

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.05.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.11.01 Bulletin 01/45.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : DIDILLON BLAISE, PETIT CLAIR
CARINE et SAVARY LAURENT.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE DE CAPTATION DE MERCURE ET D'ARSENIC COMPRENANT UNE EVAPORATION PUIS UNE
CONDENSATION DE LA CHARGE HYDROCARBONNÉE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de captation de mer-
cure et éventuellement d'arsenic comprenant au moins :

a) une vaporisation (ou flash, étape a1) puis une con-
densation de la charge hydrocarbonnée (étape a2) sans sé-
paration de ladite charge,

b) un traitement de l'effluent de l'étape a2 comprenant
au moins une étape de mise en contact dudit effluent avec
de l'hydrogène et un catalyseur, et permettant éventuelle-
ment de capter l'arsenic.

c) une étape consistant à faire passer l'effluent de l'éta-
pe b sur une masse de captation de mercure.

FR 2 808 532 - A1



L'invention concerne un procédé d'élimination de mercure et éventuellement d'arsenic d'une charge hydrocarbonée, comprenant au moins : une première étape de vaporisation de la charge, suivie d'une condensation de la charge vaporisée, puis une étape catalytique en présence d'hydrogène permettant éventuellement de capter l'arsenic, et une étape d'adsorption de mercure sur une masse de captation de mercure.

ART ANTERIEUR :

Il est connu que les condensats liquides (sous-produits de la production du gaz) ainsi que 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. Le mercure est particulièrement toxique pour l'activité des métaux précieux. De plus, c'est un puissant corrosif vis-à-vis des pièces en aluminium, des joints et des soudures.

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

La société demanderesse a proposé un procédé d'élimination du mercure dans des mélanges d'hydrocarbures utilisés comme charges de divers procédés. Ainsi, le brevet US-A-4 911 825 décrit un procédé de captation de mercure et éventuellement d'arsenic en deux étapes. La première étape consiste à mettre en contact la charge en présence d'hydrogène avec un catalyseur renfermant au moins un métal choisi dans le 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 il est activé sur ce catalyseur de façon à être capté, lors de la deuxième étape, au moyen d'une masse renfermant du soufre ou un sulfure métallique.

Le brevet US-A-5 384 040 décrit un procédé d'élimination de mercure d'une charge hydrocarbonée liquide, comprenant deux étapes. Une étape de transformation des composés contenant du mercure en mercure élémentaire, et une étape de fractionnement de l'effluent issu de la première étape. Le mercure métallique issu de la première étape est ainsi réparti dans au moins deux coupes : au moins une fraction légère enrichie en mercure et de point d'ébullition inférieur à 180°C, qui est traitée au moyen d'une masse d'adsorption du mercure métallique, ainsi qu'au moins une fraction

lourde, de point d'ébullition supérieur à 180°C, et qui présente une teneur en mercure réduite.

5 Par exemple, le brevet JP 07-103377 décrit un procédé d'élimination du mercure contenu dans des hydrocarbures liquides comprenant une première étape de traitement thermique de la charge à une température supérieure ou égale à 200°C, pour décomposer toutes les espèces du mercure présentes dans la charge en mercure métallique, puis une seconde étape consistant à mettre en contact l'hydrocarbure liquide ainsi chauffé avec un adsorbant renfermant un sulfure de molybdène, à une
10 température ne dépassant pas 200°C.

Le brevet US-A-4 094 777 décrit un procédé permettant de capter le mercure sous forme métallique, en phase gaz ou liquide, à l'aide d'une masse adsorbante comprenant du sulfure de cuivre et éventuellement du sulfure d'argent disposée en lit fixe.
15

Le brevet US-A-5 989 506 décrit un procédé permettant d'enlever le mercure d'une charge. Ce procédé comprend le fractionnement de la charge en une fraction gazeuse comprenant des hydrocarbures C1-C3 et de l'eau et une fraction liquide comprenant
20 des hydrocarbures C3+ et de l'eau, puis un traitement séparé de ces deux fractions au moyen d'adsorbants régénérables de manière séquentielle.

DESCRIPTION DE L'INVENTION :

25 L'invention concerne un procédé de captation de mercure et éventuellement d'arsenic comprenant au moins:

- a) une vaporisation (ou flash, étape a1) puis une condensation de la charge hydrocarbonée (étape a2) sans séparation de ladite charge,
- b) un traitement de l'effluent de l'étape a2 comprenant au moins une étape de mise
30 en contact dudit effluent avec de l'hydrogène et un catalyseur,
- c) une étape consistant à faire passer l'effluent de l'étape b sur une masse de captation de mercure.

En vaporisant la charge puis en la condensant, les boues (ou sludges selon la terminologie anglo-saxonne) sont séparées de ladite charge. De plus, cette étape permet d'éliminer presque totalement, voire totalement, le mercure de ces boues (sludges). L'effluent vaporisé est ensuite condensé en une seule coupe, dépourvue de
35 boues, mais légèrement enrichie par le mercure issus de ces boues.

Le procédé selon l'invention comprend donc une étape de vaporisation par chauffage de la charge à traiter (étape a1), à des températures de préférence proches du point final de la charge en question, c'est-à-dire voisine de la température au delà de laquelle la totalité de la charge est vaporisée à l'exception d'un résidu généralement

5 pâteux essentiellement constitué de boues. Ces températures sont généralement comprises entre 20°C et 600°C.

Un des objets du procédé selon l'invention est donc d'éliminer les boues présentes dans la charge, et ainsi d'éviter les traitements séparés de plusieurs fractions issues de la charge. Il a en effet été observé une augmentation de la concentration en mercure

10 dans la coupe obtenue après évaporation par chauffage. Cette augmentation de la teneur en mercure est notamment obtenue en raison de la décomposition des composés organométalliques du mercure et/ou de la décomposition thermique des boues (sludges) dans lesquelles le mercure est présent.

Après condensation de la charge vaporisée, le condensat obtenu est envoyé vers une étape de traitement catalytique (étape b) qui permet d'activer les composés du mercure et éventuellement en outre de capter l'arsenic en éliminant de préférence au moins

15 90 % poids de l'arsenic contenu dans le condensat, de manière plus préférée au moins 95 % poids, de manière encore plus préférée au moins 98 % poids, et de manière très préférée au moins 99 % poids. L'étape b est suivie d'une captation de mercure sur une masse adsorbante (étape c), qui permet d'éliminer de préférence au moins 90 % poids

20 du mercure contenu dans le condensat, de manière plus préférée au moins 95 % poids, de manière encore plus préférée au moins 98 % poids, et de manière très préférée au moins 99 % poids.

Les étapes a1 et a2 de vaporisation/condensation permettent avantageusement de concentrer dans la fraction la plus lourde, les particules en suspension qui constituent les boues (sludges) et sont formées de composés minéraux solides (par exemple de la

30 silice) et/ou d'hydrocarbures lourds, sous forme condensés. Le mercure qui était auparavant présent sous forme métallique ou organométallique dans ces boues est de plus décomposé lors de la vaporisation sous l'effet de la température.

L'invention concerne donc un procédé d'élimination de mercure et éventuellement d'arsenic dans une charge hydrocarbonée, comprenant au moins:

35

- a) une vaporisation (ou flash, étape a1) de la dite charge hydrocarbonée suivie d'une condensation. Cette vaporisation est effectuée dans un domaine de température généralement compris entre environ 20 et 600°C et à une pression comprise entre

0,1 et 5 MPa, de manière plus préférée entre 0,1 et 2MPa. La température est choisie en fonction de la nature et des propriétés de la dite charge, c'est-à-dire en fonction du point d'ébullition final de la charge (également appelé ci-après point final). En général, la température choisie est légèrement inférieure ou légèrement supérieure à ce point d'ébullition final. Ainsi, de préférence la température sera comprise entre la température du point final de la charge diminuée de 20°C et la température du point final de la charge augmentée de 20°C, de manière plus préférée comprise entre la température du point final diminuée de 10°C et la température du point final augmentée de 10°C. L'effluent vaporisé au cours de l'étape a1 est ensuite condensé (étape a2) à une température inférieure à celle de l'étape a1 et avantageusement comprise entre -10°C et 500°C et à une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa, de manière plus préférée entre 0,1 et 2MPa.

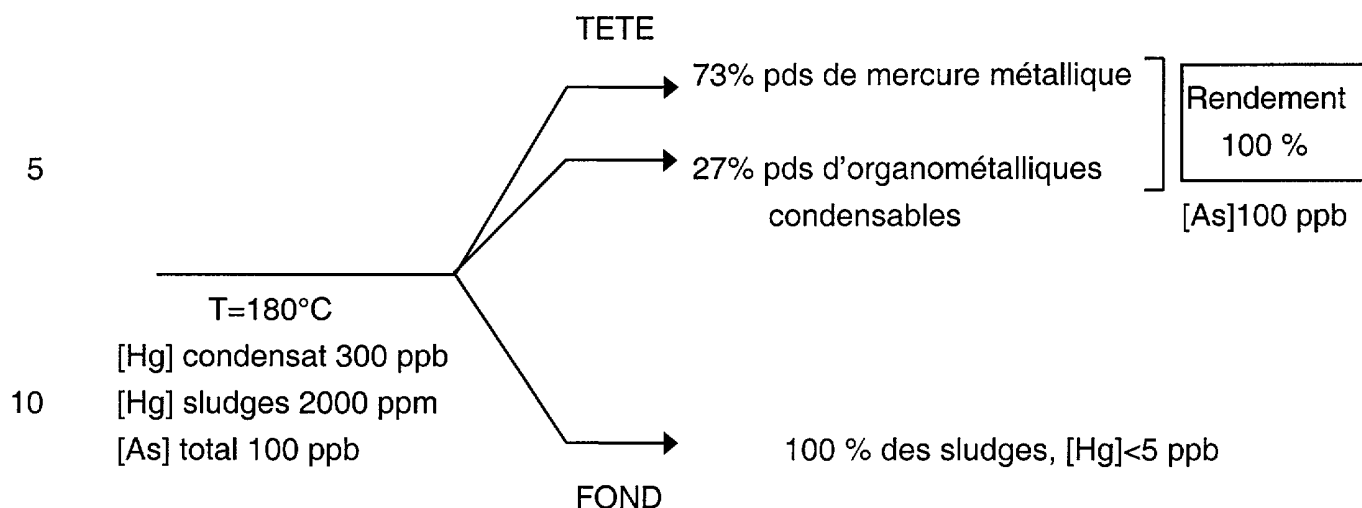
b) une étape (étape b) comportant la mise en contact de la coupe dite lourde en présence d'hydrogène et d'un catalyseur. Cette étape a pour but de transformer notamment les organométalliques du mercure, autrement dit d'activer le mercure et éventuellement en outre de capter l'arsenic. On peut opérer avantageusement par exemple, selon le procédé de la demanderesse décrit dans le brevet US-A-4 911 825, qui 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. De préférence, au moins 50 % dudit métal est à l'état réduit, c'est à dire à l'état métallique, mais il peut également éventuellement être sulfuré. Le métal est de préférence supporté. De manière plus préférée le catalyseur comprend en outre un support choisi dans le groupe constitué par : l'alumine, la silice, les silice-alumines, les zéolithes, les charbons activés, les argiles et les ciments alumineux. Le mercure n'est pas (ou très peu) capté par le catalyseur mais il est activé sur ce catalyseur de façon à être capté, dans la deuxième étape décrite ci-dessous. Lorsque l'on désire en outre capter l'arsenic, on utilise de manière plus préférée un catalyseur à base de nickel, de préférence sulfuré et déposé sur un support. La teneur en métal du catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 60 % poids, de manière plus préférée entre 5 et 60 % poids, et de manière très préférée entre 5 et 30 % poids. Lorsque le palladium est présent, sa teneur est de préférence comprise entre 0,01 et 10 % poids, de manière plus préférée entre 0,05 et 5 % poids. Cette étape est de préférence opérée à une température comprise entre 130°C et 250°C, de manière plus préférée entre 130°C et 220°C, de manière plus préférée entre 130°C et 180°C. La pression opératoire est généralement comprise entre 0,1 et 5 MPa, de préférence entre 0,2 et 4MPa, de manière plus préférée entre 0,5 et 3,5 MPa. Le débit

d'hydrogène est généralement compris entre 1 et 500 h⁻¹ (volume par volume de catalyseur et par heure, sous conditions normales de température et de pression).

- c) une étape c consistant à faire passer au moins en partie l'effluent de l'étape b sur une masse de captation de mercure renfermant par exemple du soufre et/ou au moins un composé soufré, c'est à dire à faire passer ledit effluent sur au moins un adsorbant à base par exemple de sulfure métallique déposé sur un support. On utilisera avantageusement la technique décrit dans les brevets US-A-4 094 777 ou US-A-4 911 825, et de préférence une masse de captation contenant du soufre et éventuellement un métal au moins en partie sous la forme d'un sulfure. Ce métal est de préférence choisi dans le groupe constitué par : le cuivre, le fer et l'argent. La quantité de métal combiné ou non sous forme de sulfure, est préférentiellement comprise entre 0,1 % poids et 20 % poids par rapport au poids total de la masse de captation. La teneur en soufre élémentaire, combiné ou non, de ladite masse est avantageusement comprise entre 1% poids et 40 % poids, et préférentiellement comprise entre 1 % poids et 20 % poids par rapport au poids total de ladite masse. Ladite masse peut également comprendre en outre un support choisi de préférence dans le groupe constitué par : la silice, l'alumine, les silice-alumines, les zéolithes, les argiles, le charbon actif, les ciments alumineux. Cette étape est généralement opérée à une température comprise entre 0°C et 175°C, de préférence comprise entre 20°C et 120°C, et de manière plus préférée comprise entre 20 et 90°C. La pression opératoire est généralement comprise entre 0,1 et 5 MPa, de préférence entre 0,2 et 4MPa, et de manière plus préférée entre 0,5 et 3,5 MPa. La vitesse spatiale par rapport à la masse de captation est généralement comprise entre 1 et 50 h⁻¹ (volume d'effluent de l'étape b par volume de masse de captation et par heure), de manière plus préférée entre 2 et 40 h⁻¹, et de manière très préférée entre 1 et 30 h⁻¹.

Exemple 1 : Etape a du procédé selon l'invention

Un condensat de gaz naturel a été injecté dans un ballon de flash chauffé à 180°C. L'injection de la charge a été effectuée en trois minutes afin d'éviter une baisse trop importante de la température au niveau du ballon de chauffe (T vapeur≅140-160°C). La condensation de la charge est obtenue en traversant un condenseur refroidit à l'eau froide (environ 15°C). Nous avons ensuite dosé le mercure en Tête et en Fond du ballon après 10 minutes de temps de contact, le mercure et l'arsenic sont récupérés en tête. Les résultats sont présentés ci-dessous :



La charge ainsi prétraitée peut ensuite être envoyée dans les unités des étapes b et c.

Exemple 2 : préparation du catalyseur de l'étape b

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 $160 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux total de $1,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un volume macroporeux (diamètre $> 0,1 \mu\text{m}$) de $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 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. Cinq kilogrammes de ces billes 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 une coupe essence (white-spirit). Le catalyseur ainsi préparé est activé à 150°C pendant 1 h.

Exemple 3 : préparation de la masse de captation de l'étape c

Quinze kilogrammes du support utilisé pour la préparation du catalyseur A sont imprégnés par 10 % en poids de cuivre sous forme d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre trihydraté. 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 12,5 % en poids d'oxyde de cuivre. Ces billes sont ensuite imprégnées par une solution de 10 % en poids de sulfure d'ammonium. Le produit est activé à 120°C durant 2 h sous courant d'azote. Cette masse a été utilisée dans le réacteur II pour l'exemple ci-dessous.

Exemple 4 : étapes b et c du procédé selon l'invention

- 5 Le test a été effectué avec deux réacteurs en série : un réacteur I (étape b) dans lequel on place le catalyseur de l'exemple 2 (50 cm^3) et un réacteur II (étape c), situé après le réacteur I, dans lequel on place la masse de captation de l'exemple 3 (50 cm^3). Le catalyseur travaille à 180°C et la masse de captation de mercure à 20°C . Le flux est ascendant dans les deux réacteurs. Le catalyseur a été réduit à 300°C sous un débit de 20 l/h d'hydrogène à 2 bars de pression pendant 6 h. Le réacteur est refroidi à la température de réaction, soit 180° . On fait ensuite passer sur le catalyseur le
- 10 condensat issu de l'étape a (exemple 1) avec de l'hydrogène et l'effluent obtenu est mis en contact avec la masse de captation. Le débit de la charge est de $400 \text{ cm}^3/\text{h}$ et celui de l'hydrogène de $3,5 \text{ l/h}$. Le test a été effectué sous $3,5 \text{ MPa}$ de pression. Le condensat utilisé pendant ce test est identique à celui du test précédent.
- 15 Ceci permet d'obtenir un effluent final dont la teneur en mercure et en arsenic est inférieure à 5ppb, soit une efficacité de démercurisation et de désarsénification supérieure à 99 %.

REVENDECATIONS :

- 5 1. Procédé de captation de mercure comprenant au moins:
- a) une vaporisation (ou flash, étape a1) puis une condensation de la charge hydrocarbonée (étape a2) sans séparation de ladite charge,
 - b) un traitement de l'effluent de l'étape a2 comprenant au moins une étape de mise en contact dudit effluent avec de l'hydrogène et un catalyseur,
 - 10 c) une étape consistant à faire passer l'effluent de l'étape b sur une masse de captation de mercure.
- 15 2. Procédé selon l'une des revendications 1 dans lequel l'étape a1 est opérée à une température comprise entre la température du point final de la charge diminuée de 20°C et la température du point final de la charge augmentée de 20°C, et à une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa.
- 20 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel l'étape a2 est opérée à une température inférieure à celle de l'étape a1 et comprise entre - 10°C et 500°C, et à une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape b est opérée à une température comprise entre 130°C et 250°C, une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa, et un débit d'hydrogène compris entre 1 et 500 h⁻¹.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'étape c est opérée à une température comprise entre 0°C et 175°C, une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa, et une vitesse spatiale comprise entre 1 et 50 h⁻¹.
- 35 6. Procédé selon la revendication 1 à 5 dans lequel le catalyseur est à base de nickel sulfuré et permet en outre la captation d'arsenic.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur renferme au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt, le fer et le palladium, et dans lequel au moins 50% dudit métal est à l'état réduit.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le catalyseur comprend en outre un support choisi dans le groupe constitué par : l'alumine, la

silice, les silice-alumines, les zéolithes, les charbons activés, les argiles et les ciments alumineux.

- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la masse de captation contient du soufre et un métal au moins en partie sous la forme d'un sulfure.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le métal est choisi dans le groupe constitué par : le cuivre, le fer et l'argent.
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 dans lequel la quantité de métal combiné ou non sous forme de sulfure est comprise entre 0,1 % poids et 20 % poids par rapport au poids total de la masse de captation, et la teneur en soufre élémentaire, combiné ou non, de ladite masse est comprise entre 1 % poids et 40 % poids.
- 20 12. Procédé selon l'une des revendication 9 à 11 dans lequel la masse de captation comprend en outre un support choisi dans le groupe constitué par : la silice, l'alumine, les silice-alumines, les zéolithes, les argiles, le charbon actif, les ciments alumineux.

