



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94400193.2**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C10G 45/04**, B01J 25/00,  
C10G 25/00

㉔ Date de dépôt : **28.01.94**

③① Priorité : **08.02.93 FR 9301442**

④③ Date de publication de la demande :  
**17.08.94 Bulletin 94/33**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**DE FR GB NL**

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

⑦② Inventeur : **Cameron, Charles**  
**118, rue d'Assas**  
**F-75006 Paris (FR)**  
Inventeur : **Cosyns, Jean**  
**50, route d'Herbeville**  
**F-78580 Maule (FR)**  
Inventeur : **Sarrazin, Partick**  
**5, Allée des Glysines**  
**F-92500 Rueil Malmaison (FR)**  
Inventeur : **Boitiaux, Jean-Paul**  
**4, avenue des Ursulines**  
**F-78300 Poissy (FR)**  
Inventeur : **Courty, Philippe**  
**91, rue Condorcet**  
**F-78800 Houilles (FR)**

⑤④ **Procédé d'élimination d'arsenic dans des hydrocarbures par passage sur une masse de captation présulfurée.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'élimination d'arsenic dans des hydrocarbures dans lequel la masse de captation est prétraitée avant d'être mise au contact de la charge à épurer. La masse de captation renferme au moins un élément choisi dans le groupe formé par le fer, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène, le palladium et le chrome et au moins 5 % en poids dudit (desdits) élément(s) est sous forme de sulfure. Le prétraitement consiste en une imprégnation avec un composé soufré opérée simultanément avec réduction. Le procédé d'élimination d'arsenic a lieu entre 120 et 250°C en présence de 0-1 000 mg de soufre/kg de charge.

La présente invention concerne l'élimination d'arsenic dans des hydrocarbures. Plus particulièrement l'invention concerne le prétraitement d'une masse de captation d'arsenic permettant la captation de celui-ci avec une très grande efficacité dès la période initiale de démarrage du procédé.

Il est connu que les condensats liquides (sous produits de la production du gaz) et certains pétroles bruts peuvent contenir de nombreux composés métalliques à l'état de traces et souvent sous forme de complexes organométalliques. Ces composés métalliques sont très souvent des poisons des catalyseurs utilisés lors des transformations de ces coupes en produits commerciaux.

Il est donc avantageux d'épurer les charges destinées à être envoyées dans des procédés de transformation de condensats ou de bruts pour éviter un entraînement d'arsenic. L'épuration de la charge en amont des procédés de traitement permet de protéger l'ensemble de l'installation.

Des procédés de la demanderesse présentent de bonnes performances pour la démercurisation et la désarsénification des hydrocarbures liquides servant comme charges de divers procédés de traitement. Le brevet US 4,911,825 de la demanderesse montre clairement l'avantage d'effectuer une captation de mercure et éventuellement d'arsenic dans un procédé en deux étapes où la première étape consiste à mettre en contact la charge en présence d'hydrogène avec un catalyseur renfermant au moins un métal du groupe constitué par le nickel, le cobalt, le fer et le palladium. Le mercure n'est pas (ou très peu) capté par le catalyseur mais est capté, dans une deuxième étape, par une masse renfermant du soufre ou des composés soufrés.

La demande de brevet WO 90/10.684 de la demanderesse décrit un procédé d'élimination du mercure et éventuellement d'arsenic présent dans des hydrocarbures liquides. Cette invention concerne des catalyseurs ayant la propriété de résister à l'empoisonnement par le soufre (thiorésistance). Ces nouveaux catalyseurs permettent la captation du mercure et d'arsenic dans des conditions trop sévères pour les catalyseurs décrits dans l'art antérieur.

Ce procédé est particulièrement utile pour l'épuration de charges difficiles comme, par exemple, des gasoils provenant d'un fractionnement du pétrole brut dans lequel la teneur en soufre est souvent entre 0,4 et 1,0 % poids. Par contre, le procédé décrit dans le brevet US 4,911,825 est plus performant pour des charges ayant des teneurs en soufre moins élevées, par exemple inférieures à 0,15 % poids.

Mais on a constaté qu'avec certaines charges ayant de faibles teneurs en soufre, par exemple inférieures à 0,07 % poids, l'efficacité de captation d'arsenic au début de la mise en oeuvre du procédé de désarsénification est plus faible dans les premières centaines d'heures de mise en régime que par la sui-

te. Il a été aussi trouvé que l'efficacité de captation d'arsenic est moins bonne pour des charges très pauvres en soufre, par exemple inférieures à 0,02 % pds. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'augmenter la température de fonctionnement du réacteur de plusieurs dizaines de degrés et/ou le débit d'hydrogène pour permettre une captation suffisante d'arsenic.

Le brevet US-4,046,674 décrit un procédé d'élimination d'arsenic (en quantité supérieure à 2 ppm) avec une masse de captation contenant au moins un composé du nickel (qui est au moins un sulfure) en quantité 30-70% poids NiO, et au moins un composé du molybdène (qui est au moins un sulfure) en quantité 2-20% poids Mo O<sub>3</sub>. Ce sulfure mixte absorbant nécessite, pour ne pas se désulfurer, la présence de grandes quantités de soufre (supérieures à 0,1%) dans la charge et des températures élevées de fonctionnement (de l'ordre de 288 et 343°C dans les exemples).

La présente invention permet de s'affranchir de ces inconvénients.

Il a en effet été découvert que le prétraitement des masses de captation d'arsenic par un agent soufré en présence d'un agent réducteur, conduit à une réduction importante de la durée de mise en régime du procédé et à une bonne efficacité de captation d'arsenic même avec une charge très pauvre en soufre, et à des températures basses (inférieures ou égales à 250°C).

L'objet de la présente invention est un procédé d'élimination d'arsenic dans lequel la masse de captation est prétraitée avant d'être mise en contact avec la charge à épurer. Selon ce procédé, un mélange de la charge avec de l'hydrogène est mis en contact avec une masse de captation présulfurée renfermant au moins un métal du groupe formé par le fer, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène, le chrome et le palladium où au moins 5 % du métal est à l'état de sulfure, et en général au plus 50%.

La masse de captation entrant dans la composition de la présente invention est constituée d'au moins un métal M choisi dans le groupe formé par le fer, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène et le palladium et d'un support. Le métal M doit se trouver sous forme sulfure pour au moins 5 % de sa totalité et pour au plus, en général, 50%. On utilise de préférence le nickel ou l'association du nickel avec le palladium.

Le dispersant minéral solide (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. Il présentera de préférence une grande surface, un volume poreux suffisant et un diamètre moyen des pores adéquat. La surface BET devra être supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g et de préférence entre environ 100 et 350 m<sup>2</sup>/g. Le support devra posséder un volume poreux, mesuré par désorption d'azote, d'au moins 0,5 cm<sup>3</sup>/g et de préférence

entre 0,6 et 1,2 cm<sup>3</sup>/g et un diamètre moyen des pores au moins égal à 70 nm et de préférence supérieur à 80 nm (1 nm = 10<sup>-9</sup>m).

La préparation d'un solide (ou précurseur de la masse de captation) contenant au moins un métal M sous forme métallique ou sous forme d'oxyde métallique supporté est suffisamment connue de l'homme de métier pour ne pas être décrite dans le cadre de la présente invention. La teneur en métal M dans la masse (calculée sous forme oxyde) est de préférence d'au moins 5 % en poids et d'au plus 60 % en poids, et encore plus avantageusement au plus 30%. Le cas du palladium est particulier, on pourra avoir au plus 0,2% en poids de palladium (calculé forme métal).

Le procédé de présulfuration est décrit dans le brevet EP-466.568 (dont l'enseignement est ci-inclus).

Le précurseur de la masse renfermant le(s) métal (métaux) supporté(s) sous forme métallique et/ou oxyde, est

a) dans une première étape, imprégné par une solution aqueuse ou organique ou une suspension aqueuse ou organique renfermant d'une part au moins un agent réducteur organique, et d'autre part au moins un agent sulfuré choisi dans le groupe constitué par :

- au moins un polysulfure organique en mélange avec du soufre élémentaire,
- au moins un disulfure organique éventuellement en mélange avec du soufre élémentaire,
- au moins un sulfure organique ou minéral éventuellement en mélange avec du soufre élémentaire,
- le soufre élémentaire,

b) dans une seconde étape, on traite thermiquement le précurseur ainsi imprégné. La température est par exemple entre 100-200°C, généralement entre 130-170°C et plus particulièrement autour de 150°C. La durée de traitement est de 30 mn à 3 h.

L'addition du soufre peut se faire, hors site, en imprégnant le précurseur de la masse de captation soit par le sulfure d'ammonium et/ou une suspension colloïdale de soufre dans l'eau soit par un agent soufré, c'est à dire le soufre et/ou un ou plusieurs composés soufrés, dans une solution organique. Un agent réducteur est par exemple, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'hydrazine, le formiate de méthyle, l'acide formique, etc...

Avant d'être mise au contact de la charge à traiter, la masse de captation est, si nécessaire, réduite par de l'hydrogène ou par un gaz renfermant de l'hydrogène à une température de 120 à 600°C et de préférence de 140 à 400°C.

Le solide ainsi préparé, présulfuré puis réduit constitue la masse de captation, dans sa forme active, de la présente invention.

La masse de captation peut être employée dans un domaine de température pouvant aller de 120 à 250°C, plus avantageusement de 130 à 220°C ou encore 130-200°C, de façon préférée 140-190°C et de façon encore plus préférée de 140 à 180°C. Les pressions opératoires seront choisies de préférence de 1 à 40 bars et plus avantageusement de 5 à 35 bars. Les vitesses spatiales calculées par rapport à la masse de captation peuvent être de 1 à 50 h<sup>-1</sup> et plus particulièrement de 1 à 30 h<sup>-1</sup> (volume de liquide par volume de masse par heure).

Le débit d'hydrogène rapporté à la masse de captation est compris par exemple entre 1 et 500 volumes (gaz aux conditions normales) par volume de la masse par heure.

Les charges auxquelles s'appliquent plus particulièrement l'invention renferment de 0 à 1000 milligrammes de soufre par kilogramme de charge et de 10<sup>-3</sup> à 5 milligrammes d'arsenic par kilogramme de charge.

Les exemples qui suivent précisent le procédé à titre indicatif sans toutefois en limiter la portée.

## EXEMPLES

Masse de captation A : Quinze kilogrammes d'un support d'alumine macroporeux sous forme de billes de 1,5-3 mm de diamètre et présentant une surface spécifique de 160 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux total de 1,05 cm<sup>3</sup>/g et un volume macroporeux (diamètre > 0,1 µm) de 0,4 cm<sup>3</sup>/g sont imprégnés par 20 % en poids de nickel sous forme d'une solution aqueuse de nitrate. Après séchage à 120°C durant 5 h et activation thermique à 450°C pendant 2 h sous balayage d'air, on obtient des billes contenant 25,4 % en poids d'oxyde de nickel.

Masse de captation B : Cinq kilogrammes de la masse A sont imprégnés à sec par une solution renfermant 175 g de DEODS diéthanoldisulfure (dont 74 g de soufre) dans 5150 cm<sup>3</sup> d'une solution de formiate de méthyle à 15 % dans un white spirit. Le catalyseur ainsi préparé est activé à 150°C pendant 1 h.

La masse de captation (50 cm<sup>3</sup>) travaille dans tous les exemples ci-dessous à 180 °C et en flux ascendant. Les tests de captation ont duré 21 jours. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 1.

## EXEMPLE 1 (comparatif)

La masse de captation A a été réduite à 400°C sous un débit de 20 l/h de d'hydrogène à 2 bars de pression pendant 4 h. Ensuite, le réacteur a été refroidi à la température de réaction 180°C. On fait ensuite passer sur la masse de captation un condensat lourd de gaz liquéfié avec de l'hydrogène. Le débit de la charge est de 400 cm<sup>3</sup>/h et celui de l'hydrogène de 3,5 l/h. Le test est effectué sous une pression de 35 bars.

Le condensat utilisé pendant ce test (condensat

A) possède les caractéristiques suivantes :

point d'ébullition initial : 21°C

point d'ébullition final : 470°C

teneur en arsenic : 65 µg/kg

teneur en soufre : 237 mg/kg

Une quantité d'arsenic, de 5 à 10 µg/kg, a été détectée dans les échantillons de l'effluent prélevés pendant les 72 premières heures.

#### EXEMPLE 2 (comparatif)

Un deuxième test de captation d'arsenic a été effectué utilisant un condensat (condensat B) ayant les caractéristiques suivantes :

point d'ébullition initial : 21°C

point d'ébullition final : 491°C

teneur en arsenic 80 : µg/kg

teneur en soufre : 117 mg/kg

Les conditions de préréduction et d'opération sont identiques à celles du test de l'exemple 1. On note, comme dans l'exemple 1, de teneurs d'arsenic dans les effluents, de 5 à 10 µg/kg, pendant les 240 premières heures de mise en régime.

#### EXEMPLE 3 (selon l'invention)

Le réacteur a été chargé de 50 cm<sup>3</sup> de la masse de captation B, présulfuré comme décrit ci-dessus. Toutes les autres conditions de test sont identiques à celles indiquées dans l'exemple 1 incluant la charge (condensat A). La teneur en arsenic reste inférieure à la limite de détection (< 5 µg/kg) pendant tout le test.

#### EXEMPLE 4 (selon l'invention)

Cette fois ci, la masse de captation B a été réduite à 300°C sous un débit de 20 l/h de d'hydrogène à 2 bars de pression pendant 6 h avant de le refroidir à la température de réaction 180°C. On note aussi que la teneur d'arsenic dans l'effluent est inférieure à la limite de détection (< 5 µg/kg) pendant tout le test.

Les résultats des tests sont reportés sur la figure 1.

Les valeurs au-dessous de la ligne indiquent des concentrations inférieures à la limite de détection. Les symboles sont décalés uniquement pour faciliter leur visualisation et ne représentent pas les valeurs réelles.

#### Revendications

1. Procédé d'élimination d'arsenic dans une charge hydrocarbonée contenant de 0 à 1000 mg de soufre/kg, caractérisé en ce que la charge avec de l'hydrogène est mise au contact à une température de 120-250°C, une pression de 1-40 bars et une vitesse spatiale de 1 à 50 h<sup>-1</sup>, avec une masse de captation

renfermant un support et au moins un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène, le chrome et le palladium, 5-50% en poids dudit ou desdits métaux étant combiné à l'état de sulfure, et que la masse est obtenue par imprégnation du précurseur renfermant ledit ou lesdits métaux supporté, sous forme métallique et/ou oxyde, à l'aide d'une solution aqueuse ou organique ou une suspension aqueuse ou organique renfermant d'une part au moins un agent réducteur et d'autre part au moins un agent sulfuré choisi dans le groupe constitué par :

- au moins un polysulfure organique en mélange avec du soufre élémentaire,
- au moins un disulfure organique éventuellement en mélange avec du soufre élémentaire,
- au moins un sulfure organique ou minéral éventuellement en mélange avec du soufre élémentaire,
- le soufre élémentaire

ledit précurseur imprégné étant ensuite traité thermiquement.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le débit d'hydrogène est compris entre 1 et 500 volume de gaz par volume de masse de captation et par heure.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge renferme 10<sup>-3</sup> à 5 mg de mercure par kg de charge.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal est le nickel.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les métaux sont le nickel et le palladium.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support est choisi dans le groupe constitué par l'alumine, les silice-alumines, la silice, les zéolithes, le charbon actif, les argiles et les ciments alumineux.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'état de sulfure est obtenu par imprégnation, hors du réacteur, du précurseur de la masse de captation, à l'aide d'au moins un liquide contenant du soufre choisi dans le groupe constitué par le sulfure d'ammonium, une suspension colloïdale de soufre dans l'eau, une solution organique de soufre, une solution organique de composé(s) soufré(s).

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge est mise au contact de la masse à une température de 130-200°C.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en métal dans la masse (calculée en oxyde de métal) est d'au plus 30% en poids, le métal n'étant pas le palladium.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en palla-

dium (calculée en métal) est d'au plus 0,2%.

**11.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le précurseur est réduit sous hydrogène à 120-600°C avant d'être mis en contact de la charge.

5

**12.** Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le précurseur est traité thermiquement entre 100 et 200°C dans la seconde étape.

10

15

20

25

30

35

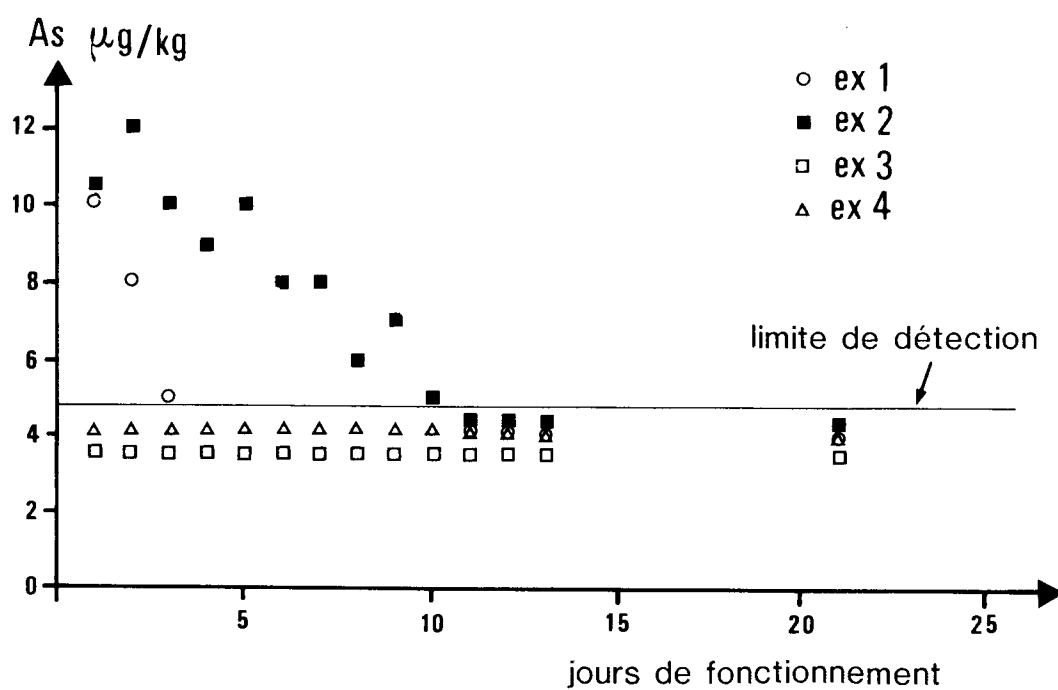
40

45

50

55

5





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 94 40 0193

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
Y	US-A-4 046 674 (UNION OIL) * le document en entier *	1-12	C10G45/04 B01J25/00 C10G25/00
Y	---	9	
Y	EP-A-0 466 568 (EURECAT) * revendications 1-16 *	1-12	
A	US-A-4 069 140 (ATLANTIC RICHFIELD) * le document en entier *	1-12	
D,A	EP-A-0 332 526 (IFP) ---		
D,A	WO-A-90 10684 (IFP) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C10G B01J
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		15 Mars 1994	Michiels, P
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>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</p> <p>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  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1500 01.82 (P04006)