

(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
27 décembre 2012 (27.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/175823 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 39/00 (2006.01) *C10G 25/00* (2006.01)
C07F 3/00 (2006.01) *C10G 67/06* (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)

68200 Mulhouse (FR). **SIMON-MASSERON, Angélique** [FR/FR]; 14b, rue des Grands Champs, F-68350 Brunstatt (FR). **PATARIN, Joël** [FR/FR]; 10 rue des Merles, F-68720 Flaxlanden (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/000209

(74) Mandataire : **NGUYEN, Jean-Paul**; IFP Energies Nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international :
24 mai 2012 (24.05.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11/01.959 24 juin 2011 (24.06.2011) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE (ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTERE SCIENTIFIQUE, CULTUREL ET PROFESSIONNEL)** [FR/FR]; 2, rue des Frères Lumière, F-68200 Mulhouse (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PERALTA, David** [FR/FR]; PERALTA David, 6, Rue de la Guillotière, F-69007 Lyon (FR). **BARTHELET, Karin** [FR/FR]; 44 GDE, rue de la Guillotière, F-69007 Lyon (FR). **PIRNGRUBER, Gerhard** [FR/FR]; 80, allée des Chênes, F-69390 Charly (FR). **CHAPLAIS, Gérard** [FR/FR]; Résidence Le Savoie, 32 B Rue des Grains, F-

Publiée :

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

(54) Title : NOVEL HYBRID ORGANIC/INORGANIC IM-22 SOLID, AND USE THEREOF IN THE SEPARATION OF MULTI-BRANCHED PARAFFINS FROM LINEAR AND SINGLE-BRANCHED PARAFFINS

(54) Titre : NOUVEAU SOLIDE HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE IM-22 ET SON UTILISATION DANS LA SEPARATION DE PARAFFINES MULTIBRANCHEES DES PARAFFINES LINEAIRES ET MONO-BRANCHEES

(57) Abstract : The invention relates to a novel hybrid solid having a structural zeolite framework. CHA belongs to the ZIF family containing an inorganic network of Zn^{2+} cation metal centers connected together by two organic ligands, 2-methylimidazolate, and a benzimidazolate. The invention also relates to the preparation and use of said adsorbent solid in a method for separating multi-branched paraffins included in a hydrocarbon feedstock containing linear paraffins, single-branched paraffins, and multi-branched paraffins having 5 to 7 carbon atoms per molecule, wherein said method includes placing said filler in contact with said adsorbent solid so as to produce at least a first stream enriched with multi-branched paraffins, and a second stream enriched with linear and single-branched paraffins.

(57) Abrégé : L'invention concerne un nouveau solide hybride à charpente zéolithique de type structural. CHA appartenant à la famille des ZIF contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} connectés entre eux par deux ligands organiques, 2-méthylimidazolate et un benzimidazolate. L'invention concerne également la préparation et l'utilisation dudit solide adsorbant dans un procédé de séparation de paraffines multibranchées comprises dans une charge hydrocarbonée contenant des paraffines linéaires, des paraffines monobranchées et des paraffines multibranchées ayant de 5 à 7 atomes de carbone par molécule, comprenant la mise en contact de ladite charge avec ledit solide adsorbant, de manière à produire au moins un premier flux enrichi en paraffines multibranchées et un deuxième flux enrichi en paraffines linéaires et monobranchées.



WO 2012/175823 A1

NOUVEAU SOLIDE HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE IM-22 ET SON UTILISATION DANS LA
SEPARATION DE PARAFFINES MULTIBRANCHEES DES PARAFFINES LINEAIRES ET MONO-BRANCHEES

Domaine technique de l'invention

La présente invention se rapporte à un nouveau solide hybride cristallisé à charpente
zéolithique de type structural CHA appartenant à la famille des ZIF et à son procédé de
5 préparation. Ledit nouveau solide hybride cristallisé est appelé IM-22.

La présente invention se rapporte également à l'utilisation dudit solide hybride cristallisé
selon l'invention comme adsorbant dans un procédé de séparation des paraffines
multibranchées comprises dans une charge hydrocarbonée contenant des paraffines
10 linéaires, des paraffines monobranchées et des paraffines multibranchées ayant de 5 à
7 atomes de carbone par molécule, comprenant la mise en contact de ladite charge avec
ledit solide adsorbant, de manière à produire au moins un premier flux enrichi en paraffines
multibranchées et un deuxième flux enrichi en paraffines linéaires et monobranchées.

15 Art antérieur

La coupe C5-C6 obtenue par distillation directe du pétrole brut est un constituant du pool
essence. Or, l'indice d'octane de cette coupe est faible (RON = 68 – 70). Ce défaut a
historiquement été compensé par l'ajout du plomb au pool d'essence et/ou par une forte
20 teneur en aromatiques afin d'arriver à un indice d'octane moyen supérieur à 89. A ce jour,
l'ajout du plomb est interdit dans la plupart des pays et la nouvelle législation européenne
limite la teneur en benzène dans le pool essence à 1 % poids et la teneur totale en
aromatique à 35% poids. Pour compenser la limitation de ces composés à très fort indice
d'octane, il convient d'améliorer la qualité de la coupe C5-C6 en termes d'indice d'octane.

Des procédés d'isomérisation catalytique transforment la coupe C5-C6 qui est très riche en
paraffines linéaires et très pauvre en paraffines multibranchées en un isomérat, *i.e.* une
coupe à teneur réduite en paraffines linéaires et à teneur augmentée en paraffines mono- et
di-branchées. Plus le degré de ramifications des paraffines est important, plus leurs indices
30 d'octane sont élevés : ainsi une essence contenant des diméthylbutanes présente un
meilleur indice d'octane qu'une essence contenant des méthylpentanes. Malheureusement la
conversion des paraffines linéaires en paraffines mono- et multibranchées est limitée par
l'équilibre thermodynamique (et reste toujours partielle). Lors d'un passage unique dans un
réacteur d'isomérisation on peut donc obtenir une augmentation de l'indice d'octane de la
35 coupe C5-C6, mais cette augmentation reste souvent insuffisante. Pour augmenter
davantage l'indice d'octane de cette coupe, une étape de séparation des composés à bas
indice d'octane peut être ajoutée, avec un recyclage de ces composés dans le réacteur
d'isomérisation. Cette séparation peut se faire par distillation, par adsorption ou par une

combinaison des deux opérations. Plusieurs schémas d'enchaînement des étapes de séparation ont été proposés dans l'art antérieur (voir, par exemple, "Handbook of Petroleum Refining", R.A. Meyers (Ed.), McGraw-Hill, 1997).

5 Les procédés de séparation par adsorption emploient très souvent une zéolithe A de type structural LTA comme matériau adsorbant. La zéolithe A sépare les paraffines linéaires des paraffines ramifiées par tamisage moléculaire. Le diamètre de l'ouverture des pores de la zéolithe est tel que seules les paraffines linéaires peuvent diffuser à l'intérieur de la porosité et s'y adsorber. Elles sont ensuite désorbées et recyclées au réacteur d'isomérisation. Les
10 paraffines mono- et di-branchées restent exclues du tamis moléculaire et constituent le produit : la zéolithe A ne réalise pas la séparation des paraffines monobranchées des paraffines dibranchées.

Le recyclage des paraffines linéaires à l'unité d'isomérisation permet d'augmenter significativement l'indice d'octane de la coupe C5-C6. Afin d'augmenter encore davantage la
15 qualité de la coupe C5-C6, l'intérêt de la mise à disposition, pour l'industrie pétrolière, d'un nouveau solide réalisant la séparation des paraffines linéaires et mono-branchées des paraffines dibranchées est élevé.

Plusieurs zéolithes ont été proposées pour effectuer la séparation des paraffines mono- et
20 dibranchées.

Les brevets US-A-4,717,784, US-A-4,804,802, US-A-4,855,529 et US-A-4,982,048 utilisent des adsorbants de taille de canaux intermédiaires, en particulier la ferrièreite. Le brevet US-A-4,982,052 enseigne l'utilisation de la silicalite.

Néanmoins, les performances séparatrices de ces zéolithes ne sont pas optimales et la
25 recherche d'un adsorbant ayant de meilleures performances de séparation que la zéolithe A est toujours actuelle.

Depuis les années 1990, un intérêt particulier s'est manifesté pour des composés hybrides à matrice mixte organique-inorganique, aussi appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks) ou polymères de coordination. Les MOFs sont des solides cristallisés poreux dans lesquels les
30 sous-réseaux de cations métalliques (dimères, trimères, tétramères, chaîne, plan) sont connectés entre eux par des molécules organiques servant de ligands multidentates pour former une structure cristalline bi- ou tridimensionnelle.

Une sous-famille des MOFs est constituée par la famille des ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework en anglais ou composés imidazolates à charpente zéolithique) dont la structure
35 et la préparation sont décrites, par exemple, dans le document US 2007/202038 A1.

Les ZIF sont formés d'assemblages d'unités tétraédriques qui sont constituées d'un cation bivalent M^{2+} (Zn^{2+} ou Co^{2+}) au centre du tétraèdre et de quatre imidazolates Im^- aux sommets du tétraèdre. Les tétraèdres sont connectés entre eux par les sommets, c'est-à-dire que

chaque imidazolate est partagé entre deux tétraèdres. Les unités $M^{2+}(Im^-)_{4/2}$ sont analogues aux unités $SiO_{4/2}$ dans les zéolithes et l'angle M-Im-M est proche de l'angle Si-O-Si dans une zéolithe. Par conséquent, des structures ZIF sont obtenus avec la même topologie ou type structural que les zéolithes. La longueur de la liaison Im-M-Im étant plus grande que celle de la liaison O-Si-O, la taille des pores et le volume poreux d'un solide ZIF peuvent être plus grands que ceux de la structure zéolithique analogue, sous conditions que les pores du ZIF ne soient pas bouchés par des ligands organiques.

Les ZIF sont connus pour avoir déjà été utilisés dans la séparation de composés présents dans un mélange gazeux. En particulier, la demande de brevet WO 2008/140788 enseigne l'utilisation du ZIF-8 pour la séparation de CO_2 présent dans un mélange CO_2/CH_4 et CO_2/CO .

Résumé et intérêt de l'invention

La présente invention a pour objet un nouveau solide hybride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique présentant une structure tridimensionnelle. Ce nouveau solide est appelé IM-22. Il appartient à la famille des ZIFs et contient un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} connectés entre eux par des ligands organiques imidazolates. Ledit solide IM-22 est obtenu par l'association de deux ligands, le 2-méthylimidazolate (mIM) et un benzimidazolate (bIM) substitué sur le cycle benzénique. L'association de ces deux ligands donne, dans certaines conditions de synthèse, un solide de type structural CHA. Cette topologie est encore inédite parmi la famille des ZIFs.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation dudit solide hybride cristallisé IM-22 à charpente zéolithique de type structural CHA.

La présente invention porte également sur l'utilisation dudit nouveau solide hybride cristallisé IM-22 comme adsorbant dans un procédé de séparation de paraffines multibranchées comprises dans une charge hydrocarbonée contenant des paraffines linéaires, des paraffines monobranchées et des paraffines multibranchées ayant de 5 à 7 atomes de carbone par molécule, comprenant la mise en contact de ladite charge avec ledit nouveau solide adsorbant IM-22 selon l'invention, de manière à produire au moins un premier flux enrichi en paraffines multibranchées et un deuxième flux enrichi en paraffines linéaires et monobranchées.

Il a été découvert que ledit solide hybride cristallisé IM-22 à charpente zéolithique de type structural CHA, mis en œuvre comme adsorbant dans un procédé de séparation d'une charge hydrocarbonée contenant des paraffines linéaires, des paraffines monobranchées et

des paraffines multibranchées, permet la séparation des paraffines linéaires et monobranchées des paraffines multibranchées. Le flux enrichi en paraffines multibranchées et appauvri, voire dépourvu en paraffines monobranchées et linéaires présente un indice d'octane élevé et est avantageusement intégré au pool essence pour améliorer la qualité de l'essence.

Ledit nouveau solide hybride cristallisé IM-22 à charpente zéolithique de type structural CHA mis en œuvre comme adsorbant dans le procédé de séparation selon l'invention présente une sélectivité d'adsorption vis-à-vis des paraffines linéaires et monobranchées élevée par rapport aux paraffines multibranchées.

Les performances séparatrices dudit solide IM-22 comme adsorbant étant sensiblement améliorées par rapport aux performances d'un adsorbant zéolithique conventionnel, il en résulte une amélioration des performances du procédé de séparation par adsorption. La productivité du procédé de séparation selon l'invention s'en trouve améliorée.

Description de l'invention

La présente invention a pour objet un nouveau solide hybride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique appelé IM-22 de structure tridimensionnelle possédant une charpente zéolithique de type structural CHA, une topologie qui est à ce jour inédite dans la famille des ZIFs. Ledit solide IM-22 contient un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} connectés entre eux par deux ligands organiques imidazolates, le 2-méthylimidazolate (mIM) et un benzimidazolate (bIM) substitué sur le cycle benzénique. Ledit solide IM-22 présente un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1.

Le solide cristallisé IM-22 selon l'invention appartient à un réseau de Bravais de type R, le paramètre de maille est $a = b = 27,4$ ($\pm 0,2$ Å), $c = 24,4$ ($\pm 0,2$ Å), et les angles $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Ce diagramme de diffraction est obtenu par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406$ Å). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ , on calcule, en appliquant la relation de Bragg, les équidistances réticulaires d_{hkl} caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ . Une erreur absolue de $\Delta(2\theta)$ est estimée à $\pm 0,1^\circ$. L'intensité relative I/I_0 affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Dans la colonne des d_{hkl} , on a indiqué les valeurs moyennes des distances

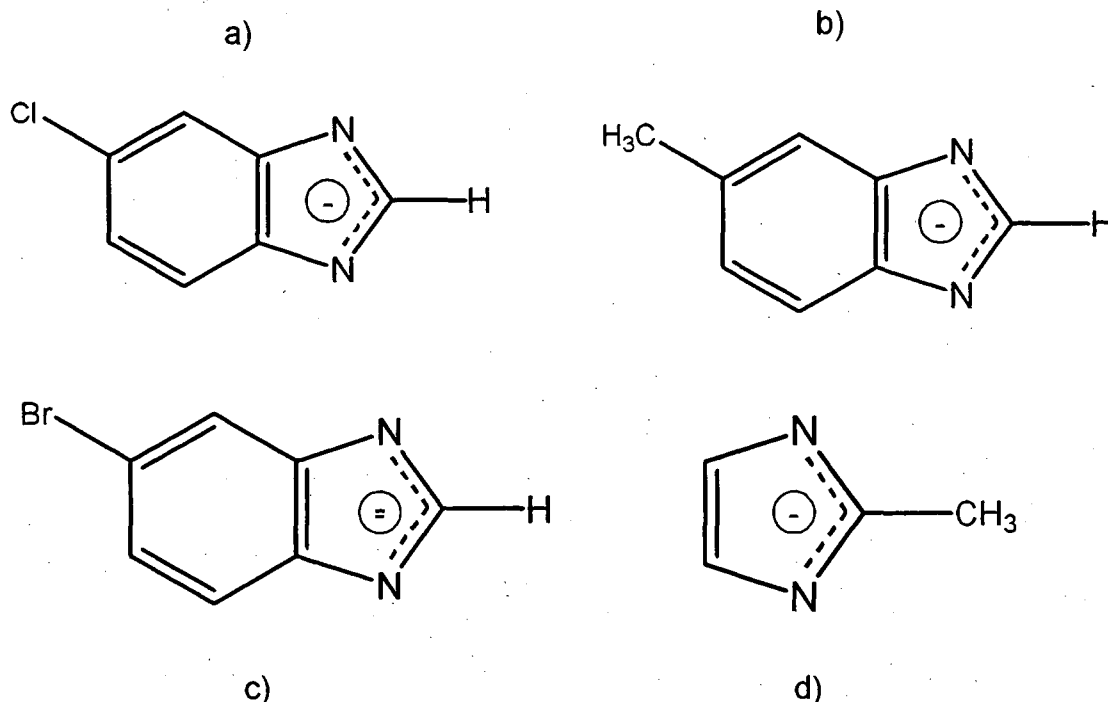
inter-réticulaires en Angströms (Å). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ comprise entre $\pm 0,5$ Å et $\pm 0,02$ Å.

Tableau 1 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide hybride cristallisé IM-22.

2θ (°)	I/I_0	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	I/I_0	d_{hkl} (Å)
5,21	100	33,89	20,05	3 - 12	8,85
6,46	50 - 70	27,32	20,31	1 - 10	8,74
8,30	10 - 20	21,30	20,86	1 - 10	8,51
10,51	20 - 40	16,82	21,10	1 - 10	8,41
10,90	25 - 60	16,22	21,90	1 - 15	8,11
11,18	5 - 15	15,82	22,29	1 - 10	7,97
12,67	5 - 15	13,96	22,81	0,1 - 5	7,79
12,91	15 - 25	13,70	23,36	2 - 15	7,77
15,02	3 - 15	11,79	23,64	0,5 - 10	7,52
15,35	10 - 25	11,53	25,50	0,5 - 10	6,98
16,63	5 - 15	10,66	27,30	1 - 10	6,53
16,94	10 - 30	10,46	27,93	0,1 - 10	6,38
17,09	35 - 70	10,37	28,38	0,1 - 5	6,29
17,60	3 - 15	10,07	28,70	0,1 - 5	6,22
17,82	5 - 20	9,95	29,50	1 - 15	6,05
18,55	0,1 - 5	9,56	33,94	0,5 - 5	5,28
19,03	3 - 15	9,32			
19,41	0,5 - 5	9,14			
19,70	0,1 - 2	9,01			

L'intensité relative I/I_0 est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X.

Le solide IM-22 présente l'association de deux ligands, le 2-méthylimidazolate (mIM) et un benzimidazolate (bIM) substitué sur le cycle benzénique. De préférence le benzimidazolate (bIM) est substitué en position 5. Des exemples préférés de substitution sur le cycle benzénique du benzimidazolate (bIM) sont le 5-chlorobenzimidazolate, le 5-bromobenzimidazolate et le 5-méthylbenzimidazolate. Les formules développées de chacun desdits ligands sont données ci-dessous (a = 5-chlorobenzimidazolate (noté cbIM), b = 5-méthylbenzimidazolate (noté mbIM), c = 5-bromobenzimidazolate (noté bbIM), d = 2-méthylimidazolate (noté mIM)).



Les centres métalliques du solide IM-22 à base de zinc sont connectés entre eux par les deux ligands mIM et bIM, bIM étant choisi dans le groupe constitué par le 5-chlorobenzimidazolate (noté cbIM), le 5-méthylbenzimidazolate (noté mbIM) et le 5-bromobenzimidazolate (noté bbIM). Le rapport molaire des ligands mIM/bIM est
 5 avantageusement entre 0,5 et 2, de préférence entre 0,7 et 1,5, de préférence entre 0,75 et 1,2. Autrement dit, la composition chimique de la charpente zéolithique de type structural CHA du solide IM-22 a pour motif de base $Zn(mIM)_x(bIM)_y$, avec $x + y = 2$; $0,5 \leq x \leq 1,5$ et
 10 $0,5 \leq y \leq 1,5$, de préférence avec $x + y = 2$; $0,75 \leq x \leq 1,25$ et $0,75 \leq y \leq 1,25$.

De manière avantageuse, la surface spécifique dudit solide IM-22 varie dans une gamme située entre 500 et 1000 m²/g et son volume microporeux entre 0,20 et 0,40 cm³/g. Ledit solide présente une porosité très majoritairement microporeuse.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation dudit solide hybride cristallisé IM-22 à charpente zéolithique de type structural CHA.

Le procédé de préparation du solide IM-22 comprend au moins les étapes suivantes :

- i) la dissolution d'au moins un précurseur du zinc (noté Prec-Zn) dans au moins un solvant S organique polaire,
- ii) l'ajout de deux ligands constitués par le 2-méthylimidazolate (mIM) et un benzimidazolate (bIM) dans la solution obtenue à l'étape i)
- iii) une période de chauffage du mélange issu de l'étape ii)

- iv) la filtration et le lavage du solide IM-22 obtenu, et
- v) le séchage dudit solide IM-22 suivi d'un traitement thermique.

Conformément à ladite étape i) du procédé de préparation du solide hybride cristallisé IM-22 selon l'invention, le précurseur de zinc est avantageusement choisi parmi les sels de zinc (II) tels que les chlorures, sulfates, acétates ou nitrates de zinc. Très préférentiellement, ledit précurseur utilisé est un nitrate de zinc.

Conformément à ladite étape i) du procédé de préparation, le solvant S est un solvant organique polaire, avantageusement un solvant choisi parmi le diméthylformamide (DMF), le diéthylformamide (DEF) et le mélange des deux solvants (DMF/DEF). Très préférentiellement le solvant S est un mélange de diméthylformamide/diéthylformamide (DMF/DEF). Dans le cas où le solvant S est un mélange DMF/DEF, le rapport volumique DMF/DEF est compris de préférence entre 0,5 et 2.

Conformément à ladite étape ii) du procédé de préparation, le benzimidazolate (bIM) est choisi dans le groupe constitué par le 5-chlorobenzimidazolate (noté cbIM), le 5-méthylbenzimidazolate (noté mbIM) et le 5-bromobenzimidazolate (noté bbIM). Les ligands utilisés dans le présent procédé à savoir le 2-méthylimidazolate (mIM) et le benzimidazolate (bIM) choisi parmi le cbIM, le mbIM et le bbIM sont des composés disponibles commercialement.

Conformément à ladite étape iii) du procédé de préparation, la période de chauffage du mélange issu de l'étape ii) est avantageusement comprise entre 1 et 30 jours, de manière préférée entre 1 et 20 jours et de manière plus préférée entre 7 et 20 jours, et la température est avantageusement comprise entre 60 et 150°C, de préférence entre 80 et 120°C et de manière encore plus préférentielle entre 90 et 110°C.

Conformément à ladite étape iv) du procédé de préparation, le solvant de lavage est un solvant polaire choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le diméthylformamide et le diéthylformamide, de préférence le solvant de lavage est choisi parmi le diméthylformamide, et le diéthylformamide, de manière plus préférée le solvant de lavage est le diméthylformamide.

Conformément à ladite étape v) du procédé de préparation, le séchage est avantageusement réalisé pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, de préférence entre 1 et 15 heures, de préférence entre 1 et 10 heures et de manière plus préférée entre 1

et 6 heures; et avantageusement à une température comprise entre 25 et 120°C, de préférence entre 25 et 100°C. Ledit traitement thermique généralement réalisé sous un flux de gaz (azote, hélium, air, etc.) est avantageusement réalisé pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, de préférence entre 1 et 15 heures, de préférence entre 1 et 10 heures et de manière plus préférée entre 1 et 7 heures, à une température avantageusement comprise entre 200 et 500°C, de préférence entre 200 et 300°C.

Le mélange réactionnel obtenu à l'issue de l'étape ii) présente avantageusement la composition molaire suivante :

1 (Prec-Zn) : 1 à 3 (mIM) : 1 à 3 (bIM) : 40 à 500 de S

De préférence, la composition molaire est la suivante :

1 (Prec-Zn) : 1 à 2 (mIM) : 1 à 2 (bIM) : 40 à 200 de S

Selon une variante du procédé de préparation du solide IM-22, le procédé comprend en outre entre les étapes iii) et iv) décrites ci-dessus, une étape d'ajout d'une base B dans le mélange issu de l'étape iii) suivie d'une deuxième étape de chauffage du mélange obtenu.

Selon cette variante du procédé, la base B est avantageusement sélectionnée dans le groupe constitué par les composés suivants: NaOH, KOH, NH₃ et N(C₂H₅)₃, de manière préférée dans le groupe constitué par NaOH et KOH et de manière plus préférentielle la base B est NaOH. Conformément à cette variante du procédé, la durée de ladite deuxième étape de chauffage du mélange, après ajout de la base B, est avantageusement comprise entre 1 et 30 jours, de manière préférée entre 1 et 15 jours, de manière préférée entre 1 et 7 jours et de manière plus préférée entre 3 et 7 jours, et la température est avantageusement comprise entre 60 et 150°C, de préférence entre 80 et 120°C et de manière encore plus préférentielle entre 90 et 110°C.

Selon cette variante du procédé, le mélange réactionnel obtenu à l'issue de l'étape d'ajout de la base B et avant la deuxième étape de chauffage, présente avantageusement la composition molaire suivante :

1 (Prec-Zn) : 1 à 3 (mIM) : 1 à 3 (bIM) : 0 à 2 B : 40 à 500 de S

De préférence, la composition molaire est la suivante :

1 (Prec-Zn) : 1 à 2 (mIM) : 1 à 2 (bIM) : 0,5 à 2 B : 40 à 200 de S

La présente invention se rapporte également à l'utilisation dudit solide hybride IM-22 comme adsorbant dans un procédé de séparation de paraffines multibranchées comprises dans une charge hydrocarbonée contenant des paraffines linéaires, des paraffines monobranchées et

des paraffines multibranchées ayant de 5 à 7 atomes de carbone par molécule, comprenant la mise en contact de ladite charge avec au moins ledit adsorbant IM-22 de manière à produire au moins un premier flux enrichi en paraffines multibranchées et un deuxième flux enrichi en paraffines linéaires et monobranchées.

5

On entend, au sens de la présente invention, par paraffines multibranchées des paraffines présentant au moins deux ramifications. Selon l'invention, les paraffines multibranchées incluent donc les paraffines dibranchées.

- 10 La charge traitée dans le procédé selon l'invention contient des composés hydrocarbonés ayant de 5 à 7 atomes de carbone par molécule. En particulier, elle contient des paraffines linéaires, des paraffines monobranchées et des paraffines multibranchées ayant de 5 à 7 atomes de carbone, plus avantageusement ayant 5 et/ou 6 atomes de carbone par molécule. Elle contient également avantageusement des composés oléfiniques ayant de 5 à 15 7 atomes de carbone par molécule. Les composés ayant au moins 7 atomes de carbone par molécule et présents dans ladite charge à traiter sont avantageusement des composés naphténiques, par exemple le méthylcyclohexane, et des composés aromatiques, en particulier du toluène et des xylènes. Ladite charge traitée dans le procédé selon l'invention est préférentiellement issue de la distillation atmosphérique du pétrole brut, d'une unité 20 d'isomérisation catalytique de paraffines, par exemple de paraffines en C5-C6, d'une unité de réformage (réformat léger) ou d'une unité de conversion (naphta d'hydrocraquage par exemple).

- La charge traitée dans le procédé selon l'invention peut notamment contenir du n-pentane, 25 du 2-méthylbutane, du néopentane, du n-hexane, du 2-méthylpentane, du 3-méthylpentane, du 2,2-diméthylbutane, du 2,3-diméthylbutane. Elle peut de plus contenir des alcanes cycliques, tels que le cyclopentane, le méthylcyclopentane, le cyclohexane, ainsi que des composés aromatiques tels que le benzène et le toluène. De manière préférée, les paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées représentent au moins 70 % poids de la charge à traiter. Les hydrocarbures C7+ (c'est à dire les composés hydrocarbonés 30 contenant au moins 7 atomes de carbone) sont présents en quantité minoritaire et représentent préférentiellement au plus 10 % poids, préférentiellement au plus 5 % poids de la charge à traiter dans le procédé de séparation selon l'invention.

- 35 La charge à traiter est en général de faible indice d'octane et le procédé selon l'invention consiste à la fractionner en au moins deux effluents distincts, à savoir un premier flux enrichi en paraffines multibranchées et un deuxième flux enrichi en paraffines linéaires et en paraffines monobranchées.

Ledit premier flux est enrichi en paraffines multibranchées ayant préférentiellement 5 et/ou 6 atomes de carbone par molécule. Il présente un indice d'octane moteur et recherche élevé (RON au moins égal à 86, préférentiellement au moins égal à 90) et contient avantageusement des composés naphéniques et/ou aromatiques. Les paraffines multibranchées représentent préférentiellement de 60 à 100 % poids, très préférentiellement de 70 à 99 % poids, dudit premier flux. Ledit premier flux présente un gain d'indice d'octane recherche d'au moins 2 points par rapport à la charge hydrocarbonée à traiter.

Ledit deuxième flux est enrichi en paraffines linéaires ayant préférentiellement 5 et/ou 6 atomes de carbone par molécule et en paraffines monobranchées ayant préférentiellement 5 et/ou 6 atomes de carbone par molécule. Il présente un indice d'octane moteur et recherche inférieur à celui dudit premier flux. Les paraffines linéaires et monobranchées représentent préférentiellement de 80 à 100 % poids dudit deuxième flux.

Selon l'invention, ledit adsorbant IM-22 adsorbe préférentiellement les paraffines linéaires et les paraffines monobranchées présentes dans la charge à traiter. Lesdites paraffines linéaires et monobranchées, sélectivement retenues par ledit adsorbant, représentent la majeure partie dudit deuxième flux produit par le procédé de séparation de l'invention. Les paraffines multibranchées ne sont pas retenues par ledit adsorbant et représentent la majeure partie dudit premier flux produit par le procédé de séparation de l'invention. Plus particulièrement, ledit adsorbant IM-22 réalise la séparation des isomères de paraffines présents dans ladite charge hydrocarbonée de sorte qu'au moins ledit premier flux et au moins ledit deuxième flux soient produits.

Selon une variante de réalisation particulière du procédé de séparation de l'invention, la charge est séparée en trois flux distincts respectivement riche en paraffines linéaires, riche en paraffines monobranchées et riche en paraffines multibranchées avec éventuellement des composés naphéniques et/ou aromatiques. Lesdits trois flux distincts respectivement riche en paraffines linéaires, riche en paraffines monobranchées et riche en paraffines multibranchées présentent respectivement des indices d'octane moteur et recherche croissants.

Selon le procédé de séparation selon l'invention, le fractionnement de la charge hydrocarbonée à traiter s'effectue avantageusement dans une unité de séparation contenant un ou plusieurs adsorbants, au moins un des adsorbants étant l'adsorbant IM-22 tel que décrit plus haut dans la présente description.

Le procédé de séparation selon l'invention est mis en œuvre selon des techniques de séparation par adsorption bien connues de l'Homme du métier. En particulier, il est

avantageusement mis en oeuvre par un procédé d'adsorption à pression modulée (PSA ou Pressure Swing Adsorption selon la terminologie anglaise) ou par un procédé d'adsorption à température modulée (TSA ou Temperature Swing Adsorption selon la terminologie anglaise). Il est encore avantageusement mis en oeuvre par un procédé de type lit mobile simulé (LMS).

Dans le cas préféré où le procédé de séparation selon l'invention est mis en oeuvre par adsorption à pression modulée (PSA), au moins un lit dudit adsorbant IM-22 tel que décrit plus haut dans la présente description est placé dans au moins une colonne d'adsorption. Plusieurs colonnes pourvues dudit adsorbant sont généralement installées en parallèle. Chaque colonne subit un cycle comportant au moins une étape d'adsorption et au moins une étape de désorption, lesquelles sont éventuellement entrecoupées par des étapes de dépressurisation, d'égalisation de pression et de re-pressurisation. Le traitement continu de la charge est assuré par permutation des périodes des cycles pratiquées dans les différentes colonnes placées en parallèle. Le principe même du procédé PSA réside dans l'enchaînement cyclique des phases d'adsorption à haute pression et de désorption à basse pression, avec éventuellement des étapes supplémentaires d'égalisation de pression et de purge. Le mode de fonctionnement du procédé PSA est rappelé dans la demande de brevet FR-A-2.910.457.

Pour la mise en oeuvre de l'étape d'adsorption, la charge hydrocarbonée à traiter est introduite dans au moins une colonne d'adsorption par l'extrémité d'alimentation. La pression partielle des paraffines dans ladite charge à traiter est au moins égale à 10^{-3} MPa (1 kPa), de préférence au moins égale à 0,01 MPa. La pression partielle des paraffines dans ladite charge à traiter est au plus égale à 7MPa, préférentiellement au plus égale à 5 MPa. La pression totale à laquelle est mise en oeuvre ladite étape d'adsorption est préférentiellement comprise entre 0,01 et 7 MPa, préférentiellement entre 0,1 et 5 MPa. Ladite étape d'adsorption conduit à la production dudit premier flux enrichi en paraffines multibranchées, lesquelles n'ont pas d'affinité pour ledit adsorbant IM-22 de sorte qu'elles ne s'adsorbent pas ou peu tandis que les paraffines linéaires et monobranchées sont adsorbées par le(s) lit(s) d'adsorbants IM-22. La désorption des paraffines linéaires et monobranchées est réalisée par abaissement de la pression dans la(es) colonne(s) d'adsorption, la pression de désorption étant généralement comprise entre 0,01 et 1 MPa, et/ou par un gaz de purge qui est introduit dans la(es) colonne(s) par l'extrémité de production. Le gaz de purge est préférentiellement formé de composés qui ne sont que faiblement adsorbés par l'adsorbant. De manière préférée, le gaz de purge est soit de l'hydrogène soit un flux d'hydrocarbures riche en isopentane, ledit flux étant avantageusement obtenu par une distillation (une colonne de déisopentaniseur) de la charge C5-C7 à traiter, préférentiellement de la charge C5-C6 à traiter, en amont ou en aval du procédé de séparation. Les étapes de désorption

produisent ledit deuxième flux enrichi en paraffines linéaires et paraffines monobranchées. Le procédé de séparation selon l'invention, mis en œuvre par adsorption à pression modulée (PSA), est avantageusement réalisé à une température comprise entre 100 et 200°C.

5 Dans le cas préféré où le procédé de séparation selon l'invention est mis en œuvre par adsorption à température modulée (TSA), le fonctionnement du procédé reprend le même enchaînement cyclique de phases d'adsorption et de désorption que celui mis en œuvre pour un procédé PSA tel que décrit ci-dessus, la désorption des paraffines linéaires et monobranchées étant réalisée par une augmentation de la température dans la(es)
10 colonne(s) d'adsorption. De manière préférée, l'étape d'adsorption est opérée à une température comprise entre 100 et 200°C et l'étape de désorption est opérée à une température comprise entre 200 et 300°C. Le procédé de séparation selon l'invention, mis en œuvre par adsorption à température modulée (TSA), est avantageusement réalisé à une pression comprise entre 0,01 et 7 MPa.

15 Mis en œuvre par adsorption à pression modulée (PSA) ou par adsorption à température modulée (TSA), le procédé de séparation selon l'invention est réalisé en phase gaz. Selon l'un ou l'autre des modes de réalisation (PSA ou TSA), la pression partielle des paraffines dans la charge à traiter est au moins égale à 10^{-3} MPa, de préférence au moins égale à
20 0,01 MPa.

Une troisième technique de séparation par adsorption avantageusement mise en œuvre pour réaliser le procédé de séparation de l'invention consiste à fractionner la charge à traiter dans un procédé en lit mobile simulé (LMS) pour produire au moins ledit premier flux et au
25 moins ledit deuxième flux. Le principe du procédé LMS est bien connu de l'Homme du métier et est décrit en détail dans le document G. Ash, K. Barth, G. Hotier, L. Mank and P. Renard, Revue de l'Industrie Française du Pétrole, 49, 541 (1994) et dans le brevet US 2,985,589. Le procédé LMS, réalisé en phase liquide, met en œuvre au moins une colonne d'adsorption dans laquelle sont menées simultanément les phases d'adsorption et de désorption au sein
30 de zones distinctes. Conformément à l'invention, ladite colonne d'adsorption est pourvue d'au moins un lit dudit adsorbant IM-22 tel que décrit plus haut dans la présente description. La désorption des paraffines linéaires et monobranchées est réalisée par passage d'un éluant ayant moins d'affinité pour ledit adsorbant IM-22 que les paraffines linéaires et monobranchées mais plus d'affinité pour ledit adsorbant que les paraffines multibranchées.
35 Un choix avantageux d'éluant est l'isopentane.

Le procédé LMS est mis en œuvre en phase liquide. Il est opéré à une température comprise entre 100 et 200 °C. La pression est choisie afin de maintenir la charge en phase liquide dans les conditions du procédé de séparation selon l'invention. De manière préférée,

elle est comprise entre 1 et 4 MPa. La quantité de paraffines impliquée dans la mise en œuvre dudit procédé LMS est telle que la pression partielle équivalente desdites paraffines dans la charge est comprise en 0,6 et 4 MPa. Par un calcul d'équilibre liquide-vapeur, on détermine une pression partielle équivalente dans une phase gaz qui serait en équilibre avec la phase liquide.

Selon un mode de réalisation préférée du procédé de séparation de l'invention, ledit procédé comprend au moins une étape d'hydroisomérisation. Plus précisément, ledit deuxième flux enrichi en paraffines linéaires et monobranchées, produit par le procédé de l'invention, est recyclé vers une unité réactionnelle pour la mise en œuvre de ladite étape d'hydroisomérisation. Ladite étape d'hydroisomérisation convertit lesdites paraffines linéaires et monobranchées présentes dans ledit deuxième flux de faible indice d'octane en paraffines multibranchées à indice d'octane plus élevé.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : protocole de préparation du IM-22 avec les ligands 2-méthylimidazole (mIM) et 5-chlorobenzimidazole (cbIM)

80 mmol de 2-méthylimidazole, 80 mmol de 5-chlorobenzimidazole et 40 mmol de nitrate de zinc hexahydraté sont dissous dans 500 mL d'un mélange diméthylformamide/diéthylformamide (rapport volumique 1:1) dans une bouteille en Téflon de 1 L. Le mélange est ensuite chauffé à 100°C pendant 14 jours. Le produit obtenu est filtré, puis lavé par du diméthylformamide avant d'être déposé dans un creuset et mis à sécher à 100 °C pendant 2 heures. Au final le produit est obtenu sous forme de poudre cristalline.

Le solide séché subit ensuite un traitement thermique à 250°C pendant 6 heures. La surface BET du solide IM-22 après traitement thermique est de 740 m²/g, le volume microporeux est de 0,33 cm³/g.

Une analyse CHNO après traitement thermique à 250°C du solide IM-22 donne la composition suivante : C 42,45%; H 2,68%; N 17,64%; O 6,18%, le reste de la composition étant assurée par le zinc et le chlore. A partir de l'analyse CHNO, le rapport molaire mIM/cbIM obtenu est de 0,85.

Exemple 2 : performances séparatrices du IM-22 pour la séparation d'un mélange 3-méthylpentane/2,2-diméthylbutane (mélange 3MP/22DMB)

Cet exemple illustre la séparation de paraffines multibranchées de paraffines monobranchées opérée en présence du solide IM-22 utilisé comme adsorbant à charpente zéolithique de type structural CHA. Les performances séparatrices, particulièrement la capacité d'adsorption et la sélectivité d'adsorption, du solide IM-22 ont été évaluées par la méthode des courbes de perçage. L'IM-22 est testé pour la séparation du mélange 3-méthylpentane/2,2-diméthylbutane. L'essai a été réalisé dans les conditions suivantes :
température égale à 125°C, pression partielle des hydrocarbures égale à 13 kPa (0,13 bar), et débit de 1 NL/h. Le rapport des concentrations molaires du 3MP et du 22DMB dans la charge est égal à 1:

2 grammes du solide IM-22, préparé selon le protocole dans l'exemple 1, sont placés dans une colonne d'une longueur d'environ 10 cm. Le solide IM-22 est prétraité sous un flux d'hélium à une température égale à 250°C. Ensuite la température de la colonne est stabilisée à la température d'adsorption égale à 125°C et la pression totale dans la colonne est égale à 0,1 MPa. La courbe de perçage est déclenchée en basculant l'alimentation de la colonne constituée d'un flux d'hélium pur sur un mélange composé de 3MP et de 22DMB dilué dans l'hélium. La concentration du 3 MP et du 22DMB en sortie de la colonne est suivie au cours du temps par chromatographie en phase gaz jusqu'à ce que l'ensemble des concentrations se stabilisent à leurs valeurs d'entrées. La courbe de perçage de chaque constituant de la charge peut ainsi être construite.

Les courbes représentant les concentrations des constituants en fonction du temps sont appelées "courbes de perçage". Le premier moment de la courbe de perçage d'un composé donné, dans le cas présent du 3MP et du 22 DMB, permet de calculer la quantité adsorbée de chaque composé par la méthode bien connue dite "des moments" (Ruthven, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons ed, 1984).

Le premier moment de la courbe est obtenu par l'intégration

$$\mu_{1,i} = \int \left(1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,0}}\right) dt$$

où $c_{i,0}$ est la concentration initiale du composé i dans la charge et $c_{i,t}$ est la concentration en sortie du composé i, en fonction du temps.

La quantité adsorbée en composé i est proportionnelle au premier moment de la courbe de perçage (après correction pour le temps mort). Elle est donnée par la formule :

$$Q_{ads,i} = \frac{F \mu_{1,i} P_i}{m \cdot \rho \cdot P_{tot}}$$

5

P_i est la pression partielle du composé i dans la charge, P_{tot} la pression totale, m la masse d'adsorbant, ρ la densité de grain de l'adsorbant, F le débit molaire total, $\mu_{1,i}$ le premier moment de la courbe de perçage du composé i, et $Q_{ads,i}$ la quantité adsorbée du composé i.

- 10 La sélectivité d'adsorption α entre les composés i et j, à savoir entre le 3MP et le 22DMB dans le présent exemple, est calculée selon la formule :

$$\alpha_{i/j} = \frac{Q_{ads,i} \times P_j}{Q_{ads,j} \times P_i}$$

- 15 où P_i et P_j sont respectivement les pressions partielles du composé i et du composé j et $Q_{ads,i}$ et $Q_{ads,j}$ sont respectivement les quantités adsorbées du composé i et du composé j.

- Le tableau 2 rassemble les performances séparatrices du solide IM-22 en termes de capacité d'adsorption (quantité adsorbée en 3MP et en 22DMB) et de sélectivité d'adsorption.
- 20

On reproduit le test décrit ci-dessus pour la détermination de la capacité d'adsorption de la zéolithe 5A conventionnellement utilisée pour la séparation d'isomères de paraffines. Les résultats figurent dans le tableau 2.

25

Tableau 2 : Capacité d'adsorption et sélectivité d'adsorption du solide IM-22 et de la zéolithe 5A pour l'adsorption du mélange 3-méthylpentane/2,2-diméthylbutane (3MP/22DMB)

Solide	Quantité adsorbée 3MP (mmol/cm ³ d'adsorbant)	Quantité adsorbée 22DMB (mmol/cm ³ d'adsorbant)	Sélectivité $\alpha_{3MP/22DMB}$
IM-22	0,38 +/- 0,015	0,03 +/- 0,015	8
5A	0,03 +/- 0,015	0,03 +/- 0,015	1

- 30 Les résultats figurant dans le tableau 2 démontrent que l'IM-22 présente une sélectivité envers le 3-méthylpentane par rapport au 2,2-diméthylbutane. La sélectivité, directement proportionnelle au rapport des quantités adsorbées de 3MP et de 22DMB, démontre que la

quantité de 3MP adsorbée est huit fois supérieure à celle du 22DMB. Le solide IM-22 est donc sélectif pour séparer le 3-méthylpentane (paraffine monobranchée) du 2,2-diméthylbutane (paraffine dibranchée). Au contraire, la zéolithe 5A, conventionnellement utilisée pour la séparation des isomères de paraffines linéaires et monobranchées, ne permet pas de séparer les paraffines branchées en fonction de leur degré de branchement : toutes les paraffines branchées, y compris les paraffines monobranchées, restent exclues de la porosité de la zéolithe 5A. La capacité d'adsorption du solide zéolithique 5A est d'ailleurs quasi nulle.

Exemple 3 : performances séparatrices du IM-22 pour la séparation d'un mélange n-hexane/3-méthylpentane/2,2-diméthylbutane (mélange n-C6/3MP/22DMB)

Cet exemple illustre la séparation de paraffines multibranchées de paraffines monobranchées et linéaires opérée en présence du solide IM-22. Les performances séparatrices, particulièrement la capacité d'adsorption et la sélectivité d'adsorption, du solide IM-22 ont été évaluées par la méthode des courbes de perçage. Le solide IM-22 est testé pour la séparation du mélange n-hexane/3-méthylpentane/2,2-diméthylbutane. L'essai a été réalisé dans les conditions suivantes : température d'adsorption égale à 125°C, pression partielle des hydrocarbures égale à 20 kPa (0,20 bar), rapport des concentrations molaires de n-C6/3MP/22DMB dans la charge égale à 1/1/1 et le débit de 1 NL/h.

La séparation est réalisée par une colonne d'une longueur d'environ 10 cm, remplie de 2 grammes du solide IM-22. Le solide IM-22 est prétraité sous un flux d'hélium à une température égale à 250°C. Ensuite la température de la colonne est stabilisée à la température d'adsorption égale à 125°C. La pression totale dans la colonne est égale 0,1 MPa. La courbe de perçage est déclenchée en basculant l'alimentation de la colonne constituée d'un flux d'hélium pur sur un mélange composé de nC6, 3MP et 22DMB dilué dans l'hélium. La concentration, en sortie de la colonne, du n-C6, du 3MP et du 22DMB est suivie au cours du temps par chromatographie en phase gaz jusqu'à ce que l'ensemble des concentrations se stabilisent à leurs valeurs d'entrées. La courbe de perçage de chaque constituant peut être ainsi construite.

Les quantités adsorbées en n-C6, 3MP et 22DMB par le solide IM-22 ainsi que les sélectivités d'adsorption sont calculées d'une manière analogue à celle expliquée dans l'exemple 2. Les résultats figurent dans le tableau 3.

On reproduit le test décrit ci-dessus pour évaluer les performances séparatrices de la zéolithe 5A, conventionnellement utilisée pour la séparation d'isomères de paraffines, dans

la séparation du mélange n-hexane/3-méthylpentane/2,2-diméthylbutane. Les résultats figurent dans le tableau 3.

Tableau 3 : Capacité d'adsorption du solide IM-22 et de la zéolithe 5A pour l'adsorption du mélange n-hexane/3-méthylpentane/2,2-diméthylbutane (n-C6/3MP/22DMB)

Solide		IM-22	5A
Qads (mmol/cm ³ d'adsorbant)	nC6	0,5 +/- 0.015	1,0 +/- 0.015
	3MP	0,2 +/- 0.015	0,01 +/- 0.015
	22DMB	0,01 +/- 0.015	0,01 +/- 0.015

Les résultats figurant dans le tableau 3 démontrent que le solide IM-22 présente une sélectivité envers le nC6 et le 3MP tandis que le 22DMB ne s'adsorbe pas. Le solide IM-22 est donc capable de séparer les paraffines linéaires et monobranchées des paraffines multibranchées. La sélectivité d'adsorption du solide IM-22 pour le n-C6 et le 3-MP envers le 22DMB est très élevée.

Au contraire, la zéolithe 5A, adsorbe le n-C6 mais n'adsorbe ni le 3MP ni le 22DMB. La zéolithe 5A permet donc de séparer des paraffines linéaires de paraffines branchées, mais ne sépare pas les paraffines branchées entre elles selon leur degré de branchement.

REVENDICATIONS

1. Solide hybride cristallisé à matrice mixte organique-inorganique IM-22, de structure tridimensionnelle, possédant une charpente zéolithique de type structural CHA contenant un réseau inorganique de centres métalliques à base de cations Zn^{2+} connectés entre eux par deux ligands organiques imidazolate, le 2-méthylimidazolate (mIM) et un benzimidazolate (bIM) substitué sur le cycle benzénique, ledit solide présentant un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous:

$2\theta (^{\circ})$	I/I_0	$d_{hkl} (\text{\AA})$	$2\theta (^{\circ})$	I/I_0	$d_{hkl} (\text{\AA})$
5,21	100	33,89	20,05	3 - 12	8,85
6,46	50 - 70	27,32	20,31	1 - 10	8,74
8,30	10 - 20	21,30	20,86	1 - 10	8,51
10,51	20 - 40	16,82	21,10	1 - 10	8,41
10,90	25 - 60	16,22	21,90	1 - 15	8,11
11,18	5 - 15	15,82	22,29	1 - 10	7,97
12,67	5 - 15	13,96	22,81	0,1 - 5	7,79
12,91	15 - 25	13,70	23,36	2 - 15	7,77
15,02	3 - 15	11,79	23,64	0,5 - 10	7,52
15,35	10 - 25	11,53	25,50	0,5 - 10	6,98
16,63	5 - 15	10,66	27,30	1 - 10	6,53
16,94	10 - 30	10,46	27,93	0,1 - 10	6,38
17,09	35 - 70	10,37	28,38	0,1 - 5	6,29
17,60	3 - 15	10,07	28,70	0,1 - 5	6,22
17,82	5 - 20	9,95	29,50	1 - 15	6,05
18,55	0,1 - 5	9,56	33,94	0,5 - 5	5,28
19,03	3 - 15	9,32			
19,41	0,5 - 5	9,14			
19,70	0,1 - 2	9,01			

L'intensité relative I/I_0 est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X.

2. Solide hybride cristallisé IM-22 selon la revendication 1 dans lequel ledit benzimidazolate (bIM) substitué sur le cycle benzénique est choisi parmi le 5-chlorobenzimidazolate, le 5-bromobenzimidazolate et le 5-méthylbenzimidazolate.
3. Solide hybride cristallisé IM-22 selon l'une des revendications 1 ou 2 appartenant à un réseau de Bravais de type R, avec comme paramètres de maille $a = b = 27,4 (+/- 0,2 \text{ \AA})$, $c = 24,4 (+/- 0,2 \text{ \AA})$, et les angles $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$.

4. Solide hybride cristallisé IM-22 selon l'une des revendications 1 à 3 tel qu'il présente une composition chimique de charpente structural de type **CHA** ayant pour motif de base $\text{Zn}(\text{mIM})_x(\text{bIM})_y$, dans lequel le rapport molaire des ligands mIM/bIM est compris entre 0,5 et 2.

5

5. Solide hybride cristallisé IM-22 selon l'une des revendications 1 à 4 tel qu'il présente une composition chimique de charpente structural de type **CHA** ayant pour motif de base $\text{Zn}(\text{mIM})_x(\text{bIM})_y$, avec $x + y = 2$; $0,5 \leq x \leq 1,5$ et $0,5 \leq y \leq 1,5$,

- 10 6. Solide hybride cristallisé IM-22 selon l'une des revendications 1 à 5 tel qu'il présente une surface spécifique comprise entre 500 et 1000 m^2/g et un volume microporeux compris entre 0,20 et 0,40 cm^3/g .

- 15 7. Procédé de préparation d'un solide hybride cristallisé IM-22 à matrice mixte organique-inorganique comprenant au moins les étapes suivantes :

- i) la dissolution d'au moins un précurseur du zinc (noté Prec-Zn) dans au moins un solvant S organique polaire,
- ii) l'ajout de deux ligands constitués par le 2-méthylimidazolate (mIM) et un benzimidazolate (bIM) dans la solution obtenue à l'étape i)
- 20 iii) une période de chauffage du mélange issu de l'étape ii)
- iv) la filtration et le lavage du solide IM-22 obtenu, et
- v) le séchage dudit solide IM-22 suivi d'un traitement thermique.

- 25 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la composition molaire du mélange obtenu à l'issue de l'étape ii) est la suivante :

1 (Prec-Zn) : 1 à 3 (mIM) : 1 à 3 (bIM) : 40 à 500 de S.

9. Procédé selon la revendication 7 comprenant en outre entre les étapes ii) et iii) une étape d'ajout de base B suivi d'une deuxième étape de chauffage.

30

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel la composition molaire du mélange obtenu à l'issue de l'étape d'ajout de la base B est la suivante:

1 (Prec-Zn) : 1 à 3 (mIM) : 1 à 3 (bIM) : 0 à 2 B : 40 à 500 de S.

35

11. Procédé de séparation de paraffines multibranchées comprises dans une charge hydrocarbonée contenant des paraffines linéaires, des paraffines monobranchées et des paraffines multibranchées ayant de 5 à 7 atomes de carbone par molécule, comprenant la mise en contact de ladite charge avec au moins le solide hybride IM-22 selon l'une des revendications 1 à 6 ou préparé selon l'une des revendications 7 à 10, de manière à produire au moins un premier flux enrichi en paraffines multibranchées et un deuxième flux enrichi en paraffines linéaires et monobranchées.
12. Procédé de séparation selon la revendication 11, dans lequel ladite charge contient des paraffines linéaires, des paraffines monobranchées et des paraffines multibranchées ayant 5 et/ou 6 atomes de carbone par molécule
13. Procédé de séparation selon l'une des revendications 11 à 12 dans lequel les paraffines multibranchées représentent de 60 à 100% poids dudit premier flux.
14. Procédé de séparation selon l'une des revendications 11 à 13 tel qu'il est mis en oeuvre par un procédé d'adsorption à pression modulée (PSA) ou par un procédé d'adsorption à température modulée (TSA) ou par un procédé de type lit mobile simulé (LMS).
15. Procédé de séparation selon l'une des revendications 11 à 14 comprenant au moins une étape d'hydroisomérisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B39/00 C07F3/00 B01J20/02 C10G25/00 C10G67/06
ADD.

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)
C01B C07F B01J C10G

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, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/020745 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]; YAGHI OMAR M [US]; FURUKAWA HIROYASU [US]; WANG) 12 February 2009 (2009-02-12) table A paragraph [0072] - paragraph [0077] paragraph [00118] - paragraph [00158] -----	1-15
A	WO 2008/140788 A1 (UNIV CALIFORNIA [US]; YAGHI OMAR M [US]; HAYASHI HIDEKI [JP]; BANERJEE) 20 November 2008 (2008-11-20) paragraph [0079] - paragraph [00103] paragraph [00127] - paragraph [00208] ----- -/-	1-15



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

30 July 2012

Date of mailing of the international search report

06/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/000209

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	R. BANERJEE, A. PHAN, B. WANG, C. KNOBLER, H. FURUKAWA, M. O'KEEFFE, O. YAGHI: "High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework and Application to CO ₂ Capture", SCIENCE, vol. 319, 15 February 2008 (2008-02-15), pages 939-943, XP002667018, the whole document	1-15
A	K. SUNG PARK, Z. NI, A. CÔTÉ, J. YONG CHOI, R. HUANG, F. URIBE-ROMO, H. CHAE, M. O'KEEFFE, O. YAGHI: "Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks", PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, vol. 103, no. 27, 5 July 2006 (2006-07-05), pages 10186-10191, XP002667019, the whole document	1-15
A	CANAN GÜCÜYENER ET AL: "Ethane/Ethene Separation Turned on Its Head: Selective Ethane Adsorption on the Metal-Organic Framework ZIF-7 through a Gate-Opening Mechanism", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 132, no. 50, 22 December 2010 (2010-12-22), pages 17704-17706, XP055016114, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja1089765 the whole document	11-15
A	ANDREW SIRJOOSINGH ET AL: "Grand-Canonical Monte Carlo and Molecular-Dynamics Simulations of Carbon-Dioxide and Carbon-Monoxide Adsorption in Zeolitic Imidazolate Framework Materials", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 114, no. 5, 11 February 2010 (2010-02-11), pages 2171-2178, XP055016168, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp908058n column III, lines 6-37	1-15
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/000209

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NATARAJAN S ET AL: "Non-carboxylate based metal-organic frameworks (MOFs) and related aspects", CURRENT OPINION IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE LTD, OXFORD, GB, vol. 13, no. 3-4, 1 June 2009 (2009-06-01) , pages 46-53, XP026524555, ISSN: 1359-0286, DOI: 10.1016/J.COSSMS.2009.05.002 [retrieved on 2009-06-14] column V, line 7 - column VIII, line 11 -----	1-15
A	US 2009/211440 A1 (REYES SEBASTIAN C [US] ET AL) 27 August 2009 (2009-08-27) examples 1-10 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000209

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009020745 A2	12-02-2009	EP 2167511 A2	31-03-2010
		US 2010186588 A1	29-07-2010
		WO 2009020745 A2	12-02-2009
WO 2008140788 A1	20-11-2008	EP 2155608 A1	24-02-2010
		US 2010132549 A1	03-06-2010
		WO 2008140788 A1	20-11-2008
US 2009211440 A1	27-08-2009	US 2009211440 A1	27-08-2009
		US 2009216059 A1	27-08-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000209

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B39/00 C07F3/00 B01J20/02 C10G25/00 C10G67/06 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) C01B C07F B01J C10G		
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, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2009/020745 A2 (UNIV CALIFORNIA [US]; YAGHI OMAR M [US]; FURUKAWA HIROYASU [US]; WANG) 12 février 2009 (2009-02-12) tableau A alinéa [0072] - alinéa [0077] alinéa [00118] - alinéa [00158] -----	1-15
A	WO 2008/140788 A1 (UNIV CALIFORNIA [US]; YAGHI OMAR M [US]; HAYASHI HIDEKI [JP]; BANERJEE) 20 novembre 2008 (2008-11-20) alinéa [0079] - alinéa [00103] alinéa [00127] - alinéa [00208] ----- -/--	1-15
☒ 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 30 juillet 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/08/2012
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 Lecerf, Nicolas

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	R. BANERJEE, A. PHAN, B. WANG, C. KNOBLER, H. FURUKAWA, M. O'KEEFFE, O. YAGHI: "High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework and Application to CO ₂ Capture", SCIENCE, vol. 319, 15 février 2008 (2008-02-15), pages 939-943, XP002667018, le document en entier	1-15
A	----- K. SUNG PARK, Z. NI, A. CÔTÉ, J. YONG CHOI, R. HUANG, F. URIBE-ROMO, H. CHAE, M. O'KEEFFE, O. YAGHI: "Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks", PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, vol. 103, no. 27, 5 juillet 2006 (2006-07-05), pages 10186-10191, XP002667019, le document en entier	1-15
A	----- CANAN GÜCÜYENER ET AL: "Ethane/Ethene Separation Turned on Its Head: Selective Ethane Adsorption on the Metal-Organic Framework ZIF-7 through a Gate-Opening Mechanism", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 132, no. 50, 22 décembre 2010 (2010-12-22), pages 17704-17706, XP055016114, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja1089765 le document en entier	11-15
A	----- ANDREW SIRJOOSINGH ET AL: "Grand-Canonical Monte Carlo and Molecular-Dynamics Simulations of Carbon-Dioxide and Carbon-Monoxide Adsorption in Zeolitic Imidazolate Framework Materials", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 114, no. 5, 11 février 2010 (2010-02-11), pages 2171-2178, XP055016168, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp908058n colonne III, ligne 6-37 ----- -/-	1-15

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	NATARAJAN S ET AL: "Non-carboxylate based metal-organic frameworks (MOFs) and related aspects", CURRENT OPINION IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE LTD, OXFORD, GB, vol. 13, no. 3-4, 1 juin 2009 (2009-06-01), pages 46-53, XP026524555, ISSN: 1359-0286, DOI: 10.1016/J.COSSMS.2009.05.002 [extrait le 2009-06-14] colonne V, ligne 7 - colonne VIII, ligne 11 -----	1-15
A	US 2009/211440 A1 (REYES SEBASTIAN C [US] ET AL) 27 août 2009 (2009-08-27) exemples 1-10 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000209

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009020745 A2	12-02-2009	EP 2167511 A2 US 2010186588 A1 WO 2009020745 A2	31-03-2010 29-07-2010 12-02-2009
WO 2008140788 A1	20-11-2008	EP 2155608 A1 US 2010132549 A1 WO 2008140788 A1	24-02-2010 03-06-2010 20-11-2008
US 2009211440 A1	27-08-2009	US 2009211440 A1 US 2009216059 A1	27-08-2009 27-08-2009