

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13.12.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : JOLY Jean-François et MAGNA Lionel.

73 Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles EPIC.

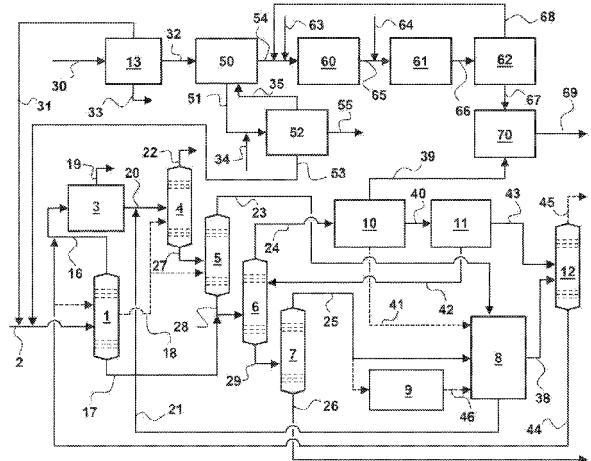
54 **Produit(s) d'aromatiques et de monoéthylène
glycol par pyrolyse et aromatisation du CO₂.**

57 Procédé et dispositif de conversion comprenant : un

train de fractionnement (4-7) et une unité de séparation des xylènes (10) pour produire du paraxylène (40) à partir d'une première charge hydrocarbonée (2) ; une unité de pyrolyse (13) pour traiter une deuxième charge hydrocarbonée (30), pro-

duire un effluent de pyrolyse (31) alimentant la première charge, et produire un gaz de pyrolyse (32) comprenant du CO, CO₂ et H₂ ; une unité de séparation de CO (50) du gaz de pyrolyse pour produire un effluent riche en CO (54) et un effluent riche en CO₂ (51) ; une unité de carbonylation oxydante d'amine (60), une unité d'hydrogénation (61) et une unité de séparation de glycol (62) pour traiter l'effluent riche en CO et produire du monoéthylène glycol (40) ; une unité d'aromatisation du CO₂ (52) pour traiter l'effluent riche en CO₂ et produire un effluent d'hydrocarbures alimentant la première charge hydrocarbonée.

Figure 1 à publier



Description

Titre de l'invention : Production d'aromatiques et de monoéthylène glycol par pyrolyse et aromatisation du CO₂

Domaine technique

- [0001] L'invention porte sur la production d'aromatiques (e.g. benzène, toluène, paraxylène) et de monoéthylène glycol (HOCH₂CH₂OH) pour la pétrochimie. Plus particulièrement, l'objet de l'invention concerne l'association d'un complexe aromatique avec un dispositif de pyrolyse de la biomasse pour la co-production de paraxylène et de monoéthylène glycol. Le paraxylène et le monoéthylène glycol étant les deux monomères permettant la synthèse de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), l'invention rend possible l'obtention de PET 100% biosourcé.
- [0002] Un complexe aromatique est un dispositif connu de conversion de composés aromatiques alimenté par des charges majoritairement composées de six à dix atomes de carbone ou plus notées charges C6 à C10+. Différentes sources de composés aromatiques peuvent être introduites dans un complexe aromatique, la plus répandue étant issue d'un procédé de reformage catalytique des naphthas. Des mélanges de composés aromatiques obtenus par procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique peuvent également, après traitement de purification, être introduits dans un complexe aromatique. On peut par exemple considérer le procédé de pyrolyse catalytique de la biomasse lignocellulosique comme source d'aromatiques.
- [0003] Au sein d'un complexe aromatique, quel qu'en soit la source d'aromatiques, le benzène et les alkyles aromatiques (e.g. toluène, paraxylène, orthoxylène) y sont extraits puis convertis en intermédiaires souhaités. Les produits d'intérêt sont des aromatiques avec 0 (benzène), 1 (toluène) ou 2 (xylènes) groupes méthyles, et en particulier, au sein des xylènes, le paraxylène, ayant la plus forte valeur marchande.
- [0004] Un dispositif de pyrolyse est un dispositif connu pouvant être alimenté par de la biomasse pour produire un effluent de pyrolyse comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone et un gaz de pyrolyse comprenant du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂).

Technique antérieure

- [0005] A ce jour, les complexes aromatiques permettent de produire du benzène, éventuellement du toluène, et des xylènes (souvent le paraxylène, quelques fois l'orthoxylène). Un complexe aromatique dispose généralement d'au moins une unité présentant au moins une des fonctions suivantes :
- l'isomérisation des composés aromatiques à 8 atomes de carbone notés composés A8 permettant de convertir l'orthoxylène et le métaxylène (et optionnellement

l'éthylbenzène) en paraxylène ;

- la transalkylation permettant de produire des xylènes à partir d'un mélange de toluène (et optionnellement de benzène) et de composés A9+ tels que les triméthylbenzènes et les tétraméthylbenzènes ; et

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

[0006] La boucle aromatique permet de produire du paraxylène haute pureté par séparation par adsorption ou par cristallisation, opération bien connue de l'art antérieur. Cette « boucle C8-aromatique » inclut une étape d'élimination des composés lourds (i.e., C9+) dans une colonne de distillation appelée « colonne des xylènes ». Le flux de tête de cette colonne, qui contient les isomères en C8-aromatiques (i.e., A8), est ensuite envoyé dans le procédé de séparation du paraxylène qui est très généralement un procédé de séparation par adsorption en lit mobile simulé (LMS) pour produire un extrait et un raffinat, ou un procédé de cristallisation dans lequel une fraction de paraxylène est isolée du reste des constituants du mélange sous forme de cristaux.

[0007] L'extrait, qui contient le paraxylène est ensuite distillé pour obtenir du paraxylène de haute pureté. Le raffinat, riche en métaxylène, orthoxylène et éthylbenzène est préférentiellement traité dans une unité d'isomérisation qui redonne un mélange d'aromatiques en C8, dans lequel la proportion des xylènes (ortho-, méta-, para- xylènes) est pratiquement à l'équilibre thermodynamique et la quantité d'éthylbenzène est amoindrie. Ce mélange est à nouveau envoyé dans la « colonne des xylènes » avec la charge fraîche.

[0008] Les complexes aromatiques produisant du benzène et paraxylène sont très majoritairement alimentés par des charges issues du pétrole ou du gaz naturel. Ces complexes ne permettent pas de produire des aromatiques biosourcés. Un autre enjeu est de valoriser le carbone sous forme CO et CO₂, et en particulier le carbone bio-sourcé, en composés à haute valeur ajoutée. L'art antérieur ne mentionne aucune approche d'intégration d'opérations unitaires permettant de produire simultanément au sein d'un même complexe du paraxylène et du monoéthylène glycol à partir de biomasse.

Résumé de l'invention

[0009] Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente invention est de surmonter les problèmes de l'art antérieur et de fournir un procédé et un dispositif de production d'aromatiques et de monoéthylène glycol pour la pétrochimie permettant, quand les composés aromatiques sont produits par pyrolyse de composés hydrocarbonés, de convertir (par exemple la totalité) du CO et du CO₂, sous-produits de l'unité de pyrolyse, en composés aromatiques supplémentaires, et en monoéthylène glycol. La présente invention permet ainsi la production de polymère biosourcé par la transformation de biomasse en paraxylène et monoéthylène glycol puis en PET

(poly(téréphtalate d'éthylène)). La totalité du carbone et en particulier du carbone biosourcé est ainsi être valorisé.

- [0010] L'invention concerne un complexe aromatique associé à une unité de pyrolyse de la biomasse auxquels sont ajoutées des unités dédiées permettant de convertir une partie des sous-produits gazeux riche en CO de l'unité de pyrolyse en monoéthylène glycol. Le principe de cette conversion est d'utiliser deux unités réactionnelles : une unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine pour former des oxamides et/ou des oxamates, et une unité réactionnelle d'hydrogénation des oxamides et/ou des oxamates en monoéthylène glycol. Un avantage de cet enchainement est notamment de pouvoir utiliser une amine qui peut être recyclée, et n'est in fine pas un produit du procédé, mais un intermédiaire permettant de réaliser la conversion d'un effluent gazeux riche en CO provenant de l'unité de pyrolyse. La transformation du CO en monoéthylène glycol peut notamment être réalisée telle que décrite dans les travaux de M. Beller et al. (Nature Communications volume, 2016, 7, 12075) ou encore dans la demande de brevet WO 2021/198782 A1.
- [0011] L'invention repose sur une unité de pyrolyse dont les produits hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone sont envoyés dans un complexe aromatique pour la production de paraxylène, et dont le gaz de pyrolyse comprenant du CO et du H₂ est converti en monoéthylène glycol. Spécifiquement, deux unités réactionnelles permettent la conversion de CO en monoéthylène glycol : une première unité réactionnelle de carboxylation oxydante (avec de l'oxygène pur ou de l'air) d'amine pour former des oxamides (et/ou des oxamates), et une deuxième unité d'hydrogénation des oxamides (et/ou des oxamates) en monoéthylène glycol. L'amine utilisée dans la première étape n'est pas détruite par le procédé et peut être recyclée à l'entrée de la première étape.
- [0012] L'invention repose également sur la conversion du dioxyde de carbone, i.e. CO₂, en paraffines et en composés aromatiques qui sont introduits dans le complexe aromatique, et notamment sur la disposition d'une unité permettant de convertir le CO₂ en composés aromatiques en une étape dans un réacteur d'aromatisation dédié. Les composés aromatiques issus de la conversion du CO₂ sont traités au sein de la boucle aromatique en mélange avec les composés aromatiques directement issus de la pyrolyse des composés hydrocarbonés.
- [0013] Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de conversion d'une première charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :
- fractionner la première charge hydrocarbonée dans un train de fractionnement pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène, une coupe comprenant du toluène et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène ;
 - séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène dans une unité de sé-

paration des xylènes et produire un extrait comprenant du paraxylène et un raffinat comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;

- optionnellement isomériser le raffinat dans une unité d'isomérisation et produire un isomérat enrichi en paraxylène ;
- optionnellement envoyer l'isomérat enrichi en paraxylène vers le train de fractionnement ;
- traiter une deuxième charge hydrocarbonée dans une unité de pyrolyse pour produire au moins un effluent de pyrolyse comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée et produire un gaz de pyrolyse comprenant au moins du CO, du CO₂ et du H₂ ;
- traiter le gaz de pyrolyse dans une unité de séparation de CO pour produire un effluent riche en CO et un effluent riche en CO₂ et optionnellement en H₂ ;
- traiter au moins en partie l'effluent riche en CO, dans une unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine pour produire un effluent de carbonylation comprenant des oxamides et/ou des oxamates ;
- traiter au moins en partie l'effluent de carbonylation dans une unité réactionnelle d'hydrogénation pour produire un effluent d'hydrogénation comprenant du monoéthylène glycol ;
- séparer l'effluent d'hydrogénation dans une unité de séparation de glycol pour produire du monoéthylène glycol ;
- traiter au moins en partie l'effluent riche en CO₂ dans une unité réactionnelle d'aromatisation pour produire un effluent d'hydrocarbures comprenant des composés aromatiques ; et
- alimenter la première charge hydrocarbonée avec l'effluent d'hydrocarbures.

[0014] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend de traiter au moins en partie le monoéthylène glycol et le paraxylène dans une unité de synthèse pour produire du poly(téréphtalate d'éthylène).

[0015] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend de recycler à l'entrée de l'unité de séparation de CO le CO₂ non converti ainsi que du CO et de l'eau formés dans l'unité réactionnelle d'aromatisation.

[0016] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre de fournir un apport en H₂ dans l'effluent riche en CO₂ au moyen d'au moins une ligne d'appoint.

[0017] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de pyrolyse comprend au moins un réacteur utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

- présence d'un catalyseur, préférablement un catalyseur zéolithique, préférablement un catalyseur zéolithique comprenant au moins une zéolithe choisie parmi la ZSM-5, la ferriérite, la zéolithe Béta, la zéolithe Y, la mordenite, la ZSM-23, la ZSM-57, la EU-1,

la ZSM-11, préférence un catalyseur comprenant uniquement une zéolithe de type ZSM-5 ; la zéolithe utilisée dans la catalyseur peut avantageusement être dopée par un métal choisi parmi le Fer, le Gallium, le Zinc et le Lanthane ;

- une température comprise entre 400°C et 1000°C, de préférence entre 400°C et 650°C, de manière préférée entre 450°C et 600°C et de manière très préférée entre 450°C et 590°C ;

- une pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 0,5 MPa ;

- une VVH comprise entre 0,01 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,01 h⁻¹ et 5 h⁻¹, de manière préférée entre 0,1 h⁻¹ et 3 h⁻¹.

[0018] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine comprend au moins un réacteur de carbonylation oxydante utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

- présence d'amine et d'une atmosphère oxydante, préférablement assurée par l'oxygène de l'air ou de l'O₂ pur (i.e., gaz comprenant essentiellement ou uniquement de l'oxygène) ;

- pression comprise entre 2 MPa et 20 MPa, de préférence entre 5 MPa et 15 MPa ;

- température comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 25°C et 100°C.

[0019] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'amine est de la pipéridine.

[0020] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle d'hydrogénation d'oxamides comprend au moins un réacteur d'hydrogénation utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

- pression comprise entre 2 MPa et 25 MPa, de préférence entre 5 MPa et 10 MPa,

- température comprise entre 20°C et 250°C, de préférence entre 100°C et 200°C.

[0021] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 280°C et 350°C, préférentiellement comprise entre 300°C et 400°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 320°C et 380°C ;

- pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 0,5 MPa et 8 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 2 MPa et 4 MPa ;

- vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur comprise entre 500 mL/g_{cata}/h et 3000 mL/g_{cata}/h.

[0022] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé utilise une ligne de recyclage adaptée pour recycler à l'entrée de l'unité de séparation de CO, le CO₂ non converti ainsi que du CO formés dans l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂.

[0023] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de glycol est adaptée pour produire un effluent d'amine et recycler l'effluent d'amine à l'entrée de l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine.

- [0024] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé utilise une ligne d'appoint en oxygène adaptée pour fournir un apport en air ou oxygène pur dans l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine.
- [0025] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé utilise une ligne d'appoint en H₂ adaptée pour fournir un apport d'H₂ dans l'unité réactionnelle d'hydrogénation.
- [0026] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé utilise une ligne d'appoint en H₂ adaptée pour fournir un apport d'H₂ dans unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂.
- [0027] Selon un deuxième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de conversion d'une première charge hydrocarbonée comprenant des composés aromatiques, comprenant :
- un train de fractionnement adapté pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène, une coupe comprenant du toluène et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène de la première charge hydrocarbonée ;
 - une unité de séparation des xylènes adaptée pour traiter la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène et produire un extrait comprenant du paraxylène et un raffinat comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
 - optionnellement une unité d'isomérisation adaptée pour traiter le raffinat et produire un isomérat enrichi en paraxylène envoyé vers le train de fractionnement) ;
 - une unité de pyrolyse adaptée pour traiter une deuxième charge hydrocarbonée, produire au moins un effluent de pyrolyse comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée, et produire un gaz de pyrolyse comprenant au moins du CO, du CO₂ et du H₂ ;
 - une unité de séparation de CO présent dans le gaz de pyrolyse et permettant de produire un effluent riche en CO et un effluent riche en CO₂ et optionnellement en H₂ ;
 - une unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent riche en CO, et produire un effluent de carbonylation comprenant des oxamides et/ou des oxamates ;
 - une unité réactionnelle d'hydrogénation adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent de carbonylation et produire un effluent d'hydrogénation comprenant du monoéthylène glycol ;
 - une unité de séparation de glycol adaptée pour séparer l'effluent d'hydrogénation et produire du monoéthylène glycol ;
 - une unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ adaptée pour : traiter au moins en partie l'effluent riche en CO₂ pour produire un effluent d'hydrocarbures comprenant des composés aromatiques, et alimenter la première charge hydrocarbonée avec l'effluent d'hydrocarbures.
- [0028] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend une unité de

synthèse adaptée pour traiter au moins en partie le monoéthylène glycol et le paraxylène pour produire du poly(téréphtalate d'éthylène).

- [0029] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une ligne de recyclage adaptée pour recycler à l'entrée de l'unité de séparation de CO, le CO₂ non converti ainsi que du CO formés dans l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂.
- [0030] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le train de fractionnement est adapté pour extraire une coupe de mono-aromatiques en C9-C10 de la première charge hydrocarbonée.
- [0031] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité de transalkylation adaptée pour traiter la coupe de mono-aromatiques en C9-C10 avec la coupe comprenant du toluène et produire des xylènes envoyés vers le train de fractionnement.
- [0032] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité d'hydrogénolyse sélective est adaptée pour :
- traiter la coupe de mono-aromatiques en C9-C10 ; et
 - produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles envoyé dans l'unité de transalkylation.
- [0033] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité de dismutation adaptée pour traiter au moins en partie la coupe comprenant du toluène et produire une coupe enrichie en xylènes recyclée vers l'unité d'isomérisation.
- [0034] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion comprend une unité de séparation de charge adaptée pour séparer la première charge hydrocarbonée du complexe aromatique en : une coupe (e.g. coupe de tête) comprenant des composés hydrocarbonés à 7 atomes de carbone ou moins, envoyée vers une colonne de benzène du train de fractionnement ; et une coupe (e.g. coupe de fond) comprenant des aromatiques à 8 atomes de carbone ou plus, envoyée directement vers une colonne de xylène du train de fractionnement.
- [0035] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de charge est adaptée pour séparer une fraction de toluène envoyée directement vers la colonne de benzène ou une colonne de toluène du train de fractionnement.
- [0036] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité d'extraction des aromatiques adaptée pour traiter au moins en partie la coupe de tête pour extraire un effluent comprenant des composés aliphatiques à 6-7 atomes de carbone et produire une coupe aromatique envoyé vers la colonne de benzène.
- [0037] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de glycol produit un effluent d'amine recyclé à l'entrée de l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine.
- [0038] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion comprend une

ligne d'appoint en oxygène adaptée pour fournir un apport en air ou oxygène pur dans l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine.

[0039] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion comprend une ligne d'appoint en H₂ adaptée pour fournir un apport d'H₂ dans l'unité réactionnelle d'hydrogénation.

[0040] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif de conversion comprend une ligne d'appoint en H₂ adaptée pour fournir un apport d'H₂ dans unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂.

[0041] Des modes de réalisation selon le premier aspect et le deuxième aspect ainsi que d'autres caractéristiques et avantages des procédés et dispositifs selon les aspects précités vont apparaître à la lecture de la description qui suit, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et en référence au dessin suivant.

Figure

[0042] La [Fig.1] représente une vue schématique d'un procédé selon la présente invention permettant la production de PET à partir de biomasse.

Description des modes de réalisation

[0043] Des modes de réalisation du procédé selon le premier aspect et du dispositif selon le deuxième aspect vont maintenant être décrits en détail. Dans la description détaillée suivante, de nombreux détails spécifiques sont exposés afin de fournir une compréhension plus approfondie du procédé et du dispositif. Cependant, il apparaîtra à l'homme du métier que le procédé et le dispositif peuvent être mis en œuvre sans ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

[0044] Dans la présente description, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ». En outre, dans la présente description, un effluent comprenant essentiellement ou uniquement des composés A correspond à un effluent comprenant au moins 80 ou 90% en poids, préférablement au moins 95% en poids, très préférablement au moins 99% en poids, de composés A.

[0045] La présente invention peut se définir comme un procédé et un dispositif comprenant un enchaînement d'opérations unitaires permettant de produire des composés aromatiques tels que du paraxylène et du benzène, et de produire du monoéthylène glycol.

[0046] Le procédé et le dispositif selon l'invention sont caractérisés en ce qu'ils comprennent et utilisent des unités catalytiques et les unités de séparation connus de l'homme du métier pour produire du benzène et du paraxylène, unités que l'on trouve habituellement dans les complexes aromatiques.

- [0047] Une des caractéristiques de la présente invention peut être résumée en l'utilisation de CO et de CO₂, sous-produit d'une unité de pyrolyse de composés hydrocarbonés pour augmenter la production de composés aromatiques et pour produire du monoéthylène glycol.
- [0048] En outre, la présence d'une unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂, et de l'introduction des composés aromatiques issus de l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ dans la boucle aromatique permet d'augmenter notablement la quantité d'aromatiques produits par pyrolyse de composés hydrocarbonés et de potentiellement valoriser l'intégralité du CO₂ sous-produit de l'unité de pyrolyse.
- [0049] En référence à la [Fig.1], selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé/dispositif de conversion de composés aromatiques utilise/comprend :
- une unité optionnelle de séparation de charge 1 pour séparer une première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique en une coupe hydrocarbonée à 7 atomes de carbone ou moins (C7-) et une coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus (A8+) ;
 - une unité optionnelle d'extraction des aromatiques 3 entre l'unité de séparation de charge 1 et un train de fractionnement 4-7 pour séparer les composés aliphatiques du benzène et du toluène de la coupe en C7- de la charge du complexe ;
 - le train de fractionnement 4-7 en aval de l'unité optionnelle d'extraction des aromatiques 3 permettant d'extraire du benzène, du toluène et des xylènes des autres aromatiques ;
 - une unité optionnelle de transalkylation 8 convertissant en xylènes du toluène (et optionnellement du benzène) et des méthylalkylbenzènes tels que des triméthylbenzènes - avantageusement cette unité peut également traiter des tétraméthylbenzènes ;
 - une unité optionnelle d'hydrogénolyse sélective 9 adaptée pour traiter une coupe comprenant des composés aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone et produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles ;
 - une unité optionnelle de séparation (non montrée) pour séparer l'effluent d'hydrogénolyse disposée (e.g. directement) en aval de l'unité d'hydrogénolyse sélective 9, pour produire une pluralité de coupes d'effluents liquides ;
 - une unité de séparation des xylènes 10 (e.g. de type cristallisation ou lit mobile simulé utilisant un tamis moléculaire et un désorbant tel que du toluène) permettant d'isoler le paraxylène des xylènes et de l'éthylbenzène ;
 - optionnellement une unité d'isomérisation 11 du raffinat obtenu comme effluent de l'unité de séparation des xylènes 10 pour convertir notamment l'orthoxylène, le métaxylène et l'éthylbenzène en paraxylène ;
 - une colonne optionnelle de stabilisation 12, permettant notamment de retirer les

- espèces plus volatiles (e.g. C5-) du complexe aromatique, notamment des effluents de l'unité de transalkylation 8 et/ou de l'unité d'isomérisation 11 ;
- une unité de pyrolyse 13, préférablement catalytique, pour traiter une deuxième charge hydrocarbonée 30, produire un effluent de pyrolyse 31 alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique, un gaz de pyrolyse 32 comprenant du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂) et du dihydrogène (H₂), et optionnellement des sous-produits 33 (composés majoritairement de distillats moyens qui, après hydrotraitement et ou hydrocraquage pourront être valorisés sous forme de Kérosène (ou Jet Fuel), gazole ou fuel marine) ;
 - une unité de séparation de CO 50 présent dans le gaz de pyrolyse 32 et permettant de produire un effluent riche en CO 54 et un effluent riche en CO₂ et optionnellement en H₂ 51 ;
 - une unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine 60 adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent riche en CO 54, et produire un effluent de carbonylation 65 comprenant des oxamides (et/ou des oxamates) ;
 - une ligne optionnelle d'appoint en oxygène 63 pour fournir un apport en air ou oxygène pur à l'effluent riche en CO 54 ;
 - une unité réactionnelle d'hydrogénation 61 adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent de carbonylation 65 et produire un effluent d'hydrogénation 66 comprenant du monoéthylène glycol ;
 - une ligne optionnelle d'appoint en H₂ 64 pour fournir un apport d'H₂ dans l'unité réactionnelle d'hydrogénation 61 ;
 - une unité de séparation de glycol 62 adaptée pour séparer l'effluent d'hydrogénation (66) et produire du monoéthylène glycol 67 ;
 - une unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 adaptée pour : traiter au moins en partie l'effluent riche en CO₂ 51 pour produire un effluent d'hydrocarbures comprenant des composés aromatiques 53, et alimenter la première charge hydrocarbonée 2 avec l'effluent d'hydrocarbures 53 ;
 - une ligne optionnelle de recyclage 35 adaptée pour recycler à l'entrée de l'unité de séparation de CO 50 le CO₂ non converti ainsi que du CO formés dans unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 ;
 - une ligne optionnelle de sortie 55 pour extraire de l'eau à la sortie de l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 ;
 - une unité optionnelle de synthèse 70 adaptée pour traiter au moins en partie le monoéthylène glycol 67 et le paraxylène 39 pour produire du poly(téréphtalate d'éthylène) 69.

L'unité de séparation de charge 1

[0050] En référence à la [Fig.1], l'unité de séparation de charge 1 traite la première charge

hydrocarbonée 2 du complexe aromatique pour séparer une coupe de tête 16 comprenant (e.g. essentiellement) des composés à 7 atomes de carbone ou moins (C7-) contenant notamment du benzène et du toluène, et une coupe de fond 17 comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques à 8 atomes de carbone ou plus (A8+) envoyée vers la troisième colonne de distillation de composés aromatiques 6, appelée également colonne de xylène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de charge 1 sépare également une première coupe de toluène 18 comprenant au moins 90% en poids, préférablement au moins 95% en poids, très préférablement au moins 99% en poids de toluène par rapport au poids total de la première coupe de toluène 18. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première coupe de toluène 18 est envoyée vers la première colonne de distillation de composés aromatiques 4, appelée également colonne de benzène, et/ou vers la deuxième colonne de distillation de composés aromatiques 5, appelée également colonne de toluène.

[0051] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 est une coupe hydrocarbonée contenant majoritairement (i.e., > 50% en poids) des molécules dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone. Cette charge peut également contenir des molécules ayant plus de 10 atomes de carbone et/ou des molécules à 5 atomes de carbone.

[0052] La première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique est riche en aromatiques (e.g. > 50% en poids) et contient préférablement au moins 20% en poids de benzène, préférentiellement au moins 30% en poids, très préférablement au moins 40% en poids de benzène par rapport au poids total de la première charge hydrocarbonée 2. La première charge hydrocarbonée 2 peut comprendre un effluent de reformage catalytique d'un naphta ou comprendre un produit d'unité de craquage (e.g. à la vapeur, catalytique) ou tout autre moyen de production d'alkyles aromatiques.

[0053] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 est au moins partiellement, voire entièrement, biosourcée. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 comprend un mélange de composés aromatiques et paraffiniques biosourcé et un mélange de composés aromatiques et paraffiniques non-biosourcé (provenant par exemple d'une unité de reformage catalytique). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 provient (essentiellement) d'un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique. Par exemple, un effluent produit par conversion de la biomasse lignocellulosique peut être traité pour être aux spécifications requises de la première charge hydrocarbonée 2 afin de présenter des teneurs en éléments soufrés, azotés et oxygénés compatibles avec un complexe aromatique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 est constituée de l'effluent de pyrolyse 31 issu de l'unité de pyrolyse 13.

[0054] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 comprend moins de 10 ppm poids, préférablement moins de 5 ppm poids, très préférablement moins de 1 ppm poids en azote élémentaire, et/ou moins de 10 ppm poids, préférablement moins de 5 ppm poids, très préférablement moins de 1 ppm poids en soufre élémentaire, et/ou moins de 100 ppm poids, préférablement moins de 50 ppm poids, très préférablement moins de 10 ppm poids en oxygène élémentaire.

[0055] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique comprend au moins 25% en poids, préférablement au moins 30% en poids, très préférablement au moins 35% en poids, d'effluent de pyrolyse 31 provenant de l'unité de pyrolyse 13 par rapport au poids total de la charge, le complément comprenant (préférablement étant constitué de) l'effluent d'hydrocarbures 53 provenant de l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 comprend un mélange de composés aromatiques et paraffiniques biosourcé et un mélange de composés aromatiques et paraffiniques non-biosourcé (provenant par exemple d'une unité de reformage catalytique).

L'unité d'extraction des aromatiques

[0056] La coupe de tête 16 de l'unité de séparation de charge 1, optionnellement mélangée au produit de fond 44 (benzène et toluène) de la colonne de stabilisation 12 qui sera définie ci-après, est envoyée vers l'unité d'extraction des aromatiques 3 afin d'extraire un effluent comprenant des espèces aliphatiques en C6-C7 19 qui est exporté comme co-produit du complexe aromatique. La coupe aromatique 20 (essentiellement du benzène et du toluène) appelée extrait de l'unité d'extraction des aromatiques 3, optionnellement mélangée à la fraction lourde 21 de l'unité de transalkylation 8 qui sera définie ci-après, est envoyée vers la colonne de benzène 4. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la coupe aromatique 20 est une charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C7 (A6-A7).

Le train de fractionnement

[0057] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le train de fractionnement comprend les colonnes de distillation de composés aromatiques 4, 5, 6 et 7 permettant de séparer les 5 coupes suivantes :

- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) du benzène 22 ;
- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) du toluène 23 ;
- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des xylènes et de l'éthylbenzène 24 ;
- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques à 9 et 10 atomes de carbone 25 ;
- une coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques dont les

espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbone 26.

- [0058] La colonne de benzène 4 est adaptée pour : traiter la coupe aromatique 20 qui est une charge hydrocarbonée (e.g. essentiellement) aromatique en C6-C10 (A6+) ; produire en tête la coupe comprenant du benzène 22 qui peut être un des produits recherchés en sortie du complexe aromatique ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C7-C10 27 (A7+).
- [0059] La colonne de toluène 5 est adaptée pour : traiter l'effluent aromatique en C7-C10 27 (A7+), produit de fond de la colonne de benzène 4 ; produire en tête la coupe comprenant du toluène 23 qui est dirigée vers l'unité de transalkylation 8 ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) aromatique en C8-C10 28 (A8+).
- [0060] La troisième colonne de distillation de composés aromatiques 6, appelée également colonne de xylène est adaptée pour : traiter la coupe aromatique à 8 atomes de carbone ou plus 17 (A8+) de la première charge hydrocarbonée 2 et optionnellement l'effluent de fond de la colonne de toluène 28 ; produire en tête la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène 24 qui est dirigée vers l'unité de séparation des xylènes 10 ; et produire en fond un effluent (e.g. essentiellement) comprenant des aromatiques en C9-C10 29 (A9+).
- [0061] La quatrième colonne de distillation de composés aromatiques 7, appelée également colonne des aromatiques lourds est optionnelle et est adaptée pour : traiter l'effluent de fond de la colonne de xylène 29 ; produire en tête la fraction comprenant des mono-aromatiques en C9-C10 25 ; et produire en fond la coupe comprenant (e.g. essentiellement) des composés aromatiques dont les espèces les plus volatiles sont des aromatiques à 10 atomes de carbone 26 (A10+). Préférentiellement, la coupe de fond 26 comprend des composés en C11+.

L'unité réactionnelle de transalkylation

- [0062] Dans l'unité de transalkylation 8, la fraction comprenant des mono-aromatiques en C9-C10 25 (et/ou l'effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles décrit ci-après) est mélangée à la coupe comprenant du toluène 23 en provenance de la tête de la colonne de toluène 5, et alimente la section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8 pour produire des xylènes par transalkylation d'aromatiques en défaut de groupes méthyles (toluène), et en excès de groupes méthyles (e.g. tri- et tétra-méthylbenzènes). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation 8 est alimentée en benzène (ligne non représentée sur la [Fig.1]), par exemple lorsqu'un excès de groupes méthyles est observé pour la production de paraxylène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation 8 traite directement l'effluent de fond de la colonne de xylène 29.
- [0063] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de transalkylation 8 comprend au moins un premier réacteur de transalkylation adapté pour être utilisé dans au moins une

des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 200°C et 600°C, préférentiellement comprise entre 350°C et 550°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 380°C et 500°C ;
- pression comprise entre 2 MPa et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 2 MPa et 6 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 2 MPa et 4 MPa ;
- PPH comprise entre 0,5 h⁻¹ et 5 h⁻¹, préférentiellement comprise entre 1 h⁻¹ et 4 h⁻¹, et plus préférentiellement comprise entre 2 h⁻¹ et 3 h⁻¹.

- [0064] Le terme PPH correspond au poids de charge hydrocarbonée horaire injecté rapporté au poids de catalyseur chargé.
- [0065] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le premier réacteur de transalkylation est opéré en présence d'un catalyseur comprenant de la zéolithe, par exemple de la ZSM-5. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième réacteur de transalkylation est de type lit fixe.
- [0066] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de la section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8 sont séparés dans une première colonne de séparation (non représentée) en aval de ladite section réactionnelle de l'unité de transalkylation 8. Une coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 38 (C6-) est extraite en tête de la première colonne de séparation et est envoyée vers une colonne optionnelle de stabilisation 12, permettant notamment de retirer les espèces plus volatiles (e.g. C5-) du complexe aromatique. La fraction lourde 21 des effluents de la première colonne de séparation comprenant (e.g. essentiellement) des aromatiques au moins 7 atomes de carbone (A7+), est optionnellement recyclée vers le train de fractionnement 4-7, par exemple vers la colonne de benzène 4.

L'unité de séparation des xylènes

- [0067] La coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène 24 est traitée dans l'unité de séparation des xylènes 10 pour produire une fraction ou un extrait 39 comprenant du paraxylène et un raffinat 40. L'extrait 39 peut être ensuite distillé (e.g. si séparation par adsorption LMS), par exemple au moyen d'une colonne d'extrait puis d'une colonne de toluène supplémentaire (non montrées) dans le cas où le toluène est utilisé comme désorbant, pour obtenir du paraxylène de haute pureté exporté comme produit principal. Le raffinat 40 de l'unité de séparation des xylènes 10 comprend (e.g. essentiellement) de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène et alimente l'unité d'isomérisation 11.
- [0068] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation des xylènes 10 sépare également une deuxième coupe de toluène 41 comprenant au moins 90% en poids, préférentiellement au moins 95% en poids, très préférentiellement au moins 99% en poids de toluène par rapport au poids total de la deuxième coupe de toluène 41. La coupe de toluène 41 peut être par exemple une partie du toluène utilisé comme

désorbant lorsque l'unité de séparation des xylènes 10 comprend une unité d'adsorption dite à lit mobile simulé. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième coupe de toluène 41 est envoyée vers l'unité de transalkylation 8.

L'unité d'isomérisation

- [0069] Préalablement le raffinat 40 est envoyé dans la section réactionnelle d'isomérisation de l'unité d'isomérisation 11 où les isomères du paraxylène sont isomérisés alors que l'éthylbenzène peut être : isomérisé en un mélange de C8 aromatiques, par exemple si on souhaite produire principalement du paraxylène ; et/ou désalkylé pour produire du benzène, par exemple si on souhaite produire à la fois du paraxylène et du benzène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les effluents de la section réactionnelle d'isomérisation sont envoyés vers une deuxième colonne de séparation (non représentée) pour produire en fond un isomérat 42 enrichi en paraxylène préférablement recyclé vers la colonne de xylène 6 ; et produire en tête une coupe hydrocarbonée comprenant des composés à 7 atomes de carbone ou moins 43 (C7-) envoyée vers la colonne optionnelle de stabilisation 12, par exemple avec la coupe comprenant au moins une partie du benzène et les espèces plus volatiles 38.
- [0070] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation 11 comprend une première zone d'isomérisation travaillant en phase liquide, et/ou une deuxième zone d'isomérisation travaillant en phase gaz, comme cela est décrit dans les brevets précédemment répertoriés. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'isomérisation 11 comprend une première zone d'isomérisation travaillant en phase liquide, et une deuxième zone d'isomérisation travaillant en phase gaz. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on envoie dans l'unité d'isomérisation en phase liquide une première partie du raffinat 40, pour obtenir un premier isomérat alimentant directement et au moins en partie l'unité de séparation des xylènes 10, et on envoie dans l'unité d'isomérisation en phase gaz une seconde partie du raffinat 40 pour obtenir un deuxième isomérat qui est envoyé dans la colonne de xylène 6.
- [0071] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la zone d'isomérisation en phase gaz est adaptée pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température supérieure à 300°C, de préférence de 350°C à 480°C ;
 - pression inférieure à 4,0 MPa, et de préférence de 0,5 MPa à 2,0 MPa ;
 - vitesse spatiale horaire inférieure à 10 h⁻¹ (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 0,5 h⁻¹ et 6 h⁻¹ ;
 - rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure inférieur à 10, et de préférence compris entre 3 et 6 ;
 - en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène (10 MR ou 12 MR), et au moins un métal du groupe VIII B de teneur comprise entre 0,1 et

0,3% en poids (forme réduite), bornes incluses, par rapport au poids total du catalyseur.

- [0072] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la zone d'isomérisation en phase liquide est adaptée pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température inférieure à 300°C, de préférence 200°C à 260°C ;
 - pression inférieure à 4 MPa, de préférence 2 MPa à 3 MPa ;
 - vitesse spatiale horaire (VVH) inférieure à 10 h⁻¹ (10 litres par litre et par heure), de préférence comprise entre 2 h⁻¹ et 4 h⁻¹ ;
 - en présence d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 ou 12 atomes d'oxygène (10 MR ou 12 MR), préférentiellement un catalyseur comportant au moins une zéolithe présentant des canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (10 MR), et de manière encore plus préférée un catalyseur comportant une zéolithe de type ZSM-5.

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

La colonne optionnelle de stabilisation

- [0074] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la colonne optionnelle de stabilisation 12 produit : en fond une coupe stabilisée comprenant (e.g. essentiellement) du benzène et du toluène 44 optionnellement recyclée en entrée de l'unité de séparation de charge 1 et/ou de l'unité d'extraction des aromatiques 3 ; et en tête une coupe d'espèces plus volatiles 45 (e.g. C5-) retirée du complexe aromatique.

L'unité d'hydrogénolyse sélective

- [0075] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 est adaptée pour :
- traiter les mono-aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbone 25 ; et
 - produire un effluent d'hydrogénolyse enrichi en composés aromatiques substitués en méthyles 46.

Spécifiquement, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 peut être adaptée pour traiter les aromatiques ayant entre 9 et 10 atomes de carbone 25 en transformant un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) à au moins deux atomes de carbone (groupes éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc..) fixé(s) sur un noyau benzénique, en un ou plusieurs groupe(s) méthyle(s), c'est-à-dire formé(s) d'un seul groupe CH₃. L'intérêt majeur l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 est d'augmenter la teneur en groupements CH₃ et baisser la teneur en groupements éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc..., dans la charge de l'unité d'isomérisation 11 pour augmenter le taux de production de xylènes, et notamment de paraxylène, dans ladite unité d'isomérisation 11.

- [0076] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'hydrogénolyse sélective 9 comprend au moins un réacteur d'hydrogénolyse adapté pour être utilisée dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 300°C et 550°C, préférentiellement comprise entre 350°C et 500°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 370°C et 450° ;
 - pression comprise entre 0,1 MPa et 3 MPa, préférentiellement comprise entre 0,2 MPa et 2 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,2 MPa et 1 MPa ;
 - rapport molaire H₂/HC (charge hydrocarbure) compris entre 1 et 10, et préférentiellement compris entre 1,5 et 6 ;
 - PPH comprise entre 0,1 h⁻¹ et 50 h⁻¹ (e.g. 0,5-50 h⁻¹), préférentiellement comprise entre 0,5 h⁻¹ et 30 h⁻¹ (e.g. 1-30 h⁻¹), et plus préférentiellement comprise entre 1 h⁻¹ et 20 h⁻¹ (e.g. 2-20 h⁻¹, 5-20 h⁻¹).
- [0077] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est opéré en présence d'un catalyseur comportant au moins un métal du groupe VIII B 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 B est le nickel. La présence d'un promoteur (Groupe VI B, VII B, VIII B, 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.
- [0078] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est de type lit fixe, et le support de catalyseur se présente sous la forme d'extrudés. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénolyse est de type lit mobile, et le support de catalyseur se présente sous la forme de billes approximativement sphériques. Un lit mobile peut être défini comme étant un lit à écoulement gravitaire, tels que ceux rencontrés dans le reformage catalytique des essences.

L'unité de pyrolyse

- [0079] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième charge hydrocarbonée 30 envoyée dans l'unité de pyrolyse 13 est un mélange de composés hydrocarbonés présentant une teneur en oxygène élémentaire au moins supérieure à 1% en poids, préférentiellement supérieure à 3% en poids, très préférentiellement supérieure à 5% en poids par rapport au poids total de ladite charge. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième charge hydrocarbonée 30 comprend ou est constituée de biomasse lignocellulosique ou d'un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.
- [0080] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la biomasse lignocellulosique ou un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et/ou la lignine. Selon un ou plusieurs modes de réa-

lisation, la biomasse lignocellulosique comprend au moins des composés suivants : le bois, les déchets agricole, les déchets végétaux, les résidus d'exploitation agricole (paille, tige de maïs...), les résidus d'exploitation forestière (produits de première éclaircie), les produits d'exploitation forestière, les cultures dédiées (taillis à courte rotation), les résidus de l'industrie agro-alimentaire, les déchets organiques ménagers, les déchets des installations de transformation du bois, les bois usagés de construction, le papier recyclé ou non, les sous-produits de l'industrie papetière (lignine Kraft, les liqueurs noires issues de la fabrication de pâte à papier...).

- [0081] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la biomasse est envoyée dans au moins une unité de prétraitement (non représentée) avant son introduction dans l'unité de pyrolyse 13. De préférence, la biomasse est broyée et séchée, jusqu'à ce qu'une granulométrie cible soit obtenue. Une charge présentant un diamètre de particules compris entre 0,3 et 0,5 mm peut avantageusement être obtenue. Typiquement, la taille des particules de la biomasse lignocellulosique à pyrolyser est une taille de particules suffisante pour passer à travers un tamis de 1 mm jusqu'à une taille de particules suffisante pour passer à travers un tamis de 30 mm.
- [0082] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque la deuxième charge hydrocarbonée 30 est solide (e.g. charge de type biomasse), la deuxième charge hydrocarbonée 30 à pyrolyser est avantageusement chargée dans un compartiment d'entraînement ou transport pneumatique de manière à être entraînée dans un réacteur de pyrolyse par un fluide d'entraînement. De préférence, le fluide d'entraînement utilisé est de l'azote gazeux. Cependant, il est également envisagé que d'autres fluides d'entraînement non oxydants peuvent être utilisés. Par exemple, une partie (non représentée) du gaz de pyrolyse 32 produit au cours du processus peut être recyclé et utilisé comme fluide d'entraînement. Ledit gaz de pyrolyse 32 est principalement un effluent gazeux, incondensable, comprenant au moins du monoxyde de carbone (CO), et du dioxyde de carbone (CO₂) et comprenant également avantageusement des oléfines légères comprenant de 2 à 4 atomes de carbone. De cette manière, les coûts de la réalisation de la pyrolyse peuvent être considérablement réduits. La deuxième charge hydrocarbonée 30 peut être chargée dans une trémie d'alimentation ou un autre dispositif qui permet d'amener ladite charge dans le compartiment d'entraînement dans une quantité appropriée. De cette manière, une quantité constante de charge est délivrée dans le compartiment d'entraînement.
- [0083] Le fluide d'entraînement transporte avantageusement la deuxième charge hydrocarbonée 30 à partir du compartiment d'entraînement dans le réacteur de pyrolyse à travers un tube d'alimentation.
- [0084] Préférentiellement, le tube d'alimentation est refroidi pour maintenir la température de la deuxième charge hydrocarbonée 30 à un niveau requis avant son entrée dans l'unité de

pyrolyse 13. Le tube d'alimentation peut être refroidi par chemisage du tube, typiquement avec une chemise refroidie par air ou refroidi par liquide. Cependant, il est également envisagé que le tube d'alimentation ne soit pas refroidi.

- [0085] Dans l'unité de pyrolyse 13, la deuxième charge hydrocarbonée 30 est convertie au moins partiellement en un effluent de pyrolyse 31 comprenant des composés hydrocarbonés dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone. L'effluent de pyrolyse 31 alimente la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique. L'unité de pyrolyse 13 produit également un gaz de pyrolyse 32 comprenant du CO, du CO₂ et du H₂, et une ligne optionnelle de distillats moyens 33.
- [0086] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de pyrolyse 31 alimente une unité optionnelle d'hydrotraitement avant d'alimenter la charge d'entrée 2 du complexe aromatique. Avantagusement, l'unité optionnelle d'hydrotraitement permet de réduire la teneur en composés oxygénés de l'effluent de pyrolyse 31 aux spécifications requises par la charge d'entrée 2 du complexe aromatique.
- [0087] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de pyrolyse 13 comprend au moins un réacteur de pyrolyse adapté pour fonctionner lit fluide ou lit fixe. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de pyrolyse 13 comprend au moins un réacteur de pyrolyse adapté pour fonctionner lit fluide. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de pyrolyse 13 comprend au moins un réacteur de pyrolyse adapté pour fonctionner en lit fluide. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur de pyrolyse est adapté pour être utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- présence d'un catalyseur, préférablement un catalyseur zéolithique, préférablement un catalyseur zéolithique comprenant au moins une zéolithe choisie parmi la ZSM-5, la ferriérite, la zéolithe Béta, la zéolithe Y, la mordenite, la ZSM-23, la ZSM-57, la EU-1, la ZSM-11, préférablement un catalyseur comprenant uniquement une zéolithe de type ZSM-5 ; la zéolithe utilisée dans le catalyseur peut avantagusement être dopée par un métal choisi parmi le Fer, le Gallium, le Zinc et le Lanthane ;
 - une température comprise entre 400°C et 1000°C, de préférence entre 400°C et 650°C, de manière préférée entre 450°C et 600°C et de manière très préférée entre 450°C et 590°C ;
 - une pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 0,5 MPa ;
 - une VVH comprise entre 0,01 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,01 h⁻¹ et 5 h⁻¹, de manière préférée entre 0,1 h⁻¹ et 3 h⁻¹ (la VVH est le ratio du débit volumique de charge sur le volume de catalyseur utilisé).
- [0088] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième charge hydrocarbonée 30 subit dans le réacteur une pyrolyse rapide en contactant le catalyseur chaud provenant d'un régénérateur qui dans cette étape joue le rôle de vecteur thermique. Les gaz ré-

sultants de cette pyrolyse vont ensuite réagir sur le catalyseur qui cette fois joue son rôle de catalyseur permettant de catalyser les réactions produisant les intermédiaires chimiques recherchés.

[0089] Les produits obtenus à l'issue de l'étape de pyrolyse sont avantageusement récupérés sous forme d'un mélange gazeux de pyrolyse comprenant au moins en partie du BTX (Benzène, Toluène, Xylènes). Ledit mélange gazeux est ensuite avantageusement envoyé dans une section de fractionnement de manière à séparer au moins les coupes suivantes :

- l'effluent de pyrolyse 31,
- le gaz de pyrolyse 32,
- optionnellement des distillats moyens 33 ; et
- optionnellement de l'eau (non représentée).

[0090] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur coké ainsi que la charge non convertie usuellement dénommée « char » sont avantageusement soutirés du réacteur et envoyés de préférence dans un stripper de manière à éliminer les hydrocarbures potentiellement adsorbés et ainsi éviter leur combustion dans le régénérateur et ce par mise en contact avec un gaz choisi parmi la vapeur d'eau, un gaz inerte tel que par exemple de l'azote et optionnellement une partie du gaz de pyrolyse 32. Ledit catalyseur coké et le char, éventuellement strippés, sont avantageusement envoyés dans un régénérateur où coke et char sont brûlés par ajout d'air ou d'oxygène. Le catalyseur ainsi régénéré est avantageusement recyclé dans le réacteur de l'étape de pyrolyse catalytique afin de subir un autre cycle. L'étape de pyrolyse catalytique du procédé selon l'invention permet la production d'au moins 10% en poids et de préférence d'au moins 15 % en poids d'aromatique par rapport à la masse totale des produits de réaction obtenus, avec une sélectivité d'au moins 65% et de préférence d'au moins 70% en BTX. Le procédé permet également d'obtenir en plus de l'effluent de pyrolyse 31 et du gaz de pyrolyse 32, une fraction liquide plus lourde, majoritairement aromatique appelée distillats moyens 33 qui peut avantageusement être valorisée dans un procédé extérieur au procédé selon l'invention.

[0091] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une partie du gaz de pyrolyse 32 est recyclée, de préférence via un compresseur, dans le réacteur de l'étape de pyrolyse catalytique. Ce flux gazeux sert alors de fluide d'entraînement de la charge dans ledit réacteur. Dans ce cas, une purge dudit effluent gazeux de recycle est inévitable et est de préférence réalisée, de préférence soit en amont, soit en aval dudit compresseur.

[0092] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de pyrolyse 31 est une coupe hydrocarbonée contenant majoritairement (i.e., > 50% en poids) des molécules dont le nombre de carbone s'étend de 6 à 10 atomes de carbone. L'effluent de pyrolyse 31 peut également contenir des molécules ayant plus de 10 atomes de carbone et/ou des

molécules à 5 atomes de carbone. L'effluent de pyrolyse 31 est riche en aromatiques (e.g. > 50% en poids, préférablement au moins 65% en poids, très préférablement au moins 75% en poids), contient au moins en partie du BTX, et contient préférablement au moins 20% en poids de benzène, préférentiellement au moins 30% en poids, très préférablement au moins 40% en poids de benzène par rapport au poids total de l'effluent de pyrolyse 31. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent de pyrolyse 31 est traité pour être aux spécifications requises de la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique telle que décrite ci-dessus afin de présenter des teneurs en éléments soufrés, azotés et oxygénés compatible avec un complexe aromatique. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique comprend moins de 10 ppm poids, préférablement moins de 5 ppm poids, très préférablement moins de 1 ppm poids en azote élémentaire, et/ou moins de 10 ppm poids, préférablement moins de 5 ppm poids, très préférablement moins de 1 ppm poids en soufre élémentaire, et/ou moins de 100 ppm poids, préférablement moins de 50 ppm poids, très préférablement moins de 10 ppm poids en oxygène élémentaire.

- [0093] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première charge hydrocarbonée 2 du complexe aromatique comprend au moins 60% en poids, préférablement au moins 80% en poids, très préférablement au moins 90% en poids, tel que au moins 95% en poids, d'effluent de pyrolyse 31 par rapport au poids total de la charge.
- [0094] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 produit par l'unité de pyrolyse 13 constitué d'un mélange contenant majoritairement (e.g. comprenant au moins 50% en poids) du H₂, du CO et du CO₂. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 comprend au moins 20% en poids de CO, préférablement au moins 30% en poids de CO, très préférablement au moins 40% en poids de CO (e.g. au moins 50% en poids de CO) par rapport au poids total du gaz de pyrolyse 32. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 comprend au moins 0,2 % en poids de H₂, préférablement au moins 0,5 % en poids de H₂, très préférablement au moins 0,8 % en poids de H₂ par rapport au poids total du gaz de pyrolyse 32. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 en sortie de l'unité de pyrolyse 13 contient environ 30% (e.g. ± 10% en poids) poids de CO₂ par rapport au poids total du gaz de pyrolyse 32. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 comprend en outre des alcanes comprenant de 1 à 3 atomes de carbone et des oléfines légères comprenant de 2 à 4 atomes de carbone. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 contient de l'éthylène et du propylène (e.g. moins de 10% en poids) ainsi que de l'eau (e.g. moins de 3%poids).
- [0095] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les distillats moyens 33 comprennent des

composés présentant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 9. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les distillats moyens 33 comprennent au moins 50% en poids de composés en C9+. Les composés en C9+ sont principalement (e.g. au moins 50% en poids) constituée de di- et tri-aromatiques optionnellement alkylés. Les distillats moyens 33 peuvent être valorisés directement en fuel de soute par exemple, ou subir un hydrotraitement et ou hydrocraquage pour améliorer leurs propriétés et les valoriser en Kérosène ou en diesel.

L'unité de séparation de CO

- [0096] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de CO 50 est adaptée pour traiter le gaz de pyrolyse 32 en sortie de l'unité de pyrolyse 13 et extraire au moins en partie du CO d'une part, et/ou du CO₂ et optionnellement du H₂ d'autre part, pour produire un effluent riche en CO 54 et un effluent riche en CO₂ et optionnellement en H₂ 51.
- [0097] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de CO 50 est adaptée pour séparer du CO de sorte que l'effluent riche en CO 54 à l'entrée de réacteur de l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine 60 comprenne
- moins de 12% en poids de CO₂, préférablement moins de 6% en poids de CO₂, très préférablement moins de 3% en poids de CO₂ ; et/ou
 - moins de 6% en poids de H₂, préférablement moins de 3% en poids de H₂, très préférablement moins de 0,2% en poids de H₂.
- [0098] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de CO 50 est adaptée pour séparer du CO de sorte que l'effluent riche en CO₂ 51 à l'entrée de réacteur de l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 comprenne moins de 12% en poids de CO, préférablement moins de 6% en poids de CO, très préférablement moins de 3% en poids de CO.
- [0099] Par exemple, à la sortie l'unité de pyrolyse 13, l'élimination du CO₂ et optionnellement du H₂ peut être réalisée avec une étape d'élimination de gaz acides, effectuée par exemple à l'aide de systèmes d'absorption par des solvants, ou au moyen de membranes. Les gaz acides dans se composent généralement de H₂S, COS et CO₂. Les procédés actuels d'élimination desdits gaz acides impliquent généralement une absorption à contre-courant avec un solvant régénérateur, dans une colonne absorbante.
- [0100] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de pyrolyse 32 peut être purifié avant d'être introduit dans l'unité de séparation de CO 50. La purification du gaz de pyrolyse 32 vise à éliminer les composés soufrés, azotés, des halogènes, métaux lourds et métaux de transition. Les principales technologies de purification des gaz sont : adsorption, absorption, réactions catalytiques.
- [0101] Les différentes méthodes de purification sont bien connues de l'homme du métier, on peut se référer par exemple à : Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies

nouvelles, Vol. 68 (2013), No. 4 ; et à Applied Energy Vol. 237 (2019) p. 227-240.

L'unité de carbonylation oxydante d'amine

- [0102] L'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine 60 est adaptée pour traiter l'effluent riche en CO 54 avec une amine et produire un effluent de carbonylation 65 comprenant des oxamides (et/ou des oxamates).
- [0103] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, un apport en oxygène (oxygène pur ou air) alimenté par la ligne d'appoint en oxygène 63 est ajouté à l'effluent riche en CO 54 de sorte que le ratio CO/O₂ des pressions partielles entre le CO et l'O₂ soit compris entre 0,2 et 5, préférablement entre 0,25 et 4, très préférablement entre 0,33 et 3. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de CO 50 est disposée en amont de la ligne optionnelle d'appoint en oxygène 63 fournissant l'apport en air ou oxygène pur.
- [0104] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine 60 comprend au moins un réacteur de carbonylation oxydante utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- présence d'amine et d'une atmosphère oxydante, préférablement assurée par l'oxygène de l'air ou de l'O₂ pur (i.e., gaz comprenant essentiellement ou uniquement de l'oxygène) ;
 - pression comprise entre 2 MPa et 20 MPa, de préférence entre 5 MPa et 15 MPa ;
 - température comprise entre 20°C et 200°C, de préférence entre 25°C et 100°C.
- [0105] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'amine est une amine secondaire. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'amine est un hétérocycle. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'amine est la pipéridine.
- [0106] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de carbonylation oxydante comprend un métal choisi parmi les métaux des groupes 8, 9, et 10. De préférence le métal est le palladium.
- [0107] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur de carbonylation oxydante comprend un catalyseur de carbonylation oxydante homogène, hétérogène ou homogène supporté. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de carbonylation oxydante comprend une ligand à base de phosphine, d'amine et/ou de carbène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le métal du catalyseur de carbonylation est stabilisé par un ligand de type phosphine ou N-hétérocyclique carbène (NHC). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le métal est stabilisé par un ligand de type pince (« pincer » selon la terminologie anglosaxonne).
- [0108] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur de carbonylation oxydante est un catalyseur hétérogène ou homogène supporté comprenant un support solide de type oxyde inorganique (e.g. SiO₂, Al₂O₃), polymère ou à base de carbone.
- [0109] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur de carbonylation oxydante

comprend un promoteur notamment de l'iode, un dérivé d'iodure, un iodure d'ammonium, ou des combinaisons de ceux-ci. A titre d'exemple, on peut citer les composés iodés tels que KI, LiI, NaI ou encore Bu₄NI.

[0110] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la carbonylation oxydante est réalisée dans des conditions basiques. Toute base appropriée peut être utilisée. A titre d'exemple, on peut citer des bases inorganiques telles que K₂CO₃, NaOH, KOH ou encore BuONa.

L'unité réactionnelle d'hydrogénation

[0111] L'unité réactionnelle d'hydrogénation 61 est adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent de carbonylation 65 et produire un effluent d'hydrogénation 66 comprenant du monoéthylène glycol.

[0112] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle d'hydrogénation 61 comprend au moins un réacteur d'hydrogénation utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

- pression comprise entre 2 MPa et 10 MPa, de préférence entre 5 MPa et 10 MPa,
- température comprise entre 20°C et 250°C, de préférence entre 100°C et 200°C.

[0113] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur d'hydrogénation comprend un catalyseur d'hydrogénation homogène, hétérogène ou homogène supporté. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydrogénation est un catalyseur homogène et comprend une ligand à base de phosphine et/ou d'amine. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le métal du catalyseur d'hydrogénation est stabilisé par un ligand de type pince (« pincer » selon la terminologie anglosaxonne). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydrogénation est un catalyseur hétérogène ou homogène supporté comprenant un support solide de type oxyde inorganique (e.g. SiO₂, Al₂O₃), polymère ou à base de carbone.

[0114] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la d'hydrogénation est réalisée dans des conditions basiques. Toute base appropriée peut être utilisée. A titre d'exemple, on peut citer des bases inorganiques telles que K₂CO₃, NaOH, KOH ou encore BuONa.

L'unité de séparation de glycol

[0115] L'effluent d'hydrogénation 66 sortant de l'unité réactionnelle d'hydrogénation 61 est introduit au moins en partie dans une unité de séparation de glycol 62 pour séparer le monoéthylène glycol 67 et produire un effluent d'amine 68 pouvant être recyclé à l'entrée de l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine 60.

L'unité de synthèse

[0116] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le monoéthylène glycol 67 et le paraxylène 39 sont envoyés au moins en partie dans une unité de synthèse 70 pour produire du poly(téréphtalate d'éthylène) 69. Avantagusement, l'invention rend

possible l'obtention de PET 100% biosourcé. Par exemple, dans une section d'oxydation le paraxylène 39 est oxydé en acide téréphtalique, et dans une section d'estérification, l'acide téréphtalique est estérifié avec le monoéthylène glycol 67 pour former du poly(téréphtalate d'éthylène) 69.

L'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂

- [0117] L'effluent riche en CO₂ 51 sortant de l'unité de séparation de CO 50 est envoyé au moins en partie dans l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 pour produire un effluent d'hydrocarbures 53 comprenant des composés aromatiques. Avantagement, l'effluent d'hydrocarbures 53 alimente au moins en partie la première charge hydrocarbonée (2) avec l'effluent de pyrolyse 31.
- [0118] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 280°C et 350°C, préférentiellement comprise entre 300°C et 400°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 320°C et 380°C ;
 - pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 0,5 MPa et 8 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 2 MPa et 4 MPa ;
 - vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur comprise entre 500 mL/g_{cata}/h et 3000 mL/g_{cata}/h.
- [0119] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le réacteur de l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 est adapté pour fonctionner en lit fluide ou lit fixe.
- [0120] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la réaction d'aromatisation est effectuée en présence d'un catalyseur, tel qu'un catalyseur comprenant au moins un métal de transition et/ou un support poreux tel qu'une alumine, une silice, un aluminosilicate, une zéolithe. Par exemple, le catalyseur peut comprendre du Cr₂O₃ et/ou une zéolithe dont la surface externe peut avoir été passivée par dépôt de silice. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend une zéolithe ZSM5 optionnellement dopée, par exemple dopée au Zn. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur comprend du Cr₂O₃ mélangé avec du Zn-ZSM-5@SiO₂. @SiO₂ signifie que l'acidité de la surface externe des cristaux de zéolithe ZSM-5 a été neutralisée par dépôt de silice.
- [0121] A la sortie de l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52, on peut séparer trois flux :
- L'effluent d'hydrocarbures 53 enrichi en composés aromatiques qui est envoyé vers l'unité de séparation de charge 1 en mélange avec la première charge hydrocarbonée 2 ;
 - optionnellement un effluent comprenant le CO₂ non converti, le CO formé qui est recyclé préférentiellement par la ligne optionnelle de recyclage 35 à l'entrée de l'unité de

séparation de CO 50 ;

- optionnellement un flux d'eau purgé à la sortie de l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 par la ligne optionnelle de sortie 55.

[0122] 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, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII B selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC ; le groupe VI B selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 6 selon la nouvelle classification IUPAC.

Exemples

[0123] Exemple de dispositif de référence

[0124] On utilise un exemple de dispositif de référence de transformation d'une charge comprenant un mélange de composés aromatiques issus d'un procédé de conversion de la biomasse lignocellulosique à base d'une conversion par pyrolyse catalytique.

[0125] L'exemple de dispositif de référence est similaire au dispositif représenté sur la [Fig.1] à la différence que l'unité de transalkylation 8 est remplacée par une unité de dismutation. De plus, l'exemple de dispositif de référence ne met pas en œuvre les unités suivantes :

- colonne des aromatiques lourds 7 ;
- unité d'hydrogénolyse sélective 9 ;
- colonne de stabilisation 12 ;
- unité de séparation de CO 50 ;
- unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine 60 ;
- unité réactionnelle d'hydrogénation d'oxamides 61 ;
- unité de séparation de glycol 62 ;
- unité de synthèse 70 ;
- unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52.

[0126] Les débits desdits composés aromatiques de la charge à traiter, en entrée du dispositif de référence sont les suivants :

- benzène : 2,63 t/h ;
- toluène : 5,64 t/h ;
- éthylbenzène : 0,15 t/h ; et
- xylènes : 3,56 t/h.

Soit un total de 11,98 t/h de composés aromatiques.

[0127] Par ailleurs l'unité de pyrolyse produit du CO et du CO₂, qui ne sont pas converti en d'autres composés chimiques. Le débit de CO produit est de 22,25 t/h, le débit de CO₂ de 15,99 t/h. La combustion du coke présent sur le catalyseur de pyrolyse produit 67 t/

h de CO₂. Soit un débit total de CO₂ non valorisé égal à 82,99 t/h.

[0128] Dans le dispositif de référence, la totalité du toluène est converti, par une unité de dismutation en benzène et xylènes. Les xylènes de la charge et produits par dismutation sont isomérisés en paraxylène, lequel est séparé du mélange de xylènes à l'équilibre thermodynamique à la sortie de l'unité d'isomérisation, au moyen d'une unité d'adsorption en lit mobile simulé. Cet ensemble d'opérations unitaires permet, dans le meilleur des cas (dans l'hypothèse d'une sélectivité de 100% pour chaque opération unitaire) de produire les composés suivants :

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

[0129] Exemple de dispositif selon l'invention

[0130] L'exemple de dispositif selon l'invention permet d'augmenter la quantité totale d'aromatiques produite pour le même débit de charge biomasse à l'entrée de l'unité de pyrolyse 13 que dans le dispositif de référence, et en particulier d'augmenter la quantité de paraxylène produit.

[0131] L'exemple de dispositif selon l'invention est similaire au dispositif représenté sur la [Fig.1] à la différence que l'exemple de dispositif selon l'invention ne met pas en œuvre les unités suivantes :

- colonne des aromatiques lourds 7 ;
- unité d'hydrogénolyse sélective 9 ;
- colonne de stabilisation 12.

[0132] Par rapport au schéma du dispositif de référence, sont notamment ajoutés :

- l'unité de séparation de CO 50 ;
- l'unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ 52 ;
- l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine 60 ;
- l'unité réactionnelle d'hydrogénation 61 ;
- l'unité de séparation de glycol 62 ;
- l'unité de synthèse 70 ; et
- les lignes 34, 35, 63 et 64.

[0133] Les bilans matières globaux des dispositifs de référence et selon l'invention sont comparés dans la table 1.

[0134] [Tableaux1]

-	Référence (t/h)	Invention (t/h)
<u>Première charge hydrocarbonée 2</u>	11,98	33,99
- Benzène	2,63	2,63
- Toluène	5,64	7,24
- Ethylbenzène	0,15	0,15
- Xylènes	3,56	16,56
- Aromatiques A9	0	7,28
- paraffines C2-C4	0	3,33
<u>Produits</u>	-	-
Benzène 22	5,02	2,75
paraxylène 39	6,96	31,30
monoéthylène glycol 67	0	24,63
paraffines C2-C4	0	3,33
CO	22,25	0
CO ₂	82,99	0

[0135] La table 1 montre que la mise en œuvre selon l'invention permet de produire 4,5 fois plus de paraxylène, de produire 24,63 t/h de monoéthylène glycol qui peut être valorisé. De plus la mise en œuvre selon l'invention permet de produire 56,7 t/h de PET (poly(téréphtalate d'éthylène)) 100% biosourcé.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de conversion d'une première charge hydrocarbonée (2) comprenant des composés aromatiques, comprenant les étapes suivantes :

- fractionner la première charge hydrocarbonée (2) dans un train de fractionnement (4-7) pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène (22), une coupe comprenant du toluène (23) et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) ;
- séparer la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) dans une unité de séparation des xylènes (10) et produire un extrait comprenant du paraxylène (39) et un raffinat (40) comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
- traiter une deuxième charge hydrocarbonée (30) dans une unité de pyrolyse (13) pour produire au moins un effluent de pyrolyse (31) comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée (2), et produire un gaz de pyrolyse (32) comprenant au moins du CO, du CO₂ et du H₂ ;
- traiter le gaz de pyrolyse (32) dans une unité de séparation de CO (50) pour produire un effluent riche en CO (54) et un effluent riche en CO₂ (51) ;
- traiter au moins en partie l'effluent riche en CO (54), dans une unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine (60) pour produire un effluent de carbonylation (64) comprenant des oxamides et/ou des oxamates ;
- traiter au moins en partie l'effluent de carbonylation (65) dans une unité réactionnelle d'hydrogénation (61) pour produire un effluent d'hydrogénation (66) comprenant du monoéthylène glycol ;
- séparer l'effluent d'hydrogénation (66) dans une unité de séparation de glycol (62) pour produire du monoéthylène glycol (67) ;
- traiter au moins en partie l'effluent riche en CO₂ (51) dans une unité réactionnelle d'aromatization (52) pour produire un effluent d'hydrocarbures (53) comprenant des composés aromatiques ; et
- alimenter la première charge hydrocarbonée (2) avec l'effluent d'hydrocarbures (53).

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, comprenant de traiter au moins en partie le monoéthylène glycol (67) et le paraxylène (39) dans une unité

- de synthèse (70) pour produire du poly(téréphtalate d'éthylène) (69).
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'unité de pyrolyse (13) comprend au moins un réacteur utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- présence d'un catalyseur ;
 - une température comprise entre 400°C et 1000°C ;
 - une pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 0,5 MPa ;
 - une VVH comprise entre 0,01 h⁻¹ et 10 h⁻¹, VVH correspondant au volume de charge hydrocarbonée horaire injecté rapporté au volume de catalyseur chargé.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine (60) comprend au moins un réacteur de carbonylation oxydante utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- présence d'amine et d'une atmosphère oxydante ;
 - pression comprise entre 2 MPa et 20 MPa ;
 - température comprise entre 20°C et 200°C.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'unité réactionnelle d'hydrogénation d'oxamides (61) comprend au moins un réacteur d'hydrogénation utilisé dans les conditions opératoires suivantes :
- pression comprise entre 2 MPa et 25 MPa ;
 - température comprise entre 20°C et 250°C.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'unité réactionnelle d'aromatization du CO₂ (52) comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 280°C et 350°C ;
 - pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa ;
 - vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur comprise entre 500 mL/g_{cata}/h et 3000 mL/g_{cata}/h.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, utilisant une ligne de recyclage (35) adaptée pour recycler à l'entrée de l'unité de séparation de CO (50), le CO₂ non converti ainsi que du CO formés dans l'unité réactionnelle d'aromatization du CO₂ (52).
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'unité de séparation de glycol (62) est adaptée pour produire un effluent d'amine (68) et recycler l'effluent d'amine (68) à l'entrée de l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine (60).

- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, utilisant une ligne d'appoint en oxygène (63) adaptée pour fournir un apport en air ou oxygène pur dans l'unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine (60).
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, utilisant une ligne d'appoint en H₂ (64) adaptée pour fournir un apport d'H₂ dans l'unité réactionnelle d'hydrogénation (61).
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, utilisant une ligne d'appoint en H₂ (34) adaptée pour fournir un apport d'H₂ dans unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ (52).
- [Revendication 12] Dispositif de conversion d'une charge hydrocarbonée, comprenant :
- un train de fractionnement (4-7) adapté pour extraire au moins une coupe comprenant du benzène (22), une coupe comprenant du toluène (23) et une coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) de la première charge hydrocarbonée (2) ;
 - une unité de séparation des xylènes (10) adaptée pour traiter la coupe comprenant des xylènes et de l'éthylbenzène (24) et produire un extrait comprenant du paraxylène (39) et un raffinat (40) comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène et de l'éthylbenzène ;
 - une unité de pyrolyse (13) adaptée pour traiter une deuxième charge hydrocarbonée (30), produire au moins un effluent de pyrolyse (31) comprenant des composés hydrocarbonés de 6 à 10 atomes de carbone alimentant au moins partiellement la première charge hydrocarbonée (2), et produire un gaz de pyrolyse (32) comprenant au moins du CO, du CO₂ et du H₂ ;
 - une unité de séparation de CO (50) présent dans le gaz de pyrolyse (32) et permettant de produire un effluent riche en CO (54) et un effluent riche en CO₂ (51) ;
 - une unité réactionnelle de carbonylation oxydante d'amine (60) adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent riche en CO (54), et produire un effluent de carbonylation (65) comprenant des oxamides et/ou des oxamates ;
 - une unité réactionnelle d'hydrogénation (61) adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent de carbonylation (65) et produire un effluent d'hydrogénation (66) comprenant du monoéthylène glycol ;
 - une unité de séparation de glycol (62) adaptée pour séparer l'effluent d'hydrogénation (66) et produire du monoéthylène glycol (67) ;
 - une unité réactionnelle d'aromatisation du CO₂ (52) adaptée pour :

traiter au moins en partie l'effluent riche en CO₂ (51) pour produire un effluent d'hydrocarbures (53) comprenant des composés aromatiques, et alimenter la première charge hydrocarbonée (2) avec l'effluent d'hydrocarbures (53).

- [Revendication 13] Dispositif selon la revendication 12, comprenant une unité de séparation de charge (1) adaptée pour séparer la première charge hydrocarbonée (2) du complexe aromatique en : une coupe comprenant des composés hydrocarbonés à 7 atomes de carbone ou moins (16), envoyée vers une colonne de benzène (4) du train de fractionnement (4-6) ; et une coupe comprenant des aromatiques à 8 atomes de carbone ou plus (17), envoyée directement vers une colonne de xylène (6) du train de fractionnement (4-6).
- [Revendication 14] Dispositif selon la revendication 12 ou la revendication 13, comprenant une unité d'extraction des aromatiques (3) adaptée pour traiter au moins en partie la coupe comprenant des composés hydrocarbonés à 7 atomes de carbone ou moins (16) pour extraire un effluent comprenant des composés aliphatiques à 6-7 atomes de carbone (19) et produire une coupe aromatique (20) envoyé vers la colonne de benzène (4).
- [Revendication 15] Dispositif selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, comprenant une unité de synthèse (70) adaptée pour traiter au moins en partie le monoéthylène glycol (67) et le paraxylène (39) pour produire du poly(téréphtalate d'éthylène) (69).

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 913960
FR 2213228

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 3 114 597 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 1 avril 2022 (2022-04-01) * revendications 1-14 * * exemples * * figure 1 * -----	1-15	C07C29/149 C01B32/40 C07C31/20 C07C67/36 C07C69/36 C25B1/23
A	US 2012/071693 A1 (DE BOER ERIC JOHANNES MARIA [NL] ET AL) 22 mars 2012 (2012-03-22) * revendications 1-7 * * exemples * * alinéa [0004] * -----	1-15	
A, D	WO 2021/198782 A1 (FAIRBRICS SAS [FR]) 7 octobre 2021 (2021-10-07) * revendications 1-25 * * exemples * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C C08G C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 juin 2023		Fitz, Wolfgang	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213228 FA 913960**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **26-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3114597 A1	01-04-2022	FR 3114597 A1	01-04-2022
		US 2022098499 A1	31-03-2022

US 2012071693 A1	22-03-2012	CN 102421746 A	18-04-2012
		EP 2429985 A1	21-03-2012
		US 2012071693 A1	22-03-2012
		WO 2010130696 A1	18-11-2010

WO 2021198782 A1	07-10-2021	CN 115210203 A	18-10-2022
		EP 4126799 A1	08-02-2023
		JP 2023521649 A	25-05-2023
		US 2023141670 A1	11-05-2023
		WO 2021198782 A1	07-10-2021
