

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: **89400626.1**

⑤① Int. Cl.4: **C 10 G 67/06**

⑳ Date de dépôt: **06.03.89**

③⑩ Priorité: **10.03.88 FR 8803258**

④③ Date de publication de la demande:
13.09.89 Bulletin 89/37

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE DE GB IT NL SE

⑦① Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

⑦② Inventeur: **Roussel, Michel**
45, avenue Guillebaud
F-92160 Antony (FR)

Courty, Philippe
91, rue Condorcet
F-78800 Houilles (FR)

Boitiaux, Jean-Paul
4, avenue des Ursulines
F-78300 Poissy (FR)

Cosyns, Jean
50, route d'Herbeville
F-78580 Maule (FR)

⑤④ **Procédé pour l'élimination du mercure et éventuellement d'arsenic dans les hydrocarbures.**

⑤⑦ Procédé d'élimination du mercure dans les charges d'hydrocarbures caractérisé en ce que l'on fait passer, sous hydrogène, ladite charge au contact d'un catalyseur renfermant au moins un métal du groupe formé par le nickel, le cobalt, le fer et le palladium suivi de - ou mélangé à - une masse de captation renfermant du soufre ou un sulfure de métal.

Description

PROCEDE POUR L'ELIMINATION DU MERCURE ET EVENTUELLEMENT D'ARSENIC DANS LES HYDROCARBURES.

Il est connu que les condensats liquides sous-produits de la production du gaz (gaz naturel, gaz associé) et les pétroles bruts peuvent contenir de nombreux composés métalliques à l'état de traces, généralement présents sous forme de complexes organométalliques, dans lesquels le métal forme des liaisons avec un ou plusieurs atomes de carbone du radical organométallique.

Ces composés métalliques sont des poisons des catalyseurs utilisés dans les procédés de transformation du pétrole. En particulier, ils empoisonnent les catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrogénation en se déposant progressivement sur la surface active. Des composés métalliques se trouvent notamment dans les coupes lourdes provenant de la distillation du brut pétrolier (nickel, vanadium, arsenic, mercure) ou encore dans les condensats de gaz naturel (mercure, arsenic).

Les traitements de craquage thermique ou catalytique des coupes d'hydrocarbures ci-dessus, par exemple leur vapocraquage pour conversion en coupes d'hydrocarbures plus légers, peuvent permettre l'élimination de certains métaux (par exemple le nickel, le vanadium ...); par contre, certains autres métaux (par exemple le mercure, l'arsenic...) susceptibles de former des composés volatils et/ou étant volatils à l'état d'élément (mercure) se retrouvent au moins en partie dans les coupes plus légères et peuvent, de ce fait, empoisonner les catalyseurs des procédés de transformation subséquents. Le mercure présente en outre le risque de provoquer des corrosions par formation d'amalgames, par exemple avec les alliages à base d'aluminium, notamment dans les sections des procédés opérant à une température suffisamment basse pour provoquer la condensation de mercure liquide (fractionnements cryogéniques, échangeurs).

Des procédés antérieurs sont connus pour éliminer le mercure ou l'arsenic dans les hydrocarbures en phase gazeuse; on opère notamment en présence de masses solides, lesquelles peuvent être dénommées indifféremment : masses d'adsorption, de captation, de piégeage, d'extraction, de transfert de métaux.

Pour ce qui concerne les masses pour démercuration : le brevet US 3194629 décrit des masses constituées de soufre ou encore d'iode déposé sur charbon actif.

Le brevet US 4094777 de la demanderesse décrit d'autres masses comprenant du cuivre au moins en partie sous forme de sulfure et un support minéral. Ces masses peuvent également renfermer de l'argent.

La demande française 87-07442 de la demanderesse décrit un mode de préparation spécifique des dites masses.

Le brevet FR 2534826 décrit d'autres masses constituées de soufre élémentaire et d'un support minéral.

Pour ce qui concerne la désarsénification :

Le brevet DE 2149993 enseigne d'utiliser les métaux du groupe VIII (nickel, platine, palladium).

Le brevet US 4069140 décrit l'utilisation de diverses masses absorbantes. L'oxyde de fer supporté est décrit. l'emploi d'oxyde de plomb est décrit dans le brevet US 3782076 et celui d'oxyde de cuivre dans le brevet US 3812653.

Or, si certains des produits décrits dans l'art antérieur présentent de bonnes performances pour la démercuration ou encore pour la désarsénification de gaz (par exemple l'hydrogène) ou de mélanges gazeux (par exemple le gaz naturel) et plus particulièrement lorsque le gaz naturel contient une quantité importante d'hydrocarbures renfermant trois ou plus de trois atomes de carbone, les essais effectués par la demanderesse montrent que les mêmes produits se révèlent peu efficaces dès que les charges contiennent des composés autres que les métaux élémentaires, par exemple pour l'arsenic, des arsines comprenant des chaînes hydrocarbonées renfermant deux ou plus de deux atomes de carbone ou bien, pour le mercure, le diméthylmercure et les autres composés du mercure comprenant des chaînes hydrocarbonées renfermant deux ou plus de deux atomes de carbone et, éventuellement d'autres éléments non métalliques (soufre, azote...).

L'objet de l'invention est un procédé d'élimination du mercure contenu dans une charge hydrocarbonée qui remédie aux défauts des procédés antérieurs. Selon ce procédé on fait passer un mélange de la charge avec de l'hydrogène au contact d'un catalyseur renfermant au moins un métal du groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel et le palladium suivi de- ou mélangé à- une masse de captation renfermant du soufre ou un sulfure de métal.

Lorsque la charge renferme aussi de l'arsenic, celui-ci est également éliminé. On opère de préférence avec la charge au moins en partie en phase liquide.

Dans la présente invention on a également constaté que, afin de maintenir dans la masse de captation une concentration constante en soufre total (soufre élémentaire et éventuellement soufre sulfure) il peut se révéler avantageux d'introduire simultanément avec la charge :

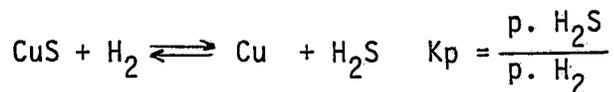
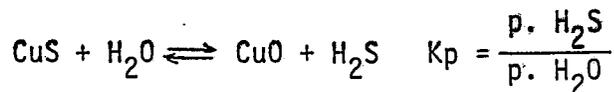
- du soufre sous forme de sulfure d'hydrogène (H₂S) et/ou

- du soufre sous forme de polysulfure organique (par exemple, un dialkyl polysulfure).

Bien que le soufre puisse être introduit soit avec la charge (polysulfure organique) et/ou soit avec l'hydrogène (H₂S), en amont du catalyseur, il peut également se révéler préférable de l'introduire entre le réacteur contenant le catalyseur et celui contenant la masse de captation, afin de limiter le taux de sulfuration à l'équilibre dudit catalyseur.

En fonction des conditions opératoires, et notamment de la pression partielle d'hydrogène et/ou de la

pression partielle d'eau (si de l'eau est présente), la proportion de soufre introduite pourra être ajustée, comme il est connu de l'homme de métier, de façon à contrôler les équilibres de désulfuration de la masse de captation et de maintenir dans celle-ci une concentration constante en soufre, comme il vient d'être dit, en relation avec les équilibres :



De préférence, le composé du soufre est introduit entre le réacteur contenant le catalyseur et le réacteur contenant la masse de captation.

Il a enfin été découvert, d'une façon surprenante, qu'en présence de concentrations élevées en arsenic ou encore en présence de vitesses volumétriques horaires "liquides" élevées provoquant une captation imparfaite de l'arsenic (par exemple moins de 90%) sur le catalyseur, la masse de captation du mercure fonctionne également de manière très satisfaisante pour la captation de l'arsenic.

Le catalyseur entrant dans la composition de l'ensemble faisant l'objet de la présente invention est constitué d'au moins un métal M choisi dans le groupe formé par le fer, le nickel, le cobalt et le palladium, utilisé tel quel ou de préférence déposé sur un support. Le métal M doit se trouver sous forme réduite au moins pour 50% de sa totalité.

Le support peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, les silices-alumines, la silice, les zéolithes, le charbon actif, les argiles et les ciments alumineux. On utilise de préférence le nickel ou l'association du nickel avec le palladium.

La proportion de métal M par rapport au poids total de catalyseur est comprise entre 0,1 et 60%, plus particulièrement entre 5 et 60% et de façon préférée de 5 à 30%. Dans le cas de l'association avec du palladium, la proportion de ce métal par rapport au poids total de catalyseur est comprise entre 0,01 et 10% et de façon préférée de 0,05 à 5%.

Le dispersant minéral solide pourra être constitué avantageusement par une alumine ou un aluminat de calcium. Il présentera de préférence une grande surface et un volume poreux suffisant, c'est-à-dire respectivement au moins 50 m²/g et au moins 0,5 cm³/g, par exemple 50 à 350 m²/g et 0,5 à 1,2 cm³/g.

La préparation d'un tel catalyseur est suffisamment connue de l'homme de métier pour ne pas être répétée dans le cadre de la présente invention.

Avant utilisation, le catalyseur est, si nécessaire, réduit par de l'hydrogène ou par un gaz en renfermant à une température de 150 à 600°C.

La masse de captation entrant dans la composition de l'ensemble faisant l'objet de la présente invention est constituée par du soufre ou un composé soufré déposé sur un support ou dispersant minéral solide choisi; par exemple, dans le groupe formé par l'alumine, les silice-alumines, la silice, les zéolithes, les argiles, les charbons actifs, les ciments alumineux.

On peut utiliser comme masse de captation du soufre déposé sur un support et par exemple un produit commercial tel le calgon HGR et plus généralement tout produit constitué par du soufre déposé sur un charbon actif ou sur une alumine macroporeuse tel que décrit dans le brevet français 2534826.

On utilisera de préférence un composé renfermant du soufre et un métal P où P est choisi dans le groupe formé par le cuivre, le fer, l'argent et, de façon préférée, par le cuivre ou l'association cuivre-argent. Au moins 50% du métal P est employé sous forme de sulfure.

Cette masse de captation peut être préparée selon la méthode préconisée dans le brevet US 4094777 de la demanderesse ou encore par dépôt d'oxyde de cuivre sur une alumine puis sulfuration au moyen d'un polysulfure organique tel que décrit dans la demande de brevet français 87/07442 de la demanderesse.

La proportion de soufre élémentaire combiné ou non dans la masse de captation est avantageusement comprise entre 1 et 40% et de façon préférée entre 1 et 20% en poids.

La proportion en métal P combiné ou non sous forme de sulfure sera de préférence comprise entre 0,1 et 20% du poids total de la masse de captation.

L'ensemble constitué par le catalyseur et la masse de captation pourra être mis en oeuvre soit dans deux réacteurs soit en un seul.

Lorsque deux réacteurs seront utilisés, ils pourront être disposés en série, le réacteur renfermant le catalyseur étant avantageusement placé avant celui renfermant la masse de captation.

Lorsqu'un seul réacteur est utilisé, le catalyseur et la masse de captation pourront être disposés soit en deux lits séparés soit mélangés intimement.

Selon les quantités de mercure et/ou d'arsenic (calculées sous forme élémentaire) contenues dans la charge, le rapport volumique du catalyseur à la masse de captation pourra varier entre 1:10 et 5:1.

Lorsque l'on opère en réacteurs séparés, on pourra, en ce qui concerne le catalyseur, opérer dans un domaine de température pouvant aller de 130 à 250°C, plus avantageusement de 130 à 220°C et de façon préférée entre 130 et 180°C.

Les pressions opératoires seront choisies de préférence de 1 à 50 bars absolus, plus particulièrement de 2 à 40 bars et de façon plus avantageuse de 5 à 35 bars.

La masse de captation travaillera à une température de 0 à 175°C, plus particulièrement entre 20 et 120°C et plus avantageusement entre 20 et 90°C sous des pressions de 1 à 50 bars absolus, plus particulièrement de 2 à 40 bars et préférentiellement de 5 à 35 bars.

Les vitesses spatiales calculées par rapport à la masse de captation peuvent être de 1 à 50 h⁻¹ et plus particulièrement de 1 à 30 h⁻¹ (volumes - liquide - par volume de masse et par heure).

Le débit d'hydrogène, rapporté au catalyseur est compris par exemple entre 1 et 500 volumes (gaz aux conditions normales) par volume de catalyseur et par heure.

Lorsqu'on opère en un réacteur unique, on a intérêt à adopter plus particulièrement une gamme de températures comprise entre 130 et 175°C et de façon préférée entre 130 et 150°C.

Les charges auxquelles s'applique plus particulièrement l'invention renferment de 10⁻³ à 1 milligramme de mercure par kilogramme de charge et, éventuellement de 10⁻² à 10 milligrammes d'arsenic par kilogramme de charge.

EXEMPLE 1 (comparaison)

5 kilogrammes d'un support d'alumine macroporeux (préparé par autoclavage à la vapeur d'alumine de transition) sous forme de billes de 2-4 mm de diamètre, présentant une surface spécifique de 160 m²/g et un volume poreux total de 1,05 cm³/g - volume macroporeux (pores de diamètres supérieurs à 0,1 µm) : 0,4 cm³/g - sont imprégnés par 20% en poids de nickel sous forme d'une solution aqueuse de nitrate. Après séchage à 120°C durant 5 heures et activation thermique à 450°C pendant deux heures sous balayage d'air, on obtient 6,25 kg de billes contenant 20% de nickel en poids.

50 cm³ de catalyseur sont alors chargés dans un réacteur en acier de 3 cm de diamètre, en 5 lits égaux séparés chacun par un tampon de laine de verre.

On fait ensuite subir au catalyseur un traitement sous hydrogène dans les conditions suivantes :

Pression : 2 bars

Débit d'hydrogène : 20 l/h

Température : 400°C.

La durée du traitement est de 8 heures jusqu'à conversion d'au moins 90% de l'oxyde de nickel en nickel métal.

On fait ensuite passer sur le catalyseur, en flux ascendant, un condensat lourd de gaz liquéfié bouillant dans la gamme des points d'ébullition de 30 à 350°C et contenant 50 ppb de mercure, avec de l'hydrogène dans les conditions suivantes :

Débit de charge : 500 cm³/h

Température : 180°C

Pression d'hydrogène : 30 bars

Débit d'hydrogène 2 litres/ heure

On laisse passer le condensat et l'hydrogène durant 200 heures. Les résultats d'analyses du mercure dans le produit au bout de 50, 100, 200 et 400 heures sont résumés dans le tableau 1.

Pendant les 400 heures de l'essai, la teneur en mercure sortant du réacteur est d'environ 50 ppb.

Le test est alors arrêté et après séchage du catalyseur par balayage à l'azote, ce dernier est déchargé lit par lit. Sur chacun d'eux, on mesure la teneur pondérale en mercure. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

On voit que ce catalyseur présente une efficacité très faible pour retenir le mercure.

EXEMPLE 2 (comparaison)

Dans cet exemple, on prépare une masse de captation constituée d'un sulfure de cuivre, déposé sur un support d'alumine telle que décrite dans le brevet US n°4094777 de la demanderesse.

50 cm³ de cette masse sont alors chargés dans un réacteur identique à celui décrit dans l'exemple 1.

La disposition de la masse en 5 lits séparés ainsi que son volume total sont en tous points comparables à l'exemple 1. On fait ensuite passer sur la masse, en flux ascendant, un condensat lourd de gaz liquéfié identique à celui décrit dans l'exemple 1 et contenant 50 ppb de mercure dans les conditions suivantes :

Débit de charge : 500 cm³/h

Pression totale : 30 bars absolus

Température : ambiante

On laisse passer le condensat durant 400 heures. Les résultats d'analyses du mercure dans le produit au bout de 50, 100, 200 et 400 heures sont résumés dans le tableau 1.

On constate que la masse de captation ne permet pas d'obtenir une décontamination totale pendant la durée du test.

Le test est ensuite arrêté et, après séchage de la masse de captation par balayage à l'azote, celle ci est

déchargée lit par lit. Sur chacun, on mesure la teneur pondérale en mercure, les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

On constate la présence de mercure sur l'ensemble des 5 lits, indice d'une certaine saturation de la masse de captation.

5

EXEMPLE 3 (selon l'invention)

Dans un premier réacteur, on charge le catalyseur au nickel de l'exemple 1, selon la technique décrite dans ledit-exemple.

Dans un second réacteur, on charge 50 cm³ de la masse de captation de l'exemple 2 selon la technique décrite dans ledit exemple.

10

Après que le catalyseur ait été réduit selon les conditions de l'exemple 1, les deux réacteurs sont mis en série sous hydrogène.

On fait alors passer en flux ascendant sous hydrogène le même condensat lourd de gaz liquéfié que dans l'exemple 1 renfermant 50 ppb de mercure, successivement sur le catalyseur puis sur la masse de captation.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

15

Débit de charge (ramené à la masse de captation): 500 cm³/h

Catalyseur au nickel

Température : 180°C

Pression d'hydrogène : 30 bars absolus

Débit d'hydrogène : 2 litres/heure

20

Masse de captation au sulfure de cuivre

Température : 20°C

Pression d'hydrogène : 30 bars absolus

Débit d'hydrogène : 2 litres/heure.

On laisse passer le condensat durant 400 heures. Les résultats d'analyses de mercure dans le produit au bout de 50, 100, 200 et 400 heures sont résumés dans le tableau 1 ci-après.

25

On constate, d'une façon inattendue, que l'association du catalyseur et d'une masse de captation permet d'obtenir une décontamination satisfaisante du condensat.

Le test est ensuite arrêté et après séchage du catalyseur et de la masse de captation par balayage à l'azote, celles-ci sont déchargées lit par lit.

30

Sur chacun de ceux-ci on mesure la teneur en mercure. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 pour ce qui concerne la masse de captation, aucune trace de mercure n'est détectée sur le catalyseur.

On voit que plus de 90% du mercure sont fixés sur le premier lit de la masse de captation soit 1/5 de ladite masse. Les 4/5 de la masse restent donc encore disponibles pour fixer le mercure au bout de 400 heures. On peut donc s'attendre à des durées de fonctionnement efficace très importantes.

35

EXEMPLE 4 selon l'invention

On opère comme dans l'exemple 3 mais avec un condensat lourd de gaz liquéfié renfermant 400 ppb de mercure.

L'efficacité de la masse de captation ainsi que le gradient des concentrations en mercure restent, toutes proportions gardées, sensiblement égales à ceux indiqués dans l'exemple 3.

40

EXEMPLE 5 selon l'invention

Dans un premier réacteur, on charge le catalyseur au nickel de l'exemple 1 selon la technique décrite dans ledit exemple.

45

Dans un second réacteur identique au premier, on charge une masse de captation composée de 13% en poids de soufre sur charbon actif, de type Calgon HGR, préparée selon le brevet US 3194629.

Cette masse de captation est disposé en 5 lits, séparés selon la technique utilisée dans l'exemple 1, son volume total est égal à celui du catalyseur contenu dans le premier réacteur.

Après que le catalyseur ait été réduit selon les conditions de l'exemple 1, les deux réacteurs sont mis en série sous hydrogène.

50

On fait alors passer le même condensat renfermant 50 ppb de mercure selon des conditions en tous points identiques à celles décrites dans l'exemple 3 et ceci durant 400 heures.

Les résultats d'analyses de mercure dans le produit au bout de 50, 100, 200 et 400 heures sont résumés dans le tableau 1.

55

Le test est arrêté après 400 heures de fonctionnement; catalyseur et masse de captation sont séchés puis déchargés selon le protocole de l'exemple 3.

Les teneurs pondérales en mercure sur chacun des lits de la masse de captation sont indiquées dans le tableau 2.

60

EXEMPLE 6 selon l'invention

On opère comme dans l'exemple 5 à ceci près que l'on utilise 50 cm³ de catalyseur renfermant 20% en poids de nickel et 80% en poids d'aluminate de calcium.

Les résultats d'analyses de mercure dans le produit au bout de 50, 100, 200, 400 heures sont indiqués dans le tableau 1.

65

Après 400 heures de fonctionnement , le test est arrêté, catalyseur et masse de captation sont séchés et déchargés selon la méthode décrite dans l'exemple 3.

Les teneurs pondérales en mercure sur chacun des lits de la masse de captation sont regroupées dans le tableau 2.

5

EXEMPLE 7 selon l'invention

On opère comme dans l'exemple 3 à ceci près que le condensat lourd de gaz liquéfié est remplacé par un naphtha bouillant dans la gamme de points d'ébullition 50 à 180°C, contenant 5 ppm d'arsenic et 50 ppb de mercure et que la quantité de catalyseur au nickel est de 100 cm³ au lieu de 50 cm³.

10 Les résultats d'analyses d'arsenic et de mercure dans le produit au bout de 50, 100, 200 et 400 heures sont résumés dans le tableau 2.

On constate que l'association du catalyseur et de la masse de captation permet d'obtenir une décontamination satisfaisante du naphtha en arsenic et en mercure.

15 Après séchage et déchargement des réacteurs selon le protocole de l'exemple 3, on mesure sur chaque lit les teneurs pondérales en arsenic et en mercure.

Les résultats figurent sur le tableau 2.

On voit que 90% de l'arsenic sont fixés sur le premier lit de catalyseur et 90% du mercure sont fixés sur le premier lit de la masse de captation .

20 EXEMPLE 8 selon l'invention

On opère ainsi que dans l'exemple 7 à ceci près que le débit de charge ramené à la masse de captation est de 1 l/heure (VVH 20).

EXEMPLE 9 selon l'invention

25 On opère ainsi que dans l'exemple 7 mais le débit de charge ramené à la masse de captation est de 250 cm³/heure (VVH 5).

Les analyses d'arsenic et de mercure donnent les résultats mentionnés dans le tableau 1.

Les teneurs pondérales en arsenic et mercure dans chacun des lits du catalyseur et de la masse de captation sont indiquées dans le tableau 2.

30 On voit que les taux d'épuration du mercure et de l'arsenic ne varient guère lorsqu'évolue la VVH.

EXEMPLE 10 selon l'invention

35 Dans cet exemple on prépare 100 cm³ d'un catalyseur renfermant 20% en poids de nickel et 0,5% en poids de palladium sur un support d'alumine que l'on charge dans un premier réacteur en acier de 3 cm de diamètre en cinq lits égaux séparés chacun par un tampon de laine de verre.

Dans un second réacteur identique au premier, on charge 50 cm³ d'une masse de captation obtenue par sulfuration au moyen d'un polysulfure organique d'un précurseur renfermant 10% en poids de cuivre sur un support d'alumine. Cette masse est elle-même répartie en cinq lits égaux.

40 Après que le catalyseur ait été réduit selon les conditions de l'exemple 1 mais avec une température maximum de 350°C, les deux réacteurs sont mis en série sous hydrogène.

On fait alors passer, en flux ascendant, sous hydrogène, un naphtha de caractéristiques identiques à celles décrites dans l'exemple 7, renfermant 5 ppm d'arsenic et 50 ppb de mercure, successivement sur le catalyseur puis sur la masse de captation.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

45 Débit de charge (ramené à la masse de captation):500 cm³/h

Pour le catalyseur :

Température : 100°C

pression d'hydrogène : 30 bars absolus

Débit d'hydrogène : 2 litres/heure

50 Pour la masse de captation :

Température : 60°C

Pression d'hydrogène : 30 bars absolus

Débit d'hydrogène : 2 litres/heure

55 On laisse passer le naphtha durant 400 heures. Les résultats d'analyses de mercure dans le produit au bout de 50, 100, 200 et 400 heures sont résumés dans le tableau 1.

Après séchage puis déchargement des réacteurs, les teneurs pondérales en arsenic et mercure sont mesurées sur chaque lit, tant du catalyseur que de la masse de captation.

Les résultats figurent sur le tableau 2.

60 On observe que les efficacités de captation du mercure et de l'arsenic sont en tous points comparables à celles du catalyseur et de la masse décrits dans l'exemple 7. De plus, l'ajout de palladium au nickel dans le catalyseur permet de travailler à plus basse température.

EXEMPLE 11, suivant l'invention

65 Dans cet exemple, on prépare 50 cm³ d'une masse susceptible de jouer à la fois le rôle de catalyseur et de masse de captation, constituée d'un mélange de nickel métallique, de sulfure de cuivre et de ciment

alumineux.

On prépare d'abord 100 g de sulfure de cuivre finement dispersé en faisant réagir du carbonate basique de cuivre avec une solution à 30% en poids de ditertiononyl polysulfure (produit commercial TPS 37 d'Elf Aquitaine). La pâte obtenue est séchée sous azote à 150°C pendant 16 heures puis activée sous vapeur d'eau à 150°C pendant 5 heures. Le débit de vapeur est de 1000 volumes par volume de produit sec.

5

On prépare séparément 1000 g de nickel de Raney dépyrophorisé (NiPS2 de Procatalyse).

Les deux produits sont malaxés avec 5000 g d'aluminate de calcium commercial (Sécar 80) et de l'eau. La pâte obtenue, extrudée en joncs de 2,5 mm de diamètre est mûrie 16 heures en étuve ventilée sous mélange d'azote et de 10% de vapeur d'eau à 80°C puis séchée sous azote à 120°C durant 5 heures et enfin activée à 400°C sous azote pendant 2 heures.

10

Le produit obtenu, constitué d'extrudés de diamètres 2,1-2,3 mm et de longueur inférieure à 5 mm contient 14,3% de CuS, 14,3% de nickel et 71,4% d'aluminate de calcium.

Cette masse mixte est alors chargée dans un seul réacteur en acier de 3 cm de diamètre et disposée en 5 lits égaux séparés chacun par un tampon de laine de verre.

On fait alors passer, en flux ascendant, sous hydrogène, un naphta de caractéristiques identiques à celles décrites dans l'exemple 7 et renfermant 5 ppm d'arsenic et 50 ppb de mercure.

15

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Débit de charge : 500 cm³/heure

Température : 80°C

Pression d'hydrogène : 30 bars

Débit d'hydrogène : 2 litres/heure.

20

On laisse passer la charge durant 400 heures . Les résultats d'analyses sur les recettes figurent dans le tableau 1.

Après séchage et déchargement du réacteur, les teneurs en arsenic et mercure dans la masse sont mesurées dans chaque lit et répertoriées dans le tableau 2.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

EP 0 332 526 A1

TABLEAU 1

Exemple n°	Durée de l'essai (h)	Concentration en arsenic dans le produit (ppb)				Concentration en mercure dans le produit (ppb)			
		50	100	200	400	50	100	200	400
1						40-50	40-50	40-50	40-50
2						5	17,50	27,5	30
3						0,5	1,5	2,5	2,5
4						3,5	10	18	20
5						1	5	7	8
6						1	4	6	6
7		<10	<10	<10	<10	0,5	1,5	2,5	2,5
8		<10	<10	<10	<10	0,6	1,6	2,5	2,5
9		<10	<10	<10	<10	0,4	1,4	2,5	2,5
10		<10	<10	<10	<10	1	2	2,5	2,5
11		<10	<10	<10	<10	2	3	6	6