

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/005907 A1

(43) Date de la publication internationale
12 janvier 2017 (12.01.2017)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
B01J 20/18 (2006.01) *C07C 37/82* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *C07C 39/07* (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01) *C07C 201/16* (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01) *C07C 205/06* (2006.01)
C07C 29/76 (2006.01) *C07C 209/86* (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01) *C07C 211/50* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/066293
- (22) Date de dépôt international :
8 juillet 2016 (08.07.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1556523 9 juillet 2015 (09.07.2015) FR
- (71) Déposants : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92502 Rueil-Malmaison (FR). CECA S.A. [FR/FR]; 89 Boulevard National, 92250 La Garenne Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : LAROCHE, Catherine; 0510 Route des Condamines, 69390 Vernaison (FR). BOUVIER, Ludvine; 10 rue Selkirk, 64300 Orthez (FR). PEREZ-PELLI-TERO, Javier; 04 Rue Blanche Georges Caton, 69007 Lyon (FR).
- (74) Mandataire : CREST, Veronique; Casalonga & Associates, 8 Avenue Percier, 75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2017/005907 A1

(54) Title : ZEOLITIC ADSORBENTS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USES OF SAME

(54) Titre : ADSORBANTS ZÉOLITHIQUES, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract : The invention relates to zeolitic adsorbents based on agglomerated crystals of zeolite X comprising barium, potassium and sodium. These adsorbents are applicable in the separation of fractions of aromatic C8 isomers, especially xylenes.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des adsorbants zéolithiques à base de cristaux agglomérés de zéolithe X comprenant du baryum, du potassium et du sodium. Ces adsorbants trouvent des applications dans la séparation de coupes d'isomères aromatiques en C8 et notamment des xylènes.

ADSORBANTS ZÉOLITHIQUES, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS

DOMAINE TECHNIQUE

5 [0001] L'invention concerne des adsorbants à base de cristaux agglomérés de zéolithe X comprenant du baryum et du potassium, leur procédé de préparation et leurs utilisations.

[0002] Ces adsorbants peuvent être utilisés plus particulièrement pour la production en phase liquide ou phase gaz de *para*-xylène très pur à partir d'une charge d'hydrocarbures
10 aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone.

TECHNIQUE ANTERIEURE

[0003] Il est connu dans l'art antérieur que des adsorbants comprenant des aluminosilicates cristallins peuvent être utilisés pour séparer certains hydrocarbures à partir de mélanges les contenant. Dans le domaine de la séparation d'hydrocarbures
15 aromatiques et en particulier la séparation d'isomères en C8 aromatiques, il est généralement reconnu que l'utilisation de cations particuliers dans les sites cationiques d'aluminosilicates cristallins zéolithiques améliore la sélectivité de la zéolithe pour un des isomères en C8-aromatique. Cette adsorption différenciée au sein de la zéolithe permet la séparation des différents isomères en C8-aromatique, ce qui est utilisé industriellement
20 pour la production de *para*-xylène très pur à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone.

[0004] Ainsi, l'utilisation d'adsorbants zéolithiques constitués de zéolithes X ou Y comprenant, outre des cations sodium, des ions baryum, potassium ou strontium, seuls ou en mélanges, pour adsorber sélectivement en phase liquide le *para*-xylène dans un
25 mélange d'hydrocarbures aromatiques, est bien connue de l'art antérieur.

[0005] Les brevets US 3 558 730, US 3 558 732, US 3 626 020, US 3 663 638 et US 3 960 774 montrent que des adsorbants zéolithiques comprenant des aluminosilicates de structure faujasite (FAU) à base de sodium et de baryum ou à base de sodium, de baryum et de potassium, sont efficaces pour la séparation du *para*-xylène présent dans
30 des coupes aromatiques en C8 (coupes comprenant des hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone). Les adsorbants ci-dessus sont de préférence utilisés comme agents d'adsorption dans les procédés en phase liquide, notamment de type contre-courant simulé, similaires à ceux décrits dans le brevet US 2 985 589 et qui s'appliquent, entre autres, aux coupes aromatiques en C8.

35 [0006] Cependant, de manière générale, les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone (xylènes et éthylbenzène) varient

de manière très fine en fonction de la taille et de la forme des pores ainsi que de la position des cations à l'intérieur de la structure qui influent à la fois sur le champ électrostatique présent à l'intérieur de la zéolithe et sur la forme du volume accessible dans les pores. D'autres paramètres, tels que la polarisabilité des cations et des molécules ou la flexibilité de la structure peuvent également avoir une influence. Il est donc extrêmement difficile de prévoir théoriquement et avec précision les caractéristiques d'adsorption d'une zéolithe vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone.

[0007] Pour améliorer la sélectivité d'adsorption de zéolithes ayant la structure faujasite pour les isomères aromatiques en C8, de nombreuses études ont fait mention de l'influence du rapport Si/Al de la zéolithe, de la nature des cations d'échange, ainsi que de leur teneur en eau. De la même manière, il est très difficile de prédire le degré d'amélioration parce que ces facteurs exercent des actions combinées sur les caractéristiques d'adsorption des zéolithes. En particulier, il est difficile de prévoir l'impact de la proportion relative d'ions baryum, et potassium dans le cas d'une zéolithe de structure faujasite (FAU) à base de baryum et de potassium, et plus précisément dans le cas d'une zéolithe de structure faujasite (FAU) de type X, à base de baryum et de potassium.

[0008] Le brevet FR 2 903 978 enseigne que les ions potassiums peuvent représenter jusqu'à 1/3 des sites échangeables occupés par le baryum et le potassium, mais ce brevet n'exemplifie aucun adsorbant contenant du potassium et ne fournit aucun enseignement permettant d'anticiper l'impact du potassium sur les sélectivités d'adsorption.

[0009] Les brevets US 8,283,274 et US 8,557,028 décrivent des adsorbants présentant des teneurs en poids en potassium comprises entre 0,25% et 0,9% en poids, correspondant à des rapports molaires $K_2O/(BaO+K_2O+Na_2O)$ compris entre 1,3% et 4,5%. Le brevet US 8,557,028 revendique des adsorbants ayant des teneurs en poids en potassium comprises entre 0,9 et 1,5%, équivalents à des rapports molaires $K_2O/(BaO+K_2O+Na_2O)$ compris entre 4,5% et 7,5%. Les exemples de ce dernier brevet montrent que la productivité est améliorée avec des adsorbants présentant des teneurs en potassium comprises entre 0,5% et 0,7% en poids, équivalents à des rapports molaires $K_2O/(BaO+K_2O+Na_2O)$ de 2,5% et 3,5%. Le brevet CN1267185 décrit des adsorbants présentant des rapports molaires BaO/K_2O compris entre 10 et 40 correspondant à des rapports molaires $K_2O/(BaO+K_2O+Na_2O)$ compris entre 2,4% et 9,1%.

[0010] Le brevet récent US 2015/0105600 décrit quant à lui un adsorbant à base de zéolithe X, de baryum et de potassium, ayant un rapport molaire $K_2O/(BaO+K_2O+Na_2O)$ compris entre 15% et 40%.

5 **[0011]** La synthèse des zéolithes conduit à des cristaux (généralement sous forme de poudre) dont l'emploi à l'échelle industrielle est particulièrement malaisé (pertes de charges importantes lors des manipulations). On préfère alors les formes agglomérées de ces cristaux, sous forme de grains, de filés et autres agglomérés, ces dites formes pouvant être obtenues par extrusion, pastillage, et autres techniques d'agglomération connues de l'homme du métier. Ces agglomérés ne présentent pas les inconvénients
10 inhérents aux matières pulvérulentes.

[0012] Ces agglomérés, qu'ils soient sous forme de plaquettes, de billes, d'extrudés, et autres, sont en général formés de cristaux de zéolithe(s), qui constituent l'élément actif (au sens de l'adsorption) et d'un liant destiné à assurer la cohésion des cristaux sous forme d'agglomérés et de leur conférer une résistance mécanique suffisante pour résister
15 aux vibrations et aux mouvements auxquels ils sont soumis au cours des opérations de séparations des isomères des coupes aromatiques en C8. Cependant, les propriétés d'adsorption de ces agglomérés sont évidemment réduites par rapport à la poudre de cristaux, en raison de la présence de liant d'agglomération inerte vis-à-vis de l'adsorption. Divers moyens ont déjà été proposés pour pallier cet inconvénient du liant
20 d'agglomération d'être inerte quant aux performances d'adsorption, parmi lesquels, la transformation de la totalité ou d'au moins une partie du liant d'agglomération en zéolithe active du point de vue de l'adsorption. Cette opération est maintenant bien connue de l'homme du métier, par exemple sous la dénomination de « zéolithisation ». Pour effectuer facilement cette opération, on utilise des liants zéolithisables, le plus souvent
25 des argiles appartenant à la famille de la kaolinite, et de préférence préalablement calcinés à des températures généralement comprises entre 500°C et 700°C.

[0013] La demande de brevet FR 2 789 914 décrit par exemple un procédé de fabrication d'agglomérés de zéolithe X, de rapport Si/Al compris entre 1,15 et 1,5, contenant du baryum et éventuellement du potassium. Les agglomérés ainsi obtenus,
30 après zéolithisation du liant, présentent, du point de vue de l'adsorption du *para*-xylène contenu dans les coupes aromatiques en C8, des propriétés améliorées par rapport à des adsorbants préparés à partir de la même quantité de zéolithe X et de liant, mais dont le liant n'est pas zéolithisé.

[0014] Les facteurs importants qui influencent les performances d'un procédé de
35 séparation par adsorption englobent notamment la sélectivité d'adsorption, la capacité d'adsorption et la cinétique de transfert de matière qui définit les vitesses d'adsorption et

de désorption des différents composés. L'adsorbant doit donc présenter de bonnes propriétés de transfert de matière afin de garantir un nombre de plateaux théoriques suffisants pour réaliser une séparation efficace des espèces en mélange, comme l'indique Ruthven dans l'ouvrage intitulé « Principles of Adsorption and Adsorption Processes »
5 (« Principes de l'Adsorption et des Procédés d'Adsorption »), John Wiley & Sons, (1984), pages 326 et 407. Ruthven indique (*ibid.*, page 243), que, dans le cas d'un adsorbant aggloméré, le transfert de matière global dépend de l'addition de la résistance diffusionnelle intra-cristalline et de la résistance diffusionnelle entre les cristaux. La résistance diffusionnelle intra-cristalline est proportionnelle au carré des rayons des cristaux et inversement proportionnelle à la diffusivité des molécules intracristalline.
10

[0015] La résistance diffusionnelle entre les cristaux (également appelée résistance macroporeuse) est quant à elle proportionnelle au carré des rayons des agglomérés et inversement proportionnelle à la diffusivité des molécules dans les macropores. Pour une structure zéolithique donnée, une taille d'aggloméré donnée et une température de fonctionnement donnée, les diffusivités sont fixées, et le seul moyen d'améliorer le
15 transfert de matière consiste à réduire le diamètre des cristaux. Un gain sur le transfert global sera ainsi obtenu en réduisant la taille des cristaux.

[0016] Par conséquent, l'homme du métier s'attend à ce que des adsorbants zéolithiques agglomérés présentant à la fois une bonne capacité d'adsorption des xylènes et une bonne sélectivité pour le *para*-xylène, possèdent de très bonnes propriétés de
20 séparation des xylènes lorsqu'ils sont réalisés à partir de petits cristaux de zéolithe dans les procédés en phase liquide de séparation du *para*-xylène contenu dans les coupes aromatiques en C8, par exemple de type contre-courant simulé. L'homme du métier est cependant dans l'impossibilité de définir *a priori* ou théoriquement et avec précision les caractéristiques d'adsorption d'une zéolithe FAU, notamment de type X, présentant une
25 composition particulière en baryum et potassium, vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone.

[0017] La présente invention a pour objectif de fournir des nouveaux adsorbants à base de zéolithe X comprenant du baryum, du potassium et du sodium et présentant une
30 composition particulière en baryum, potassium et sodium, optimale pour maximiser la productivité du procédé de séparation du *para*-xylène contenu dans les coupes aromatiques en C8. La présente invention propose également un procédé de séparation des xylènes mettant en œuvre un adsorbant à base de zéolithe X présentant une composition particulière en baryum, potassium et sodium, permettant la production de
35 *para*-xylène à haute pureté avec une productivité améliorée à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques contenant des isomères à 8 atomes de carbone.

RESUME DE L'INVENTION

[0018] L'invention concerne un adsorbant zéolithique comprenant des cristaux de zéolithe X et comprenant du baryum, du potassium et du sodium, dans lequel le ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ (des espèces sous forme d'oxydes) est compris entre 5 8,0% et 8,6%, de préférence entre 8,2% et 8,4%. Dans une variante avantageuse, le ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ est égal à 8,3%. Dans la présente invention, le ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ est exprimé en pourcent du nombre de moles de K_2O par rapport à la somme du nombre de moles de $(K_2O + BaO + Na_2O)$.

10 **[0019]** La teneur en oxyde de sodium Na_2O est avantageusement inférieure à 0,3% en poids et de manière préférée inférieure à 0,2% en poids par rapport la masse totale de l'adsorbant.

[0020] La teneur totale en oxydes d'ions alcalins ou alcalino-terreux autres que l'oxyde de baryum BaO , l'oxyde de potassium K_2O et l'oxyde de sodium Na_2O est 15 avantageusement inférieure à 1% en poids, de préférence entre 0 et 0,5% en poids, et de manière très préférée entre 0 et 0,3% en poids, par rapport à la masse totale de l'adsorbant.

[0021] Les cristaux de zéolithes X ont avantageusement un rapport atomique Si/Al compris entre 1,00 et 1,50, de préférence entre 1,05 et 1,50 et de manière encore 20 préférée entre 1,10 et 1,50.

[0022] Le diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolithes X est inférieur ou égal à 1,5 μm , de préférence compris entre 0,1 μm et 1,2 μm , de manière plus préférée compris entre 0,1 μm et 1,0 μm .

[0023] La perte au feu de l'adsorbant selon l'invention, mesurée à 950 °C selon la 25 norme NF EN 196-2 est avantageusement comprise entre 4,0 et 7,7% et de préférence entre 4,5 et 6,5 % et de manière très préférée entre 4,8 et 6% en poids.

[0024] Le diamètre moyen en nombre de l'adsorbant selon l'invention peut être compris entre 0,2 mm et 2 mm, en particulier entre 0,2 mm et 0,8 mm et de préférence entre 0,2 mm et 0,65 mm.

30 **[0025]** L'invention concerne également un procédé de préparation d'un adsorbant tel que décrit ci-dessus, comprenant au moins les étapes de :

- a) agglomération d'une poudre de cristaux de la zéolithe X avec un liant, et mise en forme, puis séchage et calcination,
- b) zéolithisation éventuelle du liant,
- 35 c) échange cationique de l'aggloméré par mise en contact avec une solution d'ions baryum, ou d'ions potassium, ou d'ions baryum et d'ions potassium,

d) échange cationique au potassium lorsque l'étape c) d'échange est réalisée avec une solution d'ions baryum seuls, ou échange cationique au baryum lorsque l'étape c) d'échange est réalisée avec une solution d'ions potassium seuls,

e) puis lavage et séchage du produit ainsi traité,

5 f) activation de l'adsorbant zéolithique ainsi obtenu.

[0026] De préférence, le procédé de préparation de l'adsorbant met en œuvre une étape b) de zéolithisation du liant.

[0027] Préférence la ou les solutions d'ions baryum, ou potassium ou baryum et potassium des étapes c) et d) ont une concentration comprise entre 0,2M et 2M.

10 **[0028]** L'invention concerne également un adsorbant tel que décrit précédemment, susceptible d'être obtenu selon le procédé de préparation ci-dessus.

[0029] L'invention concerne également l'utilisation dudit adsorbant selon l'invention dans les procédés de :

- séparation de coupes d'isomères aromatiques en C8 et notamment des xylènes,
- 15 • séparation d'isomères de toluène substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluènediamine, et autres,
- séparation des crésols,
- séparation des alcools polyhydriques,

et notamment pour la séparation de *para*-xylène à partir de coupes d'isomères aromatiques à 8 atomes de carbone.

20 **[0030]** L'invention concerne également un procédé de récupération de *para*-xylène à partir de coupes d'isomères d'hydrocarbures aromatiques contenant 8 atomes de carbone, en phase liquide, par adsorption du *para*-xylène au moyen dudit adsorbant selon l'invention en présence d'un désorbant, de préférence choisi parmi le toluène et le *para*-diéthylbenzène.

[0031] Ledit procédé peut être de type lit mobile simulé, de préférence à contre-courant simulé.

25 **[0032]** L'invention concerne également un procédé de récupération de *para*-xylène à partir de coupes d'isomères d'hydrocarbures aromatiques contenant 8 atomes de carbone, en phase gazeuse, par adsorption du *para*-xylène au moyen dudit adsorbant selon l'invention en présence d'un désorbant, de préférence choisi parmi le toluène et le *para*-diéthylbenzène.

30 **[0033]** L'invention concerne en outre un procédé de séparation d'alcools polyhydriques mettant en œuvre ledit adsorbant selon l'invention.

[0034] L'invention concerne en outre un procédé de séparation d'isomères de toluène substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluènediamine, mettant en œuvre ledit adsorbant selon l'invention.

[0035] L'invention concerne enfin un procédé de séparation des crésols mettant en œuvre ledit adsorbant selon l'invention.

[0036] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».

10 DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

[0037] La présente invention a ainsi pour premier objet des adsorbants zéolithiques à base de zéolithe X. Ces adsorbants sont particulièrement adaptés pour une utilisation dans un procédé de séparation du *para*-xylène en phase liquide, de préférence de type contre-courant simulé.

15 [0038] Ainsi, la présente invention concerne un adsorbant zéolithique comprenant des cristaux de zéolithe X et comprenant du baryum, du potassium et du sodium, dans lequel le ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ est compris entre 8,0% et 8,6%, de préférence entre 8,2% et 8,4% et de manière plus préférée est égal à 8,3%.

[0039] Les adsorbants selon l'invention peuvent également comprendre une phase non zéolithique, c'est-à-dire une phase non cristalline qui est essentiellement inerte vis-à-vis de l'adsorption. Dans le cas où l'adsorbant selon l'invention comprend une phase non zéolithique, le ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ prend en compte les oxydes compris dans ladite phase non zéolithique.

[0040] La teneur en oxyde de sodium Na_2O dans l'adsorbant selon l'invention est avantagement inférieure à 0,3% en poids et de manière préférée inférieure à 0,2% en poids par rapport la masse totale de l'adsorbant.

[0041] La teneur totale en oxydes d'ions alcalins ou alcalino-terreux autres que l'oxyde de baryum BaO , l'oxyde de potassium K_2O et l'oxyde de sodium Na_2O dans l'adsorbant selon l'invention est avantagement inférieure à 1% en poids, de préférence entre 0 et 0,5% en poids, et de manière très préférée entre 0 et 0,3% en poids, par rapport à la masse totale de l'adsorbant.

[0042] L'adsorbant zéolithique selon la présente invention est un adsorbant à base de cristaux de zéolithe FAU de type X. Par « zéolithe X », on entend les zéolithes dont le ratio atomique Si/Al est compris entre 1,00 et 1,50, de préférence entre 1,05 et 1,50 et de manière encore plus préférée entre 1,10 et 1,50.

[0043] Parmi les zéolithes X, il est maintenant communément admis de reconnaître deux sous-groupes dénommés zéolithes LSX et zéolithes MSX. Les zéolithes LSX présentent un ratio atomique Si/Al égal à environ 1 et les zéolithes MSX présentent un ratio atomique Si/Al compris entre environ 1,05 et environ 1,15.

5 **[0044]** Dans l'adsorbant zéolithique de la présente invention, et selon un mode de réalisation préféré, par « zéolithe FAU de type X », on entend les zéolithes FAU de type X définies ci-dessus, ces dites zéolithes étant à porosité hiérarchisée c'est-à-dire, les zéolithes de type X à porosité hiérarchisée (ou zéolithe XPH), les zéolithes de type MSX à porosité hiérarchisée (ou MSXPH) et les zéolithes de type LSX à porosité hiérarchisée (ou
10 LSXPH), et plus particulièrement les zéolithes FAU à porosité hiérarchisée et de rapport atomique Si/Al compris entre 1,00 et 1,50, de préférence entre 1,05 et 1,50, de préférence encore entre 1,05 et 1,40, et de manière encore plus préférée, entre 1,15 et 1,40.

[0045] L'invention comprend également les adsorbants zéolithiques comprenant des mélanges de deux ou plusieurs zéolithes FAU à porosité hiérarchisée telles qu'elles
15 viennent d'être définies.

[0046] Par « zéolithe à porosité hiérarchisée », on entend une zéolithe possédant à la fois des micropores et des mésopores, autrement dit une zéolithe à la fois microporeuse et mésoporeuse. Par « zéolithe mésoporeuse », on entend une zéolithe dont les cristaux zéolithiques microporeux présentent, conjointement à la microporosité, des cavités
20 internes de taille nanométrique (mésoporosité), facilement identifiables par observation au moyen d'un Microscope Électronique à Transmission (MET ou « TEM » en langue anglaise), comme décrit par exemple dans US 7 785 563 : l'observation par microscopie électronique à transmission (MET) permet de vérifier si les cristaux zéolithiques sont des cristaux de zéolithe pleins (i.e. non mésoporeux) ou des agrégats de cristaux de zéolithes
25 pleins ou des cristaux mésoporeux ou des agrégats de cristaux mésoporeux.

[0047] La structure cristalline de la zéolithe FAU de type X dans l'adsorbant zéolithique de la présente invention, est identifiable par diffraction des rayons X (connue de l'homme du métier sous l'acronyme DRX).

[0048] Selon un mode de réalisation préféré, l'adsorbant zéolithique présente un rapport
30 atomique Si/Al compris entre 1,00 et 2,00 de préférence entre 1,00 et 1,80, de préférence encore entre 1,15 et 1,80, et de manière encore plus préférée entre 1,15 et 1,60.

[0049] Dans le présent document, on emploie l'appellation « diamètre moyen en nombre » ou bien « taille » pour les cristaux de zéolithe et pour les agglomérés zéolithiques. La méthode de mesure de ces grandeurs est explicitée plus loin dans la
35 description. Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, le diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolithes X est inférieur ou égal à 1,5 µm, de

préférence compris entre 0,1 μm et 1,2 μm , de manière plus préférée compris entre 0,1 μm et 1,0 μm .

[0050] L'adsorbant zéolithique de l'invention est de préférence sous la forme d'un aggloméré, c'est-à-dire qu'il est constitué de cristaux de zéolithe(s) et d'au moins une phase non zéolithique qui peut comprendre un liant d'agglomération permettant la cohésion des cristaux entre eux. Ainsi l'adsorbant zéolithique de l'invention est souvent dénommé « aggloméré » dans le présent exposé.

[0051] La fraction massique de zéolithe X dans l'adsorbant selon la présente invention peut être d'au moins 80% en poids par rapport au poids total de l'adsorbant, de préférence d'au moins 90%, cette fraction massique pouvant aller jusqu'à 100% et typiquement jusqu'à 99,5% en poids.

[0052] Selon un mode de réalisation préféré, l'adsorbant zéolithique selon l'invention présente une perte au feu mesurée à 950 °C selon la norme NF EN 196-2 comprise entre 4,0% et 7,7%, préférence entre 4,5 et 6,5 % et avantageusement entre 4,8 et 6%.

[0053] L'adsorbant zéolithique selon la présente invention présente préférentiellement une résistance mécanique généralement supérieure ou égale à 1,8 MPa, typiquement supérieure ou égale à 2,1 MPa. Cette résistance mécanique est mesurée par la méthode Shell série SMS1471-74 adaptée pour des agglomérés de taille inférieure à 1,6 mm.

[0054] La capacité d'adsorption est quant à elle mesurée par mesure du volume microporeux de l'adsorbant évalué d'après l'équation de Dubinin-Raduskevitch par adsorption d'azote (N_2) à une température de 77K, après dégazage sous vide à 300°C pendant 16 heures. Le volume microporeux des adsorbants zéolithiques de l'invention a ainsi été mesuré comme étant supérieur à 0,250 cm^3/g , typiquement dans une plage allant de 0,256 cm^3/g à 0,288 cm^3/g .

[0055] Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de préparation des agglomérés zéolithiques tels qu'ils viennent d'être définis, procédé qui comprend au moins les étapes de :

- a) agglomération de cristaux (poudre) de zéolithe X avec un liant, et mise en forme d'aggloméré, puis séchage et calcination,
- b) zéolithisation éventuelle dudit liant, de préférence par action d'une solution basique alcaline,
- c) échange cationique de l'aggloméré par mise en contact avec une solution d'ions baryum, ou d'ions potassium, ou d'ions baryum et d'ions potassium,
- d) échange cationique au potassium lorsque l'étape c) d'échange est réalisée avec une solution d'ions baryum seuls, ou échange cationique au baryum lorsque l'étape c) d'échange est réalisée avec une solution d'ions potassium seuls,

- e) puis lavage et séchage du produit ainsi traité,
- f) activation de l'aggloméré zéolithique.

[0056] De préférence, le procédé de préparation des agglomérés zéolithiques met en œuvre une étape b) de zéolithisation du liant.

5 **[0057]** Préférence la ou les solutions d'ions baryum, ou potassiums ou baryum et potassium des étapes c) et d) ont une concentration comprise entre 0,2M et 2M.

[0058] La taille des cristaux de zéolithe X utilisés à l'étape a) est mesurée par observation au microscope électronique à balayage (MEB) ou par observation au microscope électronique en transmission (MET). Cette observation MEB ou MET permet
10 également de confirmer la présence de phase non zéolithique comprenant par exemple le liant ou le liant résiduel non converti lors de l'étape optionnelle de zéolithisation ou toute autre phase amorphe dans les agglomérés.

[0059] Selon un mode de réalisation, la zéolithe X utilisée à l'étape a) comprend, de préférence est, une zéolithe FAU de type X à porosité hiérarchisée. Les cristaux de
15 zéolithe FAU de type X à porosité hiérarchisée présentant une importante surface externe peuvent être obtenus selon diverses méthodes connues de l'homme du métier et par exemple selon la synthèse décrite par Inayat et coll. (*Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012), **51**, 1962-1965).

[0060] Il est également possible de préparer lesdits cristaux par synthèse par
20 ensemencement et/ou par ajustement des conditions opératoires de synthèse tels que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, la teneur en sodium et l'alcalinité du mélange de synthèse ou encore selon des procédés de post-traitement de cristaux de zéolithe FAU de type X conventionnels et connus de l'homme du métier.

[0061] Les procédés de post-traitements consistent généralement à éliminer des atomes
25 du réseau zéolithique déjà formé, soit par un ou plusieurs traitements acides qui désaluminent le solide, traitement(s) suivi(s) par un ou plusieurs lavage(s) à la soude (NaOH) afin d'éliminer les résidus aluminiques formés, comme décrit par exemple par D. Verboekend et coll. (*Adv. Funct. Mater.*, **22**, (2012), pp. 916-928), soit encore par des traitements qui associent l'action d'un acide et celle d'un agent structurant qui améliorent
30 l'efficacité du traitement acide, comme décrit par exemple dans la demande WO2013/106816.

[0062] L'agglomération et la mise en forme (étape a) peuvent être réalisées selon toutes les techniques connues de l'homme de l'art, telles qu'extrusion, compactage, agglomération, et autres. Les proportions de liant d'agglomération, éventuellement
35 zéolithisable, (voir définition plus loin) et de zéolithe(s) mises en œuvre sont typiquement celles de l'art antérieur, c'est-à-dire de 5 parties à 20 parties en poids de liant pour

95 parties à 80 parties en poids de zéolithe. Les agglomérés issus de l'étape a), qu'ils soient sous forme de billes, d'extrudés ou autres, ont en général un diamètre moyen en nombre (ou leur plus grande dimension lorsqu'ils ne sont pas sphériques) compris entre 0,2 mm et 2 mm, et en particulier comprise entre 0,2 mm et 0,8 mm et de préférence entre 0,2 mm et 0,65 mm.

[0063] À l'issue de l'étape a), les particules d'agglomérés les plus fines peuvent être éliminées par cyclonage et/ou tamisage et/ou les particules trop grosses par tamisage ou concassage, dans le cas d'extrudés, par exemple.

[0064] Le liant d'agglomération mis en œuvre à l'étape a) peut être zéolithisable. Il contient alors au moins 80 % de préférence, au moins 90%, de préférence encore au moins 95%, plus particulièrement au moins 96%, en poids, d'argile zéolithisable et peut également contenir d'autres liants minéraux tels que bentonite, attapulgite, et autres. Par argile zéolithisable, on entend une argile ou un mélange d'argiles qui sont susceptibles d'être converties en matière zéolithique (c'est-à-dire matière active au sens de l'adsorption), le plus souvent par action d'une solution basique alcaline. L'argile zéolithisable appartient en général à la famille des kaolins, kaolinites, nacrites, dickites, halloysite et/ou métakaolins. Le kaolin est préféré et le plus couramment utilisé.

[0065] D'autres argiles telles que notamment la sépiolite ou l'attapulgite peuvent également être utilisées.

[0066] Dans tous les cas, les argiles peuvent être utilisées dans leur état brut ou peuvent être préalablement soumises à un ou plusieurs traitements, par exemple choisis parmi calcination, traitement à l'acide, modification chimique, et autres.

[0067] La poudre de zéolithe X mise en œuvre à l'étape a) peut être issue de la synthèse de cristaux de zéolithe X comprenant majoritairement, voir exclusivement des cations sodium, par exemple les zéolithes NaX, mais on ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant une poudre ayant subi un ou plusieurs échanges cationiques, après sa synthèse et avant sa mise en œuvre à l'étape a).

[0068] Lors de l'étape a), outre la poudre de zéolithe X et le liant, un ou plusieurs additifs peuvent également être ajoutés, par exemple des additifs destinés à faciliter l'agglomération ou à améliorer le durcissement des agglomérés formés tels que la lignine, l'amidon, la carboxyméthylcellulose, et autres additifs connus de l'homme du métier. De la silice peut également être ajoutée. La source éventuelle de silice peut être de tout type connu de l'homme du métier, spécialiste de la synthèse de zéolithes, par exemple de la silice colloïdale, des diatomées, de la perlite, des cendres de calcination (« fly ash » en langue anglaise), du sable, ou toute autre forme de silice solide.

[0069] Après le séchage à l'étape a), la calcination est menée à une température en général comprise entre 500°C et 600°C. Dans le cas où la mise en forme est réalisée avec une argile zéolithisable, cette étape permet de transformer l'argile zéolithisable, typiquement le kaolin, en métakaolin qui peut après être converti en zéolithe lors de l'étape de zéolithisation (étape b)). Le principe en est exposé dans « Zeolite Molecular Sieves » de D.W. Breck, John Wiley and Sons, New York, (1973), p. 314-315.

[0070] La zéolithisation du liant d'agglomération est pratiquée selon toute méthode connue de l'homme du métier et peut par exemple être réalisée par immersion du produit de l'étape a) dans une solution basique alcaline, en général aqueuse, par exemple une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et/ou d'hydroxyde de potassium.

[0071] En règle générale, la concentration de la solution alcaline de zéolithisation est de préférence comprise entre 0,5 M et 5 M. La zéolithisation s'opère de préférence à chaud, à une température supérieure à la température ambiante, et typiquement à des températures de l'ordre de 80°C à 100°C, par exemple comprises entre la température ambiante (soit environ 20°C) et la température d'ébullition de la solution alcaline de zéolithisation. La durée du processus de zéolithisation est généralement comprise entre quelques dizaines de minutes et quelques heures, de préférence entre environ 1 heure et 8 heures.

[0072] Les étapes c) et d) d'échange au baryum et/ou au potassium des cations de la zéolithe X s'effectuent selon les méthodes classiques connues de l'homme du métier, et le plus souvent par mise en contact des agglomérés issus de l'étape a) ou de l'étape b) avec un sel, tel que le chlorure de baryum (BaCl_2) pour l'échange au baryum et/ou le chlorure de potassium (KCl) pour l'échange au potassium, en solution aqueuse à une température comprise entre la température ambiante et 100°C, et de préférence comprise entre 80°C et 100°C. Pour obtenir rapidement des teneurs en oxyde de sodium faibles, i.e. inférieures à 1%, on préfère opérer avec un large excès d'ions baryum et/ou potassium par rapport aux cations de la zéolithe que l'on souhaite échanger, typiquement un excès de l'ordre de 10 à 12, avantageusement en procédant par échanges successifs. Afin d'atteindre le ratio molaire $\text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{BaO} + \text{Na}_2\text{O})$ comprise entre 8,0 et 8,6%, un ou plusieurs échange(s) ionique(s) sont réalisés en utilisant des solutions aqueuses d'ions baryum et des solutions aqueuses d'ions potassium, par exemple chlorure de potassium et chlorure de baryum, à des concentrations typiquement comprises entre 0,05 M et 1,5 M, de préférence comprises entre 0,1 M et 1,2 M.

Selon un mode de réalisation particulier, au moins un échange ionique est réalisé en utilisant une solution aqueuse d'ions baryum et d'ions potassium (correspondant à l'étape

c)). Dans ce mode de réalisation, l'étape d) du procédé de l'invention n'est pas réalisée. Ce mode de réalisation est le mode préféré.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, au moins un échange ionique est tout d'abord réalisé en utilisant une solution aqueuse d'ions baryum (correspondant à l'étape c)), puis au moins un échange ionique est réalisé en utilisant une solution aqueuse d'ions potassium (correspondant à l'étape d)).

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, au moins un échange ionique est tout d'abord réalisé en utilisant une solution aqueuse d'ions potassium (correspondant à l'étape c)), puis au moins un échange ionique est réalisé en utilisant une solution aqueuse d'ions baryum (correspondant à l'étape d)).

Chaque étape d'échange peut être réalisée une ou plusieurs fois.

Le ou les échanges sont réalisés selon les techniques bien connues de l'homme du métier, par exemple à des températures comprises entre la température ambiante (soit environ 20°C) et 100°C, de préférence entre 80 et 100°C, généralement à pression atmosphérique, le ou les échanges étant généralement effectués pendant des périodes allant de quelques minutes à quelques heures, de préférence typiquement entre 30 minutes et 3 heures.

L'ajustement du ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ est réalisé selon toutes méthodes connues de l'homme du métier, et par exemple en réalisant un échange avec un large excès d'ions baryum afin d'obtenir rapidement des teneurs faibles en oxyde de sodium Na_2O , i.e. inférieures à 1%, de préférence inférieures à 0,3%, et en réalisant ensuite un échange à l'aide d'une solution aqueuse d'ions potassium contenant la quantité molaire nécessaire d'ions potassium afin d'obtenir le ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ souhaité.

[0073] Comme indiqué précédemment, il est également possible d'agglomérer à l'étape a) de la poudre de zéolithe X contenant déjà des ions potassium (pré-échange des cations présents dans la zéolithe X de départ, typiquement cations sodium, par des ions potassium avant l'étape a)) et s'affranchir ou non des échanges au potassium lors des étapes c) et/ou d).

[0074] On procède ensuite à un lavage, généralement et de préférence à l'eau, puis d'un séchage de l'aggloméré ainsi obtenu.

[0075] L'activation qui suit le séchage, est conduite de manière classique, selon les méthodes connues de l'homme du métier, par exemple à une température en général comprise entre 100°C et 400°C, de préférence entre 200°C et 300°C. Cette étape f) d'activation a pour but de fixer la teneur en eau, ainsi que la perte au feu de l'adsorbant de façon optimale pour l'utilisation envisagée. On procède en général par activation

thermique qu'on exécute préférentiellement entre 200°C et 300°C pendant une durée déterminée en fonction de la teneur en eau et de la perte au feu souhaitées, typiquement de 1 à 6 heures.

[0076] La présente invention concerne également les utilisations des adsorbants zéolithiques décrits ci-dessus comme agents d'adsorption susceptibles de remplacer
5 avantageusement les agents d'adsorption décrits dans la littérature pour les utilisations listées ci-dessous :

- séparation de coupes d'isomères aromatiques en C8 et notamment des xylènes,
- séparation d'isomères de toluène substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène,
10 toluènediamine, et autres,
- séparation des crésols,
- la séparation des alcools polyhydriques, tels que les sucres.

[0077] L'invention concerne notamment un procédé de récupération de *para*-xylène à haute pureté à partir de coupes d'isomères aromatiques à 8 atomes de carbone
15 consistant à utiliser, comme agent d'adsorption du *para*-xylène, un adsorbant zéolithique selon l'invention, mis en œuvre dans des procédés en phase liquide mais aussi en phase gazeuse. Par *para*-xylène de haute pureté, nous entendons un produit approprié pour une utilisation dans la production d'acide téréphtalique ou de téréphtalate de diméthyle, c'est à dire une pureté d'au moins 99,5% en poids, de préférence au moins 99,7% en poids, de
20 préférence au moins 99,8% en poids et plus préférentiellement encore au moins 99,9% en poids. La pureté du *para*-xylène peut-être déterminée par des méthodes chromatographiques. Une méthode de chromatographie en phase gazeuse utilisable à la fois pour la détermination de la pureté du *para*-xylène et des quantités spécifiques d'impuretés est la méthode ASTM D-3798.

[0078] On peut ainsi séparer le produit désiré (*para*-xylène) par chromatographie liquide d'adsorption préparative (en batch), et avantageusement en continu en lit mobile simulé, c'est-à-dire à contre-courant simulé ou à co-courant simulé, et plus particulièrement à contre-courant simulé.

[0079] Le procédé de récupération de *para*-xylène selon l'invention utilisant l'adsorbant
30 décrit selon l'invention présente l'avantage de maximiser la productivité, c'est-à-dire de maximiser le débit de charge à traiter. Ceci est particulièrement vrai dans les conditions opératoires d'unité industrielle d'adsorption de type contre-courant simulé suivantes :

- nombre de lits : 6 à 30,
- nombre de zones : au moins 4 zones de fonctionnement, chacune étant localisées
35 entre un point d'alimentation et un point de soutirage,
- température comprise entre 100°C et 250°C, de préférence entre 150°C et 190°C,

- pression de l'unité industrielle comprise entre la pression de bulle des xylènes à la température du procédé et 3 MPa,
- rapport des débits désorbant/charge compris entre 0,7 et 2,5, par exemple entre 0,9 et 1,8 pour une unité d'adsorption seule (stand alone) et entre 0,7 et 1,4 pour une
5 unité d'adsorption combinée à une unité de cristallisation,
- taux de recyclage (i.e. ratio du débit de recyclage moyen (moyenne des débits de zones pondérée du nombre de lits par zones) sur le débit de charge) compris entre 2,5 et 12, de préférence entre 3,5 et 6.

10 **[0080]** On pourra sur ce sujet se référer à l'enseignement des brevets US 2 985 589, US 5 284 992 et US 5 629 467.

[0081] Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption à co-courant simulé sont en général les mêmes que celles fonctionnant à contre-courant simulé, à l'exception du taux de recyclage qui est en général compris entre 0,8 et 7. On pourra sur cet aspect se référer aux brevets US 4 402 832 et US 4 498 991.

15 **[0082]** Le solvant de désorption peut être tout désorbant connu de l'homme du métier et dont le point d'ébullition est inférieur à celui de la charge, tel que le toluène mais aussi un désorbant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de la charge, tel que le *para*-diéthylbenzène (PDEB). La sélectivité des adsorbants selon l'invention pour l'adsorption du *para*-xylène contenu dans des coupes aromatiques en C8 est optimale
20 lorsque leur perte au feu mesurée à 950°C est comprise en général entre 4,0% et 7,7%, et de préférence entre 4,5% et 6,5%, et de manière très préférée entre 4,8% et 6,0%.

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Granulométrie des cristaux :

25 **[0083]** L'estimation du diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolithe X utilisées à l'étape a) et des cristaux de zéolithe X contenue dans les agglomérés est réalisée par observation au microscope électronique à balayage (MEB) ou par observation au microscope électronique en transmission (MET).

30 **[0084]** Afin d'estimer la taille des cristaux de zéolithe sur les échantillons, on effectue un ensemble de clichés à un grossissement d'au moins 5000. On mesure ensuite le diamètre d'au moins 200 cristaux à l'aide d'un logiciel dédié, par exemple le logiciel Smile View de l'éditeur LoGraMi. La précision est de l'ordre de 3%.

Analyse chimique des adsorbants zéolithiques – rapport Si/Al et K₂O / (K₂O + BaO + Na₂O):

35 **[0085]** Une analyse chimique élémentaire du produit final obtenu à l'issue des étapes a) à f) décrites précédemment, peut être réalisée selon différentes techniques analytiques

connues de l'homme du métier. Parmi ces techniques, on peut citer la technique d'analyse chimique par fluorescence de rayons X telle que décrite dans la norme NF EN ISO 12677 : 2011 sur un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDXRF), par exemple Tiger S8 de la société Bruker.

5 **[0086]** La fluorescence X est une technique spectrale non destructive exploitant la photoluminescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour établir la composition élémentaire d'un échantillon. L'excitation des atomes généralement par un faisceau de rayons X ou par bombardement avec des électrons, génère des radiations spécifiques après retour à l'état fondamental de l'atome. Le spectre de fluorescence X a
10 l'avantage de dépendre très peu de la combinaison chimique de l'élément, ce qui offre une détermination précise, à la fois quantitative et qualitative. On obtient de manière classique après étalonnage pour chaque oxyde une incertitude de mesure inférieure à 0,4% en poids. Dans la présente invention les teneurs en baryum, en silicium et en aluminium sont de préférence mesurées par la méthode fluorescence X décrite ci-dessus.

15 **[0087]** En revanche pour les éléments plus légers en termes poids atomique tels que le sodium ou le potassium présents dans l'adsorbant, on préférera pour plus de précision la spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES pour Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy selon la terminologie anglo-saxonne) selon la norme UOP 961-12.

20 **[0088]** L'ICP est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif. Cette méthode est également couramment employée pour déterminer les teneurs en divers éléments tels que le silicium, l'aluminium, le potassium le sodium et le baryum. Dans la présente invention les teneurs en sodium et en potassium sont de préférence mesurées par la méthode ICP
25 selon la norme UOP 961-12. On obtient dans ce cas pour le sodium une incertitude sur la mesure inférieure à 0,01% pour la teneur en poids de l'oxyde de sodium dans l'adsorbant et pour le potassium une incertitude sur la mesure inférieure à 0,02% pour la teneur en poids de l'oxyde de potassium dans l'adsorbant.

[0089] Ces analyses chimiques élémentaires permettent à la fois de vérifier le rapport
30 atomique Si/Al de la zéolithe au sein de l'aggloméré, et de vérifier la qualité de l'échange ionique décrit à l'étape c) et à l'étape d). Dans la description de la présente invention, l'incertitude de mesure du ratio atomique Si/Al est de 0,05.

[0090] La qualité de l'échange ionique est liée au nombre de mole d'oxyde de sodium, Na_2O , restant dans l'aggloméré zéolithique après échange. Plus précisément, le taux
35 d'échange par les ions baryum est déterminé par le ratio entre le nombre de moles d'oxyde de baryum, BaO , et le nombre de moles de l'ensemble ($\text{BaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). De

même, le taux d'échange par les ions potassium est déterminé par le ratio entre le nombre de moles d'oxyde de potassium, K_2O , et le nombre de moles de l'ensemble ($BaO + K_2O + Na_2O$). BaO , K_2O et Na_2O sont exprimés sous forme d'oxydes. Le taux d'échange total par les ions baryum et potassium est estimé à partir de la somme des deux taux d'échange précédemment décrits, correspondant au rapport entre la somme du nombre de moles d'oxyde de baryum et oxyde de potassium ($BaO + K_2O$) et le nombre de moles de l'ensemble ($BaO + K_2O + Na_2O$). Il est à noter que les teneurs en différents oxydes sont donnés, en pourcentage en poids par rapport au poids total de l'adsorbant zéolithique anhydre. Dans la description de la présente invention, l'incertitude de mesure sur le ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ est de 0,2%.

Granulométrie des adsorbants zéolithiques :

[0091] La détermination du diamètre moyen en nombre des adsorbants zéolithiques obtenus à l'issue de l'étape a) d'agglomération et de mise en forme est effectuée par analyse de la distribution granulométrique d'un échantillon d'aggloméré par imagerie selon la norme ISO 13322-2:2006, en utilisant un tapis roulant permettant à l'échantillon de passer devant l'objectif de la caméra.

[0092] Le diamètre moyen en nombre est ensuite calculé à partir de la distribution granulométrique en appliquant la norme ISO 9276-2:2001. Dans le présent document, on emploie l'appellation « diamètre moyen en nombre » ou bien « taille » pour les agglomérés zéolithiques. La précision est de l'ordre de 0,01 mm pour la gamme de taille d'agglomérés de l'invention.

Résistance mécanique des adsorbants zéolithiques :

[0093] La technique de caractérisation de la résistance mécanique représentative de l'écrasement de l'adsorbant au sein d'un lit ou d'un réacteur est la technique de caractérisation de la résistance mécanique en lit, telle que décrite dans la méthode Shell série SMS1471-74 (Shell Method Series SMS1471-74 Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts. Compression-Sieve Method), associée à l'appareil "BCS Tester" commercialisé par la société Vinci Technologies. Cette méthode, initialement destinée à la caractérisation de catalyseurs de 3 à 6 mm est basée sur l'utilisation d'un tamis de 425 μm qui va permettre notamment de séparer les fines créées lors de l'écrasement. L'utilisation d'un tamis de 425 μm reste adaptée pour des particules de diamètre supérieur à 1,6mm, mais doit être adaptée selon la granulométrie des adsorbants zéolithiques que l'on cherche à caractériser. La norme ASTM D7084-04 qui décrit également une méthode de mesure de la résistance à l'écrasement en lit de catalyseurs ("Determination of Bulk Crush Strength of Catalysts and Catalyst Carriers") définit le passage du tamis à utiliser comme étant égal à la moitié du diamètre des particules de catalyseurs à caractériser. La

méthode prévoit une étape préliminaire de tamisage de l'échantillon de catalyseurs ou adsorbants à caractériser. Si une quantité égale à 10% en poids de l'échantillon passe à travers la grille, un tamis de passage plus petit sera utilisé.

[0094] Les agglomérés de la présente invention, généralement sous forme de billes ou d'extrudés, ont en général un diamètre moyen en nombre ou une longueur, i.e. plus grande dimension dans le cas des agglomérés non sphériques, comprise entre 0,2 mm et 2 mm, et en particulier comprise entre 0,2 mm et 0,8 mm et de préférence entre 0,2 mm et 0,65 mm. Par conséquent, un tamis adapté tel que moins de 10% en poids de l'échantillon passe à travers la grille lors d'une étape préalable de tamisage est utilisé à la place du tamis de 425 µm mentionné dans la méthode Shell standard SMS1471-74.

[0095] Le protocole de mesure est le suivant : un échantillon de 20 cm³ d'adsorbants agglomérés, préalablement tamisé avec le tamis adapté et préalablement séché à l'étuve pendant au moins 2 heures à 250°C (au lieu de 300°C mentionné dans la méthode Shell standard SMS1471-74), est placé dans un cylindre métallique de section interne connue. Une force croissante est imposée par paliers sur cet échantillon par l'intermédiaire d'un piston, à travers un lit de 5 cm³ de billes d'acier afin de mieux répartir la force exercée par le piston sur les agglomérés d'adsorbants (utilisation de billes de 2 mm de diamètre pour des particules de forme sphérique de diamètre strictement inférieur à 1,6 mm). Les fines obtenues aux différents paliers de pression sont séparées par tamisage (avec tamis adapté) et pesées.

[0096] La résistance à l'écrasement en lit est déterminée par la pression en mégapascal (MPa) pour laquelle la quantité de fines cumulées passant à travers le tamis s'élève à 0,5% pondéral de l'échantillon. Cette valeur est obtenue en traçant sur un graphique la masse de fines obtenue en fonction de la force appliquée sur le lit d'adsorbant et en interpolant à 0,5 % massique de fines cumulées. La résistance mécanique à l'écrasement en lit est typiquement comprise entre quelques centaines de kPa et quelques dizaines de MPa et généralement comprise entre 0,3 MPa et 4 MPa. La précision est de manière classique inférieure à 0,1 MPa.

Détermination des fractions zéolithiques des adsorbants zéolithiques :

[0097] La nature et la quantité des différentes fractions zéolithiques sont déterminées par analyse par diffraction de rayons X, connue de l'homme du métier sous l'acronyme DRX. Cette analyse est réalisée sur un appareil de la marque Bruker, puis la quantité des fractions zéolithiques est évaluée au moyen du logiciel TOPAS de la société Bruker.

Volume microporeux :

[0098] La cristallinité des agglomérés est également évaluée par mesure de leur volume microporeux en le comparant à celui d'une référence appropriée (zéolithe 100% cristalline

dans des conditions de traitements cationiques identiques ou zéolithe théorique). Ce volume microporeux est déterminé à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption de gaz, tel que l'azote, à sa température de liquéfaction. Préalablement à l'adsorption, l'adsorbant zéolithique est dégazé entre 300°C - 450°C pendant une durée de 9 heures à 5 16 heures, sous vide ($P < 6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa). La mesure de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K est ensuite effectuée sur un appareil de type ASAP 2010 M de Micromeritics, en prenant au moins 35 points de mesure à des pressions relatives de rapport P/P_0 compris entre 0,002 et 1. Le volume microporeux est déterminé selon Dubinin et Raduskevitch à partir de l'isotherme obtenue, en appliquant la norme ISO 15901-3:2007. Le volume 10 microporeux évalué selon Dubinin et Raduskevitch s'exprime en cm^3 d'adsorbant liquide par gramme d'adsorbant. L'incertitude de mesure est de $\pm 0,003$.

Perte au feu des adsorbants zéolithiques :

[0099] La perte au feu est déterminée en atmosphère oxydante, par calcination de l'échantillon à l'air à une température de $950^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$, comme décrit dans la norme 15 NF EN 196-2 (avril 2006). L'écart type de mesure est inférieur à 0,1%.

Caractérisation de l'adsorption en phase liquide par perçage :

[00100] La technique utilisée pour caractériser l'adsorption de molécules en phase liquide sur un solide poreux est la technique dite de perçage, décrite par Ruthven dans « Principles of Adsorption and Adsorption Processes » (Chapitres 8 et 9, John Wiley & Sons, 1984) qui définit la technique des courbes de perçage (« breakthrough curves ») 20 comme l'étude de la réponse à l'injection d'un échelon de constituants adsorbables. L'analyse du temps moyen de sortie (premier moment) des courbes de perçage fournit une information sur les quantités adsorbées et permet également d'évaluer les sélectivités, c'est-à-dire le facteur de séparation, entre deux constituants adsorbables. 25 L'injection d'un constituant non adsorbable utilisé comme traceur est conseillée pour l'estimation des volumes non-sélectifs. L'analyse de la dispersion (second moment) des courbes de perçage, permet d'évaluer la hauteur équivalente de plateaux théoriques, basée sur la représentation d'une colonne par un nombre fini de réacteurs hypothétiques idéalement agités (étages théoriques), qui est une mesure directe de la dispersion axiale 30 et de la résistance au transfert de matière du système.

EXEMPLES

Préparation des adsorbants zéolithiques

[00101] On prépare un mélange homogène et on agglomère 800 g de cristaux de 35 zéolithe NaX selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet FR2 999 098 (synthèse de l'exemple B) avec 105 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné) et 45 g

de silice colloïdale vendue sous la dénomination commerciale Klebosol®30 (contenant 30% en poids de SiO₂ et 0,5% de Na₂O) avec la quantité d'eau qui permet l'extrusion du mélange. Les extrudés sont séchés, concassés de manière à récupérer des grains dont le diamètre moyen en nombre est égal à 0,5 mm, puis calcinés à 550°C sous courant d'azote pendant 2 heures.

[00102] 200 g d'agglomérés obtenus sont placés dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe régulée à une température de 100°C ± 1°C, puis on ajoute 1,5 L d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 2,5 M et on laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant une durée de 4 heures.

[00103] On procède ensuite au lavage des agglomérés en 3 opérations successives de lavage à l'eau suivi de la vidange du réacteur. On s'assure de l'efficacité du lavage en mesurant le pH final des eaux de lavage compris entre 10,0 et 10,5.

Exemple 1 : Échange cationique au baryum et au potassium

[00104] Les cations sodium des agglomérés obtenus sont échangés par des ions baryum et potassium au moyen d'une solution aqueuse à 0,5M de chlorure de potassium et de chlorure de baryum à 95°C en 4 étapes. Les concentrations de chlorure de potassium et de chlorure de baryum dans la solution sont adaptées afin d'atteindre les teneurs en baryum et potassium visées dans l'adsorbant et donc les ratios molaires K₂O / (K₂O + BaO + Na₂O) visés (Figure 1). En particulier, le ratio molaire K₂O / (K₂O + BaO + Na₂O) de 8,0% est atteint avec une solution aqueuse de chlorure de baryum de concentration 0,40 M et de chlorure de potassium de concentration 0,10 M. À chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 20 mL/g et l'échange est poursuivi pendant 3 heures à chaque fois. Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sel. Les agglomérés sont ensuite séchés à 80°C pendant 2 heures et enfin activés à 250°C pendant 2 heures sous courant d'azote.

[00105] La perte au feu mesurée, comme décrit précédemment, est de 5,6% ± 0,1% pour chaque échantillon. Le taux d'échange en baryum+potassium des agglomérés calculés à partir des analyses élémentaires des oxydes de baryum et de sodium par fluorescence X comme décrit dans les techniques de caractérisation est de 99,7 ± 0,2%. En particulier, pour le ratio molaire K₂O / (K₂O + BaO + Na₂O) de 8,0%, la teneur en oxyde de sodium Na₂O est de 0,05% en poids par rapport au poids total de l'adsorbant, la teneur en oxyde de baryum BaO est de 35,15% en poids par rapport au poids total de l'adsorbant, et la teneur en oxyde de potassium K₂O est de 1,89% en poids par rapport au poids total de l'adsorbant.

Exemple 2 : Test de perçage

[00106] Un test de perçage (chromatographie frontale) est ensuite réalisé sur les agglomérés obtenus à l'exemple 1 pour évaluer leur efficacité. La quantité d'adsorbant
5 utilisée pour ce test est d'environ 30 g.

[00107] Le mode opératoire pour obtenir les courbes de perçage est le suivant :

- Remplissage de la colonne par le tamis et mise en place dans le banc de test.
- Remplissage par le solvant (toluène) à température ambiante.
- Montée progressive à la température d'adsorption sous flux de solvant (2 cm³/min).
- 10 • Injection de solvant à 2 cm³/min lorsque la température d'adsorption est atteinte.
- Permutation solvant/charge pour injecter la charge (2 cm³/min).
- L'injection de la charge est ensuite maintenue un temps suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique.
- Collecte de la recette du perçage dans un flacon unique puis analyse de la
15 composition de la recette par CPG.

[00108] La pression est suffisante pour que la charge reste en phase liquide, soit 1 MPa. La température d'adsorption est de 175°C. La composition de la charge utilisée pour les tests est la suivante :

- *Para-xylène* : 18% en poids
- 20 • *Méta-xylène* : 18% en poids
- *Ortho-xylène* : 18% en poids
- *Éthylbenzène* : 18% en poids
- *Para-diéthylbenzène* : 18% en poids
- *Iso-octane* : 10% en poids (celui-ci est utilisé comme traceur pour
25 l'estimation des volumes non-sélectifs et n'intervient pas dans la séparation)

[00109] Les sélectivités des composés deux à deux, notées sélectivités binaires $\alpha_{i/k}$ sont calculées à partir des quantités adsorbées q_i et q_k des composés i et k , ces dernières étant déterminées par bilan matière à partir de l'analyse de la composition de la recette du perçage et de la composition de la charge (charge dans laquelle la fraction massique des

30 composés i et k est y_i et y_k) : $\alpha_{i/k} = \frac{q_i y_k}{q_k y_i}$

[00110] L'évaluation du potentiel de ces adsorbants lors de la mise en œuvre à contre-courant simulé, est faite en se basant sur la théorie de l'équilibre appliquée aux systèmes multi-constituants à sélectivités constantes telle que décrite par Mazotti, Storti et Morbidelli dans Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation Processes: 2.
35 Multicomponent Systems, AIChE Journal November 1994 Vol. 40, No. 11. En particulier,

on se réfère ici à l'équation 8, qui décrit les conditions à satisfaire sur les débits réduits m_j des 4 sections ($j=1$ à 4) d'une unité de séparation à contre-courant telle que schématisée en Figure 1 de l'article cité pour obtenir une séparation complète.

Section 1 : $K_{ss} < m_1 \delta_1 < +\infty$

5 Section 2 : $K_{wk} < m_2 \delta_2 < K_{sk}$

Section 3 : $K_{wk} < m_3 \delta_3 < K_{sk}$ (8)

Section 4 : $-\frac{\epsilon_p \delta_4}{\sigma(1-\epsilon_p)} < m_4 \delta_4 < K_{ww}$

[00111] Cette équation 8 fait référence aux adsorptivités K_i des différents constituants, ainsi qu'au paramètre δ_j de chaque section j défini par l'équation 7 :

$$10 \quad \delta_j = \sum_{i=1}^{NC} K_i y_i^j \quad (j=1, \dots, 4) \quad (7)$$

[00112] Il faut noter ici que par définition la sélectivité binaire $\alpha_{i/k}$ entre les composés i et k est égal au rapport des adsorptivités K_i / K_k .

[00113] Le débit réduit de chaque section de l'unité est défini comme étant le rapport du
15 débit de la phase liquide sur le débit de la phase adsorbée. L'équation 8 indique quels sont les débits réduits limites pour chaque section. Dans une unité de séparation à contre-courant à 4 sections, le débit de charge correspond à la différence entre le débit en zone 3 et le débit en zone 2.

[00114] Par conséquent, lorsque l'on veut évaluer la productivité maximale qui peut être
20 atteinte avec un adsorbant donné, on cherche à évaluer la quantité maximale de charge que l'on pourra traiter, c'est-à-dire à évaluer la différence entre le débit maximal en zone 3 et le débit minimal en zone 2. On pourra comparer les performances en terme de productivité maximale de deux adsorbants en comparant leur débit réduit maximal de charge déterminé à partir des débits réduits des zones 2 et 3, respectivement m_2 et m_3 ,
25 selon la relation : $\max(m_{\text{Charge}}) = \max(m_3) - \min(m_2)$.

[00115] Si on considère un système à sélectivités constantes, la composition de la phase
liquide qui donne la contrainte la plus forte en zone 2 et en zone 3 est la composition de la phase liquide au point d'injection de la charge dans l'unité. En effet, à partir de ce point la concentration en para-xylène, qui est le composé le plus adsorbé, augmente dans le sens
30 de circulation du solide en zone 2, et diminue dans le sens de circulation du liquide en zone 3. On peut approximer la composition de ce point à la composition de la charge à traiter, et c'est cette composition qui sera utilisée pour évaluer le terme δ_2 et δ_3 de l'équation 8. Les termes δ_2 et δ_3 étant définis par l'équation 7 mentionnée ci-dessus. Pour

chaque adsorbant, ce débit réduit $\max(m_{\text{Charge}})$ est calculé à partir des valeurs de sélectivités binaires mesurées expérimentalement et représenté dans la figure 1 en fonction du ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ (Figure 1). On s'aperçoit que le débit réduit $\max(m_{\text{Charge}})$ est amélioré pour un ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ compris

5 entre 8,0% et 8,6%.

REVENDICATIONS

1. Adsorbant zéolithique comprenant des cristaux de zéolithe X et comprenant du baryum, du potassium et du sodium, dans lequel le ratio molaire $K_2O / (K_2O + BaO + Na_2O)$ est compris entre 8,0% et 8,6%.
5
2. Adsorbant selon la revendication 1, comprenant en outre une phase non zéolithique.
10
3. Adsorbant selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la teneur en oxyde de sodium Na_2O est inférieure à 0,3% en poids par rapport la masse totale de l'adsorbant.
- 15 4. Adsorbant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur totale en oxydes d'ions alcalins ou alcalino-terreux autres que l'oxyde de baryum BaO , l'oxyde de potassium K_2O et l'oxyde de sodium Na_2O , est inférieure à 1% en poids par rapport à la masse totale de l'adsorbant.
- 20 5. Adsorbant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les cristaux de zéolithes X ont un rapport atomique Si/Al compris entre 1,00 et 1,50.
6. Adsorbant selon l'une quelconque des revendications précédentes, ayant un diamètre moyen en nombre compris entre 0,2 mm et 2 mm.
- 25 7. Adsorbant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le diamètre moyen en nombre des cristaux de zéolithes X est inférieur ou égal à 1,5 μm .
8. Adsorbant selon l'une quelconque des revendications précédentes, ayant une
30 perte au feu, mesurée à 950°C selon la norme NF EN 196-2, comprise entre 4,0% et 7,7% en poids.
9. Adsorbant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction massique de zéolithe X est d'au moins 80% en poids par rapport au poids total
35 de l'adsorbant.
10. Procédé de préparation d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins les étapes de :

- a) agglomération de cristaux de zéolithe X avec un liant, et mise en forme d'aggloméré, puis séchage et calcination,
- b) zéolithisation éventuelle du liant,
- c) échange cationique de l'aggloméré par mise en contact avec une solution d'ions baryum, ou d'ions potassium, ou d'ions baryum et d'ions potassium,
- 5 d) échange cationique au potassium lorsque l'étape c) d'échange est réalisée avec une solution d'ions baryum seuls, ou échange cationique au baryum lorsque l'étape c) d'échange est réalisée avec une solution d'ions potassium seuls,
- e) puis lavage et séchage du produit ainsi traité, et
- 10 f) activation de l'adsorbant zéolithique ainsi obtenu.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le liant mis en œuvre dans l'étape a) contient au moins 80 % en poids d'argile zéolithisable et une source de silice, et en ce que le procédé comprend une étape b) de zéolithisation dudit liant zéolithisable par action

15 d'une solution basique alcaline, de préférence avec une solution de concentration comprise entre 0,5 M et 5 M et pendant une durée comprise entre quelques dizaines de minutes et quelques heures.

12. Procédé selon la revendication 10 ou la revendication 11, dans lequel la zéolithe X utilisée à l'étape a) comprend, de préférence est, une zéolithe FAU de type X à porosité hiérarchisée.

20

13. Adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 10 à 12.

25

14. Utilisation d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou selon la revendication 13, dans les procédés de :

- séparation de coupes d'isomères aromatiques en C8 et notamment des xylènes,
- séparation d'isomères de toluène substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène,

30 toluènediamine, et autres,

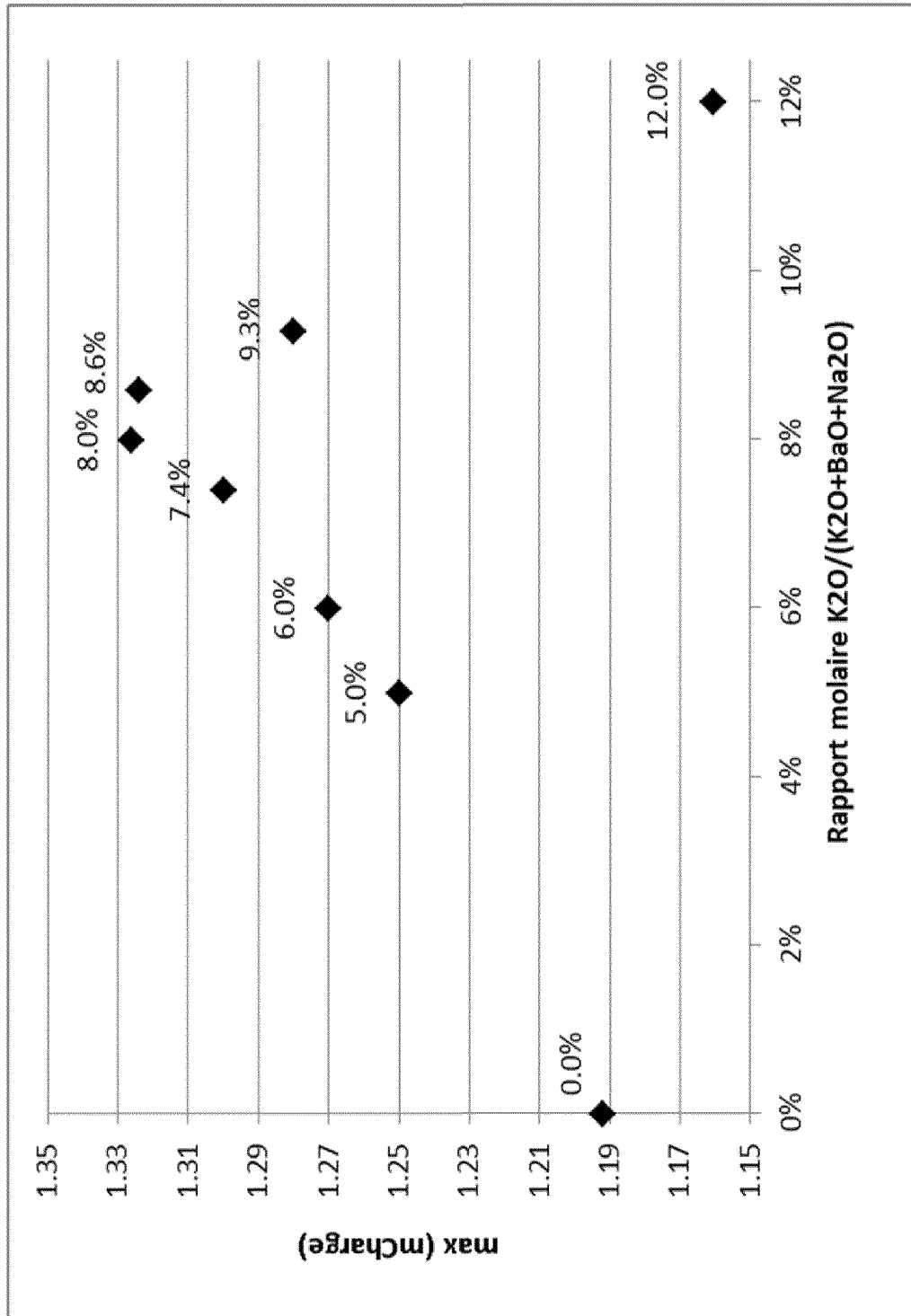
- séparation des crésols,
- séparation des alcools polyhydriques.

15. Utilisation selon la revendication 14, pour la séparation de *para*-xylène à partir de coupes d'isomères aromatiques à 8 atomes de carbone.

35

16. Procédé de récupération de *para*-xylène à partir de coupes d'isomères d'hydrocarbures aromatiques contenant 8 atomes de carbone, en phase liquide, par adsorption du *para*-xylène au moyen d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou 13 en présence d'un désorbant, de préférence choisi parmi le toluène et le *para*-diéthylbenzène.
17. Procédé de récupération de *para*-xylène selon la revendication 16 de type lit mobile simulé, de préférence à contre-courant simulé.
18. Procédé de récupération de *para*-xylène à partir de coupes d'isomères d'hydrocarbures aromatiques contenant 8 atomes de carbone, en phase gazeuse, par adsorption du *para*-xylène au moyen d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou 13 en présence d'un désorbant, de préférence choisi parmi le toluène et le *para*-diéthylbenzène.
19. Procédé de séparation d'alcools polyhydriques mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou 13.
20. Procédé de séparation d'isomères de toluène substitué, tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluènediamine, mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou 13.
21. Procédé de séparation des crésols, mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou 13.

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	B01J20/18	B01J20/30	C07C7/13	C07C15/08	C07C29/76
	C07C15/02	C07C37/82	C07C39/07	C07C201/16	C07C205/06
	C07C209/86	C07C211/50			

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

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data
--

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 686 342 A (NEUZIL RICHARD W) 22 August 1972 (1972-08-22) column 17; example IV; table 5 column 17, lines 13-15 column 2, lines 62-68 column 18, lines 1-3 column 7, lines 53-55 column 4, line 59 column 22, line 60 column 3, lines 60-65 column 13, line 32 - line 35 ----- -/--	1-9, 14-18

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

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 October 2016	Date of mailing of the international search report 18/10/2016
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hilgenga, Klaas
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066293

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 3 663 638 A (NEUZIL RICHARD W) 16 May 1972 (1972-05-16) column 9; example XVII; table V column 3, line 63 - line 50 column 5, lines 69-70 column 5, lines 20 ,66 column 5, line 29 - line 31</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-18
X	<p>FR 2 789 914 A1 (CECA SA [FR]) 25 August 2000 (2000-08-25) page 3, lines 25-34 page 3, line 37 - page 4, line 1 page 4, lines 6-8 page 4, line 32 - page 5, line 13 page 5, lines 32-35 page 5, lines 5-9 claims 8-17</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19-21
X	<p>FR 2 903 978 A1 (CECA SA SA [FR]) 25 January 2008 (2008-01-25) page 6, lines 13-14 page 6, line 27 - page 7, line 4 page 7, lines 16-21 page 8, line 29 - page 9, line 7 claims 8-17</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 3686342	A	22-08-1972	AR 199874 A1	08-10-1974
			AU 3354171 A	22-03-1973
			CA 986031 A	23-03-1976
			DE 2146214 A1	23-03-1972
			DK 133971 B	23-08-1976
			ES 395180 A1	16-01-1974
			FR 2107790 A5	05-05-1972
			GB 1353050 A	15-05-1974
			HU 165631 B	28-09-1974
			IT 940925 B	20-02-1973
			JP S5146093 B1	07-12-1976
			NL 7112797 A	21-03-1972
			PL 77965 B1	30-04-1975
			SE 369413 B	26-08-1974
			SU 507222 A3	15-03-1976
			US 3686342 A	22-08-1972
			YU 236071 A	31-05-1982
ZA 7106157 B	31-05-1972			
US 3663638	A	16-05-1972	AU 460161 B2	17-04-1975
			AU 3269071 A	01-03-1973
			CA 931936 A	14-08-1973
			DE 2143248 A1	02-03-1972
			DK 134933 B	14-02-1977
			EG 10993 A	30-09-1976
			ES 394622 A2	16-02-1974
			FR 2102046 A6	31-03-1972
			GB 1350218 A	18-04-1974
			IT 988033 B	10-04-1975
			NL 7111820 A	02-03-1972
			SE 376409 B	26-05-1975
			SU 503501 A3	15-02-1976
			US 3663638 A	16-05-1972
ZA 7105660 B	25-04-1973			
FR 2789914	A1	25-08-2000	AR 022713 A1	04-09-2002
			AU 2678100 A	14-09-2000
			BR 0008404 A	29-01-2002
			CN 1347339 A	01-05-2002
			EP 1159065 A1	05-12-2001
			EP 1864712 A2	12-12-2007
			ES 2425758 T3	17-10-2013
			FR 2789914 A1	25-08-2000
			IL 144985 A	31-12-2006
			JP 5047416 B2	10-10-2012
			JP 2002537109 A	05-11-2002
			JP 2012143757 A	02-08-2012
			MY 136804 A	28-11-2008
			PT 1864712 E	30-07-2013
			RU 2323775 C2	10-05-2008
			TW 497988 B	11-08-2002
			US 6884918 B1	26-04-2005
US 2005170947 A1	04-08-2005			
WO 0050166 A1	31-08-2000			
FR 2903978	A1	25-01-2008	BR PI0714936 A2	19-03-2013
			CA 2657750 A1	24-01-2008
			CN 101495225 A	29-07-2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		CN 104759250 A	08-07-2015
		EA 200970134 A1	30-06-2009
		EP 2043775 A1	08-04-2009
		FR 2903978 A1	25-01-2008
		JP 5324441 B2	23-10-2013
		JP 2009543688 A	10-12-2009
		JP 2012176952 A	13-09-2012
		KR 20090056962 A	03-06-2009
		MY 154413 A	15-06-2015
		TW 200831183 A	01-08-2008
		UA 96767 C2	12-12-2011
		US 2010113854 A1	06-05-2010
		WO 2008009845 A1	24-01-2008
		ZA 200900268 B	28-04-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/066293

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J20/18 B01J20/30 C07C7/13 C07C15/08 C07C29/76 C07C15/02 C07C37/82 C07C39/07 C07C201/16 C07C205/06 C07C209/86 C07C211/50					
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C07C					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées			
X	US 3 686 342 A (NEUZIL RICHARD W) 22 août 1972 (1972-08-22) colonne 17; exemple IV; tableau 5 colonne 17, lignes 13-15 colonne 2, lignes 62-68 colonne 18, lignes 1-3 colonne 7, lignes 53-55 colonne 4, ligne 59 colonne 22, ligne 60 colonne 3, lignes 60-65 colonne 13, ligne 32 - ligne 35 ----- -/--	1-9, 14-18			
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents			<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée			"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 octobre 2016			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/10/2016		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Hilgenga, Klaas		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 3 663 638 A (NEUZIL RICHARD W) 16 mai 1972 (1972-05-16) colonne 9; exemple XVII; tableau V colonne 3, ligne 63 - ligne 50 colonne 5, lignes 69-70 colonne 5, lignes 20 ,66 colonne 5, ligne 29 - ligne 31</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-18
X	<p>FR 2 789 914 A1 (CECA SA [FR]) 25 août 2000 (2000-08-25) page 3, lignes 25-34 page 3, ligne 37 - page 4, ligne 1 page 4, lignes 6-8 page 4, ligne 32 - page 5, ligne 13 page 5, lignes 32-35 page 5, lignes 5-9 revendications 8-17</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19-21
X	<p>FR 2 903 978 A1 (CECA SA SA [FR]) 25 janvier 2008 (2008-01-25) page 6, lignes 13-14 page 6, ligne 27 - page 7, ligne 4 page 7, lignes 16-21 page 8, ligne 29 - page 9, ligne 7 revendications 8-17</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/066293

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3686342	A	22-08-1972	AR 199874	A1 08-10-1974
			AU 3354171	A 22-03-1973
			CA 986031	A 23-03-1976
			DE 2146214	A1 23-03-1972
			DK 133971	B 23-08-1976
			ES 395180	A1 16-01-1974
			FR 2107790	A5 05-05-1972
			GB 1353050	A 15-05-1974
			HU 165631	B 28-09-1974
			IT 940925	B 20-02-1973
			JP S5146093	B1 07-12-1976
			NL 7112797	A 21-03-1972
			PL 77965	B1 30-04-1975
			SE 369413	B 26-08-1974
			SU 507222	A3 15-03-1976
			US 3686342	A 22-08-1972
YU 236071	A 31-05-1982			
ZA 7106157	B 31-05-1972			

US 3663638	A	16-05-1972	AU 460161	B2 17-04-1975
			AU 3269071	A 01-03-1973
			CA 931936	A 14-08-1973
			DE 2143248	A1 02-03-1972
			DK 134933	B 14-02-1977
			EG 10993	A 30-09-1976
			ES 394622	A2 16-02-1974
			FR 2102046	A6 31-03-1972
			GB 1350218	A 18-04-1974
			IT 988033	B 10-04-1975
			NL 7111820	A 02-03-1972
			SE 376409	B 26-05-1975
			SU 503501	A3 15-02-1976
			US 3663638	A 16-05-1972
ZA 7105660	B 25-04-1973			

FR 2789914	A1	25-08-2000	AR 022713	A1 04-09-2002
			AU 2678100	A 14-09-2000
			BR 0008404	A 29-01-2002
			CN 1347339	A 01-05-2002
			EP 1159065	A1 05-12-2001
			EP 1864712	A2 12-12-2007
			ES 2425758	T3 17-10-2013
			FR 2789914	A1 25-08-2000
			IL 144985	A 31-12-2006
			JP 5047416	B2 10-10-2012
			JP 2002537109	A 05-11-2002
			JP 2012143757	A 02-08-2012
			MY 136804	A 28-11-2008
			PT 1864712	E 30-07-2013
			RU 2323775	C2 10-05-2008
			TW 497988	B 11-08-2002
			US 6884918	B1 26-04-2005
US 2005170947	A1 04-08-2005			
WO 0050166	A1 31-08-2000			

FR 2903978	A1	25-01-2008	BR PI0714936	A2 19-03-2013
			CA 2657750	A1 24-01-2008
			CN 101495225	A 29-07-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/066293

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		CN 104759250 A	08-07-2015
		EA 200970134 A1	30-06-2009
		EP 2043775 A1	08-04-2009
		FR 2903978 A1	25-01-2008
		JP 5324441 B2	23-10-2013
		JP 2009543688 A	10-12-2009
		JP 2012176952 A	13-09-2012
		KR 20090056962 A	03-06-2009
		MY 154413 A	15-06-2015
		TW 200831183 A	01-08-2008
		UA 96767 C2	12-12-2011
		US 2010113854 A1	06-05-2010
		WO 2008009845 A1	24-01-2008
		ZA 200900268 B	28-04-2010
