

ROYAUME DE BELGIQUESPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

Office de la Propriété intellectuelle

NUMERO DE PUBLICATION : 1017941A3

NUMERO DE DEPOT : 2007/0389

Classif. Internat. : B01J C07C C01B

Date de délivrance le : 01 Décembre 2009

Le Ministre pour l'entreprise,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 16 Août 2007 à 14H10 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:ARTICLE 1.- Il est délivré à : LINDE AKTIENGESELLSCHAFT
Leopoldstrasse 252, D-80807 MUNICH(DEUTSCHLAND)représenté(e)(s) par : GEVERS François, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5, -
B 1831 DIEGEM.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE ET DISPOSITIF DE DESALKYLATION A LA VAPEUR D'HYDROCARBURES DANS UNE UNITE D'OLEFINES.

INVENTEUR(S) : Fritz Helmut, Zillertalstrasse 31, D-81373 München (DE); Göke Volker, Am Loisachbogen 7c, D-82515 Wolfratshausen (DE)

PRIORITE(S) 18.08.06 DEDEA06038893 12.12.06 DEDEA06058528

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 01 Décembre 2009
PAR DELEGATION SPECIALE :
DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller**.be**

**« Procédé et dispositif de désalkylation à la vapeur d'hydrocarbures
dans une unité d'oléfines »**

L'invention concerne un procédé pour traiter une fraction constituée principalement d'hydrocarbures comportant au moins sept
5 atomes de carbone (fraction C₇₊) telle qu'elle se forme dans une unité de production d'hydrocarbures par craquage à la vapeur d'une charge contenant des hydrocarbures (unité d'oléfines) ainsi qu'un dispositif pour mettre en œuvre le procédé.

Dans une unité d'oléfines, pour le craquage à la vapeur
10 d'une charge contenant des hydrocarbures, la charge contenant des hydrocarbures est mélangée à de la vapeur et chauffée pendant une courte période à de très hautes températures (environ 850° C), moyennant quoi les hydrocarbures à plus longue chaîne dans la matière de charge sont craqués en hydrocarbures à plus courte chaîne. Ces
15 hydrocarbures à plus courte chaîne (principalement de l'éthylène) sont le produit principal d'une telle unité. Mais il se forme encore en outre une série de sous-produits dont la fraction relative et la composition dépendent de la composition de la charge contenant des hydrocarbures.

Un des principaux sous-produits est ce que l'on appelle
20 l'essence de pyrolyse. Elle est fortement aromatique (30 % de benzène, 15 % de toluène, 20 % d'aromatiques en C₈), contient beaucoup d'oléfines et de dioléfines conjuguées et est séparée dans l'unité du courant de produit restant comme une fraction qui est constituée

principalement d'hydrocarbures comportant au moins cinq atomes de carbone (fraction C_{5+}). La fraction C_{5+} contient comme composants économiquement valorisables des aromatiques qui sont utilisés comme matière de départ pour la synthèse de nombreux matières synthétiques et pour augmenter la résistance à la détonation de l'essence. Selon l'état de la technique, la fraction C_{5+} est tout d'abord soumise à une hydrogénation sélective, moyennant quoi les dioléfines et les styrènes sont convertis dans leurs oléfines ou éthylbenzènes correspondants. Intervient ensuite une séparation par distillation de la fraction C_{5+} en une fraction qui contient principalement des hydrocarbures comportant cinq atomes de carbone et une fraction qui contient principalement des hydrocarbures comportant au moins six atomes de carbones (fraction C_{6+}). La fraction C_{6+} produite est soumise à une hydrogénation pour la conversion et l'élimination des composants contenant du soufre, de l'azote et / ou de l'oxygène. La fraction C_{6+} qui est maintenant hydrogénée est séparée par distillation, selon l'état de la technique, en une fraction qui contient principalement des hydrocarbures comportant six atomes de carbone et une fraction qui contient principalement des hydrocarbures comportant au moins sept atomes de carbone (fraction C_{7+}). Le benzène économiquement valorisable est obtenu au moyen d'une rectification extractive à partir de la fraction qui contient principalement des hydrocarbures comportant six atomes de carbone. Pour augmenter le rendement en benzène, la fraction C_{7+} est encore soumise, selon l'état de la technique, à une hydro-désalkylation.

Un tel procédé d'hydro-désalkylation est décrit par exemple dans le document WO/2005/071045. La fraction C_{7+} est mise en contact avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur et à une température de 400° C à 650° C et à une pression comprise entre 20 bar et 40 bar, l'hydrogène étant présent en un excédent molaire triple à sextuple par rapport aux hydrocarbures. Dans ces conditions, les groupes alkyle sont éliminés des alkylaromatiques respectifs (comme par exemple le toluène

et le xylène) de sorte qu'il se forme du benzène et les alcanes respectifs (par exemple, du méthane et de l'éthane).

L'utilisation d'hydrogène lors de l'hydro-désalkylation de la fraction C₇₊ et la rectification extractive onéreuse de la fraction qui
5 contient principalement des hydrocarbures comportant six atomes de carbone ont un effet négatif sur la rentabilité de ce procédé selon l'état de la technique pour l'obtention de benzène.

C'est pourquoi le problème à la base de la présente invention est de développer une variante économique à l'état de la
10 technique.

Ce problème est résolu selon l'invention, en ce qui concerne le procédé, du fait que la fraction C₇₊ est soumise à une désalkylation à la vapeur, moyennant quoi il se forme principalement, à
côté de produits de réaction comme le monoxyde de carbone et le
15 dioxyde de carbone, les deux produits valorisables que sont le benzène et l'hydrogène.

L'idée de base de l'invention consiste à effectuer la désalkylation des alkylaromatiques en produisant du benzène à l'aide d'une désalkylation à la vapeur. La désalkylation à la vapeur requiert
20 uniquement comme matière de charge de la vapeur d'eau bon marché et produit aussi, outre le produit de valeur souhaité qu'est le benzène, le précieux sous-produit qu'est l'hydrogène.

La fraction C₇₊ utilisée dans la désalkylation à la vapeur contient principalement

- 25 a) des hydrocarbures aromatiques comportant de sept à dix atomes de carbone,
b) des paraffines cycliques (cycloalcanes) comportant de six à dix atomes de carbone,
c) des isoparaffines et des n-paraffines comportant de six à dix
30 atomes de carbone,
d) des alcènes comportant de sept à dix atomes de carbone, ou

un quelconque mélange des précités, la composition exacte du mélange étant fonction de la charge concernée contenant des hydrocarbures de l'unité d'oléfines. Une charge constituée d'hydrocarbures à plutôt plus courte chaîne dans le vapocraquage de l'unité d'oléfines a une proportion
5 nettement moindre d'aromatiques dans le gaz de craquage qu'une charge contenant des hydrocarbures à plutôt plus longue chaîne. Le procédé selon l'invention est toutefois approprié pour chacune des compositions décrites de la fraction C₇₊.

Les hydrocarbures provenant de la fraction C₇₊ réagissent
10 de manière avantageuse avec de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse avec apport de chaleur sur un catalyseur solide. La fraction C₇₊ gazeuse est désalkylée par la présence d'eau sous forme gazeuse (vapeur) sur un catalyseur avec apport constant de chaleur, moyennant quoi les produits souhaités que sont le benzène et l'hydrogène sont produits en plus du
15 monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et d'autres sous-produits.

La chaleur nécessaire pour la réaction de désalkylation est produite de préférence par la combustion d'une matière de charge avec de l'air. Il s'est avéré particulièrement avantageux d'utiliser aussi comme matière de charge pour la combustion avec de l'air des sous-produits de
20 réaction gazeux provenant de la désalkylation à la vapeur, en particulier du monoxyde de carbone et du méthane. Une partie des sous-produits de réaction gazeux provenant de la désalkylation à la vapeur, en particulier le monoxyde de carbone et le méthane, est combustible et peut ainsi servir de matière de charge pour la combustion afin de
25 produire la chaleur de réaction nécessaire. On a ainsi économisé du gaz de chauffage et cette partie des produits de réaction autrement inutilisée trouve une utilisation judicieuse.

De manière appropriée, les produits de réaction gazeux sont séparés, après une compression, par une adsorption par
30 changement de pression en hydrogène gazeux et sous-produits de réaction gazeux, en particulier en monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et méthane. Le précieux sous-produit qu'est l'hydrogène est

également présent sous forme gazeuse et peut être utilisé de manière nettement plus judicieuse que dans une combustion. L'hydrogène peut être facilement séparé des sous-produits de réaction gazeux combustibles, qui peuvent servir de matière de charge dans la combustion, par une adsorption par changement de pression après compression préalable.

De manière avantageuse, les gaz brûlés générés lors de la combustion sont refroidis par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur en réchauffant les matières de charge de la désalkylation à la vapeur. Grâce à l'utilisation de la chaleur des gaz brûlés pour un préchauffage des matières de charge (fraction C_{7+} et vapeur) de la désalkylation à la vapeur, la chaleur restant encore à fournir, qui est nécessaire pour maintenir les températures requises pour la réaction de désalkylation, est réduite. On obtient ainsi une utilisation économique des ressources énergétiques.

De manière avantageuse, la fraction C_{7+} et la vapeur d'eau sont guidées dans des tuyaux, de préférence du haut vers le bas, sur le catalyseur solide, le catalyseur se trouvant à l'intérieur des tuyaux. De la chaleur est amenée de manière appropriée de l'extérieur dans les tuyaux. La chaleur nécessaire pour la réaction de désalkylation est de préférence transmise au tuyau par rayonnement électromagnétique, rayonnement thermique et / ou convection. La réaction de désalkylation proprement dite a lieu à l'intérieur des tuyaux où le catalyseur se trouve. Les deux partenaires de réaction (fraction C_{7+} et vapeur) sont guidés dans les tuyaux remplis de catalyseur du haut vers le bas. La chaleur nécessaire pour la réaction de désalkylation est produite à l'extérieur des tuyaux et transmise par les mécanismes cités au tuyau d'où la chaleur est transmise par conduction de chaleur et convection à l'intérieur des tuyaux au site de réaction.

On utilise de préférence un catalyseur solide composé d'un matériau de support poreux, en particulier de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, du MgAl spinelle et / ou du Cr_2O_3 , et d'un composant actif se trouvant sur la surface du

matériau de support, en particulier du Rh avec une charge de 0,1 – 1,0 % en poids et / ou du Pd avec une charge de 0,2 – 2,0 % en poids.

De manière avantageuse, la désalkylation à la vapeur est effectuée à une température de 400° C à 600° C, de préférence de 450° C à 550° C, de manière particulièrement préférée de 480° C à 520° C, et à une pression de 1 à 15 bar, de préférence de 1,2 à 10 bar, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 8 bar.

De manière appropriée, la désalkylation à la vapeur est effectuée à un quotient molaire de la vapeur d'eau par rapport aux hydrocarbures qui est, lors de l'entrée dans le réacteur, de l'ordre de 1 à 20, de préférence de 2 à 15. Dans une autre forme de réalisation de l'invention, la désalkylation à la vapeur est effectuée à un quotient molaire de la vapeur d'eau par rapport aux hydrocarbures qui est, lors de l'entrée dans le réacteur, de l'ordre de 3 à 12, de préférence de 5 à 10. En général, la désalkylation à la vapeur est effectuée avec un excédent molaire d'eau, le rapport exact dans les différentes formes de réalisation de l'invention étant fonction de la composition exacte de la fraction C₇₊.

Il s'est avéré avantageux de soumettre la fraction C₇₊, avant la désalkylation à la vapeur, à un procédé de conversion de diènes et de styrènes, des procédés hydrogénants avec emploi d'hydrogène étant notamment utilisés à cet effet. Dans une autre forme de réalisation de l'invention, la fraction C₇₊ est séparée, avant la désalkylation à la vapeur, d'une fraction d'hydrocarbures comportant au moins six atomes de carbone, la fraction d'hydrocarbures comportant au moins six atomes de carbone étant soumise à un procédé de conversion de diènes et de styrènes, en particulier un procédé hydrogénant avec emploi d'hydrogène. Il est également avantageux de soumettre la fraction C₇₊, avant la désalkylation à la vapeur, à un procédé de conversion et d'élimination de composants contenant du soufre, de l'azote et / ou de l'oxygène, des procédés hydrogénants avec emploi d'hydrogène étant notamment aussi utilisés à cet effet. Grâce à l'utilisation des procédés hydrogénants, les dioléfinés présentes dans la fraction C₇₊ peuvent être

converties en leurs oléfines correspondantes, tout comme des composants contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène peuvent être convertis et éliminés. La désactivation du catalyseur est de ce fait réduite et la durée de vie du catalyseur nettement accrue. Dans ce cas, en fonction de la forme de réalisation de l'invention, la fraction C₇₊ même peut être hydrogénée ou séparée d'une fraction C₆₊ hydrogénée.

Les produits de réaction de la désalkylation à la vapeur sont de préférence refroidis et séparés au cours d'une séparation en 3 phases en produits de réaction gazeux, hydrocarbures et eau. Les produits de réaction provenant de la désalkylation à la vapeur contiennent non seulement les produits de valeur souhaités que sont le benzène et l'hydrogène mais aussi des produits de réaction comme du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone et des sous-produits de réaction. Pour obtenir les produits de valeur souhaités, les produits de réaction doivent être séparés. Cela se fait par l'intermédiaire d'une séparation en 3 phases des produits de réaction refroidis en les produits de réaction gazeux, en particulier de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et du méthane, et en les hydrocarbures, en particulier du benzène, et en eau.

De manière appropriée, l'hydrogène formé lors de la désalkylation à la vapeur de la fraction C₇₊ est amené en totalité ou en partie dans la matière de charge pour les procédés utilisant de l'hydrogène. L'hydrogène produit lors de la désalkylation à la vapeur peut être utilisé en totalité ou en partie pour les procédés utilisant de l'hydrogène décrits dans la section précédente, de sorte que le besoin en hydrogène à amener de l'extérieur est réduit.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, l'hydrogène produit lors de désalkylation à la vapeur de la fraction C₇₊ est introduit comme matière de charge dans de quelconques autres hydrogénations de produits et sous-produits de l'unité d'oléfines, qui consomment de l'hydrogène, en particulier pour la saturation de fractions constituées principalement d'hydrocarbures comportant quatre atomes

de carbone ou plus. L'hydrogénation de la fraction C_{7+} n'est pas le seul procédé d'une unité d'oléfines consommant de l'hydrogène. Sont également nécessaires des procédés d'hydrogénation des produits principaux de l'unité d'oléfines pour lesquels l'hydrogène produit lors de la désalkylation à la vapeur peut être utilisé.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, l'hydrogène produit lors de désalkylation à la vapeur de la fraction C_{7+} est amené comme matière de charge dans une raffinerie de pétrole.

Pour un bon rendement du produit de réaction souhaité qu'est le benzène provenant de désalkylation à la vapeur, la réduction de la teneur en soufre de la fraction C_{7+} , avant la désalkylation à la vapeur, à moins de 10 ppm, de préférence à moins de 3 ppm, de manière particulièrement préférée à moins de 1 ppm, s'avère avantageuse.

Le benzène est de préférence séparé des hydrocarbures des produits de réaction par une rectification. Après la rectification, le benzène est avantageusement soumis à une épuration par adsorption pour sécher et éliminer les composants traces, le benzène étant amené au-dessus d'un adsorbant sur lequel les composants traces sont adsorbés contrairement au benzène. Grâce à l'utilisation du procédé selon l'invention, le benzène peut être obtenu à partir des produits de réaction par une simple rectification et traité ultérieurement ou commercialisé. Une extraction ou une rectification extractive coûteuse comme lors de l'utilisation d'un procédé selon l'état de la technique n'est pas nécessaire, ce qui fait diminuer les coûts d'investissement et de procédé.

De manière avantageuse, des composants de la fraction C_{7+} dont le point d'ébullition est très proche de celui du benzène et qui forment des azéotropes sont convertis par la désalkylation à la vapeur. Tous les produits de réaction à point d'ébullition supérieur à celui du benzène qui proviennent de la rectification et qui sont constitués principalement de matières de charge non converties de la désalkylation à la vapeur sont renvoyés de manière appropriée via une hydrogénation

facultative comme matière de charge dans la désalkylation à la vapeur. Dans une autre forme de réalisation de l'invention, tous les produits de réaction à point d'ébullition supérieur à celui du benzène qui proviennent de la rectification et qui sont constitués principalement de matières de charge non converties de la désalkylation à la vapeur sont renvoyés, avant la désalkylation à la vapeur, à une hydrogénation de la fraction C₇₊, de la fraction C₆₊ ou à une hydrogénation d'une fraction constituée principalement d'hydrocarbures comportant au moins cinq atomes de carbones. Grâce au renvoi des matières de charge non converties à l'hydrogénation ou à la désalkylation à la vapeur, on obtient une circulation sans perte de précieuses matières de charge.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, avant la désalkylation à la vapeur, une fraction d'hydrocarbures comportant au moins huit atomes de carbone est séparée par distillation de la fraction C₇₊, la fraction séparée d'hydrocarbures comportant au moins huit atomes de carbone étant soumise à une désalkylation à la vapeur séparée. Dans cette forme de réalisation de l'invention, le xylène (contenu principalement dans la fraction séparée d'hydrocarbures comportant au moins huit atomes de carbone) et le toluène (contenu principalement dans la fraction C₇₊ restante) sont soumis à une désalkylation à la vapeur séparée.

En ce qui concerne le dispositif, le problème posé est résolu du fait que le dispositif comprend un four avec un foyer et des tuyaux se trouvant dans le foyer. La désalkylation à la vapeur proprement dite a lieu dans les tuyaux qui se trouvent de nouveau dans le foyer du four où la chaleur nécessaire pour la désalkylation à la vapeur peut être générée.

De manière avantageuse, les tuyaux sont placés verticalement dans le foyer et présentent des éléments compensateurs de dilation thermique à l'extrémité inférieure et/ou supérieure. Les éléments compensateurs de dilation thermique à l'extrémité inférieure et/ou supérieure des tuyaux verticaux empêchent des tensions

mécaniques dues à des différences de température qui peuvent conduire à une usure accrue des tuyaux.

De manière appropriée, chaque tuyau présente une admission pour la fraction C_{7+} et la vapeur d'eau et une évacuation des produits de réaction.

Il s'est également avéré avantageux que chaque tuyau soit rempli intérieurement avec un catalyseur, le catalyseur étant composé d'un matériau de support poreux, en particulier de la $\gamma-Al_2O_3$, du MgAl spinelle et / ou du Cr_2O_3 , et d'un composant actif se trouvant sur la surface du matériau de support, en particulier du Rh avec une charge de 0,1 – 1,0 % en poids et / ou du Pd avec une charge de 0,2 – 2,0 % en poids.

Le four présente, de préférence, au moins un brûleur sur la paroi, le couvercle et / ou le fond. De manière appropriée, les tuyaux sont appropriés pour une pression intérieure de 1 à 15 bar, de préférence de 1,2 à 10 bar, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 8 bar, et pour une charge dans un four avec des températures de flammes allant jusqu'à 1400° C.

Avec la présente invention, on arrive à produire en particulier une variante économique à l'état de la technique pour le traitement d'une fraction C_{7+} . L'utilisation du procédé selon l'invention et du dispositif selon l'invention permet de produire, outre le produit valorisable qu'est le benzène, le précieux sous-produit qu'est l'hydrogène.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour traiter une fraction constituée principalement d'hydrocarbures comportant au moins sept atomes de carbone (fraction C₇₊) telle qu'elle se forme dans une unité de production
5 d'hydrocarbures par craquage à la vapeur d'une charge contenant des hydrocarbures (unité d'oléfines), caractérisé en ce que la fraction C₇₊ est soumise à une désalkylation à la vapeur, moyennant quoi il se forme principalement, à côté de produits de réaction comme du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone, les deux produits valorisables que
10 sont le benzène et l'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fraction C₇₊ contient principalement

- e) des hydrocarbures aromatiques comportant de sept à dix atomes de carbone,
- 15 f) des paraffines cycliques (cycloalcanes) comportant de six à dix atomes de carbone,
- g) des isoparaffines et des n-paraffines comportant de six à dix atomes de carbone,
- h) des alcènes comportant de sept à dix atomes de carbone, ou
20 un quelconque mélange des précités.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les hydrocarbures provenant de la fraction C₇₊ réagissent avec de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse avec apport de chaleur sur un catalyseur solide.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la chaleur nécessaire pour la réaction de désalkylation est produite par la combustion d'une matière de charge avec de l'air.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1
30 à 4, caractérisé en ce que des produits de réaction gazeux de la désalkylation à la vapeur sont séparés, après une compression, par une adsorption par changement de pression en hydrogène gazeux et sous-

produits de réaction gazeux, en particulier en monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et méthane.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les sous-produits de réaction gazeux provenant de la désalkylation à la vapeur, en particulier du monoxyde de carbone et du méthane, sont également utilisés comme matière de charge pour la combustion avec de l'air.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les gaz brûlés générés lors de la combustion sont refroidis par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur en réchauffant les matières de charge de la désalkylation à la vapeur.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la fraction C_{7+} et la vapeur d'eau sont guidées dans des tuyaux, de préférence du haut vers le bas, sur un catalyseur solide, le catalyseur se trouvant à l'intérieur des tuyaux.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que de la chaleur est amenée de l'extérieur dans les tuyaux.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la chaleur nécessaire pour la réaction de désalkylation est transmise aux tuyaux par rayonnement électromagnétique, rayonnement thermique et / ou convection.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'un catalyseur solide composé d'un matériau de support poreux, en particulier de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, du MgAl spinelle et / ou du Cr_2O_3 , et d'un composant actif se trouvant sur la surface du matériau de support, en particulier du Rh avec une charge de 0,1 – 1,0 % en poids et / ou du Pd avec une charge de 0,2 – 2,0 % en poids, est utilisé.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la désalkylation à la vapeur est effectuée à une température de 400° C à 600° C, de préférence de 450° C à 550° C, de manière particulièrement préférée de 480° C à 520° C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la désalkylation à la vapeur est effectuée à une pression de 1 à 15 bar, de préférence de 1,2 à 10 bar, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 8 bar.
- 5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la désalkylation à la vapeur est effectuée à un quotient molaire de la vapeur d'eau par rapport aux hydrocarbures qui est, lors de l'entrée dans le réacteur, de l'ordre de 1 à 20, de préférence de 2 à 15.
- 10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la désalkylation à la vapeur est effectuée à un quotient molaire de la vapeur d'eau par rapport aux hydrocarbures qui est, lors de l'entrée dans le réacteur, de l'ordre de 3 à 12, de préférence de 5 à 10.
- 15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la fraction C_{7+} est soumise, avant la désalkylation à la vapeur, à un procédé de conversion de diènes et de styrènes, des procédés hydrogénants avec emploi d'hydrogène étant notamment utilisés à cet effet.
- 20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la fraction C_{7+} est séparée, avant la désalkylation à la vapeur, d'une fraction d'hydrocarbures comportant au moins six atomes de carbone (fraction C_{6+}), la fraction C_{6+} étant soumise à un procédé de conversion de diènes et de styrènes, en particulier un
- 25 procédé hydrogénant avec emploi d'hydrogène.
- 30 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la fraction C_{7+} est soumise, avant la désalkylation à la vapeur, à un procédé de conversion et d'élimination de composants contenant du soufre, de l'azote et / ou de l'oxygène, des procédés hydrogénants avec emploi d'hydrogène étant notamment utilisés à cet effet.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que les produits de réaction de la désalkylation à la vapeur sont refroidis et séparés au cours d'une séparation en 3 phases en produits de réaction gazeux, hydrocarbures et eau.
- 5 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'hydrogène formé lors de la désalkylation à la vapeur de la fraction C_{7+} est amené en totalité ou en partie dans la matière de charge pour les procédés utilisant de l'hydrogène selon la revendication 16 ou 17.
- 10 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'hydrogène produit lors de désalkylation à la vapeur de la fraction C_{7+} est introduit comme matière de charge dans de quelconques autres hydrogénations de produits et sous-produits de l'unité d'oléfines, qui consomment de l'hydrogène, en particulier pour la
- 15 saturation de fractions constituées principalement d'hydrocarbures comportant quatre atomes de carbone ou plus.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que l'hydrogène produit lors de désalkylation à la vapeur de la fraction C_{7+} est amené comme matière de charge dans une
- 20 raffinerie de pétrole.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que la teneur en soufre de la fraction C_{7+} est réduite, avant la désalkylation à la vapeur, à moins de 10 ppm, de préférence à moins de 3 ppm, de manière particulièrement préférée à
- 25 moins de 1 ppm.
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que le benzène est séparé des hydrocarbures des produits de réaction par une rectification.
25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce
- 30 que le benzène est soumis, après la rectification, à une épuration par adsorption pour sécher et éliminer les composants traces, le benzène

étant amené au-dessus d'un adsorbant sur lequel les composants traces sont adsorbés.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que des composants de la fraction C_{7+} dont le point d'ébullition est très proche de celui du benzène et qui forment des azéotropes sont convertis par la désalkylation à la vapeur.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que tous les produits de réaction à point d'ébullition supérieur à celui du benzène qui proviennent de la rectification et qui sont constitués principalement de matières de charge non converties de la désalkylation à la vapeur sont renvoyés de manière appropriée via une hydrogénation facultative comme matière de charge dans la désalkylation à la vapeur.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que tous les produits de réaction à point d'ébullition supérieur à celui du benzène qui proviennent de la rectification et qui sont constitués principalement de matières de charge non converties de la désalkylation à la vapeur sont renvoyés à une hydrogénation d'une fraction C_{7+} , d'une fraction C_{6+} ou à une hydrogénation d'une fraction constituée principalement d'hydrocarbures comportant au moins cinq atomes de carbones avant la désalkylation à la vapeur.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisé en ce que, avant la désalkylation à la vapeur, une fraction d'hydrocarbures comportant au moins huit atomes de carbone est séparée par distillation de la fraction C_{7+} , la fraction séparée d'hydrocarbures comportant au moins huit atomes de carbone étant soumise à une désalkylation à la vapeur séparée.

30. Dispositif pour traiter une fraction constituée principalement d'hydrocarbures comportant au moins sept atomes de carbone (fraction C_{7+}) telle qu'elle se forme dans une unité pour la production d'hydrocarbures par craquage à la vapeur d'une charge

contenant des hydrocarbures (unité d'oléfines), caractérisé en ce que le dispositif comprend un four avec un foyer et des tuyaux se trouvant dans le foyer.

31. Dispositif selon la revendication 30, caractérisé en ce que les tuyaux sont placés verticalement dans le foyer et présentent des éléments compensateurs de dilation thermique à l'extrémité inférieure et / ou supérieure.

32. Dispositif selon la revendication 30 ou 31, caractérisé en ce que chaque tuyau présente une admission pour la fraction C_{7+} et la vapeur d'eau et une évacuation des produits de réaction.

33. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que chaque tuyau est rempli intérieurement avec un catalyseur, le catalyseur étant composé d'un matériau de support poreux, en particulier de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, du MgAl spinelle et / ou du Cr_2O_3 , et d'un composant actif se trouvant sur la surface du matériau de support, en particulier du Rh avec une charge de 0,1 – 1,0 % en poids et / ou du Pd avec une charge de 0,2 – 2,0 % en poids.

34. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 30 à 33, caractérisé en ce que le four présente au moins un brûleur sur la paroi, le couvercle et / ou le fond.

35. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 30 à 34, caractérisé en ce que les tuyaux sont appropriés pour une pression intérieure de 1 à 15 bar, de préférence de 1,2 à 10 bar, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 8 bar, et pour une charge dans un four avec des températures de flammes allant jusqu'à 1400° C.

ABREGE**« Procédé et dispositif de désalkylation à la vapeur
d'hydrocarbures dans une unité d'oléfines »**

- La présente invention décrit un procédé pour traiter une
- 5 fraction constituée principalement d'hydrocarbures comportant au moins sept atomes de carbone (fraction C_{7+}) telle qu'elle est produite dans une unité pour la production d'hydrocarbures par craquage à la vapeur d'une charge contenant des hydrocarbures (unité d'oléfines) ainsi qu'un dispositif pour mettre en œuvre le procédé. La fraction C_{7+} est amenée,
- 10 après une hydrogénation, à une désalkylation à la vapeur où se forment les produits valorisables que sont le benzène et l'hydrogène.

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

BO 9356
BE 200700389

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	GB 1 492 026 A (DARK A; SUED CHEMIE AG) 16 novembre 1977 (1977-11-16) * page 1, ligne 12 - ligne 65 * * page 2, ligne 8 - ligne 42 * * page 3, ligne 26 - ligne 38 * * page 3, ligne 76 - ligne 88 * -----	1-35	INV. B01J8/06 C07C4/20 C01B3/26 C01B3/38
X	US 3 884 987 A (UCHIYAMA MASAO ET AL) 20 mai 1975 (1975-05-20) * colonne 2, ligne 20 - ligne 23 * * colonne 3, ligne 11 - ligne 40 * * colonne 4, ligne 36 - ligne 38 * -----	1-35	
X	US 4 268 702 A (DUPREZ DANIEL ET AL) 19 mai 1981 (1981-05-19) * colonne 1, ligne 5 - ligne 37 * -----	1-35	
X	GB 2 063 091 A (INST FRANCAIS DU PETROLE) 3 juin 1981 (1981-06-03) * page 1, ligne 47 - ligne 4 *	1-35	
X	US 3 848 014 A (UCHIYAMA M ET AL) 12 novembre 1974 (1974-11-12) * colonne 1, ligne 25 - ligne 50 * * colonne 5, ligne 42 - ligne 46 * -----	1-35	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) B01J C07C C01B
X	US 4 013 734 A (KIM CHANG J) 22 mars 1977 (1977-03-22) * colonne 1, ligne 11 - ligne 23 * * colonne 3, ligne 19 - ligne 40 * -----	1-35	
X	US 4 400 784 A (FUNK GARY L [US] ET AL) 23 août 1983 (1983-08-23) * le document en entier * -----	30-35	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 avril 2009		O'Sullivan, Paul	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 9356
BE 200700389

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

28-04-2009

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1492026	A	16-11-1977	AUCUN	
US 3884987	A	20-05-1975	GB 1421160 A IT 974323 B	14-01-1976 20-06-1974
US 4268702	A	19-05-1981	BE 877440 A1 CA 1121833 A1 FR 2437391 A1 GB 2026020 A IT 1122045 B	05-11-1979 13-04-1982 25-04-1980 30-01-1980 23-04-1986
GB 2063091	A	03-06-1981	BE 886042 A1 DE 3042297 A1 FR 2469204 A1 IT 1134207 B JP 1171194 C JP 56089842 A JP 57047166 B NL 8006129 A PL 227792 A1 RO 81243 A1 US 4340504 A US 4381415 A	06-05-1981 27-08-1981 22-05-1981 13-08-1986 17-10-1983 21-07-1981 07-10-1982 01-06-1981 04-09-1981 01-06-1983 20-07-1982 26-04-1983
US 3848014	A	12-11-1974	DE 2262005 A1 FR 2169875 A1 GB 1420087 A IT 974324 B SU 571184 A3	12-07-1973 14-09-1973 07-01-1976 20-06-1974 30-08-1977
US 4013734	A	22-03-1977	AUCUN	
US 4400784	A	23-08-1983	AUCUN	

Concernant le point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: GB-A-1 492 026
- D2: US-A-3 884 987
- D3: US-A-4 268 702
- D4: GB-A-2 063 091
- D5: US-A-3 848 014
- D6: US-A-4 013 734
- D7: US-A-4 400 784

Absence de nouveauté

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet de des revendications 1-3,5-15,18,21,22-25,30-35 n'étant pas conforme au critère de nouveauté.

Le document D1 décrit un procédé de désalkylation d'une fraction constituée par exemple d'hydrocarbures aromatiques telle qu'elle se forme par réaction de reformage catalytique (page 1, lignes 29-38), moyennant quoi il se forme du benzène et de l'hydrogène, à côté d'autres produits de réaction. Le procédé est caractérisé entre autres par des échangeurs de chaleur pour utiliser le chaleur généré pendant la réaction (page 2, lignes 8-42). La composition catalytique est mise dans un tuyau, qui se trouve dans la zone rayonnement thermique d'un four (page 3, lignes 26-38). Le catalyseur contient du Rh (page 5, lignes 12-24).

Le document D2 décrit un procédé de désalkylation d'une fraction constituée par exemple d'hydrocarbures aromatiques telle qu'elle se forme par réaction de craquage (colonne 3, lignes 30-34), moyennant quoi il se forme du benzène et de l'hydrogène, à côté d'autres produits de réaction. La composition catalytique est mise dans un tuyau, qui se trouve dans la zone rayonnement thermique d'un four ("externally heated", colonne 4, lignes 36-38). Le catalyseur contient du Ni ou du Rh (colonne 3, lignes 42-58).

Le document D3 décrit un procédé de désalkylation d'une fraction constituée par exemple d'hydrocarbures aromatiques telle qu'elle se forme par réaction de craquage

(colonne 1, lignes 5-37), moyennant quoi il se forme du benzène et de l'hydrogène, à côté d'autres produits de réaction. La composition catalytique est mise dans un tuyau, qui se trouve dans la zone rayonnement thermique d'un four (page 3, lignes 26-38). Le catalyseur contient du MgAl spinelle et du Rh (exemple 1).

Le document D4 décrit un procédé de désalkylation d'une fraction constituée par exemple d'hydrocarbures aromatiques telle qu'elle se forme par réaction de craquage (page 1, ligne 47 - page 2, ligne 4), moyennant quoi il se forme du benzène et de l'hydrogène, à côté d'autres produits de réaction. Le catalyseur peut contenir du alumine et du Rh (exemple 1); il y a plusieurs exemples ou l'on utilise des catalyseurs différents.

Le document D5 décrit un procédé de désalkylation d'une fraction constituée par exemple d'hydrocarbures aromatiques telle qu'elle se forme par réaction de craquage (colonne 5, lignes 42-47), moyennant quoi il se forme du benzène et de l'hydrogène, à côté d'autres produits de réaction. Le catalyseur peut contenir du alumine et du Rh (exemple 1).

Le document D6 décrit un procédé de désalkylation d'une fraction constituée par exemple d'hydrocarbures aromatiques telle qu'elle se forme par réaction de reformage catalytique (colonne 1, lignes 11-44 et colonne 3, lignes 19-40), moyennant quoi il se forme du benzène et de l'hydrogène, à côté d'autres produits de réaction. Le catalyseur peut contenir du alumine et du Rh (exemple 1).

Le document D7 décrit un dispositif convenant à la mise en oeuvre dudit procédé comprenant un four avec des tuyaux dedans.

Absence d'activité inventive

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-35 n'impliquant pas une activité inventive.

Les revendications dépendantes ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences de l'activité inventive, voir documents D1-D7 et les passages correspondants cités dans le rapport de recherche.