le CO et/ou le CO<sub>2</sub> en tant que seule(s) source(s) de carbone sont connus de l'homme de l'art. Par exemple, des milieux appropriés sont décrits dans les brevets US5173429 et US5593886 et WO02/08438, WO2007/115157 et WO2008/115080 ou la publication J.R. Phillips et al. (Bioresource Technology 190 (2015) 114–121).
- [0132] La composition du milieu nutritif doit permettre une conversion efficace du substrat (CO et CO<sub>2</sub>) en molécule d'intérêt. La conversion du substrat est avantageusement au minimum de 5% et elle peut aller jusqu'à 99%, de préférence de 10 à 90%, et de manière préférée 40 à 70%.
- [0133] Le milieu nutritif peut contenir au moins une ou plusieurs d'une source d'azote, une ou plusieurs sources de phosphore et une ou plusieurs d'une source de potassium. Le milieu nutritif peut comprendre l'un de ces trois composés, ou toute combinaison des trois, et dans un aspect important, le milieu doit comprendre les trois composés. La source d'azote peut-être choisie parmi le chlorure d'ammonium, le phosphate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, et des mélanges de ceux-ci. La source de phosphore peut-être choisie parmi l'acide phosphorique, le phosphate d'ammonium, le phosphate de potassium, et des mélanges de ceux-ci. La source de potassium peut-être choisie parmi le chlorure de potassium, le phosphate de potassium, le nitrate de potassium, le sulfate de potassium, et des mélanges de ceux-ci.
- [0134] Le milieu nutritif peut également comprendre : un ou plusieurs métaux comme du fer, du tungstène, du nickel, du cobalt, du magnésium ; et/ou du soufre ; et/ou de la thiamine. Le milieu peut comprendre un quelconque de ces composants, ou toute com-

binisation et dans un aspect important, comprend l'ensemble de ces composants. La source de fer peut-être choisie parmi le chlorure ferreux, le sulfate ferreux et leurs mélanges. La source de tungstène peut être choisie parmi le tungstate de sodium, tungstate de calcium, le tungstate de potassium et leurs mélanges. La source de nickel peut inclure une source de nickel choisi dans le groupe constitué par le chlorure de nickel, sulfate de nickel, nitrate de nickel, et des mélanges de ceux-ci. La source de cobalt peut être choisie parmi le chlorure de cobalt, du fluorure de cobalt, le bromure de cobalt, l'iodure de cobalt et des mélanges de ceux-ci. La source de magnésium peut être choisie parmi le chlorure de magnésium, du sulfate de magnésium, le phosphate de magnésium, et des mélanges de ceux-ci. La source de soufre peut comprendre la cystéine, le sulfure de sodium, et des mélanges de ceux-ci.

[0135] L'étape fermentaire peut également avantageusement être mise en œuvre comme décrit dans les demandes de brevet WO2007/117157, WO2008/115080, US6340581, US6136577, US 5593886, US5807722 et US5821111.

[0136] Comme mentionné précédemment, les conditions opératoires optimales pour effectuer cette étape fermentaire dépendent en partie du ou des microorganisme(s) utilisé(s). Les paramètres les plus importants à contrôler comprennent la pression, la température, le débit de gaz et de liquide, le pH du milieu, le potentiel redox, la vitesse d'agitation et le niveau d'inoculum. Il faut aussi s'assurer que les teneurs en substrats gazeux dans la phase liquide ne soient pas limitatives. Des exemples de conditions opératoires convenables sont décrits dans les brevets WO02/08438, WO07/117157 et WO08/115080. Le ratio entre l'H<sub>2</sub> et les substrats gazeux CO et CO<sub>2</sub> peut également être important pour contrôler la nature des alcools produits par les microorganismes fermentaires. Dans la demande de brevet WO12/131627, il est par exemple décrit qu'en fonction du taux d'hydrogène il est possible de produire soit de l'éthanol seul, soit de l'éthanol et du 2,3 butanediol si le pourcentage d'H<sub>2</sub> est inférieur à 20% (volume). La composition typique du gaz de purge alimentant les réacteurs de production, permettrait avantageusement de produire par du 2,3 butanediol et de l'éthanol par *Clostridium autoethanogenum*.

[0137] De manière préférée, la fermentation doit être réalisée à une pression supérieure à la pression ambiante. Mettre une pression accrue permet d'augmenter substantiellement le taux de transfert de gaz dans la phase liquide afin qu'il soit assimilé par le microorganisme en tant que source de carbone. Ce fonctionnement permet notamment une réduction du temps de rétention (définie comme le volume de liquide dans le bioréacteur divisé par le débit d'écoulement de gaz d'entrée) dans le bioréacteur et donc une meilleure productivité (définie comme le nombre de grammes de molécules d'intérêt produites par litre et par jour de production) du procédé fermentaire. Des exemples d'amélioration de la productivité sont décrits dans le brevet WO02/08438.

- [0138] Conformément à l'invention, ladite étape fermentaire produit un flux liquide fermentaire comprenant de l'éthanol. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le flux liquide fermentaire comprend au moins 80%, préférablement au moins 90%, très préférablement au moins 95% poids d'éthanol par rapport au poids total du flux liquide fermentaire, par exemple après concentration en éthanol flux liquide fermentaire, par exemple par distillation.
- [0139] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le flux liquide fermentaire produit par l'étape fermentaire peut contenir également du milieu nutritif, des molécules d'intérêt (alcools, alcools acides, acides), c'est-à-dire un flux de composés oxygénés tel que décrit ci-après et des cellules bactériennes.
- [0140] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le flux liquide fermentaire comprend de l'éthanol et au moins un autre composé oxygéné choisi parmi les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbone, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides alcools ayant 2 à 4 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbone, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone, seuls ou en mélange.
- [0141] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les alcools ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, les diols ayant 2 à 4 atomes de carbone sont choisis parmi le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), les acides alcool ayant 2 à 4 atomes de carbone est de préférence l'acide lactique, les acides carboxyliques ayant 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoïque, les aldéhydes ayant 2 à 12 atomes de carbone sont choisis parmi l'éthanal, le propanal, le butanal, le pentanal, le 3-méthylbutanal, l'hexanal, le furfural et glyoxal seul ou en mélange et les esters ayant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence 2 à 6 atomes de carbone sont choisis parmi le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propanoate de méthyle, le butanoate de méthyle, le pentanoate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle, et le butyle butyrate, seuls ou en mélange.
- [0142] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le flux liquide fermentaire comprend au moins un composé oxygéné choisi parmi le n-propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, l'hexanol, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide hexanoïque, l'acide lactique et le 2,3-butylène glycol (butane-2,3-diol), seuls ou en mélange.
- [0143] Un appoint d'hydrogène peut avantageusement être introduit ou non dans ladite étape fermentaire dans le cas où la composition de la charge alimentant ladite étape ne comprend pas une quantité suffisante d'hydrogène. L'utilisation d'un substrat pauvre en H<sub>2</sub> entraîne une production d'acides importantes. En effet, comme mentionné précédemment, l'apport d'hydrogène supplémentaire permet d'améliorer la conversion du

CO présents dans le milieu fermentaire en alcools (selon les équations-bilans de Bertsch and Müller Biotechnol Biofuels (2015) 8:210) et de favoriser la conversion du CO<sub>2</sub>.

- [0144] L'hydrogène d'appoint peut avantageusement provenir de tout procédé permettant la production d'hydrogène, tel que par exemple d'un procédé de reformage à la vapeur ou d'un procédé de reformage catalytique, de l'électrolyse de l'eau, de la déshydrogénation des alcanes, et sa pureté en hydrogène est le plus souvent comprise entre 75 et 99,9% volume. Cet hydrogène d'appoint est amené par la ligne 34.
- [0145] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, à la sortie de la section réactionnelle de fermentation 52, on recycle du CO<sub>2</sub> par la ligne 54 vers l'entrée de la section réactionnelle de RWGS 50, et/ou on purge au moins en partie l'eau produite par la ligne 55.
- [0146] Dans la section d'aromatisation 14, la conversion de l'éthanol de l'effluent de fermentation 53 en composés aromatiques peut être réalisée en présence de catalyseur à base de zéolithe ZSM-5 contenant des composés métalliques, tels que du Zn et ou des lanthanides Ln (e.g. La, Ga), tel que par exemple, en présence d'un catalyseur comprenant de la HZSM-5 et entre 0,1 et 2,0% en poids de Zn, préférablement entre 0,5-1,0% en poids de Zn, et/ou entre 0,1 et 2,0% en poids de Ln, préférablement entre 0,3 et 0,9% en poids de Ln. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend/est constitué de  $0,8 \pm 0,1\%$  en poids de Zn et de  $0,6 \pm 0,1\%$  en poids de La sur HZSM-5. Des catalyseurs à base de Ga-ZSM-5 peuvent également être utilisés pour convertir l'éthanol en aromatiques.
- [0147] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la conversion de l'éthanol en composés aromatiques peut être réalisée au moyen de réacteur à lit fixe.
- [0148] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la conversion de l'éthanol en composés aromatiques peut être réalisée à une température de réaction comprise entre 300 et 500°C, préférablement entre 400 et 500°C, très préférablement entre 450 et 500°C. Une température entre 450 et 500°C permet notamment d'augmenter la teneur en aromatiques BTX dans la fraction C<sub>5+</sub>. Par exemple, à 450°C et PPH égale à 0.4 h<sup>-1</sup>, un catalyseur à base de Ga-ZSM-5 produit 55.3% en poids de BTX (la teneur en BTX dans la fraction C<sub>5+</sub> pouvant être voisine de 90% en poids).
- [0149] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la conversion de l'éthanol en composés aromatiques peut être réalisée à un PPH compris entre 0,5 et 3,5 h<sup>-1</sup> (g EtOH/g cata/h).
- [0150] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la conversion de l'éthanol en composés aromatiques peut être réalisée à une pression comprise entre 0,1 et 1,0 MPa, de préférence entre 0,1 et 0,5 MPa.
- [0151] En sortie de la section d'aromatisation 14, le mélange des composés aromatiques et paraffines 35 alimente la première charge hydrocarbonée 2, optionnellement en mélange avec l'effluent de pyrolyse 31. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on

purge au moins en partie l'eau produite par la ligne 56.

[0152] Ainsi la combinaison d'une section réactionnelle de RWGS 50, suivie d'une section de fermentation 52 et d'une section d'aromatisation d'aromatisation 14, permet de produire des aromatiques supplémentaire à partir du CO et du CO<sub>2</sub>, sous-produits de l'unité de pyrolyse 13. L'introduction des aromatiques issus de la fermentation de l'éthanol dans le complexe aromatique, optionnellement en mélange avec les aromatiques directement produit dans l'unité de pyrolyse permet de produire plus de benzène et de paraxylène.

[0153] Le dispositif et le procédé selon l'invention permettent ainsi d'obtenir des gains allant jusqu'à 50% en poids en composés aromatiques.

[0154] 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 selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC ; le groupe VIb selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 6 selon la nouvelle classification IUPAC.

### **Exemples**

[0155] Exemple de dispositif de référence

[0156] On utilise un exemple de dispositif de référence de transformation d'une charge comprenant un mélange de composés aromatiques issus d'un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique à base d'une conversion par pyrolyse catalytique.

[0157] L'exemple de dispositif de référence est similaire au dispositif représenté sur la [fig.1] à la différence que l'unité de transalkylation 8 est remplacée par une unité de dismutation. De plus, l'exemple de dispositif de référence ne met pas en œuvre les unités suivantes :

- colonne des aromatiques lourds 7 ;
- unité d'hydrogénolyse sélective 9 ;
- colonne de stabilisation 12 ;
- section réactionnelle de RWGS 50 ;
- section réactionnelle de fermentation 52 ;
- section réactionnelle d'aromatisation de l'éthanol produit par la fermentation 14.

[0158] Les débits desdits composés aromatiques de la charge à traiter, en entrée du dispositif de référence sont les suivants :

- benzène : 2,63 t/h ;
- toluène : 5,64 t/h ;
- éthylbenzène : 0,15 t/h ; et
- xylènes : 3,56 t/h.

Soit un total de 11,98 t/h de composés aromatiques.

[0159] Par ailleurs la section réactionnelle de pyrolyse produit du CO et du CO<sub>2</sub>, qui ne sont pas converti en d'autres composés chimiques. Le débit de CO produit est de 22,25 t/h, le débit de CO<sub>2</sub> de 15,99 t/h.

[0160] Dans le dispositif de référence, la totalité du toluène est converti, par une unité de dismutation en benzène et xylènes. Les xylènes de la charge et produits par dismutation sont isomérisés en paraxylène, lequel est séparé du mélange de xylènes à l'équilibre thermodynamique à la sortie de l'unité d'isomérisation, au moyen d'une unité d'adsorption en lit mobile simulé. Cet ensemble d'opérations unitaires permet, dans le meilleur des cas (dans l'hypothèse d'une sélectivité de 100% pour chaque opération unitaire) de produire les composés suivants :

- benzène : 5,02 t/h ;
- paraxylène : 6,96 t/h
- total aromatique : 11,98 t/h.

[0161] Exemple de dispositif selon l'invention

[0162] L'exemple de dispositif selon l'invention permet d'augmenter la quantité totale d'aromatiques produite pour le même débit de charge biomasse à l'entrée de l'unité de pyrolyse 13 que dans le dispositif de référence, et en particulier d'augmenter la quantité de paraxylène produit.

[0163] Par rapport au schéma du dispositif de référence, sont notamment ajoutés la section réactionnelle de RWGS 50, la section réactionnelle de fermentation 52, le recyclage du CO<sub>2</sub> en sortie de la section réactionnelle de fermentation 52 vers l'entrée de la section réactionnelle de RWGS 50 par la ligne 54, ainsi que la section réactionnelle d'aromatisation 14.

[0164] Le gaz de pyrolyse 32, issu de l'unité de pyrolyse 13 catalytique contenant du CO, CO<sub>2</sub> et de l'hydrogène est introduit dans la section réactionnelle de RWGS 50, avec un appoint d'hydrogène par la ligne 34. A la sortie de la section réactionnelle de RWGS 50, on introduit le gaz de RWGS 51 dans une section réactionnelle de fermentation 52. A la sortie de la section réactionnelle de fermentation 52, on recycle le CO<sub>2</sub> vers l'entrée de la section réactionnelle de RWGS 50, et on purge l'eau produite par la ligne 55. L'éthanol produit par la fermentation est converti en composés aromatiques, paraffines et eau dans la section réactionnelle d'aromatisation 14, l'eau est purgée de cette section par la ligne 56, le mélange des composés aromatiques et paraffines et envoyé par la ligne 35, puis 2 vers l'entrée de la zone de fractionnement 1 en mélange avec les composés aromatiques issus de l'unité de pyrolyse 13.

[0165] La conversion, grâce à ce procédé du CO et du CO<sub>2</sub> peut être complète. L'eau formée peut être avantageusement utilisée en amont de l'unité de pyrolyse 13 pour les opérations de prétraitement de la biomasse.

[0166] La fermentation permet ainsi de produire 26,63 t/h d'éthanol, qui au sein de la section réactionnelle d'aromatization est converti en 5,67 t/h de composés aromatiques A6, A7, A8 et A9 et en 10,55 t/h de composés paraffiniques. La quantité d'eau produite est alors de 10,55 t/h. Le débit de benzène est de 0,675 t/h, de toluène 2,57 t/h, de xylènes et éthylbenzène de 1,95 t/h et 0,4725 t/h d'aromatiques A9.

[0167] [Tableaux1]

	Exemple de dispositif de référence	Exemple de dispositif selon l'invention
Appoint en H <sub>2</sub> (t/h)	0	5,011
Entrée du complexe aromatique (t/h)		
paraffines C1-C6	0	10,549
Benzène	2,63	3,305
Toluène	5,64	8,21
Ethylbenzène	0,15	0,15
Xylènes	3,56	5,51
Aromatiques A9+A10	0	0,4725
Produits (t/h)		
Benzène	5,02	6,63
p-xylène	6,96	11,0175
Total aromatiques	11,98	17,64
paraffines C1-C6	0	10,549
eau	0	27,38
CO	22,25	0
CO <sub>2</sub>	15,99	0
H <sub>2</sub>	0,338	0

[0168] La table 1 montre que la mise en œuvre selon l'invention permet de produire 50% en poids de plus d'aromatiques (17,64 t/h au lieu de 11,98 t/h). Cette augmentation de composés aromatiques concerne essentiellement le paraxylène qui passe de 6,96 t/h à 11 t/h, soit un gain de 58%.

[0169] Une quantité d'eau égale à 27,38 t/h est également produite, elle pourra être utilisée dans les étapes de prétraitement de la biomasse en amont de l'unité de pyrolyse.



## Revendications

[Revendication 1]

Dispositif de conversion d'une première charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques, comprenant :

- un train de fractionnement (4-7) adapté pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène (22), une coupe comprenant du toluène (23) et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) de la première charge hydrocarbonée (2) ;
- une unité de séparation des xylènes (10) adaptée pour traiter la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) et produire un extrait (39) comprenant du paraxylène et un raffinat (40) comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
- une unité d'isomérisation (11) adaptée pour traiter le raffinat (40) et produire un isomérat (42) enrichi en paraxylène envoyé vers le train de fractionnement (4-7) ;
- une unité de pyrolyse (13) adaptée pour traiter une deuxième charge hydrocarbonée (30), produire au moins un effluent de pyrolyse (31) comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée (2), et produire un gaz de pyrolyse (32) comprenant au moins du CO, du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> ;
- une section réactionnelle de conversion du gaz à l'eau inversée RWGS (50), adaptée pour traiter le gaz de pyrolyse (32) et produire un gaz de RWGS (51) enrichi en CO et en eau ;
- une section réactionnelle de fermentation (52) adaptée pour traiter le gaz de RWGS (51) enrichi en CO et en eau, et produire de l'éthanol ; et
- une section réactionnelle d'aromatisation (14) adaptée pour convertir l'éthanol en un mélange de composés aromatiques et paraffiniques (35), lequel mélange alimente la première charge hydrocarbonée (2).

[Revendication 2]

Dispositif de conversion selon la revendication 1, dans lequel la section réactionnelle de fermentation (52) est adaptée pour recycler du CO<sub>2</sub> présent en sortie de fermentation à l'entrée de la section réactionnelle de

- RWGS (50).
- [Revendication 3] Dispositif de conversion selon la revendication 1 ou la revendication 2, comprenant en outre une ligne d'appoint (34) pour fournir un apport en H<sub>2</sub> dans le gaz de pyrolyse (32).
- [Revendication 4] Dispositif de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le train de fractionnement (4-7) est adapté pour extraire une coupe de mono-aromatiques en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> (25) de la première charge hydrocarbonée (2).
- [Revendication 5] Dispositif de conversion selon la revendication 4, comprenant en outre une unité de transalkylation (8) adaptée pour traiter la coupe de mono-aromatiques en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> (25) avec la coupe comprenant du toluène (23) et produire des xylènes envoyés vers le train de fractionnement (4-7).
- [Revendication 6] Dispositif de conversion selon la revendication 5, comprenant en outre une unité d'hydrogénolyse sélective (9) est adaptée pour :
- traiter la coupe de mono-aromatiques en C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> (25) ; et
  - produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (46) envoyé dans l'unité de transalkylation (8).
- [Revendication 7] Dispositif de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une unité de dismutation adaptée pour traiter au moins en partie la coupe comprenant du toluène (23) et produire une coupe enrichie en xylènes recyclée vers l'unité d'isomérisation (11).
- [Revendication 8] Procédé de conversion d'une première charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :
- fractionner la première charge hydrocarbonée (2) dans un train de fractionnement (4-7) pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène (22), une coupe comprenant du toluène (23) et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) ;
  - séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) dans une unité de séparation des xylènes (10) et produire un extrait (39) comprenant du paraxylène et un raffinat (40) comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;

- isomériser le raffinat (40) dans une unité d'isomérisation (11) et produire un isomérat (42) enrichi en paraxylène ;
- envoyer l'isomérat (42) enrichi en paraxylène vers le train de fractionnement (4-7) ;
- traiter une deuxième charge hydrocarbonée (30) dans une unité de pyrolyse (13) pour produire au moins un effluent de pyrolyse (31) comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée (2), et produire un gaz de pyrolyse (32) comprenant au moins du CO, du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> ;
- traiter le gaz de pyrolyse (32) dans une section réactionnelle de conversion du gaz à l'eau inversée RWGS (50), pour produire un gaz de RWGS (51) enrichi en CO et en eau ;
- traiter au moins en partie le gaz de RWGS (51) enrichi en CO et en eau dans une section réactionnelle de fermentation (52) pour produire de l'éthanol ; et
- convertir l'éthanol en un mélange de composés aromatiques et paraffiniques (35) dans une section réactionnelle d'aromatisation (14), lequel mélange de composés aromatiques et paraffiniques alimente la première charge hydrocarbonée (2).

- [Revendication 9] Procédé de conversion selon la revendication 8, comprenant une étape de recyclage de CO<sub>2</sub> présent en sortie de fermentation à l'entrée de la section réactionnelle de RWGS (50).
- [Revendication 10] Procédé de conversion selon la revendication 8 ou la revendication 9, comprenant en outre de fournir un apport en H<sub>2</sub> dans le gaz de pyrolyse (32) au moyen d'une ligne d'appoint (34).
- [Revendication 11] Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel l'unité de pyrolyse (13) comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- pression absolue comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et VVH comprise entre 0,01 et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,01 et 5 h<sup>-1</sup>, et de manière très préférée entre 0,1 et 3h<sup>-1</sup>, la VVH est le ratio du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur utilisé ;
  - température comprise entre 400 et 1000°C, de préférence entre

400 et 650°C, de préférence entre 450 et 600°C et de préférence entre 450 et 590°C ;

- catalyseur zéolithique comprenant et de préférence constitué par au moins une zéolithe choisie parmi la ZSM-5, la ferriérite, la zéolithe Béta, la zéolithe Y, la mordenite, la ZSM-23, la ZSM-57, la EU-1, la ZSM-11 et de préférence le catalyseur est un catalyseur comprenant uniquement de la ZSM-5.

[Revendication 12] Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel la section réactionnelle de RWGS (50) comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 400°C et 800°C, préférentiellement comprise entre 500°C et 800°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 650°C et 750°C ;
- pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 0,1 et 5 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 2,5 MPa ;
- vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur comprise entre 5000 et 20000 mL/g<sub>cata</sub>/h ;
- catalyseurs à base de fer ou de métaux alcalins.

[Revendication 13] Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel la section réactionnelle de fermentation (52) comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- présence d'un microorganisme capable de métaboliser le CO et/ou le couple CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pour produire de l'éthanol ;
- pH compris entre 3 et 9 ;
- température de croissance comprise entre 20 et 80°C ;
- potentiel redox supérieur à -450 mV ;
- pression comprise entre 0,1 et 0,4 MPa.

[Revendication 14] Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, dans lequel la section réactionnelle d'aromatization (14) comprend

au moins un réacteur utilisé au moins une des conditions opératoires suivantes :

- présence d'un catalyseur à base de zéolithe ZSM-5 contenant des composés métalliques ;
- température de réaction comprise entre 300 et 500°C ;
- pression comprise entre 0,1 et 1,0 MPa ;
- PPH compris entre 0,5 et 3,5 h<sup>-1</sup>, la PPH est le ratio du débit massique de charge sur le poids de catalyseur utilisé.

[Revendication 15] Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, dans lequel, l'unité d'isomérisation (11) comprend une zone d'isomérisation en phase gaz et/ou une zone d'isomérisation en phase liquide,

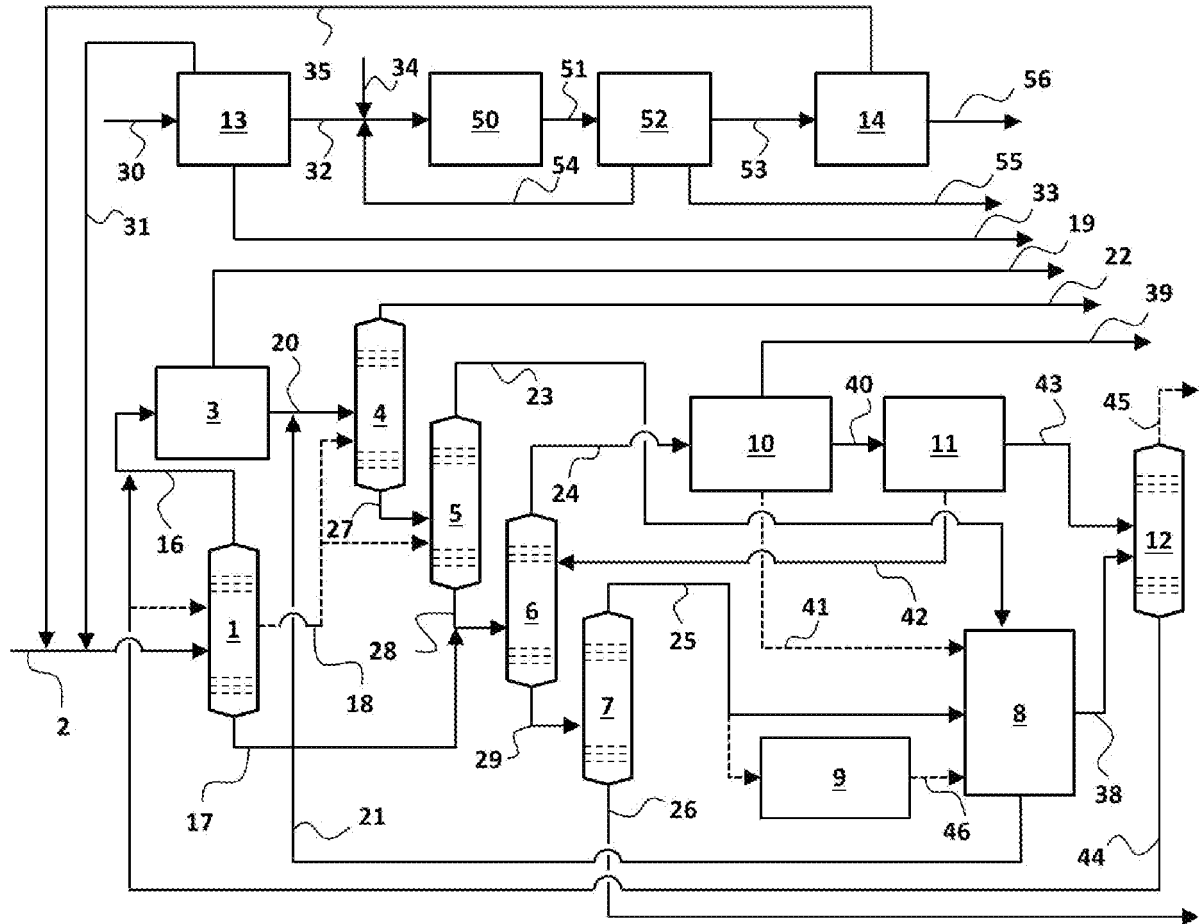
dans lequel la zone d'isomérisation en phase gaz est utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température supérieure à 300°C;
- pression inférieure à 4,0 MPa ;
- vitesse spatiale horaire inférieure à 10 h<sup>-1</sup> ;
- rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10 ;
- 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, et au moins un métal du groupe VIII de teneur comprise entre 0,1 et 0,3% en poids, bornes incluses, et

dans lequel la zone d'isomérisation en phase liquide est utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température inférieure à 300°C;
- pression inférieure à 4 MPa ;
- vitesse spatiale horaire inférieure à 10h<sup>-1</sup> ;
- 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.

[Fig. 1]



**RAPPORT DE RECHERCHE  
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement  
 national

 FA 884794  
 FR 2009870

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2017/362143 A1 (BILAU S RAKAN SULAIMAN [SA] ET AL) 21 décembre 2017 (2017-12-21) * a linéas [0031] - [0035] * * figure 1 *	1-15	C10G3/00 C12P7/06 C07C15/08 C07C15/073 C07C5/13
A	US 2020/255744 A1 (FEUGNET FREDERIC [FR] ET AL) 13 août 2020 (2020-08-13) * revendications 1, 4, 5 *	1-15	B01J10/00 C07C15/04
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G C12P C07C C10K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juin 2021		Pardo Torre, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		.....	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2009870 FA 884794**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-06-2021**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2017362143 A1	21-12-2017	CN 107108402 A	29-08-2017
		EP 3233770 A1	25-10-2017
		JP 2018504386 A	15-02-2018
		US 2017362143 A1	21-12-2017
		WO 2016097855 A1	23-06-2016
-----			
US 2020255744 A1	13-08-2020	CN 109312233 A	05-02-2019
		EP 3464511 A1	10-04-2019
		FR 3051800 A1	01-12-2017
		US 2020255744 A1	13-08-2020
		WO 2017207201 A1	07-12-2017
-----			