

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 10.06.97.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 11.12.98 Bulletin 98/50.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦② Inventeur(s) : DIDILLON BLAISE, KASZTELAN SLAVIK et HARLE VIRGINIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE ET MASSES DE CAPTATION POUR L'ÉLIMINATION DU MERCURE ET DE L'ARSENIC DANS LES COUPES HYDROCARBONÉES.

⑤⑦ La présente invention concerne un catalyseur comprenant un support extrudé essentiellement à base d'alumine, et constitué d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés éventuellement au moins un oxyde ou un sulfure d'un métal constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt dans lequel la somme S des métaux du groupe constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt est comprise entre 0% et 70% poids, et caractérisé en ce que chacun de ces agglomérats se présente en partie sous la forme d'empilements de feuillets et en partie sous la forme d'aiguilles étant uniformément dispersées à la fois autour des empilements de feuillets et entre les feuillets.

Elle concerne également son utilisation dans un réacteur à lit fixe, pour l'élimination de métaux lourds d'une charge hydrocarbonée.



La présente invention concerne un ensemble de masses de captation de métaux lourds et notamment de mercure et d'arsenic et éventuellement de plomb présents dans des charges hydrocarbonées, lesdites masses de captation comprenant un support essentiellement à base d'alumine sous la
5 forme d'extrudés, et au moins un métal du groupe composé par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt.

La présente invention concerne également les procédés de
10 préparation desdites masses de captation, ainsi que leur utilisation pour la captation du mercure ou de l'arsenic et éventuellement d'autres métaux lourds contenu dans des charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières ou les hydrocarbures produits à partir de gaz naturel. Ces charges peuvent être liquides ou gazeuses dans les conditions d'utilisation.

15 Il est connu que certaines charges naturelles telles que les condensats de gaz naturel, les pétroles bruts ou les coupes issues de sa distillation, le gaz naturel peuvent contenir un certain nombre de métaux lourds généralement sous la forme de composés organométalliques.

20 Ces composés sont des poisons pour les catalyseurs utilisés pour la transformation de ces charges. Ils peuvent notamment empoisonner les catalyseurs d'hydrotraitement, de reformage ou d'hydrogénation.

Le craquage thermique ou catalytique des charges mentionnées ci-
25 avant, par exemple le vapocraquage ou le craquage catalytique utilisés pour la conversion des coupes pétrolières en coupes plus légères, nécessitent aussi l'élimination de certains composés métalliques tels que les complexes du mercure ou de l'arsenic. En effet, ces composés peuvent être transformés dans ces procédés en composés plus volatiles qui se retrouvent ensuite
30 dans les différentes coupes et peuvent ainsi empoisonner les catalyseurs utilisés pour le traitement de ces coupes.

Ces composés peuvent aussi engendrer des risques de fonctionnement du procédé de craquage. Par exemple, le mercure

métallique peut conduire à une corrosion rapide des échangeurs à base d'aluminium et le dépôt de certains composés de l'arsenic peuvent conduire à la formation de point chaud dans le tube des fours du vapocraqueur.

5 L'élimination des composés de l'arsenic ou du mercure dans les coupes hydrocarbonées à été décrite dans un ensemble de publications. On peut par exemple citer les brevets ou demandes de brevet US 4911825, US 4593148, WO90/10684, EP 487370 utilisant des solides appelés adsorbant, masse de captation, catalyseur, masse de transfert. Nous
10 utiliserons par la suite, le terme masse de captation pour désigner ces solides. Ces masses de captation sont généralement constituées d'un support à base d'un oxyde et notamment de l'alumine et d'une matière active.

15 Pour ce type de solides, le bon fonctionnement est fortement dépendant des caractéristiques du support, ainsi que précisés dans l'article Langmuir 1996, 12, 3927-3931.

20 Lors du traitement de charge gazeuse, l'utilisation de supports ayant des diamètres de pores mal appropriés peut conduire à des phénomènes de condensation capillaire lorsque les charges sont mal séchées ou lorsqu'elles contiennent des hydrocarbures lourds.

25 D'autre part lors du traitement de charges liquides, le support doit présenter un profil de porosité particulièrement adapté aux contraintes diffusionnelles spécifiques à la décontamination des charges (également appelée élimination de métaux lourds des charges).

30 Les masses de captation usuellement employées dans les procédés de décontamination des charges (désarsenification et démercurisation) sont composés d'un support sur lequel est déposé au moins un oxyde ou au moins un sulfure des métaux du groupe constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt. Lorsque l'on utilise des oxydes métalliques, ils peuvent éventuellement être sulfurés pour

transformer tout ou partie des oxydes métalliques en phases sulfures métalliques. Le support est en général à base d'alumine, son rôle consiste à disperser la phase active et doit présenter une texture adaptée à une bonne captation des impuretés métalliques.

5

Les supports à base d'alumine convenant à ce type de masses de captation sont de deux types. Premièrement, il existe des extrudés d'alumine préparés à partir d'un gel d'alumine. Les masses de captation préparées à partir de ces extrudés présentent plusieurs inconvénients. Tout d'abord, le procédé de préparation de l'alumine gel est particulièrement polluant, contrairement à celui de l'alumine issue de la déshydratation rapide de l'hydrargillite, dite alumine flash. Ensuite, la porosité des supports à base d'alumine gel n'est pas toujours adaptée à l'élimination des métaux lourds présents dans les charges et notamment à la démercurisation et à la désarsénification des coupes hydrocarbonées. En outre, compte tenu du prix élevé du gel d'alumine, la fabrication de ces masses de captation est très coûteuse.

En second lieu, des billes d'alumine préparées par déshydratation rapide d'hydrargillite puis agglomération de la poudre d'alumine flash obtenue sont employées comme support des masses de captation contenant des métaux. Le coût de préparation de ces billes est moins élevé, toutefois afin de le maintenir à un niveau satisfaisant, il est nécessaire de préparer des billes d'un diamètre supérieur à 2 mm. En conséquence, les métaux présents dans la charge ne peuvent pas s'introduire jusqu'au coeur des billes, et les éléments actifs qui s'y trouvent ne sont pas utilisés.

Des masses de captation préparées à partir d'extrudés d'alumine flash de plus petite taille et présentant une porosité adaptée à la captation des composés du mercure et de l'arsenic, ne présenteraient pas tous ces inconvénients, mais il n'existe pas aujourd'hui de procédé industriel pour préparer de telles masses de captation.

30

La présente invention concerne un ensemble de masses de captation de l'arsenic et du mercure présents dans des coupes hydrocarbonées, les procédés de préparation desdites masses de captation, ainsi que leur utilisation pour le traitement des coupes hydrocarbonées et notamment pour la désarsénification et la démercurisation, présentant un pouvoir décontaminant au moins équivalent à celui des masses de captation connues à ce jour de l'homme du métier.

Les masses de captation selon l'invention comprennent un support essentiellement à base d'alumine sous la forme d'extrudés, éventuellement au moins un oxyde ou au moins un sulfure des métaux du groupe constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt, de préférence le cuivre, le molybdène, le nickel ou le cobalt.

Le support extrudé utilisé dans les masses de captation selon l'invention est généralement et de préférence essentiellement à base d'agglomérats d'alumine, lesdits agglomérats d'alumine sont généralement et de préférence obtenus par mise en forme d'une alumine de départ issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite et présentent généralement un volume poreux total d'au moins $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, un diamètre moyen mésoporeux compris entre 15 et 36 nm (nanomètres), et généralement un taux d'alumine issue de la décomposition de la boehmite compris entre 5 et 70% en poids. Par alumine issue de la décomposition de la boehmite, il faut comprendre qu'au cours du procédé de préparation des extrudés, de l'alumine type boehmite s'est développée au point de représenter 5 à 70 % en poids de l'alumine totale, puis a été décomposée. Ce taux d'alumine issue de la décomposition de boehmite est mesuré par diffraction des rayons X sur l'alumine avant décomposition de ladite boehmite.

Le support extrudé du catalyseur selon l'invention peut également être obtenu par extrusion d'un mélange en proportions variables d'une poudre d'alumine issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite (alumine flash), et d'au moins un gel d'alumine obtenu par exemple par précipitation de sels d'aluminium tels que le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium,

le nitrate d'aluminium, l'acétate d'aluminium ou par hydrolyse d'alcoxydes d'aluminium tel que le triéthoxyde d'aluminium. De tels mélanges d'alumine flash et de gel d'alumine contiennent moins de 50% poids de gel d'alumine et de préférence de 1 à 45% poids de gel d'alumine.

5

Les masses de captation selon l'invention peuvent être préparées par toute méthode connue de l'homme du métier, et plus particulièrement suivant les méthodes décrites ci-après.

10 On utilise comme support des extrudés d'alumine de diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm lorsque la masse de captation est mise en oeuvre en lit fixe, lesdits extrudés présentant les caractéristiques décrites ci-dessus. Sur ces extrudés, ou avant mise en forme par extrusion, on peut éventuellement
15 introduire par toute méthode connue, et à n'importe qu'elle étape de la préparation, de préférence par imprégnation ou comalaxage, les éléments actifs, à savoir éventuellement au moins un composé d'un métal du groupe constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt. Lesdits composés peuvent éventuellement être mélangés au support
20 par comalaxage à toute étape du procédé de mise en forme dudit support. Lorsqu'il y en a plusieurs, lesdits composés peuvent éventuellement être introduits au moins en partie séparément ou de façon simultanée lors de l'imprégnation ou du comalaxage avec le support, à toute étape de la mise en forme ou de la préparation.

25

Par exemple, il est possible de préparer le catalyseur selon l'invention au moyen d'un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

30

a) Comalaxage de poudre d'alumine issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite avec au moins un composé de métal catalytique du groupe VIB, et/ou au moins un composé de métal catalytique du groupe VIII, suivie éventuellement d'une maturation, et/ou d'un séchage, puis éventuellement une calcination.

b) Mise en forme par extrusion du produit obtenue à l'étape a.

Les métaux précités sont le plus souvent introduits sous forme de composés tels que oxydes, acides, sels, complexes organiques, dans le
5 masse de captation. La somme S des métaux du groupe formé par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt exprimée en oxydes introduits dans la masse de captation est comprise entre 0 et 70% en poids, de préférence de 1 à 60% poids, de façon plus préférée de 1 à 40% poids.

10 La préparation comprend ensuite éventuellement une maturation et un séchage, puis généralement un traitement thermique, par exemple une calcination à une température comprise entre 400 et 800 degrés centigrades, et/ou éventuellement une sulfuration, par exemple au moyen de sulfure d'ammonium, afin d'obtenir l'oxyde ou le sulfure recherché.

15 Le support dont l'emploi est un des éléments essentiels de l'invention est essentiellement à base d'alumine. Le support utilisé dans les masses de captation selon l'invention est généralement et de préférence obtenu par mise en forme d'une alumine de départ, issue de la déshydratation rapide
20 d'hydrargillite, ladite mise en forme étant effectuée de préférence au moyen de l'un des procédés décrits ci-dessous.

Des procédés de préparation du support selon l'invention sont décrits ci-dessous, pour un support constitué d'alumine. Lorsque le support contient
25 un ou plusieurs autres composés, il est possible d'introduire ledit ou lesdits composés ou un précurseur dudit ou desdits composés à n'importe quelle étape du procédé de préparation du support selon l'invention. Il est également possible d'introduire ledit ou lesdits composés par imprégnation de l'alumine mise en forme au moyen dudit ou desdits composés ou de tout
30 précurseur dudit ou desdits composés.

Une premier procédé de mise en forme d'une alumine de départ issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite comprend les étapes suivantes:

a₁. on part d'une alumine issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite

b₁ on réhydrate l'alumine de départ,

5 **c₁**. on malaxe l'alumine réhydratée en présence d'une émulsion d'au moins un hydrocarbure dans l'eau,

d₁. on extrude la pâte à base d'alumine obtenue à l'étape **c₁**,

e₁. on sèche et on calcine les extrudés,

f₁. on soumet les extrudés issue de l'étape **e₁** à un traitement hydrothermal acide en atmosphère confinée,

10 **g₁**. on sèche et calcine les extrudés issue de l'étape **f₁**.

Un deuxième procédé de mise en forme d'alumine à partir d'une alumine de départ issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite, comprend les étapes suivantes :

15

a₂. on part d'une alumine de départ issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite.

b₂ on met en forme l'alumine sous forme de billes en présence d'un porogène,

20 **c₂**. on fait mûrir les billes d'alumine obtenues,

d₂. on malaxe les billes issues de l'étape **c₂** ce par quoi on obtient une pâte que l'on extrude,

e₂. on sèche et on calcine les extrudés obtenus,

25 **f₂**. on soumet les extrudés issue de l'étape **e₂** à un traitement hydrothermal acide en atmosphère confinée,

g₂. on sèche et calcine les extrudés issus de l'étape **f₂**.

30 Un troisième procédé de mise en forme d'une alumine, à partir d'une alumine de départ issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite comprend les étapes suivantes :

a₃ on part d'une alumine issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite

b₃ on réhydrate l'alumine de départ

c3 on malaxe l'alumine réhydratée avec un gel de pseudo-boehmite, ledit gel étant présent dans une teneur comprise entre 1 et 30% en poids par rapport à l'alumine réhydratée et au gel,

d3 on extrude la pâte à base d'alumine obtenue à l'étape **c3**

5 **e3** on sèche et on calcine les extrudés,

f3 on soumet les extrudés issue de l'étape **e3** à un traitement hydrothermal acide en atmosphère confinée,

g3 on sèche éventuellement, et on calcine les extrudés issus de l'étape **f3**.

10

Ce procédé met en oeuvre les étapes identiques aux étapes a₁, b₁, d₁, e₁, f₁ et g₁ du premier procédé précédemment décrit.

15 Les extrudés d'alumine selon l'invention présentent généralement et de préférence un volume poreux total (VPT) d'au moins 0,6 cm³/g, de préférence d'au moins 0,65.

20 Ce VPT est mesuré de la façon suivante : on détermine la valeur de la densité de grain et de la densité absolue : les densités de grain (D_g) et absolue (D_a) sont mesurées par la méthode de picnométrie respectivement au mercure et à l'hélium, le VPT est donné par la formule :

$$VPT = \frac{1}{D_g} - \frac{1}{D_a} .$$

25 Les extrudés selon l'invention présentent également généralement et de préférence un diamètre moyen mésoporeux compris entre 15 et 36 nm (nanomètres). Le diamètre moyen mésoporeux pour des extrudés donnés est mesuré sur la base de la représentation graphique de la répartition poreuse desdits extrudés. Il s'agit du diamètre dont le volume V associé sur la représentation graphique vaut :

30

$$V = V_{100nm} + \frac{V_{6nm} - V_{100nm}}{2}$$

avec $V_{100\text{nm}}$ représentant le volume créé par les pores de diamètre supérieur à 100 nm (macropores) ou volume macroporeux.

$V_{6\text{nm}}$ représentant le volume créé par les pores de diamètre supérieur à 6 nm.

5 $V_{6\text{nm}} - V_{100\text{nm}}$ représentant le volume mésoporeux i.e. le volume créé par les pores de diamètre compris entre 6 nm et 100 nm, c'est-à-dire le volume créé par tous les pores de taille comprise entre 6 nm et 100 nm (mésopores).

10 Ces volumes sont mesurés par la technique de la pénétration du mercure dans laquelle on applique la loi de Kelvin qui donne la relation entre la pression, le diamètre du plus petit pore dans lequel le diamètre pénètre à ladite pression, l'angle de mouillage et la tension superficielle selon la formule :

$$\varnothing = (4t \cos\theta) \cdot 10 / P \text{ dans laquelle}$$

15 \varnothing représente le diamètre du pore (nm),
 t la tension superficielle (48,5 Pa),
 θ l'angle de contact, ($\theta = 140$ degrés) et
 P la pression (MPa).

20 De préférence, les extrudés selon l'invention présentent un volume mésoporeux ($V_{6\text{nm}} - V_{100\text{nm}}$) d'au moins $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, voire d'au moins $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

25 De préférence, les extrudés selon l'invention présentent un volume macroporeux ($V_{100\text{nm}}$) d'au plus $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Selon une variante, le volume macroporeux ($V_{100\text{nm}}$) est d'au plus $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, encore plus préférentiellement d'au plus $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ voire d'au plus $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$.

30 Habituellement, ces extrudés présentent un volume microporeux ($V_{0-6\text{nm}}$) d'au plus $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$, de préférence d'au plus $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le volume microporeux représente le volume créé par les pores de diamètre inférieur à 6 nm.

Une telle répartition poreuse qui minimise la proportion de pores inférieurs à 6 nm et de ceux supérieurs à 100 nm tout en augmentant la proportion des mésopores (dont le diamètre est compris entre 6 nm et 100 nm) est particulièrement adaptée aux contraintes diffusionnelles des masses de captation de métaux lourds.

Selon une variante préférée, la répartition poreuse sur le domaine de diamètre de pores compris entre 6 nm et 100 nm (mésopores) est extrêmement resserrée autour de 15 nm, c'est-à dire que sur ledit domaine, la majorité des pores ont un diamètre compris entre 6 et 50 nm, de préférence entre 8 et 20 nm.

Les extrudés selon l'invention peuvent généralement présenter une surface spécifique (SS) d'au moins 120 m²/g, de préférence d'au moins 150 m²/g. Cette surface est une surface BET. On entend par surface BET, la surface spécifique 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 the American Society", 60, 309 (1938).

On préfère les extrudés selon l'invention dont le diamètre est compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm, et la longueur comprise entre 1 mm et 20 mm, de préférence entre 1 et 10 mm, notamment lorsque ladite masse de captation est mise en oeuvre en lit fixe.

Ces extrudés présentent en général un écrasement grain à grain (EGG) d'au moins 0,68 daN/mm pour des extrudés de diamètre 1,6 mm, de préférence d'au moins 1 mm, et une résistance à l'écrasement (ESH) d'au moins 1 MPa.

La méthode de mesure de l'écrasement grain à grain (EGG) consiste à mesurer la forme de compression maximale que peut supporter un extrudé avant sa rupture, lorsque le produit est placé entre deux plans se déplaçant à la vitesse constante de 5 cm/min.

La compression est appliquée perpendiculairement à l'une des génératrices de l'extrudé, et l'écrasement grain à grain est exprimé comme le rapport de la force à la longueur de la génératrice de l'extrudé.

5

La méthode de mesure de la résistance à l'écrasement (ESH) consiste à soumettre une certaine quantité d'extrudés à une pression croissante au dessus d'un tamis et à récupérer les fines issues de l'écrasement des extrudés. La résistance à l'écrasement correspond à la force exercée pour
10 obtenir un taux de fines représentant 0,5 % du poids des extrudés soumis au test.

L'alumine selon l'invention est constituée essentiellement d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés, chacun de ces agglomérats se présente
15 généralement et de préférence en partie sous la forme d'empilements de feuillets et en partie sous la forme d'aiguilles, lesdites aiguilles étant uniformément dispersées à la fois autour des empilements de feuillets et entre les feuillets.

20 En général, la longueur et la largeur des feuillets varie entre 1 et 5 μm et leur épaisseur est de l'ordre de 10 nm. Ils peuvent être empilés par groupes formant une épaisseur de l'ordre de 0,1 à 0,5 μm , les groupes pouvant être séparés les uns des autres par épaisseur de l'ordre de 0,05 à 0,1 μm .

25

La longueur des aiguilles peut être comprise entre 0,05 et 0,5 μm ; leur section est de l'ordre de 10 à 20 nm. Ces dimensions sont données par mesure sur les photos des extrudés prises au microscope électronique. Les feuillets d'alumine comprennent principalement de l'alumine χ et de l'alumine η et les aiguilles de l'alumine γ .
30

La structure en feuillets est caractéristique de la filiation hydrargillite de l'alumine, ce qui signifie que ces extrudés avant activation par calcination présentent cette même structure, les feuillets étant de nature hydrargillite.

Par calcination, cette alumine sous forme hydrargillite se transforme principalement en alumines déshydratées χ et η .

5 Par contre, la structure en aiguilles est caractéristique de la filiation boehmite, ce qui signifie que ces extrudés avant activation par calcination présentent cette même structure, les aiguilles étant de nature boehmite. Puis, par calcination, cette alumine sous forme boehmite se transforme en alumine déshydratée γ .

10 Les extrudés selon l'invention sont donc obtenus par calcination, les extrudés avant calcination étant constitués de feuillets à base d'alumine hydrargillite, lesdits feuillets étant entourés en périphérie des aiguilles à base d'alumine boehmite.

15 Le procédé de mise en forme selon l'invention convient plus particulièrement à une alumine de départ issue de la déshydratation rapide de l'hydrate de Bayer (hydrargillite) qui est un hydroxyde d'aluminium industriel facilement accessible et très bon marché.

20 Une telle alumine est notamment obtenue par déshydratation rapide d'hydrargillite à l'aide d'un courant de gaz chauds, la température d'entrée des gaz dans l'appareillage variant généralement de 400 à 1200 °C environ, le temps de contact de l'alumine avec les gaz chauds étant généralement compris entre une fraction de seconde et 4-5 secondes ; un tel procédé de
25 préparation de poudre d'alumine a particulièrement été décrit dans le brevet FR-A-1 108 011.

L'alumine ainsi obtenue peut être utilisée telle quelle ou peut subir avant l'étape **b₁** un traitement pour éliminer notamment les alcalins
30 présents: une teneur en Na₂O inférieure à 0,5 % en poids peut être préférée.

De préférence, on réhydrate l'alumine de départ au cours de l'étape **b₁** de manière à ce qu'elle présente un taux d'alumine de type boehmite d'au moins 3% en poids, de préférence d'au plus 40% en poids.

Les diverses étapes de ces procédés de préparation des extrudés d'alumine sont décrits de manière plus détaillés dans une demande de brevet de titre "Extrudés d'alumine, leurs procédés de préparation et leur utilisation comme catalyseurs ou supports de catalyseurs" de Rhône Poulenc Chimie.

Les masses de captation selon l'invention, peuvent ainsi, notamment, être utilisées dans tous les procédés d'élimination des métaux lourds (décontamination) d'une charge et notamment pour la démercurisation et la désarsénification des charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières ou les hydrocarbures provenant du gaz naturel.

L'élimination des métaux lourds et notamment du mercure et de l'arsenic peuvent être réalisée dans un ou plusieurs réacteurs contenant une ou plusieurs masses de captation disposées en lit fixe. Dans un procédé en lit fixe traitant des charges liquides, les traitements destinés à éliminer les impuretés telles que les composés du mercure et/ou de l'arsenic sont habituellement mis en oeuvre à une température d'environ 20°C à environ 450 degrés C. Dans certains cas de l'hydrogène peut être injecté pour augmenter l'efficacité de la captation des composés du mercure ou de l'arsenic. La vitesse spatiale est généralement comprise entre environ 1 à environ 50 volumes de charge par volume de masse de captation et par heure, de préférence 1 à 30 volumes par volume de masse de captation et par heure. Dans ces conditions et sur le type de masses selon l'invention, il est aussi possible de réaliser des réactions d'hydrotraitement telles que par exemple de l'hydrodésulfuration, de la déazotation ou de l'hydrogénation.

Dans un procédé à lit fixe traitant des charges gazeuses, les traitements destinés à éliminer les impuretés telles que les composés du mercure et/ou de l'arsenic sont habituellement mis en oeuvre à une température d'environ -50°C à environ 200 degrés C avec une VVH (volume de charge gazeuse par volume de masse de captation et par heure) comprise entre 500 et 5000 h⁻¹.

Les exemples donnés ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1: Préparation du support alumine A rentrant dans la composition des masses de captation A1 et A2 (selon l'invention).

Etape a₁ - Alumine de départ - La matière première est de l'alumine obtenue par décomposition très rapide de l'hydrargillite dans un courant d'air chaud ($T = 1000^{\circ}\text{C}$). Le produit obtenu est constitué d'un mélange d'alumines de transition : aluminos (khi) et (rho). La surface spécifique de ce produit est de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ et la perte au feu (PAF) de 5 %.

Etape b₁ - Réhydratation - L'alumine est soumise à une réhydratation par mise en suspension dans l'eau à une concentration de 500 g/l à une température de 90°C pendant une durée de 48 h en présence de 0,5 % d'acide citrique.

Après filtration de la suspension, on récupère un gâteau d'alumine qui est lavé à l'eau puis séché à une température de 140°C pendant 24 h.

L'alumine obtenue est sous forme de poudre, sa perte au feu (PAF), mesurée par calcination à 1000°C , et son taux d'alumine sous forme boehmite, mesuré par diffraction des rayons X, sont rassemblés dans le tableau 1.

Etape c₁ - Malaxage - On introduit 10 kg de la poudre réhydratée et séchée dans un malaxeur bras en Z de volume 25 l, puis on ajoute peu à peu une émulsion d'hydrocarbure dans l'eau stabilisée par un agent tensio-actif, préalablement obtenue dans un réacteur agité, et de l'acide nitrique à 69%. Les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1.

Le malaxage est prolongé jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène consistante. A la fin du malaxage, on ajoute une solution d'ammoniaque à 20 % de façon à neutraliser l'excès d'acide nitrique tout en poursuivant le malaxage pendant 3 à 5 min.

Etape d₁ - Extrusion - La pâte obtenue est introduite dans une extrudeuse monovis pour l'obtention d'extrudés crus de diamètre 1,6 mm.

5 **Etape e₁ - Séchage/calcination** - Les extrudés sont ensuite séchés à 140 °C pendant 15 h et calcinés pendant 2 h à une température de 680°C. Le support ainsi calciné présente une surface spécifique de 148 m²/g.

10 **Etape f₁ - Traitement hydrothermal** - Les extrudés obtenus sont imprégnés par une solution d'acide nitrique et d'acide acétique dans les concentrations suivantes : 3,5 % d'acide nitrique par rapport au poids d'alumine et 6,5 % d'acide acétique par rapport au poids d'alumine. Puis ils sont soumis à un traitement hydrothermal dans un autoclave à panier rotatif dans les conditions définies dans le tableau 1.

15

Etape g₁ - Séchage/calcination - A la fin de ce traitement les extrudés sont soumis à une calcination à une température de 550 °C pendant 2 h. Le taux de boehmite indiqué au tableau 1 est mesuré sur les extrudés avant calcination finale.

20

Le support d'alumine extrudé A est obtenu, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1.

25 **Exemple 2: Préparation de la masse de captation A1 (selon l'invention).**

Nous avons imprégné à sec le support extrudé A de l'exemple 1 par une solution aqueuse renfermant du nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

30 Les extrudés imprégnés sont séchés une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air. La teneur finale en nickel Ni est de 20 % poids.

Exemple 3: Préparation de la masse de captation A2 (selon l'invention).

5 Nous avons imprégné à sec le support extrudé A de l'exemple 1 par une solution aqueuse renfermant du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Les extrudés imprégnés sont séchés une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air. La teneur finale en Cu est de 10 % poids.

10 La masse de captation est ensuite sulfurée par imprégnation d'une solution aqueuse à 20 % de sulfure d'ammonium. L'excès de soufre est éliminé par séchage à l'étuve à 200°C pendant 10 heures sous courant d'azote.

15 **Exemple 4: Préparation du support d'alumine B rentrant dans la composition des masses de captation B1 et B2 (selon l'invention).**

On met en oeuvre les mêmes étapes que dans l'exemple 1 si ce n'est que l'étape c1 de malaxage est mise en oeuvre de la manière suivante.

20

Etape c₁ - Malaxage - Il s'agit d'un procédé continu en malaxeur baxis corrotatives.

25 En amont du malaxeur, on introduit la poudre d'alumine réhydratée et séchée à un débit de 90 kg/h. Dans un réacteur agité, on prépare une émulsion de pétrole dans l'eau, en introduisant :

- 5,46 kg d'eau,
- 10,04 kg d'acide nitrique à 69 %,
- 10,4 kg de pétrole,
- 30 - 1,56 kg de Soprophor SC138.

Cette émulsion est introduite à raison de 27,46 kg/h dans le fourreau de la machine baxis qui suit immédiatement l'introduction de la poudre d'alumine.

En fin de machine, on introduit une solution d'ammoniaque à 28 % à raison de 4,34 kg/h. Le temps de passage de la poudre dans la machine est de l'ordre de 50 à 60 s. A la sortie de la machine, on obtient une pâte
5 homogène qui peut être extrudée.

Le taux de boehmite est mesuré sur les extrudés avant calcination finale.

10 Le support d'alumine extrudé B est obtenu, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1

	Alumine A	Alumine B
Alumine réhydratée - Fin étape b1		
% boehmite	24	33
PAF (1000°C)	25	23
Malaxage - Etape c1		
Nature hydrocarbure	pétrole	pétrole
%HNO ₃ / Al ₂ O ₃ *	10	10
% hydrocarbure / Al ₂ O ₃ *	15	15
eau / hydrocarbure	3,7	2,6
Nature agent tensio-actif	Galoryl EM10	Soprophor SC138
% agent tensio-actif / hydrocarbure	17	15
Temps (h)	2,15	
% neutralisation par rapport à HNO ₃ en équiv.	65	65
Séchage/calcination - Etape e1		
Température calcination (°C)	680	600
Surface spécifique (m ² /g)	148	177
Traitement hydrothermal - Etape f1		
Température (°C)	212	202
Pression (bar)	19	16
Temps (h)	2	2
% boehmite	40	43
Caractéristiques des extrudés calcinés obtenus		
VPT (cm ³ /g)	0,80	0,66
V _{6nm} -V _{100nm} (cm ³ /g)	0,60	0,66
V _{100nm} (cm ³ /g)	0,19	< 0,02
diam. moyen mésopores(nm)	28	24,5
V _{0-6nm} (cm ³ /g)	0,02	0,01
Surface spécifique (m ² /g)	140	152
EGG (daN/mm)	1,2	1,1
ESH (MPa)	1,58	1,58

Exemple 5: Préparation de la masse de captation B1 (selon l'invention).

5 Nous avons imprégné à sec le support extrudé B de l'exemple
4 par une solution aqueuse renfermant du nitrate de nickel
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les extrudés imprégnés sont séchés une nuit à 120°C
puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air. La teneur finale en nickel
Ni est de 20 % poids.

10

Exemple 6: Préparation de la masse de captation B2 (selon l'invention).

 Nous avons imprégné à sec le support extrudé B de l'exemple 4 par
15 une solution aqueuse renfermant du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

 Les extrudés imprégnés sont séchés une nuit à 120°C puis calcinés
à 550°C pendant 2 heures sous air. La teneur finale en Cu est de 10 %
poids.

20

 La masse de captation est ensuite sulfurée par imprégnation d'une
solution aqueuse à 20 % de sulfure d'ammonium. L'excès de soufre est
éliminé par séchage à l'étuve à 200°C pendant 10 heures sous courant
d'azote.

25

Exemple 7: Préparation du support alumine C rentrant dans la composition des masses de captation C1 et C2 (selon l'invention).

Etape a2 - Alumine de départ -

30 On utilise la même alumine que dans l'exemple 1.

Etape b2 - Formation de billes -

 L'alumine est mélangée avec de la farine de bois comme porogène
(20% en poids par rapport à l'alumine), puis mise en forme dans un

granulateur à bol tournant. Pour permettre cette mise en forme, on ajoute de l'eau. Les billes d'alumine obtenues présentent un diamètre compris entre 1,5 et 4 mm.

5 **Etape c₂ - Mûrissement des billes -**

Ces billes sont soumises à un mûrissement par passage de vapeur d'eau, la température des billes imposée est de 90 °C pendant 20 h. Les billes obtenues présentent une perte au feu de 47,5 % et contiennent 25 % en poids de boehmite.

10

Etape d₂ - Malaxage/extrusion - Le procédé de malaxage utilisé est un procédé continu dans un malaxeur baxis corrotatives.

15 En amont du malaxeur, on introduit les billes d'alumine à un débit de 90 kg/h. Dans le fourreau qui suit immédiatement l'introduction des billes mûries, on introduit une solution d'acide nitrique à 2,42 % à un débit de 10,9 kg/h.

20 En fin de machine, on introduit une solution d'ammoniaque à 2,1 % à un débit de 4,2 kg/h. Le temps de passage de la matière dans la machine est de l'ordre de 50 s.

25 A la sortie du malaxeur, on obtient une pâte d'alumine homogène qui peut être extrudée.

On extrude la pâte obtenue à travers une filière présentant des orifices de diamètre 1,6 mm.

30 **Etape e₂ - Séchage/calcination -** Les extrudés sont ensuite séchés à 140 °C pendant 2 h et calcinés pendant 2 h à une température de calcination indiquée dans le tableau 3. Les extrudés ainsi calcinés présentent une surface spécifique qui est ajustée entre 120 et 200 m²/g.

Etape f₂ - Traitement hydrothermal - Les extrudés obtenus sont imprégnés par une solution d'acide nitrique et d'acide acétique dans les concentrations suivantes : 3,5 % d'acide nitrique par rapport au poids d'alumine et 6,5 % d'acide acétique par rapport au poids d'alumine. Puis ils
5 sont soumis à un traitement hydrothermal dans un autoclave à panier rotatif dans les conditions définies dans le tableau 2.

Etape g₂ - Séchage/calcination - A la fin de ce traitement les extrudés sont soumis à une calcination à une température de 550°C pendant
10 2 h.

Le taux de boehmite est mesuré sur les extrudés avant calcination finale. Le support d'alumine extrudé C est obtenu, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2

Alumine C	
Séchage/calcination - Etape e2	
Température calcination (°C)	700
Surface spécifique (m ² /g)	140
Traitement hydrothermal -Etape 12	
Température (°C)	204
Pression (bar)	16
Temps (h)	2
% boehmite	30
Caractéristiques des extrudés calcinés obtenus	
VPT (cm ³ /g)	0,81
V _{6nm-V100nm} (cm ³ /g)	0,66
V _{100nm} (cm ³ /g)	0,15
diam. moyen mésopores(nm)	25
V _{0-6nm} (cm ³ /g)	0
Surface spécifique (m ² /g)	141
EGG (daN/mm)	0,90
ESH (MPa)	1,24

Exemple 8: Préparation de la masse de captation C1 (selon l'invention).

Nous avons imprégné à sec le support extrudé C de l'exemple 5 par une solution aqueuse renfermant du nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Les extrudés imprégnés sont séchés une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air. La teneur finale en nickel Ni est de 20% poids

5 **Exemple 9: Préparation de la masse de captation C2 (selon l'invention).**

Nous avons imprégné à sec le support extrudé C de l'exemple 5 par une solution aqueuse renfermant du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

10

Les extrudés imprégnés sont séchés une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air. La teneur finale en Cu est de 10 % poids.

15

La masse de captation est ensuite sulfurée par imprégnation d'une solution aqueuse à 20 % de sulfure d'ammonium. L'excès de soufre est éliminé par séchage à l'étuve à 200°C pendant 10 heures sous courant d'azote.

20

Exemple 10: Préparation du support D rentrant dans la composition des masses de captation D1 et D2 (comparatif).

Un support macroporeux sous forme de billes est préparé selon le mode opératoire suivant :

25

La même alumine de départ que celle utilisée dans l'exemple 1 est mise en suspension dans l'eau permutée, jusqu'à obtenir une bouillie visqueuse à 60 g/l d' Al_2O_3 qui est séchée par atomisation. La température de l'air entrant est de 200°C, celle de l'air sortant de 110°C. Le gel recueilli se présente sous la forme de sphérule de 10 à 20 μm de diamètre avec une
30 perte au feu de 35%. Cette poudre est agglomérée au granulateur tournant en utilisant comme liquide une solution molaire d'ammoniaque. Les billes obtenues, mûries en atmosphère confinées pendant 24 heures à 80°C sont calcinées à 700°C pendant 2 heures.

4 kg des billes ci-dessus sont traitées en phase vapeur à 195°C pendant 3 heures dans un autoclave. Le milieu de traitement est constituée par un mélange d'acide nitrique de concentration 7 g pour 100 g d'Al₂O₃ et d'acide acétique de concentration 10 g pour 100 g d'Al₂O₃. Les billes ainsi traitées sont activées thermiquement à 900°C pendant 2 heures dans un four. Les billes de granulométrie 1,2 à 2,8 mm de diamètre sont sélectionnées et constituent le support D.

10 **Exemple 11: Préparation de la masse de captation D1 (comparatif).**

Nous avons imprégné à sec le support extrudé D de l'exemple 7 par une solution aqueuse renfermant du nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O. Les billes imprégnées sont séchées une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air. La teneur finale en nickel Ni est de 20 % poids

Les caractéristiques des billes de masse de captation D obtenues sont rassemblées dans le tableau 3.

Tableau 3

	Masse de captation D1
Caractéristiques des billes	
VPT (cm ³ /g)	0,97
V _{6nm-V100nm} (cm ³ /g)	0,66
V _{100nm} (cm ³ /g)	0,31
diam. moyen mésopores (nm)	25
V _{0-6nm} (cm ³ /g)	0
Surface spécifique (m ² /g)	119
ESH (MPa)	1,48

Exemple 12: Préparation de la masse de captation D2 (selon l'invention).

5 Nous avons imprégné à sec le support extrudé D de l'exemple 7 par une solution aqueuse renfermant du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Les billes imprégnées sont séchées une nuit à 120°C puis calcinées à 550°C pendant 2 heures sous air. La teneur finale en Cu est de 10 % poids.

10 La masse de captation est ensuite sulfurée par imprégnation d'une solution aqueuse à 20 % de sulfure d'ammonium. L'excès de soufre est éliminé par séchage à l'étuve à 200°C pendant 10 heures sous courant d'azote.

15 **Exemple 13: Tests d'élimination du mercure et de l'arsenic par les masses de captation A, B, C et D**

20 Les masses de captation A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C_1 , C_2 , D_1 , D_2 précédemment décrites ont été comparées pour la captation de mercure et d'arsenic présent dans un condensat de gaz naturel.

25 Les tests sont menés dans une unité pilote comportant deux réacteurs tubulaires en lit fixe. Le premier réacteur est rempli avec un litre de masse de captation X1 (A_1 ou B_1 ou C_1 ou D_1) et le second avec 1 litre de masse de captation X2 (A_2 ou B_2 ou C_2 ou D_2). L'écoulement des fluides est ascendant.

La masse de captation située dans le premier réacteur est réduite dans les conditions suivantes :

30 Pression : 0.2 Mpa
Débit d'hydrogène : 400 l/h
Température : 400°C
Durée: 8 heures

Après réduction de la première masse de captation, les deux réacteurs sont reliés en série. Un condensat de gaz naturel contenant 50 ppb de mercure et 30 ppb d'arsenic est successivement passé à travers les deux réacteurs. Les conditions opératoires sont les suivantes :

5

	Premier réacteur	Second réacteur
température (°C)	180	20
débit de charge l/h	10	10
débit d'hydrogène l/h	80	80
Pression (Mpa)	3	30

10

Le condensat est passé pendant une période de 4000 heures. Après séchage les masses de captation sont séchées et déchargées couche par couche en cinq couches. Les teneurs en mercure et en arsenic des deux masses de captation sont alors déterminées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2

n° Lit	teneur en As sur la masse du premier réacteur (ppm)				teneur en As sur la masse du second réacteur (ppm)			
	A1	B1	C1	D1	A2	B2	C2	D2
exemple								
1	4600	2500	4900	4300	8350	4200	8150	7900
2	1200	1500	1150	1300	1150	1800	1300	1400
3	100	1000	50	250	500	1200	350	500
4	<30	500	<30	150	<20	800	150	200
5	<30	400	<30	<30	<20	200	<20	<20

Revendications

- 5
10
15
20
25
30
1. Catalyseur comprenant un support extrudé essentiellement à base d'alumine, et constitué d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés, éventuellement au moins un oxyde ou un sulfure d'un métal du groupe constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt dans lequel la somme S des métaux du groupe constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt est comprise entre 0% et 70% poids, et caractérisé en ce que chacun de ces agglomérats se présente en partie sous la forme d'empilements de feuillets et en partie sous la forme d'aiguilles, lesdites aiguilles étant uniformément dispersées à la fois autour des empilements de feuillets et entre les feuillets.
 2. Catalyseur selon la revendication 1 ne contenant pas de métaux (S = 0 % poids).
 3. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel la somme S est comprise entre 1% et 60% poids.
 4. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les agglomérats d'alumine sont obtenus par mise en forme d'une alumine de départ issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite, et dans lequel le taux d'alumine issue de la décomposition de la boehmite est compris entre 5 et 70% en poids.
 5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le volume poreux total est d'au moins 0,6 cm³/g, et les mésopores présentent un diamètre moyen compris entre 15 et 36 nanomètres.
 6. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le volume mésoporeux $V_{6nm} - V_{100nm}$ est d'au moins 0,3

cm³/g, le volume macroporeux V_{100nm} est d'au plus 0,5 cm³/g, et le volume microporeux V_{0-6nm} est d'au plus 0,55 cm³/g.

5 7. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 6, dans lequel l'oxyde ou le sulfure de métal est l'oxyde ou le sulfure de cuivre, de molybdène, de tungstène, de fer, de nickel ou de cobalt.

10 8. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 7, dans lequel l'oxyde ou le sulfure de métal est l'oxyde ou le sulfure de cuivre, de molybdène, de nickel ou de cobalt.

15 9. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les extrudés d'alumine ont un diamètre compris entre 0,5 et 10mm.

10. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

20 a) Mise en forme d'un support essentiellement à base d'alumine afin d'obtenir des extrudés.

25 b) Imprégnation des extrudés par une solution renfermant au moins un composé de métal catalytique du groupe constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel, ou le cobalt suivie éventuellement d'une maturation, et/ou d'un séchage, puis suivie d'une calcination et/ou éventuellement d'une sulfuration.

30 11. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) Comalaxage de poudre d'alumine issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite avec au moins un composé de métal catalytique du

groupe constitué par le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt, suivie éventuellement d'une maturation, et/ou d'un séchage, puis éventuellement une calcination et/ou d'une sulfuration.

5 b) Mise en forme par extrusion du produit obtenue à l'étape a.

12. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le procédé de mise en forme de l'alumine de départ comprend les étapes
10 suivantes :

a₁ on part d'une alumine de départ issue de la déshydratation rapide d'hydragillite.

b₁. on réhydrate l'alumine de départ,

15 **c₁**. on malaxe l'alumine réhydratée en présence d'une émulsion d'au moins un hydrocarbure dans l'eau,

d₁. on extrude la pâte à base d'alumine obtenue à l'étape **c₁**,

e₁. on sèche et on calcine les extrudés,

20 **f₁**. on soumet les extrudés issue de l'étape **e₁** à un traitement hydrothermal acide en atmosphère confinée,

g₁. on sèche et calcine les extrudés issue de l'étape **f₁**.

13. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le procédé de mise en forme de l'alumine de départ comprend les étapes suivantes :
25

a₂. on part d'une alumine de départ issue de la déshydratation rapide d'hydragillite.

30 **b₂**. on met en forme l'alumine sous forme de billes en présence d'un porogène,

c₂. on fait murir les billes d'alumine obtenues,

d₂. on malaxe les billes issues de l'étape **c₂** ce par quoi on obtient une pâte que l'on extrude,

e₂. on sèche et on calcine les extrudés obtenus,

f₂. on soumet les extrudés issue de l'étape **e₂** à un traitement hydrothermal acide en atmosphère confinée,

g₂. on sèche et calcine les extrudés issus de l'étape **f₂**.

5 14. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé caractérisé en ce que le procédé de mise en forme de l'alumine de départ comprend les étapes suivantes.

10 **a₃** on part d'une alumine issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite

b₃ on réhydrate l'alumine de départ

c₃ on malaxe l'alumine réhydratée avec un gel de pseudo-boehmite, ledit gel étant présent dans une teneur comprise entre 1 et 30% en poids par rapport à l'alumine réhydratée et au gel,

15 **d₃** on extrude la pâte à base d'alumine obtenue à l'étape **c₃**

e₃ on sèche et on calcine les extrudés,

f₃ on soumet les extrudés issue de l'étape **e₃** à un traitement hydrothermal acide en atmosphère confinée,

20 **g₃** on sèche éventuellement, et on calcine les extrudés issus de l'étape **f₃**.

25 15. Utilisation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou préparé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans un procédé d'élimination de métaux lourds d'une charge d'hydrocarbures.

16. Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle la charge d'hydrocarbures renferme du mercure et/ou de l'arsenic.

30 17. Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle le procédé d'élimination de métaux lourds de charges liquides est mis en oeuvre en lit fixe à une température de 20 à environ 450°C, à une vitesse spatiale d'environ 1 à environ 50 volumes de charge par volume de masse de captation et par heure.

- 5 18. Utilisation selon l'une quelconques des revendications 16 ou 17 dans laquelle le procédé d'élimination de métaux lourds de charges gazeuses est mis en oeuvre en lit fixe à une température de - 50 à environ 200°C à une vitesse spatiale d'environ 500 à 5000 volumes de charge par volume de masse de captation et par heure.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

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

FA 543131
FR 9707151

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 113 284 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * le document en entier * ---	1-18
A	EP 0 353 129 A (RHONE POULENC CHIMIE) * le document en entier * ---	1-18
A	EP 0 153 674 A (ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA) * le document en entier * ---	2-18
A	EP 0 098 764 A (CATALYSE SOC PROD FRANCAIS) * le document en entier * ---	1-18
A	EP 0 449 672 A (RHONE POULENC CHIMIE) * le document en entier * ---	1-18
A	EP 0 015 196 A (RHONE POULENC IND) * le document en entier * -----	1-18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C10G B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
12 février 1998		Michiels, P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (PMCI9)