

PROCEDE DE CAPTATION DE SILICIUM A FAIBLE VITESSE SPATIALE HORAIRE

Domaine technique

La présente invention concerne un procédé de purification de charges hydrocarbonées via
5 une étape d'élimination du silicium par contact avec un solide.

Technique antérieure

Certaines charges hydrocarbonées sont susceptibles de contenir des impuretés qui peuvent être des poisons des catalyseurs qui doivent être mis en œuvre pour les raffiner. Le soufre et l'azote sont des impuretés très souvent présentes dans les charges issues du raffinage de
10 pétrole mais également celles issues par exemple de combustion de charges solides tels que par exemple la biomasse ou encore un mélange de plastiques. Ces charges peuvent également contenir du silicium qui est un poison de nombre de catalyseurs tels que par exemple ceux d'hydrogénation, d'hydrotraitement et de reformage catalytique.

Par exemple, une des sources de contamination de charges hydrocarbonées par du silicium
15 est l'ajout d'anti-mousses dans des charges avant leur traitement. En effet, certains processus mis en œuvre dans les procédés pétroliers (agitation, distillation, combustion, craquage) utilisés lors du raffinage du pétrole brut peuvent conduire à la formation d'émulsions. C'est le cas par exemple, lors de la génération de vapeurs et en présence de surfactants naturels (asphaltènes et résines). Or, la présence de mousses peut causer de nombreux problèmes
20 d'opération et de maintenance et nuire à l'efficacité. Les agents antimousse sont souvent à base de silicium, plus généralement appelés silicones en raison de leurs propriétés de surface et de leur relative stabilité thermique, le plus utilisé dans l'industrie pétrolière étant le polydiméthylsiloxane ou PDMS. Malgré une stabilité thermique élevée, la température élevée ($\geq 300^{\circ}\text{C}$) au sein des procédés de raffinage entraîne néanmoins une dégradation du polymère
25 en un mélange de composés organosilicés plus légers. Dans le cas du PDMS, les composés majoritaires de dégradation sont des siloxanes cycliques (Voir par exemple, G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lazzari, « Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects, » Polymer 2001, 42(6), p.2395-2402). D'autres types de composés peuvent être formés tels que, par exemple, des siloxanes linéaires et des silanols.

30 En outre, les endroits où un agent antimousse est susceptible d'être ajouté sont lors de l'extraction du pétrole, avant l'entrée de la charge hydrocarbonée dans la colonne à distiller,

dans les unités de craquage thermique (cokéfaction, viscoréduction et vapocraquage) ou de désalphaltage au propane.

Les quantités de silicium retrouvées dans les différents effluents en aval de ces unités dépendent de leur nombre et des points de coupe choisis. On mesure par exemple une teneur
5 en silicium pouvant atteindre 50 ppm poids dans les coupes essence issues des unités de Cokéfaction (naphta Coker), en moyenne de 10 à 15 ppm poids.

Le silicium peut se présenter sous deux formes distinctes :

- le silicium dit minéral, qui peut résulter par exemple de débris de billes réfractaires ou d'additifs de plastiques. Il est présent physiquement mais ne semble pas devoir perturber
10 l'activité ou la sélectivité du catalyseur concerné ; et
- le silicium habituellement appelé organique. Le silicium est alors inclus dans des composés organosilicés. Ledit silicium peut réagir avec les groupements de surface des catalyseurs, notamment avec des hydroxyles de surface (voir par exemple, L. Kellberg, P. Zeuthe, H.J. Jakobsen, « Deactivation of HDT catalysts by formation of silica gels from silicone oil, characterization of spent catalysts from HDT of coker naphtha using Si and C CP-MAS
15 NMR, » Journal of Catalysis, 1993, 143(1), p.45-51), ce qui conduit à un empoisonnement irréversible des catalyseurs.

Entre autres pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs, on souhaite éliminer ou au moins réduire la concentration en silicium, notamment sous forme organique dans les charges
20 hydrocarbonées à raffiner.

Industriellement, pour protéger les catalyseurs risquant d'être empoisonnés par le silicium, une masse de captation dédiée est positionnée en amont desdits catalyseurs. La charge polluée en silicium va donc être mise en contact au préalable avec cette masse avant d'être mise en contact des catalyseurs à protéger. Ledit contact avec la masse de captation peut être réalisé
25 dans un premier lit disposé avant le ou les lits de catalyseurs à protéger. Ledit contact peut aussi être réalisé dans une enceinte dédiée, indépendante tel que décrit par exemple dans le brevet EP 1 925 654. L'effluent issu de cette étape de captation des composés organosilicés est alors purifié.

Plusieurs brevets proposent des masses de captation à base d'alumine. Par exemple, le
30 brevet US 4,176,047 suggère l'utilisation d'alumine, d'alumine activée ou d'un catalyseur usé. Le brevet US 4,645,587 décrit l'emploi d'une masse à base de composé de cuivre supporté sur alumine. D'autres documents, comme le brevet US 7,713,408, le brevet US 5,118,406 ou encore la demande de brevet US 2018/237706 préconisent l'utilisation d'une masse de type

catalyseur d'hydrotraitement, à savoir d'une alumine contenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB, voire un composé de phosphore.

- Pour que les procédés de purification par élimination du silicium d'une charge hydrocarbonée contaminée par des espèces contenant du silicium soient plus efficaces, une des options est
- 5 d'améliorer la capacité de captation des masses de captation utilisées, par exemple en modifiant la nature de la masse de captation et/ou en modifiant les conditions opératoires. Par exemple, il est communément admis que la température a un effet bénéfique, comme illustré dans l'article « Novel Coker Naphta Hydrotreating Technology » de R. Breivik et R. Egebjerg de chez Haldor Topsoe, ERTC 12th Annual Meeting (2007).
- 10 Les brevets US 6,576,121 et US 8,106,250 revendiquent une captation plus importante des espèces silicées par l'addition d'eau au préalable dans la charge, dans une proportion comprise entre 0,01 et 10 % volume, de préférence entre 0,1 et 3 % volume. En effet, ils affirment que cet ajout d'eau permet de maximiser le nombre d'hydroxyles de surface et donc la captation des composés silicés.
- 15 En revanche, il n'est pas attendu que la vitesse spatiale horaire liquide/gazeuse (LHSV pour « Liquid Hourly Space Velocity » et GHSV pour « Gas Hourly Space Velocity » selon la terminologie anglo-saxonne) ait un impact sur la capacité de captation à saturation des masses de captation. Nous définissons ici la LHSV et la GHSV comme étant le volume de charge (liquide ou gaz) divisé par le volume de réacteur et par heure. En effet, modifier la
- 20 vitesse spatiale horaire liquide ou gazeuse entraîne une modification du temps de contact ce qui peut jouer sur l'allure de la courbe de perçage mais, pour l'Homme du métier, pas sur la capacité de captation. Certains ont d'ailleurs rapporté que la vitesse spatiale horaire liquide ou gazeuse n'avait aucun impact sur les performances des masses à capter le silicium (voir article de M. Notermann, « A comparative study of silicone adsorption on hydrotreating catalysts »,
- 25 AICHE Spring Nat. Meet. 1993). D'autres évoquent qu'il est préférable d'opérer à LHSV élevée (voir demande de brevet US 2018/0237706), et plus spécifiquement recommandent une LHSV $\geq 5 \text{ h}^{-1}$.
- Ainsi, selon l'art antérieur, les procédés de purification pour éliminer le silicium d'une charge hydrocarbonée contaminée par des espèces contenant du silicium sont des procédés dont
- 30 l'élimination du silicium est réalisée par contact de la charge contaminée avec un solide de type adsorbant, contact réalisé préférentiellement à vitesse spatiale horaire liquide ou gazeuse élevée.

Résumé de l'invention

Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente description est de surmonter les problèmes de l'art antérieur et de fournir un procédé amélioré de captation de composés silicés, et notamment de composés organosilicés.

- 5 De façon surprenante, la demanderesse a identifié que l'élimination des espèces organosilicées pouvait être avantageusement améliorée en diminuant la vitesse spatiale horaire liquide ou gazeuse et plus particulièrement en fonctionnant à une LHSV < 5 h⁻¹ ou à une GHSV < 500 h⁻¹.

- 10 Le procédé de captation selon l'invention est amélioré par rapport à l'art antérieur car ledit procédé permet d'améliorer significativement l'efficacité de la masse à capter le silicium, impureté de la charge, tout en simplifiant et minimisant les opérations et les coûts de production. On entend par efficacité de la masse des performances en capacité de captation augmentées significativement (plus de 50% de capacité). Le gain de performance (l'augmentation de la capacité de la masse) se traduit par des avantages significatifs. Le gain
15 de performance permet d'augmenter la durée de cycle de la masse et simplifie le procédé et réduit ainsi les coûts d'opération. Le gain de performance permet aussi de mieux protéger les catalyseurs des procédés en aval (notamment ceux des procédés d'hydrodésulfuration, d'hydrotraitement ou de reforming) et conduit également à l'amélioration de leur durée de vie, ce qui simplifie le procédé et réduit encore les coûts d'opération.

- 20 Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de captation de composés silicés dans une charge gazeuse ou liquide, comprenant la mise en contact de la charge avec une masse de captation avec une vitesse spatiale horaire liquide LHSV inférieure à 5 h⁻¹ ou une vitesse spatiale horaire gazeuse GHSV inférieure à 500 h⁻¹. La LHSV est le volume de charge liquide divisé par le volume de réacteur
25 et par heure. La GHSV est le volume de charge gaz divisé par le volume de réacteur et par heure.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la LHSV est inférieure à 4,5 h⁻¹, de préférence inférieure à 4,25 h⁻¹. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la GHSV est inférieure à 450 h⁻¹, de préférence inférieure à 425 h⁻¹.

- 30 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le contact est réalisé à une température comprise entre 20 et 500°C, de préférence entre 100 et 450°C, de préférence entre 150°C et 430°C, et une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le contact est réalisé en présence de dihydrogène, dans lequel la charge est liquide et le rapport du débit volumique gazeux de dihydrogène sur le débit volumique liquide de charge liquide compris entre 0 et 1000 Nm³/m³, de préférence entre 0,1 et 750 Nm³/m³, de préférence entre 1 et 500 Nm³/m³, ou dans lequel la charge est gazeuse et la pression partielle en dihydrogène PpH₂ est comprise entre 0,01 MPa (0,1 bar) et 10 MPa ou 9 MPa (100 bars ou 90 bars), de préférence entre 0,1 MPa (1 bar) et 5 MPa (50 bars).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation est disposée en lit fixe.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé met en œuvre une pluralité de masses de captation positionnées en mélange ou multicouche.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé met en œuvre des masses de captation disposées dans une unité de captation comprenant au moins deux réacteurs, positionnés en série ou en parallèle. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lesdits réacteurs sont équipés d'une ligne de court-circuit permettant en même temps de court-circuiter un premier réacteur dont la masse de captation est saturée et de traiter la charge dans le deuxième réacteur sans arrêter l'unité.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les conditions opératoires de chacun des réacteurs sont identiques ou différentes.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de prétraitement en amont de l'étape de mise en contact pour réduire ou éliminer des composés organiques insaturés, de préférence des composés précurseurs de coke, de préférence des di-oléfines, ou toute autre impureté indésirable, de préférence des composés comprenant du soufre, de l'azote, et/ou un métal.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape de prétraitement est une étape d'hydrogénation sélective.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent appauvri en composés silicés est envoyé dans une section d'hydrotraitement, de préférence pour réduire la teneur en soufre et/ou en azote.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation est positionnée en entrée d'un réacteur d'hydrotraitement.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation contient de l'alumine et optionnellement au moins un métal choisi parmi les métaux du groupe VIB et du groupe VIII.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation contient du phosphore.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation présente au moins une des caractéristiques suivantes : support de type γ , présence de métal du groupe VIB avec une teneur inférieure à 20% en poids en métal du groupe VIB exprimée en oxyde, présence de métal du groupe VIII avec une teneur inférieure à 10% en poids en métal du groupe VIII exprimée en oxyde, présence de phosphore avec une teneur inférieure à 15% en poids en P exprimée en oxyde P_2O_5 , densité de grain d'au moins 0,2 g/mL, surface spécifique d'au moins 200 m²/g, pores de taille moyenne inférieure à 50 nm, volume poreux total compris entre 0,15 cm³/g et 1,5 cm³/g

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge est choisie dans le groupe constitué par les fumées de combustion, le gaz de synthèse, le gaz naturel, les condensats du gaz naturel, le pétrole ou bruts pétroliers, les coupes pétrolières liquides ou gazeuses, les coupes hydrocarbures liquides de raffinerie ou d'usine pétrochimique, les effluents issus de procédés de synthèse Fischer-Tropsch, les intermédiaires pétrochimiques, les huiles issues de la pyrolyse de biomasse ou de plastiques, le biogaz, les essences de cokéfaction ou de craquage catalytique, et leurs mélanges.

Des modes de réalisation selon les aspects précités ainsi que d'autres caractéristiques et avantages vont apparaître à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif.

Description des modes de réalisation

Des modes de réalisation de l'invention vont maintenant être décrits en détail. Dans la description détaillée suivante, de nombreux détails spécifiques sont exposés afin de fournir une compréhension plus approfondie de l'invention. Cependant, il apparaîtra à l'homme du métier que l'invention peut être mise en œuvre sans ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

Définitions

Les propriétés texturales et structurales de la masse de captation sont déterminées par les méthodes de caractérisation connues de l'homme du métier.

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. 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 », 60, 309, (1938).

- 5 Le volume poreux, la densité de grain, la taille moyenne (ou diamètre moyen) des pores, et la distribution poreuse sont déterminés par porosimétrie au mercure (voir Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999). Plus particulièrement, le volume poreux est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de
10 140°, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

- Dans la technique de la porosimétrie au mercure, on applique la loi de Kelvin qui donne la relation entre la pression, le diamètre du plus petit pore dans lequel le mercure pénètre à ladite pression, l'angle de mouillage et la tension superficielle selon la formule suivante 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) : $\varnothing = (4t \cos \theta) \cdot 10 / P$.

- 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, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux
20 métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC; le groupe VIB selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 6 selon la nouvelle classification IUPAC.

- Dans la présente demande, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non
25 récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ». Le terme « à base de » est synonyme de « comprend au moins 50% poids de ». Par default, les pourcentages donnés sont des % poids. En outre, dans la présente description, les termes « essentiellement » ou « sensiblement » correspondent à une approximation de $\pm 5\%$, préférablement de $\pm 1\%$, très préférablement de $\pm 0,5\%$. Par exemple, un effluent comprenant
30 essentiellement ou étant constitué des composés A correspond à un effluent comprenant au moins 95% en poids de composés A.

Les teneurs en métaux du groupe VIII, du groupe VIB et en phosphore sont mesurées par fluorescence X. Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et en phosphore dans la masse de captation sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de

l'échantillon de catalyseur 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.

Modes de réalisation

La présente invention concerne un procédé de purification de charges hydrocarbonées via une étape d'élimination du silicium par contact avec une masse de captation. Elle concerne en particulier un procédé amélioré de purification par captation du silicium dans lequel la capacité de captation est augmentée par diminution de la vitesse spatiale horaire liquide ou gazeuse.

Le procédé selon l'invention est un procédé dans lequel une charge hydrocarbonée, contaminée par des contaminants qui comprennent au moins des espèces qui contiennent l'élément Si, est purifiée par contact avec une masse de captation, à une vitesse spatiale horaire liquide LHSV (ou « Liquid Hourly Space Velocity en terminologie anglo-saxonne) inférieure à 5 h⁻¹ ou une vitesse spatiale horaire gazeuse GHSV (ou « Gas Hourly Space Velocity en terminologie anglo-saxonne) inférieure à 500 h⁻¹.

Dans la présente demande, le terme « LHSV » signifie la vitesse spatiale horaire liquide de la charge de sulfuration (mélange liquide) par rapport au volume de la masse de captation, c'est-à-dire le volume de la charge liquide divisé par le volume de réacteur et par heure. On entend par « GHSV » la vitesse spatiale horaire gazeuse de la charge de sulfuration (mélange gazeux) par rapport au volume de la masse de captation, c'est-à-dire le volume de la charge gazeuse divisé par le volume de réacteur et par heure. Le volume de réacteur comprend le volume de la masse de captation et le volume « vide » entre les grains.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la LHSV est inférieure ou égale à 4,5 h⁻¹, de manière préférée la LHSV est inférieure ou égale à 4,25 h⁻¹. Selon un ou plusieurs modes de réalisation la LHSV est inférieure ou égale à 4 h⁻¹, de préférence inférieure ou égale à 3 h⁻¹ de préférence inférieure ou égale à 2 h⁻¹. Selon un ou plusieurs modes de réalisation la LHSV est comprise entre 0,1 et 4,9 h⁻¹, de préférence entre 0,15 et 4,5 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 4,25 h⁻¹, de manière encore plus préférée entre 0,25 et 4 h⁻¹.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la GHSV est inférieure ou égale à 450 h⁻¹, de manière préférée la GHSV est inférieure ou égale à 425 h⁻¹. Selon un ou plusieurs modes de réalisation la GHSV est inférieure ou égale à 400 h⁻¹, de préférence inférieure ou égale à 300 h⁻¹ de préférence inférieure ou égale à 200 h⁻¹. Selon un ou plusieurs modes de réalisation la GHSV est comprise entre 10 et 490 h⁻¹, de préférence entre 150 et 450 h⁻¹, de préférence entre 20 et 425 h⁻¹, de manière encore plus préférée entre 25 et 400 h⁻¹.

En effet, la demanderesse a identifié qu'en dessous de 5 h⁻¹ pour une charge liquide et 500 h⁻¹ pour une charge gazeuse, la diminution d'une unité de LHSV ou d'une centaine d'unité de GHSV permettait de gagner de 5% à 50% de capacité de captation alors qu'au-dessus, elle ne permet de gagner que moins de 5% de capacité de captation. De manière surprenante, il existe une valeur seuil de LHSV et GHSV en dessus de laquelle la vitesse spatiale horaire n'a que peu d'impact. Ceci signifie qu'en dessous d'un certain temps de contact (le temps de contact étant inversement proportionnel à la vitesse spatiale horaire), le temps de contact impacte peu la capacité de captation de la masse de captation. A l'inverse au-delà d'une valeur seuil, l'augmentation du temps de contact permet de capter plus de silicium.

10 Cette mise en contact de l'effluent à traiter avec la masse de captation dans le procédé selon l'invention peut être réalisée à une température comprise entre 20°C et 500°C, préférentiellement entre 100°C et 450°C, et plus préférentiellement entre 150°C et 430°C, tel qu'entre 230 et 400°C. En outre, la mise en contact de la charge à traiter avec la masse de captation peut être réalisée à une pression absolue comprise entre 0,1 MPa (1 bar) et 20 MPa
15 (200 bars), préférentiellement entre 0,5 MPa (5 bars) et 10 MPa (100 bars), très préférentiellement entre 1 MPa (10 bars) et 6 MPa (60 bars) ou entre 1 MPa (10 bars) et 5 MPa (50 bars), et très préférentiellement entre 1 MPa (20 bars) et 4 MPa (50 bars).

Lors de l'étape de mise en contact de la charge à traiter avec la masse de captation, du dihydrogène sous forme gazeux peut être ajouté à la charge. Par exemple, le rapport volumique entre le dihydrogène et la charge liquide à traiter peut être compris entre 0 et 1000 Nm³/m³, de manière préférée entre 0,1 et 750 Nm³/m³ et de manière encore plus préférée entre 1 et 500 Nm³/m³, ou entre 10 et 400 Nm³/m³, tel que entre 100 et 200 Nm³/m³ (e.g. 100 ± 10 Nm³/m³). Dans le cas d'une charge gazeuse, le dihydrogène peut être ajouté de manière à obtenir une PpH₂ comprise entre 0,01 MPa (0,1 bar) et 10 ou 9 MPa (100 ou 90 bars), de
20 préférence entre 0,1 MPa (1 bar) et 5 MPa (50 bars).

De façon surprenante, la demanderesse a également identifié que l'élimination des espèces organosilicées pouvait être avantageusement réalisée en l'absence d'hydrogène (par exemple pour le traitement de fumées de combustion). Ainsi le procédé de captation selon l'invention permet de capter efficacement le silicium, impureté de la charge, tout en améliorant l'économie atomique, en simplifiant le procédé, en réduisant l'équipement nécessaire au fonctionnement du procédé, et en diminuant les coûts énergiques, les coûts de production et les coûts d'opération. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d'élimination du silicium par contact avec une masse de captation est effectuée en absence d'hydrogène. Selon ce ou ces modes de réalisation, le terme « en l'absence d'hydrogène » est synonyme de : dans le cas
30 d'une charge liquide à traiter, un rapport volumique entre le dihydrogène et la charge inférieur

à 0,1 Nm³/m³, de préférence inférieur à 0,01 Nm³/m³, de manière préférée inférieur à 0,001 Nm³/m³ et de manière encore plus préférée inférieur à 0,0001 Nm³/m³; et dans le cas d'une charge gazeuse à traiter, une pression partielle en dihydrogène PpH₂ inférieure à 0,01 MPa, de préférence inférieure à 1 kPa, de manière préférée inférieure à 0,1 kPa et de manière
5 encore plus préférée inférieure à 0,01 kPa.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre selon toutes les méthodes connues de l'Homme du métier. De manière préférée, le procédé selon l'invention est un procédé de type lit fixe.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, plusieurs masses de captation sont mises en
10 œuvre. Les masses de captation peuvent être en mélange ou en multicouches. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la ou les masses de captation sont mises en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs, installés en série ou en parallèle. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, des masses de captation sont mises en œuvre dans plusieurs réacteurs, les conditions opératoires desdits réacteurs étant identiques ou différentes.

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les masses de captation des espèces silicées sont mises en œuvre en au moins deux réacteurs, et le procédé selon l'invention est avantageusement mis en œuvre sans que la captation des espèces silicées soit arrêtée, par exemple selon une mise en œuvre de type avance-retard (terme anglais « lead lag process »). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les masses de captation sont mises en œuvre en
20 au moins deux réacteurs, de préférence disposés en série. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les lignes d'alimentation des réacteurs sont équipées de ligne de court-circuit. Le procédé selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre sans que la captation des espèces silicées soit interrompue lors d'un changement de masse rendu nécessaire après un certain temps d'utilisation. En effet, lorsqu'une masse de captation des espèces silicées est
25 saturée, le réacteur dans lequel elle est mise en œuvre est déconnecté de la charge à purifier contenant des espèces silicées via par exemple une ligne de court-circuit. Simultanément, la charge à purifier peut alors continuer à être traitée par passage dans l'autre (ou plusieurs autres) réacteur(s) contenant des masses de captation d'espèces silicées possédant des capacités de captation en espèces silicées.

30 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les masses de captation sont mises en œuvre dans plusieurs réacteurs et les conditions opératoires des différentes étapes de captation dans les différents réacteurs sont identiques ou différentes. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les conditions opératoires pour la captation de Si (définies par T1, P1, LHSV1 ou GHSV) dans un premier réacteur et les conditions opératoires (définies par T2, P2, LHSV2 ou

GHSV2) dans un deuxième réacteur (disposé par exemple en aval du premier réacteur par rapport au sens de l'écoulement de la charge à traiter) sont telles que, au moins une des conditions opératoires de température, de pression, de LHSV et de GHSV vérifie :

- $T1 \leq T2$;
- 5 - $P1 \leq P2$;
- $LHSV1 \geq LHSV2$ ou $GHSV1 \geq GHSV2$.

Le contact de la charge avec la masse de captation permet avantageusement de capter les espèces siliciées contenues dans la charge à traiter, et d'obtenir un effluent ayant une teneur en espèces siliciées réduite par rapport à la teneur de la charge initiale, voire d'éliminer
10 totalement les espèces siliciées de la charge.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le contact de la charge avec la masse de captation permet d'éliminer, au moins en partie, simultanément les espèces siliciées et certaines autres impuretés, comme par exemple des composés soufrés et/ou des composés azotés.

Préalablement à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, la charge gazeuse ou liquide
15 peut être prétraitee. Ledit prétraitement peut consister en un chauffage ou un refroidissement, en une compression ou en une détente (dans le cas d'une charge gazeuse), et/ou en un traitement de purification permettant d'éliminer ou de diminuer la teneur de l'effluent en un ou plusieurs composés jugés indésirables.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque la composition de la charge le requiert, la
20 charge peut être soumise, préalablement à sa mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, à une étape d'hydrogénation sélective des composés hydrocarbonés insaturés et précurseur de coke, tel que les di-oléfinés. Ce prétraitement vise à réduire ou supprimer la formation de coke lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, à la surface de la masse de captation du silicium qui peut dégrader la capacité de la masse en limitant l'accès
25 aux sites de captation du silicium par recouvrement desdits sites. Ce prétraitement nécessite un apport d'hydrogène en faible quantité, liée à la concentration de la charge en composés insaturés précurseurs de coke. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la quantité d'hydrogène peut être calculée à partir de la composition de la charge de façon à ce que l'hydrogène soit sensiblement entièrement consommé au cours de cette étape
30 d'hydrogénation sélective et qu'à l'issue de cette étape la concentration en hydrogène soit négligeable ou à l'état de traces. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la quantité d'hydrogène présente en entrée de l'étape d'hydrogénation est sensiblement stœchiométrique par rapport à la valeur nécessaire pour hydrogéner les di-oléfinés. Selon un ou plusieurs

modes de réalisation, l'étape d'hydrogénation sélective est effectuée à une température comprise entre 20°C et 300°C, de préférence 50°C et 250°C, très préférentiellement entre 80°C et 200°C, une pression comprise entre 0,4 MPa et 5 MPa, de préférence entre 1 MPa et 3 MPa, et une vitesse spatiale horaire liquide comprise entre 1 h⁻¹ et 10 h⁻¹ ou une vitesse spatiale horaire gazeuse comprise entre 100 et 1000 h⁻¹, avec dans le cas d'une charge liquide un rapport volumique entre le dihydrogène et la charge liquide à traiter compris entre 1 et 500 Nm³/m³ et dans le cas d'une charge gazeuse une PpH₂ comprise entre 0,01 MPa (0,1 bar) et 5 MPa (50 bars). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d'hydrogénation sélective est effectuée au moyen d'un catalyseur, par exemple d'un catalyseur au palladium, tel qu'un catalyseur comprenant un support à base d'alumine ou constitué d'alumine et comprenant du palladium, tel qu'entre 0,1 et 1% poids de palladium par rapport au poids total du catalyseur. Dans le cas d'une essence, le prétraitement d'hydrogénation sélective est généralement réalisé dans des conditions douces (T < 250°C) et vise à hydrogéner les di-oléfines sans toucher aux oléfines, ceci afin de préserver les caractéristiques moteurs de l'essence (indices d'octane moteur).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape de prétraitement par hydrogénation sélective et l'étape de purification par captation du silicium sont réalisées dans la même enceinte (dans le même réacteur), en positionnant en entrée du réacteur le catalyseur d'hydrogénation sélective puis dans une seconde zone (en aval) du réacteur la masse de captation.

L'effluent issu du procédé selon l'invention peut avantageusement être hydrotraité. L'effluent issu (directement) du procédé selon l'invention peut avantageusement subir au moins une étape d'hydrodésulfuration et/ou d'hydrodéazotation.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent purifié issu de l'étape de captation du silicium, dont la teneur en silicium est réduite par rapport à la teneur initiale de la charge, est envoyé dans au moins une autre étape de purification afin d'éliminer ou réduire la teneur d'autres éléments indésirables, dont le soufre ou l'azote notamment, en vue d'améliorer la qualité du produit. Il s'agit par exemple d'une ou plusieurs étapes de désulfuration ou d'hydrotraitement. On peut citer par exemple la désulfuration des essences requises pour répondre aux spécifications des essences (e.g. teneur en soufre inférieure à 10 ppm poids). Ces post-traitements complémentaires nécessitent généralement la présence d'hydrogène. Cette nouvelle étape de purification peut être mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs, pouvant être opérés en présence d'un ou plusieurs catalyseurs. Généralement ces solides catalytiques sont composés d'un ou plusieurs métaux M (M1M2Mi) sur support(s), Mi appartenant notamment aux groupes VIB ou VIII. Dans le cas où plusieurs solides catalytiques

sont mis en œuvre dans cette autre étape de purification, ils peuvent être chargés en multicouche dans un même réacteur ou dans différents réacteurs. Ils peuvent être opérés dans différentes conditions, et c'est souvent le cas.

La masse de captation selon l'invention est tout type de masse de captation ou combinaison
5 de masses de captation, connues de l'Homme de métier comme étant efficace pour l'élimination des espèces silicées, par exemple une ou plusieurs des masses de captation à base d'oxyde réfractaire poreux et en particulier à base d'alumine ou de silice-alumine. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation comprend un support poreux à base essentiellement d'alumine, et optionnellement au moins un métal parmi les métaux des
10 groupes VIB et VIII. Le ou les métaux du groupe VIB sont préférentiellement choisis parmi le molybdène et le tungstène. Le ou les métaux du groupe VIII sont préférentiellement choisis parmi le fer, le cobalt et le nickel. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation comprend un métal parmi les métaux du groupe VIB et un métal parmi les métaux du groupe VIII. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation comprend
15 du nickel et du molybdène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIB exprimée en oxyde, est inférieure à 20% en poids, par rapport au poids total de la masse de captation. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIB exprimée en oxyde, est comprise entre 0,1 et 20% en poids, de préférence entre 1 et 15% poids et de façon
20 plus préférée entre 2 et 10% poids, par rapport au poids total de la masse de captation. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIB exprimée en oxyde, est inférieure à 7% en poids, de préférence inférieure à 6% poids, par rapport au poids total de la masse de captation.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde, est inférieure à 10% en poids, par rapport au poids total de la masse de captation. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIII exprimée en oxyde, est comprise entre 0,01 et 10% en poids, de préférence entre 0,1 et 7% en poids et de façon plus préférée entre 0,2 et 5% en poids, par rapport au poids total de la masse de captation. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIII
30 exprimée en oxyde, est inférieure à 3% en poids, de préférence inférieure à 2% en poids, de préférence inférieure ou égal à 1% en poids, par rapport au poids total de la masse de captation.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation comprend avantageusement au moins un composé du phosphore. Selon un ou plusieurs modes de

réalisation, la teneur en phosphore exprimée en oxyde P_2O_5 , est inférieure à 15% en poids, par rapport au poids total de la masse de captation. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en P exprimée en oxyde P_2O_5 , est comprise entre 0,01 et 15% en poids, de manière préférée entre 0,05 et 10% en poids et de façon plus préférée entre 0,1 et 9% en poids, tel que entre 0,15 et 8% poids ou encore entre 0,2 et 7% poids, par rapport au poids total de la masse de captation. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en P exprimée en oxyde P_2O_5 , est comprise entre 0,25 et 5% en poids, de manière préférée entre 0,3 et 4% en poids et de façon plus préférée entre 0,5 et 3% en poids.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation possède une surface spécifique d'au moins 200 m^2/g , de manière préférée d'au moins 290 ou 300 m^2/g . Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation présente une surface spécifique comprise entre 300 et 400 m^2/g , préférablement entre 310 et 370 m^2/g , préférablement entre 320 et 360 m^2/g , préférablement entre 320 et 350 m^2/g .

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation possède une densité de grain d'au moins 0,2 g/mL et de préférence d'au moins 0,4 g/mL. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation présente une densité de grain comprise entre 0,2 et 2 g/mL, préférablement entre 0,4 et 1,5 g/mL. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation présente une densité de grain comprise entre 0,5 et 1,4 g/mL, préférablement entre 0,6 et 1,3 g/mL, tel qu'entre 0,7 et 1,2 g/mL.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les pores de la masse de captation sont de taille moyenne (ou diamètre moyen) inférieure à 50 nm, de préférence inférieure ou égale à 30 nm. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les pores de la masse de captation présentent une taille moyenne comprise entre 1 nm et 30 nm, de préférence entre 5 nm et 10 nm, de préférence entre 5 nm et 9 nm.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation possède une distribution en taille de pore monomodale. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les pores de la masse de captation ayant une taille moyenne inférieure à 10 nm, présentent une distribution en taille de pore monomodale.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation possède un volume poreux total (VPT) compris entre 0,15 cm^3/g et 1,5 cm^3/g , de préférence entre 0,2 cm^3/g et 1,0 cm^3/g . Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation possède un volume poreux total (VPT) compris entre 0,25 cm^3/g et 0,9 cm^3/g , de préférence entre 0,3 cm^3/g et 0,8 cm^3/g . Selon un ou plusieurs modes de réalisation, au moins 80%, de préférence au moins 85% et

de manière encore plus préférée au moins 90%, du volume poreux total correspond au volume des pores de diamètre inférieur à 50 nm, de préférence de diamètre inférieur à 10 nm.

De manière surprenante, une telle sélection de taille de pores permet d'augmenter la capacité de captation de la masse de captation en composés silicés, et notamment de composés organosilicés. Sans être lié à une théorie particulière, il apparaît que de tels petits pores pourraient permettre de mieux retenir les espèces par un effet de confinement qui s'ajouterait au mécanisme classique.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support poreux de la masse de captation est à base d'alumine. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support poreux est essentiellement de l'alumine. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support poreux est à base d'alumine de transition. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support poreux est constitué essentiellement d'alumine de transition.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la ou les aluminés du support poreux de la masse de captation sont de type χ , η , γ ou δ . De manière préférée, elles sont de type γ ou δ . De manière encore plus préférée, elles sont de type γ .

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support poreux est constitué essentiellement d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation se présente sous forme d'extrudés de forme cylindrique, cylindre creux, roue de charrette, trilobés ou multilobés ou toute autre forme géométrique utilisée par l'homme du métier. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation présente un diamètre compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm, et/ou une longueur comprise entre 1 mm et 20 mm, de préférence entre 1 et 10 mm, notamment lorsque la masse de captation est mise en œuvre en lit fixe.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation se présente sous forme de bille. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la masse de captation présente un diamètre compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm.

Le procédé selon la présente invention permet de purifier aussi bien des charges hydrocarbonées liquides que gazeuses.

La charge hydrocarbonée gazeuse ou liquide à traiter peut contenir des composés silicés, sous différentes formes. Par exemple, on peut trouver du silicium sous forme inorganique, c'est-à-dire silice, et sous forme organique. Sous forme organique, le silicium peut être

contenu dans des polymères, par exemple le polydiméthylsiloxane ou dans des molécules plus petites telles que des siloxanes linéaires ou cycliques, des silanes, des éthoxysilanes, des silanols ou silanediols etc. La concentration en composés silicés dans l'effluent gazeux ou liquide à traiter peut être variable. La charge gazeuse à traiter peut contenir par exemple entre 5 10 ng et 1 g de silicium par Nm³ de gaz. La charge liquide à traiter peut contenir par exemple entre 10 ng et 100 g de silicium par m³ de liquide. Le silicium sous ses différentes formes, notamment organiques, étant nuisible pour des raisons d'efficacité des traitements aval de la charge, les composés silicés sont avantageusement séparés grâce à la mise en œuvre du procédé selon l'invention. La charge à traiter peut contenir en outre d'autres éléments tels que 10 le soufre, l'azote, le chlore sous différentes formes. En particulier, le soufre peut être présent sous forme de composés organosoufrés, par exemple sous forme de mercaptans, de sulfures, de disulfures, de composés thiophéniques. La teneur en soufre de l'effluent peut être comprise entre 0% en poids ou 0,1% en poids et 10% en poids, la teneur en azote peut être comprise entre 0% en poids ou 0,1% en poids et 10% en poids, et la teneur en chlore peut être comprise 15 entre 0% en poids ou 0,1% en poids et 1% en poids. Avantageusement, ni l'azote ni le soufre ni le chlore pouvant être présent dans la charge à traiter n'entraîne de pertes de performance du procédé selon l'invention.

La mise en œuvre du procédé selon l'invention est particulièrement adaptée au traitement des charges liquides ou gazeuses d'origine pétrolière et leurs dérivés, notamment au traitement 20 des charges liquides ou gazeuses issues d'unité de conversion et avantageusement d'unités de conversion thermique. La mise en œuvre du procédé selon l'invention est particulièrement adaptée au traitement des charges liquides ou gazeuses issues de la dégradation de la biomasse, de déchets ou de produits manufacturés tels que les plastiques. Il est courant que de telles charges contiennent des composés silicés. La charge gazeuse ou liquide à traiter 25 dans le procédé selon l'invention peut avantageusement être choisie dans le groupe constitué par les fumées de combustion, le gaz de synthèse, le gaz naturel, les condensats du gaz naturel, le pétrole ou bruts pétroliers, les coupes pétrolières liquides ou gazeuses, les coupes hydrocarbures liquides de raffinerie ou d'usine pétrochimique, les effluents issus de procédés de synthèse Fischer-Tropsch (e.g. « XTL » tel que « Gaz-To-Liquid » et/ou « Biomass-To- 30 Liquid » selon la terminologie anglo-saxonne), les intermédiaires pétrochimiques, les huiles issues de la pyrolyse de biomasse ou de plastiques, le biogaz, les essences de coker ou de craquage catalytique (ou FCC pour « fluid catalytic cracking » selon la terminologie anglo-saxonne), et leurs mélanges. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge est un condensat de gaz naturel. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge est une 35 essence de coker ou FCC, telle qu'une coupe essence en C5-250°C issue d'un procédé de raffinage de craquage catalytique FCC ou issue d'une unité de cokéfaction.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les fumées de combustion sont produites notamment par la combustion d'hydrocarbures, de biogaz et de charbon dans une chaudière ou par une turbine à gaz de combustion, par exemple dans le but de produire de l'électricité. Ces fumées peuvent comporter, en volume, entre 50% et 80% d'azote, entre 5% et 40% de
5 dioxyde de carbone, entre 1% et 20% d'oxygène, et potentiellement des impuretés comme des SO_x et des NO_x.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de synthèse est un gaz contenant du monoxyde de carbone CO, du dihydrogène H₂ (e.g. dans un ratio molaire H₂/CO généralement égal à environ 2 ± 1), de la vapeur d'eau (e.g. généralement à saturation), du méthane, et du
10 dioxyde de carbone CO₂ (par exemple, à une teneur généralement d'environ 10% ± 5% en volume). Le gaz de synthèse peut contenir, en outre, des impuretés soufrées (H₂S, COS, etc), azotées (NH₃, HCN, etc) et halogénées.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz naturel est constitué majoritairement d'hydrocarbures gazeux, mais peut contenir plusieurs des composés acides suivants : le
15 dioxyde de carbone CO₂, le sulfure d'hydrogène H₂S, des mercaptans, l'oxysulfure de carbone COS et le sulfure de carbone CS₂. La teneur du gaz naturel en ces composés acides est très variable et peut aller de 0% jusqu'à 40% volumiques pour le CO₂ et l'H₂S.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les condensats de gaz naturel sont constitués d'hydrocarbures liquides dont la production est associée à la production de gaz naturel. Ces
20 mélanges liquides complexes sont très semblables à des bruts pétroliers légers.

Parmi les hydrocarbures liquides de raffinerie, on peut notamment citer les GPL (coupe C3-C4), les naphas (coupe C5-C8), les kérosènes et les diesels. Parmi les hydrocarbures liquides d'usine pétrochimique, on peut notamment citer les GPL (coupe C3-C4) et les essences de craquage et de vapocraquage (ou « Pyrolysis Gasoline » également appelées « PyGas »
25 selon la terminologie anglo-saxonne).

Parmi les huiles issues de la pyrolyse de biomasse ou de plastiques, on peut notamment citer les huiles, avantageusement sous forme liquide à température ambiante, issues de la pyrolyse de plastiques, de préférence de déchets plastiques provenant notamment de filières de collecte et de tri. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les huiles issues de la pyrolyse
30 de biomasse ou de plastiques comprennent un mélange de composés hydrocarbonés, notamment des paraffines, des mono- et/ou di-oléfines, des naphènes et des aromatiques, lesdits composés hydrocarbonés ayant de préférence un point d'ébullition inférieur à 700°C et de manière préférée inférieur à 550°C. L'huile de pyrolyse de plastiques peut comprendre des

impuretés comme des métaux, notamment du silicium et du fer, des composés halogénés, notamment des composés chlorés.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le biogaz est un gaz produit par la méthanisation ou encore la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène. Il peut être produit naturellement comme par exemple dans les décharges contenant des déchets organiques ou artificiellement dans des méthaniseurs ou digesteurs alimentés par des lisiers d'animaux, des déchets organiques ou agricoles, des boues de stations d'épuration des eaux. Le biogaz est constitué majoritairement (e.g. au moins 50% volumique) de méthane et de CO₂ dont la proportion varie selon l'origine de la matière première utilisée.

Exemples

Exemple 1

Une masse de captation M1 est préparée en déposant NiO, MoO₃ et P₂O₅ sur un support aluminique.

La masse de captation M1 a été préparée de la manière suivante :

- a) on fournit un support poreux aluminique.
- b) on prépare une solution d'imprégnation. On verse 60% du volume total d'eau de la solution d'imprégnation dans un ballon. La quantité voulue d'acide phosphorique est ensuite additionnée. Les précurseurs de molybdène et de nickel sont ajoutés successivement dans la solution tout en agitant le mélange. Cette solution est laissée sous agitation et à reflux à 90°C. Quand la solution est devenue limpide, le reflux est arrêté. Quand la solution est à température ambiante, on ajoute de l'eau afin d'obtenir 95% du volume total visé de la solution d'imprégnation.
- c) on imprègne le support poreux par aspersion lente avec ladite solution préparée à l'étape b) précédente.
- d) on laisse à maturation le produit obtenu à l'étape c) précédente en vase clos pendant 3 heures et à température ambiante.
- e) on sèche le matériau obtenu à l'étape d) précédente à 90°C pendant 3h.
- f) on calcine le matériau obtenu à l'étape e) précédente à 450°C sous atmosphère humide pendant 45 min dans un four tubulaire.

Les teneurs en nickel, molybdène et phosphore des masses de captation ont été mesurées par fluorescence X sur un appareil Axios mAX de chez PANanalytical. Les teneurs sont respectivement de 1,13, 5,24 et 2,05 exprimées en pourcentages poids des oxydes correspondant par rapport au poids total de la masse de captation.

- 5 Le volume poreux, le diamètre moyen des pores, la surface spécifique et la DRT du support sont respectivement de 0,5 mL/g, 7,6 nm, 321 m²/g et 0,67 g/mL. La densité de grain et le diamètre moyen des pores ont été déterminés à partir des résultats de porosimétrie au mercure et la surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K (cf. Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999).
- 10

La masse de captation M1 est testée en captation de composés silicés dans une unité pilote équipée d'un réacteur de type lit fixe, régulée en pression et en température. L'unité est alimentée par une charge de type essence de FCC (coupe 50°-250°C issue d'une unité de raffinage de craquage catalytique) dopée à 50 ppm de silicium sous forme D3 ou D4 (proportion D3/D4 50/50), D3 (hexaméthylcyclotrisiloxane) et D4 (octaméthylcyclotétrasiloxane) étant deux diméthylsiloxanes cycliques (trimère ou tétramère), principaux composés de décomposition du polymère antimousse PDMS (polydiméthylsiloxane). Cette charge est envoyée à travers le lit fixe de masse M1, de volume 40 cm³ à 300°C sous 2 MPa (20 bars) en présence d'H₂ avec un ratio H₂/charge de 150 Nm³/m³ à des LHSV de 1, 2 et 4 h⁻¹ dans 3 cas selon l'invention et à des LHSV de 5 et 8 h⁻¹ dans deux autres cas (comparatif). Des échantillons sont prélevés deux fois par jour et analysés par fluorescence X pour déterminer leur teneur en silicium. Le test est arrêté lorsque la concentration en silicium en sortie dans l'effluent équivaut à 60% de la concentration en entrée de la charge et un bilan matière sur le silicium est réalisé : la différence entre ce qui est entré dans la colonne et ce qui en est sorti correspond à la masse en silicium captée sur les masses de captation. La table 1 présente la teneur en silicium en % poids exprimée en Si captée par la masse de captation.

Table 1

LHSV (h ⁻¹)	%Si
1 (selon l'invention)	9,1
2 (selon l'invention)	7,4
4 (selon l'invention)	5,3
5 (comparatif)	4,7
8 (comparatif)	4,4

Les résultats représentés sur la table 1 ci-dessus montrent bien un gain significatif des performances en captation du silicium par diminution de la LHSV lorsque que l'on opère à une LHSV en dessous de 5 h⁻¹. La capacité atteinte augmente de 22% en passant d'une opération à LHSV de 2 h⁻¹ à 1 h⁻¹, soit 22% par unité de LHSV (7,4 g de silicium capté pour 100 g de masse dans l'opération à LHSV de 2 h⁻¹ à comparer à 9,1 g/100g pour LHSV de 1 h⁻¹) et de 40% en passant d'une opération à LHSV de 4 h⁻¹ à 2 h⁻¹, soit 20% par unité de LHSV (5,3 g de silicium capté pour 100 g de masse dans l'opération à LHSV de 4 h⁻¹ à comparer à

7,4 g/100g pour LHSV de 2 h⁻¹). En revanche, dans le domaine de LHSV d'au moins 5 h⁻¹ l'effet de la diminution de la LHSV est beaucoup moins sensible : le passage d'une LHSV de 8 h⁻¹ à 5 h⁻¹ ne permet de gagner que 7% de capacité, soit 2,3% par unité de LHSV (4,4 g de silicium capté pour 100 g de masse dans l'opération à LHSV de 8 h⁻¹ à comparer à 4,7 g/100g pour LHSV de 5 h⁻¹).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de captation de composés silicés dans une charge gazeuse ou liquide, comprenant la mise en contact de la charge avec une masse de captation avec une vitesse spatiale horaire liquide LHSV inférieure à 5 h^{-1} ou une vitesse spatiale horaire gazeuse GHSV inférieure à 500 h^{-1} .
5
2. Procédé de captation selon la revendication 1, dans lequel la vitesse spatiale horaire liquide LHSV est inférieure à $4,5 \text{ h}^{-1}$, ou la vitesse spatiale horaire gazeuse GHSV est inférieure à 450 h^{-1} .
3. Procédé de captation selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le contact est réalisé à une température comprise entre 20 et 500°C et une pression comprise entre $0,1$ et 10 MPa .
10
4. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le contact est réalisé en présence de dihydrogène, dans lequel la charge est liquide et le rapport du débit volumique gazeux de dihydrogène sur le débit volumique liquide de charge liquide compris entre 0 et $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, ou dans lequel la charge est gazeuse et la pression partielle en dihydrogène PpH_2 est comprise entre $0,01 \text{ MPa}$ et 10 MPa .
15
5. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la masse de captation est disposée en lit fixe.
6. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, mettant en œuvre une pluralité de masses de captation positionnées en mélange ou multicouche.
20
7. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, mettant en œuvre des masses de captation disposées dans une unité de captation comprenant au moins deux réacteurs, positionnés en série ou en parallèle.
8. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les conditions opératoires de chacun des réacteurs sont identiques ou différentes.
25
9. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape de prétraitement en amont de l'étape de mise en contact pour réduire ou éliminer des composés organiques insaturés.
10. Procédé de captation selon la revendication 9, dans lequel l'étape de prétraitement est une étape d'hydrogénation sélective.
30

11. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'effluent appauvri en composés silicés est envoyé dans une section d'hydrotraitement.
12. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la masse de captation est positionnée en entrée d'un réacteur d'hydrotraitement.
13. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la masse de captation contient de l'alumine.
14. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la masse de captation présente au moins une des caractéristiques suivantes :
 - support de type γ , présence de métal du groupe VIB avec une teneur inférieure à 20% en poids en métal du groupe VIB exprimée en oxyde, présence de métal du groupe VIII avec une teneur inférieure à 10% en poids en métal du groupe VIII exprimée en oxyde, présence de phosphore avec une teneur inférieure à 15% en poids en P exprimée en oxyde P_2O_5 , densité de grain d'au moins 0,2 g/mL, surface spécifique d'au moins 200 m^2/g , pores de taille moyenne inférieure à 50 nm, volume poreux total compris entre 0,15 cm^3/g et 1,5 cm^3/g .
15. Procédé de captation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge est choisie dans le groupe constitué par les fumées de combustion, le gaz de synthèse, le gaz naturel, les condensats du gaz naturel, le pétrole ou bruts pétroliers, les coupes pétrolières liquides ou gazeuses, les coupes hydrocarbures liquides de raffinerie ou d'usine pétrochimique, les effluents issus de procédés de synthèse Fischer-Tropsch, les intermédiaires pétrochimiques, les huiles issues de la pyrolyse de biomasse ou de plastiques, le biogaz, les essences de cokéfaction ou de craquage catalytique, et leurs mélanges.