

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 130 833

(21) Nº d'enregistrement national :

21 14150

(51) Int Cl<sup>8</sup> : C 10 G 61/04 (2022.01), C 07 C 7/04, C 07 C 7/10

(12)

## BREVET D'INVENTION

B1

(54) Unité de production et de séparation des aromatiques avec valorisation d'un extrait et/ou d'un raffinat provenant d'un procédé d'extraction liquide-liquide.

(22) Date de dépôt : 21.12.21.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(30) Priorité :

Demande(s) d'extension :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

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

(45) Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 11.10.24 Bulletin 24/41.

(72) Inventeur(s) : GAZARIAN Jérémie, DANG Thi Bich Ngoc, ZHANG Li, COTTE Arnaud et DORSEY Anaïs.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

(73) Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles EPIC.

Se reporter à la fin du présent fascicule

(74) Mandataire(s) :



FR 3 130 833 - B1

## Description

### **Titre de l'invention : Unité de production et de séparation des aromatiques avec valorisation d'un extrait et/ou d'un raffinat provenant d'un procédé d'extraction liquide-liquide**

#### **Domaine technique**

- [0001] L'invention porte sur la production d'aromatiques pour la pétrochimie (benzène, toluène, xylènes, *i.e.*, BTX). Plus particulièrement, l'objet de l'invention est de pouvoir augmenter la production d'aromatiques produits par injection d'un flux provenant d'un procédé d'extraction liquide-liquide lui-même pouvant être alimenté par des essences de craquage catalytique, des essences de pyrolyses et/ou reformat.
- [0002] Un complexe aromatique (ou dispositif de production et de séparation de composés aromatiques) est un dispositif alimenté par des charges majoritairement composées de six à dix atomes de carbone ou plus notées charges C6 à C10+. Différentes sources de composés aromatiques peuvent être introduites dans un complexe aromatique, les plus répandues étant le reformat, effluent du reformage catalytique des naphtas, et l'essence de pyrolyse, issue du vapocraquage.
- [0003] Des mélanges de composés aromatiques obtenus par procédé de production et de séparation de la biomasse lignocellulosique peuvent également, après traitement de purification, être introduits dans un complexe aromatique. On peut par exemple considérer le procédé de combustion en boucle chimique de la biomasse lignocellulosique comme source d'aromatiques.
- [0004] Au sein d'un complexe aromatique, quel qu'en soit la source d'aromatiques, le benzène et les alkyles aromatiques de 7 à 10 atomes de carbone y sont extraits puis convertis et/ ou purifiés 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 demande marchande.

#### **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 ou le métaxylène ou également un mélange des xylènes). Un complexe aromatique dispose généralement d'une unité de purification du paraxylène et d'au moins une unité catalytique présentant au moins une des fonctions suivantes :
- l'isomérisation des composés aromatiques à 8 atomes de carbone notés composés A8 permettant de convertir l'orthoxylène, le métaxylène en paraxylène.
- L'éthylbenzène est converti soit en paraxylène soit en benzène selon le type d'isomérisation ;

- 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 ;

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

- [0006] La boucle aromatique permet de produire du paraxylène haute pureté par séparation par adsorption ou par cristallisation, opération bien connue de l'art antérieur. Cette « boucle C8-aromatique » inclut une étape d'élimination des composés lourds (i.e., C9+) dans une colonne de distillation appelée « colonne des xylènes ». Le flux de tête de cette colonne, qui contient les isomères en C8-aromatiques (i.e., A8), est ensuite envoyé dans le procédé de séparation du paraxylène qui est très généralement un procédé de séparation par adsorption en lit mobile simulé (LMS) pour produire un extrait et un raffinat, ou un procédé de cristallisation dans lequel une fraction de paraxylène est isolée du reste des constituants du mélange sous forme de cristaux.
- [0007] L'extrait, qui contient le paraxylène est ensuite distillé pour obtenir du paraxylène de haute pureté. Le raffinat, riche en métaxylène, orthoxylène et éthylbenzène est traité dans une unité catalytique d'isomérisation qui redonne un mélange d'aromatiques en C8, dans lequel la proportion des xylènes (ortho-, méta-, para- xylènes) est pratiquement à l'équilibre thermodynamique et la quantité d'éthylbenzène est amoindrie. Ce mélange est à nouveau envoyé dans la « colonne des xylènes ».
- [0008] 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.
- [0009] 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

- [0010] Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente description est

de valoriser des flux provenant d'un procédé d'extraction liquide-liquide de composés aromatiques afin d'augmenter la production des aromatiques (paraxylène et benzène).

[0011] Spécifiquement, la présente invention concerne un dispositif et un procédé pour la production d'aromatiques intégrant une unité d'extraction liquide-liquide pour la séparation de composés aromatiques, qui fournit deux flux :

- un flux contenant des aromatiques, appelé premier extrait, comprenant (essentiellement) des aromatiques de six à onze atomes de carbone ou plus notés A6-A11, préférablement comprenant (essentiellement) des aromatiques à six à dix atomes de carbone notés A6-A10, est envoyé vers un dispositif de fractionnement benzène-toluène ; et
- un flux contenant des non aromatiques, appelé premier raffinat, ce flux peut être envoyé à l'entrée d'une unité reformage catalytique ou être envoyé vers une unité de vapocraquage ou être exporté vers un pool essence.

[0012] Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de production et de séparation de composés aromatiques comprenant :

- une unité de reformage catalytique adaptée pour : traiter une première charge comprenant des naphtas en présence d'un catalyseur de reformage ; et produire au moins un effluent de reformage comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone,
- une unité de séparation de charge adaptée pour séparer l'effluent de reformage en au moins une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone et une coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus,
- une unité d'extraction liquide-liquide adaptée pour : extraire des aromatiques d'une deuxième charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques ; et produire un premier extrait et un premier raffinat,
- un train de fractionnement adapté pour : fractionner au moins partiellement le premier extrait et la coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone, dans un dispositif de fractionnement benzène-toluène ; fractionner la coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus, dans une colonne de xylène ; et produire au moins une coupe comprenant du benzène, une coupe comprenant du toluène, une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène, et une coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone,
- une unité de séparation des xylènes adaptée pour : séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène ; et produire un deuxième extrait comprenant du paraxylène et un deuxième raffinat comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène, et
- une unité d'isomérisation adaptée pour isomériser le deuxième raffinat et produire

- un isomérat enrichi en paraxylène envoyé dans la colonne de xylène.
- [0013] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction liquide-liquide est adaptée pour envoyer le premier raffinat vers l'unité de reformage catalytique.
- [0014] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité de transalkylation adaptée pour : traiter la coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone avec la coupe comprenant du toluène ; et produire des xylènes envoyés vers le train de fractionnement.
- [0015] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité d'hydrogénolyse sélective adaptée pour : traiter la coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone ; et produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles envoyé dans l'unité de transalkylation.
- [0016] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité d'extraction des aromatiques, disposée entre l'unité de séparation de charge et le train de fractionnement, et étant adaptée pour séparer des composés aliphatiques du benzène et du toluène de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone.
- [0017] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation est une unité d'isomérisation en phase gaz et/ou liquide.
- [0018] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction liquide-liquide comprend au moins une colonne d'extraction liquide-liquide, un stripper, et une colonne à distiller.
- [0019] Selon un deuxième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de production et de séparation de composés aromatiques comprenant les étapes suivantes :
- traiter une première charge comprenant des naphtas en présence d'un catalyseur de reformage, dans une unité de reformage catalytique, pour produire au moins un effluent de reformage comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone ;
  - séparer l'effluent de reformage, dans une unité de séparation de charge, en au moins une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone et une coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus ;
  - extraire des aromatiques d'une deuxième charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques, dans une unité d'extraction liquide-liquide, pour produire un premier extrait et un premier raffinat ;
  - fractionner au moins partiellement le premier extrait et la coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone, dans un dispositif de fractionnement benzène-toluène d'un train de fractionnement, et fractionner au moins partiellement la coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus, dans une colonne de

xylène du train de fractionnement, pour produire au moins une coupe comprenant du benzène, une coupe comprenant du toluène, une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène, et une coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone ;

- séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène, dans une unité de séparation des xylènes, pour produire un deuxième extrait comprenant du paraxylène et un deuxième raffinat comprenant de l'orthoxylyne, du métaxylyne et de l'éthylbenzène ; et
- isomériser le deuxième raffinat, dans une unité d'isomérisation, pour produire un isomérat enrichi en paraxylène envoyé dans la colonne de xylène.

[0020] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction liquide-liquide comprend au moins une colonne d'extraction liquide-liquide utilisée dans les conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 30°C et 140°C, préférablement entre 40°C et 130°C, très préférablement entre 50-120°C ;
- pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa ;
- un ratio massique solvant polaire/charge compris entre 2 et 15, préférablement entre 3 et 10, très préférablement entre 3 et 8 ;
- solvant polaire choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, hexaméthylphosphoramide, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, le sulfolane, le 3-methylsulfolane, le N-méthylacétamide, le N,N-diméthylacétamide, la butyrolactone, la 1-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, la caprolactame, le N-méthylformamide, la pyrrolidine-2-one, le furfural, le 1,1,3,3-tétraméthylurée et un mélange de ceux-ci.

[0021] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge comprenant des naphtas est issue de pétrole brut et/ou de condensats de gaz naturel, et/ou de naphtas lourds de craquage catalytique et/ou de cokéfaction et/ou d'hydrocraquage.

[0022] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième charge hydrocarbonée comprend au moins 20% poids de composés aromatiques de 6 à 11 atomes de carbone, par rapport au poids total de la charge.

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

[0024] - présence d'un catalyseur avec une phase active comprenant au moins un métal choisi parmi le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'iridium ou le platine, et au moins un promoteur choisi parmi le rhénium, l'étain, le germanium, l'iridium ou le nickel ;

- température comprise entre 400°C et 600°C ;
- pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 3 MPa ;

- débit massique de flux à traiter par unité de masse de catalyseur et par heure compris entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>.

[0025] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre l'étape suivante :

- envoyer le premier raffinat de l'unité d'extraction liquide-liquide vers l'unité de reformage catalytique.

[0026] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre l'étape suivante :

- traiter la coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone avec la coupe comprenant du toluène, dans une unité de transalkylation, pour produire des xylènes envoyés vers le train de fractionnement.

[0027] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre l'étape suivante :

- traiter la coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone, dans une unité d'hydrogénolyse sélective, pour produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles envoyé dans l'unité de transalkylation.

[0028] 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 suit, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et en référence aux figures suivantes.

### **Liste des figures**

[0029] La [Fig.1] montre une représentation schématique d'un dispositif de production et de séparation de composés aromatiques de référence.

[0030] La [Fig.2] montre une représentation schématique d'un dispositif de production et de séparation de composés aromatiques selon la présente invention, comprenant la valorisation d'un extrait provenant d'une extraction liquide-liquide.

[0031] La [Fig.3] montre une représentation schématique d'un dispositif de production et de séparation de composés aromatiques selon la présente invention, comprenant la valorisation d'un extrait et d'un raffinat provenant de l'extraction liquide-liquide.

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

[0032] 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.

- [0033] 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 90% en poids, préféablement au moins 95% en poids, très préférablement au moins 99% en poids, de composés A.
- [0034] La présente invention peut se définir comme un dispositif et un procédé de production et de séparation de composés aromatiques comprenant un enchainement d'opérations unitaires permettant de produire du paraxylène, et optionnellement du benzène, au moyen d'une unité de reformage catalytique et d'une unité d'extraction liquide-liquide pour la séparation de composés aromatiques.
- [0035] En outre, le dispositif et le procédé de production et de séparation de composés aromatiques selon l'invention comprennent et utilisent des unités catalytiques et des unités de séparation que l'on trouve habituellement dans les complexes aromatiques pour produire du paraxylène et optionnellement du benzène.
- [0036] Une des caractéristiques de la présente invention consiste en l'injection d'un flux provenant d'un procédé d'extraction liquide-liquide pour la séparation de composés aromatiques, pour augmenter la production de composés aromatiques.
- [0037] Selon le premier aspect, le dispositif de production et de séparation de composés aromatiques comprend une unité d'extraction liquide-liquide de composés aromatiques, mettant en œuvre un solvant polaire solubilisant préférentiellement les composés aromatiques (A6-A10) des composées non-aromatiques (Naphtène, paraffines, iso-paraffines) et de température d'ébullition supérieure à celui des composés de la charge, tel que par exemple le sulfolane (température d'ébullition de 285°C).
- [0038] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction liquide-liquide comprend une colonne d'extraction liquide-liquide, un stripper permettant notamment de garantir la pureté en aromatique benzène par strippage des composés non aromatiques légers (e.g. composés cyclohexane, MéthylCyclopentane, MethylCyclohexane...) potentiellement entraînés par le solvant polaire, et une colonne à distiller permettant la séparation du solvant polaire des aromatiques. La colonne d'extraction liquide-liquide permet de contacter à contre-courant la charge (phase hydrocarbure) et le solvant polaire (phase solvant), qui ne sont pas miscibles. La phase hydrocarbure s'appauvrit en composés aromatiques pour former un raffinat alors que la phase solvant s'enrichit en composés aromatiques. La phase solvant alimente le stripper puis la colonne à distiller qui permet de récupérer en tête les composés aromatiques, et en fond le solvant régénéré qui est renvoyé vers la colonne d'extraction liquide-liquide. Ainsi, l'unité d'extraction liquide-liquide est capable de produire un flux

d'aromatiques (e.g. composés A6-A11+, préférablement A6-A11, très préférablement A6-A10]) appelé premier extrait et un flux non aromatique appelé premier raffinat.

[0039] Selon le premier aspect, le dispositif de production et de séparation de composés aromatiques comprend en outre une unité de reformage catalytique adaptée pour :

- traiter une charge comprenant des naphtas (e.g. naphtas lourds) en présence d'un catalyseur de reformage, par exemple au platine et à l'étain, pour convertir les composés paraffiniques et les naphtènes de la charge en composés aromatiques ;
- produire au moins un effluent de reformage (ou reformat) comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone (essentiellement des composés aromatiques) ;
- optionnellement produire les gaz riches en hydrogène pouvant être ensuite envoyés vers d'autres unités dans la raffinerie ;
- optionnellement séparer l'effluent de reformage, par exemple pour séparer des composés légers en C1 à C4 ; et

[0040] - envoyer l'effluent de reformage vers le complexe aromatiques.

[0041] Selon le premier aspect, le dispositif de production et de séparation comprend en outre un unité de séparation de charge et un train de fractionnement adaptés pour séparer l'effluent de reformage en une pluralité de coupes, et notamment les coupes suivantes :

- une coupe comprenant du benzène ;
- une coupe comprenant du toluène ;
- une coupe comprenant des aromatiques à 8 atomes de carbone (des xylènes et de l'éthylbenzène) ;
- une coupe aromatique à 9 et 10 atomes de carbone ;
- optionnellement une coupe aromatiques lourdes dont les espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbone.

[0042] Selon le premier aspect, le dispositif de production et de séparation de composés aromatiques comprend en outre :

- une unité de séparation des xylènes adaptée pour traiter la coupe comprenant des aromatiques à 8 atomes de carbone et produire un deuxième extrait comprenant du paraxylène et un deuxième raffinat pouvant comprendre de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ; et
- une unité d'isomérisation adaptée pour traiter le deuxième raffinat provenant de la séparation des xylènes.

[0043] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation est du type « 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 produire respectivement soit un isomérat enrichi en paraxylène, soit un isomérat enrichi en pa-

raxylène et benzène. L’isomérat est envoyé vers le train de fractionnement.

- [0044] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de production et de séparation de composés aromatiques comprend en outre une unité de transalkylation adaptée pour traiter la coupe de mono-aromatiques en C9-C10 avec la coupe comprenant du toluène, et optionnellement au moins une partie de la coupe comprenant du benzène, et produire des xylènes envoyés vers le train de fractionnement.
- [0045] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de production et de séparation de composés aromatiques comprend en outre une unité d’hydrogénolyse sélective est adaptée pour :
- traiter la coupe de mono-aromatiques en C9-C10 ;
  - produire un effluent d’hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles envoyé dans l’unité de transalkylation.
- [0046] En référence à la [Fig.1], un dispositif de production et de séparation de composés aromatiques de référence comprend :
- une unité de reformage catalytique 13 pour traiter une charge comprenant des naphtas 39 (e.g. naphtas lourds) pour produire au moins un effluent de reformage (ou reformat) comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone (essentiellement des aromatiques) qui sont introduits dans l’unité de séparation de charge 1 ;
  - une unité de séparation de charge 1 pour séparer l’effluent de reformage 40 comprenant des composés aromatiques en une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone (C6-C7) 16, une coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus (A8+) 17, et optionnellement une coupe de tête comprenant des composés légers à 5 atomes de carbone ou moins (C5-) 18;
  - une unité d’extraction des aromatiques 3 (directement) en aval l’unité de séparation de charge 1 pour séparer des composés aliphatiques du benzène et du toluène de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone (C6-C7) 16 ;
  - un train de fractionnement 5-6-7 en aval de l’unité d’extraction des aromatiques 3, permettant de séparer du benzène, du toluène, des xylènes et des composés mono-aromatiques en C9-C10 ;
  - une unité de transalkylation 8 convertissant en xylènes du toluène (et optionnellement du benzène) et des méthylalkylbenzènes tels que des triméthylbenzènes - avantageusement cette unité peut également traiter des tétraméthylbenzènes ;
  - une unité optionnelle d’hydrogénolyse sélective 9 adaptée pour traiter une coupe comprenant des composés aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone et produire un effluent d’hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles ;

- une unité optionnelle de séparation (non montrée) pour séparer l'effluent d'hydrogénolyse disposée (e.g. directement) en aval de l'unité d'hydrogénolyse selective 9, pour produire une pluralité de coupes d'effluents liquides ;
- une unité de séparation des xylènes 10 (e.g. de type cristallisation ou lit mobile simulé utilisant un tamis moléculaire et un désorbant tel que du toluène, paradié-thylbenzène...) permettant d'isoler le paraxylène des xylènes et de l'éthylbenzène ;
- une unité d'isomérisation 11 du deuxième raffinat obtenu comme effluent de l'unité de séparation des xylènes 10 pour convertir notamment l'orthoxylène, le métaxylène et l'éthylbenzène en paraxylène ;
- une colonne optionnelle de stabilisation 12, permettant notamment de retirer les espèces plus volatiles (e.g. C5-) du complexe aromatique, notamment des effluents de l'unité de transalkylation 8 et/ou de l'unité d'isomérisation 11.

- [0047] Selon l'invention, le dispositif de production et de séparation de composés aromatiques comprend les éléments tels que représentés sur la [Fig.1] et tels que décrit ci-dessus.
- [0048] En référence à la [Fig.2], le dispositif de production et de séparation de composés aromatiques selon la présente invention, comprend en outre une unité d'extraction liquide-liquide 14 de composés aromatiques adaptée pour traiter une deuxième charge hydrocarbonée 41 ; produire le premier extrait 42 envoyé vers un dispositif de fractionnement benzène-toluène 5 du train de fractionnement 5-6-7; et produire le premier raffinat 43 de composés non aromatiques pouvant être envoyé à l'entrée de l'unité reformage catalytique 13 (se référer à la [Fig.3]), vers une unité de vapocraquage ou pouvant être exporté vers le pool essence.
- [0049] En référence à la [Fig.2], dans l'unité de reformage catalytique 13 de naphtas, une charge comprenant des naphtas 39 (charge naphta) est traitée pour produire au moins un effluent de reformage 40 comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone (e.g. essentiellement des composés aromatiques). Avantageusement, l'unité de reformage catalytique 13 peut produire également un effluent riche en hydrogène (non représenté) pouvant être envoyé vers d'autres unités comme source d'hydrogène.
- [0050] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de reformage catalytique 13 de naphtas comprend au moins un réacteur utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- [0051] - une présence d'un catalyseur avec une phase active comprenant au moins un métal choisi parmi le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'iridium ou le platine, et au moins un promoteur choisi parmi le rhénium, l'étain, le germanium, l'iridium ou le nickel, et de préférence un support choisi à base de d'alumine, de silice-alumine ou de silice, de préférence le catalyseur comprend au moins un des éléments suivants :

phase active comprenant du platine, promoteur comprenant de l'étain, support à base d'alumine ;

- une température comprise entre 400°C et 600°C ;
- une pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 3 MPa ;
- un débit massique de flux à traiter par unité de masse de catalyseur et par heure (PPH) compris entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>, de préférence compris entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 6 h<sup>-1</sup>.

[0052] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge comprenant des naphtas 39 est issue de pétrole brut et/ou de condensats de gaz naturel, et/ou de naphtas lourds de craquage catalytique et/ou de cokéfaction et/ou d'hydrocraquage.

[0053] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la valeur de N+2A (i.e., le pourcentage en poids de naphtènes N plus deux fois le pourcentage en poids d'aromatiques A dans la charge), de la charge comprenant des naphtas 39 est comprise entre 30 et 80.

[0054] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge comprenant des naphtas 39 comprend au moins 60% poids, préférablement au moins 80% poids, très préféreblement 95% poids, (e.g. au moins 99.0% poids) de composés de 6 à 11 atomes de carbone, par rapport au poids total de charge.

[0055] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge comprenant des naphtas 39 comprend au moins 5% poids de naphtènes et 5% poids d'aromatiques, préférablement au moins 10% poids de naphtènes et 10% poids d'aromatiques, très préférablement 20% poids de naphtènes et 20% poids d'aromatiques, (e.g. au moins 22.5% poids de naphtènes et 25.0% poids d'aromatiques) de composés de 5 à 11 atomes de carbone, par rapport au poids total de charge.

[0056] En référence à la [Fig.2], l'unité de séparation de charge 1 traite l'effluent de reformage 40 pour séparer :

- optionnellement une coupe de tête comprenant (e.g. essentiellement) des composés légers à 5 atomes de carbone ou moins 18 (C5-) ;

[0057] - une coupe de composés hydrocarbonés à 6 ou 7 atomes de carbone ou moins 16 (C6-C7), optionnellement obtenue par soutirage latéral, et contenant notamment du benzène et du toluène ; et

- une coupe de fond comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques à 8 atomes de carbone ou plus 17 (A8+).

[0058] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de reformage 40 est une coupe hydrocarbonée contenant préféraitlement majoritairement (i.e., > 50% en poids) des molécules dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone. Cette charge peut également contenir des molécules ayant plus de 10 atomes de carbone et/ou des molécules à 5 atomes de carbone.

[0059] L'effluent de reformage 40 est riche en aromatiques (e.g. > 50% en poids) et contient préféraitlement au moins 20% en poids de benzène, préférentiellement au moins 30%

en poids, très préférablement au moins 40% en poids de benzène.

- [0060] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de reformage 40 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.
- [0061] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de reformage 40 comprend au moins 50% en poids, préférablement au moins 70% en poids, très préférablement au moins 85% en poids, d'effluent de reformage par rapport au poids total de la charge.
- [0062] 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 (optionnelle) afin d'extraire un effluent comprenant des espèces aliphatiques en C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> 19 qui est exporté comme co-produit du complexe aromatique. La coupe aromatique 20 (essentiellement du benzène et du toluène) appelée extrait de l'unité d'extraction des aromatiques 3, optionnellement mélangée à la fraction lourde 21 de l'unité de transalkylation 8 qui sera définie ci-après, est envoyée vers le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la coupe aromatique 20 est une charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> (A<sub>6</sub>-A<sub>7</sub>).
- [0063] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le train de fractionnement comprend le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5 et des colonnes de distillation permettant de séparer les 5 coupes suivantes :
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) du benzène 22 ;
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) du toluène 23 ;
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des xylènes et de l'éthylbenzène 24 ;
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone 25 ;
  - une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques dont les espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbone 26.
- [0064] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5 comprend un enchaînement d'une colonne benzène et d'une colonne toluène ou une seule colonne de type à paroi divisée. Le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5 est adaptée pour traiter la coupe aromatique 20 ; et produire la coupe comprenant du benzène 22 ; la coupe comprenant du toluène 23 ; et un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (A<sub>8+</sub>) 28.
- [0065] Avantageusement, le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5 peut fonctionner selon au moins trois modes de fonctionnement :

- un enchainement d'une colonne benzène puis d'une colonne toluène;
- un enchainement d'une colonne toluène puis d'une colonne benzène, permettant notamment de réduire la consommation énergétique au niveau de la colonne de benzène car le débit à traiter dans la colonne de benzène devient plus faible ;
- une seule colonne de technologie à paroi divisé.

- [0066] En référence à la [Fig.2], selon un premier mode de fonctionnement le premier extrait 42 provenant de l'unité d'extraction liquide-liquide 14 est envoyé vers le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5, le premier raffinat 43 provenant de la même unité d'extraction liquide-liquide 14 des aromatiques pouvant être envoyé vers une autre unité de conversion type vapocraqueur ou envoyé vers le pool essence. Avantageusement, le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5 la est adaptée pour :
- traiter la coupe aromatique 20 (optionnellement la coupe aromatiques lourdes 21) et le premier extract 42;
  - produire la coupe comprenant du benzène 22 qui peut être un des produits recherchés en sortie du complexe aromatique ;
  - produire la coupe comprenant du toluène 23 qui est dirigée vers l'unité de transalkylation 8 ; et
  - produire l'effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C8-C10 28 (A8+).
- [0067] En référence à la [Fig.3], selon un deuxième mode de fonctionnement le premier extract 42 provenant de l'unité d'extraction liquide-liquide 14 est envoyé vers le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5, et le premier raffinat 43 provenant de la même unité d'extraction liquide-liquide 14 des aromatiques est envoyé vers l'unité de reformage catalytique 13 pour produire une plus grande quantité d'aromatiques.
- [0068] En référence à la [Fig.2] et la [Fig.3], une première colonne de distillation de composés aromatiques 6, appelée également colonne de xylène, est adaptée pour :
- traiter la coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus 17 (A8+) provenant de l'unité de séparation de charge 1 ;
  - optionnellement traiter l'effluent aromatique en C8-C10 28 (A8+) provenant du dispositif de fractionnement benzène-toluène 5 ;
  - 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+).
- [0069] Une deuxième colonne de distillation de composés aromatiques 7, appelée également colonne des aromatiques lourds est optionnelle et est adaptée pour :
- traiter l'effluent de fond 29 de la colonne de xylène 6 ;
  - produire en tête la fraction comprenant des mono-aromatiques en C9-C10 25 ; et
  - produire en fond la coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aro-

matiques dont les espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbone 26 (A10+). Préférablement, la coupe de fond 26 comprend des composés en C11+.

- [0070] Dans l'unité de transalkylation 8, la fraction comprenant des mono-aromatiques en C9-C10 25 (et/ou l'effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles décrit ci-après) est mélangée à la coupe comprenant du toluène 23 (et optionnellement au moins une partie de la coupe de benzène 22) en provenance du dispositif de fractionnement benzène-toluène 5, et alimente la section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8 pour produire des xylènes par transalkylation d'aromatiques en défaut de groupes méthyles (toluène), et en excès de groupes méthyles (e.g. tri- et tétra-méthylbenzènes). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation 8 est alimentée en benzène (ligne non représentée sur la [Fig.1]), par exemple lorsqu'un excès de groupes méthyles est observé pour la production de paraxylène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation 8 traite directement l'effluent de fond 29 de la colonne de xylène 6.
- [0071] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation 8 comprend au moins un premier réacteur de transalkylation adapté pour être utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
  - température comprise entre 200°C et 600°C, préférentiellement comprise entre 350°C et 550°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 380°C et 500°C ;
  - pression comprise entre 2 MPa et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 2 MPa et 6 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 2 MPa et 4 MPa ;
  - PPH comprise entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 5 h<sup>-1</sup>, préférentiellement comprise entre 2 h<sup>-1</sup> et 4 h<sup>-1</sup>.
- [0072] Le terme PPH correspond au poids de charge hydrocarbonée horaire injecté rapporté au poids de catalyseur chargé.
- [0073] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le premier réacteur de transalkylation est opéré en présence d'un catalyseur comprenant de la zéolithe, par exemple de la ZSM-5. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième réacteur de transalkylation est de type lit fixe.
- [0074] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de la section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8 sont séparés dans une première colonne de séparation (non représentée) en aval de ladite section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8. Une coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 30 (C6-) est extraite en tête de la première colonne de séparation et est envoyée vers une colonne optionnelle de stabilisation 12, permettant notamment de retirer les espèces plus volatiles (e.g. C5-) du complexe aromatique. La fraction lourde 21 des effluents de la première colonne de séparation comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques au moins 7 atomes de carbone (A7+), est optionnellement recyclée vers le

train de fractionnement 5-6-7, par exemple vers le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5.

[0075] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 est adaptée pour :

- traiter les mono-aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbone 25 ; et
- produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 36.

[0076] Spécifiquement, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 peut être adaptée pour traiter les aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbone 25 en transformant un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) à au moins deux atomes de carbone (groupes éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc..) fixé(s) sur un noyau benzénique, en un ou plusieurs groupe(s) méthyle(s), c'est-à-dire formé(s) d'un seul groupe  $\text{CH}_3$ . L'intérêt majeur l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 est d'augmenter la teneur en groupements  $\text{CH}_3$  et baisser la teneur en groupements éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc..., dans la charge de l'unité d'isomérisation 11 pour augmenter le taux de production de xylènes, et notamment de paraxylène.

[0077] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 comprend au moins un réacteur d'hydrogénolyse adapté pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 300°C et 550°C, préférentiellement comprise entre 350°C et 500°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 370°C et 450°C ;
- pression comprise entre 0,1 MPa et 3 MPa, préférentiellement comprise entre 0,2 MPa et 2 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,2 MPa et 1 MPa ;
- rapport molaire  $\text{H}_2/\text{HC}$  (charge hydrocarbure) compris entre 1 et 10, et préférentiellement compris entre 1,5 et 6 ;
- PPH comprise entre 0,1  $\text{h}^{-1}$  et 50  $\text{h}^{-1}$  (e.g. 0,5-50  $\text{h}^{-1}$ ), préférentiellement comprise entre 0,5  $\text{h}^{-1}$  et 30  $\text{h}^{-1}$  (e.g. 1-30  $\text{h}^{-1}$ ), et plus préférentiellement comprise entre 1  $\text{h}^{-1}$  et 20  $\text{h}^{-1}$  (e.g. 2-20  $\text{h}^{-1}$ , 5-20  $\text{h}^{-1}$ ).

[0078] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est opéré en présence d'un catalyseur comportant au moins un métal du groupe VIIIB de la classification périodique, de préférence le nickel et/ou cobalt, déposé sur un support poreux comprenant au moins un oxyde réfractaire cristallin ou non, à porosité structurée ou non. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le métal du groupe VIIIB est le nickel. La présence d'un promoteur (Groupe VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB) est également possible. Le catalyseur est supporté sur un oxyde réfractaire (e.g. alumine, silice), éventuellement traité par une base pour le neutraliser.

[0079] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est de type lit fixe, et le support de catalyseur se présente sous la forme d'extrudés. Selon un ou

plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est de type lit mobile, et le support de catalyseur se présente sous la forme de billes approximativement sphériques. Un lit mobile peut être défini comme étant un lit à écoulement gravitaire, tels que ceux rencontrés dans le reformage catalytique des essences.

- [0080] La coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène 24 est traitée dans l'unité de séparation des xylènes 10 pour produire le deuxième extrait 31 comprenant du paraxylène et le deuxième raffinat 32. Le deuxième extrait 31 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 deuxième raffinat 32 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.
- [0081] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation des xylènes 10 sépare également une deuxième coupe de toluène 33 comprenant au moins 90% en poids, préféablement au moins 95% en poids, très préféablement au moins 99% en poids de toluène. La coupe de toluène 33 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 33 est envoyée vers l'unité de transalkylation 8.
- [0082] Dans la section réactionnelle d'isomérisation de l'unité d'isomérisation 11, les isomères du paraxylène sont isomérisés alors que l'éthylbenzène peut être : isomérisé en un mélange de C8 aromatiques, par exemple si on souhaite produire principalement du paraxylène ; et/ou désalkylé pour produire du benzène, par exemple si on souhaite produire à la fois du paraxylène et du benzène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de la section réactionnelle d'isomérisation sont envoyés vers une deuxième colonne de séparation (non représentée) pour produire en fond un isomérat 34 enrichi en paraxylène préféablement recyclé vers la colonne de xylène 6 ; et produire en tête une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 7 atomes de carbone ou moins 35 (C7-) envoyée vers la colonne optionnelle de stabilisation 12, par exemple avec la coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 30.
- [0083] 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.
- [0084] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation 11 en phase gaz est adaptée pour être opérée soit en mode « isomérisant » soit en mode « désalkylant »,

l'éthylbenzène dans le deuxième raffinat 32 pouvant être isomérisé pour donner des xylenes ou désalkylé pour obtenir notamment du benzène. Ainsi, les différentes configurations suivantes peuvent être considérées :

- unité d'isomérisation en phase gaz type « isomérisante » toute seule ;
- unité d'isomérisation en phase gaz type « désalkylante » toute seule ;
- unité d'isomérisation en phase gaz type « isomérante » et unité d'isomérisation en phase liquide ;
- unité d'isomérisation en phase gaz type « désalkylante » et unité d'isomérisation en phase liquide ;
- unité d'isomérisation en phase liquide toute seule.

[0085] 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 deuxième raffinat 32, pour obtenir un premier isomérat (non représenté) 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 deuxième raffinat 32 pour obtenir un isomérat qui est envoyé dans la colonne de xylène 6.

[0086] 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 dites « isomérisantes » suivantes :

- température supérieure à 300°C, de préférence de 350°C à 480°C ;
- pression inférieure à 4,0 MPa, et de préférence de 0,5 MPa à 2,0 MPa ;
- vitesse spatiale horaire inférieure à 15 h<sup>-1</sup> (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup> ;
- rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10, et de préférence compris entre 3 et 6 ;
- en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène (10 MR ou 12 MR), et au moins un métal du groupe VIIIB de teneur comprise entre 0,1 % en poids et 0,3% en poids (forme réduite), bornes incluses, par rapport au poids total du catalyseur.

[0087] 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 dites « désalkylantes » suivantes, par exemple pour désalkyler l'éthylbenzène catalytiquement et produire du benzène :

- température comprise entre 380°C et 460°C ;
- pression comprise entre 1,0 MPa et 2,5 MPa, de préférence entre 1,4 MPa et 2,0

MPa ;

- [0089] - vitesse horaire spatiale comprise entre 10 h<sup>-1</sup> et 15 h<sup>-1</sup>;
- [0090] - en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe contenant une fonction acide et au moins un métal hydro-déshydrogénant, préféablement un métal du groupe VIIIB.
- [0091] - rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure compris entre 0,9 et 2,2, de préférence entre 1,5 et 2,0.
- [0092] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la zone d'isomérisation en phase liquide est adaptée pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
  - température inférieure à 300°C, de préférence 200°C à 260°C ;
  - pression inférieure à 4 MPa, de préférence 2 MPa à 3 MPa ;
  - vitesse spatiale horaire (VVH) inférieure à 10 h<sup>-1</sup> (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 2 h<sup>-1</sup> et 4 h<sup>-1</sup> ;
  - en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène (10 MR ou 12 MR), préférentiellement un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (10 MR), et de manière encore plus préférée un catalyseur comportant une zéolithe de type ZSM-5.
- [0093] Le terme VVH correspond au volume de charge hydrocarbonée horaire injecté rapporté au volume de catalyseur chargé.
- [0094] 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 37 optionnellement recyclée en entrée de l'unité de séparation de charge 1 et/ou de l'unité d'extraction des aromatiques 3 ; et en tête une coupe d'espèces plus volatiles 38 (e.g. C5-) retirée du complexe aromatique.
- [0095] Dans l'unité d'extraction liquide-liquide 14, la deuxième charge hydrocarbonée 41 comprenant des composés aromatiques est séparée au moyen du solvant polaire pour produire le premier extrait 42 et le raffinat 43. Le premier extrait 42 comprend (essentiellement) des aromatiques à six à onze atomes de carbone ou plus, notés A6-A11. Préféablement, le premier extrait 42 comprend (essentiellement) des aromatiques à six à dix atomes de carbone, notés A6-A10. Avantageusement, le premier extrait 42 est envoyé vers le dispositif de fractionnement benzène-toluène 5. En référence à la [Fig.2], le raffinat 43 est envoyé vers le pool essence. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, au moins une partie du raffinat 43 est envoyé (directement) dans l'unité reformage catalytique 13 (voir [Fig.3]) ou une unité de vaporisation (non représentée).
- [0096] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction liquide-liquide 14

comprend au moins une colonne d'extraction liquide-liquide utilisée dans les conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 30°C et 140°C, préférablement entre 40°C et 130°C, très préférablement entre 50-120°C ;
- pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa ;
- un ratio massique solvant polaire/charge compris entre 2 et 15, préférablement entre 3 et 10, très préférablement entre 3 et 8.

- [0097] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le solvant polaire comprend un composé choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, hexaméthylphosphoramide, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, le sulfolane, le 3-methylsulfolane, le N-méthylacétamide, le N,N-diméthylacétamide, la butyrolactone, la 1-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, la caprolactame, le N-méthylformamide, la pyrrolidine-2-one, le furfural, le 1,1,3,3-tétraméthylurée et un mélange de ceux-ci. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le solvant polaire comprend ou consiste en du sulfolane. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le solvant polaire est constitué d'au moins 90% poids, préférablement au moins 95% poids (e.g. d'au moins 99% poids), en sulfolane, par rapport au poids total du solvant polaire. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le solvant polaire comprend en outre un anti-solvant, tel que de l'eau. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'anti-solvant comprend ou consiste en de l'eau. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le solvant comprend entre 0,01 % poids et 5% poids, préférablement entre 0,1 % poids et 3% poids (e.g. entre 0,5 % poids et 2% poids) d'anti-solvant, tel que de l'eau, par rapport au poids total du solvant.
- [0098] Selon un ou plusieurs modes de réalisation la deuxième charge hydrocarbonée 41 comprend au moins 20% poids, préférablement au moins 30% poids, très préférablement au moins 40% poids, (e.g. au moins 50% poids) de composés aromatiques de 6 à 11 atomes de carbone, par rapport au poids total de la charge.
- [0099] Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 comprend moins de 50 ppm poids soufre, préférablement moins de 10 ppm poids soufre, et très préférablement moins de 1 ppm poids soufre. Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 comprend moins de 100 ppm poids d'azote, préférablement moins de 10 ppm poids azote, et très préférablement moins de 1 ppm poids azote.
- [0100] Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 comprend moins de 0,1 % poids de dioléfines, préférablement moins de 0,05% poids de dioléfines, et très préférablement moins de 0,01% poids de dioléfines. Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 comprend moins de 0,1 % poids d'oléfines, préférablement moins de 0,05% poids d'oléfines, et

très préféablement moins de 0,01 % poids d'oléfines.

- [0101] Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 est dépourvue (e.g. moins de 10 ppm, préféablement moins de 1 ppm) des composés suivants : H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, gaz léger tel que l'éthane, le propane et le butane. Selon un mode de réalisation de l'invention, l'élimination de ces composés dans la deuxième charge hydrocarbonée 41 est réalisée dans une colonne de fractionnement.
- [0102] Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 présente une teneur inférieure ou égale à 5000 ppm poids, préféablement inférieure ou égale à 4500 ppm poids, et très préféablement inférieure ou égale à 3000 ppm poids, en composés comprenant les composés ayant une température d'ébullition supérieure à 217°C, dont le naphtalène.
- [0103] Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 est issue d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique et/ou de l'hydrogénéation d'une essence de pyrolyse (PyGas selon la terminologie Anglo-saxonne).
- [0104] Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 est issue de l'hydrogénéation d'une essence de pyrolyse et/ou d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique dont les dioléfines ont été hydrogénées sélectivement, dont l'effluent d'hydrogénéation sélective a été fractionné pour obtenir une coupe C6+, et dont la coupe C6+ a été hydrogénée.
- [0105] Selon un mode de réalisation de l'invention, la deuxième charge hydrocarbonée 41 comprend un effluent issu des étapes successives suivantes : hydrogénéation sélective d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique permettant d'hydrogénier les dioléfines et d'alourdir une partie des composés soufrés légers, fractionnement de l'effluent d'hydrogénéation sélective permettant d'obtenir une coupe contenant des composés à 5 atomes de carbone et une coupe C6+ contenant des composés à 6 atomes de carbone ou plus, hydrogénéation de ladite coupe C6+ permettant d'hydrotraiter les composés soufrés, azotés et oxygénés et d'hydrogénier les composés oléfiniques et alkényl aromatiques. Selon un mode de réalisation, la coupe essence est issue d'une unité sélectionnée parmi la liste constituée d'une unité de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC pour « Fluid Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0106] Avantageusement, le dispositif et le procédé de production et de séparation selon l'invention permettent ainsi de valoriser une charge additionnelle au sein du complexe aromatique et le rendement en (PX+BZ) produit / charge peut augmenter jusqu'à 7% relatif.
- [0107] 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 VIIIB 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.

### **Exemple de référence**

- [0108] On utilise un exemple de référence de dispositif de transformation d'une charge produite par reformage catalytique d'un naphta. Dans l'exemple de référence l'unité d'extraction liquide-liquide 14 et l'unité optionnelle d'hydrogénolyse sélective 9 ne sont pas mises en œuvre, et l'unité d'isomérisation 8 est du type « désalkylante ».
- [0109] La composition de charge comprenant des naphtas 39 à l'entrée de l'unité de reformage catalytique 13 est décrite dans la table 1 suivante.
- [0110] [Tableaux 1]

Ligne 39	Débit (t/h)	Composition massique (%poids)
Paraffines C5-C11	103,4	51,7
Naphtènes N5-N11	44,8	22,4
Aromatiques A6-A11	51,8	25,9
Total	200,0	100,0

- [0111] Les débits des composés aromatiques de l'effluent de reformage 40, en entrée de l'unité de séparation de charge 1 sont les suivants :
- benzène : 6,7 t/h ;
  - toluène : 37,4 t/h ;
  - éthylbenzène : 8,3 t/h ;
  - xylènes : 43,0 t/h ;
  - aromatiques A9+A10 : 64,6 t/h,
- Soit un total de 160 t/h de composés aromatiques.
- [0112] Dans le dispositif de référence, l'ensemble des opérations unitaires permet de produire les composés suivants :
- benzène : 30,3 t/h ;
  - paraxylène : 114,3 t/h.

### **Exemple 1 selon l'invention**

- [0113] Par rapport à l'exemple de référence, l'exemple 1 de dispositif selon l'invention permet d'augmenter la quantité totale d'aromatiques produite, et en particulier d'augmenter la quantité de paraxylène produit, par injection d'un premier extrait 42 provenant de l'unité d'extraction liquide-liquide 14 à l'entrée du dispositif de fractionnement benzène-toluène 5 (voir [Fig.2]). La composition de charge comprenant des naphtas 39 à l'entrée de l'unité de reformage catalytique 13 est décrite dans la table 1

ci-dessus. En outre, dans l'exemple 1, l'unité d'extraction liquide-liquide 14 traite une coupe issue d'un effluent d'unité de craquage catalytique.

[0114] La composition de la deuxième charge hydrocarbonée 41 est décrite dans la table 2 suivante.

[0115] [Tableaux2]

Teneurs	Unité	Charge 41
Paraffines	% poids	32,9
Oléfines	% poids	0,0
Naphtènes	% poids	14,0
Aromatiques	% poids	53,1
dont aromatiques en C6-C7	% poids	16,6
dont aromatiques en C8-C9	% poids	26,2
dont aromatiques en C10	% poids	8,2
dont aromatiques en C11+	% poids	2,1

[0116] La composition du premier extrait 42 est décrite dans la table 3 suivante.

[0117] [Tableaux3]

Premier extrait 42	Débit (t/h)	Composition massique (%poids)
A6 (benzène)	7,4	13
A7 (toluène)	16,1	27
<u>A8</u>	20,0	34
– Paraxylène	4,0	7
– Métaxylène	8,5	14
– Orthoxylène	4,4	8
– Ethylbenzène	3,1	5
A9 – A10	15,2	26
Total des aromatiques	58,7	100

[0118] La comparaison des résultats entre l'exemple de référence et l'exemple 1 selon l'invention est décrit dans la table 4 suivante, dans laquelle le premier raffinat 43 est exporté vers le pool essence (voir [Fig.2]).

[0119] [Tableaux4]

Effluent	Référence	Exemple 1	Gain
Charge naphta (ligne 39) (t/h)	200	200	-
Premier raffinat (ligne 43) (t/h)	-	N/A	-
<u>Charge du complexe aromatique (t/h)</u>	-	-	-
Effluent de reformage (ligne 2)	173,8	173,8	-
Premier extrait (ligne 42)	-	58,7	-
H2 pur	0,9	3,9	-
Total	174,7	236,4	-
<u>Produits du complexe aromatique (t/h)</u>	-	-	-
Paraxylène (ligne 31)	114,3	153,7	-
Benzène (ligne 22 )	30,3	46,0	-
PX+BZ (lignes 31+22)	144,6	199,7	-
Raffinat (ligne 19)	8,8	8,8	-
C5 (ligne 18)	3,0	3,0	-
Lourds (ligne 26 )	4,7	5,8	-
Gaz combustible	13,6	18,4	-
Total	174,7	235,7	-
Rendement Produits / Charge (%)	72	77	+7%

[0120] Le rendement Produits/charge définit comme le rapport entre la somme du paraxylène 31 et du benzène 22 produits divisé par la somme de la charge naphta 39 et du premier extrait 42 est augmenté de 7% relatif, ce qui permet de produire plus d'aromatiques d'intérêt par rapport au cas de référence.

### **Exemple 2 selon l'invention**

[0121] Par rapport à l'exemple 1, l'exemple 2 de dispositif selon l'invention permet d'augmenter la quantité totale d'aromatiques produite, et en particulier d'augmenter la quantité de paraxylène produit, par injection d'un premier raffinat 43 provenant de l'unité d'extraction liquide-liquide 14 à l'entrée de l'unité de reformage catalytique 13 (voir [Fig.3]). La composition de charge comprenant des naphtas 39 à l'entrée de l'unité de reformage catalytique 13 et du premier extrait 42 sont telles que décrites dans les tables 1 et 2, respectivement. En outre, dans l'exemple 2, l'unité d'extraction liquide-liquide 14 traite une coupe issue d'un effluent d'unité de craquage catalytique.

[0122] La composition de la deuxième charge hydrocarbonée 41 est décrite dans la table 5

suivante.

[0123] [Tableaux5]

Teneurs	Unité	Charge 41
Paraffines	% poids	32,9
Oléfines	% poids	0,0
Naphtènes	% poids	14,0
Aromatiques	% poids	53,1
dont aromatiques en C6-C7	% poids	16,6
dont aromatiques en C8-C9	% poids	26,2
dont aromatiques en C10	% poids	8,2
dont aromatiques en C11+	% poids	2,1

[0124] La composition de la charge totale (charge comprenant des naphtas 39 et premier raffinat 43) à l'entrée de l'unité de reformage catalytique 13 est décrite dans la table 6 suivante.

[0125] [Tableaux6]

lignes 39 et 43	Débit (t/h)	Composition massique (%poids)
Paraffines C5-C11	142,0	54,3
Naphtènes N5-N11	58,2	22,2
Aromatiques A6-A11	61,5	23,5
Total	261,2	100,0

[0126] La comparaison des résultats entre l'exemple de référence et l'exemple 2 selon l'invention est décrit dans la table 7 suivante, dans laquelle le premier raffinat 43 est traité par l'unité de reformage catalytique 13 (voir [Fig.3]).

[0127] [Tableaux7]

Effluent	Référence	Exemple 2	Gain
Charge naphta (ligne 39) (t/h)	200	200	-
Premier raffinat (ligne 43) (t/h)	-	61,2	-
<u>Charge du complexe aromatique (t/h)</u>	-	-	-
Effluent de reformage (ligne 40)	173,8	221,1	-
Premier extrait (ligne 42)	-	58,7	-
H <sub>2</sub> pur	0,9	1,3	-
Total	174,7	281,1	-
<u>Produits du complexe aromatique (t/h)</u>	-	-	-
Paraxylène (ligne 31 )	114,3	174,0	
Benzène (ligne 22 )	30,3	60,5	
PX+BZ (lignes 31+22 )	144,6	234,5	
Raffinat (ligne 19 )	8,8	14,0	-
C5 (ligne 18)	3,0	4,9	-
Lourds (ligne 26 )	4,7	19,4	-
Gaz combustible	13,6	8,3	-
Total	174,7	281,1	-
Rendement Produits / Charge (%)	72	73	+1,4%

[0128] Le rendement Produits/charge définit comme le rapport entre la somme du paraxylène 31 et du benzène 22 produits divisé par la somme de la charge naphta 39, du premier raffinat 43 et du premier extrait 42 est augmenté de 1,4% relatif, ce qui permet de produire plus d'aromatiques d'intérêt par rapport au cas de référence.

## Revendications

[Revendication 1]

Procédé de production et de séparation de composés aromatiques comprenant les étapes suivantes :

- traiter une première charge comprenant des naphtas (39) en présence d'un catalyseur de reformage, dans une unité de reformage catalytique (13), pour produire au moins un effluent de reformage (40) comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone ;
- séparer l'effluent de reformage (40), dans une unité de séparation de charge (1), en au moins une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone (16) et une coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus (17) ;
- extraire des aromatiques d'une deuxième charge hydrocarbonée (41) comprenant des composés aromatiques et comprenant moins de 0,1 % poids d'oléfines, dans une unité d'extraction liquide-liquide (14), pour produire un premier extrait (42) et un premier raffinat (43) ;
- fractionner au moins partiellement le premier extrait (42) et la coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 6 ou 7 atomes de carbone (16), dans un dispositif de fractionnement benzène-toluène (5) d'un train de fractionnement (5-6-7), et fractionner au moins partiellement la coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus (17), dans une colonne de xylène (6) du train de fractionnement (5-6-7), pour produire au moins une coupe comprenant du benzène (22), une coupe comprenant du toluène (23), une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24), et une coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone ;
- séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24), dans une unité de séparation des xylènes (10), pour produire un deuxième extrait (31) comprenant du paraxylène et un deuxième raffinat (32) comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ; et
- isomériser le deuxième raffinat (32), dans une unité d'isomérisation (11), pour produire un isomérat (34) enrichi en paraxylène envoyé dans la colonne de xylène (6).

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'unité d'extraction liquide-liquide (14) comprend au moins une colonne d'extraction liquide-liquide utilisée dans les conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 30°C et 140°C, préféablement entre 40°C

- et 130°C, très préférablement entre 50-120°C ;
- pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa ;
  - un ratio massique solvant polaire/charge compris entre 2 et 15, préférablement entre 3 et 10, très préférablement entre 3 et 8 ;
  - solvant polaire choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, hexaméthylphosphoramide, le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, le sulfolane, le 3-methylsulfolane, le N-méthylacétamide, le N,N-diméthylacétamide, la butyrolactone, la 1-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, la caprolactame, le N-méthylformamide, la pyrrolidine-2-one, le furfural, le 1,1,3,3-tétraméthylurée et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la première charge comprenant des naphtas (39) est issue de pétrole brut et/ou de condensats de gaz naturel, et/ou de naphtas lourds de craquage catalytique et/ou de cokéfaction et/ou d'hydrocraquage.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la deuxième charge hydrocarbonée (41) comprend au moins 20% poids de composés aromatiques de 6 à 11 atomes de carbone, par rapport au poids total de la charge.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'unité de reformage catalytique (13) comprend au moins un réacteur utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- présence d'un catalyseur avec une phase active comprenant au moins un métal choisi parmi le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'iridium ou le platine, et au moins un promoteur choisi parmi le rhénium, l'étain, le germanium, l'iridium ou le nickel ;
  - température comprise entre 400°C et 600°C ;
  - pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 3 MPa ;
  - débit massique de flux à traiter par unité de masse de catalyseur et par heure compris entre 0,1 h<sup>-1</sup> et 10 h<sup>-1</sup>.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'étape suivante :
- envoyer le premier raffinat (43) de l'unité d'extraction liquide-liquide (14) vers l'unité de reformage catalytique (13).
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'étape suivante :
- traiter la coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone avec la coupe comprenant du toluène (23), dans une unité de

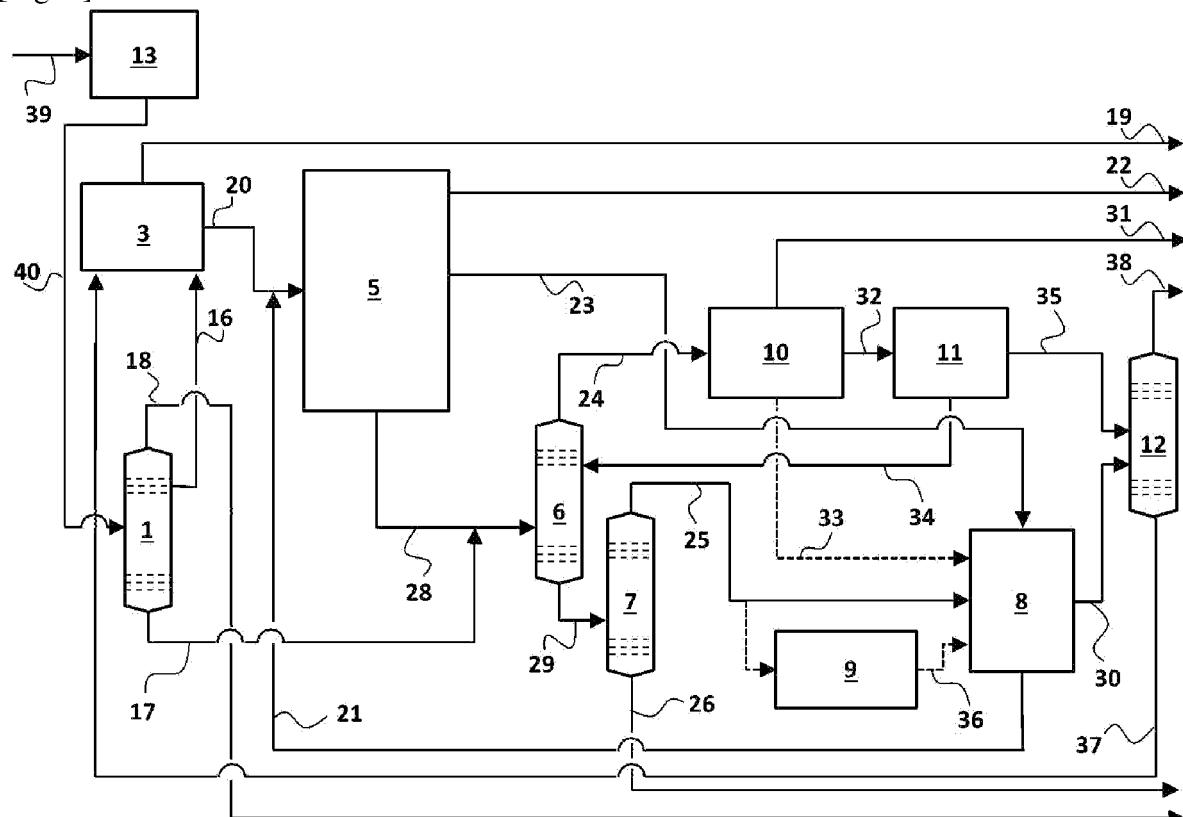
transalkylation (8), pour produire des xylènes envoyés vers le train de fractionnement (5-6-7).

[Revendication 8]

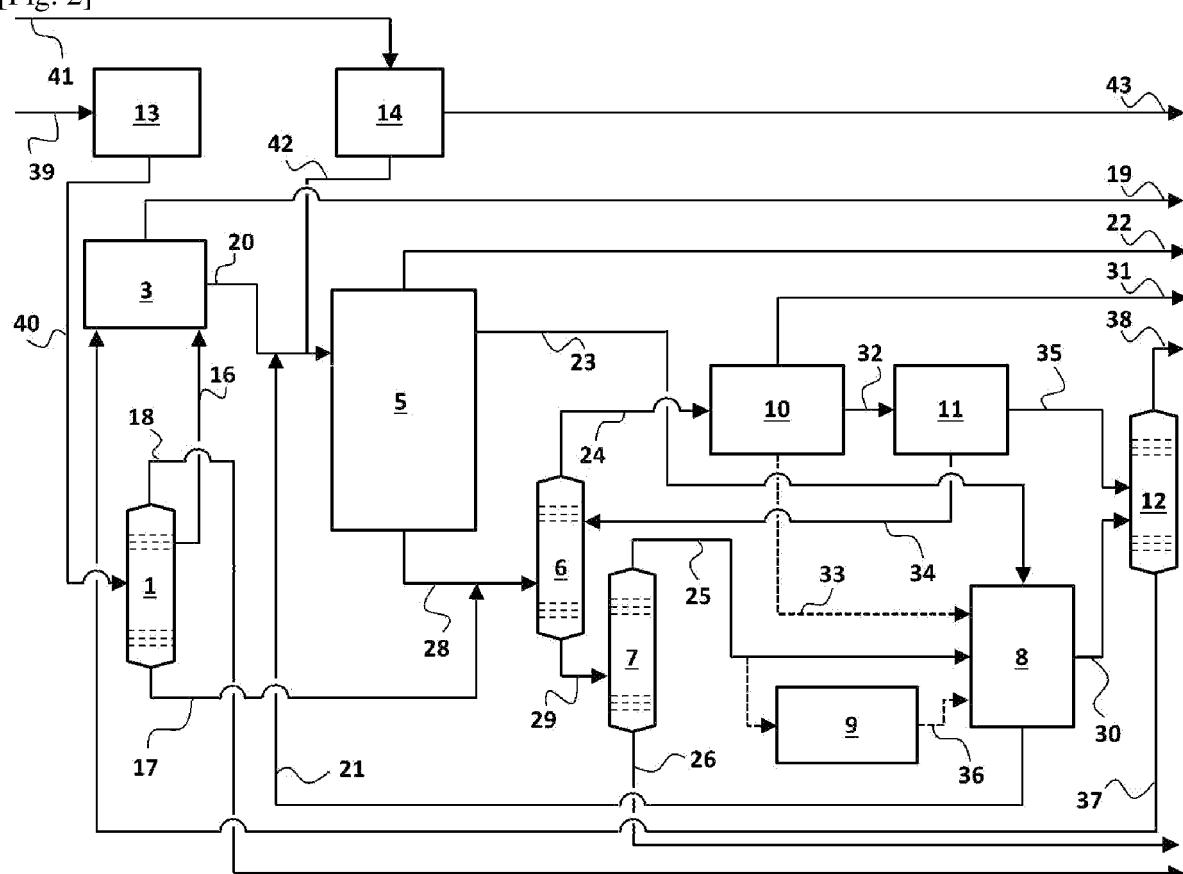
Procédé selon la revendication 7, comprenant l'étape suivante :

- traiter la coupe comprenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone, dans une unité d'hydrogénolyse sélective (9), pour produire un effluent d'hydrogénolyse (36) enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles envoyé dans l'unité de transalkylation (8).

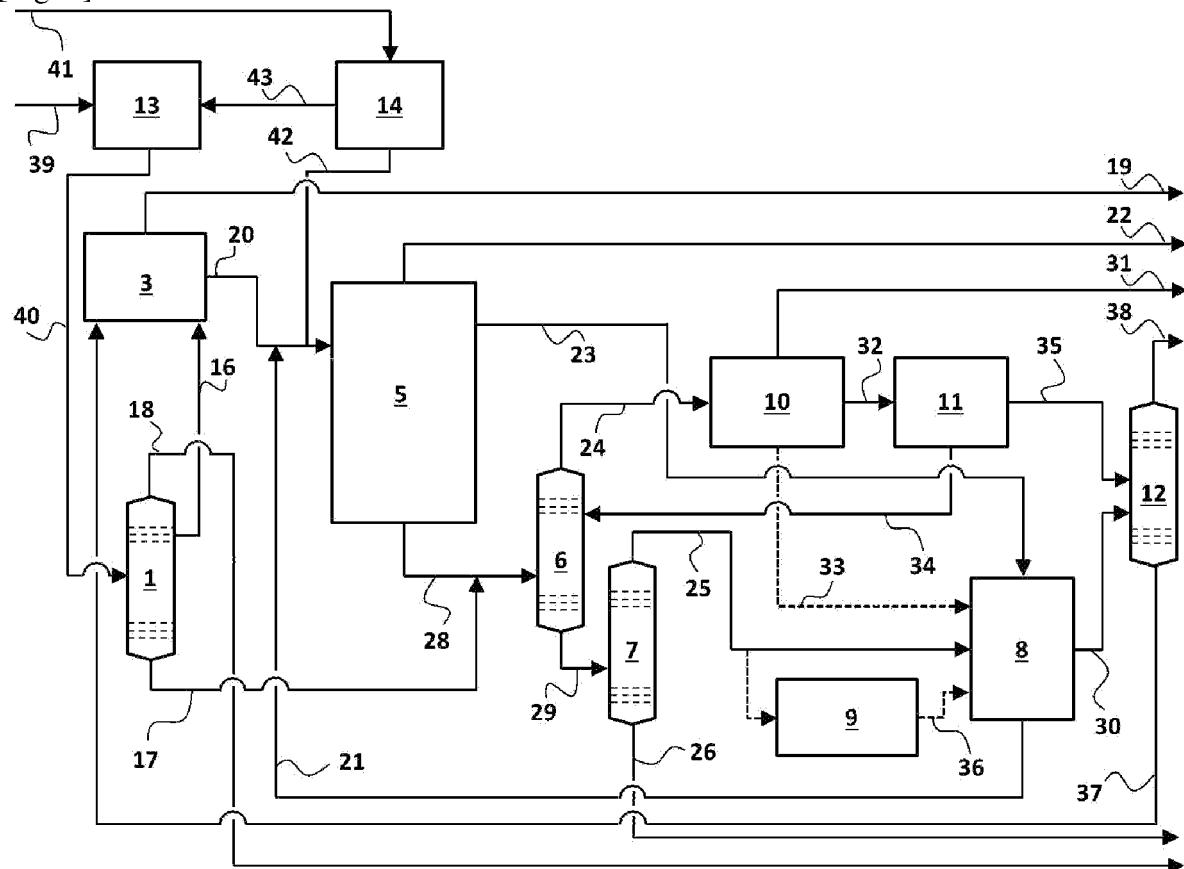
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

□ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

□ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

□ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

□ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

□ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

□ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

□ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 3 104 572 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])

18 juin 2021 (2021-06-18)

US 2015/166435 A1 (SERBAN MANUELA [US] ET

AL) 18 juin 2015 (2015-06-18)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT