

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 104 577

②1 N° d'enregistrement national : **19 14586**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 15/08 (2019.12), C 07 C 15/073, 15/06, 15/04, 7/09**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.12.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.06.21 Bulletin 21/24.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *IFP Energies nouvelles Etablissement public — FR.*

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

⑦3 Titulaire(s) : *IFP Energies nouvelles Etablissement public.*

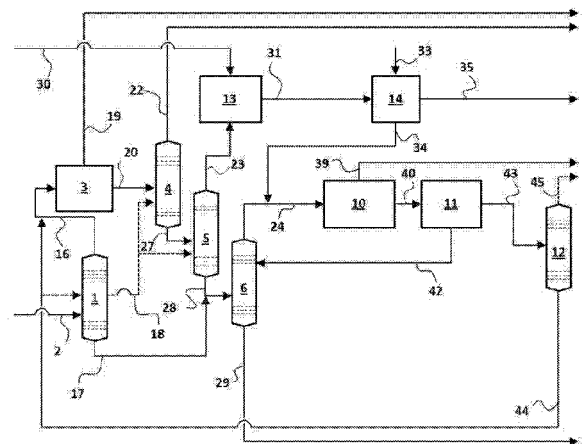
⑦4 **Dispositif(s) procédé de conversion de composés aromatiques par alkylation de toluène par du CO.**

⑦5 Dispositif et procédé de conversion de composés aro-

matiques, comprenant/utilisant : une unité de séparation des xylènes adaptée pour traiter une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) et produire un extrait comprenant du paraxylène (39) et un raffinat (40); une unité

d'isomérisation (11) adaptée pour traiter le raffinat et produire un isomérat (42) enrichi en paraxylène envoyé vers un train de fractionnement (4-6); une section réactionnelle d'alkylation (13) adaptée pour traiter une coupe comprenant du toluène (23) avec une source de CO (30) et produire un effluent d'alkylation (31) comprenant du paratolualdéhyde; et une section réactionnelle d'hydrogénation (14) adaptée pour traiter au moins une partie de l'effluent d'alkylation (31) comprenant du paratolualdéhyde et produire un effluent d'hydrogénation (34) comprenant du paraxylène envoyé vers l'unité de séparation des xylènes.

Figure 1 à publier



FR 3 104 577 - A1



Description

Titre de l'invention : Dispositif et procédé de conversion de composés aromatiques par alkylation de toluène par du CO

Domaine technique

- [0001] L'invention porte sur la conversion d'aromatiques dans le cadre de la production d'aromatiques pour la pétrochimie (benzène, toluène, paraxylène, orthoxylène). Plus particulièrement, l'objet de l'invention est de pouvoir contrôler les quantités respectives de benzène et de paraxylène.
- [0002] Le complexe aromatique (ou dispositif de conversion de composés aromatiques) est alimenté par des charges majoritairement composées de six à dix atomes de carbones ou plus notées charges C6 à C10+. Différentes sources de composés aromatiques peuvent être introduites dans un complexe aromatique, la plus répandue étant le procédé de reformage catalytique des naphthas. Des mélanges de composés aromatiques obtenus par procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique peuvent également, après traitement de purification, être introduits dans un complexe aromatique. On peut par exemple considérer le procédé de pyrolyse catalytique de la biomasse lignocellulosique comme source d'aromatiques.
- [0003] Au sein d'un complexe aromatique, quel qu'en soit la source d'aromatiques, le benzène et les alkyles aromatiques (e.g. toluène, paraxylène, orthoxylène) y sont extraits puis convertis en intermédiaires souhaités. Les produits d'intérêt sont des aromatiques avec 0 (benzène), 1 (toluène) ou 2 (xylènes) groupes méthyles, et en particulier, au sein des xylènes, le paraxylène, ayant la plus forte valeur marchande.
- [0004] Il est particulièrement intéressant de pouvoir maîtriser le nombre moyen de groupements méthyles sur les noyaux aromatiques pour pouvoir ajuster les productions respectives de benzène et de paraxylène.

Technique antérieure

- [0005] A ce jour les complexes aromatiques permettent de produire du benzène, éventuellement du toluène, et des xylènes (souvent le paraxylène, quelques fois l'orthoxylène). Un complexe aromatique dispose généralement d'au moins une unité catalytique présentant au moins une des fonctions suivantes :
- [0006] – l'isomérisation des composés aromatiques à 8 atomes de carbone notés composés A8 permettant de convertir l'orthoxylène, le métaxylène et l'éthylbenzène en paraxylène ;
- la transalkylation permettant de produire des xylènes à partir d'un mélange de toluène (et optionnellement de benzène) et de composés A9+ tels que les triméthylbenzènes et les tétraméthylbenzènes ; et

- la dismutation du toluène, qui permet de produire du benzène et des xylènes.
- [0007] La boucle aromatique permet de produire du paraxylène haute pureté par séparation par adsorption ou par cristallisation, opération bien connue de l'art antérieur. Cette « boucle C8-aromatique » inclut une étape d'élimination des composés lourds (i.e., C9+) dans une colonne de distillation appelée « colonne des xylènes ». Le flux de tête de cette colonne, qui contient les isomères en C8-aromatiques (i.e., A8), est ensuite envoyé dans le procédé de séparation du paraxylène qui est très généralement un procédé de séparation par adsorption en lit mobile simulé (LMS) pour produire un extrait et un raffinat, ou un procédé de cristallisation dans lequel une fraction de paraxylène est isolée du reste des constituants du mélange sous forme de cristaux.
- [0008] L'extrait, qui contient le paraxylène est ensuite distillé pour obtenir du paraxylène de haute pureté. Le raffinat, riche en métaxylène, orthoxylène et éthylbenzène est traité dans une unité catalytique d'isomérisation qui redonne un mélange d'aromatiques en C8, dans lequel la proportion des xylènes (ortho-, méta-, para- xylènes) est pratiquement à l'équilibre thermodynamique et la quantité d'éthylbenzène est amoindrie. Ce mélange est à nouveau envoyé dans la « colonne des xylènes » avec la charge fraîche.
- [0009] Tous les procédés industriels d'isomérisation des C8-aromatiques permettent d'isomériser les xylènes. La transformation de l'éthylbenzène dépend, en revanche, du type de procédé et de catalyseur choisis. En effet, les complexes pétrochimiques utilisent une unité d'isomérisation dite « isomérisante » (i.e., isomérisation de l'éthylbenzène en un mélange de C8 aromatiques) ou « désalkylante » (i.e., désalkylation de l'éthylbenzène en benzène), afin de privilégier la production (à la sortie de la boucle aromatique) respectivement soit de paraxylène seul, soit de benzène et paraxylène.
- [0010] Le choix d'une isomérisation « isomérisante » permet, comme indiqué ci-dessus, de maximiser la production de paraxylène, qui est le composé ayant la plus forte valeur ajoutée en sortie du complexe aromatique. L'association au sein d'un complexe aromatique d'une isomérisation « isomérisante » et d'une isomérisation en phase liquide telle que décrite par exemple dans les brevets US8697929, US7371913, US4962258, US6180550, US7915471, US10035739 et US10029958 permet notamment de maximiser la quantité de paraxylène produite tout en ayant une perte en cycles aromatiques réduite par rapport à un complexe aromatique selon l'art antérieur.

Résumé de l'invention

- [0011] Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente description est de surmonter les problèmes de l'art antérieur et de fournir un dispositif et un procédé de production d'aromatiques pour la pétrochimie permettant, pour tout type de charge

alimentant un complexe aromatique, d'ajuster les quantités respectives de benzène et paraxylène. L'objet de l'invention permet également d'augmenter la quantité d'aromatiques produits, et de conserver le caractère biosourcé des aromatiques dans le cas où ces derniers sont issus d'un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique.

[0012] L'invention repose sur l'introduction de monoxyde de carbone, i.e., CO, dans le complexe aromatique, et sur la disposition d'une ou plusieurs unités permettant de convertir le CO. Spécifiquement, l'objet de la présente invention peut se résumer à ajouter une unité catalytique au complexe aromatique, cette unité catalytique permet de convertir le toluène, par exemple en totalité, en paraxylène par réaction entre du toluène et le CO suivi d'une hydrogénation du paratolualdéhyde en paraxylène. Cette unité catalytique comprend une section réactionnelle d'alkylation produisant du paratolualdéhyde, et une section réactionnelle d'hydrogénation du paratolualdéhyde produisant du paraxylène. Le paraxylène ainsi produit peut être extrait dans une unité de séparation des xylènes. L'invention permet de convertir sélectivement le toluène en paraxylène et de supprimer l'unité de transalkylation ou de dismutation du toluène habituellement présente dans les complexes aromatiques pour convertir le toluène.

[0013] Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de conversion d'une charge de composés aromatiques, comprenant :

- [0014] – un train de fractionnement adapté pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène, une coupe comprenant du toluène et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène de la charge ;
- une unité de séparation des xylènes adaptée pour traiter la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène et produire un extrait comprenant du paraxylène et un raffinat comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
- une unité d'isomérisation adaptée pour traiter le raffinat et produire un isomérisat enrichi en paraxylène envoyé vers le train de fractionnement ;
- une section réactionnelle d'alkylation adaptée pour traiter au moins une partie, et préférablement la totalité, de la coupe contenant le toluène avec une source de CO et produire un effluent d'alkylation comprenant du paratolualdéhyde ; et
- une section réactionnelle d'hydrogénation adaptée pour traiter au moins une partie, et préférablement la totalité, de l'effluent d'alkylation comprenant du paratolualdéhyde et produire un effluent d'hydrogénation comprenant du paraxylène envoyé vers (e.g. directement dans) l'unité de séparation des xylènes.

- [0015] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle d'alkylation est adaptée pour séparer du paratolualdéhyde d'un excès de CO pour produire l'effluent d'alkylation.
- [0016] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle d'hydrogénation est adaptée pour séparer du paraxylène d'une coupe contenant de l'eau pour produire l'effluent d'hydrogénation.
- [0017] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité de séparation de charge pour séparer la charge en une coupe hydrocarbonée à 7 atomes de carbones ou moins envoyée vers la colonne de benzènes du train de fractionnement, et une coupe aromatique à 8 atomes de carbones ou plus envoyée vers la colonne des xylènes du train de fractionnement.
- [0018] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité d'extraction des aromatiques entre l'unité de séparation de charge et la colonne de benzène pour séparer les composés aliphatiques de la coupe hydrocarbonée à 7 atomes de carbones ou moins et produire un extrait envoyé vers la colonne de benzènes.
- [0019] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une colonne de stabilisation adaptée pour retirer une coupe d'espèces volatiles des effluents de l'unité d'isomérisation.
- [0020] Selon un deuxième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de conversion d'une charge de composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :
- [0021] – fractionner la charge dans un train de fractionnement pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène, une coupe comprenant du toluène et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène ;
- séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène dans une unité de séparation des xylènes et produire un extrait comprenant du paraxylène et un raffinat comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
- isomériser le raffinat dans une unité d'isomérisation et produire un isomérat enrichi en paraxylène ;
- envoyer l'isomérat enrichi en paraxylène vers le train de fractionnement ;
- alkyler au moins une partie, et préférablement la totalité, de la coupe comprenant le toluène avec une source de CO dans une section réactionnelle d'alkylation et produire un effluent d'alkylation comprenant du paratolualdéhyde ;
- hydrogéner au moins une partie, et préférablement la totalité, de l'effluent d'alkylation comprenant du paratolualdéhyde dans une section réactionnelle d'hydrogénation et produire un effluent d'hydrogénation comprenant du paraxylène ; et

- envoyer l'effluent d'hydrogénation comprenant du paraxylène vers (e.g. directement dans) l'unité de séparation des xylènes.
- [0022] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle d'alkylation comprend au moins un réacteur d'alkylation utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- [0023] – température comprise entre 20°C et 100°C ;
 - pression comprise entre 2 et 15 MPa, préférablement entre 5 et 10 MPa ;
 - PPH comprise entre 0,5 et 50 h⁻¹.
- [0024] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'alkylation est opéré en présence d'un catalyseur superacide.
- [0025] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation comprend une zone d'isomérisation en phase gaz et/ou une zone d'isomérisation en phase liquide,
- [0026] dans lequel la zone d'isomérisation en phase gaz est utilisée dans les conditions opératoires suivantes :
- [0027] – température supérieure à 300°C;
 - pression inférieure à 4,0 MPa ;
 - vitesse spatiale horaire inférieure à 10 h⁻¹ ;
 - rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10 ;
 - en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène, et au moins un métal du groupe VIII de teneur comprise entre 0,1 et 0,3% poids, bornes incluses, et
- [0028] dans lequel la zone d'isomérisation en phase liquide est utilisée dans les conditions opératoires suivantes :
- [0029] – température inférieure à 300 C;
 - pression inférieure à 4 MPa ;
 - vitesse spatiale horaire inférieure à 10h⁻¹ ;
 - en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène.
- [0030] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle d'hydrogénation comprend au moins un réacteur d'hydrogénation utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- [0031] – température comprise entre 100°C et 160°C ;
 - pression comprise entre 2 et 12 MPa ;
 - PPH comprise entre 0,5 et 50 h⁻¹.
- [0032] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénation est opéré en présence d'un catalyseur bifonctionnel de type Pd/zéolithe.

[0033] Des modes de réalisation selon le premier aspect et le deuxième aspect ainsi que d'autres caractéristiques et avantages des dispositifs et procédés selon les aspects précités vont apparaître à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et en référence au dessin suivant.

Liste des figures

[0034] [fig.1] La figure 1 représente une vue schématique d'un procédé selon la présente invention permettant d'augmenter la production de paraxylène et de s'affranchir d'unités de transalkylation et de dismutation du toluène.

Description des modes de réalisation

[0035] Des modes de réalisation du dispositif selon le premier aspect et du procédé selon le deuxième aspect vont maintenant être décrits en détail. Dans la description détaillée suivante, de nombreux détails spécifiques sont exposés afin de fournir une compréhension plus approfondie du dispositif. Cependant, il apparaîtra à l'homme du métier que le dispositif peut être mis en œuvre sans ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

[0036] Dans la présente demande, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ». En outre, dans la présente description, un effluent comprenant essentiellement ou uniquement des composés A correspond à un effluent comprenant au moins 80 ou 90% poids, préférablement au moins 95% poids, très préférablement au moins 99% poids, de composés A.

[0037] La présente invention peut se définir comme un dispositif et un procédé comprenant un enchaînement d'opérations unitaires permettant de produire du paraxylène et du benzène.

[0038] Le dispositif et le procédé selon l'invention sont caractérisés en ce qu'ils comprennent et utilisent les unités catalytiques et les unités de séparation connus de l'homme du métier pour produire du benzène et du paraxylène, unités que l'on trouve habituellement dans les complexes aromatiques, en ce que l'unité de transalkylation ou dismutation du toluène n'est pas essentielle, et en ce qu'ils comprennent et utilisent une section réactionnelle d'alkylation du toluène par du CO qui produit du paratolualdéhyde, et une section réactionnelle d'hydrogénation du paratolualdéhyde en paraxylène. Une des caractéristiques de la présente invention consiste en la transformation sélective du toluène en paraxylène.

[0039] D'une façon surprenante, la combinaison de la section réactionnelle d'alkylation du toluène par le CO produisant du paratolualdéhyde et de la section réactionnelle

d'hydrogénation du paratolualdéhyde en paraxylène, et de l'unité d'isomérisation permet à la fois d'augmenter la quantité d'aromatiques produits, et d'avoir la possibilité d'augmenter la production de paraxylène.

[0040] En référence à la figure 1, selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion de composés aromatiques comprend :

- [0041] – une unité optionnelle de séparation de charge 1 pour séparer la charge d'entrée 2 du complexe aromatique en une coupe hydrocarbonée à 7 atomes de carbones ou moins (C7-) et une coupe aromatique à 8 atomes de carbones ou plus (A8+) ;
- une unité optionnelle d'extraction des aromatiques 3 entre l'unité de séparation de charge 1 et un train de fractionnement 4-6 pour séparer les composés aliphatiques du benzène et du toluène de la coupe en C7- de la charge du complexe ;
- le train de fractionnement 4-6 en aval de l'unité optionnelle d'extraction des aromatiques 3 permettant d'extraire du benzène, du toluène et des xylènes des autres aromatiques ;
- une unité de séparation des xylènes 10 (e.g. de type cristallisation ou lit mobile simulé utilisant un tamis moléculaire et un désorbant tel que du toluène) permettant d'isoler le paraxylène des xylènes et de l'éthylbenzène ;
- une unité d'isomérisation 11 du raffinat obtenu comme effluent de l'unité de séparation des xylènes 10 pour convertir notamment l'ortho-xylène, le mé-taxylène et l'éthylbenzène en paraxylène ;
- une colonne optionnelle de stabilisation 12, permettant notamment de retirer les espèces plus volatiles (e.g. C5-) du complexe aromatique, notamment des effluents de l'unité d'isomérisation 11 ;
- une section réactionnelle d'alkylation 13 pour alkyler une fraction comprenant du toluène, et préférentiellement la totalité du toluène, avec du CO et produire un effluent enrichi en paratolualdéhyde ; et
- une section réactionnelle d'hydrogénation 14 pour hydrogéner le paratolualdéhyde issu de la section réactionnelle d'alkylation 13 et produire un effluent enrichi en paraxylène.

[0042] Avantagusement, la section réactionnelle d'alkylation 13 permet de produire un surplus d'aromatiques par l'ajout de CO (ajout d'un atome de carbone sur chaque molécule de toluène) et donne la possibilité d'augmenter notablement la quantité de paraxylène.

[0043] En référence à la figure 1, l'unité de séparation de charge 1 traite la charge d'entrée 2 du complexe aromatique pour séparer une coupe de tête comprenant (e.g. essentiellement) des composés à 7 atomes de carbones ou moins 16 (C7-) contenant

notamment du benzène et du toluène, et une coupe de fond comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques à 8 atomes de carbones ou plus 17 (A8+) envoyée vers la colonne de xylène 6. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de charge 1 sépare également une première coupe de toluène 18 comprenant au moins 90% poids, préférablement au moins 95% poids, très préférablement au moins 99% poids de toluène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première coupe de toluène 18 est envoyée vers la première colonne de distillation de composés aromatiques 4, appelée également colonne de benzène, et/ou vers la deuxième colonne de distillation de composés aromatiques 5, appelée également colonne de toluène.

[0044] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge d'entrée 2 est une coupe hydrocarbonée contenant majoritairement (i.e., > 50% poids) des molécules dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone. Cette charge peut également contenir des molécules ayant plus de 10 atomes de carbone et/ou des molécules à 5 atomes de carbone.

[0045] La charge d'entrée 2 du complexe aromatique est riche en aromatiques (e.g. > 50% poids) et contient préférablement au moins 20% poids de benzène, préférentiellement au moins 30% poids, très préférablement au moins 40% poids de benzène. La charge d'entrée 2 peut être produite par reformage catalytique d'un naphta ou être un produit d'unité de craquage (e.g. à la vapeur, catalytique) ou tout autre moyen de production d'alkyle aromatiques.

[0046] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge d'entrée 2 est biosourcée. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge d'entrée 2 provient d'un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique. Par exemple, un effluent produit par conversion de la biomasse lignocellulosique peut être traité pour être aux spécifications requises de la charge d'entrée 2 telle que décrite ci-dessus afin de présenter des teneurs en éléments soufrés, azotés et oxygénés compatible avec un complexe aromatique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge d'entrée 2 comprend moins de 10 ppm poids, préférablement moins de 5 ppm poids, très préférablement moins de 1 ppm poids en azote élémentaire, et/ou moins de 10 ppm poids, préférablement moins de 5 ppm poids, très préférablement moins de 1 ppm poids en soufre élémentaire, et/ou moins de 100 ppm poids, préférablement moins de 50 ppm poids, très préférablement moins de 10 ppm poids en oxygène élémentaire.

[0047] La coupe de tête 16 de l'unité de séparation de charge 1, optionnellement mélangée au produit de fond (benzène et toluène) de la colonne de stabilisation 12 qui sera définie ci-après, est envoyée vers l'unité d'extraction des aromatiques 3 afin d'extraire un effluent comprenant des espèces aliphatiques en C6-C7 19 qui est exporté comme co-produit du complexe aromatique. La coupe aromatique 20 (essentiellement du benzène et du toluène) appelée extrait de l'unité d'extraction des aromatiques 3 est

envoyée vers la colonne de benzène 4. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la coupe aromatique 20 est une charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C7 (A6-A7).

- [0048] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le train de fractionnement comprend les colonnes de distillation de composés aromatiques 4, 5 et 6 permettant de séparer les 4 coupes suivantes :
- [0049] – une coupe comprenant (e.g. essentiellement) du benzène 22 ;
 – une coupe comprenant (e.g. essentiellement) du toluène 23 ;
 – une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des xylènes et de l'éthylbenzène 24 ;
 – un effluent (e.g. essentiellement) comprenant des aromatiques en C9-C10 29 (A9+).
- [0050] La colonne de benzène 4 est adaptée pour : traiter la coupe aromatique 20 qui est une charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C10 (A6+) ; produire en tête la coupe comprenant du benzène 22 qui peut être un des produits recherchés en sortie du complexe aromatique ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C7-C10 27 (A7+).
- [0051] La colonne de toluène 5 est adaptée pour : traiter l'effluent aromatique en C7-C10 27 (A7+), produit de fond de la colonne de benzène 4 ; produire en tête la coupe comprenant du toluène 23 qui est dirigée vers la section réactionnelle d'alkylation 13 ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C8-C10 28 (A8+).
- [0052] La troisième colonne de distillation de composés aromatiques 6, appelée également colonne de xylène est adaptée pour : traiter la coupe aromatique à 8 atomes de carbones ou plus 17 (A8+) de la charge du complexe aromatique et optionnellement l'effluent de fond de la colonne de toluène 28 ; produire en tête la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène 24 qui est dirigée vers l'unité de séparation des xylènes 10 ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) comprenant des aromatiques en C9-C10 29 (A9+).
- [0053] En tête de la colonne de toluène 5 est obtenue la coupe comprenant du toluène 23 qui est envoyée, au moins en partie, et préférablement en totalité, vers la section réactionnelle d'alkylation 13 pour réaction avec une source de CO 30 pour produire un effluent d'alkylation 31 comprenant du paratolualdéhyde.
- [0054] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source de CO 30 provient d'un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source de CO 30 contient au moins 20% poids de CO, de préférence au moins 30% poids de CO, très préférablement au moins 40% poids de CO (e.g. au moins 50% poids de CO). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source de CO 30 contient environ 30% (e.g. \pm 10% poids) poids de CO₂. Selon un ou plusieurs

modes de réalisation, la source de CO 30 contient du méthane, de l'éthylène et du propylène (e.g. moins de 10% poids). Selon un mode préféré de l'invention, il n'est pas nécessaire de traiter la source de CO 30 dans une unité dédiée. Ainsi, les aromatiques produits conserveront leur caractère biosourcé.

- [0055] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle d'alkylation 13 est alimentée par un mélange constitué (e.g. essentiellement) de toluène et de ladite source de CO 30.
- [0056] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle d'alkylation 13 comprend au moins un réacteur d'alkylation adapté pour être utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- [0057] – température comprise entre 20°C et 100°C ;
 – pression comprise entre 2 et 15 MPa, préférablement entre 5 et 10 MPa ;
 – PPH comprise entre 0,5 et 50 h⁻¹
- [0058] Le terme PPH correspond au poids de charge hydrocarbonée horaire injecté rapporté au poids de catalyseur chargé.
- [0059] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la réaction d'alkylation du toluène par le CO est réalisée en présence d'un catalyseur acide, tel qu'un catalyseur adapté pour conduire à une attaque électrophile du noyau toluène par du CO. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur acide est un catalyseur superacide, tel qu'un catalyseur comprenant de l'acide trifluoromethanesulfonique, du HF-SbF₅, une zircone sulfatée, et/ou un liquide ionique à base de chloroaluminates comprenant par exemple de la N-méthyl imidazole. Avantagusement, la réaction d'alkylation du toluène par le CO est très sélectivité en isomère para (>99%), par exemple à 25°C et à une pression partielle de CO égale à 7.5 MPa.
- [0060] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent d'alkylation 31 est hydrogéné au moyen d'une source d'hydrogène 33 dans la section réactionnelle d'hydrogénation 14 pour produire un effluent d'hydrogénation 34 comprenant du paraxylène, par exemple en présence d'un catalyseur d'hydrogénation tel qu'un catalyseur d'hydrogénation bifonctionnel de type Pd/zéolithe (Pd/beta), par exemple à une température de 130°C ±10°C, sous une pression de 6 MPa (60 bar) ± 2 Mpa. Une coupe contenant de l'eau 35, co-produit de la réaction d'hydrogénation du paratolualdéhyde est extraite de la section réactionnelle d'hydrogénation 14.
- [0061] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la section réactionnelle d'hydrogénation 14 comprend au moins un réacteur d'hydrogénation adapté pour être utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- [0062] – température comprise entre 100°C et 160°C ;
 – pression comprise entre 2 et 12 MPa ;
 – PPH comprise entre 0,5 et 50 h⁻¹.

- [0063] Ainsi la combinaison d'un réacteur d'alkylation suivi d'un réacteur d'hydrogénation permet de convertir un mélange de toluène et de CO en paraxylène avec un rendement très élevé.
- [0064] L'effluent d'hydrogénation 34 comprenant du paraxylène issu de la section réactionnelle d'hydrogénation 14 est envoyé vers l'unité de séparation des xylènes 10, tel que directement dans l'unité de séparation des xylènes 10. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, L'effluent d'hydrogénation 34 comprenant du paraxylène est envoyé dans la colonne de toluène 5 (e.g. si présence de toluène dans l'effluent d'hydrogénation 34) ou la colonne des xylènes 6 (e.g. si présence d'aromatiques A9+ dans l'effluent d'hydrogénation 34).
- [0065] La coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène 24 est traitée avec l'effluent d'hydrogénation 34 comprenant du paraxylène dans l'unité de séparation des xylènes 10 pour produire une fraction ou un extrait 39 comprenant du paraxylène et un raffinat 40. L'extrait 39 peut être ensuite distillé (e.g. si séparation par adsorption LMS), par exemple au moyen d'une colonne d'extrait puis d'une colonne de toluène supplémentaire (non montrées) dans le cas où le toluène est utilisé comme désorbant, pour obtenir du paraxylène de haute pureté exporté comme produit principal. Le raffinat 40 de l'unité de séparation des xylènes 10 comprend (e.g. essentiellement) de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène et alimente l'unité d'isomérisation 11.
- [0066] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation des xylènes 10 sépare également une deuxième coupe de toluène (non représentée) comprenant au moins 90% poids, préférablement au moins 95% poids, très préférablement au moins 99% poids de toluène. La deuxième coupe de toluène peut être par exemple une partie du toluène utilisé comme désorbant lorsque l'unité de séparation des xylènes 10 comprend une unité d'adsorption dite à lit mobile simulé. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième coupe de toluène est envoyée vers la colonne de benzène 4 et/ou la deuxième colonne de toluène 5.
- [0067] Dans la section réactionnelle d'isomérisation (non représentée) de l'unité d'isomérisation 11, les isomères du paraxylène sont isomérisés alors que l'éthylbenzène peut être : isomérisé en un mélange de C8 aromatiques, par exemple si on souhaite produire principalement du paraxylène ; et/ou désalkylé pour produire du benzène, par exemple si on souhaite produire à la fois du paraxylène et du benzène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de la section réactionnelle d'isomérisation sont envoyés vers une deuxième colonne de séparation (non représentée) pour produire en fond un isomérisat 42 enrichi en paraxylène préférablement recyclé vers la colonne de xylène 6 ; et produire en tête une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 7 atomes de carbone ou moins 43 (C7-) envoyée vers la

colonne optionnelle de stabilisation 12.

[0068] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation 11 comprend une première zone d'isomérisation travaillant en phase liquide, et/ou une deuxième zone d'isomérisation travaillant en phase gaz, comme cela est décrit dans les brevets précédemment répertoriés. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation 11 comprend une première zone d'isomérisation travaillant en phase liquide, et une deuxième zone d'isomérisation travaillant en phase gaz. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on envoie dans l'unité d'isomérisation en phase liquide une première partie du raffinat 40, pour obtenir un premier isomérat alimentant directement et au moins en partie l'unité de séparation 10, et on envoie dans l'unité d'isomérisation en phase gaz une seconde partie du raffinat 40 pour obtenir un isomérat qui est envoyé dans la colonne de xylène 6.

[0069] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la zone d'isomérisation en phase gaz est adaptée pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- [0070] – température supérieure à 300°C, de préférence de 350°C à 480°C ;
- pression inférieure à 4,0 MPa, et de préférence de 0,5 à 2,0 MPa ;
- vitesse spatiale horaire inférieure à 10 h⁻¹ (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 0,5 h⁻¹ et 6 h⁻¹ ;
- rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10, et de préférence compris entre 3 et 6 ;
- en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène (10 MR ou 12 MR), et au moins un métal du groupe VIII de teneur comprise entre 0,1 et 0,3% poids (forme réduite), bornes incluses.

[0071] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la zone d'isomérisation en phase liquide est adaptée pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- [0072] – température inférieure à 300°C, de préférence 200°C à 260°C ;
- pression inférieure à 4 MPa, de préférence 2 à 3 MPa ;
- vitesse spatiale horaire (VVH) inférieure à 10h⁻¹ (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 2 et 4 h⁻¹ ;
- en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène (10 MR ou 12 MR), préférentiellement un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (10 MR), et de manière encore plus préférée un catalyseur comportant une zéolithe de type ZSM-5.

[0073] Le terme VVH correspond au volume de charge hydrocarbonée horaire injecté rapporté au volume de catalyseur chargé.

- [0074] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la colonne optionnelle de stabilisation 12 produit : en fond une coupe stabilisée comprenant (e.g. essentiellement) du benzène et du toluène 44 optionnellement recyclée en entrée de l'unité de séparation de charge 1 et/ou de l'unité d'extraction des aromatiques 3 ; et en tête une coupe d'espèces volatiles 45 (e.g. C5-) retirée du complexe aromatique.
- [0075] Le dispositif et le procédé selon l'invention permettent ainsi d'obtenir des gains allant jusqu'à 50% en paraxylène selon la teneur en toluène de la charge.
- [0076] Dans la présente demande, les groupes d'éléments chimiques sont donnés par défaut selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC ; le groupe VIb selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 6 selon la nouvelle classification IUPAC.

Exemples

- [0077] Exemple de dispositif de référence
- [0078] On utilise un exemple de dispositif de référence de transformation d'une charge comprenant un mélange de composés aromatiques issus d'un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique à base d'une conversion par pyrolyse catalytique.
- [0079] L'exemple de dispositif de référence est similaire au dispositif représenté sur la figure 1. En revanche, l'exemple de dispositif de référence ne met pas en œuvre les unités suivantes :
- [0080] – section réactionnelle d'alkylation 13 ;
 – unité d'hydrogénation 14 ; et
 – colonne de stabilisation 12.
- [0081] Les débits desdits composés aromatiques de la charge à traiter, en entrée du dispositif de référence sont les suivants :
- [0082] – benzène : 2,63 t/h ;
 – toluène : 5,64 t/h ;
 – éthylbenzène : 0,15 t/h ; et
 – xylènes : 3,56 t/h.
- [0083] Soit un total de 11,98 t/h de composés aromatiques.
- [0084] Dans le dispositif de référence, la totalité du toluène est converti, par une unité de dismutation en benzène et xylènes. Les xylènes de la charge et produits par dismutation sont isomérisés en paraxylène, lequel est séparé du mélange de xylènes à l'équilibre thermodynamique à la sortie de l'unité d'isomérisation, au moyen d'une unité d'adsorption en lit mobile simulé. Cet ensemble d'opérations unitaires permet, dans le meilleur des cas (dans l'hypothèse d'une sélectivité de 100% pour chaque

opération unitaire) de produire les composés suivants :

- [0085] – benzène : 5,02 t/h ;
- paraxylène : 6,96 t/h
- total aromatique : 11,98 t/h.

[0086] Exemple de dispositif selon l'invention

[0087] L'exemple de dispositif selon l'invention permet d'augmenter à la fois la quantité totale d'aromatiques produite pour le même débit de charge que dans le dispositif de référence, et d'augmenter la quantité de paraxylène.

[0088] L'exemple de dispositif selon l'invention est similaire au dispositif représenté sur la figure 1 En revanche, l'exemple de dispositif selon l'invention ne met pas en œuvre la colonne de stabilisation 12.

[0089] Par rapport au schéma de dispositif de référence, sont notamment ajoutés la section réactionnelle d'alkylation 13 et la section réactionnelle de d'hydrogénation 14 pour alkyler le toluène par du CO et hydrogéner le paratolualdéhyde en paraxylène.

[0090] Selon l'exemple de dispositif selon l'invention, et avec la même charge en entrée du complexe et les mêmes rendements des opérations unitaires que dans l'exemple de dispositif de référence, on obtient sur la table 1 les performances suivantes comparées à celles du dispositif de référence.

[0091] [Tableaux1]

	Exemple de dispositif de référence	Exemple de dispositif selon l'invention
<u>Charge (t/h)</u>	-	-
CO	0	1,72
H ₂	0	0,25
Benzène	2,63	2,63
Toluène	5,64	5,64
Ethylbenzène	0,15	0,15
Xylènes	3,56	3,56
<u>Produits (t/h)</u>	-	-
Benzène	5,02	2,63
p-xylène	6,96	10,22
Ethylbenzène	0	0
H ₂ O	0	1,10
Total aro- matiques	11,98	12,85

[0092] La table 1 montre que la mise en œuvre selon l'invention permet de produire 7% poids de plus d'aromatiques et de produire 47% de plus de paraxylène.

Revendications

- [Revendication 1] Dispositif de conversion d'une charge (2) de composés aromatiques, comprenant :
- un train de fractionnement (4-6) adapté pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène (22), une coupe comprenant du toluène (23) et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) de la charge (2) ;
 - une unité de séparation des xylènes adaptée pour traiter la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) et produire un extrait comprenant du paraxylène (39) et un raffinat (40) comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
 - une unité d'isomérisation (11) adaptée pour traiter le raffinat (40) et produire un isomérat (42) enrichi en paraxylène envoyé vers le train de fractionnement (4-6) ;
 - une section réactionnelle d'alkylation (13) adaptée pour traiter au moins une partie de la coupe comprenant du toluène (23) avec une source de CO (30) et produire un effluent d'alkylation (31) comprenant du paratolualdéhyde ; et
 - une section réactionnelle d'hydrogénation (14) adaptée pour traiter au moins une partie de l'effluent d'alkylation (31) comprenant du paratolualdéhyde en présence d'une source d'hydrogène (33) et produire un effluent d'hydrogénation (34) comprenant du paraxylène envoyé vers l'unité de séparation des xylènes (10).
- [Revendication 2] Dispositif de conversion selon la revendication 1, dans lequel la section réactionnelle d'alkylation (13) est adaptée pour séparer du paratolualdéhyde d'un excès de CO pour produire l'effluent d'alkylation (31).
- [Revendication 3] Dispositif de conversion selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la section réactionnelle d'hydrogénation (14) est adaptée pour séparer du paraxylène d'une coupe contenant de l'eau (35) pour produire l'effluent d'hydrogénation (34).
- [Revendication 4] Dispositif de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une unité de séparation de charge (1) pour séparer la charge (2) en une coupe hydrocarbonée à 7 atomes de

carbones ou moins (16) envoyée vers la colonne de benzène (4) du train de fractionnement (4-6), et une coupe aromatique à 8 atomes de carbones ou plus (17) envoyée vers la colonne des xylènes (6) du train de fractionnement (4-6).

[Revendication 5] Dispositif de conversion selon la revendication 4, comprenant en outre une unité d'extraction des aromatiques (3) entre l'unité de séparation de charge (1) et la colonne de benzène (4) pour séparer les composés aliphatiques (19) de la coupe aromatique à 7 atomes de carbones ou moins (16) et produire un extrait (20) envoyé vers la colonne de benzènes (4).

[Revendication 6] Dispositif de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une colonne de stabilisation (12) adaptée pour retirer une coupe d'espèces volatiles (45) des effluents de l'unité d'isomérisation (11).

[Revendication 7] Procédé de conversion d'une charge (2) de composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :

- fractionner la charge (2) dans un train de fractionnement (4-6) pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène (22), une coupe comprenant du toluène (23) et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) ;
- séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) dans une unité de séparation des xylènes (10) et produire un extrait comprenant du paraxylène (39) et un raffinat (40) comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
- isomériser le raffinat (40) dans une unité d'isomérisation (11) et produire un isomérat (42) enrichi en paraxylène ;
- envoyer l'isomérat (42) enrichi en paraxylène vers le train de fractionnement (4-6) ;
- alkyler au moins une partie de la coupe comprenant le toluène (23) avec une source de CO dans une section réactionnelle d'alkylation (13) et produire un effluent d'alkylation (31) comprenant du paratolualdéhyde ;
- hydrogéner au moins une partie de l'effluent d'alkylation (31) comprenant du paratolualdéhyde dans une section réactionnelle d'hydrogénation (14) et produire un effluent d'hydrogénation (34) comprenant du paraxylène ; et
- envoyer l'effluent d'hydrogénation (34) comprenant du pa-

raxylène vers l'unité de séparation des xylènes (10).

- [Revendication 8] Procédé de conversion selon la revendication 7, dans lequel la section réactionnelle d'alkylation (13) comprend au moins un réacteur d'alkylation utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 20°C et 100°C ;
 - pression comprise entre 2 et 15 MPa, préférablement entre 5 et 10 MPa ;
 - PPH comprise entre 0,5 et 50 h⁻¹.
- [Revendication 9] Procédé de conversion selon la revendication 8, dans lequel le réacteur d'alkylation est opéré en présence d'un catalyseur superacide.
- [Revendication 10] Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel l'unité d'isomérisation (11) comprend une zone d'isomérisation en phase gaz et/ou une zone d'isomérisation en phase liquide,
- dans lequel la zone d'isomérisation en phase gaz est utilisée dans les conditions opératoires suivantes :
- température supérieure à 300°C;
 - pression inférieure à 4,0 MPa ;
 - vitesse spatiale horaire inférieure à 10 h⁻¹ ;
 - rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10 ;
 - en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène, et au moins un métal du groupe VIII de teneur comprise entre 0,1 et 0,3% poids, bornes incluses, et
- dans lequel la zone d'isomérisation en phase liquide est utilisée dans les conditions opératoires suivantes :
- température inférieure à 300 C;
 - pression inférieure à 4 MPa ;
 - vitesse spatiale horaire inférieure à 10h⁻¹ ;
 - en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène.

[Revendication 11] Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans lequel la section réactionnelle d'hydrogénation (14) comprend au moins un réacteur d'hydrogénation utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 100°C et 160°C ;
- pression comprise entre 2 et 12 MPa ;
- PPH comprise entre 0,5 et 50 h⁻¹.

[Revendication 12] Procédé de conversion selon la revendication 11, dans lequel le réacteur d'hydrogénation est opéré en présence d'un catalyseur bifonctionnel de type Pd/zéolithe.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 875356
 FR 1914586

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	US 7 915 471 B2 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 29 mars 2011 (2011-03-29) * revendications 1-3 * -----	1-12	C07C15/08 C07C15/073 C07C15/06 C07C15/04 C07C7/09
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			F17C B01D C07C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		1 septembre 2020	Menchaca, Roberto
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1914586 FA 875356**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-09-2020**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 7915471	B2	29-03-2011	AT 422195 T 15-02-2009
			CN 1886357 A 27-12-2006
			EP 1689695 A2 16-08-2006
			ES 2321198 T3 03-06-2009
			FR 2862638 A1 27-05-2005
			JP 4966664 B2 04-07-2012
			JP 2007512293 A 17-05-2007
			KR 20060116215 A 14-11-2006
			US 2008262282 A1 23-10-2008
			WO 2005054161 A2 16-06-2005
