

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 31.07.13.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.02.15 Bulletin 15/06.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES — FR.

72 Inventeur(s) : GUILLOU FLORENT, PORCHERON
FABIEN, BARTHELET KARIN, BAUDOT ARNAUD,
LEPINE YANN et JUBIN CLOTILDE.

73 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

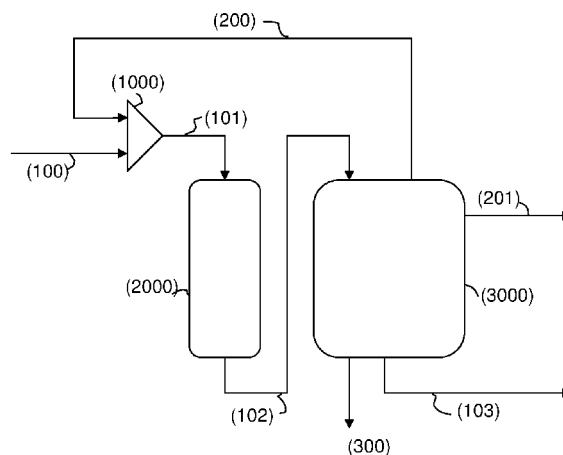
74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54 PROCÉDE DE CAPTATION D'UN METAL LOURD CONTENU DANS UN GAZ HUMIDE AVEC DILUTION DU
GAZ HUMIDE POUR CONTROLER L'HUMIDITE RELATIVE DU GAZ.

57 Le procédé pour capter au moins un métal lourd, choisi parmi le mercure et l'arsenic, contenu dans un gaz humide comportant de la vapeur d'eau, le gaz humide ayant une humidité relative HR supérieure à 75%, comporte les étapes suivantes :

a) on mélange (1000) le gaz humide avec un gaz de dilution de manière à obtenir un mélange de gaz ayant une humidité relative HM inférieure à l'humidité relative HR,

b) on met en contact le mélange de gaz avec une masse de captation dudit métal lourd (2000) pour obtenir un mélange de gaz appauvri en métal lourd.



La présente invention concerne le domaine du traitement d'effluents gazeux contenant des métaux lourds, en particulier des effluents d'origine pétrolière et leurs dérivés tels que le gaz naturel et le gaz de synthèse. Plus précisément, l'invention concerne la captation des métaux lourds, et notamment du mercure ou de l'arsenic, présents dans un effluent gazeux humide, à l'aide d'un procédé permettant, dans un premier temps, de diminuer l'hygrométrie du gaz puis, dans un second temps, de purifier l'effluent ainsi déshumidifié partiellement par une technologie de captation de métal lourd.

Le mercure est un contaminant métallique que l'on trouve dans des hydrocarbures gazeux ou liquides produits dans de nombreuses régions du monde telles que le golfe du Niger, l'Amérique du Sud, l'Afrique du Nord ou la région Asie-Pacifique.

L'élimination du mercure des hydrocarbures est souhaitée au niveau industriel pour plusieurs raisons. D'une part, la présence de mercure dans ces hydrocarbures fait courir des risques aux opérateurs travaillant au contact de ces produits car le mercure est toxique. Sous forme élémentaire, le mercure est volatil et présente de graves risques de neurotoxicité par inhalation. Sous forme organique, le mercure présente des risques similaires de neurotoxicité par contact cutané. D'autre part, la présence de mercure dans les hydrocarbures est nuisible aux opérations classiques de traitement servant à valoriser ces hydrocarbures. Classiquement, les hydrocarbures sont soumis à des réactions catalytiques telles que l'hydrogénation sélective des oléfines produites par vapocraquage ou le craquage catalytique des hydrocarbures liquides. Or, les catalyseurs utilisés comprenant généralement des métaux nobles tels que le platine et le palladium peuvent être désactivés par le mercure. En effet, le mercure induit un frittage des catalyseurs par amalgame des nanoparticules de métaux nobles. La réduction de la surface spécifique des catalyseurs conduit à une perte très importante de leur activité catalytique.

Enfin, l'élimination de mercure est importante car sa présence peut entraîner des problèmes de corrosion des échangeurs de chaleur cryogéniques à base d'aluminium, ce qui peut donner lieu à de graves conséquences industrielles.

Entre autres pour ces raisons, on souhaite éliminer ou au moins réduire la concentration en mercure dans les effluents gazeux hydrocarbonés.

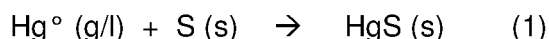
Industriellement, l'élimination du mercure des effluents gazeux est réalisée par une circulation de l'effluent à traiter au travers de lits de garde mercure (ou unité de

démercurisation) remplis de matériaux adsorbants, autrement appelés masses de captation.

L'impureté à éliminer, ici le mercure, est alors retenue irréversiblement, de manière préférée par chimisorption, au sein ou à la surface de la masse de captation et
5 l'effluent évacué du lit de masse de captation est alors purifié.

La captation du mercure peut être réalisée en faisant réagir, dans une masse de captation, le mercure avec une phase active à base de soufre élémentaire. En effet, le soufre élémentaire, S, réagit de manière irréversible avec le mercure élémentaire, Hg° , de la façon suivante :

10



Par « $\text{Hg}^\circ \text{ (g/l)}$ », on entend que le mercure se trouve dissous dans une phase fluide gazeuse (g) ou liquide (l). Par opposition, « (s) » désigne les phases solides
15 constituées par la phase active de la masse de captation et par le produit de la réaction.

Le produit formé, HgS , appelé cinabre ou métacinabre, est une phase minérale inerte chimiquement et solide sur une vaste gamme de température. Le mercure est ainsi piégé dans la masse de captation et l'effluent à traiter est purifié. D'autres phases actives peuvent être utilisées telles que des sulfures métalliques comme par exemple le sulfure
20 de cuivre (CuS).

De manière classique, les masses de captation sont obtenues par des méthodes d'imprégnation de phase active sur des supports poreux de type charbons actifs ou alumine ou bien par une co-granulation de la phase active avec un liant tel que par exemple l'oxyde d'aluminium.

25 Cependant, ces masses de captation peuvent présenter des dysfonctionnements lorsque l'effluent gazeux à traiter est humide. D'une part, selon la phase active choisie, celle-ci peut être lixiviée par la présence d'eau liquide ou d'hydrocarbures liquides et être entraînée dans le flux à traiter, ou bien le liant peut réagir avec l'eau pour former une phase dense et compacte qui va boucher la circulation du gaz. D'autre part, la présence
30 d'eau sous forme de vapeur à des taux d'hygrométrie importants dans le gaz à traiter peut entraîner l'apparition de phénomènes de condensation capillaire sur les supports poreux utilisés. Ce phénomène se traduit par l'apparition, à une température donnée, d'eau liquide à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante de l'eau (P_0).

Pour un pore modèle de forme cylindrique, l'équation de Kelvin (Equation 2) permet de déterminer le rayon de pore critique (R_c) en deçà duquel les pores seront remplis d'eau liquide.

$$R_c = -2\gamma V_m \cos\theta / RT / \log_{10}(P/P_0) \quad (2)$$

où P est la pression du gaz, T est la température du gaz, R est la constante des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), V_m est le volume molaire de l'eau, γ est la tension de surface gaz/eau et θ est l'angle de contact eau/solide. P/P_0 correspond à la définition de l'humidité relative de l'effluent. Les pores de plus petite taille, notamment les micropores ($d<2\text{nm}$) sont donc beaucoup plus sensibles que les mésopores ($2<d<50 \text{ nm}$) ou les macropores ($d>50\text{nm}$) au phénomène de condensation capillaire (d correspondant au diamètre des pores).

L'humidité relative du gaz naturel, également nommée taux d'humidité ou taux d'hygrométrie ou degré d'hygrométrie, correspond au rapport de la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans le gaz sur la pression de vapeur saturante, également nommée tension de vapeur, à la même température. Elle est donc une mesure du rapport entre le contenu en vapeur d'eau de l'air et sa capacité maximale à en contenir dans ces conditions de pression et de température.

Le mécanisme de condensation capillaire peut également avoir lieu avec des vapeurs d'hydrocarbures ou de composés organiques volatils.

La présence de condensation capillaire impacte fortement le fonctionnement de la masse de captation puisqu'elle entraîne l'apparition d'une importante résistance au transfert de matière dans le lit et empêche le mercure d'accéder à l'intégralité de la phase active. Très souvent, les performances du lit de garde sont alors fortement altérées. Une baisse de performance de masses de captation de type soufre sur charbon actif a ainsi été observée sur la plage de fonctionnement nocturne du lit de garde. Ce dysfonctionnement est attribué à la baisse de température du réacteur durant la nuit qui entraîne l'apparition de condensation capillaire dans le lit. De même, il a été montré que pour un gaz modèle (mercure dans azote), ayant une humidité relative de 10 %, les performances de la masse de captation à base de soufre déposé sur un charbon actif diminuent de 25%.

Il est donc important de placer le lit de garde mercure à un endroit approprié sur la chaîne du procédé pour opérer l'unité de manière optimale. De manière générale, sur une exploitation de gaz naturel, le gaz est extrait du milieu géologique sur des puits de production. A la sortie des puits de production, le gaz naturel est chargé en eau et en hydrocarbures liquides (condensats). On obtient donc un flux triphasique composé de gaz, de liquide et de boues, qui est canalisé dans une unité pour piéger les boues, couramment nommée "slug catcher". Généralement, le "slug catcher" se présente sous la forme de tuyaux disposés selon une pente étudiée qui permet de contrôler l'écoulement du mélange et de déposer les boues.

A la sortie de cette unité, le mélange est envoyé dans un séparateur appelé primaire. On obtient ainsi trois phases : eau, condensats et gaz. Le gaz issu du séparateur primaire est envoyé vers un coalesceur qui fait retomber vers le séparateur primaire les entraînements de liquide. A la sortie du coalesceur, le gaz est théoriquement tout juste à la saturation, mais en pratique il y a souvent la présence d'entraînements de liquide plus ou moins importants, le plus souvent sous forme de gouttelettes en suspension dans le gaz, en fonction des performances du coalesceur installé. Le gaz est ensuite désacidifié généralement par une unité d'élimination des gaz acides – généralement un traitement aux amines - qui permet d'éliminer sélectivement H_2S et CO_2 . Le gaz ainsi traité passe ensuite sur une unité de séchage permettant d'abaisser le taux d'hygrométrie jusqu'à des valeurs de quelques ppm. Le séchage du gaz naturel peut être conduit de manière exclusive par mise en contact avec une solution de glycol ou par circulation dans un lit d'adsorbants.

Le lit de garde de mercure est très souvent placé dans la chaîne de procédé après ces sécheurs. Le gaz étant asséché de manière importante, le lit de garde peut opérer dans des conditions favorables, notamment en évitant les problèmes de condensation capillaire dans le matériau adsorbant le mercure. Cependant, ces unités de séchage utilisent souvent des composés de type glycol dans lesquels le mercure peut se solubiliser. Le document WO2005/047438 montre notamment que la concentration de mercure dans le glycol peut atteindre des valeurs élevées, de l'ordre de 2,9 ppm. Lors de l'étape de régénération, la solution de glycol est chauffée à des températures proches de $T=200^{\circ}C$ et une partie du mercure est alors rejetée dans l'atmosphère.

Une autre solution proposée dans le brevet US5223145 consiste en un procédé éliminant à la fois le mercure et l'eau. Dans ce schéma, un premier lit de tamis

moléculaire est utilisé pour éliminer l'eau et le mercure de manière concomitante. Lorsque l'efficacité de purification décroît, le flux est dirigé vers un second lit de tamis moléculaire régénéré. Le premier lit est alors régénéré en passant un gaz chaud et sec en entrée de la colonne pour générer un gaz humide et pollué au mercure au sortir de cette colonne.

- 5 Ce gaz de régénération doit alors être lui même traité par un lit de garde pour éliminer le mercure. Cette solution est particulièrement inadaptée puisque d'une part elle ne fait que transférer le problème d'un effluent vers un autre et que d'autre part elle nécessite a) de régénérer fréquemment les adsorbeurs à une température difficilement atteignable sur une usine de traitement de gaz et b) de recourir à un second système d'élimination du
- 10 mercure non-régénérable, ce qui augmente d'autant les frais d'investissement associés.

Une autre solution proposée dans le brevet US5120515 consiste à disposer dans une même une colonne des dessiccants destinés à éliminer l'eau et des alumines imprégnées d'une phase active permettant de capter le mercure. Cette solution n'est également pas viable économiquement puisqu'il est nécessaire de régénérer

15 périodiquement les dessiccants ce qui entraine des surcoûts économiques. De plus il est fait mention dans ce brevet que cette étape de régénération entraine des rejets de mercure qu'il faudra donc retraiter par une autre unité de démercuration.

De plus le positionnement du lit de garde de mercure en aval du dispositif de séchage entraine la contamination au mercure de toute la chaine de procédé en amont

20 du lit de garde. Même si on dispose le lit de garde mercure entre les unités de désacidification et de déshydratation, toute la chaine de procédé en amont du lit de garde, notamment l'unité de traitement aux amines est polluée au mercure.

Il est possible de placer le lit de garde de mercure le plus en amont possible sur

25 la chaine de procédé, par exemple après le coalesceur. Ce positionnement entraine néanmoins plusieurs désavantages.

Si le coalesceur n'est pas très efficace voire endommagé, des entrainements de liquide (eau et condensats) continus peuvent alimenter l'unité de démercuration.

D'autre part, même à la saturation, des pertes thermiques dans la ligne entre le

30 coalesceur et l'unité de démercuration peuvent générer de la condensation. Notamment si la ligne est longue, s'il pleut ou s'il fait froid, la ligne n'étant pas calorifugée l'unité de démercuration va recevoir d'autant plus de liquides.

Enfin, il existe un phénomène de condensation rétrograde, particularité thermodynamique du gaz naturel, générant de la condensation lors de la baisse de pression isotherme du gaz naturel. En pratique, les pertes de charges dans la ligne, mais également dans l'unité de démercurisation, peuvent générer une condensation partielle
5 d'eau et des condensats d'hydrocarbures.

La solution la plus directe consiste alors à abaisser le taux d'hygrométrie du gaz humide en appliquant une surchauffe du gaz naturel par le biais par exemple de la présence d'un surchauffeur. Cependant, vu les débits couramment rencontrés dans les
10 unités de gaz naturel, cette solution s'avère être très couteuse énergétiquement et par voie de conséquence financièrement.

L'objet de cette invention est de proposer un procédé optimisé de traitement de gaz humide qui permet de placer le lit de garde de métal lourd en aval d'un séparateur gaz-liquide, par exemple un coalesceur, et, de préférence, en amont de l'étape
15 d'élimination des gaz acides tout en assurant un fonctionnement optimal des masses de captation de métal lourd en effectuant une déshumidification partielle du gaz humide issu du séparateur gaz-liquide.

La demanderesse a découvert que, de façon astucieuse, la dilution du gaz humide par un gaz de dilution, de préférence avec un gaz de dilution qui augmente la pression de vapeur saturante, permet de répondre à la problématique précédemment exposée en assurant une humidité relative suffisamment faible pour éviter les problèmes de condensation et, a fortiori, de condensation capillaire sur les masses du lit de garde de
20 métal lourd.
25

De manière générale, l'invention concerne un procédé pour capter au moins un métal lourd, choisi parmi le mercure ou l'arsenic, contenu dans un gaz humide comportant de la vapeur d'eau, le gaz humide ayant une humidité relative HR supérieure
30 à 75%, dans lequel on effectue les étapes suivantes :

- a) on mélange le gaz humide avec un gaz de dilution de manière à obtenir un mélange de gaz ayant une humidité relative HM inférieure à l'humidité relative HR,

- b) on met en contact le mélange de gaz avec une masse de captation de métal lourd pour obtenir un mélange de gaz appauvri en métal lourd.

Selon l'invention, on peut choisir le gaz de dilution parmi le CO_2 , l' H_2S et un gaz
5 ayant une humidité relative inférieure à 50%.

A l'étape a), on peut déterminer le débit du gaz de dilution de manière à obtenir un mélange de gaz ayant une humidité relative HM inférieure à l'humidité relative HR.

On peut mélanger le gaz humide avec un gaz de dilution de manière à obtenir un mélange de gaz ayant une humidité relative HM inférieure à 90%, de préférence
10 inférieure à 80%, voir inférieure à 75%.

Pour capter le mercure, la masse de captation peut comporter une phase active choisie parmi au moins un sulfure métallique à base d'un métal choisi dans le groupe constitué par le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni).

15 La masse de captation peut comporter une phase active composée de soufre élémentaire.

Lorsque le gaz contient de l' H_2S , la masse de captation peut comporter une phase active composée d'au moins un précurseur d'oxyde métallique d'un métal choisi parmi le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le
20 nickel (Ni).

Pour capter l'arsenic, la masse de captation peut comporter une phase active composée d'au moins un oxyde métallique d'un métal choisi parmi le cuivre (Cu) et le plomb (Pb).

La phase active peut être répartie sur un support poreux, le support poreux étant
25 choisi parmi le groupe constitué par les alumines, les alumines phosphorées, les silices-alumines, les silices, les argiles, les charbons actifs, les zéolithes, les oxydes de titane, les oxydes de zirconium, et leur mélange.

Après l'étape b), on peut effectuer les étapes suivantes :

- c) on élimine au moins une partie de l' H_2S et du CO_2 contenu dans le mélange de
30 gaz appauvri en métal lourd, de manière à obtenir un mélange de gaz appauvri en H_2S et en CO_2 et un flux riche en H_2S et en CO_2 , puis
- d) on élimine au moins une partie de la vapeur d'eau contenue dans le mélange de gaz appauvri en H_2S , en CO_2 de manière à obtenir un gaz appauvri en eau.

Dans le cas où l'on choisi le CO_2 comme gaz de dilution, après l'étape b) et avant l'étape c), on peut mettre en œuvre un séparateur membranaire pour effectuer une séparation d'au moins une partie du CO_2 contenu dans le mélange de gaz appauvri en métal lourd de manière à obtenir un flux riche en CO_2 et on peut recycler au moins une
5 partie dudit flux riche en CO_2 à l'étape a) en tant que gaz de dilution.

On peut recycler au moins une partie dudit flux riche en H_2S et en CO_2 à l'étape a) en tant que gaz de dilution.

On peut recycler à l'étape a) une partie dudit gaz appauvri en eau obtenu à l'étape d) en tant que gaz de dilution.

10 Le gaz humide peut être choisi parmi l'un des gaz suivants : un gaz naturel, un gaz de schiste, un gaz de houille, un gaz de synthèse, des fumées de combustion, un effluent hydrocarboné gazeux, des événements d'usine chlore alkali, des événements d'usine de production de terres rares.

Pour le cas d'un gaz naturel, avant d'effectuer l'étape a), on peut effectuer les
15 étapes suivantes :

- on extrait un gaz naturel d'un gisement souterrain, puis
- on introduit le gaz naturel dans un dispositif d'élimination des boues, puis
- on introduit le gaz naturel dans un dispositif de séparation gaz liquide, puis on envoie le gaz naturel à l'étape a),

20 Ledit dispositif de séparation gaz liquide peut comporter un coalesceur pour séparer l'eau condensée du gaz naturel.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris et apparaîtront clairement à la lecture de la description faite ci-après en se référant aux
25 dessins parmi lesquels :

- La figure 1 représente le procédé d'abaissement de la pression partielle en vapeur d'eau d'un gaz humide selon l'invention,
- les figures 2 à 4 représentent trois modes de réalisation du procédé selon l'invention, intégré à un procédé de production d'un gaz naturel.

30

L'invention consiste à diluer un flux de gaz humide devant être traité sur une garde de métal lourd. Cette dilution se fait par un mélange avec un gaz de dilution, qui est de préférence sec. Le mélange de gaz se retrouve alors dans des conditions proches des

conditions initiales mais avec une pression partielle de vapeur d'eau sensiblement éloignée de la pression de vapeur saturante.

La pression de vapeur d'eau dans le flux en aval de l'étape de dilution du gaz selon l'invention peut être réglée par au moins deux paramètres :

- 5 - Premièrement la quantité de gaz de dilution utilisé pour diluer le flux de gaz humide.
- Deuxièmement la nature du gaz de dilution. En effet selon la nature du gaz de dilution choisi, la pression de vapeur saturante peut s'en trouver modifiée. Dans le cas d'utilisation de gaz de dilution tels que CO₂ ou H₂S, la pression
- 10 de vapeur saturante augmente. Le choix judicieux du gaz de dilution permet d'économiser la quantité de diluant à engager pour un résultat identique.

En référence à la figure 1, le gaz humide arrive par le conduit (100). Le gaz arrivant par le conduit (100) peut être à une pression comprise entre 2 et 10 MPa, de

15 préférence à une pression comprise entre 5 et 9 MPa, et à une température comprise entre 20 et 80°C, de préférence à une température comprise entre 25 et 70°C. Le gaz humide comporte de la vapeur d'eau, par exemple à une humidité relative variant entre 30% et 100%. Le gaz humide comporte également au moins un métal lourd, par exemple du mercure et/ou de l'arsenic, dans des proportions pouvant varier entre 10

20 nanogrammes et 1 gramme de mercure par Nm³ de gaz.

Le gaz circulant dans le conduit (100) est mélangé dans l'équipement (1000) à un gaz de dilution arrivant par le conduit (200). Il en résulte un gaz humide dilué évacué par le conduit (101). Par exemple l'équipement (1000) peut être une capacité alimentée

25 par les conduits (100) et (200) et dotée d'un conduit de sortie (101) pour l'effluent dilué ou encore une simple réunion des conduits (100) et (200) résultant en un conduit commun (101), par exemple dans une configuration en Y. Le mélange du gaz de dilution avec le gaz humide permet d'obtenir un mélange de gaz ayant une humidité relative inférieure à l'humidité relative du gaz humide. Selon l'invention, la quantité, c'est-à-dire le débit de gaz

30 arrivant par le conduit (200) peut être déterminé de manière à ce que le mélange de gaz obtenu dans le conduit (101) présente une humidité relative inférieure à 90%, préférentiellement inférieure à 80 %, de manière très préférée inférieure à 75 % de façon à prévenir la condensation capillaire dans le lit de garde (2000) contenant la masse de

captation du métal lourd. Ce seuil d'hygrométrie dépend des caractéristiques poreuses de la masse de captation de métal lourd. Par exemple, le rapport de débit molaire entre (100) et (200) est ainsi typiquement compris entre 2 et 10, préférentiellement entre 4 et 10. Le ratio précédemment évoqué dépend aussi de la nature du gaz. De préférence, le gaz de dilution présente une humidité relative en eau comprise entre 0 et 50%, de préférence entre 0 et 30%, une excellente valeur d'humidité relative du gaz de dilution étant comprise entre 0 et 20%. De préférence, on choisit un gaz de dilution, comme par exemple CO_2 ou H_2S , qui présente un effet d'augmentation de la pression de vapeur saturante de l'eau lorsqu'il est mélangé avec le gaz initial par rapport à la pression de vapeur saturante en eau du gaz initial. La pression du gaz de dilution arrivant par le conduit (200) peut être comprise entre la valeur P de la pression du gaz humide arrivant par le conduit (100) et la valeur $P + 0,5 \text{ MPa}$.

Le mélange de gaz est envoyé par le conduit (101) dans le lit de garde de métal lourd (2000). Le gaz appauvri en mercure est évacué du lit de garde de métal lourd (2000) par le conduit (102).

Le gaz traité (102) est envoyé dans l'unité (3000) dont la fonction est de séparer le gaz de dilution du gaz humide. Le fonctionnement de l'unité (3000) dépend de la nature du gaz de dilution. Il résulte du traitement par l'unité (3000) : un effluent de gaz appauvri en métal lourd non dilué évacué par le conduit (103), un flux de gaz de dilution qui est recyclé par le conduit (200), le cas échéant l'excès d'eau séparé du gaz diluant évacué par le conduit (300) et le cas échéant un effluent (201) composé majoritairement du gaz de recycle dans une proportion correspondant au gaz diluant qui serait déjà contenu à l'origine dans le gaz humide à traiter (100).

Selon un premier mode de réalisation, on peut utiliser un gaz de dilution qui est condensable. Si le gaz de dilution est un gaz condensable, le principe de l'unité (3000) est de condenser au moins une partie du gaz de dilution, éventuellement de le sécher puis de le renvoyer via le conduit (200) pour être mélangé avec le gaz humide à traiter (100). L'étape de condensation peut se faire, par exemple par un abaissement de la température ou une augmentation de la pression.

Selon un deuxième mode de réalisation, l'unité (3000), peut mettre en œuvre une membrane ayant la capacité de séparer sélectivement le gaz de dilution du gaz naturel. Le gaz de dilution séparé est remonté en pression, par exemple par

compression, pour ensuite être recyclé (200). Ce mode de réalisation peut utiliser le CO_2 ou H_2S comme gaz de dilution. Préférentiellement ces gaz sont déjà présent dans le gaz à traiter et le gaz de dilution est produit grâce à une étape de recycle au moins partielle de l'un ou plusieurs de ces gaz autour de la masse de captation.

5 Selon un troisième mode de réalisation, on peut choisir le gaz de dilution déjà contenu dans le gaz humide, notamment dans le gaz naturel, par exemple le CO_2 ou l' H_2S . Dans ce cas, l'unité (3000) peut être composée d'un absorbeur et d'un régénérateur entre lesquels circule un absorbant liquide ayant la propriété d'absorber préférentiellement le gaz diluant. Cet absorbant est préférentiellement une solution
10 aqueuse d'un composé organique ayant au moins une fonction amine. Le gaz de dilution obtenu au régénérateur est recyclé par le conduit (200).

 Selon un quatrième mode de réalisation, on peut choisir une partie du gaz humide appauvri en métal lourd et appauvri en eau comme gaz de dilution. Dans ce cas, l'unité (3000) peut être composée d'un élément ayant la capacité d'appauvrir le gaz
15 humide en eau. Cet élément peut être, par exemple un absorbeur et un régénérateur entre lesquels circule un absorbant liquide, de préférence du glycol, ayant la propriété d'absorber l'eau, ou bien un solide adsorbant l'eau. Une partie du gaz appauvri en métal lourd et appauvri en eau est recyclé par le conduit (200).

20 Le lit de garde (2000) est composé de masses de captation qui ont la capacité d'adsorber le métal lourd. Il est possible d'utiliser tout type de masses de captation connues de l'homme du métier. La masse de captation mise en œuvre peut être choisie parmi celles connues de l'homme de l'art. La masse de captation comporte un composé, couramment dénommé phase active, qui réagit avec le métal lourd de manière à capter le
25 métal lourd sur la masse de captation. La masse de captation est de préférence sous la forme d'un lit composé de granulés.

 La phase active de la masse de captation peut comprendre, notamment pour capter le mercure, des métaux qui, sous leur forme sulfurée, réagissent avec le mercure. Le ou les sulfures métalliques contenus dans la masse de captation selon l'invention sont
30 à base d'un métal choisi dans le groupe constitué par le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). De manière préférée, le ou les métaux du ou des sulfures métalliques sont choisis dans le groupe constitué par le

cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le fer (Fe) et le nickel (Ni). De manière très préférée, si un seul sulfure métallique est présent, on choisit le sulfure de cuivre.

La phase active utilisée peut également être du soufre élémentaire, par exemple tel que décrit dans le document de brevet FR 2 529 802.

5 Le lit de garde de mercure étant disposé en amont des unités de désacidification (par exemple une unité aux amines), le gaz à traiter contient de l'H₂S. Il est donc également possible d'utiliser le précurseur oxyde métallique, le métal étant choisi parmi le groupe constitué par le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni), de préférence l'oxyde de cuivre, qui permet d'éliminer de
10 manière concomitante l'H₂S et le mercure en étant dans une première étape sulfuré par l'H₂S en sulfure métallique puis en réagissant avec le mercure.

La phase active de la masse de captation peut comprendre, notamment pour capter l'arsenic, et en particulier sous sa forme gazeuse AsH₃, des métaux qui, sous leur forme oxyde, réagissent avec l'arsenic. Le ou les oxydes métalliques contenus dans le
15 masse de captation selon l'invention sont à base d'un métal choisi dans le groupe constitué par le cuivre (Cu), le plomb (Pb). De manière préférée, si un seul oxyde métallique est présent, le choix se porte sur l'oxyde de cuivre (II) également nommé oxyde de cuivre cuivrique (CuO). De manière très préférée, si un seul oxyde métallique est présent, le choix se porte sur l'oxyde de plomb (II) (PbO).

20 De préférence la masse de captation peut être constituée d'une phase active, telle que décrite ci-dessus, répartie sur un support poreux.

Le support poreux peut être choisi de préférence parmi les alumines, les alumines phosphorées, les silices-alumines, les silices, les argiles, les charbons actifs, les zéolithes, les oxydes de titane, les oxydes de zirconium, et les mélanges de ceux-ci.

25 Une masse de captation contenant un support et du sulfure de cuivre est par exemple décrite dans le document US 4094777.

La masse de captation peut être obtenue par toute voie de préparation connue de l'homme du métier tel par exemple l'imprégnation ou la co-granulation.

Le traitement du gaz traité par la masse de captation (5000) est de préférence
30 réalisé en injectant l'effluent à traiter dans un réacteur contenant la masse de captation sous la forme d'un lit fixe.

Dans l'équipement (2000), la mise en contact de l'effluent à traiter avec la masse de captation peut être réalisée à une température comprise entre -50°C et 115°C,

préférentiellement entre 0°C et 110°C, et plus préférentiellement entre 20°C et 100°C. En outre, elle peut être réalisée à une pression absolue comprise entre 0,01 MPa (0,1 bar) et 20 MPa (200 bars), préférentiellement entre 0,1 MPa (1 bar) et 15 MPa (150 bars), et plus préférentiellement entre 0,1 MPa (1 bar) et 12 MPa (120 bars).

5 De plus, cette étape de mise en contact de l'effluent à traiter avec la masse de captation peut être réalisée avec une V.V.H. comprise entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ et 50000 h^{-1} . On entend par « V.V.H. » la Vitesse Volumique Horaire de l'effluent gazeux dans la masse de captation, c'est-à-dire le volume de l'effluent gazeux par volume de réacteur et par heure. Pour un effluent à traiter gazeux, la V.V.H. peut être comprise préférentiellement
10 entre 50 h^{-1} et 500 h^{-1} .

Le contact avec la masse de captation permet avantageusement de capter les métaux lourds, notamment le mercure, contenus dans l'effluent à traiter, et d'obtenir un effluent ayant une teneur en métaux lourds, notamment le mercure, réduite par rapport à la teneur de l'effluent initial, voire d'éliminer totalement les métaux lourds de l'effluent.

15 Avantageusement, la diminution de teneur totale en poids de métal lourd, entre l'effluent gazeux avant traitement et l'effluent obtenu après traitement avec la masse de captation peut représenter au moins 90%, préférentiellement au moins 95%, et plus préférentiellement au moins 99%.

20 La figure 2 représente schématiquement un exemple de procédé de production de gaz naturel depuis l'extraction jusqu'à l'opération de désacidification, dans lequel on met en œuvre le procédé selon l'invention, selon le deuxième mode de réalisation mentionné ci-dessus. Les références de la figure 2 identiques aux références de la figure 1 désignent les mêmes éléments.

25 Le gaz naturel extrait du gisement souterrain (1) est envoyé par le conduit (2) dans un dispositif (3) pour piéger les boues, couramment nommé "slug catcher". Les boues sont évacuées du "slug catcher" par le conduit (4). Le gaz naturel issu du dispositif (3) est introduit par le conduit (5) dans un séparateur gaz liquide primaire (6) qui permet d'éliminer un flux liquide comportant de l'eau et des hydrocarbures par le conduit (7).

30 Le gaz humide évacué du séparateur (6) est ensuite introduit par le conduit (110) dans l'équipement de séparation gaz liquide (4000). La fonction de cet équipement (4000) est de séparer le gaz humide des gouttelettes de liquide résultant de la saturation des condensables à la température du système. Cet équipement (4000) est par exemple

un coalesceur. Le document EP2473250A2 décrit un exemple de réalisation d'un coalesceur. Le coalesceur (4000) peut être composé d'une enceinte munie d'éléments internes tels que des chicanes et ou des matelas de fibres favorisant la condensation des gouttelettes de liquide contenues dans le gaz. L'élimination des gouttelettes de liquide est
5 préférable car elle évite de se retrouver avec un système où l'on a un gaz saturé qui entraîne en sus des liquides condensés qui iront ensuite se fixer sur le lit de garde mercure.

Les condensats sont évacués du coalesceur (4000) par le conduit (111), tandis que le gaz appauvri en eau est évacué par le conduit (100). Le gaz circulant dans le
10 conduit (100) est ensuite mélangé dans l'équipement (1000) avec un gaz de dilution arrivant par le conduit (200). Le gaz de dilution peut être du CO_2 , ou un gaz séché ayant une composition similaire à celle du gaz arrivant par le conduit (100). Le mélange de gaz évacué de l'équipement (1000) par le conduit (101) est introduit dans le lit de garde de mercure (2000) pour produire un gaz appauvri en mercure évacué par le conduit (102).
15 Le gaz appauvri en mercure est introduit par le conduit (102) dans l'unité (3000) comportant un réacteur muni d'une membrane. La membrane est choisie pour être plus perméable au gaz de dilution qu'au gaz naturel. Le perméat, c'est-à-dire le flux ayant traversé la membrane est évacué par le conduit (200), puis est comprimé (non représenté) et recyclé dans l'unité (1000). Par exemple on peut appliquer une différence
20 de pression entre les deux faces de la membrane afin de faire migrer le CO_2 à travers la membrane. Par exemple la différence de pression peut être comprise entre 0,2 et 3 MPa, de préférence entre 0,5 et 2,5 MPa. On peut utiliser une membrane composée d'un matériau choisi parmi l'acétate de cellulose, les polyimides, les polysulfones et les polaramides.

25 Éventuellement, on effectue un appoint en gaz de dilution via le conduit (202). Ce mode de réalisation peut utiliser le CO_2 ou H_2S comme gaz de dilution. Préférentiellement ces gaz sont déjà présents dans le gaz à traiter et le gaz de dilution est produit en effectuant une étape de recycle d'au moins une partie du gaz de dilution autour de la masse de captation. Le retentât, c'est-à-dire le fluide n'ayant pas traversé la
30 membrane est évacué de l'unité (3000) et envoyé par le conduit (103) dans l'unité de désacidification (8). On peut augmenter la pression du flux circulant dans le conduit (200) en utilisant un compresseur.

Dans l'unité (8), le gaz est mis en contact avec une solution liquide d'amine qui absorbe l'H₂S et éventuellement le CO₂ restant contenu dans le gaz. Le gaz appauvri en composés acides est introduit par le conduit (9) dans l'unité de déshydratation (10). Dans l'unité (10), le gaz naturel peut être mis en contact avec une solution liquide de glycol qui absorbe l'eau contenu dans le gaz. Alternativement, dans l'unité (10), le gaz naturel peut être mis en contact avec des masses solides adsorbant l'eau. Le gaz évacué de l'unité (10) par le conduit (11) peut être commercialisé.

La figure 3 représente schématiquement un exemple de procédé de production de gaz naturel depuis l'extraction jusqu'à l'opération de désacidification, dans lequel on met en œuvre le procédé selon l'invention, selon le troisième mode de réalisation mentionné ci-dessus. Les références de la figure 3 identiques aux références de la figure 2 désignent les mêmes éléments.

En référence à la figure 3, le gaz naturel issu du gisement souterrain (1) est débarrassé des boues de production dans le séparateur (3), puis des phases liquides dans le séparateur primaire (3) puis des gouttelettes de liquide dans le coalesceur (4000). Puis, le gaz naturel appauvri en eau (100) est mélangé avec le gaz de dilution arrivant par le conduit (200) dans l'équipement (1000). Le mélange de gaz obtenu est introduit dans le lit de garde de mercure (2000), puis, le gaz appauvri en mercure est introduit dans l'unité (8) de désacidification.

Dans l'unité (8), le gaz est mis en contact avec une solution liquide d'amine, arrivant par le conduit (81), qui absorbe l'H₂S et éventuellement le CO₂ contenu dans le gaz. La solution absorbante est ensuite introduite via le conduit (82) dans un régénérateur (80) qui est maintenu en température par le rebouilleur (83). Dans le régénérateur, les composés acides, notamment le CO₂ et l'H₂S, sont libérés et évacués en tête du régénérateur. Selon le troisième mode de réalisation de l'invention, ces composés acides obtenus en tête du régénérateur sont évacués par le conduit (200) pour être recyclés dans l'équipement (1000). La solution absorbante régénérée obtenue en fond du régénérateur (80) est introduite par le conduit (81) dans l'unité (8).

Le gaz appauvri en composés acides est évacué de l'unité (8) par le conduit (9) et est introduit dans l'unité de déshydratation (10). Le gaz évacué de l'unité (10) par le conduit (11) peut être commercialisé.

La figure 4 représente schématiquement un exemple de procédé de production de gaz naturel depuis l'extraction jusqu'à l'opération de désacidification, dans lequel on met en œuvre le procédé selon l'invention, selon le quatrième mode de réalisation mentionné ci-dessus. Les références de la figure 4 identiques aux références de la figure 2 désignent les mêmes éléments.

En référence à la figure 4, le gaz naturel issu du gisement souterrain (1) est débarrassé des boues de production dans le séparateur 3, puis des phases liquides dans le séparateur primaire (3) puis des gouttelettes de liquide dans le coalesceur (4000). Puis le gaz naturel appauvri en eau (100) est mélangé avec le gaz de dilution arrivant par le conduit (200) dans l'équipement (1000). Le mélange de gaz obtenu est introduit dans le lit de garde de mercure (2000), puis, le gaz appauvri en mercure est introduit dans l'unité (8) de désacidification.

Dans l'unité (8), le gaz est mis en contact avec une solution liquide d'amine qui absorbe l'H₂S et éventuellement le CO₂ contenu dans le gaz. Le gaz appauvri en composés acides est introduit par le conduit (9) dans l'unité de déshydratation (10).

Dans l'unité (10), le gaz naturel peut être mis en contact avec une solution liquide de glycol qui absorbe l'eau contenu dans le gaz. Alternativement, dans l'unité (10), le gaz naturel peut être mis en contact avec des masses solides adsorbant l'eau. Le gaz, qui peut être qualifié de gaz naturel sec, évacué de l'unité (10) par le conduit (11) présente une teneur réduite en eau compatible avec les spécifications établies pour commercialisé le gaz naturel. Par exemple, la teneur en eau dans le gaz naturel circulant dans le conduit (11) peut être comprise entre 0 et 200 ppm. Selon le quatrième mode de réalisation de l'invention, on prélève une portion du gaz naturel sec et on envoie la portion prélevée via le conduit (200) dans l'unité de mélange (1000) produire un mélange de gaz (101) ayant une humidité relative abaissée par rapport au gaz arrivant par le conduit (100) dans l'unité (1000).

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté au traitement du gaz naturel. Néanmoins, le procédé selon l'invention peut être appliqué à d'autres types d'effluents gazeux tel que des fumées de combustion, du gaz de synthèse ou bien encore un effluent hydrocarboné gazeux, par exemple, un gaz de schiste, un gaz de houille, une coupe pétrolière gazeuse ou un fuel gaz de raffinerie, des événements d'usine chlore alkali, des événements d'usine de production de terres rares. L'effluent gazeux comporte de l'eau en proportion variable qui dépend notamment de son origine et des traitements antérieurs

qu'il a pu subir. Typiquement l'hygrométrie relative des fumées est comprise entre 30% et 100%.

Les fumées de combustion sont produites notamment par la combustion d'hydrocarbures, de biogaz, 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 ont une température comprise entre 20 et 60°C, une pression comprise entre 1 et 5 bars (1 bar = 0,1 MPa) et peuvent comporter entre 50 et 80 % d'azote, entre 5 et 40 % de dioxyde de carbone, entre 1 et 20 % d'oxygène, et quelques impuretés comme des SO_x et des NO_x, s'ils n'ont pas été éliminés en amont par un procédé de désacidification. Le gaz de synthèse contient du monoxyde de carbone CO, de l'hydrogène H₂ (généralement dans un ratio H₂/CO égal à 2), de la vapeur d'eau (généralement à saturation à la température où le lavage est effectué) et du dioxyde de carbone CO₂ (de l'ordre de la dizaine de %). La pression est généralement comprise entre 20 et 30 bar, mais peut atteindre jusqu'à 70 bar. Il contient, en outre, des impuretés soufrées (H₂S, COS, etc.), azotées (NH₃, HCN) et halogénées. Selon le positionnement de l'étape de démercurisation dans la chaîne de purification du gaz de synthèse, son hygrométrie relative est comprise entre 5% et 100%.

Les exemples présentés ci-après permettent de mettre en évidence les avantages de l'invention.

Exemple 1 (contexte)

Dans cet exemple, on considère deux solides mésoporeux commerciaux A et B utilisés pour la démercurisation et caractérisés par les distributions de volume poreux représentés sur le Tableau 1.

Tableau 1 – Proportion de type de pores des solides A et B étudiés

	%Volume poreux	
	Solide A	Solide B
Micropores (d<2nm)	0	0
Mésopores (2<d<50 nm)	49	60
Macropores (d>50 nm)	51	40

d correspondant au diamètre de pore du solide, mesuré par une méthode de porosimétrie mercure, par exemple la méthode décrite dans le document [Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. Adsorption by powers & porous solids: Principle, methodology and applications, Academic Press, 1999]

Selon l'hypothèse de pores cylindriques, on peut alors appliquer la loi de Kelvin (équation 2) pour déterminer, en fonction du degré d'hygrométrie, la proportion du volume poreux total rempli d'eau liquide. On se place dans les conditions d'un fluide parfaitement mouillant sur la surface ($\theta=0$), la tension de surface est égale à celle du système air/eau ($\gamma=67.9 \text{ mN.m}^{-1}$ à $T=50^\circ\text{C}$) et la température $T=50^\circ\text{C}$. La pression de vapeur saturante de l'eau P_0 est déterminé par la loi d'Antoine ($P_0=105.20389-1733.926/(T-39.485)$). Le résultat de ce calcul est représenté sur le Tableau 2.

Tableau 2 - Pourcentage de volume poreux rempli en fonction du degré d'hygrométrie

Degré hygrométrie	% du volume poreux total rempli dans le domaine d'hygrométrie	
	Solide A	Solide B
$0 < P/P_0 < 25$	0	0
$25 < P/P_0 < 50$	0.02	0.01
$50 < P/P_0 < 70$	1.55	1.27
$70 < P/P_0 < 80$	6.52	8.01
$80 < P/P_0 < 90$	30.72	42.40
$90 < P/P_0 < 99.9$	57.62	45.55

On observe clairement que la majorité des pores n'est pas affectée en deçà de taux d'hygrométrie d'environ 80%. Au delà, on observe une forte augmentation de la part du volume poreux total rempli d'eau liquide, jusqu'à atteindre quasiment 100% pour des taux d'hygrométrie proches de la saturation.

Selon l'hypothèse d'une répartition homogène de la phase active sur la surface du support, il est possible de calculer la quantité de phase active rendue inactive car inaccessible de par le remplissage des pores en fonction du taux d'hygrométrie.

	% de phase active inaccessible dans le domaine d'hygrométrie	
Degré hygrométrie	Solide A	Solide B
$0 < P/P_0 < 25$	0	0
$25 < P/P_0 < 50$	0	1.10
$50 < P/P_0 < 70$	7.06	5.08
$70 < P/P_0 < 80$	21.29	23.03
$80 < P/P_0 < 90$	46.17	58.75
$90 < P/P_0 < 99.9$	25.48	12.04

En accord avec ces données, un test de captation dynamique de mercure mené sur 1g de la masse captation A a montré que l'efficacité de purification était de 100% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 25%; de 100% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 50%; de 90% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 75%; de 25% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 90% et de 0% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 100%.

En accord avec ces données, un test de captation dynamique de mercure mené sur 1g de la masse captation B a montré que l'efficacité de purification était de 100% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 25%; de 100% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 50%; de 90% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 75%; de 15% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 90% et de 0% au bout d'une heure pour un taux d'hygrométrie de 100%.

Le fonctionnement des masses de captation ne sera donc que modérément altéré jusqu'à des taux d'hygrométrie de 80%. A fortiori, afin de disposer d'une marge de sécurité, il est recommandé de maintenir l'hydrométrie relative du gaz à traiter dans l'étape de démercurisation à une humidité relative inférieure à 75%.

Exemple 2 (non conforme à l'invention)

Cet exemple est donné à titre comparatif. Il vise à évaluer la quantité d'énergie nécessaire pour atteindre 75 % d'humidité relative pour le gaz saturé en eau dans les conditions de l'exemple 1 par simple chauffage du flux de gaz.

- 5 On se base sur les conditions initiales suivantes : le gaz humide est un gaz naturel saturé en eau, produit à 70 bar et 30 °C et ce pour un débit sec de 140 000 Nm³/h. Sa composition sèche est donnée dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3 - Composition du gaz sec

	% mol
CO2	10,7
O2	0.8
N2	0,9
C1	77,2
C2	6,6
C3	2,2
iC4	0,2
nC4	0,5
iC5	0,2
nC5	0,3
C6	0,2
C7	0,1
C8	0,1

10

Lorsque ce gaz est saturé en eau, sa teneur en vapeur d'eau est de 880 ppm mol.

Les résultats présentés ci-après résultent d'une simulation sous le logiciel Aspen Hysys v7.2. Le modèle thermodynamique sélectionné est SRK.

- 15 La température à laquelle on atteint une humidité relative de 75% est de 35,5 °C. La puissance thermique nécessaire pour passer le débit de gaz de 30 °C à 35,5 °C est de 500 kWth.

Ensuite le gaz réchauffé est traité sur un lit de garde de mercure.

Exemple 3 (selon l'invention)

Cet exemple selon l'invention se propose d'abaisser la teneur en eau d'un gaz humide en dessous de 75% conformément à ce qui est exposé dans les exemples 1 et 2 afin de prévenir tout phénomène massif de condensation capillaire dans les masses de captation mercure telles que décrites dans l'exemple 1. On met en œuvre le procédé de la figure 2.

Les résultats présentés ci-après résultent d'une simulation sous le logiciel Aspen Hysys v7.2. Le modèle thermodynamique sélectionné est SRK (Soave-Redlich-Kwong).

On se base sur les conditions initiales suivantes : le gaz humide (100) est un gaz naturel saturé en eau, produit à 70 bar et 30 °C et ce pour un débit sec de 140 000 Nm³/h. Sa composition sèche est donnée dans le tableau 3 de l'exemple 2. Le flux molaire de gaz humide est de 6252 kmol/h.

Lorsque ce gaz est saturé en eau, sa teneur en vapeur d'eau est de 880 ppm mol.

Le gaz de dilution arrivant par le conduit (200) est du dioxyde de carbone. il est apporté à un flux molaire de 1100 kmol/h.

Le mélange du gaz de dilution (200) avec le gaz humide (100) produit un gaz résultant (101) ayant une humidité relative de 74,74 %. Le ratio entre le flux molaires du gaz circulant dans le conduit (100) et le flux molaire du gaz circulant dans le conduit (200) est de 5,7.

Le mélange de gaz (101) est ensuite introduit dans la masse de captation pour être appauvri en mercure.

Exemple 4 (selon l'invention)

Cet exemple selon l'invention se propose d'abaisser la teneur en eau d'un gaz humide en dessous de 75% conformément à ce qui est exposé dans les exemples 1 et 2 afin de prévenir tout phénomènes massif de condensation capillaire dans les masses de captation mercure telles que décrites dans l'exemple 1. On met en œuvre le procédé de la figure 4.

Les résultats présentés ci-après résultent d'une simulation sous le logiciel Aspen Hysys v7.2. Le modèle thermodynamique sélectionné est SRK (Soave-Redlich-Kwong).

On se base sur les conditions initiales suivantes : le gaz humide (100) est un gaz naturel saturé en eau, produit à 70 bar et 30 °C et ce pour un débit sec de 140 000 Nm³/h. Sa composition sèche est donnée dans le tableau 3 de l'exemple 2. Le flux molaire de gaz humide est de 6252 kmol/h.

5 Lorsque ce gaz est saturé en eau, sa teneur en vapeur d'eau est de 880 ppm mol.

Le gaz de dilution (200) correspond à une fraction du gaz exporté obtenu après les unités de traitement de gaz (8) et (9). Ainsi le gaz de dilution (200) présente la même composition que le gaz (100) donné dans le tableau 3, à l'exception que ce gaz est sec.

10 On prélève et on envoie un flux molaire de 2110 kmol/h via le conduit (200) à l'unité de mélange (1000). Le ratio entre le flux molaires du gaz circulant dans le conduit (100) et le flux molaire du gaz circulant dans le conduit (200) est de 3.

Le mélange du gaz de dilution (200) avec le gaz humide (100) produit un gaz résultant (101) ayant une humidité relative de 74,75 %.

15

Conclusions sur les exemples 3 et 4 :

La comparaison de ces deux exemples permet de montrer l'avantage comparatif qu'il y a à utiliser un gaz diluant qui aura pour effet d'augmenter la pression de vapeur saturante comme dans l'exemple 3 plutôt qu'un gaz qui n'a qu'un effet diluant comme dans l'exemple 4. Cela permet de réduire de près de la moitié le débit de gaz de dilution à mettre en œuvre pour abaisser l'humidité relative.

Exemple 5 (selon l'invention)

25 Cet exemple selon l'invention se propose d'abaisser la teneur en eau d'un gaz humide en dessous de 75% conformément à ce qui est exposé dans les exemples 1 et 2 afin de prévenir tout phénomènes massif de condensation capillaire dans les masses de captation mercure telles que décrites dans l'exemple 1. On met en œuvre le procédé de la figure 2.

30 Les résultats présentés ci-après résultent d'une simulation sous le logiciel Aspen Hysys v7.2. Le modèle thermodynamique sélectionné est SRK (Soave-Redlich-Kwong).

On se base sur les conditions initiales suivantes : le gaz humide (100) est un gaz naturel saturé en eau, produit à 70 bar et 30 °C et ce pour un débit sec de

140 000 Nm³/h. Sa composition sèche est donnée dans le tableau 3 de l'exemple 2. Le flux molaire de gaz humide est de 6252 kmol/h.

Lorsque ce gaz est saturé en eau, sa teneur en vapeur d'eau est de 880 ppm mol.

5 Le gaz de dilution (200) correspond à une étape de recycle partielle du CO₂ contenu dans le gaz initialement. Cette étape de recycle se fait au moyen d'un module membranaire (3000) ayant la capacité de séparer préférentiellement le CO₂ et d'un compresseur destiné à compenser la perte de charge sur le CO₂ produit ici estimée à 20 bar.

10 Le module membranaire (3000) permet de séparer 54,6% du CO₂ contenu dans le flux (102). Le rapport CO₂/CH₄ dans le flux (200) est ajusté à 4 pour traduire la non idéalité du fonctionnement de la membrane.

L'action de ce module (3000) a pour effet de stabiliser la concentration en CO₂ dans le flux (101) à 20,4 %mol contre 10,7 %mol initialement et 69,2 %mol en CH₄ contre

15 77,2 %mol initialement. Le mélange du gaz de dilution (200) avec le gaz humide (100) produit un gaz résultant (101) ayant la composition suivante donnée dans le tableau 4 :

Tableau 4 - Composition du mélange de gaz

Composé	% mol
CO ₂	20,42
O ₂	0,7
N ₂	0,7
C ₁	77,2
C ₂	5,7
C ₃	1,9
iC ₄	0,2
nC ₄	0,4
iC ₅	0,2
nC ₅	0,3
C ₆	0,2
C ₇	0,1
C ₈	0,1
H ₂ O	0.1

L'humidité relative du gaz résultant (101) est de 74,35 %. Le ratio entre le flux molaires du gaz circulant dans le conduit (100) et le flux molaire du gaz circulant dans le conduit (200) est de 6 avec respectivement 6252 et 1021 kmol/h.

- 5 La puissance du compresseur d'efficacité 75 % pour remonter de 20 bar la pression du gaz recyclé est de 230 kW électriques.

REVENDEICATIONS

1) Procédé pour capter au moins un métal lourd, choisi parmi le mercure et l'arsenic, contenu dans un gaz humide comportant de la vapeur d'eau, le gaz humide ayant une humidité relative HR supérieure à 75%, dans lequel on effectue les étapes suivantes :

a) on mélange (1000) le gaz humide avec un gaz de dilution de manière à obtenir un mélange de gaz ayant une humidité relative HM inférieure à l'humidité relative HR,

b) on met en contact (2000) le mélange de gaz avec une masse de captation dudit métal lourd pour obtenir un mélange de gaz appauvri en métal lourd.

2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel on choisit le gaz de dilution parmi le CO_2 , l' H_2S et un gaz naturel ayant une humidité relative inférieure à 50%.

3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel à l'étape a), on détermine le débit du gaz de dilution de manière à obtenir un mélange de gaz ayant une humidité relative HM inférieure à l'humidité relative HR.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on mélange le gaz humide avec un gaz de dilution de manière à obtenir un mélange de gaz ayant une humidité relative HM inférieure à 90%, de préférence inférieure à 80%, voir inférieure à 75%.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la masse de captation comporte une phase active choisie parmi au moins un sulfure métallique à base d'un métal choisi dans le groupe constitué par le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni).

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la masse de captation comporte une phase active composée de soufre élémentaire.

7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la masse de captation comporte une phase active composée d'au moins un oxyde métallique d'un métal choisi parmi le cuivre (Cu) et le plomb (Pb).

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel lorsque le gaz humide contient de l' H_2S , la masse de captation comporte au moins un précurseur d'oxyde

métallique d'un métal choisi parmi le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni).

9) Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, dans lequel la phase active est répartie sur un support poreux, le support poreux étant choisi parmi le groupe constitué par les alumines, les alumines phosphorées, les silices-alumines, les silices, les argiles, les charbons actifs, les zéolithes, les oxydes de titane, les oxydes de zirconium, et leur mélange.

10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel après l'étape b), on effectue les étapes suivantes :

c) on élimine au moins une partie de l' H_2S et du CO_2 contenu dans le mélange de gaz appauvri en métal lourd, de manière à obtenir un mélange de gaz appauvri en H_2S et en CO_2 et un flux riche en H_2S et en CO_2 , puis

d) on élimine au moins une partie de la vapeur d'eau contenue dans le mélange de gaz appauvri en H_2S , en CO_2 de manière à obtenir un gaz appauvri en eau.

11) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le gaz de dilution est le CO_2 , et dans lequel après l'étape b) et avant l'étape c), on met en œuvre un séparateur membranaire pour effectuer une séparation d'au moins une partie du CO_2 contenu dans le mélange de gaz appauvri en métal lourd de manière à obtenir un flux riche en CO_2 et en ce qu'on recycle au moins une partie dudit flux riche en CO_2 à l'étape a) en tant que gaz de dilution.

12) Procédé selon la revendication 10, dans lequel on recycle au moins une partie dudit flux riche en H_2S et en CO_2 à l'étape a) en tant que gaz de dilution.

13) Procédé selon la revendication 10, dans lequel on recycle à l'étape a) une partie dudit gaz appauvri en eau en tant que gaz de dilution.

14) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le gaz humide est choisi parmi l'un des gaz suivants : un gaz naturel, un gaz de schiste, un gaz de houille, un gaz de synthèse, des fumées de combustion, un effluent hydrocarboné gazeux, des événements d'usine chlore alkali, des événements d'usine de production de terres rares.

15) Procédé selon l'une des revendication précédentes, dans lequel le gaz humide est composé d'un gaz naturel et dans lequel avant d'effectuer l'étape a), on effectue les étapes suivantes :

- on extrait un gaz naturel d'un gisement souterrain, puis
- 5 - on introduit le gaz naturel dans un dispositif d'élimination des boues, puis
- on introduit le gaz naturel dans un dispositif de séparation gaz liquide, puis on envoie le gaz naturel à l'étape a).

16) Procédé selon la revendication 15, dans lequel ledit dispositif de séparation gaz
10 liquide comporte un coalesceur pour séparer l'eau condensée du gaz naturel.

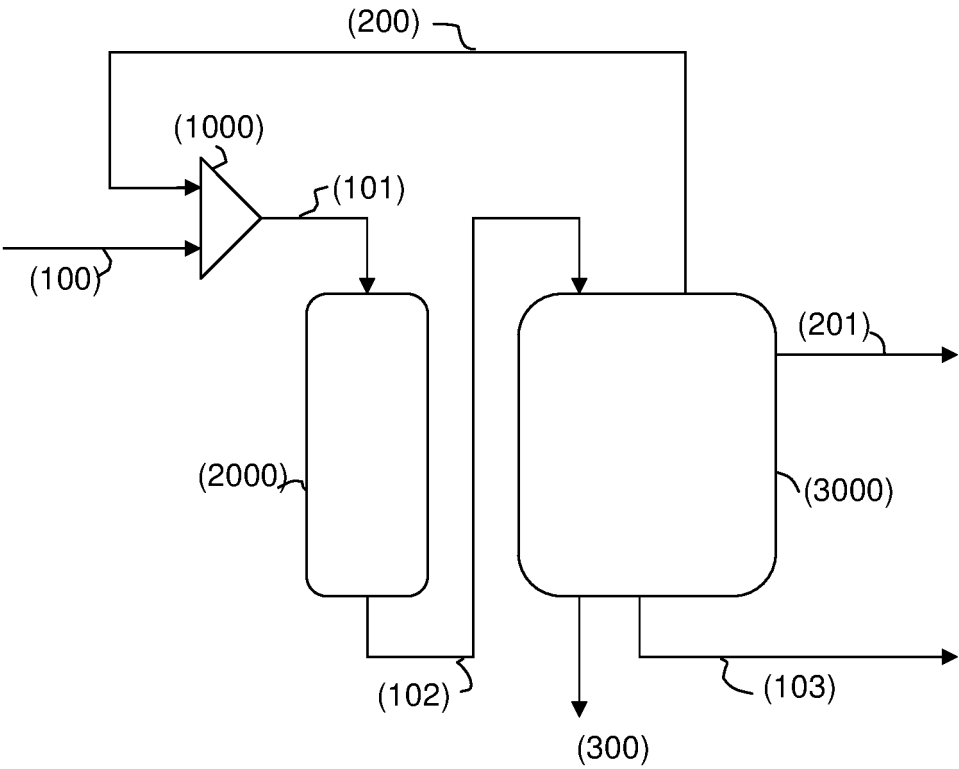


FIG.1

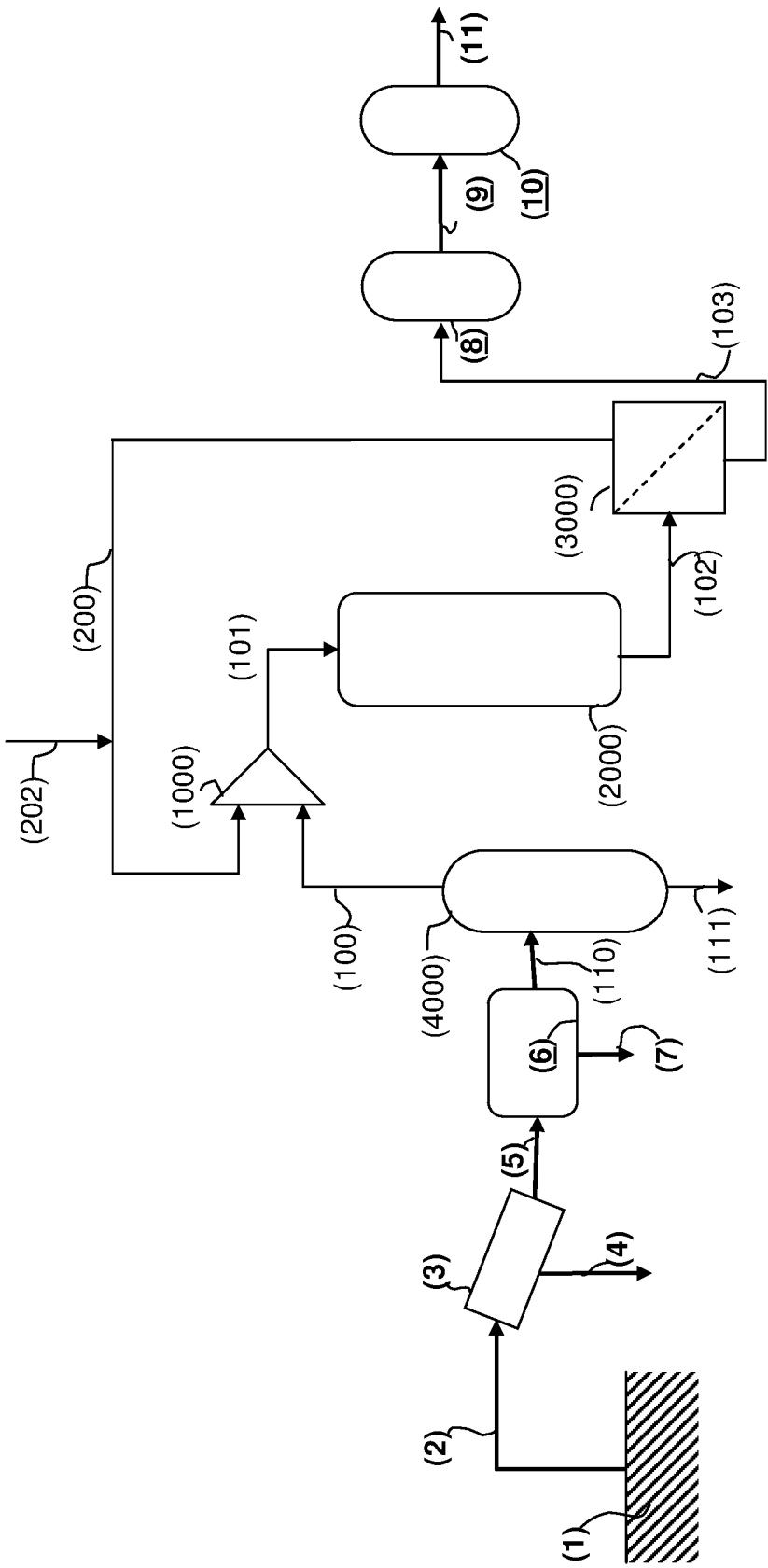


FIG.2

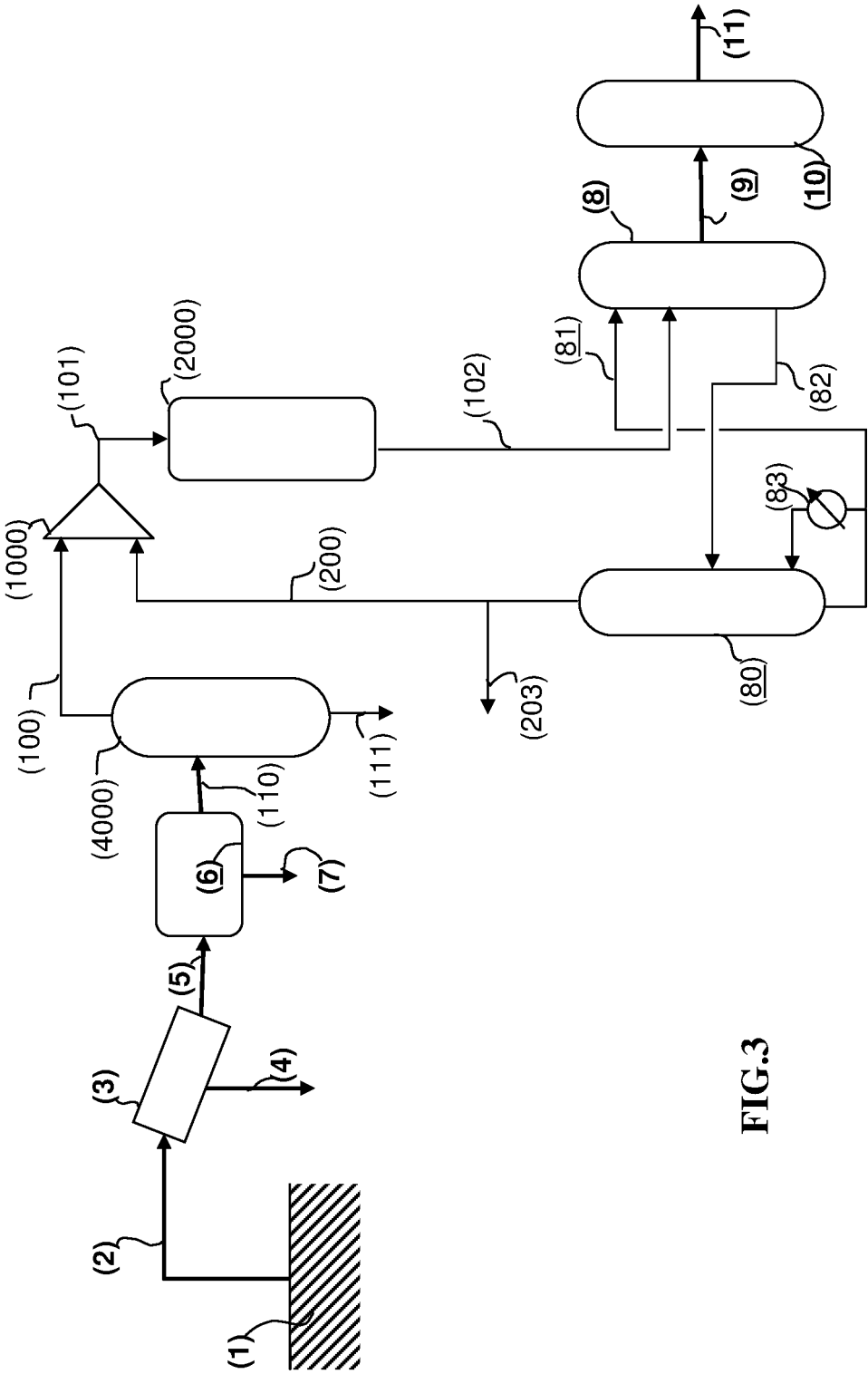


FIG.3

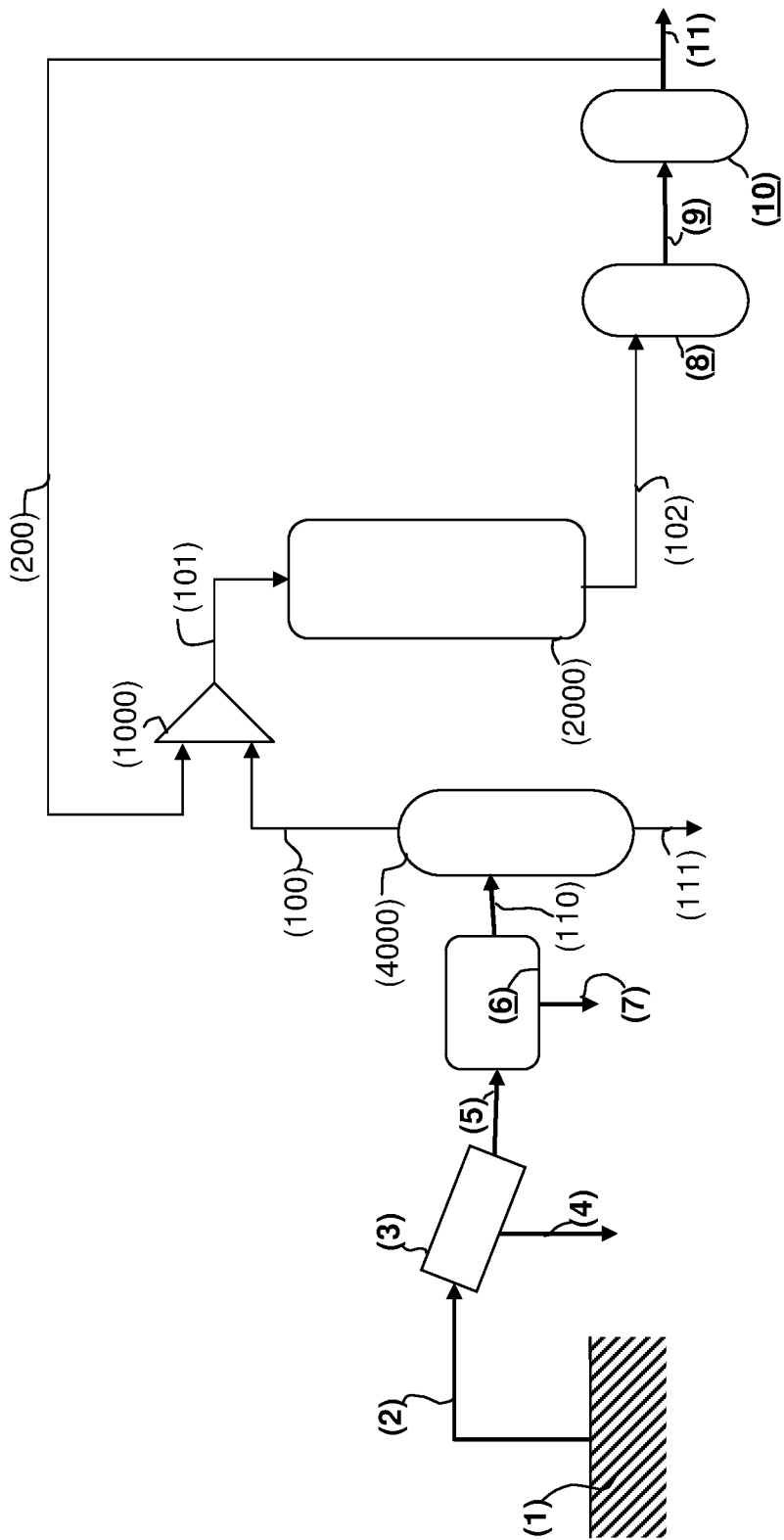


FIG.4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 785634
FR 1357553

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	GB 2 428 598 A (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 7 février 2007 (2007-02-07) * le document en entier *	1-16	B01D53/64 B01D53/96
A	US 2004/223896 A1 (COOPER JOHN ARTHUR [US] ET AL) 11 novembre 2004 (2004-11-11) * alinéas [0019] - [0024] *	1-16	
A	US 3 755 989 A (FORNOFF L ET AL) 4 septembre 1973 (1973-09-04) * page 2, ligne 53 - page 3, ligne 36 *	1-16	
A	US 5 928 617 A (GRANDE MURRAY GARDNER [US]) 27 juillet 1999 (1999-07-27) * colonne 3, ligne 39 - colonne 6, ligne 26; figure 1; exemple 3 *	1-16	
A	EP 0 001 456 A1 (AKZO NV [NL]) 18 avril 1979 (1979-04-18) * page 5, ligne 3-9 *	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01D B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 avril 2014		Artos Fernández, V	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1357553 FA 785634**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-04-2014**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2428598	A	07-02-2007	AUCUN	

US 2004223896	A1	11-11-2004	AUCUN	

US 3755989	A	04-09-1973	CA 983675 A1	17-02-1976
			DE 2330578 A1	03-01-1974
			FR 2189102 A1	25-01-1974
			GB 1409163 A	08-10-1975
			IT 986739 B	30-01-1975
			JP S4952109 A	21-05-1974
			US 3755989 A	04-09-1973

US 5928617	A	27-07-1999	AUCUN	

EP 0001456	A1	18-04-1979	CA 1099490 A1	21-04-1981
			DE 2860821 D1	15-10-1981
			EP 0001456 A1	18-04-1979
			NL 7710632 A	02-04-1979
			NO 783041 A	30-03-1979
			US 4196173 A	01-04-1980
