

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
02 janvier 2020 (02.01.2020)



(10) Numéro de publication internationale

WO 2020/002142 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 7/00 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01) B01D 15/18 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)

(74) Mandataire : IFP ENERGIES NOUVELLES ; Département propriété industrielle, Rond Point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 SOLAIZE (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/066445

(22) Date de dépôt international :
21 juin 2019 (21.06.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1856049 29 juin 2018 (29.06.2018) FR

(71) Déposant : AXENS [FR/FR] ; 89 Bd Franklin Roosevelt B.P. 50802, 92508 RUEIL MALMAISON cedex (FR).

(72) Inventeurs : PREVOST, Isabelle ; AXENS, 89, bd Franklin Roosevelt, BP 50802, 92508 Rueil-Malmaison Cedex (FR). PIGOURIER, Jérôme ; AXENS, 89, bd Franklin Roosevelt, BP 50802, 92508 Rueil-Malmaison Cedex (FR). HOTIER, Gérard ; AXENS, 89, bd Franklin Roosevelt, BP 50802, 92508 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PARAXYLENE USING A SIMULATED MOVING-BED STEP, AND A STEP OF FRACTIONATING TWO FRACTIONS IN A TWO-SECTION COLUMN

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE PARAXYLENE UTILISANT UNE ETAPE EN LIT MOBILE SIMULE, ET UNE ETAPE DE FRACTIONNEMENT DE DEUX FRACTIONS DANS UNE COLONNES DE 2 COUPES

(57) Abstract: The present invention describes a method for obtaining paraxylene from a feedstock containing xylenes, ethylbenzene and C9+ hydrocarbons, said method comprising: - a single simulated moving-bed separation step A implemented with a zeolite as adsorbent and a desorbent and allowing at least three fractions to be obtained, one fraction A1 comprising a mixture of paraxylene and desorbent, two fractions A21, A22 comprising ethylbenzene (EB), orthoxylene (OX) and metaxylene (MX) and desorbent, said step is carried out at a temperature of 20°C to 250°C, under a pressure between the bubble pressure of the xylenes at the operating temperature and 2.0 MPa, and with a volume ratio of the desorbent to the load in the simulated moving-bed separation unit 2 of 0.4 to 2.5; - a step B of fractionation by distillation in a two-section distillation column of fractions A21 and A22 from step A, in which said fractions are injected separately at separate injection points, allowing the production of a fraction B2 containing ethylbenzene, orthoxylene and metaxylene, and a fraction B42 free of aromatic compounds with eight carbon atoms and containing desorbent.

(57) Abrégé : La présente invention décrit un procédé d'obtention de paraxylène à partir d'une charge contenant des xylenes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9+, ledit procédé comprenant - une unique étape A de séparation en lit mobile simulé mise en œuvre avec une zéolithe comme adsorbant et un désorbant et permettant l'obtention d'au moins trois fractions, une fraction A1 comprenant un mélange de paraxylène et de désorbant, deux fractions A21, A22 comprenant de l'éthylbenzène (EB), de l'orthoxylène (OX) et du métaxylène (MX) et du désorbant, ladite étape est mise en œuvre à une température comprise entre 20°C et 250°C, sous une pression comprise entre la pression de bulle des xylenes à la température opératoire et 2,0 MPa, et avec un rapport volumique du désorbant sur la charge dans l'unité de séparation 2 en lit mobile simulé est compris entre 0,4 et 2,5, - une étape B de fractionnement par distillation dans une colonne de distillation 2 coupes des fractions A21 et A22 issue de l'étape A, dans laquelle lesdites fractions sont introduites séparément à des points d'injections distincts et permet l'obtention d'une fraction B2 contenant de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène, et une fraction B42 exempte de composés aromatiques à 8 atomes de carbones et contenant du désorbant.

WO 2020/002142 A1

Publiée:

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

PROCEDE DE PRODUCTION DE PARAXYLENE UTILISANT UNE ETAPE EN LIT MOBILE SIMULE, ET UNE ETAPE DE FRACTIONNEMENT DE DEUX FRACTIONS DANS UNE COLONNES DE 2 COUPES.

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 Le paraxylène est principalement utilisé pour les productions d'acide téréphthalique et de résines polyéthylène téréphthalate, pour fournir des textiles synthétiques, des bouteilles, et plus généralement des matières plastiques.

La présente invention concerne un procédé d'obtention de paraxylène à haute pureté mettant en œuvre un enchainement spécifique d'étapes permettant de simplifier l'étape de fractionnement.

10 ART ANTERIEUR

La production de paraxylène haute pureté mettant en œuvre une étape de séparation par adsorption est bien connue de l'art antérieur. De manière industrielle, ladite étape est réalisée au sein d'un enchainement de procédés dit « boucle C8-aromatique » ou encore « boucle de xylène ». Cette « boucle C8-aromatique » inclut une étape d'élimination des composés lourds (c'est-à-dire contenant plus de 9 atomes de carbone, notés C9+) dans une colonne de distillation appelée « colonne des xylènes ».

Le flux de tête de cette colonne, qui contient les isomères en C8-aromatiques, est ensuite envoyé dans le procédé de séparation du paraxylène qui est généralement une étape de séparation par adsorption en lit mobile simulé.

20 L'extrait obtenu à l'issue de l'étape de séparation par adsorption en lit mobile simulé, qui contient le paraxylène est ensuite distillé au moyen d'une colonne d'extrait puis d'une colonne toluène, pour obtenir du paraxylène de haute pureté.

Le raffinat obtenu à l'issu de l'étape de séparation par adsorption en lit mobile simulé, riche en métaxylène, orthoxylène et éthylbenzène, après une étape d'élimination du désorbant par distillation, 25 le mélange est mis en œuvre dans une étape d'isomérisation, permettant l'obtention d'un mélange dans lequel la proportion des xylènes (ortho-, méta-, para- xylènes) est pratiquement à l'équilibre thermodynamique, et la quantité d'éthylbenzène amoindrie. Ce mélange est à nouveau envoyé dans la « colonne des xylènes » avec la charge fraîche.

L'art antérieur propose de nombreuses variantes de ce schéma de base mettant en œuvre une ou plusieurs étape de séparation (par adsorption, cristallisation, distillation ou par membrane) et/ou une ou plusieurs étape d'isomérisation en phase gazeuse (convertissant l'éthylbenzène par isomérisation en xylènes ou par désalkylation en benzène), ou en phase liquide (ne convertissant pas l'éthylbenzène).

5 Le brevet FR2862638 décrit un procédé de production de paraxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures, utilisant deux étapes de séparation en lit mobile simulé, et deux étapes d'isomérisation. L'inconvénient de ce procédé est de nécessiter deux étapes de séparation en lit mobile simulé qui entraîne une augmentation importante du coût de production.

10 L'inconvénient principal de ces variantes est de complexifier le procédé en mettant en œuvre une ou plusieurs étapes d'adsorption ou d'isomérisation. Cette complexité augmente de façon conséquente les coûts d'investissements pour la mise en œuvre desdits procédés.

15 Dans le domaine de l'invention, l'homme du métier cherche constamment à limiter la consommation énergétique du complexe aromatique en conservant la quantité de paraxylène à haute pureté obtenu. En effet l'impact énergétique revêt une importance grandissante pour les opérateurs compte tenu des incitations croissantes à réduire l'empreinte carbone de leur unités.

De manière surprenante, la demanderesse a découvert que la combinaison dans un procédé d'obtention de paraxylène à haute pureté, d'une étape de séparation par adsorption en SMB produisant deux fractions contenant un mélange d'éthylbenzène (EB), métaxylène (MX), d'orthoxylylène (OX), et de désorbant dans des proportions différentes, lesdites fractions étant engagées séparément dans une 20 unique colonne de séparation par distillation permet avantageusement de faciliter l'étape de fractionnement du raffinat sans augmenter la complexité du procédé et sans modifier le rendement en Paraxylène.

25 Un autre avantage du procédé selon l'invention est de pouvoir être mise à profit dans des configurations de dégoultage (« revamping ») d'une boucle xylènes. En effet, dans ce cas la même colonne de raffinat peut être réutiliser à condition de l'alimenter avec les 2 raffinats introduits séparément comme décrit dans l'étape B selon l'invention.

DEFINITIONS & ABRÉVIATIONS

Dans l'ensemble de la description les termes ou abréviations ci-après ont le sens suivant.

Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre ... et ... » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

On désigne par l'abréviation EB, l'éthylbenzène.

On désigne par l'abréviation PX, le paraxylène

5 On désigne par l'abréviation OX, l'orthoxylène.

On désigne par l'abréviation MX, le métaxylène.

On entend par xylènes (XYL), un mélange d'au moins deux isomères choisi parmi l'orthoxylène, le métaxylène, et le paraxylène.

On désigne par l'abréviation anglaise SMB, un lit mobile simulé.

10 On entend par hydrocarbures en C9+, des hydrocarbures contenant au moins 9 atomes de carbone.

On entend par hydrocarbures en C8+, des hydrocarbures contenant au moins 8 atomes de carbone.

On désigne par C8Aromatiques, encore noté C8A, les hydrocarbures aromatiques contenant 8 atomes de carbone choisi parmi le EB, le PX, le OX, le MX.

15 On entend par raffinat un mélange de C8A appauvri en PX et pouvant contenir du désorbant, c'est-à-dire présentant une teneur massique en PX inférieur à 2,0%, de préférence inférieur à 1,5% et de manière préférée à 1,0%..

On entend par exempt au sens de la présente invention, une teneur massique en un composé donné par rapport à la masse total de la fraction considérée, par exemple en EB, inférieure à 0,5% poids, de préférence inférieur à 0,1% et de manière préférée inférieure à 0,01%.

20 On entend par quantité résiduelle d'un composé donné, une quantité dont la teneur massique par rapport à la masse total de la fraction considérée est inférieure à 5,0% poids, de préférence comprise entre 5,0 et 1,0, de préférence comprise entre 4,0 et 1,0, et de manière préférée entre 3,0 et 1,0% poids.

Dans la présente invention, les termes raffinats, effluents, flux et fractions sont employés de façon équivalentes.

25 On entend par colonne de distillation 2 coupes ou 3 coupes, une colonne de distillation permettant l'obtention de 2 ou 3 fractions respectivement.

PRESENTATION SUCCINCTE DES FIGURES

La figure 1a représente le schéma général d'une boucle Xylènes mettant en œuvre une étape de séparation par adsorption, une étape de fractionnement, une étape C d'isomérisation en phase vapeur.

La figure 1b représente l'étape B de distillation du raffinat issu de l'étape A selon l'art antérieur.

- 5 La figure 2 représente une mise en œuvre du procédé selon l'invention .

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Les caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs de réalisations, en se référant aux figures annexées et décrites ci-après.

- 10 Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

La présente invention concerne un procédé d'obtention de paraxylène à partir d'une charge contenant des xylènes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9+, ledit procédé comprenant

- 15 - une unique étape A de séparation en lit mobile simulé de ladite charge, ladite étape étant mise en œuvre avec une zéolithe comme adsorbant et un désorbant, à une température comprise entre 20 et 250°C, sous une pression comprise entre la pression de bulle des xylènes à la température opératoire et 2,0 MPa, et avec un rapport volumique du désorbant sur la charge dans l'unité de séparation en lit mobile simulé est compris entre 0,4 et 2,5, et permettant l'obtention d'au moins trois fractions,
- 20 ▪ une fraction A1 comprenant un mélange de paraxylène et de désorbant, et
- deux fractions A21, A22 comprenant de l'éthylbenzène (EB), de l'orthoxylyne (OX) et du métaxylyne (MX) et du désorbant,
- une étape B de fractionnement par distillation dans une colonne de distillation des fractions A21 et A22 issue de l'étape A, dans laquelle lesdites fractions sont introduites séparément à des points d'injections distincts et permet l'obtention d'une fraction B2 contenant de l'éthylbenzène, de l'orthoxylyne et du métaxylyne, et une fraction B42 exempte de composés aromatique contenant 8 atomes de carbones et contenant du désorbant.

Un avantage du procédé selon l'invention est de réaliser un préfractionnement lors de l'étape de séparation en SMB ce qui permet avantageusement de faciliter l'étape de fractionnement du raffinat sans augmenter la complexité du procédé et sans modifier le rendement en Paraxylène.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est de pouvoir être mise à profit dans des 5 configurations de dégoullottage (« revamping ») d'une boucle xylènes. En effet, dans ce cas la même colonne de raffinat peut être réutiliser à condition de l'alimenter avec les 2 raffinats introduits séparément comme décrit dans l'étape B selon l'invention.

Etape A de séparation en lit mobile simulé

Selon l'invention, le procédé (figure 2) comprend une unique étape A de séparation en lit mobile 10 simulé mise en œuvre avec une zéolithe comme adsorbant et un désorbant et permettant l'obtention au moins trois fractions, une fraction A1 contenant du désorbant et du paraxylène deux fractions A21 et A22, encore appelé « raffinat », appauvri en paraxylène comprenant de préférence constituées, dans des proportions variables d'un mélange de EB, MX, OX, et du désorbant.

Avantageusement, les proportions en EB, MX, OX et désorbant dans les fractions A21 et A22 sont 15 différentes. De préférence, la fraction A21 présente une teneur massique en désorbant inférieure à celle de la fraction A22.

L'étape de séparation de ladite charge est mise en œuvre dans une unité opérant en lit mobile simulé dans au moins une colonne de séparation contenant une pluralité de lits interconnectés et faisant circuler du désorbant en boucle fermée dont sont issus les trois fractions :

- 20 • la première est un extrait A1 comprenant du paraxylène et du désorbant, de telles sorte qu'après fractionnement pour éliminer le désorbant le PX atteigne une pureté commerciale de minimum 99,0 % et préférentiellement 99,9 % poids. Avantageusement, l'extrait A1 présente au moins 30% poids de la masse total de l'extrait.
- 25 • la fraction A21 appauvrie PX comprend, de préférence est constituée, d'un mélange de EB, de MX, OX, et de désorbant.
- la fraction A22 appauvrie en PX et une quantité résiduelle d'EB et contient un mélange MX, OX, et du désorbant.

De préférence, l'adsorbant utilisé dans l'unité de séparation en lit mobile simulé est une zéolithe X échangée au baryum ou une zéolithe Y échangée au potassium ou une zéolithe Y échangée au baryum 30 et au potassium.

De préférence, le désorbant utilisé dans l'unité de séparation en lit mobile simulé est choisi parmi le paradiéthylbenzène, le toluène, le paradifluorobenzène ou des diéthylbenzènes seul ou en mélange.

De préférence, le rapport volumique du désorbant sur la charge dans l'unité de séparation en lit mobile simulé est compris entre 0,4 et 2,5, de préférence compris entre 0,5 et 2,0 et de manière préférée entre 0,5 et 1,5.

De préférence, l'étape A de séparation en lit mobile simulé est mise en œuvre à une température comprise entre 90 et 210°C, et de manière encore préférée entre 160 et 200°C, et sous une pression comprise entre 1,0 et 2,2 MPa et de préférence comprise entre 1,2 et 2,0 MPa.

De préférence, l'adsorbeur contient une pluralité de lits, interconnectés et répartis sur plusieurs zones délimitées par les injections de la charge et du désorbant, ainsi que des soutirages de l'extrait, et des raffinats.

Selon un mode particulier de réalisation, le nombre total de lits de l'unité de séparation (SMB) est compris entre 10 et 30 lits, et de manière préférée, entre 15 et 18 lits répartis sur un ou plusieurs adsorbeurs, le nombre de lits étant ajusté de manière à ce que chaque lit ait de une hauteur comprise entre 0,70 et 1,40 m.

Selon un mode particulier de réalisation, la répartition de la quantité de solide adsorbant dans chaque zone de l'unité de séparation (SMB) est la suivante :

- la quantité de solide adsorbant en zone 1 est de 18%±8%,
- la quantité de solide adsorbant en zone 2 est de 41%±8%,
- la quantité de solide adsorbant en zone 3A est de 18%±8%,
- la quantité de solide adsorbant en zone 3B est de 14%±8%.
- la quantité de solide adsorbant en zone 4 est de 9%±8%.

Chaque zone délimite les points d'injection et de soutirage, des charge, désorbant, extrait et raffinats comme défini ci-dessous :

- La Zone 1 est comprise entre l'injection du désorbant B4 et le soutirage de l'extrait A1.
- La zone 2 est comprise entre le soutirage de l'extrait A1 et l'injection de la charge
- La zone 3A est comprise entre l'injection de la charge et le soutirage du raffinat A21
- La zone 3B, comprise entre le soutirage du raffinat A21 et le soutirage du raffinat A22

- La zone 4 est comprise entre le soutirage du raffinat A22 et l'injection du désorbant B4

Avantageusement, les performances de l'étape A d'adsorption de la coupe C8A exempte de C9+ sont caractérisées par :

- 5 - le taux de récupération du PX dans l'extrait A1 définit par le ratio de PX dans l'extrait A1 / PX dans la charge soit au moins égal à 97,0% et que après récupération du désorbant, dans la colonne d'extrait BC-1 la pureté minimum du PX soit de 99,0% et préférentiellement supérieure à 99,9 %.

La répartition des C8A entre les deux raffinats A21, A22 définie par :

10 $R(C8A) = \text{les quantités de C8A dans le raffinat A21} / \text{la quantité de C8A dans le raffinat total A2}$
soit au minimum de 60% et préférentiellement supérieure à 75%

La répartition du désorbant entre les deux raffinats A21, A22 définie par :

$$R(\text{Désorbant}) = \text{la quantité de désorbant dans le raffinat A21} / \text{la quantité de désorbant dans le raffinat total A2}$$

le paramètre de séparation « delta R » définit par l'écart de répartition $R(C8A) - R(\text{Désorbant})$.

- 15 De préférence, le paramètre de séparation minimum est de 10%, préférentiellement de 20% et plus préférentiellement de 30%.

Ainsi l'étape d'adsorption A de la charge permet de séparer le PX, et également de préfractionner le raffinat A2 en deux flux l'un A21, enrichi en C8A, et l'autre A22 enrichi en désorbant.

Etape B de fractionnement

- 20 Le procédé selon l'invention comprend une étape B de fractionnement par distillation dans une colonne des fractions A21 et A22 issues de l'étape A de séparation.

Selon l'invention, lesdites fractions A21 et A22 sont introduites séparément dans la colonne de raffinat B-C2 à des points d'injections distincts.

- 25 Dans un mode particulier de l'invention où le désorbant utilisé dans l'étape A est lourd, c'est-à-dire avec un point d'ébullition supérieur à celui des C8A, la fraction dont la teneur en désorbant lourd est la plus élevée est introduite quelques plateaux en dessous de la position de l'alimentation de la fraction dont la teneur en désorbant lourd est la plus faible.

Avantageusement, l'étape B permet de produire en tête de colonne une fraction B2 exempte de désorbant et appauvrie de PX et contenant le MX, OX et l'éthylbenzène et en fond une fraction B42 exempte de C8A et constitué de désorbant.

Un avantage de cette double alimentation est de permettre de réduire la charge thermique de la 5 colonne de raffinat d'au minimum de 2,0 à 15,0 %, selon la qualité du préfractionnement des raffinats obtenue à l'étape A.

Cette avantage peut être obtenu pour tout type de désorbant dans la mesure où ladite étape A est mise en œuvre de telle sorte à effectuer un préfractionnement en deux raffinats A21 et A22 l'un enrichi en désorbant, l'autre enrichi en C8A (OX, MX, EB).

10 Dans un mode particulier de l'invention où le désorbant utilisé dans l'étape A est léger, c'est-à-dire avec un point d'ébullition inférieur à celui des C8A, la fraction du raffinat dont la teneur en désorbant léger est la plus élevée est introduite quelques plateaux au-dessus de la position de l'alimentation du raffinat dont la teneur en désorbant léger est la plus faible.

Avantageusement, l'étape B permet de produire en fond de colonne une fraction B2 exempte de 15 désorbant et appauvrie en PX et contenant le MX, OX et l'éthylbenzène et en tête une fraction B42 exempte de C8A et constitué de désorbant.

De préférence, la colonne de distillation mise en œuvre est choisi parmi une colonne 2 coupes et une colonne 3 coupes.

Avantageusement, ladite colonne présente un nombre de plateaux théoriques compris entre 30 et 80, 20 de préférence entre 35 et 75, de manière préférée 40 et 70, de manière très préférée entre 45 et 65.

De préférence, les deux points d'injections des fractions A21 et A22 dans la colonne de distillation présente un écartement compris entre 2 et 15 plateaux théoriques, de préférence entre 3 et 12 plateaux théoriques et plus préférentiellement entre 4 et 9.

Dans un mode de réalisation préféré, la colonne de distillation mise en œuvre est une colonne 2 25 coupes.

Avantageusement, ladite colonne 2 coupes présente un nombre de plateaux théoriques compris entre 30 et 70, de préférence entre 35 et 65, de manière préférée 40 et 60, de manière très préférée entre 45 et 55.

Sans être lié à aucune théorie, il a été découvert que, pour minimiser la charge thermique de la colonne de raffinat cet écartement est corrélé à qualité du préfractionnement des raffinats opéré dans l'étape A. De préférence afin de minimiser la charge thermique de la colonne B-C2 lorsque la qualité du préfractionnement varie, l'injection de la fraction A22 se fera par un système de distribution sur 5 différents plateaux de telle sorte que l'écartement entre les points d'injection des charges A21 et A22 augmente lorsque le paramètre de séparation R augmente. Ladite colonne 2 coupes comprend en outre un condenseur et un rebouilleur, opérée à 0,2 MPa avec un taux de reflux de 1,2.

Dans un mode de réalisation particulier, lorsque le désorbant mis en œuvre à l'étape A est un composé plus lourd que les xylènes, c'est-à-dire présentant un point d'ébullition plus élevé que celui des 10 xylènes, le raffinat enrichi en désorbant, c'est à dire la fraction A22, est introduit en dessous du raffinat appauvri en désorbant, c'est à dire la fraction A21.

Dans un autre mode de réalisation, lorsque le désorbant de ladite étape de séparation est un composé plus léger que les xylènes, c'est-à-dire présentant un point d'ébullition plus faible que celui des xylènes, le raffinat enrichi en désorbant, c'est à dire la fraction A21, est introduit au-dessus du raffinat 15 appauvri en désorbant, c'est à dire la fraction A22.

Dans un autre mode de réalisation, la colonne de distillation mise en œuvre est une colonne 3 coupes. De préférence, ladite colonne comprend une paroi interne placée, de préférence, dans la zone de rectification et permet de recueillir deux fractions B2 et B3 exemptes de désorbant et une fraction B42 20 exempte de C8A et comprenant, de préférence constitué, de désorbant.

De préférence, l'injection des fractions A21 et A22 est réalisée de part et d'autre de la paroi interne. En d'autres termes, avantageusement, les positions des deux alimentations des fractions A21 et A22 se situent de part et d'autre de la paroi interne.

De préférence, la fraction A1 issue de l'étape A contenant, et de préférence constituée, d'un mélange de PX et de désorbant est engagée dans une étape de fractionnement par distillation dans une colonne 25 de distillation (B-C1) permettant l'obtention d'une fraction B1 exempte de désorbant constituée de PX et une fraction B41 constituée de désorbant. Ladite distillation est mise en œuvre selon les connaissances de l'Homme du métier.

Avantageusement, les fractions désorbant B41 et B42 exemptes de C8A sont récupérées en fond de chaque colonne de distillation, lorsque le désorbant est lourd et en tête lorsque le désorbant est léger. 30 Lesdites fractions sont ensuite mélangées et renvoyées vers l'étape A d'adsorption en lit mobile simulé par l'intermédiaire du flux B4.

Etape C d'isomérisation en phase vapeur

Le procédé comprend en outre une étape C d'isomérisation en phase vapeur de la fraction B2 comprenant de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène issu de l'étape B de fractionnement.

Avantageusement l'étape C d'isomérisation en phase vapeur permet l'isomérisation des xylènes ainsi que de l'EB, dans une unité opérant en phase vapeur, à haute température et convertissant l'éthylbenzène en xylènes, pour traiter le raffinat B2 riche en EB issu de l'étape B.

L'étape d'isomérisation en phase vapeur permet de convertir l'EB en xylènes avec un taux de conversion par passe de l'éthylbenzène généralement comprise entre 10 et 50%, de préférence comprise entre 20 et 40%, avec une perte en C8 Aromatiques (C8A) inférieure à 5,0 %poids, de préférence inférieure à 3,0 % poids et préférentiellement inférieure à 1,8 % poids.

Avantageusement ladite étape C permet également d'isomériser les xylènes, de telle sorte que le paraxylène (PX) ait une concentration à l'équilibre thermodynamique; définie par

$$(C_{eff} - C_{in}) \times 100 / (C_{eq} - C_{in})$$

dans lesquels

C_{eff} et C_{in} sont les concentrations en PX respectivement dans la coupe C8A de l'effluent et de la charge du réacteur d'isomérisation,

C_{eq} est la concentration à l'équilibre thermodynamique du PX dans la coupe C8A à la température réactionnelle ; supérieure ou égale à 90%.

L'étape d'isomérisation en phase vapeur est mise en œuvre à une température supérieure à 300°C, de préférence comprise entre 350 et 480°C, une pression inférieure à 4,0 MPa, de préférence comprise entre 0,5 et 2,0 MPa, une vitesse spatiale inférieure à 10,0 h⁻¹, de préférence comprise entre 0,5 et 6,0 h⁻¹, rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10,0, de préférence compris entre 3,0 et 6,0, et 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% poids.

Tous les catalyseurs susceptibles d'isomériser les hydrocarbures à 8 atomes de carbone, zéolitiques ou non, conviennent pour l'unité d'isomérisation en phase vapeur. De préférence, on utilise un catalyseur contenant une zéolithe acide, par exemple de type structural MFI, MOR, MAZ, FAU et/ou EUO. De manière encore plus préférée, on utilise un catalyseur contenant une zéolithe de type structural EUO et au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments.

Selon une variante préférée du procédé, le catalyseur utilisé à l'étape C comprend de 1 à 70% poids d'une zéolithe de type structural EUO, de préférence EU-1, comprenant du silicium et au moins un élément T choisi de préférence parmi l'aluminium et le bore dont le rapport Si/T est compris entre 5 et 100.

- 5 De préférence, la zéolithe est sous forme hydrogène au moins en partie, et la teneur en sodium est telle que le ratio atomique Na/T est inférieur à 0,1.

De préférence, le catalyseur comprend entre 0,01 et 2% poids d'étain ou d'indium, et du soufre à raison de 0,5 à 2 atomes par atome de métal du groupe VIII.

- 10 L'effluent C1 obtenu à l'étape C, présentant des concentrations en isomère PX, OX et MX proches des concentrations de l'équilibre thermodynamique sont recyclés vers l'étape A d'adsorption en lit mobile simulé.

Dans un mode de réalisation particulier, lorsque l'effluent C1 contient des composés lourds et légers formés par les réactions indésirables ledit effluent est alors engagé dans une étape optionnelle de fractionnement pour éliminer lesdits composés.

15 EXEMPLES

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1 :

- Cet exemple montre l'intérêt de l'invention en comparant les performances de l'étape de distillation B placée entre une étape d'adsorption A et une étape d'isomérisation C, lesdites étapes faisant partie 20 d'un complexe aromatique produisant du paraxylène à partir d'un reformat.

Dans cet exemple on considère 543 t/h d'une coupe C8 issue d'une colonne de xylène et comprenant des C8Aromatiques (C8A) provenant d'un réformat, d'une unité de transalkylation et d'une ou plusieurs unités d'isomérisation, sa composition est en % poids :

EB	4,1%
PX	23,1%
MX	50,3%
OX	22,4%
C9+	0,1%

Selon l'état de l'art représenté sur la figure 1b), cette coupe C8A est envoyée dans une étape A d'adsorption en lit mobile simulé comprenant un adsorbeur avec 4 zones délimitées par les injections de charges et de désorbant B4 et les soutirages de raffinat A2 et d'extrait A1. Cet adsorbeur est composé de 15 lits contenant de la zéolithe X échangée au baryum répartis comme suit :

- 5
 - 3 lit en Zone 1, comprise entre l'injection du désorbant B4 et le soutirage de l'extrait A1.
 - 6 lits en zone 2 , comprise entre le soutirage de l'extrait A1 et l'injection de la charge
 - 4 lits en zone 3, comprise entre l'injection de la charge et le soutirage du raffinat A2
 - 2 lits en zone 4, comprise entre le soutirage du raffinat A2 et l'injection du désorbant B4

10 La température est de 175 °C. Le désorbant utilisé est le Paradiéthylbenzène, le taux de solvant par rapport à la charge est de 1,2 (vol/vol).

Ainsi mise en œuvre l'unité de séparation par adsorption A permet de produire 2 flux A1 et A2 alimentant l'étape de distillation B :

15 *Un extrait A1 contenant au moins 97 % du PX de la charge et une partie du désorbant, lequel est envoyé dans une colonne d'extrait B-C1 afin de récupérer le PX pur en tête (flux B1) et l'adsorbant en fond (flux B41).

*827,9 t/h d'un raffinat A2 substantiellement exempt de PX, contenant 407,1 t/h de désorbant

le raffinat A2 est alimenté au plateau théorique 25 dans la colonne de distillation B-C2 contenant 47 plateaux théoriques, un condenseur et un rebouilleur, opérée à 0,2 MPa avec un taux de reflux de 1,4-. Cette colonne permet de produire 2 flux : 420 t/h d'un raffinat en tête B2 contenant 25 ppm de 20 désorbant et de 407 t/h de désorbant B42 en fond contenant 50ppm de xylènes et renvoyé au lit mobile simulé, après mélange avec le flux B41, et échange thermique à la température requise pour l'adsorption. Le fractionnement du raffinat A2 par la colonne de raffinat décrit ainsi nécessite 80 Gcal/h d'énergie de rebouillage. Le raffinat B2 est envoyé vers la première étape d'isomérisation (C).

25 Dans une mise en œuvre du procédé selon l'invention représenté sur la figure 2), ladite coupe C8A est envoyée dans une étape A d'adsorption en lit mobile simulé comprenant un adsorbeur avec 5 zones délimitées par les injections de charges et de désorbant (B4) et les soutirages des raffinats A21, A22 et d'extrait A1. Ledit adsorbeur est composé de 18 lits contenant de la zéolithe X échangée au baryum répartis comme suit :

- 3 lit en Zone 1, comprise entre l'injection du désorbant B4 et le soutirage de l'extrait A1,

- 6 lits en zone 2 , comprise entre le soutirage de l'extrait A1 et l'injection de la charge,
 - 4 lits en zone 3A, comprise entre l'injection de la charge et le soutirage du raffinat A21,
 - 3 lits en zone 3B, comprise entre le soutirage du raffinat A21 et le soutirage du raffinat A22,
 - 2 lits en zone 4, comprise entre le soutirage du raffinat A22 et l'injection du désorbant B4.
- 5 La température est de 175 °C. Le désorbant utilisé est le Paradiéthylbenzène, le taux de solvant par rapport à la charge est de 1,2 (vol/vol).

Ainsi la mise en œuvre à l'étape A de l'unité de séparation par adsorption selon l'invention permet d'obtenir trois fractions A1, A21, et A22, selon la répartition suivante.

- 10
- Un extrait A1 contenant au moins 97 % du paraxylène PX de la charge et une partie du désorbant, lequel est envoyé dans une colonne d'extrait afin de récupérer le PX pur en tête et le désorbant en fond.
 - 507,5t/h de raffinat léger A21 et
 - 320,4 t/h de raffinat lourd A22.

15 Les raffinats A21 et A22 sont soutirés de part et d'autre de la zone 3B de l'unité A d'adsorption en lit mobile simulé, et présentent les compositions suivantes :

- 20
- $R(C8A)$, la quantités de C8A dans le raffinat A21 / la quantité de C8A dans le raffinat total = 79%
 - $R(Désorbant)$, la quantité de désorbant dans le raffinat A21/ la quantité de désorbant dans le raffinat total = 43%
 - Le paramètre de séparation Delta R = 36%

Lors de l'étape B de fractionnement par la colonne de distillation B-C2 contenant 47 plateaux théoriques, le raffinat A21 est alimenté au plateau théorique 24, et le raffinat A22 est alimenté au plateau théorique 30. Ladite colonne comprend en outre un condenseur et un rebouilleur, opérée à 0,2 MPa avec un taux de reflux de 1,2. Ladite colonne permet de produire les 2 fractions suivantes :

- 25
- 420 t/h d'un raffinat en tête B2 contenant du MX, OX, EB et 25 ppm de désorbant et
 - de 407 t/h de désorbant B42 en fond contenant 50ppm de xylènes et renvoyé au lit mobile simulé, après mélange avec le flux B41, et échange thermique à la température requise pour l'adsorption. Le fractionnement des raffinats A21 et A22 par la colonne de raffinat décrit ainsi nécessite 74,4 Gcal/h d'énergie de rebouillage. Le raffinat B2 est envoyé vers l'étape C d'isomérisation.

Cet exemple illustre clairement que l'obtention d'un raffinat enrichi en désorbant et d'un raffinat enrichi en MX, OX, EB par la mise en œuvre dans une étape A de séparation d'une unité d'adsorption en lit mobile simulé, associée à leur introduction séparée dans une colonne de distillation permet de faciliter leur fractionnement et ainsi d'alléger sa charge thermique.

- 5 Contrairement au procédé décrit dans l'état de l'art où la colonne de raffinat n'est alimentée que par une charge, il est, conformément au procédé selon l'invention, possible de réduire la charge thermique du rebouilleur de 7%, sans ajouter d'autre étapes ou autre équipement au complexe aromatique connu dans l'état de l'art.

Exemple 2 :

- 10 Cet exemple illustre l'intérêt de l'invention, lorsque les performances du préfractionnement du raffinat lors de l'étape A d'adsorption varient, comme cela peut arriver par exemple au cours d'un changement de réglage des paramètres opératoires de l'adsorbeur ou d'un changement de tamis moléculaire. Les conditions de cet exemple sont identiques à celles de l'exemple 1. on simule une variation du paramètre de séparation obtenu via un changement de tamis. La position de l'alimentation du raffinat léger A21 dans la colonne de raffinat n'est pas impactée, celle du raffinat lourd est très légèrement modifiée, le gain de charge thermique du rebouilleur augmente significativement avec la qualité du préfractionnement du raffinat.
- 15

- 20 L'amélioration des capacités et des sélectivités d'adsorption du tamis moléculaire peuvent être mises à profit pour réduire la consommation énergétique du complexe aromatique sans modification de la configuration du complexe aromatique ni de ses performances en terme de productivité.

	état de l'art	cas1	cas 2	cas 3
R(C8A)	1	0,78	0,78	0,88
R(Désorbant),	1	0,43	0,33	0,33
Paramètre de séparation Delta R	0	0,36	0,45	0,55
Position de l'alimentation A2	25	NA	NA	NA
Position de l'alimentation A22	NA	29	30	31
Position de l'alimentation A21	NA	24	24	24
Charge thermique du rebouilleur (Gcal/h)	80,0	74,4	72,6	71,0
Gain énergétique		7%	9%	11%

REVENDICATIONS

1. Un procédé d'obtention de paraxylène à partir d'une charge contenant des xylènes, de l'éthylbenzène et des hydrocarbures en C9+, ledit procédé comprenant
 - une unique étape A de séparation en lit mobile simulé de ladite charge, ladite étape étant mise en œuvre avec une zéolithe comme adsorbant et un désorbant, à une température comprise entre 20 et 250°C, sous une pression comprise entre la pression de bulle des xylènes à la température opératoire et 2,0 MPa, et avec un rapport volumique du désorbant sur la charge dans l'unité de séparation en lit mobile simulé est compris entre 0,4 et 2,5, et permettant l'obtention d'au moins trois fractions,
 - une fraction A1 comprenant un mélange de paraxylène et de désorbant, et
 - deux fractions A21, A22 comprenant de l'éthylbenzène (EB), de l'orthoxylyène (OX) et du métaxylène (MX) et du désorbant,
 - une étape B de fractionnement par distillation dans une colonne de distillation des fractions A21 et A22 issue de l'étape A, dans laquelle lesdites fractions sont introduites séparément à des points d'injections distincts et permet l'obtention d'une fraction B2 contenant de l'éthylbenzène, de l'orthoxylyène et du métaxylène, et une fraction B42 exempte de composés aromatique contenant 8 atomes de carbones et contenant du désorbant.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la colonne de distillation mise en œuvre à l'étape B présente un nombre de plateaux théoriques compris entre 30 et 80, de préférence entre 35 et 75, de manière préférée 40 et 70, de manière très préférée entre 45 et 65.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les points injections des fractions A21 et A22 dans la colonne de distillation mise en œuvre à l'étape B présente un écartement compris entre 2 et 15 plateaux théoriques, de préférence entre 3 et 12.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la colonne de distillation mise en œuvre à l'étape B est choisie parmi une colonne 2 coupes et une colonne 3 coupes.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la fraction A21 présente une teneur massique en désorbant inférieure à celle de la fraction A22.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape A de séparation en lit mobile simulé est mise en œuvre à une température comprise 90 et 210°C, et sous une pression comprise entre 1,0 et 2,2 MPa.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le nombre total de lits de l'unité de séparation (SMB) mis en œuvre à l'étape A est compris entre 10 et 30 lits, et de manière préférée, entre 15 et 18 lits.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 dans lequel le désorbant mis en œuvre à l'étape A est un composé présentant un point d'ébullition plus élevé que celui des xylènes, et la fraction A22 est introduite en dessous de la fraction A21.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 dans lequel le désorbant mis en œuvre à l'étape A est un composé présentant un point d'ébullition plus faible que celles des xylènes, et la fraction A22 est introduite au-dessus de la A21.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une étape C d'isomérisation en phase vapeur de la fraction B2 comprenant de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène issu de l'étape B de fractionnement.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel l'étape d'isomérisation est mise en œuvre à une température supérieure à 300°C, de préférence comprise entre 350 et 480°C, une pression inférieure à 4,0 MPa, de préférence comprise entre 0,5 et 2,0 MPa, une vitesse spatiale inférieure à 10,0 h⁻¹, de préférence comprise entre 0,5 et 6,0 h⁻¹, rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10,0, de préférence compris entre 3,0 et 6,0, et 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% poids.

1/2

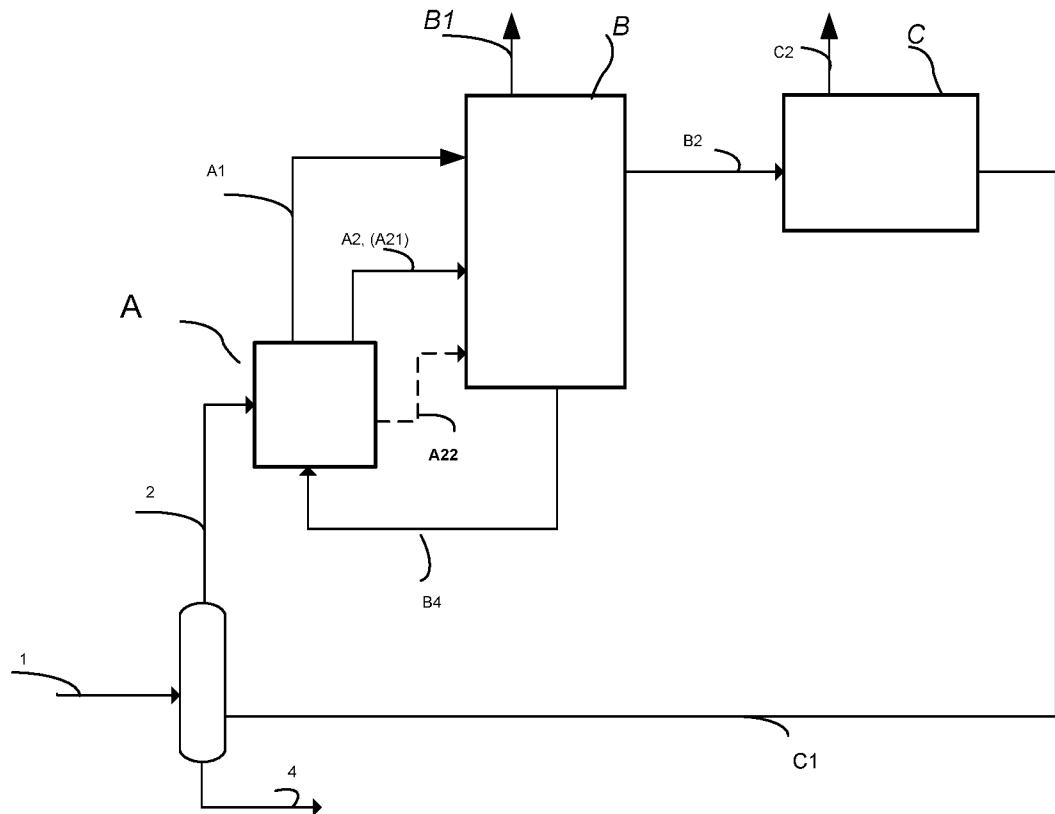


Figure 1a

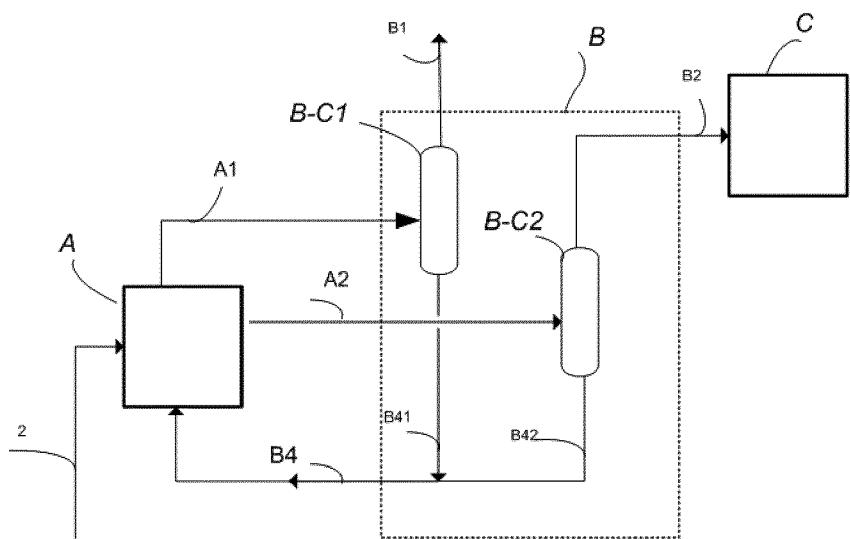
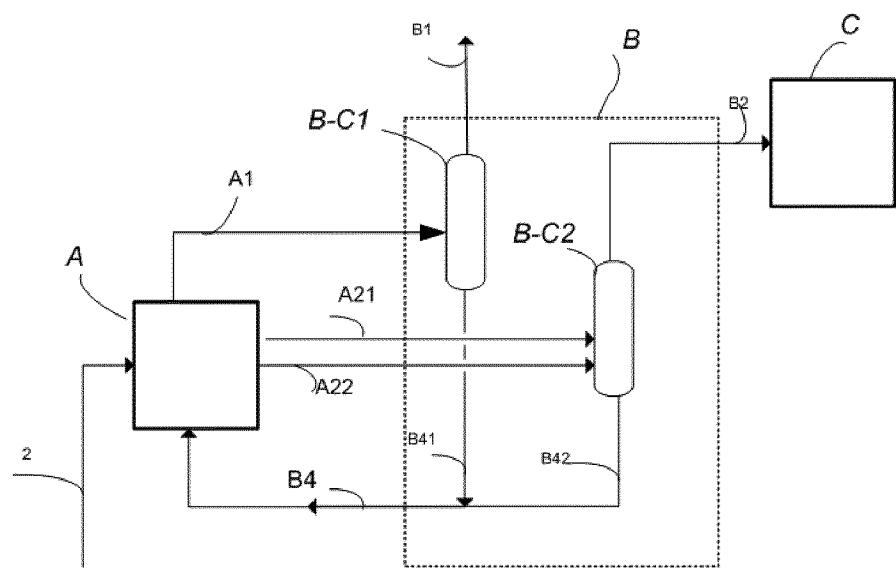


Figure 1b

2/2

**Figure 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 7/00(2006.01)i; *C07C 7/04*(2006.01)i; *C07C 7/13*(2006.01)i; *C07C 15/08*(2006.01)i; *B01D 15/18*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C; B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2844790 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 26 March 2004 (2004-03-26) page 11, line 9 - line 30 page 19; example 2 figure 2 claims	1-11
A	FR 2922547 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 24 April 2009 (2009-04-24) page 16, line 26 example 3 figure 3	1-11
A	US 6407303 B1 (O'BRIEN DENNIS E [US] ET AL) 18 June 2002 (2002-06-18) figure 1 column 4, line 23 - column 5, line 64	1-11
A	WO 2016133589 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC [US]; GEORGIA TECH RES INST [US]) 25 August 2016 (2016-08-25) paragraph [0058] - paragraph [0059] claims	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2019

Date of mailing of the international search report

18 September 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Patteux, Claudine

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066445**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013089902 A1 (UOP LLC [US]) 20 June 2013 (2013-06-20) figure 2 paragraph [0037] - paragraph [0053]	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/066445

Patent document cited in search report		Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)	
FR	2844790	A1	26 March 2004	CN	1495149	A	12 May 2004	
				FR	2844790	A1	26 March 2004	
				JP	4521656	B2	11 August 2010	
				JP	2004115515	A	15 April 2004	
				KR	20040025871	A	26 March 2004	
				US	2005038308	A1	17 February 2005	
FR	2922547	A1	24 April 2009	FR	2922547	A1	24 April 2009	
				US	2009149686	A1	11 June 2009	
US	6407303	B1	18 June 2002	US	6407303	B1	18 June 2002	
				US	6483002	B1	19 November 2002	
WO	2016133589	A1	25 August 2016	US	2018009729	A1	11 January 2018	
				WO	2016133589	A1	25 August 2016	
				TW	201323404	A	16 June 2013	
WO	2013089902	A1	20 June 2013	US	2013158330	A1	20 June 2013	
				WO	2013089902	A1	20 June 2013	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066445

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C07C7/00 C07C7/04 C07C7/13 C07C15/08 B01D15/18
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C07C B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 844 790 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 26 mars 2004 (2004-03-26) page 11, ligne 9 - ligne 30 page 19; exemple 2 figure 2 revendications -----	1-11
A	FR 2 922 547 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 24 avril 2009 (2009-04-24) page 16, ligne 26 exemple 3 figure 3 -----	1-11
A	US 6 407 303 B1 (O'BRIEN DENNIS E [US] ET AL) 18 juin 2002 (2002-06-18) figure 1 colonne 4, ligne 23 - colonne 5, ligne 64 ----- -/-	1-11

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 septembre 2019

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/09/2019

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

Fonctionnaire autorisé

Patteux, Claudine

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066445

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2016/133589 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC [US]; GEORGIA TECH RES INST [US]) 25 août 2016 (2016-08-25) alinéa [0058] - alinéa [0059] revendications -----	1-11
A	WO 2013/089902 A1 (UOP LLC [US]) 20 juin 2013 (2013-06-20) figure 2 alinéa [0037] - alinéa [0053] -----	1-11
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066445

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
FR 2844790	A1 26-03-2004	CN FR JP JP KR US	1495149 A 2844790 A1 4521656 B2 2004115515 A 20040025871 A 2005038308 A1		12-05-2004 26-03-2004 11-08-2010 15-04-2004 26-03-2004 17-02-2005
FR 2922547	A1 24-04-2009	FR US	2922547 A1 2009149686 A1		24-04-2009 11-06-2009
US 6407303	B1 18-06-2002	US US	6407303 B1 6483002 B1		18-06-2002 19-11-2002
WO 2016133589	A1 25-08-2016	US WO	2018009729 A1 2016133589 A1		11-01-2018 25-08-2016
WO 2013089902	A1 20-06-2013	TW US WO	201323404 A 2013158330 A1 2013089902 A1		16-06-2013 20-06-2013 20-06-2013