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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
25 juin 2020 (25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/126872 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 5/27 (2006.01) *C07C 15/08* (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01) *C07C 15/073* (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01) *C10G 67/00* (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/085013

(22) Date de dépôt international :
13 décembre 2019 (13.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1873438 19 décembre 2018 (19.12.2018) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : **COUPARD, Vincent** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **PAGOT, Alexandre** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **VINCENT-GENOD, Vanessa** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,

(54) **Title:** COUPLING OF UNIT FOR EXTRACTING METHYL-SUBSTITUTED AROMATICS WITH UNIT FOR HYDROGENOLYSING ALKYL-AROMATICS

(54) **Titre :** COUPLAGE UNITÉ D'EXTRACTION D'AROMATIQUES SUBSTITUÉS EN MÉTHYLES ET UNITÉ D'HYDROGÉNOLYSE D'ALKYLE-AROMATIQUES

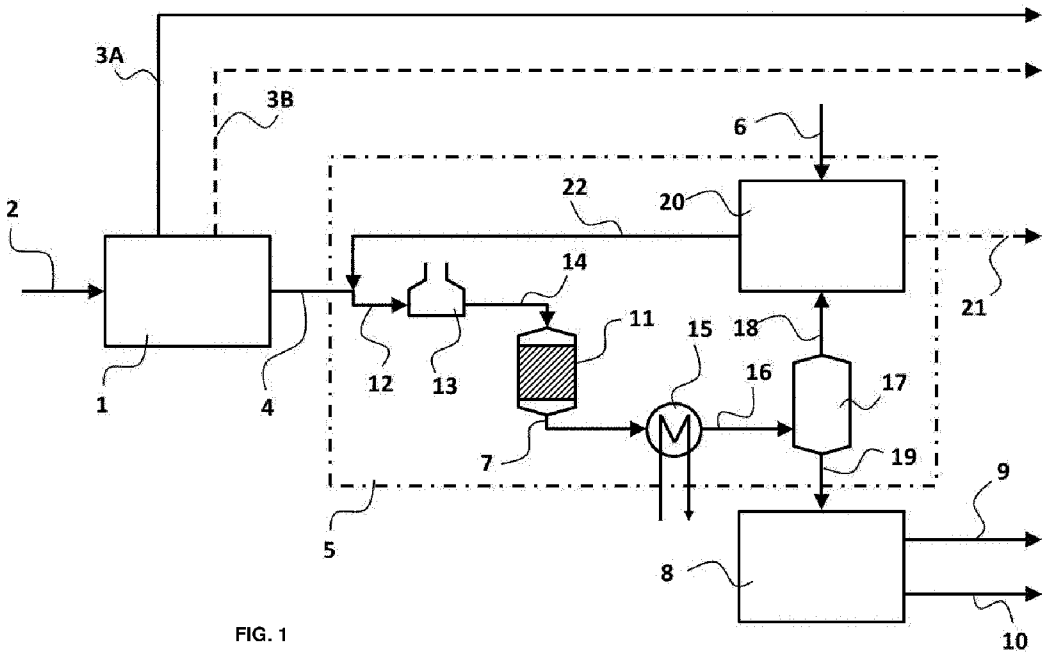


FIG. 1

(57) **Abstract:** The present invention concerns a device and a process for converting aromatic compounds, in which: methyl-substituted aromatic compounds are extracted from a hydrocarbon charge (2) comprising aromatic compounds having at least 8 carbon atoms in an extraction unit (1), to produce at least one discharge enriched in methyl-substituted aromatic compounds (3A, 3B) and one discharge depleted in methyl-substituted aromatic compounds (4); and C2+ alkyl chains in the aromatic compounds of the depleted discharge (4) are converted into methyl groups in a hydrogenolysis unit (5) disposed downstream of the extraction unit (1), to produce a hydrogenolysis discharge enriched in methyl-substituted aromatic compounds (7).

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un dispositif et un procédé de conversion de composés aromatiques, dans lequel: on

[Suite sur la page suivante]

WO 2020/126872 A1

KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

extrait des composés aromatiques substitués en méthyles d'une charge hydrocarbonée (2) comprenant des composés aromatiques ayant au moins 8 atomes de carbone dans une unité d'extraction (1), pour produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) et un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4); et on convertit en groupes méthyles des chaines alkyles en C2+ des composés aromatiques de l'effluent appauvri (4) dans une unité d'hydrogénolyse (5) disposée en aval de l'unité d'extraction (1), pour produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (7).

Couplage unité d'extraction d'aromatiques substitués en méthyles et unité d'hydrogénolyse d'alkyle-aromatiques

Domaine technique

L'invention porte sur la conversion d'aromatiques dans le cadre de la production d'aromatiques pour la pétrochimie (benzène, toluène, paraxylène, orthoxylène). Le complexe aromatique est alimenté par des charges C6 à C10+, les alkyles aromatiques y sont extraits puis convertis en intermédiaires souhaités. Les produits d'intérêt sont des aromatiques avec 0, 1 ou 2 méthyles, les xylènes ayant la plus forte valeur marchande. Il convient donc de disposer de groupes méthyles.

Technique antérieure

Une réaction d'hydrodéalkylation est une réaction de déalkylation (substitution, dans une molécule, d'un atome d'hydrogène à un radical alkyle) dans laquelle la suppression du groupe alkyle des molécules de type aromatiques est effectuée en présence d'hydrogène. Spécifiquement, il s'agit d'une coupure terminale de la chaine alkyle au « raz » du noyau. La catalyse peut être de type acide, utilisée notamment sur les chaines alkyles à 2 carbones et plus mais très peu performante pour les méthyles, ou métallique, lorsqu'on souhaite notamment convertir les méthyles. La conversion des méthyles est utilisée notamment pour la réduction du point de coupe des essences pour laquelle toutes les molécules doivent perdre des carbones, ou pour la production de benzène pour laquelle la réaction est poussée au maximum pour ne conserver que le noyau aromatique.

Une réaction d'hydrogénolyse est une réaction chimique par laquelle une liaison covalente carbone-carbone ou carbone-hétéroatome est décomposée ou subit une lyse par action d'hydrogène. Une réaction d'hydrodéalkylation peut donc être considérée comme une réaction d'hydrogénolyse de la liaison carbone-carbone entre un alkyle et un noyau aromatique. En revanche, une réaction d'hydrogénolyse concerne également les liaisons carbone-carbone interne au groupement alkyle à 2 carbones ou plus.

Il est connu de l'art antérieur des unités d'hydrodéalkylation, principalement utilisées pour produire du benzène à haute pureté à partir de toluène. Les procédés LITOL et DETOL de McDermott (anciennement CB&I) sont des exemples d'hydrodéalkylation pouvant être soit

thermiques soit catalytiques. Les unités commerciales d'hydrodéalkylation exploitent généralement une catalyse métallique ce qui implique une réaction de type hydrogénolyse. Le terme hydrodéalkylation n'est donc pas exclusif et les alkyles à 2 carbones et plus y subissent également une hydrogénolyse. Ce type d'unités peut être nommé unité d'hydrogénolyse des alkyles-aromatiques.

Les unités citées ci-dessus sont utilisées soit pour produire du benzène à partir de mono aromatique plus lourds (toluène, xylènes, etc…), soit pour réduire le point de coupe des essences. Aucun soin particulier n'est porté à la quantité totale de méthyles disponibles après l'unité de conversion.

La demande FR 17 56905 concerne une unité d'hydrogénolyse sélective traitant une charge riche en composés aromatiques ayant plus de 8 atomes de carbone, et consistant à transformer un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) à au moins deux atomes de carbone (éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc..) fixé(s) sur un noyau benzénique en un ou plusieurs groupe(s) méthyle(s).

Résumé de l'invention

Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente description est de surmonter les problèmes de l'art antérieur et de fournir un procédé de production d'aromatiques pour la pétrochimie permettant une sélectivité et un rendement améliorés en composés méthylés.

Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de conversion de composés aromatiques, comprenant :
une unité d'extraction adaptée pour extraire des composés aromatiques substitués en méthyles d'une charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques ayant au moins 8 atomes de carbone, et produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles et un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles ; et
une unité d'hydrogénolyse disposée en aval de l'unité d'extraction et adaptée pour convertir en groupes méthyles des chaines alkyles en C2+ des composés aromatiques de l'effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles, et produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction est adaptée pour produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant au moins 90% poids de composés aromatiques uniquement substitués en méthyles par rapport au poids total dudit effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction comprend au moins une des colonnes à distiller suivantes :
- colonne à distiller adaptée pour récupérer en fond de colonne les xylènes ;
- colonne à distiller adaptée pour récupérer en tête de colonne les méthyle-éthyle-benzènes ;
- colonne à distiller adaptée pour récupérer en tête de colonne les tri-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction est adaptée pour produire au moins un deuxième effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction est adaptée pour :
- produire au moins un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant de l'éthylbenzène et au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant du métaxylène et/ou de l'orthoxylène ; et/ou
- produire au moins un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant des méthyle-éthyle-benzènes et/ou des propyle-benzènes et au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant des tri-méthyle-benzènes.

Selon un deuxième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de production de xylènes intégrant le dispositif de conversion de composés aromatiques selon le premier aspect, pour enrichir des flux en aromatiques comprenant des groupes méthyles qui sont envoyés tout ou partie dans un complexe aromatique afin de produire des xylènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, au moins un dispositif de conversion de composés aromatiques est intégré à un complexe aromatique selon au moins une des configurations suivantes :
- l'au moins un dispositif de conversion de composés aromatiques est utilisé pour prétraiter la charge hydrocarbonée en amont du complexe aromatique ;

- l'au moins un dispositif de conversion de composés aromatiques est utilisé pour traiter au moins une coupe interne au complexe aromatique.

Selon un troisième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de conversion de composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :
on extrait des composés aromatiques substitués en méthyles d'une charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques ayant au moins 8 atomes de carbone dans une unité d'extraction d'aromatiques, pour produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles et un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles ; et
on convertit en groupes méthyles des chaines alkyles en C2+ des composés aromatiques de l'effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles dans une unité d'hydrogénolyse disposée en aval de l'unité d'extraction d'aromatiques, pour produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on produit au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant au moins 90% poids de composés aromatiques uniquement substitués en méthyles par rapport au poids total dudit effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on extrait au moins un des composés suivants :
- xylènes récupérés en fond d'une colonne à distiller,
- méthyle-éthyle-benzènes récupérés en fond d'une colonne à distiller ;
- tri-méthyle-benzènes récupérés en fond d'une colonne à distiller.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on produit au moins un deuxième effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation,
- on produit au moins un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant de l'éthylbenzène et au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant du métaxylène et/ou de l'orthoxylène ; et/ou
- on produit au moins un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant des méthyle-éthyle-benzènes et/ou des propyle-benzènes et au moins un

effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles comprenant des tri-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse est utilisée avec les conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 300°C et 550°C ;
- pression comprise entre 0,1 et 3 MPa ;
- rapport molaire H_2/HC compris entre 1 et 10 ;
- PPH comprise entre 0,1 et 50 h^{-1}.

Selon un quatrième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de production de xylènes intégrant le procédé de conversion de composés aromatiques selon le troisième aspect, pour enrichir des flux en aromatiques comprenant des groupes méthyles qui sont envoyés tout ou partie dans un complexe aromatique afin de produire des xylènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé de conversion de composés aromatiques est intégré à un complexe aromatique selon au moins une des configurations suivantes :

- prétraitement de la charge hydrocarbonée en amont du complexe aromatique ;
- traitement d'au moins une coupe interne au complexe aromatique.

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

Liste des figures

La figure 1 représente un dispositif de conversion de composés aromatiques selon un ou plusieurs modes de réalisation de la présente invention, comprenant une unité d'extraction des composés aromatiques substitués en méthyles et une unité d'hydrogénolyse des chaines alkyles en C2+ des composés aromatiques.

La figure 2 représente un complexe aromatique pour la production de paraxylène comprenant un dispositif de conversion de composés aromatiques selon un ou plusieurs modes de réalisation de la présente invention adapté pour produire des effluents enrichis en composés aromatiques substitués en méthyles à partir d'une charge en C9-C10.

Description des modes de réalisation

En pétrochimie, le paraxylène est l'un des intermédiaires à plus forte valeur marchande. Sa production requiert des mono-aromatiques substitués en méthyles, il est principalement produit par dismutation du toluène, isomérisation des xylènes ou transalkylation de toluène avec des tri- ou tétra-méthyle-benzènes. Pour maximiser la production de paraxylène il est utile de maximiser la quantité de groupement méthyle disponible par noyau aromatique.

Dans cette optique les mono-aromatiques substitués en méthyles, préférablement les mono-aromatiques uniquement substitués en méthyles, sont directement valorisables ce qui n'est pas le cas des mono-aromatiques ne comprenant pas de méthyle (exemple : éthyle benzène, propyle benzène). Il est donc préférable de convertir ces mono-aromatiques en aromatiques (e.g. uniquement) substitués en méthyles. Dans ce cadre nous avons développé un dispositif de conversion des alkyles-aromatiques comprenant unité d'hydrogénolyse capable d'augmenter la quantité de groupes méthyles sur les noyaux aromatiques pour augmenter notamment la production de paraxylène. L'objectif de l'unité d'hydrogénolyse est de produire des groupes méthyles en lieu et place des groupes alkyles à plus de deux atomes de carbones.

Spécifiquement, l'objet de l'invention est d'améliorer les performances de l'unité d'hydrogénolyse. Nous avons observé que les catalyseurs utilisés peuvent provoquer une réaction parasite de dé-méthylation ce qui pénalise le rendement global de l'unité d'hydrogénolyse. Nous proposons d'ajouter en amont de l'unité d'hydrogénolyse, une unité d'extraction (où d'appauvrissement) pour réduire la teneur en composés substituées en méthyles, et préférablement en composés uniquement substituées en méthyles (xylènes, tri-méthyle-benzènes, tétra-méthyle-benzènes, etc…). Ces composés n'ont pas besoin d'être convertis avant transalkylation et ne nécessitent donc pas d'être traités par l'unité d'hydrogénolyse des alkyles-aromatiques. Ainsi la charge de l'unité d'hydrogénolyse est appauvrie en groupement méthyles ce qui permet à l'unité d'hydrogénolyse de traiter majoritairement des aromatiques ayant au moins une chaine alkyles à 2 carbones ou plus.

Ainsi les pertes par dé-méthylation dans l'unité d'hydrogénolyse sont réduites entrainant un gain sur la sélectivité de l'unité.

La présente invention concerne ainsi un dispositif et un procédé de conversion de composés aromatiques, permettant d'extraire des composés aromatiques substitués en méthyles d'une charge hydrocarbonée riche en composés aromatiques ayant au moins 8 atomes de carbone dans une unité d'extraction d'aromatiques, et ainsi produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles et un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles ; et permettant de convertir en groupes méthyles des chaines alkyles en C2+ des composés aromatiques de l'effluent appauvri dans une unité d'hydrogénolyse disposée en aval (e.g. directement en aval) de l'unité d'extraction d'aromatiques, et ainsi produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles.

En référence à la figure 1, le dispositif de conversion comprend une unité d'extraction 1 adaptée pour :
- traiter la charge hydrocarbonée 2 pour extraire des composés aromatiques substitués en méthyles ; et
- produire un premier effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 3A et l'effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles 4.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction 1 est adaptée pour extraire des composés aromatiques principalement et préférablement uniquement substitués en méthyles, et produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques uniquement substitués en méthyles et un effluent appauvri en composés aromatiques uniquement substitués en méthyles.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 3A comprend au moins 90% poids, préférablement au moins 95% poids, très préférablement au moins 99% poids, de composés aromatiques uniquement substitués en méthyles (e.g. xylènes, triméthylbenzènes et/ou tétraméthylbenzènes) par rapport au poids total dudit effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 3A.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction 1 est adaptée pour produire au moins un deuxième effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 3B. Par exemple, l'unité d'extraction 1 peut être configurée pour extraire un premier effluent enrichi 3A comprenant des xylènes ; et extraire un deuxième effluent enrichi 3B comprenant des tri-méthyle-benzènes. L'unité d'extraction 1 peut être en outre configurée pour extraire un troisième effluent comprenant par exemple des tétra-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction 1 comprend au moins une colonne à distiller, et/ou un lit mobile simulé sur tamis moléculaire, et/ou une unité d'adsorption sur tamis moléculaire régénérable en température et/ou en pression différentielle, et/ou une unité de cristallisation, et/ou une unité d'extraction liquide/liquide, et/ou une unité de distillation extractive, et/ou une unité de séparation par membrane. Par exemple, l'unité d'extraction 1 peut comprendre une ou plusieurs colonnes à distiller adaptées pour séparer les xylènes et/ou les tri-méthyle-benzènes et/ou les tétra-méthyle-benzènes de la charge hydrocarbonée 2. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction 1 comprend la colonne de raffinat d'une unité d'extraction de paraxylène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction comprend un lit mobile simulé adapté pour traiter le raffinat d'une unité d'extraction de paraxylène et produire en effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles 4 comprenant (e.g. essentiellement) de l'éthylbenzène et au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) comprenant (e.g. essentiellement) du métaxylène et/ou de l'orthoxylène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'extraction 1 comprend au moins une des colonnes à distiller suivantes :

- colonne qui récupère en fond de colonne les xylènes (e.g. colonne à distiller de l'exemple 4),
- colonne qui récupère en tête de colonne les méthyle-éthyle-benzènes (e.g colonne à distiller C1 de l'exemple 2) ;
- colonne qui récupère en tête de colonne les tri-méthyle-benzènes (e.g. colonne à distiller C2 de l'exemple 2).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la colonne qui récupère en fond de colonne les xylènes est utilisé avec au moins une des conditions opératoires suivantes :

- ballon de reflux : environ 0,001-0,1 MPag et environ 115-155°C ;

- colonne : environ 40-100 plateaux théoriques, rapport massique des débits de reflux et de charge environ égal à 0,5-10, température en tête de colonne : environ 120-160°C, température en fond de colonne : environ 140-180°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la colonne qui récupère en fond de colonne les xylènes est utilisé avec au moins une des conditions opératoires suivantes :

- ballon de reflux : environ 0,01 MPag et environ 136°C ;
- colonne : environ 70 plateaux théoriques, rapport massique des débits de reflux et de charge environ égal à 7.7, température en tête de colonne : environ 141°C, température en fond de colonne : environ 159°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, colonne qui récupère en tête de colonne les méthyle-éthyle-benzènes est utilisé avec au moins une des conditions opératoires suivantes :

- ballon de reflux : environ 0,001-0,1 MPag et environ 140-180°C ;
- colonne : environ 40-100 plateaux théoriques, rapport massique des débits de reflux et de charge environ égal à 0,5-10, température en tête de colonne : environ 150-190°C, température en fond de colonne : environ 180-220°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, colonne qui récupère en tête de colonne les méthyle-éthyle-benzènes est utilisé avec au moins une des conditions opératoires suivantes :

- ballon de reflux : environ 0,01 MPag et environ 157°C ;
- colonne : environ 72 plateaux théoriques, rapport massique des débits de reflux et de charge environ égal à 4.7, température en tête de colonne : environ 172°C, température en fond de colonne : environ 203°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, colonne qui récupère en tête de colonne les tri-méthyle-benzènes est utilisé avec au moins une des conditions opératoires suivantes :

- ballon de reflux : environ 0,001-0,1 MPag et environ 150-190°C
- colonne : environ 20-60 plateaux théoriques, rapport massique des débits de reflux et de charge environ égal à 0,5-10, température en tête de colonne : environ 160-200°C, température en fond de colonne : environ 180-220°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, colonne qui récupère en tête de colonne les tri-méthyle-benzènes est utilisé avec au moins une des conditions opératoires suivantes :

- ballon de reflux : environ 0,01 MPag et environ 168°C

- colonne : environ 36 plateaux théoriques, rapport massique des débits de reflux et de charge environ égal à 1.8, température en tête de colonne : environ 183°C, température en fond de colonne : environ 203°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 80 % poids d'aromatiques par rapport of poids total de ladite charge hydrocarbonée 2. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 80 % poids d'aromatiques comprenant au moins 8 atomes de carbone par rapport of poids total de ladite charge hydrocarbonée 2. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 90 % poids d'aromatiques comprenant au moins 8 atomes de carbone par rapport of poids total de ladite charge hydrocarbonée 2.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 10% poids, de préférence au moins 20% poids, préférentiellement au moins 40% poids, de molécules aromatiques comprenant au moins une chaine alkyle en C2+ (e.g. éthyle, propyles, butyles, etc..) par rapport au poids total de la charge hydrocarbonée 2.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 90 % poids de molécules aromatiques ayant entre 8 et 10 atomes de carbones par rapport au poids total de ladite charge hydrocarbonée 2. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée comprend au moins un flux interne d'un complexe aromatique pour la production de paraxylène et/ou l'effluent d'hydrogénolyse est une charge envoyée vers un complexe aromatique pour la production de paraxylène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 90 % poids de molécules aromatiques ayant 8 atomes de carbones par rapport au poids total de ladite charge hydrocarbonée 2. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend un raffinat d'extraction de paraxylène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le raffinat d'extraction de paraxylène comprend (e.g. essentiellement) de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le raffinat d'extraction de paraxylène comprend (e.g. essentiellement) du métaxylène et de l'éthylbenzène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 90 % poids de molécules aromatiques ayant 9 atomes de carbones par rapport au poids total

de ladite charge hydrocarbonée 2. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend des méthyle-éthyle-benzènes et éventuellement des tri-méthyle-benzènes, préférablement pas ou peu de tri-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 90 % poids de molécules aromatiques ayant 10 atomes de carbones par rapport au poids total de ladite charge hydrocarbonée 2. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend des tétra-méthyle-benzènes et/ou des di-méthyle-éthyle-benzènes et/ou des méthyle-propyle-benzènes, préférablement pas ou peu de tétra-méthyle-benzènes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée 2 comprend au moins 85 % poids (e.g. au moins 90% poids) de molécules aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbones, et entre 0 et 15 % poids (e.g. entre 1 et 10% poids) de molécules aromatiques ayant (e.g. au moins) 11 atomes de carbones par rapport au poids total de ladite charge hydrocarbonée 2.

Le dispositif de conversion comprend en outre une unité d'hydrogénolyse 5 adaptée pour :
- traiter l'effluent 4 appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles, au moyen d'un apport en hydrogène 6 et en présence d'un catalyseur, pour convertir en groupes méthyles des chaines alkyles en C2+ des composés aromatiques ; et
- produire l'effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 7.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse 5 est adaptée pour traiter l'effluent appauvri 4 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 seule groupe CH_3.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse 5 comprend au moins un réacteur d'hydrogénolyse 11 adapté pour être utilisé dans les 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° ; et/ou

- pression comprise entre 0,1 et 3 MPa, préférentiellement comprise entre 0,2 et 2 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,2 et 1 MPa ; et/ou
- rapport molaire H_2/HC compris entre 1 et 10, et préférentiellement compris entre 1,5 et 6 ; et/ou
- PPH comprise entre 0,1 et 50 h^{-1} (e.g. 1-50 h^{-1}), préférentiellement comprise entre 0,5 et 30 h^{-1} (e.g. 2-30 h^{-1}), et plus préférentiellement comprise entre 1 et 20 h^{-1} (e.g. 5-20 h^{-1}).

Le terme PPH correspond au poids de charge hydrocarbonée horaire injecté rapporté au poids de catalyseur chargé.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse 11 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 11 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.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse 11 est opéré en présence d'un catalyseur comportant au moins un métal du groupe VIII 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 VIII est le nickel. La présence d'un promoteur (Groupe VIB VIIB VIII 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.

Dans la présente demande, les groupes d'éléments chimiques sont donnés par défaut selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC ; le groupe VIb selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 6 selon la nouvelle classification IUPAC.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,01 et 50 % poids dudit élément, de manière préférée entre 0,05 et 25 % poids de la masse du catalyseur et plus préférentiellement comprise entre 0.5 et 15 % poids par rapport ou poids total du catalyseur.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en cobalt dans le catalyseur est comprise entre 0.25 et 30 % poids, de façon préférée entre 0,5 et 20 % poids, de façon encore plus préférée entre 1 et 10 % poids de la masse du catalyseur.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en nickel dans le catalyseur est comprise entre 0,1 et 25 % poids, de façon préférée entre 0.2 et 15 % poids, de façon encore plus préférée entre 0,5 et 10 % poids de la masse du catalyseur.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend en outre au moins un deuxième métal dit « sélectivant » (limitant les positions d'adsorption des aromatiques sur les particules métalliques). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième métal est choisi parmi le groupe consistant en Mo, Cu, Fe, Zn, Sn, W, Ti et Mn, Ag et Sn Cr. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième métal est choisi parmi le groupe consistant en Mo et Fe.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le ratio atomique entre le deuxième métal dit « sélectivant » et le métal du groupe VIII et est compris entre 0,1 et 2, préférablement entre 0,1 et 1,5, de manière encore plus préférée entre 0,2 et 1,2. Il est entendu que le ratio atomique entre le métal sélectivant et le métal du groupe VIII est choisi de sorte que les teneurs en métaux décrit ci-dessus sont respectées.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend du nickel et du molybdène ; la teneur en molybdène est comprise entre 0,1 et 20% poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,2 et 18% poids, de manière préférée entre 0,4 et 15% poids par rapport au poids total du catalyseur ; le catalyseur comprend un ratio molaire de molybdène sur le nickel (Mo/Ni) compris entre 0,2 et 0,9 (mol/mol), de manière préférée entre 0,4 et 0,9, et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 0,9.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend du nickel et du fer ; la teneur en fer est comprise entre 0,1 et 20% poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 0,2 et 15% poids, de manière préférée entre 0,4 et 13% poids par rapport au poids total du catalyseur ; le catalyseur comprend un ratio molaire de fer sur le nickel (Fe/Ni) compris entre 0,75 et 1,2 (mol/mol), de manière préférée entre 0,8 et 1,2, et encore plus préférentiellement entre 0,9 et 1,2.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxyde réfractaire est cristallin ou non, à porosité structurée ou non. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxyde réfractaire est sélectionné parmi les oxydes de métaux des groupes 2, 3, 4, 13 et 14 de la nouvelle classification périodique des éléments IUPAC, tel que par exemple les oxydes de magnésium, d'aluminium, de silicium, de titane, de zirconium, de thorium, pris seuls ou en mélange entre eux, ou en mélange avec d'autres oxydes de métaux de la classification périodique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxyde réfractaire est inorganique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxyde réfractaire est essentiellement neutre en termes d'acido basicité. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxyde réfractaire est choisi parmi les silices de basse surface (*i.e.,* BET < 250 m^2/g ; e.g. avec moins de 100 ppm poids d'Al), les oxydes de titane, les alumines (e.g. avec moins de 100 ppm poids de Si), les argiles, les charbons. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxyde réfractaire est prétraité thermiquement, éventuellement en présence d'eau. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support poreux est choisi parmi le groupe constitué par la silice et l'alumine. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support est de l'alumine.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxyde réfractaire est prétraité hydro-thermiquement, par exemple pour ajuster sa surface (au sens de la surface BET) à la baisse et ses répartitions poreuse à la hausse.
Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la surface spécifique (BET) de l'oxyde réfractaire est généralement supérieure à 1 m^2/g et inférieur à 250 m^2/g, par exemple comprise entre 2 et 200 m^2/g, de préférence entre 5 et 100 m^2/g, préférentiellement inférieure à 100 m^2/g, et encore plus préférentiellement entre 20 et 90 m^2/g, telle que sensiblement 80 m^2/g.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le volume poreux (Vp) de l'oxyde réfractaire est compris entre 0,1 et 2 cm^3/g, de préférence entre 0,3 et 1,5 cm^3/g, et encore plus préférentiellement entre 0,9 et 1,1 cm^3/g, tel que sensiblement 1,0 cm^3/g.

L'oxyde réfractaire peut comprendre en outre des impuretés (e.g. Ca, K, P, Mg, Fe, Si, Ti, W). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxyde réfractaire comprend moins de 500 ppm poids d'impuretés, de préférence moins de 200 ppm poids d'impuretés, et encore plus préférentiellement moins de 100 ppm poids d'impuretés par rapport au poids total de l'oxyde réfractaire.

Le catalyseur peut comprendre en outre au moins un composé basique pour limiter les réactions de nature acide (déalkylation d'isopropylbenzène par exemple). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un composé basique est choisi parmi le groupe constitué par Na, K, Li, Ca. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en composé basique est comprise entre 1 et 3% poids, préférablement entre 1 et 2% poids, dudit composé basique par rapport au poids total du catalyseur.

Ledit catalyseur est généralement présenté sous toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple sous forme de billes (ayant généralement un diamètre compris entre 1 et 8 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur est constitué d'extrudés de diamètre moyen généralement compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm et optionnellement de longueur moyenne comprise entre 0,5 et 20 mm. On entend par « diamètre moyen » des extrudés le diamètre moyen du cercle circonscrit à la section droite de ces extrudés. Le catalyseur peut être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent appauvri 4 est mélangé à l'apport en hydrogène 6 dans le réacteur d'hydrogénolyse 11 et/ou (e.g. directement) en amont du réacteur d'hydrogénolyse 11 pour former un mélange d'effluent appauvri 12.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse 5 comprend en outre une unité de chauffe 13 pour chauffer l'effluent appauvri 4 ou le mélange d'effluent appauvri 12 (e.g. directement) en amont du réacteur d'hydrogénolyse 11. L'unité de chauffe 13 peut être précédée d'un équipement de récupération de chaleur de l'effluent 7 utilisé pour préchauffer l'effluent appauvri 4 ou le mélange appauvri 12. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de chauffe 13 est adaptée pour être utilisée dans les conditions

opératoires suivantes : température d'entrée comprise entre 25°C et 400°C ; et/ou température de sortie comprise entre 100°C et 550°C. L'effluent de chauffe 14 de l'unité de chauffe 13 est envoyé (e.g. directement) vers le réacteur d'hydrogénolyse 11.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent d'hydrogénolyse 7 est envoyé (e.g. directement) vers une unité de refroidissement 15 (e.g. échangeur thermique) pour former un effluent d'hydrogénolyse refroidit 16. L'unité de refroidissement 15 peut être précédée d'un équipement de récupération de chaleur de l'effluent 7 utilisé pour préchauffer l'effluent appauvri 4 ou le mélange appauvri 12. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de refroidissement 15 est adaptée pour être utilisée dans les conditions opératoires suivantes : température d'entrée comprise entre 100°C et 550°C ; et/ou température de sortie comprise entre 25°C et 400°C.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent d'hydrogénolyse refroidit 16 est envoyé (e.g. directement) vers une unité de séparation d'effluent refroidit 17 pour produire un effluent gazeux 18 comprenant de l'hydrogène et un effluent liquide 19.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent gazeux 18 est envoyé vers une unité de recyclage 20 adaptée pour : comprimer et/ou purifier l'effluent gazeux 18 ; optionnellement extraire un gaz de purge 21 (e.g. méthane) de l'effluent gazeux 18 ; et/ou mélanger l'effluent gazeux 18 avec l'apport en hydrogène 6 pour former un mélange d'hydrogène 22 envoyé vers le réacteur d'hydrogénolyse 11 et/ou (e.g. directement) mélangé avec l'effluent appauvri 4 pour former le mélange d'effluent appauvri 12.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une unité de séparation de l'effluent d'hydrogénolyse 8 est disposée (e.g. directement) en aval de l'unité d'hydrogénolyse 5, pour traiter l'effluent d'hydrogénolyse 7 (e.g. traitement de l'effluent liquide 19 en sortie de l'unité de séparation d'effluent refroidit 17) et produire une pluralité de coupes d'effluents liquides 9 et 10.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion est intégré dans un complexe aromatique, par exemple dans un dispositif et/ou un procédé de production de xylènes utilisant un complexe aromatique. Le dispositif de conversion échange alors des flux avec le complexe aromatique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le complexe

aromatique est alimenté avec des coupes hydrocarbonées contenant majoritairement des molécules dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les configurations suivantes de dispositif de conversion intégré à un complexe aromatique sont envisagées.

- Le dispositif de conversion est utilisé comme unité de prétraitement en amont du complexe aromatique. Dans ce cas, des flux externes peuvent directement alimenter le dispositif de conversion (exemple reformat de 6 à 10 carbones, coupe A9/A10, etc…), et les effluents du dispositif de conversion sont alors dirigés vers le complexe aromatique.
- Un ou plusieurs dispositifs de conversion est utilisé pour traiter une ou plusieurs coupes internes au complexe aromatique. Dans ce cas, le dispositif de conversion peut être en partie ou totalement alimenté par un ou plusieurs flux en provenance d'unités (e.g. colonnes de fractionnement/distillation, lit mobile simulé) du complexe aromatique. Les effluents du dispositif de conversion sont alors également renvoyés au complexe aromatique.
- La combinaison des deux configurations définies ci-dessus est également possible et reste dans le cadre de la présente invention. Dans tous les cas, les effluents sont alors enrichis en aromatiques comprenant des groupes méthyles qui sont envoyés tout ou partie dans le complexe aromatique afin de produire des xylènes et du benzène. Globalement comme il sera montré dans l'exemple de la figure 2 décrit ci-après, l'intégration du dispositif de conversion au complexe aromatique augmente la production de paraxylène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion est adapté pour traiter un flux contenant des aromatiques à 8 et/ou 9 et/ou 10 atomes de carbone internes au complexe aromatique. Par exemple, la figure 2 montre un dispositif de conversion 100 intégré à un complexe aromatique pour traiter un flux contenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone issus du train de fractionnement du complexe aromatique.

En référence à la figure 2, selon un ou plusieurs modes de réalisation, le complexe aromatique comprend :

- le dispositif de conversion 100, dans lequel : l'unité d'extraction 101 est adaptée pour traiter les aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbone 102, importés, ou extraits de flux internes du complexe aromatique, et fournir un effluent enrichi 103 et un effluent appauvri 104 en en composés aromatiques (e.g. uniquement) substitués en méthyles, et dans lequel l'unité d'hydrogénolyse sélective 105 est adaptée pour traiter l'effluent appauvri 104 avec un

apport d'hydrogène 106 et produire l'effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 107 ;

- une unité optionnelle de séparation de l'effluent d'hydrogénolyse 108 disposée (e.g. directement) en aval de l'unité d'hydrogénolyse sélective 105, pour produire une pluralité de coupes d'effluents liquides 109 et 110.

- un train de fractionnement 123-126 permettant d'extraire les xylènes des autres aromatiques ;

- une unité de transalkylation 127 convertissant en xylènes du toluène et des méthyle-alkyle-benzènes tels que des tri-méthyle-benzènes - avantageuse cette unité peut également traiter des tétra-méthyle-benzènes, et dans une certaine mesure du benzène ;

- une unité de séparation des xylènes 128 (e.g. de type lit mobile simulé utilisant un tamis moléculaire et un désorbant) permettant d'isoler le paraxylène des xylènes et de l'éthyle-benzène ;

- une unité optionnelle d'isomérisation 129 du raffinat obtenu comme effluent de l'unité de séparation des xylènes 128 pour convertir notamment l'orthoxylène, métaxylène et éthylbenzène en paraxylène ;

- une unité optionnelle de séparation de charge 130 en amont du train de fractionnement 123-126 pour séparer une coupe hydrocarbonée à 7 atomes de carbones ou moins (C7-) et une coupe aromatique à 8 atomes de carbones ou plus (A8+) de la charge du complexe aromatique ;

- une unité optionnelle d'extraction des aromatiques 131 entre l'unité de séparation de charge 130 et le train de fractionnement 123-126 pour séparer les composés aliphatiques du benzène et du toluène de la coupe en C7- de la charge du complexe.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le train de fractionnement comprend les colonnes de distillation de composés aromatiques 123, 124, 125 et 126 permettant de séparer les 5 coupes suivantes :

- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatique à 6 atomes de carbone 132 (e.g. benzène) ;

- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatique à 7 atomes de carbone 133 (e.g. toluène) ;

- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatique à 8 atomes de carbone 134 (e.g. xylènes et éthyle-benzène) ;

- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques à 9 et 10 atomes de carbones 102 ; et

- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques dont les espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbones 135.

La colonne de distillation de composés aromatiques 123, appelée également colonne de benzène est adaptée pour : traiter une charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C10 136 (A6+) ; produire en tête la coupe 132 (coupe benzène) qui est un des produits recherché en sortie du complexe aromatique ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C7-C10 137 (A7+). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C10 136 (A6+) est une la charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C7 (A6-A7).

La colonne de distillation de composés aromatiques 124, appelée également colonne de toluène est adaptée pour : traiter l'effluent de fond de la colonne de benzène 137 (A7+) ; produire en tête la coupe 133 (coupe toluène) qui est dirigée vers l'unité de transalkylation 127 ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C8-C10 138 (A8+).

La colonne de distillation de composés aromatiques 125, appelée également colonne de xylène est adaptée pour : traiter l'effluent de fond de la colonne de toluène 138 et optionnellement une coupe aromatique à 8 atomes de carbones ou plus (A8+) de la charge du complexe aromatique ; produire en tête la coupe 134 (coupe xylènes et éthyle-benzène) qui est dirigée vers l'unité de séparation des xylènes 128 ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C9-C10 139 (A9+).

La colonne de distillation de composés aromatiques 126, appelée également colonne des aromatiques lourds est adaptée pour : traiter l'effluent de fond de la colonne de xylène 139 ; produire en tête la charge hydrocarbonée 102 du dispositif de conversion 100 qui est dirigée vers l'unité d'extraction 101, la charge hydrocarbonée 102 comprenant (e.g. essentiellement) des mono-aromatiques en C9-C10 ; et produire en fond la coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques dont les espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbones 135 (A10+).

En référence à la figure 2, l'effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 107 de l'unité d'hydrogénolyse sélective 105 est envoyé vers l'unité optionnelle de séparation de l'effluent d'hydrogénolyse 108 pour produire une pluralité de coupes d'effluents liquides dont une fraction légère 109 comprenant (e.g. essentiellement)

des composés hydrocarbonés à 8 atomes de carbones ou moins (C8-) et une fraction lourde 110 (e.g. essentiellement) des composés aromatiques à 9 atomes de carbones ou plus (A9+).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la fraction légère 109 est envoyée (directement) vers le train de fractionnement 123-126 et la fraction lourde 110 est envoyée vers l'unité de transalkylation 127. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la fraction légère 109 et la fraction lourde 110 sont envoyées vers l'unité de transalkylation 127. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la fraction légère 109 court-circuite la section réactionnelle (non représentée) de l'unité de transalkylation 127 pour alimenter une première colonne de séparation (non représentée) en aval de ladite section réactionnelle dans l'unité de transalkylation 127.

Dans l'unité de transalkylation 127, la fraction lourde 110 est mélangée à la une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatique à 7 atomes de carbone 133 (e.g. toluène) en provenance de la tête de la colonne de toluène 124, et alimente la section réactionnelle de l'unité de transalkylation 127 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-méthyle-benzènes).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de la section réactionnelle de l'unité de transalkylation 127 sont séparés dans la première colonne de séparation. Une coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 140 (C6-) est extraite en tête de la première colonne de séparation et est envoyée vers une colonne optionnelle de stabilisation 141. La fraction lourde des effluents de la première colonne de séparation comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques au moins 7 atomes de carbone 142 (A7+), est optionnellement recyclée vers le train de fractionnement 123-126, par exemple vers la colonne de benzène 123.

La coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatique à 8 atomes de carbone 134 (e.g. xylènes et éthyle-benzène) est traitée dans l'unité de séparation des xylènes 128. Le paraxylène 143 est exporté comme produit principal. Le raffinat de l'unité de séparation des xylènes 128 comprenant (e.g. essentiellement) de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthyle-benzène 144 alimente l'unité d'isomérisation 129.

Dans la section réactionnelle d'isomérisation (non représentée) de l'unité d'isomérisation 129, les isomères du paraxylène sont isomérisés alors que l'éthylbenzène est déalkylés pour produire 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 145 enrichi en paraxylène optionnellement recyclé vers la colonne de xylène 125 ; et produire en tête une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 7 atomes de carbone ou moins 146 (C7-) envoyée vers la colonne de stabilisation 141, par exemple avec la coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 140.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la colonne de stabilisation 141 produit en fond une coupe stabilisée comprenant (e.g. essentiellement) du benzène et du toluène 147 optionnellement recyclée en entrée de l'unité d'extraction des aromatiques 131.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de charge 130 traite la charge d'entrée 148 du complexe aromatique pour séparer une coupe de tête comprenant (e.g. essentiellement) des composés à 7 atomes de carbones ou moins 149 (C7-), et une coupe de fond comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques à 8 atomes de carbones ou plus 150 (A8+) envoyée vers la colonne de xylène 125.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge d'entré 148 est une coupe hydrocarbonée contenant majoritairement 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. La charge d'entré 148 du complexe aromatique est riche en aromatiques et contient au moins 50% poids d'alkyles aromatiques, préférentiellement plus de 70%. la charge d'entré 148 peut être produite par reformage catalytique d'un naphta ou être un produit d'unité de craquage (e.g. à la vapeur, catalytique) ou tout autre moyen de production d'alkyle aromatiques.

La coupe de tête 149 de l'unité de séparation de charge 130, optionnellement mélangée au produit de fond (benzène et toluène) de la colonne de stabilisation (141), est envoyée vers l'unité d'extraction des aromatiques 131 afin d'extraire un effluent comprenant des espèces aliphatiques en C6-C7 151 qui est exporté comme co-produit du complexe aromatique. La coupe aromatique 152 (essentiellement du benzène et du toluène) appelée extrait de l'unité

d'extraction des aromatiques 131, optionnellement mélangée à la fraction lourde 142, est envoyée vers la colonne de distillation de composés aromatiques 123.

L'exemple de la figure 2 décrit ci-dessus concerne un mode de réalisation dans lequel le dispositif de conversion est adapté pour traiter un flux contenant des aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone issu du train de fractionnement du complexe aromatique. Il est à noter qu'il est également envisagé d'autres configurations seules ou en combinaisons. Comme décrit dans l'exemple 4 ci-dessous, un dispositif de conversion selon la présente description peut être également pourvu pour traiter un flux contenant des aromatiques à 8 atomes de carbone issu du raffinat (effluent comprenant (e.g. essentiellement du orthoxylène et/ou du métaxylène et/ou de l'éthylbenzène) obtenu comme effluent de l'unité de séparation des xylènes du complexe aromatique. Il s'agit par exemple de séparer dans l'unité d'extraction 1 un effluent comprenant (e.g. essentiellement) de l'éthylbenzène d'au moins un effluent comprenant des aromatiques méthylés et d'hydrogénolyser l'éthylbenzène dans l'unité d'hydrogénolyse 5 pour produire du toluène qui sera réintroduit dans le complexe aromatique, par exemple dans l'unité de transalkylation.

Exemples

Exemple 1 :

L'unité d'hydrogénolyse sélective d'un dispositif de conversion de référence est alimentée avec un débit de charge de 100t/h contenant des aromatiques en C9 dont la composition en % poids est définie dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

ETHYLBENZENE	0,1 %
PARAXYLENE	0,0 %
METAXYLENE	0,5 %
ORTHOXYLENE	0,9 %
ISOPROPYLBENZENE	0,4 %
N.PROPYLBENZENE	4,4 %
1-METHYL-2-ETHYLBENZENE	10,2 %
1-METHYL-3-ETHYLBENZENE	18,5 %
1-METHYL-4-ETHYLBENZENE	8,6 %
1,2,3-TRIMETHYLBENZENE	4,8 %
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	39,8 %
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	11,2 %
INDANE	0,7 %

Le catalyseur comprend 10% poids de Ni et 7% poids de Mo sur alumine de 80m²/g, 1cc/g de volume poreux. Le catalyseur est sous forme d'extrudé trilobe de 1.6 mm de diamètre externe (3 à 6 mm de long).

Le catalyseur est préparé par imprégnation à sec des sels de métaux (nitrates ou carbonates dans notre cas), dilué dans un solvant vaporisable aux étapes de traitement thermique, (par exemple dans notre cas l'eau ou une solution aqueuse d'ammoniaque).

Les conditions opératoires de l'unité d'hydrogénolyse sélective sont les suivantes :

- rapport molaire H_2/HC (hydrocarbures) : 3 mol/mol
- pression : 0,5 MPa

- température : 390°C
- PPH = 12 h^{-1}.

La PPH peut être adaptée pour convertir au moins 40 % (en masse ou en moles) des alkyles aromatiques contenant 2 atomes de carbone ou plus. Par exemple, la PPH peut être choisie entre 1 et 50 h^{-1}, préférentiellement entre 2 et 30 h^{-1} et plus préférentiellement entre 5 et 20 h^{-1} (par exemple pour un catalyseur à base NiMo sur alumine avec un rapport massique Mo/Ni de 0,5).

Dans ces conditions les performances de l'unité sont celles présentées dans le tableau 3 décrit plus bas.

Exemple 2 :

En amont de l'unité d'hydrogénolyse sélective 5, une unité d'extraction 1 est agencée pour appauvrir la charge en tri-méthyle benzènes. L'extraction est réalisée par l'enchainement en série de deux colonnes à distiller C1 et C2 :
- une première colonne à distiller C1 pour : traiter la charge hydrocarbonée 2 ; et récupérer un effluent de tête de colonne comprenant les méthyle-éthyle-benzènes et un effluent de fond comprenant les autres composés ; et
- une deuxième colonne à distiller C2 pour : traiter l'effluent de fond de la première colonne à distiller C1 ; et récupérer un effluent de tête de colonne comprenant les tri-méthyle-benzènes (exemple de l'effluent enrichi 3A dans la figure 1) et un effluent de fond de colonne comprenant les autres composés.

Dans cet exemple, l'extraction consiste à avoir un flux en tête de la colonne C2 riche en tri-méthyle-benzènes (exemple de l'effluent enrichi 3A dans la figure 1). Dans cet exemple, le flux riche en méthyle-éthyle-benzènes (tête de la colonne C1) est ajouté au fond de la colonne C2 pour former l'effluent appauvri 4 alimentant l'unité d'hydrogénolyse sélective 5. La composition en % poids dudit mélange est définie dans le tableau 2 suivant. Il peut être également envisagé de ne pas utiliser la colonne C2 et de n'envoyer que la tête de la colonne C1 principalement composée de méthyle-ethyle-benzène.
La composition est obtenue par traitement de la charge dont la composition est présentée dans le tableau 1.

Tableau 2

ETHYLBENZENE	0,2 %
PARAXYLENE	0,0 %
METAXYLENE	1,0 %
ORTHOXYLENE	1,8 %
ISOPROPYLBENZENE	0,8 %
N.PROPYLBENZENE	8,4 %
1-METHYL-2-ETHYLBENZENE	19,4 %
1-METHYL-3-ETHYLBENZENE	36,4 %
1-METHYL-4-ETHYLBENZENE	10,5 %
1,2,3-TRIMETHYLBENZENE	3,9 %
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	7,3 %
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	9,7 %
INDANE	0,7 %

L'unité d'hydrogénolyse sélective opère dans les mêmes conditions que le cas de référence (exemple 1) avec le même catalyseur. La comparaison du tableau 3 entre l'exemple 2 (objet de l'invention) et l'exemple 1 (référence) confirme l'intérêt de l'invention avec une augmentation de 6 % de la quantité de méthyles disponible dans les produits liquides en sortie d'unité (cumul flux 3B et 19).

Tableau 3

			Exemple 1	Exemple 2
Charge avant extraction (entrée hydrogénolyse pour l'exemple 1, entrée extraction pour l'exemple 2)				
	Quantité de méthyle	[kmol/h]	1740	1740
	Quantité de noyau	[kmol/h]	834	834
	ratio méthyle / noyau	[mol/mol]	2,09	2,09
Sortie unité				
	Quantité de méthyle	[kmol/h]	1685	1785
	Quantité de noyau	[kmol/h]	814	813
	ratio méthyle / noyau	[mol/mol]	2,07	2,20
Ratio méthyle sortie / méthyle entrée		[mol/mol]	0,97	1,03

Exemple 3 :

L'unité d'hydrogénolyse sélective d'un dispositif de conversion de référence est alimentée avec un débit de charge de 100t/h contenant des aromatiques en C8 dont la composition en % poids est définie dans le tableau 4 suivant.

Tableau 4

ETHYLBENZENE	14,3 %
PARAXYLENE	0,0 %
METAXYLENE	57,1 %
ORTHOXYLENE	28,6 %

Il s'agit du raffinat d'une extraction du paraxylène par SMB.

L'unité d'hydrogénolyse sélective, le catalyseur et les conditions opératoires sont identiques au cas détaillé dans l'exemple 1. Les performances de l'unité sont présentées dans le Tableau 6 décrit plus bas.

Exemple 4 :

Cet exemple illustre le cas d'une extraction des aromatiques substitués en méthyles sur une charge d'aromatiques à 8 atomes de carbones.

En amont de l'unité d'hydrogénolyse sélective 5, une unité d'extraction 1 est agencée pour appauvrir la charge en xylènes. L'extraction est réalisée par une colonne à distiller dont le produit de tête est appauvri en xylènes (exemple d'effluent appauvri 4 dans la figure 1) et alimente l'unité d'hydrogénolyse sélective 5.

La composition en % poids du produit de tête appauvri en xylènes est définie dans le tableau 5 suivant. La composition est obtenue par traitement de la charge dont la composition est présentée dans le tableau 4.

Tableau 5

ETHYLBENZENE	53,8 %
PARAXYLENE	0,0 %
METAXYLENE	46,1 %
ORTHOXYLENE	0,1 %

L'unité d'hydrogénolyse sélective opère dans les mêmes conditions que le cas de référence (exemple 3) avec le même catalyseur. La comparaison du tableau 6 entre l'exemple 4 (objet de l'invention) et l'exemple 3 (référence) confirme l'intérêt de l'invention avec une augmentation de 7 % de la quantité de méthyles disponible dans les produits liquides en sortie d'unité (cumul flux 3A et 19).

Tableau 6

		Exemple 3	Exemple 4
Charge avant extraction (entrée hydrogénolyse pour l'exemple 3, entrée extraction pour l'exemple 4)			
Quantité de méthyle	[kmol/h]	1615	1615
Quantité de noyau	[kmol/h]	942	942
ratio méthyle / noyau	[mol/mol]	1,71	1,71
Sortie unité			
Quantité de méthyle	[kmol/h]	1520	1630
Quantité de noyau	[kmol/h]	912	907
ratio méthyle / noyau	[mol/mol]	1,67	1,80
Ratio méthyle sortie / méthyle entrée	[mol/mol]	0,94	1,01

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, les termes « environ », « substantiellement » « sensiblement », « essentiellement », « uniquement » et « à peu près » sont synonymes de (signifient la même chose que) marge inférieure et/ou supérieure de 10 %, préférablement de 5 %, très préférablement de 1%, de la valeur donnée. Par exemple, un effluent comprenant essentiellement ou uniquement des composés A

correspond à un effluent comprenant au moins 90%, préférablement au moins 95%, très préférablement au moins 99%, de composés A.

Revendications

1. Dispositif de conversion de composés aromatiques, comprenant :
- une unité d'extraction (1) adaptée pour extraire des composés aromatiques substitués en méthyles d'une charge hydrocarbonée (2) comprenant des composés aromatiques ayant au moins 8 atomes de carbone, et produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) et un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4) ; et
- une unité d'hydrogénolyse (5) disposée en aval de l'unité d'extraction (1) et adaptée pour convertir en groupes méthyles des chaines alkyles en C2+ des composés aromatiques de l'effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4), et produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (7).

2. Dispositif de conversion selon la revendication 1, dans lequel l'unité d'extraction (1) est adaptée pour produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) comprenant au moins 90% poids de composés aromatiques uniquement substitués en méthyles par rapport au poids total dudit effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B).

3. Dispositif de conversion selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'unité d'extraction (1) comprend au moins une des colonnes à distiller suivantes :
- colonne à distiller adaptée pour récupérer en fond de colonne les xylènes ;
- colonne à distiller adaptée pour récupérer en tête de colonne les méthyle-éthyle-benzènes ;
- colonne à distiller adaptée pour récupérer en tête de colonne les tri-méthyle-benzènes.

4. Dispositif de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'unité d'extraction (1) est adaptée pour produire au moins un deuxième effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3B).

5. Dispositif de conversion selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'unité d'extraction (1) est adaptée pour :
- produire au moins un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4) comprenant de l'éthylbenzène et au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) comprenant du métaxylène et/ou de l'orthoxylène ; et/ou
- produire au moins un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4) comprenant des méthyle-éthyle-benzènes et/ou des propyle-benzènes et au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) comprenant des tri-méthyle-benzènes.

6. Dispositif de production de xylènes intégrant le dispositif de conversion de composés aromatiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour enrichir des flux en aromatiques comprenant des groupes méthyles qui sont envoyés tout ou partie dans un complexe aromatique afin de produire des xylènes.

7. Dispositif de production de xylènes selon la revendication 6, dans lequel au moins un dispositif de conversion de composés aromatiques est intégré à un complexe aromatique selon au moins une des configurations suivantes :
- l'au moins un dispositif de conversion de composés aromatiques est utilisé pour prétraiter la charge hydrocarbonée (2) en amont du complexe aromatique ;
- l'au moins un dispositif de conversion de composés aromatiques est utilisé pour traiter au moins une coupe interne au complexe aromatique.

8. Procédé de conversion de composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :
- on extrait des composés aromatiques substitués en méthyles d'une charge hydrocarbonée (2) comprenant des composés aromatiques ayant au moins 8 atomes de carbone dans une unité d'extraction (1), pour produire au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) et un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4) ; et
- on convertit en groupes méthyles des chaines alkyles en C2+ des composés aromatiques de l'effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4) dans une unité d'hydrogénolyse (5) disposée en aval de l'unité d'extraction (1), pour produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (7).

9. Procédé de conversion selon la revendication 8, dans lequel on produit au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) comprenant au moins 90% poids de composés aromatiques uniquement substitués en méthyles par rapport au poids total dudit effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B).

10. Procédé de conversion selon la revendication 8 ou la revendication 9, dans lequel on extrait au moins un des composés suivants :
- xylènes récupérés en fond d'une colonne à distiller,
- méthyle-éthyle-benzènes récupérés en fond d'une colonne à distiller ;
- tri-méthyle-benzènes récupérés en fond d'une colonne à distiller.

11. Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel on produit au moins un deuxième effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3B).

12. Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel :
- on produit au moins un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4) comprenant de l'éthylbenzène et au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) comprenant du métaxylène et/ou de l'orthoxylène ; et/ou
- on produit au moins un effluent appauvri en composés aromatiques substitués en méthyles (4) comprenant des méthyle-éthyle-benzènes et/ou des propyle-benzènes et au moins un effluent enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles (3A, 3B) comprenant des tri-méthyle-benzènes.

13. Procédé de conversion selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel l'unité d'hydrogénolyse (5) est utilisée avec les conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 300°C et 550°C ;
- pression comprise entre 0,1 et 3 MPa ;
- rapport molaire H_2/HC compris entre 1 et 10 ;
- PPH comprise entre 0,1 et 50 h^{-1}.

14. Procédé de production de xylènes intégrant le procédé de conversion de composés aromatiques selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, pour enrichir des flux en aromatiques comprenant des groupes méthyles qui sont envoyés tout ou partie dans un complexe aromatique afin de produire des xylènes.

15. Procédé de production de xylènes selon la revendication 14, dans lequel le procédé de conversion de composés aromatiques est intégré à un complexe aromatique selon au moins une des configurations suivantes :

- prétraitement de la charge hydrocarbonée (2) en amont du complexe aromatique ;
- traitement d'au moins une coupe interne au complexe aromatique.

FIG. 1

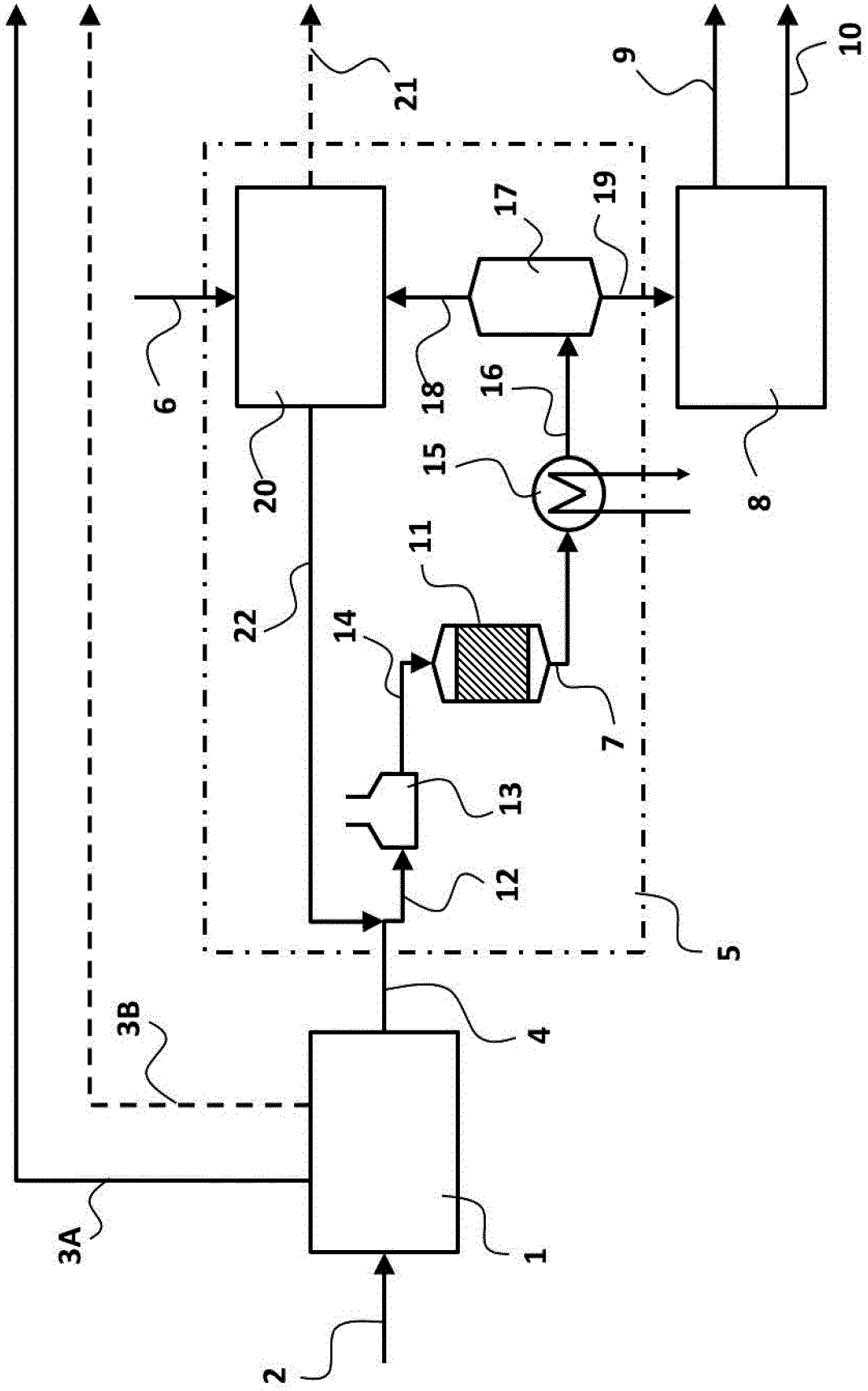
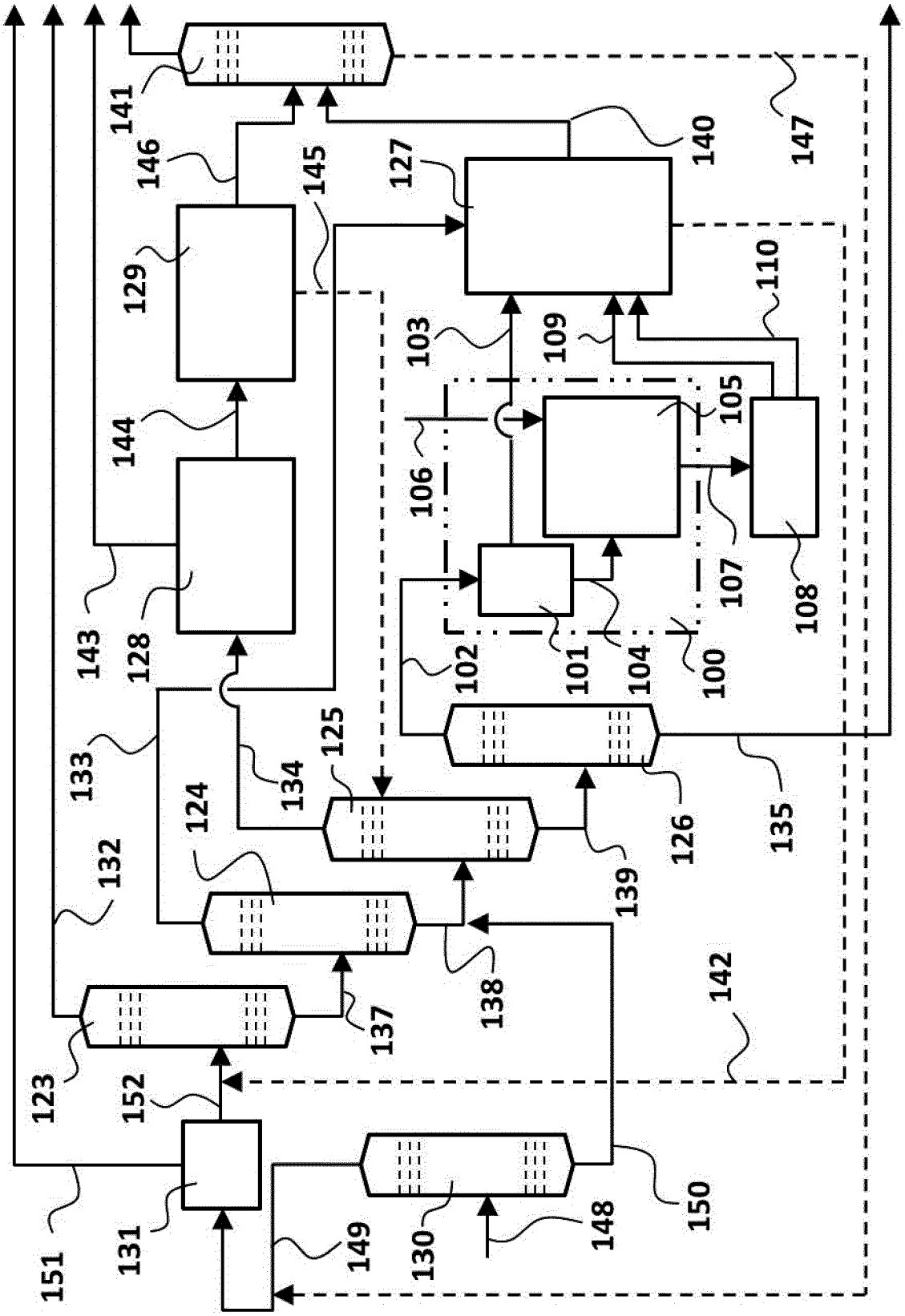


FIG. 2


141
146
145
127
140
147
129
110
103
109
144
105
106
107
108
143
128
102
101
104
100
133
125
134
124
126
135
132
139
138
142
137
123
152
151
131
149
130
148
150

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/085013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 5/27(2006.01)i; ***C07C 6/12***(2006.01)i; ***C07C 7/04***(2006.01)i; ***C07C 15/02***(2006.01)i; ***C07C 15/08***(2006.01)i; ***C07C 15/073***(2006.01)i; ***C10G 67/00***(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

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, CHEM ABS Data, 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	WO 2009008876 A1 (UOP LLC) 15 January 2009 (2009-01-15) paragraphs [0005], [0020], [0021], [0034]; figure 1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 March 2020	**16 March 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Lacombe, Céline** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/085013

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2009008876 A1	15 January 2009	CN 101730673 A	09 June 2010
		JP 5351152 B2	27 November 2013
		JP 2010532752 A	14 October 2010
		KR 20100040309 A	19 April 2010
		WO 2009008876 A1	15 January 2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2019/085013

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C5/27 C07C6/12 C07C7/04 C07C15/02 C07C15/08
C07C15/073 C10G67/00
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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, CHEM ABS Data, 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	WO 2009/008876 A1 (UOP LLC) 15 janvier 2009 (2009-01-15) alinéas [0005], [0020], [0021], [0034]; figure 1 -----	1-15

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 mars 2020	16/03/2020

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

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2019/085013

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009008876 A1	15-01-2009	CN 101730673 A	09-06-2010
		JP 5351152 B2	27-11-2013
		JP 2010532752 A	14-10-2010
		KR 20100040309 A	19-04-2010
		WO 2009008876 A1	15-01-2009