(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 611 182 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
09.06.1999 Bulletin 1999/23

(51) Int Cl.[6]: **C10G 45/04**, B01J 25/00, C10G 25/00

(21) Numéro de dépôt: **94400193.2**

(22) Date de dépôt: **28.01.1994**

(54) Procédé d'elimination d'arsenic dans des hydrocarbures par passage sur une masse de captation présulfurée

Verfahren zur Entfernung von Arsen aus Kohlenwasserstoffen mittels einem vorgeschwefeltem Absorbens

Process for eliminating arsenic from hydrocarbons by passing on presulphurized adsorbers

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB NL

(30) Priorité: **08.02.1993 FR 9301442**

(43) Date de publication de la demande:
17.08.1994 Bulletin 1994/33

(73) Titulaire: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:
- **Cameron, Charles**
  F-75006 Paris (FR)
- **Cosyns, Jean**
  F-78580 Maule (FR)
- **Sarrazin, Partick**
  F-92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Boitiaux, Jean-Paul**
  F-78300 Poissy (FR)
- **Courty, Philippe**
  F-78800 Houilles (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 293 298
EP-A- 0 332 526
EP-A- 0 466 568
WO-A-90/10684
US-A- 4 046 674
US-A- 4 069 140

Remarques:
Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 611 182 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention concerne l'élimination d'arsenic dans des hydrocarbures. Plus particulièrement l'invention concerne le prétraitement d'une masse de captation d'arsenic permettant la captation de celuici avec une très grande efficacité dès la période initiale de démarrage du procédé.

[0002] Il est connu que les condensats liquides (sous produits de la production du gaz) et certains pétroles bruts peuvent contenir de nombreux composés métalliques à l'état de traces et souvent sous forme de complexes organométalliques. Ces composés métalliques sont très souvent des poisons des catalyseurs utilisés lors des transformations de ces coupes en produits commerciaux.

[0003] Il est donc avantageux d'épurer les charges destinées à être envoyées dans des procédés de transformation de condensats ou de bruts pour éviter un entraînement d'arsenic. L'épuration de la charge en amont des procédés de traitement permet de protéger l'ensemble de l'installation.

[0004] Des procédés de la demanderesse présentent de bonnes performances pour la démercurisation et la désarsenification des hydrocarbures liquides servant comme charges de diverses procédés de traitement. Le brevet US 4,911,825 de la demanderesse montre clairement l'avantage d'effectuer une captation de mercure et éventuellement d'arsenic dans un procédé en deux étapes où la première étape consiste à mettre en contact la charge en présence d'hydrogène avec un catalyseur renfermant au moins un métal du groupe constitué par le nickel, le cobalt, le fer et le palladium. Le mercure n'est pas (ou très peu) capté par le catalyseur mais est capté, dans une deuxième étape, par une masse renfermant du soufre ou des composés soufrés.

[0005] La demande de brevet WO 90/10.684 de la demanderesse décrit un procédé d'élimination du mercure et éventuellement d'arsenic présent dans des hydrocarbures liquides. Cette invention concerne des catalyseurs ayant la propriété de résister à l'empoisonnement par le soufre (thiorésistance). Ces nouveaux catalyseurs permettent la captation du mercure et d'arsenic dans des conditions trop sévères pour les catalyseurs décrits dans l'art antérieur.

[0006] Ce procédé est particulièrement utile pour l'épuration de charges difficiles comme, par exemple, des gasoils provenant d'un fractionnement du pétrole brut dans lequel la teneur en soufre est souvent entre 0,4 et 1,0 % poids. Par contre, le procédé décrit dans le brevet US 4,911,825 est plus performant pour des charges ayant des teneurs en soufre moins élevées, par exemple inférieures à 0,15 % poids.

[0007] Mais on a constaté qu'avec certaines charges ayant de faibles teneurs en soufre, par exemple inférieures à 0,07 % poids, l'efficacité de captation d'arsenic au début de la mise en oeuvre du procédé de désarsenification est plus faible dans les premières centaines d'heures de mise en régime que par la suite. Il a été aussi trouvé que l'efficacité de captation d'arsenic est moins bonne pour des charges très pauvres en soufre, par exemple inférieures à 0,02 % pds. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'augmenter la température de fonctionnement du réacteur de plusieurs dizaines de degrés et/ou le débit d'hydrogène pour permettre une captation suffisante d'arsenic.

[0008] Le brevet US-4,046,674 décrit un procédé d'élimination d'arsenic (en quantité supérieure à 2 ppm) avec une masse de captation contenant au moins un composé du nickel (qui est au moins un sulfure) en quantité 30-70% poids NiO, et au moins un composé du molybdène (qui est au moins un sulfure) en quantité 2-20% poids $Mo O_3$. Ce sulfure mixte absorbant nécessite, pour ne pas se désulfurer, la présence de grandes quantités de soufre (supérieures à 0,1%) dans la charge et des températures élevées de fonctionnement (de l'ordre de 288 et 343°C dans les exemples).

[0009] La présente invention permet de s'affranchir de ces inconvénients.

[0010] Il a en effet été découvert que le prétraitement des masses de captation d'arsenic par un agent soufré en présence d'un agent réducteur, conduit à une réduction importante de la durée de mise en régime du procédé et à une bonne efficacité de captation d'arsenic même avec une charge très pauvre en soufre, et à des températures basses (inférieures ou égales à 250°C).

[0011] L'objet de la présente invention est un procédé d'élimination d'arsenic dans lequel la masse de captation est prétraitée avant d'être mise en contact avec la charge à épurer. Selon ce procédé, un mélange de la charge avec de l'hydrogène est mis en contact avec une masse de captation présulfurée renfermant au moins un métal du groupe formé par le fer, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène, le chrome et le palladium où au moins 5 % du métal est à l'état de sulfure, et en général au plus 50%.

[0012] La masse de captation entrant dans la composition de la présente invention est constituée d'au moins un métal M choisi dans le groupe formé par le fer, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène et le palladium et d'un support. Le métal M doit se trouver sous forme sulfure pour au moins 5 % de sa totalité et pour au plus, en général, 50%. On utilise de préférence le nickel ou l'association du nickel avec le palladium.

[0013] Le dispersant minéral solide (support) peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, les silices-alumines, la silice, les zéolithes, le charbon actif, les argiles et les ciments alumineux. Il présentera de préférence une grande surface, un volume poreux suffisant et un diamètre moyen des pores adéquat. La surface BET devra être supérieure à 50 m2/g et de préférence entre environ 100 et 350 m2/g. Le support devra posséder un volume poreux, mesuré par désorption d'azote, d'au moins 0,5 cm3/g et de préférence entre 0,6 et 1,2 cm3/g et un diamètre moyen des pores au moins égal à 70 nm et de préférence supérieur à 80 nm

(1 nm = 10^{-9}m).

[0014] La préparation d'un solide (ou précurseur de la masse de captation) contenant au moins un métal M sous forme métallique ou sous forme d'oxyde métallique supporté est suffisamment connue de l'homme de métier pour ne pas être décrite dans le cadre de la présente invention. La teneur en métal M dans la masse (calculée sous forme oxyde) est de préférence d'au moins 5 % en poids et d'au plus 60 % en poids, et encore plus avantageusement au plus 30%. Le cas du palladium est particulier, on pourra avoir au plus 0,2% en poids de palladium (calculé forme métal).

[0015] Le procédé de présulfuration est décrit dans le brevet EP-466.568.

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

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

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

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

[0016] L'addition du soufre peut se faire, hors site, en imprégnant le précurseur de la masse de captation soit par le sulfure d'ammonium et/ou une suspension colloïdale de soufre dans l'eau soit par un agent soufré, c'est à dire le soufre et/ou un ou plusieurs composés soufrés, dans une solution organique. Un agent réducteur est par exemple, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'hydrazine, le formiate de méthyle ou l'acide formique.

[0017] Avant d'être mise au contact de la charge à traiter, la masse de captation est, si nécessaire, réduite par de l'hydrogène ou par un gaz renfermant de l'hydrogène à une température de 120 à 600°C et de préférence de 140 à 400°C.

[0018] Le solide ainsi préparé, présulfuré puis réduit constitue la masse de captation, dans sa forme active, de la présente invention.

[0019] La masse de captation peut être employée dans un domaine de température pouvant aller de 120 à 250°C, plus avantageusement de 130 à 220°C ou encore 130-200°C, de façon préférée 140-190°C et de façon encore plus préférée de 140 à 180°C. Les pressions opératoires seront choisies de préférence de 1 à 40 bars et plus avantageusement de 5 à 35 bars. Les vitesses spatiales calculées par rapport à la masse de captation peuvent être de 1 à 50 h-1 et plus particulièrement de 1 à 30 h-1 (volume de liquide par volume de masse par heure).

[0020] Le débit d'hydrogène rapporté à la masse de captation est compris par exemple entre 1 et 500 volumes (gaz aux conditions normales) par volume de la masse par heure.

[0021] Les charges auxquelles s'appliquent plus particulièrement l'invention renferment de 0 à 1000 milligrammes de soufre par kilogramme de charge et de 10^{-3} à 5 milligrammes d'arsenic par kilogramme de charge.

[0022] Les exemples qui suivent précisent le procédé à titre indicatif sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

[0023] Masse de captation A : Quinze kilogrammes d'un support d'alumine macroporeux sous forme de billes de 1,5-3 mm de diamètre et présentant une surface spécifique de 160 m^2/g, un volume poreux total de 1,05 cm^3/g et un volume macroporeux (diamètre > 0,1 µm) de 0,4 cm^3/g sont imprégnés par 20 % en poids de nickel sous forme d'une solution aqueuse de nitrate. Après séchage à 120°C durant 5 h et activation thermique à 450°C pendant 2 h sous balayage d'air, on obtient des billes contenant 25,4 % en poids d'oxyde de nickel.

[0024] Masse de captation B : Cinq kilogrammes de la masse A sont imprégnés à sec par une solution renfermant 175 g de DEODS diéthanoldisulfure (dont 74 g de soufre) dans 5150 cm^3 d'une solution de formiate de méthyle à 15 % dans un white spirit. Le catalyseur ainsi préparé est activé à 150°C pendant 1 h.

[0025] La masse de captation (50 cm^3) travaille dans tous les exemples ci-dessous à 180 °C et en flux ascendant. Les tests de captation ont duré 21 jours. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 1.

EXEMPLE 1 (comparatif)

[0026] La masse de captation A a été réduit à 400°C sous un débit de 20 l/h de d'hydrogène à 2 bars de pression pendant 4 h. Ensuite, le réacteur a été refroidi à la température de réaction 180°C. On fait ensuite passer sur la masse de captation un condensat lourd de gaz liquéfié avec de l'hydrogène. Le débit de la charge est de 400 cm^3/h et celui de l'hydrogène de 3,5 l/h. Le test est effectué sous une pression de 35 bars.

[0027] Le condensat utilisé pendant ce test (condensat A) possède les caractéristiques suivantes :

point d'ébullition initial	21°C

(suite)

point d'ébullition final	470°C
teneur en arsenic	65 µg/kg
teneur en soufre	237 mg/kg

[0028] Une quantité d'arsenic, de 5 à 10 µg/kg, a été détectée dans les échantillons de l'effluent prélevés pendant les 72 premières heures.

EXEMPLE 2 (comparatif)

[0029] Un deuxième test de captation d'arsenic a été effectué utilisant un condensat (condensat B) ayant les caractéristiques suivantes :

point d'ébullition initial	21°C
point d'ébullition final	491°C
teneur en arsenic	80 µg/kg
teneur en soufre	117 mg/kg

[0030] Les conditions de préréduction et d'opération sont identiques à celles du test de l'exemple 1. On note, comme dans l'exemple 1, de teneurs d'arsenic dans les effluents, de 5 à 10 µg/kg, pendant les 240 premières heures de mise en régime.

EXEMPLE 3 (selon l'invention)

[0031] Le réacteur a été chargé de 50 cm^3 de la masse de captation B, présulfuré comme décrit ci-dessus. Toutes les autres conditions de test sont identiques à celles indiquées dans l'exemple 1 incluant la charge (condensat A). La teneur en arsenic reste inférieure à la limite de détection (< 5 µg/kg) pendant tout le test.

EXEMPLE 4 (selon l'invention)

[0032] Cette fois ci, la masse de captation B a été réduite à 300°C sous un débit de 20 l/h de d'hydrogène à 2 bars de pression pendant 6 h avant de le refroidir à la température de réaction 180°C. On note aussi que la teneur d'arsenic dans l'effluent est inférieure à la limite de détection (< 5 µg/kg) pendant tout le test.

[0033] Les résultats des tests sont reportés sur la figure 1.

[0034] Les valeurs au-dessous de la ligne indiquent des concentrations inférieures à la limite de détection. Les symboles sont décalés uniquement pour faciliter leur visualisation et ne représentent pas les valeurs réelles.

Revendications

1. Procédé d'élimination d'arsenic dans une charge hydrocarbonée contenant de 0 à 1000 mg de soufre/kg, caractérisé en ce que la charge avec de l'hydrogène est mise au contact à une température de 120-250°C, une pression de 1-40 bars et une vitesse spatiale de 1 à 50^{h-1}, avec une masse de captation renfermant un support et au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène, le chrome et le palladium, 5-50% en poids dudit ou desdits métaux étant combiné à l'état de sulfure, et que la masse est obtenue par imprégnation, hors du réacteur, du précurseur renfermant ledit ou lesdits métaux supporté, sous forme métallique et/ou oxyde, à l'aide d'une solution aqueuse ou organique ou une suspension aqueuse ou organique renfermant d'une part au moins un agent réducteur et d'autre part au moins un agent sulfuré choisi dans le groupe constitué par :

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

   ledit précurseur imprégné étant ensuite traité thermiquement, avant contact avec la charge.

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

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge renferme 10^{-3} à 5 mg d'arsenic par kg de charge.

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

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

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

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'état de sulfure est obtenu par imprégnation, hors du réacteur, du précurseur de la masse de captation, à l'aide d'au moins un liquide contenant du soufre choisi dans le groupe constitué par le sulfure d'ammonium, une suspen-

sion colloïdal de soufre dans l'eau, une solution organique de soufre, une solution organique de composé(s) soufré(s).

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

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

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en palladium (calculée en métal) est d'au plus 0,2%.

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

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

Patentansprüche

1. Verfahren zum Eliminieren von Arsen in einer kohlenwasserstoffhaltigen zwischen 0 und 1000 mg Schwefel/kg enthaltenden Charge, dadurch gekennzeichnet, daß die Charge mit dem Wasserstoff bei einer Temperatur von 120-150°C, einen Druck von 1-40 Bar und einer Raumgeschwindigkeit von 1 bis 50^{h-1} mit einer Einfangmasse kontaktiert wird, die einen Träger und wenigstens ein Metall umfaßt, das gewählt ist aus der durch Nickel, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Chrom und Palladium gebildeten Gruppe, wobei 5-50 Gew.-% dieses oder dieser Metalle im Sulfidzustand kombiniert werden und daß die Masse erhalten wird durch Imprägnierung des Vorläufers außerhalb des Reaktors, welcher dieses oder diese Metalle auf dem Träger in metallischer und/oder oxidischer Form umfassen, und zwar mit Hilfe einer wässrigen oder organischen Lösung oder einer wässrigen oder organischen Suspension, welche einerseits wenigstens ein Reduktionsmittel und andererseits wenigstens ein sulfidisches Mittel umfaßt, das gewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist durch:

- wenigstens ein organisches Polysulfid im Gemisch mit elementaren Schwefel,
- wenigstens ein organisches Disulfid, ggf. im Gemisch mit elementaren Schwefel,
- wenigstens ein organisches oder mineralisches Sulfid, ggf. im Gemisch mit elementaren Schwefel,
- elementaren Schwefel

wobei der imprägnierte Vorläufer anschließend thermisch vor dem Kontakt mit der Charge behandelt wurde.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffdurchsatz zwischen 1 und 500 Volumen Gas pro Volumen Einfangmasse und Stunde trägt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Charge 10^{-3} bis 5 mg Arsen pro kg Charge umfaßt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Nikkel ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle Nikkel und Palladium sind.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger gewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist durch Alluminiumoxid, Siliziumoxid-Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zeolithe, Aktivkohle, Tone und Tonerdezemente.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Sulfidzustand durch Imprägnieren außerhalb des Reaktors des Vorläufers der Einfangmasse mit Hilfe wenigstens einer Flüssigkeit erhalten wurde, welche Schwefel enthält, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Ammoniumsulfid, eine kolloidale Suspension von Schwefel in Wasser, eine organische Lösung von Schwefel, eine organische Lösung von schwefelhaltiger(n) Verbindung/en.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Charge mit der Masse bei einer Temperatur von 130-200°C kontaktiert wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt von Metall in der Masse (berechnet als Metalloxid) höchstens 30 Gew.-% beträgt, wobei das Metall nicht Palladium ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Palladium (berechnet als Metall) höchstens 0,2%

beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorläufer unter Wasserstoff bei 120-600°C reduziert wird, bevor er mit der Charge kontaktiert wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorläufer thermisch zwischen 100 und 200°C in der zweiten Stufe behandelt wird.

Claims

1. A process for the elimination of arsenic from a hydrocarbon feedstock containing from 0 too 1000 mg of sulphur/kg, characterised in that the feedstock with hydrogen is brought into contact, at a temperature of 120-250°C, a pressure of 1-40 bars and a spatial velocity of 1 to 50^{-1}, with a retention bed comprising a support and at least one metal selected from the group formed by nickel, cobalt, molybdenum, tungsten, chromium and palladium, 5-50 % by weight of said metal or metals being combined in the form of the sulphide, and in that the bed is obtained by offsite impregnation of a precursor comprising said supported metal or metals, in the metallic and/or oxide form, using an aqueous or organic solution or an aqueous or organic suspension comprising on the one hand, at least one reducing agent and on the other hand, at least one sulphur containing agent selected from the group constituted by :

- at least one organic polysulphide mixed with elemental sulphur,
- at least one organic disulphide mixed with elemental sulphur,
- at least one organic or inorganic sulphide eventually mixed with elemental sulphur,
- elemental sulphur,

said impregnated precursor being subsequently thermally treated before being brought in contact with the feedstock.

2. Process according to claim 1, characterised in that the hydrogen flowrate is between 1 and 500 volumes of gas per volume of retention bed and per hour.

3. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the feedstock comprises 10^{-3} to 5 mg of arsenic per kg of feedstock.

4. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the metal is nickel.

5. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the metals are nickel and palladium.

6. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the support is selected from the group constituted by alumina, silica -alumina, silica, zeolites, activated carbon, clays and aluminous cements.

7. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the sulphide form is produced by offsite impregnation of the retention bed precursor, using at least one sulphur containing liquid selected from the group constituted by ammonium sulphide, a colloidal suspension of sulphur in water, an organic solution of sulphur, an organic solution of sulphur containing compound(s).

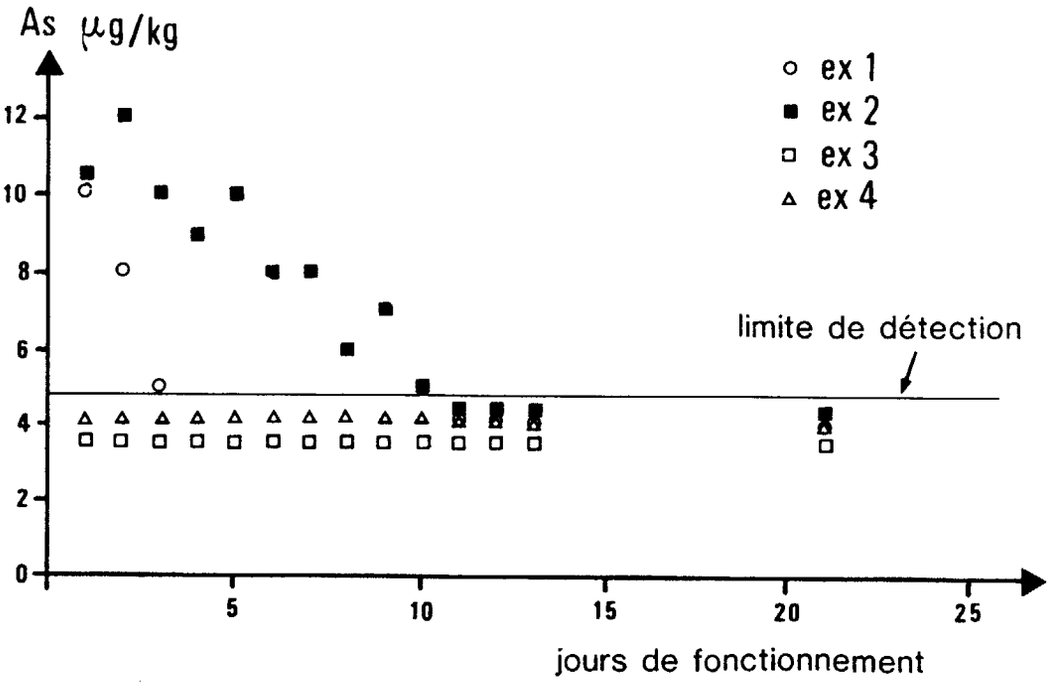
8. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the feedstock is brought into contact with the bed at a temperature of 130-200°C.

9. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the metal content of the bed (calculated as the metal oxide) is at most 30 % by weight, the metal being other than palladium.

10. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the palladium content (calculated as the metal) is at most 0.2 %.

11. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the precursor is reduced in hydrogen at 120-600°C before being brought into contact with the feedstock.

12. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the precursor is thermally treated at between 100°C and 200°C in the second step.


As µg/kg
12
10
8
6
4
2
0
5
10
15
20
25
jours de fonctionnement
ex 1
ex 2
ex 3
ex 4
limite de détection