

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 116 828

②1 N° d'enregistrement national : **20 12328**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 10 G 45/08 (2020.12), B 01 J 35/02, 35/10, 21/18, 23/75, 23/88**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 27.11.20.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.06.22 Bulletin 22/22.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *IFP Energies nouvelles Etablissement public — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *DEVERS Elodie, GIRARD Etienne et LEFLAIVE Philibert.*

⑦③ Titulaire(s) : *IFP Energies nouvelles Etablissement public.*

⑦④ Mandataire(s) :

⑫④ Procédé de captation d'impuretés organométalliques mettant en œuvre une masse de captation à base de cobalt et de molybdène et contenant du carbone.

⑫⑤ L'invention concerne un procédé de captation d'impuretés organométalliques dans une charge hydrocarbonée de type essence contenant des composés soufrés et des oléfines, dans lequel une masse de captation est mise en contact avec la charge à traiter et un flux d'hydrogène à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression comprise entre 0,2 et 5 MPa et un rapport du débit d'hydrogène sur le débit de charge hydrocarbonée compris entre 50 et 800 Nm³/m³, ladite masse de captation comprend une phase active constituée de cobalt et de molybdène, du carbone, et un support poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumines, ou les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seuls ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.

FR 3 116 828 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de captation d'impuretés organométalliques mettant en œuvre une masse de captation à base de cobalt et de molybdène et contenant du carbone

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de captation d'impuretés organométalliques contenues dans une charge hydrocarbonée de type essence contenant des composés soufrés et des oléfines mettant en œuvre une masse de captation à base de cobalt et de molybdène et contenant du carbone.

État de la technique

[0002] La présente invention se rapporte au domaine de l'hydrotraitement des coupes essences, notamment des coupes essences issues des unités de craquage catalytique en lit fluidisé. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de captation d'impuretés organométalliques tels que des impuretés organométalliques de métaux lourds, du silicium ou du phosphore, et plus particulièrement de l'arsenic dans des fractions hydrocarbonées de type essence riches en oléfines et en soufre, mettant en œuvre une masse de captation.

[0003] L'invention s'applique tout particulièrement au traitement des coupes essences contenant des oléfines et du soufre, telles que les essences issues du craquage catalytique, pour lesquelles on cherche à extraire l'arsenic, sans hydrogéner les oléfines et les aromatiques.

[0004] Les spécifications sur les carburants automobiles prévoient une forte diminution de la teneur en soufre dans ces carburants, et notamment dans les essences. Cette diminution est destinée à limiter, notamment, la teneur en oxyde de soufre et d'azote dans les gaz d'échappement d'automobiles. Les spécifications actuellement en vigueur en Europe depuis 2009 pour les carburants essences fixent une teneur maximum de 10 ppm poids (parties par millions) de soufre. De telles spécifications sont également en vigueur dans d'autres pays tels que par exemple les Etats-Unis et la Chine où la même teneur maximale en soufre est requise depuis Janvier 2017. Pour atteindre ces spécifications, il est nécessaire de traiter les essences par des procédés de désulfuration.

[0005] Les sources principales de soufre dans les bases pour essences sont les essences dites de craquage, et principalement, la fraction d'essence issue d'un procédé de craquage catalytique d'un résidu de la distillation atmosphérique ou sous vide d'un pétrole brut. La fraction d'essence issue du craquage catalytique, qui représente en moyenne 40 % des bases essence, contribue en effet pour plus de 90% à l'apport de soufre dans les essences. Par conséquent, la production d'essences peu soufrées nécessite une étape de

désulfuration des essences de craquage catalytique. Parmi les autres sources d'essences pouvant contenir du soufre, citons également les essences de cokéfaction, de visco-réduction (coker ou visbreaker selon la terminologie anglo-saxonne) ou, dans une moindre mesure, les essences issues de la distillation atmosphérique ou les essences de vapocraquage.

[0006] L'élimination du soufre dans les coupes essences consiste à traiter spécifiquement ces essences riches en soufre par des procédés de désulfuration en présence d'hydrogène. On parle alors de procédés d'hydrodésulfuration (HDS). Cependant, ces coupes essences et plus particulièrement les essences issues du craquage catalytique contiennent une part importante de composés insaturés sous forme de mono-oléfines (environ 20 à 50% poids) qui contribuent à un bon indice d'octane, de dioléfines (0,5 à 5% poids) et d'aromatiques. Ces composés insaturés sont instables et réagissent au cours du traitement d'hydrodésulfuration. Les dioléfines forment des gommages par polymérisation lors des traitements d'hydrodésulfuration. Cette formation de gommages entraîne une désactivation progressive des catalyseurs d'hydrodésulfuration ou un bouchage progressif du réacteur. En conséquence, les dioléfines doivent être éliminées par hydrogénation avant tout traitement de ces essences. Les procédés de traitement traditionnels désulfurent les essences de manière non sélective en hydrogénant une grande partie des mono-oléfines, ce qui engendre une forte perte en indice d'octane et une forte consommation d'hydrogène. Les procédés d'hydrodésulfuration les plus récents permettent de désulfurer les essences de craquage riches en mono-oléfines, tout en limitant l'hydrogénation des mono-oléfines et par conséquent la perte d'octane. De tels procédés sont par exemples décrits dans les documents EP-A-1077247 et EP-A-1174485.

[0007] Les procédés d'hydrodésulfuration sont opérés de façon ininterrompue sur des durées d'au moins 3 à 5 ans. Les catalyseurs utilisés pour effectuer l'hydrodésulfuration des essences soufrées doivent donc présenter une bonne activité, une bonne sélectivité et une bonne stabilité dans le temps pour être opérés continûment pendant plusieurs années. Or, la présence de métaux lourds tels que le mercure ou l'arsenic, ou de contaminants tels que le phosphore et le silicium sous forme d'organométalliques dans les charges hydrocarbonées à désulfurer entraîne une désactivation rapide des catalyseurs d'hydrotraitement. Il est donc nécessaire d'éliminer ces contaminants de la charge avant de la mettre en contact avec ces catalyseurs d'hydrodésulfuration.

Etat de la technique

[0008] Différentes solutions sont proposées dans la littérature pour extraire ces composés et plus particulièrement l'arsenic dans les fractions hydrocarbonées. En général, une masse de captation ou adsorbant est placée soit dans un réacteur situé en amont de

l'unité d'hydrodésulfuration soit dans le réacteur d'hydrodésulfuration, en amont du lit catalytique contenant le catalyseur d'hydrodésulfuration. Ces masses de captation sont utilisées en présence d'hydrogène, ce qui présente un inconvénient lorsque les essences à traiter comprennent des composés insaturés. Il en résulte une diminution d'indice d'octane.

- [0009] Il existe ainsi toujours un besoin de disposer de masses de captation plus performantes pour l'extraction sélective des métaux lourds tel que l'arsenic, en présence d'oléfines, avec pour objectif de limiter les réactions d'hydrogénation responsables dans ce contexte d'une diminution de l'indice d'octane des essences concernées.
- [0010] De nombreux brevets décrivent des masses de captation d'arsenic utilisant différentes phases actives à base de métaux de transition, généralement partiellement sous forme sulfure.
- [0011] Ainsi, le brevet US 4046674 décrit un procédé d'élimination de l'arsenic utilisant une masse de captation contenant au moins un composé du nickel sous forme sulfure en quantité comprise entre 30% et 70% poids (rapporté à la forme NiO), et au moins un composé du molybdène, également sous forme de sulfure, en quantité comprise entre 2% et 20 % poids (rapporté à la forme MoO₃). Le brevet CN107011939A décrit également un procédé d'élimination de l'arsenic utilisant une masse de captation comprenant du nickel et du molybdène mais en quantité respectivement comprise entre 2% et 20 % poids de NiO et entre 2% et 10 % poids de MoO₃.
- [0012] Le brevet FR 2617497 décrit un procédé d'élimination de l'arsenic des coupes hydrocarbonées en les contactant avec une masse de captation contenant du nickel, dont au moins 50% poids est sous forme métal. L'homme du métier connaît bien les propriétés hydrogénantes du Ni et s'attend donc à ce que l'application directe d'une telle masse de captation conduise à une hydrogénation plus ou moins importante d'une grande partie des oléfines présentes dans la coupe hydrocarbonée à traiter, ce qui ne répond pas à la problématique que cherche à résoudre la présente invention.
- [0013] Le brevet EP 0 611 182 décrit un procédé d'élimination de l'arsenic mettant en œuvre une masse de captation contenant au moins un métal du groupe nickel, cobalt, molybdène, tungstène, chrome et palladium, 5 à 50% pds dudit ou desdits métaux étant sous forme de sulfure.
- [0014] Le brevet FR2876113 décrit un procédé d'élimination de l'arsenic mettant en œuvre une masse de captation comprenant au moins un élément métallique choisi dans le groupe constitué par le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) ou le zinc (Zn) déposé sur un support poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumines, ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seuls ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine, l'élément métallique étant sous forme sulfure avec un taux de sulfuration au moins égal à 60 %,

et de préférence supérieur à 70 %.

- [0015] Le brevet US 5024683 décrit un procédé d'élimination au moins partielle de trialkylarsines contenues dans une charge les contenant comprenant l'étape de mise en contact de cette charge avec une masse de captation solide comprenant au moins un sulfure de cuivre et un matériau de support inorganique.
- [0016] Le brevet US 6,759,364 et la demande de brevet US2016008795 décrivent quant à eux des catalyseurs adaptés à la captation d'arsenic dans des coupes hydrocarbures contenant du nickel, du molybdène et du phosphore.
- [0017] La demande de brevet CN105562000 décrit un agent de captation de l'arsenic à base de cuivre et de nickel, les métaux étant sous forme oxyde.
- [0018] Enfin, le brevet FR3004969 décrit un adsorbant catalytique comprenant au moins du cobalt et du molybdène déposés sur un support poreux dans lequel la teneur en cobalt, exprimée en oxyde CoO, est comprise entre 11 et 30% poids par rapport au poids total dudit adsorbant et la teneur en molybdène, exprimée en oxyde MoO₃, est comprise entre 3 et 30% poids par rapport au poids total de dudit adsorbant.
- [0019] Outre la phase active, plusieurs brevets précisent également le type de support utilisé pour la masse de captation de l'arsenic. Ainsi les demandes CN106833731 et CN106807420 décrivent des masse de captation de type NiMoW sur un support composé d'alumine et d'oxyde de zinc. Le brevet FR2650759 décrit une masse de captation de type NiO sur aluminat d'au moins un métal sélectionné Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn. La demande de brevet JP60202190 revendique une masse de captation pour capter l'arsenic contenu dans une charge hydrocarbure, la masse de captation consistant en de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de molybdène supportés sur un support composite préparé par mélange d'oxydes sélectionnés parmi la zircone, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de baryum avec de l'alumine. La demande de brevet décrit un agent de captation de l'arsenic à base de cuivre et de nickel sur un support d'alumine présentant une distribution poreuse bimodale.
- [0020] Enfin, des brevets portent sur des procédés spécifiques de captation de l'arsenic.
- [0021] Le brevet FR3007415, décrit un procédé d'élimination d'arsenic d'une charge d'hydrocarbures comprenant la mise en contact de cette charge avec deux masses de captation comprenant pour la première masse au moins un métal M1 du groupe VIB et au moins deux métaux M2 et M3 du groupe VIII, et pour la seconde masse du nickel sous forme sulfure, le contact avec les deux masses pouvant être réalisé soit successivement, soit simultanément.
- [0022] Le brevet FR2923837 décrit un procédé en lit fixe de captation de l'arsenic et de désulfuration d'une fraction hydrocarbonée comprenant des oléfines, du soufre et de l'arsenic, dont la première étape consiste en la mise en contact en présence d'hydrogène d'une masse de captation avec ladite fraction hydrocarbonée, ladite masse de captation

comprenant du molybdène et du nickel sous forme sulfuré.

[0023] Le brevet JP5171161 revendique un procédé d'élimination d'arsenic d'une charge d'hydrocarbures liquide consistant en la mise en contact, en l'absence d'hydrogène, de la charge avec une masse de captation contenant du sulfure de molybdène et optionnellement du cobalt et du nickel.

[0024] Enfin, les brevets CN109251764 et CN106925214 décrivent des masses arsenic sur des supports mixtes alumine/carbone. Le brevet CN109251764 revendique un agent d'élimination de l'arsenic comprenant un support et une phase active supportée sur le support, caractérisé en ce que le support est un mélange de charbon actif et d'alumine, et que la phase active est un système quadrimétallique Ni-Cu-Mo-Co. CN106925214 décrit une méthode de préparation d'un agent d'élimination de l'arsenic pour les essences de FCC, à base de cuivre et de nickel, préparé par comalaxage d'un précurseur de support de carbone et d'un précurseur d'alumine, puis ajout, dans le malaxeur des sels de cuivre et de nickel.

Objets de l'invention

[0025] La présente invention concerne un procédé de captation d'impuretés organométalliques tels que des impuretés organométalliques de métaux lourds, du silicium ou du phosphore, et plus particulièrement de l'arsenic dans une charge hydrocarbonée de type essence contenant des composés soufrés et des oléfines, dans lequel une masse de captation est mise en contact avec la charge à traiter et un flux d'hydrogène à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression comprise entre 0,2 et 5 MPa et un rapport du débit d'hydrogène sur le débit de charge hydrocarbonée compris entre 50 et 800 Nm³/m³, ladite masse de captation comprend une phase active constituée de cobalt et de molybdène, du carbone, et un support poreux choisi dans le groupe constitué par les aluminés, la silice, les silices aluminés, ou les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seuls ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.

[0026] Il a été en effet découvert de manière surprenante que la mise en œuvre de cette masse de captation permet de capter efficacement des impuretés organométalliques, et notamment l'arsenic contenu dans une essence contenant des oléfines et du soufre, tout en limitant le taux d'hydrogénation des oléfines à des valeurs généralement inférieures à 30%, préférentiellement inférieures à 20 %, et de manière encore plus préférée inférieures à 10 %.

[0027] Sans être lié à aucune théorie, il semble que la présence de carbone dans la masse de captation contenant un support poreux et une phase active constitué de cobalt et de molybdène permet de capter très efficacement des impuretés organométalliques, et notamment les impuretés organométalliques d'arsenic contenues dans une essence contenant des oléfines et du soufre. Il est proposé que le carbone placé dans la masse de captation permet d'accumuler de l'hydrogène à l'intérieur des pores du carbone et

favorise les réaction d'hydrogénolyse des liaisons carbone-arsenic. La présence de carbone dans la masse de captation peut également favoriser l'empilement des feuillets de sulfure de molybdène et la promotion de ces derniers par le cobalt favorisant ainsi la phase active CoMoS de type II favorable aux réactions d'hydrogénolyse des liaisons carbone-hétéroéléments vis-à-vis des réactions d'hydrogénation.

- [0028] Selon une variante, la teneur en molybdène est comprise entre 5 et 40 % poids, exprimée en oxyde de molybdène par rapport au poids total de la masse de captation.
- [0029] Selon une variante, la teneur en cobalt est comprise entre 1 et 10 % poids, exprimée en oxyde de cobalt par rapport au poids total de la masse de captation.
- [0030] Selon une variante, le rapport molaire cobalt sur molybdène est compris entre 0,1 et 0,8.
- [0031] Selon une variante, la teneur en carbone, exprimée en élément carbone, est comprise entre 0,5 et 80 % poids par rapport au poids total de la masse de captation.
- [0032] Selon une variante, la masse de captation contient également du soufre, la teneur en soufre de la masse de captation, exprimée en élément soufre, est comprise entre 1 et 8 % poids par rapport à la masse totale de la masse de captation.
- [0033] Selon une variante, la phase active de la masse de captation est sulfurée in-situ.
- [0034] Selon une variante, la charge à traiter est une essence de craquage catalytique contenant entre 5 % et 60 % poids d'oléfines, 50 ppm à 6000 ppm poids de soufre, ainsi que des traces d'arsenic dans des teneurs comprises entre 1 ppb et 1000 ppb poids.
- [0035] Selon une variante, les impuretés organométalliques sont choisies parmi des métaux lourds, du silicium, du phosphore et de l'arsenic.
- [0036] Selon une variante, ladite masse de captation est placée dans un réacteur situé en amont d'une unité d'hydrodésulfuration contenant un catalyseur d'hydrodésulfuration et/ou d'une unité d'hydrogénation sélective contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective de ladite charge.
- [0037] Selon une autre variante, ladite masse de captation est placée à l'intérieur même d'un réacteur d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrogénation sélective de ladite charge, en tête du dit réacteur.
- [0038] Selon ces deux variantes, le rapport de volume de ladite masse de captation par rapport au volume dudit catalyseur d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrogénation sélective est compris entre 1 et 99%, de préférence entre 2 et 70% et de préférence entre 4 et 50%.

Définitions

- [0039] Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classi-

fication CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

- [0040] On entend par surface spécifique, la surface spécifique BET (S_{BET} en m^2/g) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique " *The Journal of American Society*", 1938, 60, 309.
- [0041] On entend par volume poreux total de la masse de captation ou du support utilisé pour la préparation de la masse de captation selon l'invention le volume mesuré par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar (400 MPa), utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140° . L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage « Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation », pages 1050-1055, écrit par Jean Charpin et Bernard Rasneur. Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume poreux total correspond à la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 0,2 MPa).
- [0042] Les teneurs en cobalt et en molybdène sont mesurées par fluorescence X.
- [0043] Les teneurs en cobalt et en molybdène et en phosphore lorsqu'il est présent dans la masse de captation sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de masse de captation à 550°C pendant deux heures en four à moufle. La perte au feu est due à la perte d'humidité. Elle est déterminée selon l'ASTM D7348.

Description détaillée de l'invention

- [0044] La présente invention concerne un procédé de captation d'impuretés organométalliques tels que des impuretés organométalliques de métaux lourds, du silicium ou du phosphore, et plus particulièrement de l'arsenic dans une charge hydrocarbonée de type essence contenant des composés soufrés et des oléfines, dans lequel une masse de captation est mise en contact avec la charge à traiter et un flux d'hydrogène à une température comprise entre 200 et 400°C , une pression comprise entre 0,2 et 5 MPa et un rapport du débit d'hydrogène sur le débit de charge hydrocarbonée compris entre 50 et $800 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, ladite masse de captation comprend une phase active constituée de cobalt et de molybdène, du carbone, et un support poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumines, ou les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seuls ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
- [0045] Dans le sens de la présente invention, le procédé de captation selon l'invention est un procédé de captation au moins partiel de l'arsenic et éventuellement du silicium de la

charge hydrocarbonée en présence d'hydrogène pour produire un effluent à teneur en métaux lourds et en particulier l'arsenic réduite, avec une perte limitée de l'indice d'octane. Le procédé de captation selon l'invention permet d'éliminer l'arsenic et également de limiter le taux d'hydrogénation des mono-oléfines. Le taux d'hydrogénation des oléfines est avantageusement inférieur à 50 %, préférentiellement inférieur à 30 %, et de manière encore plus préférée inférieur à 20 % et de manière particulièrement plus préférée inférieur à 10 %.

- [0046] Le procédé selon l'invention permet de traiter tout type de coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines, telle que par exemple une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) ou de craquage catalytique (FCC, Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). Cette essence peut éventuellement être composée d'une fraction significative d'essence provenant d'autres procédés de production telle que la distillation atmosphérique (essence issue d'une distillation directe (ou essence straight run selon la terminologie anglo-saxonne) ou de procédés de conversion (essence de cokéfaction ou de vapocraquage). La dite charge est de préférence constituée d'une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique.
- [0047] La charge est avantageusement une coupe essence contenant des composés soufrés et des oléfines et a une température d'ébullition comprise entre 30 et inférieure à 250°C, de préférence entre 35°C et 240°C, et de manière préférée entre 40°C et 220°C.
- [0048] De manière préférée, la charge hydrocarbonée à traiter est une essence de craquage catalytique comprenant entre 5 % et 60 % poids de mono-oléfines, entre 50 ppm et 6000 ppm poids de composés soufrés et entre 1 et 1000 ppb poids d'arsenic.
- [0049] Les composés soufrés contenus dans la charge hydrocarbonée à traiter peuvent être des composés soufrés organiques tels que par exemple, les mercaptans, les composés thiophéniques, benzothiophéniques et autres composés soufrés aromatiques, les composés disulfures, etc. Les composés arséniés contenus dans la charge hydrocarbonée à traiter peuvent être des composés arséniés organiques tels que par exemple la triméthylarsine ou la triéthylarsine. Les mono-oléfines désignent des molécules hydrocarbonées présentant une unique double liaison carbone-carbone et les dioléfines sont des molécules hydrocarbonées comprenant au moins deux doubles liaisons carbone-carbone. Les mono-oléfines et les dioléfines peuvent être des molécules hydrocarbonées linéaires, ramifiées et/ou cycliques.
- [0050] La masse de captation est mise en œuvre avantageusement dans des conditions opératoires telles que la vitesse de captation de l'arsenic soit maximisée, tout en limitant la vitesse d'hydrogénation des oléfines. La mise en contact s'effectue généralement à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression comprise entre 0,2 et 5 MPa

et avec un rapport du débit d'hydrogène sur le débit de charge hydrocarbonée compris entre 50 et 800 Nm³/m³. L'hydrogène utilisé peut être issu de toute source d'hydrogène. De préférence on utilise de l'hydrogène frais issu de la raffinerie et/ou de l'hydrogène recyclé d'une unité d'hydrodésulfuration, de préférence de l'unité d'hydrodésulfuration de la coupe hydrocarbonée à purifier.

- [0051] Plusieurs technologies de réacteur sont envisageables pour réaliser la captation de l'arsenic d'une charge hydrocarbonée en présence de la masse de captation selon l'invention, la technologie la plus classique et la plus répandue étant la technologie en lit fixe. Dans ce cas, un réacteur est chargé avec la masse de captation selon l'invention et un catalyseur d'hydrodésulfuration, fonctionnant en adsorption de l'arsenic et en hydrodésulfuration, en principe jusqu'à l'apparition d'arsenic dans l'effluent de sortie (phénomène connu de l'homme du métier sous le vocable de perçage). Dans certains cas la quantité totale de la masse de captation empoisonnée peut être remplacée par une quantité équivalente de masse de captation fraîche. Le choix d'une technologie de remplacement de la masse de captation selon l'invention n'est pas considéré dans le cadre de la présente invention comme un élément limitatif. La masse de captation peut être mise en œuvre dans un réacteur à lit mobile, c'est à dire que la masse de captation usée est soutirée en continu, et remplacée par de la masse de captation fraîche. Ce type de technologie permet de maintenir la captation de l'arsenic par la masse de captation et d'éviter le perçage de ce dernier dans les effluents produits. Parmi d'autres solutions, citons la mise en œuvre des réacteurs en lit expansé qui permet également un soutirage et un appoint continu de la masse de captation afin de maintenir l'activité d'hydrodésulfuration de la masse de captation.
- [0052] Ladite masse de captation du procédé selon l'invention comprend une phase active constituée de cobalt et de molybdène, du carbone, et un support poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumines, ou les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seuls ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. Elle peut en plus comprendre du phosphore et/ou du soufre.
- [0053] La demanderesse a constaté, de manière surprenante, qu'une masse de captation qui comprenait comme phase active de cobalt et de molybdène, ainsi que du carbone et un support poreux, présente non seulement une bonne capacité d'adsorption de l'arsenic mais également une activité en hydrodésulfuration et une sélectivité en faveur de l'hydrodésulfuration par rapport à l'hydrogénation des oléfines qui sont stables dans le temps. La mise en œuvre de l'adsorbant selon l'invention permet d'éliminer simultanément l'arsenic et le soufre d'une charge hydrocarbonée comprenant également des mono-oléfines, pendant une longue période d'utilisation, tout en limitant sélectivement l'hydrogénation des mono-oléfines contenues dans ladite charge.
- [0054] La phase active de la masse de captation est constituée de cobalt et de molybdène.

Elle ne comprend notamment pas de nickel ou de tungstène.

- [0055] La teneur totale en molybdène et en cobalt (somme des teneurs en ces deux métaux) est avantageusement supérieure à 6 % poids exprimé en oxyde (MoO_3 et CoO) par rapport au poids total de la masse de captation.
- [0056] La teneur en molybdène est comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 8 et 35 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 30 % poids exprimé en oxyde de molybdène (MoO_3) par rapport au poids total de la masse de captation.
- [0057] La teneur en cobalt est comprise entre 1 et 10 % poids, de préférence entre 1,5 et 9 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 8 % poids exprimé en oxyde de cobalt (CoO) par rapport au poids total de la masse de captation.
- [0058] Le rapport molaire cobalt sur molybdène (rapport Co/Mo) dans la masse de captation est préférentiellement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6 et de manière encore plus préférée compris entre 0,15 et 0,45.
- [0059] La masse de captation comprend du carbone. Le carbone peut être dans et/ou sur le support d'oxyde.
- [0060] La teneur en carbone, exprimée en élément carbone, est comprise entre 0,5 et 80 % poids, de préférence entre 5 et 50 % poids, de préférence entre 7 et 18 % poids et de manière très préférée entre 9 et 15 % poids par rapport au poids total de la masse de captation. La teneur en carbone est déterminée selon la méthode ASTM D5373.
- [0061] Le carbone peut être issu d'une carbonisation d'un ou de composé(s) hydrocarboné(s). Le carbone peut aussi être du coke formé sur la masse de captation lors son utilisation dans un procédé de captation au préalable. On notera que le terme "carbone" dans la présente demande désigne une substance à base d'hydrocarbures déposée sur la surface de la masse de captation lors de son utilisation, fortement cyclisée et condensée et ayant une apparence similaire au graphite.
- [0062] Il est important de souligner que le carbone n'est pas sous la forme d'une molécule organique.
- [0063] La teneur en carbone se réfère à la masse de captation en début du procédé de captation. Au cours du temps du procédé, la teneur en carbone peut augmenter dû au dépôt de coke.
- [0064] La masse de captation du procédé selon l'invention peut également comprendre du phosphore en tant que dopant. Le dopant est un élément ajouté qui en lui-même ne présente aucun caractère catalytique mais qui accroît l'activité catalytique de la phase active.
- [0065] La teneur en phosphore dans ladite masse de captation est de préférence comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimée en P_2O_5 par rapport au poids total de masse de captation, de préférence entre 0,2 et 15 % poids, et de manière très préférée entre 0,3 et 6 % poids.

- [0066] La masse de captation du procédé selon l'invention peut également comprendre du soufre.
- [0067] La teneur en soufre dans ladite masse de captation est de préférence comprise entre 1 et 8 % poids exprimée en élément soufre, par rapport au poids total de la masse de captation, de préférence entre 1 et 6 %, et de manière très préférée entre 2 et 5 % poids. La teneur en soufre est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373. La teneur en soufre de la masse de captation se réfère à la teneur totale en soufre de la masse de captation introduit éventuellement lors d'une carbonisation ou déjà contenu dans un catalyseur usé, avec prise en compte du soufre introduit par une éventuelle activation (sulfuration).
- [0068] La masse de captation du procédé selon l'invention présente un volume poreux total supérieur ou égal à 0,15 mL/g, de préférence supérieur ou égal à 0,18 mL/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,2 et 0,5 mL/g.
- [0069] La masse de captation du procédé selon l'invention se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 200 m²/g, de préférence comprise entre 30 et 180 m²/g, de préférence comprise entre 40 et 160 m²/g, de manière très préférée comprise entre 50 et 150 m²/g.
- [0070] La masse de captation du procédé selon l'invention est sous forme de grains ayant un diamètre moyen compris entre 0,5 et 10 mm. Les grains peuvent avoir toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple la forme de billes (ayant de préférence un diamètre compris entre 1 et 6 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, la masse de captation (et le support utilisé pour la préparation de la masse de captation) sont soit sous forme d'extrudés de diamètre moyen compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de longueur moyenne comprise entre 0,5 et 20 mm, soit sous forme de billes de diamètre moyen compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 1,4 et 4 mm. On entend par « diamètre moyen » des extrudés le diamètre moyen du cercle circonscrit à la section droite de ces extrudés. La masse de captation peut être avantageusement présentée sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.
- [0071] Le support poreux de la masse de captation selon l'invention est un support minéral sélectionné dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices-alumines, les oxydes de titane seuls ou en mélange avec l'alumine ou de la silice alumine, les oxydes de magnésium seuls ou en mélange avec l'alumine ou de la silice alumine. De préférence le support est sélectionné dans le groupe constitué par les alumines, la silice et les silices-alumines. De manière très préférée, le support est essentiellement constitué par au moins une alumine, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids,

de préférence au moins 60 % poids, de manière très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90% poids d'alumine par rapport au poids total dudit support. De manière préférée, ledit support a une teneur en alumine supérieure ou égale à 90% poids par rapport au poids total dudit support, éventuellement complétée par de la silice et/ou du phosphore à une teneur totale d'au plus 10% poids en équivalent SiO_2 et/ou P_2O_5 , de préférence inférieure à 5% poids, et de manière très préférée inférieure à 2% poids par rapport au poids total du support. La silice et/ou le phosphore peuvent être introduits par toute technique connue de l'homme du métier, lors de la synthèse du gel d'alumine ou par imprégnation du support utilisé pour la préparation de la masse de captation selon l'invention.

- [0072] De manière encore plus préférée, le support est constitué d'alumine. De manière préférée, l'alumine présente dans ledit support est une alumine de transition telle qu'une alumine gamma, delta, thêta, chi, rho ou êta, seule ou en mélange. De manière plus préférée, l'alumine est une alumine de transition gamma, delta ou thêta, seule ou en mélange.
- [0073] Les caractéristiques du support suivantes correspondent aux caractéristiques du support utilisé pour la préparation de la masse de captation selon l'invention avant imprégnation de la phase active et l'introduction du carbone.
- [0074] Le support utilisé pour la préparation de la masse de captation selon l'invention présente généralement un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5 mL/g, de manière préférée compris entre 0,4 et 1,1 mL/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,70 et 1,0 mL/g.
- [0075] Le support utilisé pour la préparation de la masse de captation selon l'invention présente une surface spécifique B.E.T. d'au moins 40 m^2/g , de préférence d'au moins 50 m^2/g , et de manière encore plus préférée comprise entre 60 et 300 m^2/g , et de préférence comprise entre 80 et 280 m^2/g .
- [0076] Le carbone contenu dans la masse de captation peut former avec le support un support composite oxyde-carbone avec le support, notamment alumine-charbon actif. Le support peut également être au moins partiellement recouvert de carbone (aussi appelé « carbon coated alumina » selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0077] Le support peut contenir aussi au moins une partie du cobalt et du molybdène, et/ou au moins une partie du phosphore et/ou au moins une partie du soufre qui ont été introduits en-dehors des imprégnations (introduits par exemple lors de la préparation du support).

Procédé de préparation de la masse de captation

- [0078] La masse de captation du procédé selon l'invention peut être préparée selon tout mode de préparation d'une masse de captation connu de l'Homme de l'art.
- [0079] La masse de captation du procédé selon l'invention peut être préparé selon un

procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

- [0080] a) on met en contact au moins un hydrocarbure et un composé soufré avec ledit support d'oxyde permettant de former du carbone dans ou sur le support d'oxyde,
- [0081] b) puis on met en contact un composé comportant un métal du groupe VIB et un composé comportant un métal du groupe VIII, et optionnellement du phosphore avec ledit support d'oxyde contenant le carbone, de manière à obtenir un précurseur de masse de captation,
- [0082] c) on sèche ledit précurseur à une température inférieure à 200°C sans calcination ultérieure, de manière à obtenir une masse de captation séchée,
- [0083] d) on active optionnellement la masse de captation séchée en présence d'un agent sulfurant.
- [0084] L'étape a) de mise en contact d'au moins un hydrocarbure et un composé soufré avec ledit support d'oxyde permettant de former ledit carbone peut être effectuée selon différentes variantes. La préparation du support d'oxyde contenant le carbone peut être réalisée par carbonisation d'un support oxyde par une mise en contact dudit support d'oxyde avec au moins un hydrocarbure choisi parmi les oléfines, les diènes, les mono- et polyaromatiques et un composé soufré, généralement en présence d'un flux gazeux contenant un gaz choisi parmi l'azote ou l'hydrogène. De préférence, ledit hydrocarbure ne contient pas d'oxygène.
- [0085] Selon une première variante de carbonisation, ledit carbone est formé par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur de composés oléfiniques et/ou diéniques.
- [0086] Selon cette première variante, le carbone mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est préparé par un procédé comprenant une étape de mise en contact d'un gaz comprenant de l'azote ou de l'hydrogène, un composé soufré, et un ou plusieurs hydrocarbures oléfiniques et/ou diéniques, avec le support d'oxyde à une température comprise entre 500 et 900°C, une pression comprise entre 0,05 et 10 MPa et à durée comprise entre 0,25 et 12 heures. Ledit composé soufré peut être l'H₂S ou un composé susceptible de se décomposer en H₂S, comme par exemple le diméthylsulfure. Ledit hydrocarbure oléfinique et/ou diénique est une molécule contenant une ou plusieurs insaturations, avantageusement de type oléfine (éthylène, propylène, butène) ou diène (isoprène, butadiène).
- [0087] Selon une deuxième variante de carbonisation, ledit carbone est formé par réaction d'un ou plusieurs hydrocarbures choisis parmi les composés mono- ou polyaromatiques. Selon cette deuxième variante, le carbone mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est préparé par un procédé comprenant une étape de mise en contact d'un gaz comprenant de l'azote ou de l'hydrogène, un composé soufré, et un ou plusieurs hydrocarbure contenant au moins un noyau aromatique, avec le support d'oxyde à une température comprise entre 300 et 600°C, une pression comprise entre

0,05 et 10 MPa et à durée comprise entre 0,25 et 12 heures. Ledit composé soufré peut être l' H_2S ou un composé susceptible de se décomposer en H_2S , comme par exemple le diméthylsulfure. Ledit hydrocarbure est une molécule contenant une ou plusieurs noyaux aromatiques, avantageusement de type monoaromatiques (benzène, toluène, ortho-xylène, méta-xylène, para-xylène, tétraline) ou diaromatiques.

[0088] Selon une troisième variante de carbonisation, ledit carbone est formé par réaction d'une coupe hydrocarbonée présentant au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique.

[0089] Cette coupe contient généralement un mélange de plusieurs hydrocarbures mono- ou polyaromatiques, oléfiniques et diéniques. Selon cette troisième variante, le carbone mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est préparé par un procédé comprenant une étape de mise en contact d'un gaz comprenant de l'azote ou de l'hydrogène, d'au moins un composé soufré et d'une coupe hydrocarbonée présentant au moins 90% des composés dont la température d'ébullition est comprise entre 250°C et 400°C à pression atmosphérique, avec le support d'oxyde à une température comprise entre 300 et 600°C, une pression comprise entre 0,05 et 15 MPa et à durée comprise entre 0,25 et 12 heures. Le dit composé soufré peut être l' H_2S ou un composé susceptible de se décomposer en H_2S , comme par exemple le diméthylsulfure, ou tout autre composé contenant du soufre comme le thiophène, les alkyls thiophènes, le benzothiophène, les alkyls benzothiophènes, le dibenzothiophène ou les alkyls dibenzothiophènes. De préférence, ladite coupe ne contient pas d'oxygène.

[0090] Selon l'étape b) du procédé de préparation de la masse de captation utilisée selon le procédé de l'invention, on met en contact un composé comportant du molybdène et un composé comportant du cobalt, et optionnellement du phosphore avec ledit support poreux contenant le carbone.

[0091] La mise en contact d'au moins un composé comportant du molybdène et un composé comportant du cobalt avec ledit support poreux contenant le carbone peut avantageusement être réalisée par toute technique connue de l'Homme du métier, comme par exemple l'échange ionique, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès, le dépôt en phase vapeur, etc. La mise en contact peut se dérouler en une étape ou en plusieurs étapes successives. Selon un mode préféré, ladite ou lesdites étapes de mise en contact est (sont) effectuée(s) par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'Homme du métier en mettant en contact une solution d'imprégnation contenant un composé comportant du molybdène et un composé comportant du cobalt avec ledit support poreux contenant le carbone.

[0092] Les métaux peuvent être déposés en co-imprégnation ou par ajout successif.

[0093] Selon une première mode de réalisation, on dépose sur le support les métaux cobalt et molybdène en une seule étape, par imprégnation à sec dudit support au moyen d'une

solution contenant la quantité désirée de cobalt et molybdène.

- [0094] Alternativement selon un deuxième mode de réalisation, dans une première étape on dépose par imprégnation le cobalt et ensuite le molybdène ou inversement le molybdène et ensuite le cobalt. Selon un troisième mode de réalisation, on réalise une première étape d'imprégnation sur le support des métaux cobalt et molybdène. Une seconde imprégnation de cobalt ou de molybdène seul est ensuite réalisée, afin d'ajuster le rapport molaire Co/Mo.
- [0095] Dans ce deuxième ou troisième mode de réalisation, avant la deuxième imprégnation, le support imprégné est de préférence séché.
- [0096] La mise en contact fait avantageusement intervenir un précurseur des dits métaux.
- [0097] A titre d'exemple, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent être également tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué et Strandberg.
- [0098] Les précurseurs de cobalt qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de cobalt et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée.
- [0099] Toute solution d'imprégnation décrite dans la présente invention peut comprendre tout solvant protique polaire connu de l'homme du métier. De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire, par exemple choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, et l'eau. De manière préférée, la solution d'imprégnation comprend un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol en tant que solvants afin de faciliter l'imprégnation du composé contenant un métal du groupe VIB et du composé contenant un métal du groupe VIII (et éventuellement du phosphore et/ou d'un composé organique tel que décrit ci-dessous) sur le support d'oxyde contenant le matériau graphitique et qui est donc en partie hydrophobe. De préférence, le solvant utilisé dans la solution d'imprégnation est constitué d'un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol.
- [0100] Selon une autre variante, l'étape de mise en contact b) peut également comprendre la mise en contact du support poreux contenant le carbone avec une solution d'imprégnation contenant du phosphore, en plus du composé comportant du molybdène et du composé comportant du cobalt.
- [0101] Dans ce cas, le rapport molaire du phosphore ajouté par métal de molybdène est

compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,1 et 1,0 mol/mol.

- [0102] Le précurseur de phosphore préféré est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.
- [0103] Avantagement, après chaque étape d'imprégnation, on laisse mûrir le support imprégné. La maturation permet à la solution d'imprégnation de se disperser de manière homogène au sein du support.
- [0104] Toute étape de maturation décrite dans la présente invention est avantagement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement une durée de maturation comprise entre dix minutes et quarante-huit heures et de préférence comprise entre trente minutes et six heures, est suffisante.
- [0105] Après l'étape b) on obtient ainsi un précurseur de masse de captation qui comprend le support poreux, le carbone et la phase active constituée de cobalt et de molybdène, et éventuellement du phosphore.
- [0106] Selon l'étape c) du procédé de préparation de la masse de captation utilisée selon le procédé de l'invention, on sèche ledit précurseur à une température inférieure à 200°C, avantagement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 70°C et 150°C, de manière très préférée entre 75°C et 130°C, sans calcination ultérieure, de manière à obtenir une masse de captation séchée.
- [0107] L'étape de séchage est préférentiellement réalisée sous une atmosphère inerte typiquement sous une atmosphère d'azote.
- [0108] L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantagement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantagement effectuée en lit traversé en utilisant tout gaz chaud inerte. De manière préférée, lorsque le séchage est effectué en lit fixe, le gaz utilisé est l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en lit traversé en présence d'azote. De préférence, l'étape de séchage a une durée comprise entre 5 minutes et 15 heures, de préférence entre 30 minutes et 12 heures.
- [0109] Il est important de souligner que la masse de captation lors de son procédé de préparation ne subit pas de calcination afin de préserver le carbone.
- [0110] On entend ici par calcination un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C.
- [0111] A l'issue de l'étape de séchage, on obtient alors une masse de captation séchée, qui

sera soumise à une étape d'activation optionnelle (sulfuration) pour sa mise en œuvre ultérieure en procédé de captation.

[0112] Ainsi, selon l'étape d) du procédé de préparation de la masse de captation utilisée selon le procédé de l'invention, on active optionnellement la masse de captation séchée en présence d'un agent sulfurant.

[0113] La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d'H₂S et d'hydrogène. La sulfuration est réalisée en injectant sur la masse de captation un flux contenant de l'H₂S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H₂S en présence de la masse de captation et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMDS) sont des pré-curseurs d'H₂S couramment utilisés pour sulfurer les masses de captations. La température est ajustée afin que l'H₂S réagisse avec la masse de captation séchée pour former des sulfures métalliques tels que par exemple, le MoS₂ et le Co₉S₈. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur du procédé selon l'invention à des températures comprises entre 200 et 600°C et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

[0114] Selon une autre variante de l'invention, la masse de captation du procédé selon l'invention ne subit pas d'étape de sulfuration, c'est-à-dire que la masse de captation n'est pas mis en contact avec un agent sulfurant, avant injection de la charge. Dans ce cas, la masse de captation est sulfurée par le soufre contenu dans la charge.

[0115] Pour être actifs, les métaux doivent être substantiellement sulfurés. Un élément est considéré comme substantiellement sulfuré lorsque le rapport molaire entre le soufre (S) présent sur la masse de captation et le dit élément est au moins égal à 50% du rapport molaire théorique correspondant à la sulfuration totale de l'élément considéré :

[0116] [Math.1]

$$(S/\text{élément})_{\text{masse de captation}} \geq 0,6 \times (S/\text{élément})_{\text{théorique}}$$

[0117] avec :

[0118] - $(S/\text{élément})_{\text{masse de captation}}$ rapport molaire entre le soufre (S) et l'élément présent sur la masse de captation.

[0119] - $(S/\text{élément})_{\text{théorique}}$ rapport molaire entre le soufre et l'élément correspondant à la sulfuration totale de l'élément en sulfure.

[0120] Ce rapport molaire théorique varie selon l'élément considéré :

[0121] - $(S/Co)_{\text{théorique}} = 8/9$

[0122] - $(S/Mo)_{\text{théorique}} = 2/1$

[0123] Le rapport molaire entre le soufre présent sur la masse de captation et l'ensemble des éléments est de préférence au moins égal à 50% du rapport molaire théorique correspondant à la sulfuration totale de chaque élément en sulfure, le calcul étant effectué

au prorata des fractions molaires relatives de chaque élément. De façon très préférée, le taux de sulfuration des métaux sera supérieur à 70%.

- [0124] Selon une toute autre variante, la masse de captation du procédé selon l'invention peut être un catalyseur au moins partiellement usé. On entend par un catalyseur au moins partiellement usé un catalyseur qui sort d'un procédé de hydrotraitement. Le catalyseur au moins partiellement usé peut être issu d'un hydrotraitement de n'importe quelle coupe pétrolière, telle qu'une coupe naphta, kérosène, gazole, distillat sous vide ou résidu. On entend par hydrotraitement des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN) et l'hydrogénation des aromatiques (HDA). Il peut également être issu d'un hydrotraitement de biomasse ou de bio-huiles. De préférence, le catalyseur au moins partiellement usé est issu d'un procédé d'hydrodésulfuration d'une coupe essence oléfinique contenant du soufre effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous.
- [0125] Avantagement, le catalyseur au moins partiellement usé ne subit pas de régénération, c'est-à-dire un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 200°C permettant généralement de brûler la majorité du coke formé lors du procédé d'hydrotraitement dans lequel il a été utilisé auparavant. Il peut avoir subi une étape de déshuilage avant son utilisation dans le procédé d'hydrodésulfuration d'essences de la présente invention. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur au moins partiellement usé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), par exemple dans une atmosphère d'azote ou analogue, à une température comprise entre 300°C et 400°C, de préférence comprise entre 300°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en termes de débit par unité de volume du catalyseur est de 5 à 150 NL.L⁻¹.h⁻¹ pendant 3 à 7 heures. En variante, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.
- [0126] L'étape de déshuilage permet d'éliminer les hydrocarbures solubles et donc de libérer la porosité du catalyseur au moins partiellement usé nécessaire pour l'hydrodésulfuration.
- [0127] Ce catalyseur au moins partiellement usé comprend ledit support poreux, du soufre, la phase active, éventuellement du phosphore, et ledit carbone sous forme de coke.
- [0128] Les teneurs en métaux, en soufre, en carbone et en phosphore du catalyseur au moins partiellement usé sont celles indiquées ci-dessus. Elle sont déterminées selon les mêmes méthodes décrites ci-avant.
- [0129] Optionnellement, le catalyseur au moins partiellement usé peut présenter en outre une faible teneur en contaminants issus de la charge traitée tels que le silicium, l'arsenic ou le chlore.
- [0130] De préférence, la teneur en silicium (outre celui éventuellement présent sur le ca-

talyseur) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 1 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement utilisé.

[0131] De préférence, la teneur en arsenic est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement utilisé.

[0132] De préférence, la teneur en chlore est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement utilisé.

[0133] **Étapes optionnelles d'hydrodésulfuration/d'hydrogénation sélective**

[0134] Le procédé de captation selon l'invention est de préférence couplé avec au moins une étape d'hydrodésulfuration catalytique ou d'hydrogénation sélective complémentaire qui est effectuée sur l'effluent issu de la mise en contact avec la masse de captation. Ainsi l'étape de traitement de la charge hydrocarbonée par la masse de captation est considérée comme un prétraitement qui permet notamment de préserver l'activité catalytique du catalyseur utilisé dans l'étape d'hydrodésulfuration ou d'hydrogénation sélective subséquente. Ainsi le procédé de captation selon l'invention, comprend une ou plusieurs autres étapes complémentaires d'hydrodésulfuration ou d'hydrogénation sélective dans la(s)quelle(s) on met en contact l'effluent issu de la mise en contact de la charge hydrocarbonée avec la masse de captation selon l'invention, avec au moins un autre catalyseur d'hydrodésulfuration ou d'hydrogénation sélective des dioléfines présentes dans la charge en oléfines. La(es)dite(es) étapes complémentaires d'hydrodésulfuration permet(tent) d'éliminer les composés soufrés résiduels contenus dans l'effluent appauvri en arsenic et à plus basse teneur en soufre. Certains de ces composés soufrés résiduels peuvent être issus de l'addition de H₂S sur les oléfines présentes dans la charge. L'H₂S peut se former au cours de la mise en contact de la charge hydrocarbonée avec la masse de captation, c'est-à-dire, pendant la captation de l'arsenic. La(es)dite(es) étapes complémentaires d'hydrodésulfuration est (sont) mise(s) en œuvre lorsque l'effluent issu de la mise en contact de la charge hydrocarbonée avec la masse de captation présente généralement une teneur en soufre supérieure à 10 ppm et qu'il est nécessaire de produire des essences à faible teneur en soufre répondant aux spécifications actuelles qui sont dans de nombreux pays inférieures à 10 ppm. L'effluent débarrassé de l'arsenic et d'une partie des composés soufrés est alors traité dans au moins une desdites étapes complémentaires d'hydrodésulfuration sélective. Dans la(es)dite(es) étapes, ledit effluent est mis en contact avec au moins un autre catalyseur d'hydrodésulfuration dans des conditions opératoires qui peuvent être identiques ou différentes de celles de la mise en contact de la charge hydrocarbonée avec la masse de captation. Le(les) catalyseur(s) mis en œuvre dans la(es)dite(es) étapes complémentaires d'hydrodésulfuration est (sont) protégé(s) de la désactivation

par l'arsenic présent dans la charge grâce à la masse de captation selon l'invention. Ainsi des catalyseurs d'hydrodésulfuration très sélectifs qui sont sensibles à la présence d'arsenic peuvent être mis en œuvre dans la(es)dite(es) étape(s) complémentaires d'hydrodésulfuration. Tout catalyseur d'hydrodésulfuration peut être utilisé dans la(es)dite(es) étape(s) complémentaire(s) d'hydrodésulfuration. De préférence, on utilise des catalyseurs présentant une sélectivité élevée vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration par rapport aux réactions d'hydrogénation des oléfines. De tels catalyseurs comprennent au moins un support minéral amorphe et poreux, un métal du groupe VIB, un métal du groupe VIII. Le métal du groupe VIB est préférentiellement le molybdène ou le tungstène et le métal du groupe VIII est préférentiellement le nickel ou le cobalt. Le support est généralement sélectionné dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silice-alumines, le carbure de silicium, les oxydes de titane seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice alumine, les oxydes de magnésium seuls ou en mélange avec de l'alumine ou de la silice alumine. De préférence, le support est sélectionné dans le groupe constitué par les alumines, la silice et les silice-alumines. De préférence le catalyseur d'hydrodésulfuration utilisé dans le ou les étapes complémentaires d'hydrodésulfuration présente les caractéristiques suivantes :

- [0135] - la teneur en éléments du groupe VIB est comprise entre 1 et 20% poids d'oxydes d'éléments du groupe VIB;
- [0136] - la teneur en éléments du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 20% poids d'oxydes d'éléments du groupe VIII;
- [0137] - le rapport molaire (éléments du groupe VIII / éléments du groupe VIB) est compris entre 0,1 et 0,8.
- [0138] Un catalyseur d'hydrodésulfuration très préféré comprend du cobalt et du molybdène et a les caractéristiques mentionnées ci-dessus. Par ailleurs le catalyseur d'hydrodésulfuration peut comprendre du phosphore. Dans ce cas, la teneur en phosphore est de préférence comprise entre 0,1 et 10% poids de P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur et le rapport molaire phosphore sur éléments du groupe VIB est supérieur ou égal à 0,25, de préférence supérieur ou égal à 0,27. Dans la(es)dite(es) étape(s) complémentaire(s) d'hydrodésulfuration, l'effluent appauvri en arsenic issu de la mise en contact de la charge hydrocarbonée avec la masse de captation est mis en contact avec au moins un autre catalyseur d'hydrodésulfuration sélective dans les conditions opératoires suivantes :
- [0139] - une température comprise entre environ 210°C et environ 410°C, préférentiellement entre 240 et 360°C;
- [0140] - une pression totale comprise entre 0,2 et 5 MPa et plus préférentiellement entre 0,5 et environ 3 MPa;
- [0141] - un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée, compris entre

50 et 800 Nm³/m³ et plus préférentiellement entre 60 et 600 Nm³/m³.

- [0142] Dans une variante du procédé selon l'invention, les conditions opératoires de la mise en contact de la charge hydrocarbonée avec la masse de captation selon l'invention sont identiques à celles mises en œuvre dans la(es)dite(es) étape(s) complémentaire(s) d'hydrodésulfuration.
- [0143] Selon une autre forme de réalisation, l'étape d'hydrotraitement de l'effluent issu de l'étape de captation au moyen de la masse de captation est une hydrogénation sélective qui permet l'hydrogénation des dioléfines en oléfines et éventuellement des composés soufrés insaturés mais également la transformation (alourdissement) des composés soufrés légers (i.e. ayant une température inférieure à celle du thiophène) en des composés soufrés dont la température est supérieure à celle du thiophène, par exemple par addition des mercaptans sur des oléfines. Cette étape d'hydrogénation est effectuée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal non noble du groupe VIII déposés sur un support poreux. De préférence on utilise un catalyseur dont:
- [0144] - la teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIB est comprise entre 6 et 18% poids par rapport au poids du catalyseur;
- [0145] - la teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIII est comprise entre 4 et 12% poids par rapport au poids du catalyseur;
- [0146] - la surface spécifique du catalyseur est comprise entre 200 et 270 m²/g;
- [0147] - la densité de l'élément du groupe VIB, exprimée comme étant le rapport entre ladite teneur en poids d'oxyde de l'élément du groupe VIB et la surface spécifique du catalyseur, est comprise entre 4 et 6.10⁻⁴ g/m²;
- [0148] - le rapport molaire entre le métal du groupe VIII et le métal du groupe VIB est compris entre 0,6 et 3 mol/mol.
- [0149] Le métal du groupe VIB est de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène, de manière très préférée le métal du groupe VIB est le molybdène. Le métal du groupe VIII est de préférence le nickel et/ou le cobalt, de manière très préférée le nickel. L'hydrogène est introduit généralement en faible excès, jusqu'à 5 moles par mole, par rapport à la stœchiométrie, nécessaire pour hydrogéner les dioléfines (une mole d'hydrogène par mole de dioléfine). Le mélange constitué de l'essence et d'hydrogène est mis en contact avec le catalyseur sous une pression comprise entre 0,5 et 5 MPa, une température comprise entre 80 et 220°C, avec une vitesse spatiale liquide (LHSV) comprise entre 1 et 10 h⁻¹, la vitesse spatiale liquide étant exprimée en litre de charge par litre de catalyseur et par heure (L/L.h). Dans une variante du procédé selon l'invention, la masse de captation peut être placée en position de lit de garde d'un ou plusieurs réacteur(s) contenant le(s) catalyseur(s) mis en œuvre dans la(es)dite(es) étape(s) complémentaire(s) d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrogénation sélective. Dans

une autre variante du procédé selon l'invention, la masse de captation est placée dans un réacteur dit de captation. Ce réacteur est séparé et est placé en amont du (des) réacteur(s) contenant le(s) catalyseur(s) mis en œuvre dans la(es)dite(es) étape(s) complémentaire(s) d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrogénation sélective. Dans toutes les variantes du procédé selon l'invention, mettant en œuvre au moins une étape complémentaire d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrogénation sélective, le rapport de volume de la masse de captation selon l'invention par rapport au volume de (des) catalyseur(s) mis en œuvre dans la(es)dite(es) étape(s) complémentaire(s) d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrogénation sélective est avantageusement compris entre 4 et 50 %, de préférence entre 5 et 40 %, de manière plus préférée entre 5 et 35 %.

[0150] L'invention est illustrée par les exemples qui suivent.

Exemples

[0151] Exemple 1: Masse préparée par carbonisation d'un support alumine puis imprégnation (selon l'invention)

[0152] Dans cet exemple, 2 g de phénol et 15 g d'alumine sont mélangés à 50 ml d'eau et 50 ml d'éthanol dans un autoclave. Le système est fermé hermétiquement puis porté à 200°C avec une rampe de 8°C/min. La température est maintenue pendant 10 h et le solide est filtré. Après un lavage à l'eau distillée, le solide est séché dans une étuve à 100°C pendant 10 h puis est pyrolysé à 300°C pendant 1 h dans un four tubulaire en lit traversé sous flux d'azote de 10 ml/min/g avec une rampe de température de 6°C/min. L'échantillon est ensuite récupéré et le processus est répété 4 fois consécutives pour obtenir le support S.

[0153] Le support S présente un volume de reprise en eau de 0,75 mL/g. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution d'heptamolybdate d'ammonium (2,63 g) et de nitrate de cobalt (0,69 g) dans 7,4 mL d'eau. Après imprégnation à sec de 10 grammes de support carbonisé, le solide est laissé à maturer pendant 2 heures puis séché à l'étuve sous vide à 90°C durant 12 heures, puis traité thermiquement à 300°C pendant 6 h sous flux d'azote.

[0154] Les teneur en Co, Mo et C, exprimés en % poids d'oxyde CoO, MoO₃ et % poids carbone en sont les suivantes : MoO₃ = 20,0 +/- 0,2 % poids, CoO = 4,0 +/- 0,1 % poids et C = 9,2 +/- 0,2 % poids.

[0155] Exemple 2: Évaluation des performances catalytiques et de captation de l'arsenic

[0156] On procède à l'évaluation du solide préparé à l'exemple 1 pour la captation d'arsenic. Une essence issue du FCC (coupe 50-245°C) contenant 563 ppm poids de soufre est dopée par un composé arsénié (triphényl arsine) de façon à atteindre une concentration de 3 ppm poids d'arsenic. Pour réaliser ces essais, on utilise une unité pilote équipée d'un réacteur tubulaire à lit fixe traversé. 20 ml du solide préparé à l'exemple 1 est

introduit dans le réacteur et sulfuré *in-situ* à 350°C sous un mélange gazeux (H_2/H_2S) à (85/15) % vol./vol. On traite ensuite l'essence de FCC additivée de triphényl arsine en présence d' H_2 (rapport H_2 /charge = 300 NL/L) à une température de 220°C, sous une pression totale de 2 MPa et à une VVH (vitesse volumique horaire) de 20 h⁻¹.

[0157] L'efficacité de la captation de l'arsenic est mesurée par la quantité d'arsenic captée par gramme de solide lorsque la teneur en arsenic dans l'effluent est supérieure ou égale à 5% de la teneur en arsenic dans la charge ($C/C_0 \geq 5\%m/m$).

[0158] Pour le solide préparé à l'exemple 1 cette valeur a été mesurée à 1,6 g/100g, valeur particulièrement élevée permettant d'envisager une utilisation de très longue durée pour des charges contenant très généralement entre 1 et 100 ppb d'arsenic.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de captation d'impuretés organométalliques dans une charge hydrocarbonée de type essence contenant des composés soufrés et des oléfines, dans lequel une masse de captation est mise en contact avec la charge à traiter et un flux d'hydrogène à une température comprise entre 200 et 400°C, une pression comprise entre 0,2 et 5 MPa et un rapport du débit d'hydrogène sur le débit de charge hydrocarbonée compris entre 50 et 800 Nm³/m³, ladite masse de captation comprend une phase active constituée de cobalt et de molybdène, du carbone, et un support poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumines, ou les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seuls ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine.
- [Revendication 2] Procédé de captation selon la revendication 1, dans lequel la teneur en molybdène est comprise entre 5 et 40 % poids, exprimée en oxyde de molybdène par rapport au poids total de la masse de captation.
- [Revendication 3] Procédé de captation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en cobalt est comprise entre 1 et 10 % poids, exprimée en oxyde de cobalt par rapport au poids total de la masse de captation.
- [Revendication 4] Procédé de captation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire cobalt sur molybdène est compris entre 0,1 et 0,8.
- [Revendication 5] Procédé de captation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en carbone, exprimée en élément carbone, est comprise entre 0,5 et 80 % poids par rapport au poids total de la masse de captation.
- [Revendication 6] Procédé de captation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la masse de captation contient également du soufre, la teneur en soufre de la masse de captation, exprimée en élément soufre, est comprise entre 1 et 8 % poids par rapport à la masse totale de la masse de captation.
- [Revendication 7] Procédé de captation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la phase active de la masse de captation est sulfurée in-situ.
- [Revendication 8] Procédé de captation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge à traiter est une essence de craquage catalytique contenant entre 5 % et 60 % poids d'oléfines, 50 ppm à 6000 ppm poids de soufre, ainsi que des traces d'arsenic dans des teneurs comprises entre 1 ppb et 1000 ppb poids.

- [Revendication 9] Procédé de captation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les impuretés organométalliques sont choisies parmi des métaux lourds, du silicium, du phosphore et de l'arsenic.
- [Revendication 10] Procédé de captation selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite masse de captation est placée dans un réacteur situé en amont d'une unité d'hydrodésulfuration contenant un catalyseur d'hydrodésulfuration et/ou d'une unité d'hydrogénation sélective contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective de ladite charge.
- [Revendication 11] Procédé de captation selon les revendications 1 à 9, dans lequel ladite masse de captation est placée à l'intérieur même d'un réacteur d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrogénation sélective de ladite charge, en tête du dit réacteur.
- [Revendication 12] Procédé de captation selon les revendications 10 et 11, dans lequel le rapport de volume de ladite masse de captation par rapport au volume dudit catalyseur d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrogénation sélective est compris entre 1 et 99%.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 887336
 FR 2012328

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,D	FR 3 004 969 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 31 octobre 2014 (2014-10-31) * revendications 1-15 * * exemple 1 * * page 13, lignes 18-33 * -----	1-12	C10G45/08 B01J35/02 B01J35/10 B01J21/18 B01J23/75 B01J23/88
X	FR 2 904 242 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 1 février 2008 (2008-02-01) * revendications 1-13 * * exemples 1-4 * -----	1-12	
X	CN 111 111 701 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP ET AL.) 8 mai 2020 (2020-05-08) * exemples 1-6 * * revendications 1-10 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 août 2021		Pardo Torre, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2012328 FA 887336**

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 **09-08-2021**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3004969	A1	31-10-2014	DK 2796196 T3	16-09-2019
			EP 2796196 A1	29-10-2014
			FR 3004969 A1	31-10-2014
			US 2014323778 A1	30-10-2014

FR 2904242	A1	01-02-2008	BR PI0703114 A	25-03-2008
			CN 101134909 A	05-03-2008
			CN 104959157 A	07-10-2015
			DK 1892039 T3	24-06-2019
			EP 1892039 A1	27-02-2008
			FR 2904242 A1	01-02-2008
			JP 5529917 B2	25-06-2014
			JP 2008030036 A	14-02-2008
			JP 2012176403 A	13-09-2012
US 2008053872 A1	06-03-2008			

CN 111111701	A	08-05-2020	AUCUN	
