

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 999 951**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **12 62526**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 20/02** (2013.01), **B 01 J 27/04**, **23/72**, **37/20**,
27/043, **B 01 D 53/64**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 21.12.12.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 27.06.14 Bulletin 14/26.

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** :

⑦1 **Demandeur(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : PORCHERON FABIEN, BAUDOT ARNAUD et BARTHELET KARIN.

⑦3 **Titulaire(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑦4 **Mandataire(s)** : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 **MASSE DE CAPTATION POLYMETALLIQUE POUR LA CAPTATION DES METAUX LOURDS.**

⑤7 L'invention a pour objet une masse de captation pour la captation des métaux lourds dans un effluent liquide ou gazeux, comprenant un support solide poreux, du sulfure de cuivre et au moins un deuxième sulfure métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel et dans laquelle le rapport du pourcentage en poids du ou des métaux autres que le cuivre au pourcentage en poids du cuivre est compris entre 0,01 et 2. L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ladite masse de captation et un procédé de captation de métaux lourds dans un effluent gazeux ou liquide, dans lequel ledit effluent est mis en contact avec ladite masse de captation.

FR 2 999 951 - A1



Masse de captation polymétallique pour la captation des métaux lourds

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention se situe dans le domaine du traitement d'effluents liquides ou gazeux contenant des métaux lourds, en particulier des effluents d'origine pétrolière et leurs dérivés tels que les gaz d'origine industrielle comme le gaz de synthèse, le gaz naturel et les hydrocarbures liquides. Plus précisément, l'invention concerne la captation des métaux lourds, et notamment du mercure, présents dans un effluent gazeux ou liquide, à l'aide
10 d'une masse de captation comprenant au moins deux composés métalliques actifs : le sulfure de cuivre et un deuxième sulfure métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni).

15 ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Le mercure est un contaminant métallique que l'on trouve dans des hydrocarbures gazeux ou liquides produits dans de nombreuses régions du monde, telles que le golfe du Niger, l'Amérique du Sud, l'Afrique du Nord ou la région Asie-Pacifique.

L'élimination du mercure des hydrocarbures est souhaitée au niveau industriel pour
20 plusieurs raisons.

D'une part, la présence de mercure dans ces hydrocarbures fait courir des risques aux opérateurs travaillant au contact de ces produits car le mercure est toxique. Sous forme élémentaire, le mercure est volatil et présente de graves risques de neurotoxicité par inhalation. Sous forme organique, le mercure présente des risques similaires de
25 neurotoxicité par contact cutané.

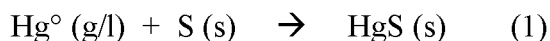
D'autre part, la présence de mercure dans les hydrocarbures est nuisible aux opérations classiques de traitement servant à valoriser ces hydrocarbures. Classiquement, les hydrocarbures sont soumis à des réactions catalytiques telles que l'hydrogénation sélective des oléfines produites par vapocraquage ou le craquage catalytique des hydrocarbures

liquides. Or, les catalyseurs utilisés comprenant généralement des métaux nobles tels que le platine et le palladium peuvent être désactivés par le mercure. En effet, le mercure induit un frittage des catalyseurs par amalgame des nanoparticules de métaux nobles. La réduction de la surface spécifique des catalyseurs conduit à une perte très importante de leur activité catalytique.

Entre autres pour ces raisons, on souhaite éliminer ou au moins réduire la concentration en mercure dans les effluents gazeux ou liquides hydrocarbonés.

Industriellement, l'élimination du mercure des effluents gazeux ou liquides est réalisée par une circulation de l'effluent à traiter au travers de lits de garde remplis de matériaux adsorbants, autrement appelés masses de captation. L'impureté à éliminer, ici le mercure, est alors retenue irréversiblement, de manière préférée par chimisorption, au sein ou à la surface de la masse de captation et l'effluent évacué du lit de masse de captation est alors purifié.

La captation du mercure peut être réalisée en faisant réagir, dans une masse de captation, le mercure avec une phase active à base de soufre élémentaire. En effet, le soufre élémentaire, S, réagit de manière irréversible avec le mercure élémentaire, Hg°, de la façon suivante :



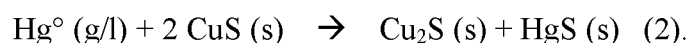
Par « Hg° (g/l) », on entend que le mercure se trouve dissous dans une phase fluide gazeuse (g) ou liquide (l). Par opposition, « (s) » désigne les phases solides constituées par la phase active de la masse de captation et par le produit de la réaction.

La réaction (1) est spontanée et présente une énergie libre ΔG (kJ/mol) négative sur une large plage de température, typiquement de 0 à 150°C. Le produit formé, HgS, appelé cinabre ou métacinabre, est une phase minérale inerte chimiquement et solide sur une vaste gamme de température. Le mercure est ainsi piégé dans la masse de captation et l'effluent à traiter est purifié.

De manière classique, les masses de captation à base de soufre élémentaire sont obtenues par une méthode d'imprégnation de soufre élémentaire sur un support de type charbons actifs.

Cependant, les masses de captation à base de soufre élémentaire déposé sur charbons actifs ont très souvent des problèmes de stabilité lorsque l'effluent à traiter est liquide ou lorsque l'effluent à traiter est gazeux et humide car la phase active peut être entraînée par l'eau ou un autre liquide. Ce phénomène, lié à la faible interaction énergétique entre la phase active et la surface du charbon actif et à la solubilité du soufre dans ces milieux, entraîne une chute drastique de la durée de vie des masses de captation.

Pour remédier à ces désavantages, il est possible d'utiliser des masses de captation à base de sulfures métalliques déposés sur des supports à porosité contrôlée comme, par exemple, des alumines. Le sulfure de cuivre est notamment utilisé du fait de sa stabilité et de son faible coût de fabrication. Le document de brevet US 7645306 décrit le fait que le mercure élémentaire (Hg°) réduit le sulfure de cuivre CuS de manière irréversible selon la réaction suivante :



Il s'agit d'une réaction gaz/solide ou liquide/solide qui est d'autant plus favorisée d'un point de vue cinétique que la surface spécifique de la phase active, dans ce cas le CuS , est importante.

Les masses de captation à base de sulfures métalliques sont classiquement préparées en déposant un précurseur métallique sous forme oxyde, tel que par exemple CuO , sur un support, puis en effectuant une étape de sulfuration permettant de transformer l'oxyde métallique en sulfure métallique. Une masse de captation contenant un support et du sulfure de cuivre est par exemple décrite dans le brevet US 4094777, publié en 1978.

D'autres sulfures métalliques peuvent également être utilisés pour la captation du mercure. Le document de brevet GB 2428598 décrit l'utilisation de sulfures métalliques dont les métaux appartiennent à la première rangée des métaux de transition de la classification périodique de Mendeleïev, notamment le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn), pour purifier le gaz de régénération d'un adsorbant de métaux lourds.

Cependant, l'utilisation des sulfures métalliques, et en particulier des sulfures de cuivre, ne permet pas de résoudre tous les problèmes liés à la captation des métaux lourds dans des effluents gazeux ou liquides. Il a notamment été constaté qu'au-delà d'une certaine teneur, la capacité de rétention des métaux lourds par la masse de captation ne s'améliorait que

peu ou plus malgré l'augmentation de la teneur en sulfure métallique. En effet, la figure 5 de l'article de W.R.A.M Robinson et J.C. Mol (« Characterization and Catalytic Activity of Copper/Alumina Methanol Synthesis Catalysts », *Applied Catalysis*, 44 (1988) 165-177) montre que, pour des teneurs supérieures à 8,5% en poids de cuivre par rapport à la masse du catalyseur $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la surface spécifique de cuivre par gramme de catalyseur diminue. Cela peut être expliqué par le fait qu'au-delà d'une certaine quantité de phase active, les cristallites d'oxyde de cuivre ont tendance à s'agglomérer en amas plus gros. Ceci peut rendre une partie de la phase active inaccessible et également entraîner un bouchage partiel de la porosité, d'où une détérioration du transfert de matière. Il est donc difficile d'obtenir des masses de captation ayant une grande capacité de rétention des métaux lourds.

Enfin, le document de brevet WO 2011/021024 qui revendique une masse de captation de métaux lourds, notamment de mercure, à base d'alumine sur laquelle est déposé en croûte du CuS , conseille de limiter la présence d'autres sulfures métalliques tels que le sulfure de calcium, le sulfure de zinc, le sulfure de fer, le sulfure de nickel, le sulfure de manganèse et le sulfure de chrome à moins de 1% en poids, voire même à moins de 0,1% en poids. La présence de ces métaux est donc considérée comme néfaste au procédé de captation de mercure.

Dans ce contexte, un des objectifs de la présente invention est de proposer une masse de captation ne présentant pas les inconvénients des masses de captation de l'art antérieur, ayant avantageusement une grande capacité de rétention des métaux lourds, et permettant de traiter des effluents liquides et gazeux, même humides, avec une bonne durée de vie.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

La demanderesse a découvert que, de façon surprenante, les masses de captation selon l'invention avaient des performances améliorées d'adsorption de métaux lourds, et notamment de mercure, et pouvaient permettre avantageusement d'atteindre les objectifs identifiés ci-dessus.

En premier lieu, la présente invention a pour objet une masse de captation pour la captation des métaux lourds dans un effluent liquide ou gazeux, comprenant un support solide poreux, du sulfure de cuivre et au moins un deuxième sulfure métallique dont le métal est

choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, et dans laquelle le rapport du pourcentage en poids du ou des métaux autres que le cuivre au pourcentage en poids du cuivre est compris entre 0,01 et 2.

5 Cette masse de captation peut être qualifiée de polymétallique dans la mesure où elle contient au moins deux sulfures métalliques à base de métaux différents. Il a été découvert que les deux types de sulfures métalliques, dont le sulfure de cuivre, agissaient en synergie dans la masse de captation si un certain rapport du pourcentage en poids du ou des métaux autres que le cuivre au pourcentage en poids du cuivre est respecté. La demanderesse a mis en évidence que la capacité d'adsorption à saturation de métaux lourds des masses de
10 captation selon l'invention est, de manière surprenante, supérieure à celle obtenue en additionnant les capacités d'adsorption de chacun des sulfures métalliques présents sur la masse de captation.

La masse de captation selon l'invention peut être utilisée de façon avantageuse pour capter les métaux lourds contenus dans des effluents aussi bien liquides que gazeux, secs ou
15 humides.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ladite masse de captation. Ce procédé de préparation peut comprendre les étapes suivantes :

- A. la préparation d'un matériau comprenant un support solide poreux, un composé de cuivre et au moins un deuxième composé métallique dont le métal est choisi dans le
20 groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, comprenant les sous-étapes suivantes :
- a. la préparation d'une solution aqueuse contenant au moins un précurseur de cuivre et au moins un précurseur d'un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel ;
 - 25 b. l'imprégnation d'un support solide poreux par la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a) ;
 - c. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (b) dans une enceinte close saturée en eau ;
 - d. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (c) ; et
- 30 B. la sulfuration du matériau obtenu à l'issue de l'étape (A) pour transformer les composés métalliques en sulfures métalliques.

Alternativement, ce procédé de préparation peut comprendre les étapes suivantes :

- A. la préparation d'un matériau comprenant un support solide poreux, un composé de cuivre et au moins un deuxième composé métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, comprenant les sous-étapes suivantes :
- 5 a'. la préparation d'une première solution aqueuse contenant au moins un précurseur de cuivre ;
- a''. la préparation d'une deuxième solution aqueuse contenant au moins un précurseur d'un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel ;
- 10 b'. l'imprégnation d'un support solide poreux par la première solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a') et/ou par la deuxième solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a'') ;
- c'. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (b') dans une enceinte close saturée en eau ;
- 15 d'. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (c') ;
- e. l'imprégnation du matériau séché obtenu à l'issue de l'étape (d') par la première solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a') et/ou la deuxième solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a'') ;
- f. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (e) dans une
- 20 g. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (f) ; et
- B. la sulfuration du matériau obtenu à l'issue de l'étape (A) pour transformer les composés métalliques en sulfures métalliques.

Enfin, l'invention a également pour objet et un procédé de captation de métaux lourds dans un effluent gazeux ou liquide, dans lequel ledit effluent est mis en contact avec ladite

25 masse de captation.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre ... et ... »

30 doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

L'invention concerne donc une masse de captation pour la captation des métaux lourds dans un effluent liquide ou gazeux, comprenant un support solide poreux, du sulfure de cuivre et au moins un deuxième sulfure métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, et dans laquelle le rapport du pourcentage en poids du ou des métaux autres que le cuivre au pourcentage en poids du cuivre est compris entre 0,01 et 2.

La masse de captation selon l'invention contient une phase active qui comprend des métaux qui, sous leur forme sulfurée, réagissent avec les métaux lourds. La phase active de la masse de captation selon l'invention comprend du sulfure de cuivre et au moins un deuxième sulfure métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel.

L'expression « sulfure de cuivre » désigne dans la présente demande les composés chimiques de type Cu_xS_y , avec $0,5 \leq x/y < 2$, de préférence $x = 1$ et $y = 1$. De manière préférée, l'expression « sulfure de cuivre » désigne le CuS . Le sulfure de cuivre est le premier sulfure métallique contenu dans la masse de captation selon l'invention.

Le ou les autres sulfures métalliques contenus dans la masse de captation selon l'invention sont à base d'un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). De manière préférée, le ou les métaux du ou des autres sulfures métalliques sont choisis dans le groupe constitué par le manganèse (Mn), le fer (Fe) et le nickel (Ni). Les couples sulfure de cuivre / sulfure de manganèse et sulfure de cuivre / sulfure de fer sont particulièrement préférés. Le métal du deuxième sulfure métallique de la masse de captation peut donc être choisi dans le groupe constitué par le manganèse et le fer.

Le pourcentage en poids total de métaux, exprimé par rapport au poids total de la masse de captation, peut être compris entre 1% et 60%, préférentiellement entre 5% et 40%, et plus préférentiellement entre 6% et 30%.

Le pourcentage en poids total de cuivre, exprimé par rapport au poids total de la masse de captation, peut être compris entre 1% et 59%, préférentiellement entre 5% et 40%, et plus préférentiellement entre 6% et 30%.

Le pourcentage en poids total de métaux autres que le cuivre, exprimé par rapport au poids total de la masse de captation, peut être compris entre 1% et 59%, préférentiellement entre 1,5% et 30%, et plus préférentiellement entre 2% et 10%.

5 Le rapport du pourcentage en poids du ou des métaux autres que le cuivre au pourcentage en poids du cuivre est compris entre 0,01 et 2, préférentiellement entre 0,02 et 1, plus préférentiellement entre 0,05 et 0,6 et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 0,6.

10 Le pourcentage en poids de soufre exprimé par rapport au poids de la masse de captation peut être compris entre 1% et 60%, préférentiellement entre 2% et 40%, plus préférentiellement entre 2% et 15%, plus préférentiellement entre 2% et 10%, et encore plus préférentiellement entre 4% et 10%.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les seuls métaux présents dans la phase active de la masse de captation selon l'invention peuvent être le cuivre, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel. La masse de captation selon l'invention peut donc être exempte d'autres métaux tels que le zinc.

15 Le sulfure de cuivre est de préférence réparti de manière homogène dans l'ensemble de la masse de captation. Il ne forme donc pas de préférence une croûte en surface de la masse de captation.

La masse de captation selon l'invention comprend en outre un support solide poreux.

20 Le support solide poreux peut représenter entre 5% et 99%, préférentiellement entre 20% et 98%, plus préférentiellement entre 50% et 98%, et encore plus préférentiellement entre 60 et 98%, en poids, du poids total de la masse de captation selon l'invention.

25 Ce support solide poreux peut être choisi parmi les supports classiquement connus dans le domaine de la catalyse. Il peut être choisi dans le groupe constitué par les alumines, les silices-alumines, les silices, les argiles, les charbons actifs, les zéolithes, les oxydes de titane, les oxydes de zirconium, et les mélanges de ceux-ci.

30 Avantageusement, le support solide poreux peut être choisi parmi les supports dont la porosité est contrôlée. Il est connu que la porosité des charbons actifs est très variable et difficilement contrôlable. On retrouve quasiment systématiquement dans les charbons actifs une porosité dite microporeuse, c'est-à-dire dont la taille des pores est inférieure de 2 nm selon la définition donnée par la nomenclature IUPAC. La présence de ces pores peut

affecter les performances de la masse de captation car la diffusion des métaux lourds, et notamment du mercure, dans ces micropores est défavorisée. En outre, la présence de micropores peut causer des phénomènes de condensation capillaire, c'est-à-dire de formation de phases liquides dans les pores du support solide si l'effluent gazeux contient
5 des composés condensables, notamment de l'eau et/ou des hydrocarbures.

Le support solide poreux selon l'invention peut donc de préférence être choisi parmi les alumines et les silices-alumines, dont la porosité est contrôlée. De manière plus préférée, le support poreux est une alumine.

Dans le cas où le support poreux est l'alumine, le support solide poreux peut être synthétisé
10 par différentes méthodes connues par l'homme du métier.

Une première méthode de synthèse du support en alumine est la suivante. Un précurseur de type trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, autrement dénommé hydrargillite ou gibbsite, par exemple issu du procédé couramment nommé « Bayer », est déshydraté rapidement. Ce précurseur déshydraté est mis en forme, par exemple par granulation, puis il est soumis à
15 un traitement hydrothermal et enfin à une calcination pour obtenir l'alumine désirée. Cette méthode est décrite plus en détail par exemple dans la partie intitulée « Alumina » de P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet et C. Froidefond, dans « Handbook of Porous Solids » (F. Schüth, K.S.W. Sing et J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002). Cette méthode permet de produire une alumine couramment
20 nommée « alumine flash ».

Une deuxième méthode de synthèse du support en alumine est la suivante. Un gel est tout d'abord obtenu à partir d'un précurseur de type gamma-oxy(hydroxyde) d'aluminium $\text{AlO}(\text{OH})$, autrement dénommé boehmite, présentant des surfaces spécifiques élevées comprises entre 150 et 600 m^2/g . Le gel de boehmite peut par exemple être obtenu par
25 précipitation de solutions basiques et/ou acides de sels d'aluminium induite par changement de pH ou toute autre méthode connue de l'homme de métier. Ce gel est ensuite mis en forme, par exemple par malaxage-extrusion. Puis on effectue une série de traitements thermiques ou hydrothermaux du produit conduisant à l'obtention de l'alumine. Cette méthode est également décrite dans la partie intitulée « Alumina » de P. Euzen, P.
30 Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet et C. Froidefond, dans « Handbook of Porous Solids » (F. Schüth, K.S.W. Sing et J. Weitkamp, Wiley-VCH,

Weinheim, Germany, 2002). Cette méthode permet de produire une alumine couramment nommée « alumine gel ».

Le support solide poreux selon l'invention peut comporter du sodium. La teneur en poids du support solide poreux en oxyde de sodium Na_2O peut être comprise entre 0 ppm en poids et 5000 ppm en poids, préférentiellement entre 100 ppm en poids et 5000 ppm en poids, et plus préférentiellement entre 1000 ppm en poids et 5000 ppm en poids.

En outre, le support solide poreux selon l'invention peut être choisi en fonction de sa porosité. La porosité peut être caractérisée par la surface spécifique et/ou le volume poreux total. Il est entendu dans la présente demande que les caractéristiques de la porosité portent sur le support solide poreux avant dépôt sur celui-ci de la phase active. En effet, selon les méthodes employées, le dépôt de la phase active peut boucher les pores les plus petits, ce qui peut expliquer une différence entre la porosité du support solide poreux avant dépôt de la phase active et la porosité finale de la masse de captation selon l'invention.

Le volume poreux total est déterminé dans la présente invention par porosimétrie au mercure (cf. Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999). La surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T, méthode décrite dans le même ouvrage de référence.

Le support solide poreux peut avoir un volume poreux total compris entre $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, préférentiellement entre $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Le support solide poreux peut avoir une surface spécifique comprise entre $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, préférentiellement entre $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, plus préférentiellement entre $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et encore plus préférentiellement entre $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Le support solide poreux peut se présenter sous différentes formes, en particulier sous forme divisée. Avantageusement, le support solide peut se présenter sous la forme d'une pluralité d'éléments, chaque élément ayant la forme de bille, de cylindre, d'extrudé multilobe, de roue de charrette, de cylindre creux ou toute autre forme géométrique utilisée par l'homme de métier.

La forme du support solide poreux peut déterminer la forme de la masse de captation elle-même. La masse de captation selon l'invention peut donc être sous la forme d'une pluralité

de billes, de cylindres, d'extrudés multilobés, de roues de charrette ou de cylindres creux ou de particules de toute autre forme géométrique utilisée par l'homme de métier.

Selon un mode de réalisation, la masse de captation peut être sous la forme d'une pluralité de billes dont le diamètre est compris entre 0,4 mm et 20 mm, préférentiellement entre 0,5 mm et 15 mm, et plus préférentiellement entre 0,5 mm et 10 mm, ou sous la forme
5 d'une pluralité d'extrudés trilobés dont le diamètre et la longueur sont compris entre 0,4 mm et 20 mm, préférentiellement entre 0,5 mm et 15 mm, et plus préférentiellement entre 0,5 mm et 10 mm.

La présente invention a également pour objet le procédé de préparation de la masse de
10 captation décrite ci-dessus.

La masse de captation selon l'invention peut être préparée par différentes voies de synthèses connues de l'homme du métier. De manière préférée, la préparation de cette masse de captation passe par la préparation d'un matériau comprenant des composés métalliques, puis la sulfuration de ce matériau pour transformer ces composés métalliques
15 en sulfures métalliques.

Le procédé de préparation de la masse de captation selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- A. la préparation d'un matériau comprenant un support solide poreux, un composé de cuivre et au moins un deuxième composé métallique dont le métal est choisi dans le
20 groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, et
- B. la sulfuration du matériau obtenu à l'issue de l'étape (A) pour transformer les composés métalliques en sulfures métalliques.

L'étape (A) du procédé selon l'invention consiste à préparer un matériau comprenant un support solide poreux, un composé de cuivre et au moins un deuxième composé métallique
25 dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel. De préférence, le composé de cuivre est l'oxyde de cuivre, et le deuxième composé métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel est un oxyde métallique.

Cette étape (A) peut être réalisée par les méthodes classiques, connues de l'homme du
30 métier, notamment dans le domaine de la préparation de catalyseur. La préparation de ce

matériau peut être faite en particulier par co-granulation de plusieurs poudres dont celle du support et des différents précurseurs des métaux souhaités dans la masse de captation ou par imprégnation du support solide poreux par au moins une solution contenant le ou les métaux à déposer. De manière préférée, la masse de captation est préparée par
5 imprégnation. L'imprégnation peut être une imprégnation à sec ou une imprégnation humide, de manière préférée à sec.

Par « imprégnation humide », on entend un procédé d'imprégnation dans lequel le support solide poreux est immergé dans une solution contenant le ou les métaux à déposer dont le volume est en excès par rapport au volume poreux du support.

10 Par « imprégnation à sec », on entend un procédé d'imprégnation dans lequel le support solide poreux est rempli par une solution d'imprégnation contenant le ou les métaux à déposer dont le volume est juste nécessaire pour occuper l'intégralité du volume poreux du support.

Selon un mode de réalisation de l'invention, pour préparer une masse de captation selon la
15 présente invention, le support solide poreux peut être imprégné par au moins un précurseur du cuivre et par au moins un précurseur d'un métal choisi parmi le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel.

Les précurseurs de métaux peuvent être n'importe quel sel métallique soluble dans l'eau. Les précurseurs de métaux peuvent notamment être choisis dans le groupe constitué par les
20 acétates métalliques, les nitrates métalliques, les hydroxydes métalliques, les carbonates métalliques et leurs mélanges. De préférence, les précurseurs de métaux sont des nitrates métalliques.

Les précurseurs métalliques peuvent être mis en solution dans de l'eau préalablement à leur dépôt sur le support solide poreux. Selon un mode de réalisation de l'invention, le
25 dépôt de ces précurseurs métalliques peut être effectué en une seule imprégnation à l'aide d'une solution contenant les précurseurs de tous les métaux à déposer ou en plusieurs imprégnations, chacune réalisée avec une solution contenant les précurseurs de tous ou d'une partie des métaux à déposer.

Selon un mode de réalisation préféré, le dépôt des métaux sur le support solide poreux est
30 réalisé en une seule étape d'imprégnation.

Selon ce mode de réalisation, l'étape (A) du procédé de préparation de la masse de captation selon l'invention peut comprendre les sous-étapes suivantes :

- 5 a. la préparation d'une solution aqueuse contenant au moins un précurseur de cuivre et au moins un précurseur d'un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel ;
- b. l'imprégnation d'un support solide poreux par la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a) ;
- c. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (b) dans une enceinte close saturée en eau ; et
- 10 d. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (c).

Selon un autre mode de réalisation, le dépôt des métaux sur le support solide poreux est réalisé en plusieurs étapes d'imprégnation.

Selon cet autre mode de réalisation, l'étape (A) du procédé de préparation de la masse de captation selon l'invention peut comprendre les sous-étapes suivantes :

- 15 a'. la préparation d'une première solution aqueuse contenant au moins un précurseur de cuivre ;
- a''. la préparation d'une deuxième solution aqueuse contenant au moins un précurseur d'un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel ;
- 20 b'. l'imprégnation d'un support solide poreux par la première solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a') et/ou par la deuxième solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a'') ;
- c'. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (b') dans une enceinte close saturée en eau ;
- 25 d'. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (c') ;
- e. l'imprégnation du matériau séché obtenu à l'issue de l'étape (d') par la première solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a') et/ou la deuxième solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a''),
- f. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (e) dans une enceinte
- 30 close saturée en eau ;
- g. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (f).

Le choix des solutions d'imprégnations préparées lors des étapes (a) et (a') et leur ordre d'utilisation lors des étapes d'imprégnations (b') et (e) sont libres, à la condition bien entendu qu'au moins un précurseur de cuivre et au moins un précurseur d'un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel aient été
5 déposés sur le matériau finalement obtenu.

Les étapes (c), (c') et (f) de maturation du support imprégné sont menées dans une enceinte close saturée en eau, de préférence à une température comprise entre 20°C et 60°C, et pendant une durée comprise de préférence entre 0,5 heure et 8 heures. Les étapes (c), (c') et (f) de maturation se font généralement à température ambiante.

10 Les étapes (d), (d') et (g) de séchage peuvent être réalisées à l'air, à une température pouvant être comprise entre 70°C et 250°C, de préférence entre 80 et 200°C.

Avantageusement, l'étape (A) du procédé de préparation de la masse de captation selon l'invention peut comprendre en outre une étape (h) dans laquelle le matériau séché obtenu à l'issue de l'étape (d), (d') et/ou (g) est soumis à une calcination sous air.

15 Cette calcination peut être réalisée à une température comprise entre 300°C et 800°C, préférentiellement entre 350°C et 600°C. De manière préférée, lors de l'étape (h), le matériau est calciné sous air contenant une humidité relative à 25°C comprise entre 10% et 80%, de préférence entre 15% et 50%.

Il est entendu que cette étape de calcination (h) peut être menée après n'importe quelle
20 étape de séchage intervenant dans le procédé de préparation de la masse de captation selon l'invention. Dans le procédé comprenant une unique imprégnation, cette étape (h) de calcination peut être menée à l'issue de l'étape (d). Dans le procédé comprenant plusieurs imprégnations, cette étape (h) de calcination peut être menée à l'issue de l'étape (d'), ou bien à l'issue de l'étape (g), ou bien à l'issue de l'étape (d') et à l'issue de l'étape (g). Dans
25 le cas de plusieurs étapes (h) de calcination lors de la préparation du catalyseur, celles-ci peuvent être réalisées dans les mêmes conditions ou dans les conditions différentes. Si une étape (h) de calcination est menée à l'issue de l'étape (d'), alors il est évident que l'étape (e) consiste en l'imprégnation de matériau séché et calciné obtenu à l'issue de l'étape (h). En outre, il n'est pas exclu que la préparation de la masse de captation selon l'invention
30 comprenne plusieurs imprégnations additionnelles. Dans ce cas, les étapes d'imprégnation,

de maturation et de séchage, et éventuellement de calcination, peuvent être répétées autant de fois que nécessaires avec des solutions d'imprégnations identiques ou différentes.

L'étape (B) de sulfuration peut être réalisée selon toute méthode connue de l'homme du métier, conduisant à la formation de sulfures métalliques réactifs vis-à-vis des métaux
5 lourds, et en particulier du mercure. L'apport de soufre est généralement réalisé à l'aide de sulfure d'hydrogène, de soufre élémentaire ou à l'aide d'un précurseur organo-soufré connu de l'homme du métier. L'étape (B) de sulfuration peut être effectuée en phase gazeuse ou en phase liquide, en fonction du type de précurseur de soufre utilisé.

L'étape (B) de sulfuration peut avantageusement être réalisée en phase gazeuse à l'aide
10 d'un gaz contenant du sulfure d'hydrogène. En particulier, il est possible d'utiliser un mélange gazeux d'azote et de sulfure d'hydrogène dont la concentration molaire en sulfure d'hydrogène peut être comprise entre 1000 ppm et 10%, et préférentiellement entre 0,5% et 6%, à une température comprise pouvant être comprise entre 100°C et 400°C, et préférentiellement entre 120°C et 250°C.

15 Préférentiellement, l'étape (B) de sulfuration peut être effectuée à pression atmosphérique.

L'étape (B) de sulfuration peut être conduite ex-situ ou in-situ, c'est-à-dire hors ou à l'intérieur du dispositif de captation des métaux lourds contenant la masse de captation, qui va être utilisé pour capter les métaux lourds d'un effluent. De manière préférée, l'étape (B) de sulfuration est conduite en phase gazeuse ex-situ.

20 L'étape (B) de sulfuration peut être caractérisée par le fait qu'elle peut transformer au moins 80%, préférentiellement au moins 90%, et plus préférentiellement au moins 95%, des composés métalliques du matériau obtenu à l'issue de l'étape (A) en sulfures métalliques.

La masse de captation selon l'invention, pouvant être préparée tel que décrit ci-dessus,
25 peut avantageusement être utilisée comme masse de captation de métaux lourds. Le procédé de captation de métaux lourds dans un effluent gazeux ou liquide à l'aide de la masse de captation selon l'invention est également un objet de la présente invention.

L'effluent gazeux ou liquide à traiter peut contenir des métaux lourds, par exemple du mercure, de l'arsenic ou du plomb, sous différentes formes. Par exemple, on peut trouver
30 du mercure sous une forme dite Hg^0 , correspondant au mercure élémentaire ou atomique,

sous forme moléculaire, et/ou sous forme ionique, par exemple Hg^{2+} et ses complexes. La concentration en métaux lourds dans l'effluent gazeux ou liquide à traiter peut être variable. L'effluent gazeux à traiter peut contenir préférentiellement entre 10 ng et 1 g de mercure par Nm^3 de gaz. L'effluent liquide à traiter peut contenir préférentiellement entre 5 10 ng et 1 g de mercure par m^3 de liquide. En outre, cet effluent gazeux ou liquide à traiter peut contenir de l'arsenic et/ou du plomb sous différentes formes. La teneur en plomb de l'effluent peut être comprise entre 1 ppt (« part per trillion » selon la terminologie anglo-saxonne, soit 10^{-12}) en poids et 100 ppm (« part per million » selon la terminologie anglo-saxonne, soit 10^{-6}) en poids, et la teneur en arsenic peut être comprise entre 100 ppt en 10 poids et 100 ppb (« part per billion » selon la terminologie anglo-saxonne, soit 10^{-9}) en poids. Ces métaux lourds étant nuisibles pour des raisons de sécurité et pour des raisons d'efficacité des traitements de ces effluents, ils peuvent avantageusement être éliminés grâce à l'utilisation de la masse de captation selon l'invention, ou au moins leur teneur peut être réduite. Enfin, l'effluent à traiter peut contenir d'autres éléments tels que le soufre et 15 l'azote sous différentes formes. En particulier, le soufre peut être présent sous forme de mercaptans, de soufre organique ou encore de thiophène. La teneur en soufre de l'effluent peut être comprise entre 1 ppt en poids et 1000 ppm en poids, et la teneur en azote peut être comprise entre 1 ppt en poids et 100 ppm en poids. Avantageusement, ni l'azote ni le soufre pouvant être présent dans l'effluent à traiter n'entraîne de pertes de performance des 20 masses de captation de l'invention.

Contrairement aux matériaux décrits dans l'art antérieur, la masse de captation selon la présente invention permet de traiter aussi bien des effluents liquides que gazeux. En outre, l'effluent peut être un gaz humide ou contenant des vapeurs de composés condensables, sans que cela ne diminue notablement la durée de vie de la masse de captation. Le taux 25 d'hygrométrie de l'effluent gazeux, défini comme le ratio de la pression partielle d'eau sur la pression de vapeur saturante de l'eau à une température donnée, peut être compris entre 0% et 100%, préférentiellement entre 1% et 95%, et plus préférentiellement entre 2% et 90%.

L'utilisation de la masse de captation selon l'invention est particulièrement adaptée au 30 traitement des effluents liquides ou gazeux d'origine pétrolière et leurs dérivés. Il est courant que de tels effluents contiennent des métaux lourds. L'effluent gazeux ou liquide à traiter dans le procédé selon l'invention peut avantageusement être choisi dans le groupe constitué par les fumées de combustion, le gaz de synthèse, le gaz naturel, les condensats

du gaz naturel, le pétrole, les coupes pétrolières liquides ou gazeuses, les intermédiaires pétrochimiques et leurs mélanges. De manière préférée, l'effluent gazeux ou liquide à traiter dans le procédé selon l'invention est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les fumées de combustion, le gaz de synthèse, le gaz naturel, les condensats de gaz naturel, les bruts pétroliers et les coupes hydrocarbures liquides de raffinerie ou d'usine pétrochimique.

Les fumées de combustion sont produites notamment par la combustion d'hydrocarbures, de biogaz et de charbon dans une chaudière ou par une turbine à gaz de combustion, par exemple dans le but de produire de l'électricité. Ces fumées ont une température généralement comprise entre 20°C et 60°C, une pression généralement comprise entre 0,1 MPa (1 bar) et 0,5 MPa (5 bars) et peuvent comporter, en volume, entre 50% et 80% d'azote, entre 5% et 40% de dioxyde de carbone, entre 1% et 20% d'oxygène, et des impuretés comme des SO_x et des NO_x si ces impuretés n'ont pas été éliminées en aval par un procédé de désacidification.

Le gaz de synthèse est un gaz contenant du monoxyde de carbone CO, de l'hydrogène H₂ dans un ratio molaire H₂/CO généralement égal à environ 2, de la vapeur d'eau généralement à saturation et du dioxyde de carbone CO₂ à une teneur généralement d'environ 10% en volume. La pression des gaz de synthèse les plus fréquemment rencontrés dans l'industrie est généralement comprise entre 2 MPa (20 bars) et 3 MPa (30 bars), mais elle peut atteindre 7 MPa (70 bars). Le gaz de synthèse peut contenir, en outre, des impuretés soufrées (H₂S, COS...), azotées (NH₃, HCN...) et halogénées.

Le gaz naturel est constitué majoritairement d'hydrocarbures gazeux, mais peut contenir plusieurs des composés acides suivants : le dioxyde de carbone CO₂, le sulfure d'hydrogène H₂S, des mercaptans, l'oxysulfure de carbone COS et le sulfure de carbone CS₂. La teneur du gaz naturel en ces composés acides est très variable et peut aller jusqu'à 40% volumiques pour le CO₂ et l'H₂S. La température du gaz naturel la plus fréquemment rencontrée dans l'industrie peut être comprise entre 20°C et 100°C et sa pression peut être comprise entre 1 MPa (10 bars) et 20 MPa (200 bars).

Les condensats de gaz naturel sont constitués d'hydrocarbures liquides dont la production est associée à la production de gaz naturel. Ces mélanges liquides complexes sont très semblables à des bruts pétroliers.

Parmi les hydrocarbures liquides de raffinerie, on peut notamment citer les GPL (coupe C3-C4), les naphthas (coupe C5-C8), les kérosènes et les diesels.

Parmi les hydrocarbures liquides d'usine pétrochimique, on peut notamment citer les GPL (coupe C3-C4) et les essences de craquage (ou « Pyrolysis Gasoline » également appelées
5 « PyGas » selon la terminologie anglo-saxonne).

Dans le procédé de captation de métaux lourds dans un effluent gazeux ou liquide selon l'invention, ledit effluent est mis en contact avec la masse de captation selon l'invention. Cette mise en contact peut être de préférence réalisée en injectant l'effluent à traiter dans un réacteur contenant la masse de captation sous la forme d'un lit fixe.

10 Cette mise en contact de l'effluent à traiter avec la masse de captation dans le procédé selon l'invention peut être réalisée à une température comprise entre -50°C et 115°C , préférentiellement entre 0°C et 110°C , et plus préférentiellement entre 20°C et 100°C . En outre, elle peut être réalisée à une pression absolue comprise entre 0,01 MPa (0,1 bar) et 20 MPa (200 bars), préférentiellement entre 0,1 MPa (1 bar) et 15 MPa (150 bars), et plus
15 préférentiellement entre 0,1 MPa (1 bar) et 12 MPa (120 bars).

De plus, cette étape de mise en contact de l'effluent à traiter avec la masse de captation peut être réalisée avec une V.V.H. comprise entre $0,1\text{ h}^{-1}$ et 50000 h^{-1} . On entend par « V.V.H. » la Vitesse Volumique Horaire de l'effluent gazeux ou liquide dans la masse de captation, c'est-à-dire le volume de l'effluent gazeux ou liquide par volume de réacteur et
20 par heure. Pour un effluent à traiter gazeux, la V.V.H. peut être comprise préférentiellement entre 50 h^{-1} et 500 h^{-1} . Pour un effluent à traiter liquide, la V.V.H. peut être comprise entre $0,1\text{ h}^{-1}$ et 50 h^{-1} .

Préalablement à la mise en contact de l'effluent liquide ou gazeux à traiter avec la masse de captation, ledit effluent gazeux ou liquide peut être prétraité. Ce prétraitement peut
25 consister en un chauffage ou un refroidissement, en une compression ou en une détente, et/ou en traitement de purification permettant d'éliminer ou de diminuer la teneur de l'effluent en un composé jugé indésirable. Par exemple, le prétraitement peut comprendre une étape de diminution de l'humidité relative d'un effluent gazeux. La diminution de l'humidité relative d'un effluent gazeux peut être obtenue à l'aide de tout moyen connu de
30 l'homme du métier, notamment une masse de captation de l'eau, par exemple un tamis moléculaire à base de zéolithe, un procédé au glycol tel que décrit par exemple dans le

document WO 2005/047438, une étape de chauffage de l'effluent dans un échangeur de chaleur permettant d'élever sa température, par exemple de 3°C à 10°C ou une étape de refroidissement de l'effluent.

Le contact avec la masse de captation permet avantageusement de capter les métaux lourds contenus dans l'effluent à traiter, et d'obtenir un effluent ayant une teneur en métaux lourds réduite par rapport à la teneur de l'effluent initial, voire d'éliminer totalement les métaux lourds de l'effluent.

Avantageusement, la diminution de teneur totale en poids en métaux lourds entre l'effluent gazeux ou liquide avant traitement et l'effluent obtenu après traitement avec le masse de captation selon l'invention peut représenter au moins 90%, préférentiellement au moins 95%, et plus préférentiellement au moins 99%.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples non limitatifs et purement illustratifs qui vont suivre.

15 **EXEMPLES**

Une série d'adsorbants a été préparée à partir de deux types de support.

Le support A est une alumine préparée selon la méthode de synthèse des « aluminés flash ». La première étape consistait en une déshydratation rapide de gibbsite à haute température (800°C) et à faible temps de contact (0,8 seconde), permettant l'obtention d'une poudre d'alumine de transition χ (chi). Un lavage permettant la diminution de la teneur en Na_2O a été effectué à l'aide d'eau (3 kg/kg d' Al_2O_3), suivi d'un second traitement de déshydratation rapide similaire au précédent, permettant également d'obtenir une poudre d'alumine. Cette poudre a ensuite été mise en forme par drageoir. Un traitement hydrothermal a été effectué à forte pression partielle d'eau (100%) pendant 8 h.

25 Les billes ainsi obtenues ont été séchées à 150°C puis calcinées à 500°C.

Le support B est une alumine préparée selon la méthode de synthèse des « aluminés gel ». Le gel d'alumine a été synthétisé via un mélange d'aluminate de soude et de sulfate d'aluminium. La réaction de précipitation a été faite à une température de 60°C, un pH de 9, durant 60 minutes et sous une agitation de 200 tr/min. Le gel ainsi obtenu a subi un malaxage sur un malaxeur bras en Z pour fournir une pâte. Une extrusion a été réalisée par

30

passage de la pâte à travers une filière munie d'un orifice de 1,6 mm de diamètre en forme de trilobe. Les extrudés ainsi obtenus ont été séchés à 150°C puis calcinés à 500°C.

Les caractéristiques de ces supports sont reportées dans le tableau 1.

Support	A	B
Type	« alumine flash »	« alumine gel »
Surface spécifique (m ² /g)	132	173
Volume poreux total (cm ³ /g)	0,98	0,8
Teneur en Na ₂ O (ppm)	800	30

Tableau 1

- 5 Le volume poreux total a été déterminé par porosimétrie au mercure comme décrit dans l'ouvrage de Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999.

La surface spécifique a été déterminée par la méthode B.E.T comme décrit dans l'ouvrage de Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999.

10 Sur ces supports ont été déposés soit du cuivre seul en une étape, soit du cuivre et un autre métal en une ou deux étapes. Cette ou ces étapes consistent en une ou deux imprégnations à sec, ce qui signifie que le volume des solutions d'imprégnation correspond exactement au volume de reprise en eau du support, c'est à dire au volume poreux accessible des alumines.

15 Le protocole d'imprégnation en une étape était le suivant :

- 20 a) dissolution de nitrate de cuivre et éventuellement de nitrate de fer ou de manganèse dans 50 mL d'eau ; les masses de précurseurs nitrate ont été déterminées par rapport à la teneur finale en cuivre, fer et manganèse en gramme par gramme de masse de captation sulfurée visée ;
- b) imprégnation par aspersion lente du support ;
- c) maturation en vase clos pendant 3 h à température ambiante ;
- d) séchage à 90°C pendant 3 h ;

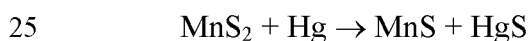
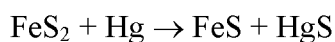
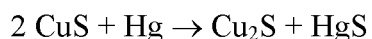
e) calcination à 450°C sous atmosphère humide pendant 45 min.

Le protocole d'imprégnation en deux étapes était le suivant :

- 5 a) dissolution de nitrate de cuivre dans 50 mL d'eau d'une part et dissolution de nitrate de fer ou de manganèse dans 50 mL d'eau d'autre part ; les masses de précurseurs nitrate ont été déterminées par rapport à la teneur finale en cuivre, fer et manganèse en gramme par gramme de masse de captation sulfurée visée ;
- b) imprégnation par aspersion lente du support par la solution de nitrate de cuivre ;
- c) maturation en vase clos pendant 3 h à température ambiante ;
- d) séchage à 90°C pendant 3 h ;
- 10 e) calcination à 450°C sous atmosphère humide pendant 45 min ;
- f) imprégnation par aspersion lente du support par la solution de nitrate de fer ou de manganèse ;
- g) maturation en vase clos pendant 3 h à température ambiante ;
- h) séchage à 90°C pendant 3 h;
- 15 i) calcination à 450°C sous atmosphère humide pendant 45 min.

Une étape de sulfuration ex-situ, réalisée à pression atmosphérique sous un flux contenant 5% molaire d'H₂S dilué dans de l'azote à une température de 150°C, a été appliquée aux matériaux préparés précédemment.

- 20 D'après les calculs thermochimiques réalisés à l'aide du logiciel HSC Chemistry 7, société Outotec (Outotec Oyj, Riihitontuntie 7 D, PO Box 86, FI-02200 Espoo, Finlande), les réactions susceptibles de se produire entre le mercure et des sulfures des métaux déposés (cuivre, fer, manganèse) sont les suivantes :



Dans tous les cas, la capacité théorique d'adsorption à saturation en mercure des masses de captation sulfurées (%Hg_{théo}) se détermine par application de la formule suivante :

$$\%Hg_{théo} = \frac{\%S}{2} \times \frac{M_{Hg}}{M_S} \times 100$$

dans laquelle %S représente le pourcentage en poids du soufre, par rapport au poids total de la masse de captation, M_{Hg} représente la masse molaire atomique du mercure et M_S représente la masse molaire atomique du soufre.

Les performances réelles d'adsorption du mercure des masses de captation préparées comme décrit ci-dessus ont été testées dans un réacteur R₁. Une bille de mercure liquide d'environ 30 g a été tout d'abord versée dans une coupelle en verre qui a ensuite été déposée dans le fond du réacteur R₁ de volume 1 L. Une masse m_m de la masse de captation a été déposée dans une nacelle en treillis métallique qui a ensuite été introduite à l'intérieur du réacteur R₁.

Le réacteur R₁ a été introduit dans une enceinte chauffante régulée à T = 70°C pendant 1 semaine. La nacelle métallique contenant la masse de captation a alors été récupérée et pesée (masse pesée m_m').

La différence de masse de la masse de captation entre avant et après mise en contact avec le mercure dans le réacteur R₁ donne accès à la quantité de mercure captée par la masse de captation. Cette quantité ramenée à la masse de la masse de captation conduit à la capacité réelle de captation de la masse de captation en mercure (%Hg_{réel}) :

$$\%Hg_{réel} = \frac{m_m' - m_m}{m_m} \times 100.$$

Une éventuelle synergie entre les différents sulfures métalliques déposés sur une masse de captation polymétallique peut être mise en évidence si la mesure de capacité réelle d'adsorption à saturation de mercure des masses de captation polymétalliques est supérieure à la capacité théorique d'adsorption à saturation de mercure des masses de captation polymétalliques, c'est-à-dire si le rapport %Hg_{réel} / %Hg_{théo} est strictement supérieur à 1.

Différentes masses de captation ont été préparées comme décrit dans le tableau 2. Le pourcentage en poids de soufre a été mesuré par analyse élémentaire CHNS.

Masse de captation	Type	Support	Métaux	Nombre d'imprégnation	%Fe/%Cu ou %Mn/%Cu	%Hg _{réel} / %Hg _{théo}
1	Non conforme à l'invention	A	Cu	1	-	0,94
2	Non conforme à l'invention	B	Cu	1	-	0,99
3	Non conforme à l'invention	A	Cu + Fe	2	2,8	0,92
4	Conforme à l'invention	A	Cu + Fe	2	0,6	1,34
5	Conforme à l'invention	B	Cu + Fe	1	0,3	1,55
7	Conforme à l'invention	A	Cu + Mn	1	0,4	1,27

Tableau 2

Les masses de captation ne contenant que du cuivre quel que soit le support ont des capacités réelles d'adsorption à saturation du mercure qui sont légèrement inférieures aux capacités théoriques déduites de la teneur en soufre mesurée par analyse élémentaire.

- L'ajout d'un autre métal qu'il s'agisse de fer ou de manganèse dans des proportions où le pourcentage poids du métal sur le pourcentage poids du cuivre est inférieur à 2, sur un support quel qu'il soit, conduit à des masses de captation qui adsorbent à saturation plus de mercure que prévu théoriquement. Il y a donc bien une synergie qui s'établit entre les deux sulfures métalliques.

REVENDICATIONS

- 5 1. Masse de captation pour la captation des métaux lourds dans un effluent liquide ou gazeux, comprenant un support solide poreux, du sulfure de cuivre et au moins un deuxième sulfure métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, et dans laquelle le rapport du pourcentage en poids du ou des métaux autres que le cuivre au pourcentage en poids du cuivre est compris entre 0,01 et 2.
- 10 2. Masse de captation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal du deuxième sulfure métallique est choisi dans le groupe constitué par le manganèse et le fer.
- 15 3. Masse de captation selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le support solide poreux est une alumine.
- 20 4. Masse de captation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le sulfure de cuivre est le CuS.
- 25 5. Masse de captation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit rapport du pourcentage en poids du ou des métaux autres que le cuivre au pourcentage en poids du cuivre est compris entre 0,02 et 1, plus préférentiellement entre 0,05 et 0,6 et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 0,6.
- 30 6. Masse de captation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le pourcentage en poids total de métaux, exprimé par rapport au poids total de la masse de captation, est compris entre 1% et 60%, préférentiellement entre 5% et 40%, et plus préférentiellement entre 6% et 30%.
7. Masse de captation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le pourcentage en poids total de cuivre, exprimé par rapport au poids total de

la masse de captation, est compris entre 1% et 59%, préférentiellement entre 5% et 40%, et plus préférentiellement entre 6% et 30%.

- 5 8. Masse de captation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le pourcentage en poids total de métaux autres que le cuivre, exprimé par rapport au poids total de la masse de captation, est compris entre 1% et 59%, préférentiellement entre 1,5% et 30%, et plus préférentiellement entre 2% et 10%.
- 10 9. Masse de captation l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le sulfure de cuivre est réparti de manière homogène dans l'ensemble de la masse de captation.
- 15 10. Masse de captation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le support solide poreux a un volume poreux total compris entre $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, préférentiellement entre $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et une surface spécifique comprise entre $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, préférentiellement entre $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, plus préférentiellement entre $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et encore plus préférentiellement entre $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- 20 11. Procédé de préparation d'une masse de captation telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :
- 25 A. la préparation d'un matériau comprenant un support solide poreux, un composé de cuivre et au moins un deuxième composé métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, comprenant les sous-étapes suivantes :
- 30 a. la préparation d'une solution aqueuse contenant au moins un précurseur de cuivre et au moins un précurseur d'un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel ;
- b. l'imprégnation d'un support solide poreux par la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a) ;
- c. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (b) dans une enceinte close saturée en eau ;
- d. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (c) ; et
- 35 B. la sulfuration du matériau obtenu à l'issue de l'étape (A) pour transformer les composés métalliques en sulfures métalliques.

12. Procédé de préparation d'une masse de captation telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :
- 5 A. la préparation d'un matériau comprenant un support solide poreux, un composé de cuivre et au moins un deuxième composé métallique dont le métal est choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, comprenant les sous-étapes suivantes :
- a'. la préparation d'une première solution aqueuse contenant au moins un précurseur de cuivre ;
- 10 a''. la préparation d'une deuxième solution aqueuse contenant au moins un précurseur d'un métal choisi dans le groupe constitué par le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel ;
- b'. l'imprégnation d'un support solide poreux par la première solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a') et/ou par la deuxième solution aqueuse obtenue
- 15 à l'issue de l'étape (a'') ;
- c'. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (b') dans une enceinte close saturée en eau ;
- d'. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (c') ;
- e. l'imprégnation du matériau séché obtenu à l'issue de l'étape (d') par la
- 20 première solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a') et/ou la deuxième solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape (a'') ;
- f. la maturation du support imprégné obtenu à l'issue de l'étape (e) dans une enceinte close saturée en eau ;
- g. le séchage du matériau obtenu à l'issue de l'étape (f) ; et
- 25 B. la sulfuration du matériau obtenu à l'issue de l'étape (A) pour transformer les composés métalliques en sulfures métalliques.
13. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 11 et 12, dans lequel le matériau séché obtenu à l'issue de l'étape (d), (d') et/ou (g) est soumis à une calcination sous
- 30 air lors d'une étape (h).
14. Procédé de captation de métaux lourds dans un effluent gazeux ou liquide, dans lequel ledit effluent est mis en contact avec une masse de captation telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'effluent gazeux ou liquide à traiter contient du mercure, préférentiellement entre 10 ng et 1 g de mercure par Nm³ de gaz ou par m³ de liquide.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 775305
FR 1262526

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		
X	WO 2011/021024 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; FISH ANDREW [GB]; CHALLIS LUCY JANE [GB]; CO) 24 février 2011 (2011-02-24) * revendications 3,4,7,23-28 * * page 2, ligne 17 - page 3, ligne 4 * -----	1-10,14, 15	B01J20/02 B01J27/04 B01J23/72 B01J37/20 B01J27/043 B01D53/64
X	FR 2 764 214 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 11 décembre 1998 (1998-12-11) * revendications 1,10 * * page 5, ligne 13 - ligne 24 * * page 6, ligne 23 - ligne 30 * -----	11-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01D B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 août 2013		Kaluza, Nicoleta	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1262526 FA 775305**

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 **16-08-2013**

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
WO 2011021024 A1	24-02-2011	AU 2010284856 A1	15-03-2012
		CN 102574097 A	11-07-2012
		EP 2467204 A1	27-06-2012
		JP 2013502310 A	24-01-2013
		KR 20120051073 A	21-05-2012
		SG 178312 A1	29-03-2012
		US 2013053234 A1	28-02-2013
		WO 2011021024 A1	24-02-2011

FR 2764214 A1	11-12-1998	CN 1203121 A	30-12-1998
		FR 2764214 A1	11-12-1998
		ID 20987 A	01-04-1999
		MY 116746 A	31-03-2004
		US 6033556 A	07-03-2000
