

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 114 856 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

11.07.2001 Bulletin 2001/28

(51) Int Cl.7: **C10G 65/04**, C10G 67/06,
C10G 67/00

(21) Numéro de dépôt: **00403581.2**

(22) Date de dépôt: **18.12.2000**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **07.01.2000 FR 0000248**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Didillon, Blaise**
69340 Francheville (FR)

• **Petit-Clair, Carine**

78360 Montesson (FR)

• **Savary, Laurent**

92500 Rueil-Malmaison (FR)

(74) Mandataire: **Andréeff, François et al**
Département Brevets,
Institut Français du Pétrole,
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil Malmaison (FR)

(54) **Procédé de captation du mercure et d'arsenic d'une coupe d'hydrocarbures distillée**

(57) Procédé d'élimination de mercure et éventuellement d'arsenic d'une charge hydrocarbonée comprenant :

1) une distillation de la charge hydrocarbonée de façon à obtenir au moins une coupe légère et au moins une coupe lourde.

2) un traitement d'au moins une dite coupe lourde lequel traitement comporte deux étapes :

- une première étape de mise en contact de la coupe dite lourde avec de l'hydrogène et un catalyseur.
- une deuxième étape consistant à faire passer l'effluent de la première étape sur une masse de captation de mercure, éventuellement d'arsenic.

EP 1 114 856 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé d'élimination de mercure et éventuellement d'arsenic d'une charge hydrocarbonée, comportant d'une part une étape de distillation de la charge et d'autre part (a) au moins une unité de captation de mercure effectuée en deux étapes (une étape catalytique de décomposition et une étape d'adsorption de mercure) effectuée sur au moins une des coupes de distillation et (b) au moins une unité de démercurisation en phase gaz ou liquide effectuée sur au moins une des coupes.

[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. Le mercure est particulièrement toxique pour l'activité des métaux précieux et de plus est un puissant corrosif vis-à-vis des pièces en aluminium, des joints et des soudures.

[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 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.

[0004] La société demanderesse avait préalablement proposé un procédé d'élimination du mercure d'hydrocarbures servant comme charges de divers procédés de traitement. Ainsi, 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. 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 il est activé sur ce catalyseur de façon à être capté, dans la deuxième étape, par une masse renfermant du soufre ou des composés soufrés.

[0005] Par exemple, encore, le brevet FR 9214224 de la demanderesse décrit un procédé en deux étapes comme décrit précédemment mais avec une étape de distillation de la charge après la première étape, le mercure métallique issu de la première étape est ainsi réparti en différentes coupes, et enrichi les fractions légères qui sont ensuite traitées par une masse d'adsorption du mercure métallique, comme décrit ci-dessus.

[0006] Par exemple, le brevet JP103377 décrit un procédé comprenant une première étape de traitement thermique de la charge à une température supérieure à 200°C pour décomposer toutes les espèces du mercure présentes dans la charge en mercure métallique, qui peut ensuite être adsorbé sur un sulfure métallique.

Le brevet US4094777 de la demanderesse décrit un procédé permettant, à l'aide d'une masse adsorbante constituée d'un sulfure métallique, la captation du mercure sous forme métallique, en phase gaz ou liquide.

[0007] La présente invention permet de mettre en oeuvre et en combinaison les technologies précédentes. Au lieu de traiter directement la charge par l'une ou l'autre des méthodes citées ci-dessus, on a découvert qu'en distillant préalablement la charge en vue d'obtenir diverses coupes, le mercure (et éventuellement l'arsenic) se répartissait différemment dans ces coupes. D'une façon générale, le mercure métallique est davantage concentré dans la ou les coupe(s) les plus légère(s), les composés du mercure (organométalliques notamment) se concentraient plutôt dans la ou les coupe(s) les plus lourde(s), alors que les boues (ou sludges) se retrouvent essentiellement dans la coupe la plus lourde.

[0008] L'objet de l'invention concerne donc une première étape de distillation de la charge traitée, à des températures comprises entre le point initial et le point final de la charge en question. Ces températures sont donc comprises entre 20°C et 600°C. L'objet n'est pas ici, comme dans le brevet JP103377 de décomposer les composés organomercuriques en mercure métallique, mais d'effectuer une distillation en plusieurs coupes, ce qui permet toutefois d'en décomposer une bonne partie.

[0009] Donc, le fractionnement préalable des charges ci-dessus à démercuriser permet de concentrer une grande partie du mercure métallique dans les coupes les plus légères. Ainsi, il a été observé une augmentation de la concentration en mercure dans les coupes légères obtenues après l'étape de fractionnement, mercure obtenu notamment par décomposition de composés organométalliques du mercure ou par décomposition thermique des boues (sludges) dans lesquelles le mercure est présent. Il a ainsi été observé une baisse de la concentration en mercure dans les coupes les plus lourdes, au bénéfice des coupes les plus légères, qui elles se sont enrichies en mercure.

[0010] De façon plus précise, il a maintenant été découvert une répartition particulière du mercure dans les effluents de distillation. La transformation de composés divers de mercure en mercure élémentaire, par l'étape de distillation conduit à une forte augmentation de la concentration du mercure dans les coupes légères et à une baisse de la concentration du mercure métallique dans les coupes lourdes. Ce changement de répartition du mercure est complètement inattendu puisque la température d'ébullition du mercure métallique étant de 356 °C, le mercure devrait se concentrer dans la fraction lourde. Toutefois, une distillation ne permet pas de décomposer toutes les espèces du mercure en mercure métallique, il reste donc, concentrées dans les coupes intermédiaires, des espèces mercuriques non métallique.

[0011] De plus, cette étape de distillation présente l'avantage de concentrer dans la partie la plus lourde du distillat,

les particules en suspension appelées sludges et formés de composés minéraux solides (silice...) et/ou d'hydrocarbures lourds, sous forme condensés, dans lesquels le mercure qui était présent sous forme métallique ou organométallique a été décomposé sous l'effet de la température.

[0012] L'invention concerne donc un procédé d'élimination de mercure et éventuellement d'arsenic dans une charge hydrocarbonée, le procédé comportant :

(1) une distillation (ou fractionnement) préalable de la dite charge hydrocarbonée conduisant à diverses coupes. Cette distillation est effectuée dans un domaine de température généralement compris entre environ 120 et 500°C en fonction de la nature et des propriétés de la dite charge.

(2) une démercurisation (et éventuellement une désarsénification) effectuée sur au moins une des coupes les plus lourdes, cette démercurisation étant effectuée en deux étapes :

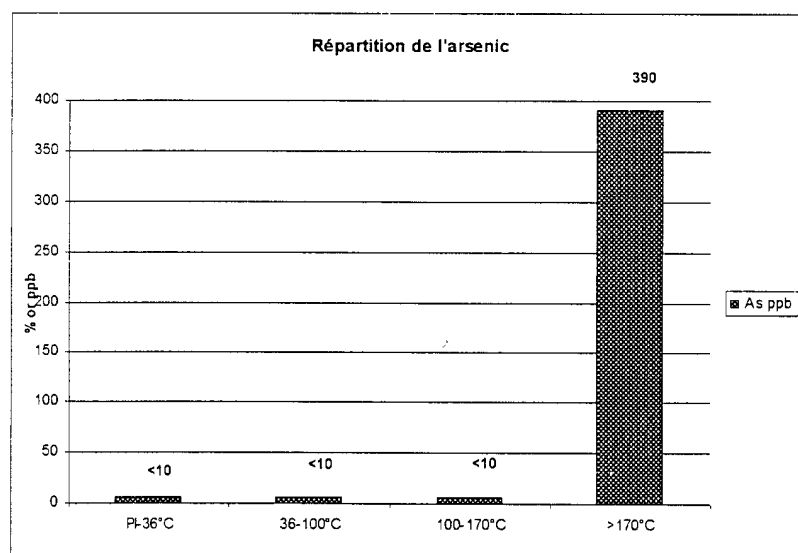
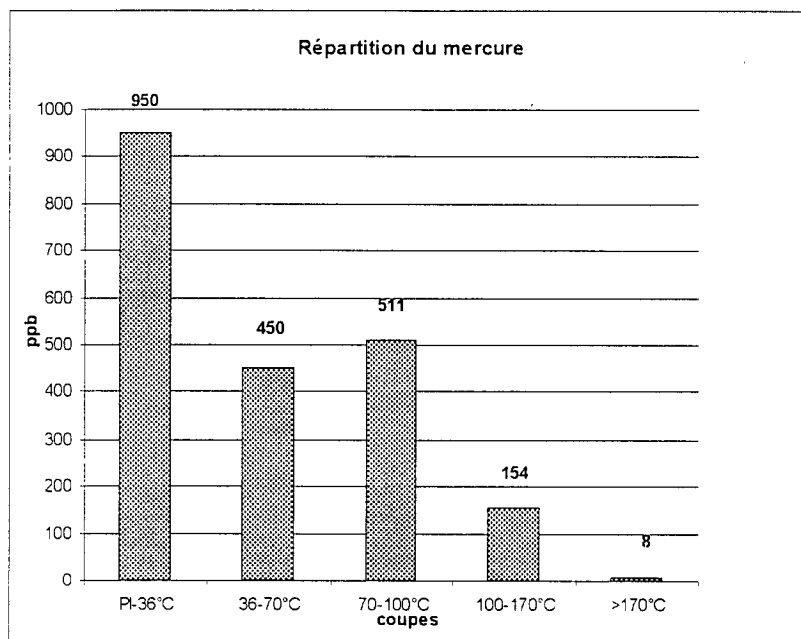
(a) une première étape comportant la mise en contact de la coupe dite lourde en présence d'hydrogène et d'un catalyseur. Cette étape a pour but de transformer notamment les organométalliques du mercure, autrement dit d'activer le mercure (éventuellement l'arsenic). On peut opérer avantageusement par exemple, selon le procédé de la demanderesse décrit dans le brevet US4911825, consistant 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 il est activé sur ce catalyseur de façon à être capté, dans la deuxième étape décrite ci-dessous par une masse renfermant par exemple du soufre ou des composés soufrés.

(b) une deuxième étape consistant à faire passer au moins en partie l'effluent de première étape 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 le dit effluent de première étape sur au moins un adsorbant à base par exemple de sulfure métallique déposé sur un support. On utilisera avantageusement la technique décrite dans le brevet de la demanderesse US-A-4094777

(3) et éventuellement une adsorption de mercure contenu dans au moins une des coupes les plus légères. Cette absorption est effectuée sur un adsorbant ou masse de captation renfermant par exemple du soufre et/ou au moins un composé soufré, par exemple encore un adsorbant à base de sulfure métallique déposé sur un support. Là encore, on utilisera avantageusement la méthode décrite dans le brevet de la demanderesse US-A-4094777.

Exemple 1 :

[0013] La charge distillée est un condensat contenant des teneurs de mercure et arsenic respectivement de 500 et 200 ppb et une teneur en sludges de 2000 ppm (contenant de 1 à 5% pds de mercure). La charge est distillée en cinq coupes et les répartitions du mercure et de l'arsenic sont présentées sur les deux graphiques suivants:



[0014] L'analyse précise des espèces du mercure présentes dans ces différentes coupes montrent la répartition suivante :

Coupes	Pi-36°C	36-70°C	70-100°C	100-170°C	>170°C
Types de mercure	Hg°	Hg°	Hg°	OM*	OM*

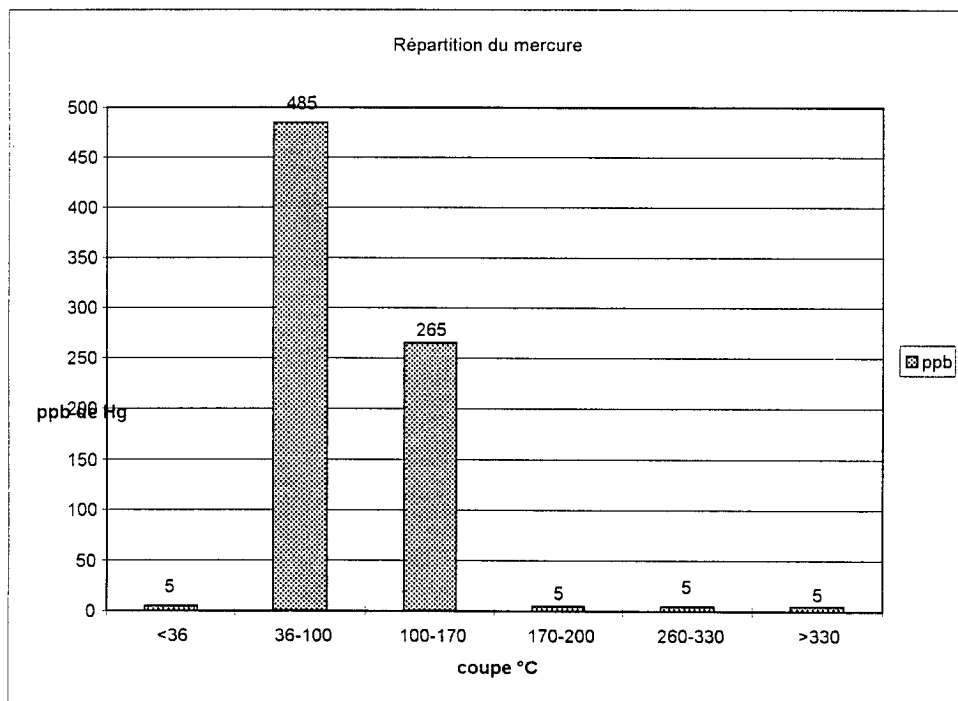
* : OM signifie organométalliques du mercure.

[0015] La démercuration de ces coupes va donc nécessiter l'installation d'un simple adsorbant de mercure métallique sur les coupes contenant du mercure métallique, tel que décrit dans la présente invention. En revanche, les coupes les plus lourdes (>100°C), coupes qui contiennent des composés organométalliques du mercure mais aussi de l'arsenic (voir figure 2) seront donc décontaminées par l'installation d'une unité de purification en deux étapes, telle que décrit dans la présente invention.

[0016] De plus, les boues (ou sludges) présentes dans la charge et qui en plus contiennent du mercure se retrouvent après distillation dans la coupe la plus lourde (>170°C selon l'exemple) et sont en plus totalement démercurees.

Exemple 2 :

[0017] L'exemple suivant reprend, selon la méthode de l'exemple 1, la distillation d'un autre condensat, ne contenant que du mercure mais à une teneur de 1500 ppb. La répartition du mercure dans les différentes coupes est présentée ci-dessous :



[0018] L'analyse des composés du mercure dans les différentes coupes montre la présence exclusive de mercure métallique. L'installation d'un simple adsorbeur de mercure sur chacune de ces coupes permet une efficacité de dé-mercurisation de plus de 99%.

Revendications

1. Procédé d'élimination de mercure et éventuellement d'arsenic d'une charge hydrocarbonée comprenant :

- 1) une distillation de la charge hydrocarbonée de façon à obtenir au moins une coupe légère et au moins une coupe lourde,
- 2) un traitement d'au moins une dite coupe lourde lequel traitement comporte deux étapes:

- une première étape de mise en contact de la coupe dite lourde avec de l'hydrogène et un catalyseur,
- une deuxième étape consistant à faire passer l'effluent de la première étape sur une masse de captation de mercure, éventuellement d'arsenic,

procédé dans lequel en outre, on fait passer sur une masse de captation du mercure, éventuellement éventuellement d'arsenic, au moins une coupe dite légère en provenance de la distillation.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel au cours de la dite première étape, le catalyseur renferme au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt, le fer et le palladium.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel au cours de la dite deuxième étape, la masse de captation ou masse adsorbante renferme du soufre et/ou au moins un composé soufré.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel la masse de captation renferme au moins un sulfure métallique

déposé sur un support.

5 **5.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la masse de captation sur laquelle on fait passer au moins la coupe dite légère, renferme du soufre et/ou au moins un composé soufré.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la dite masse de captation renferme au moins un sulfure métallique déposé sur un support.

10 **7.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la distillation est effectuée entre 120 et 500°C.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 40 3581

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,Y	US 4 911 825 A (ROUSSEL MICHEL ET AL) 27 mars 1990 (1990-03-27) * le document en entier *	1-7	C10G65/04 C10G67/06 C10G67/00
Y	US 5 989 506 A (MARKOVS JOHN) 23 novembre 1999 (1999-11-23) * le document en entier *	1-7	
A	FR 2 698 372 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 27 mai 1994 (1994-05-27) * le document en entier *	1-7	
A	FR 2 644 472 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 21 septembre 1990 (1990-09-21) * le document en entier *	1-7	
A	US 5 601 701 A (CAMERON CHARLES ET AL) 11 février 1997 (1997-02-11) * le document en entier *	1-7	
A	US 5 401 392 A (COURTY PHILIPPE ET AL) 28 mars 1995 (1995-03-28) * le document en entier *	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23 mars 2001	Examineur Michiels, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 3581

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-03-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4911825 A	27-03-1990	FR 2628338 A	15-09-1989
		AT 75767 T	15-05-1992
		AU 3117889 A	14-09-1989
		CA 1335270 A	18-04-1995
		CN 1037466 A, B	29-11-1989
		DE 68901407 D	11-06-1992
		EP 0332526 A	13-09-1989
		FR 2644359 A	21-09-1990
		JP 1231920 A	18-09-1989
		JP 3038390 B	08-05-2000
		NO 173321 C	01-12-1993
		ZA 8903080 A	28-03-1990
US 5989506 A	23-11-1999	AUCUN	
FR 2698372 A	27-05-1994	DE 69318111 D	28-05-1998
		DE 69318111 T	20-08-1998
		EP 0599702 A	01-06-1994
		JP 2630732 B	16-07-1997
		JP 6207183 A	26-07-1994
		US 5384040 A	24-01-1995
FR 2644472 A	21-09-1990	AU 634763 B	04-03-1993
		AU 5331990 A	09-10-1990
		CA 2012344 A	16-09-1990
		CN 1045596 A, B	26-09-1990
		DE 69002941 D	30-09-1993
		DE 69002941 T	23-12-1993
		EP 0463044 A	02-01-1992
		WO 9010684 A	20-09-1990
		JP 2248493 A	04-10-1990
		JP 2620811 B	18-06-1997
		NO 180121 B	11-11-1996
		US 5401392 A	28-03-1995
		ZA 8903265 A	25-04-1990
US 5601701 A	11-02-1997	FR 2701270 A	12-08-1994
		DE 69411775 D	27-08-1998
		DE 69411775 T	03-12-1998
		EP 0611183 A	17-08-1994
		JP 6256773 A	13-09-1994
US 5401392 A	28-03-1995	FR 2644472 A	21-09-1990
		AU 634763 B	04-03-1993
		AU 5331990 A	09-10-1990
		CA 2012344 A	16-09-1990

EPO FORM P-460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 3581

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-03-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5401392 A		CN 1045596 A,B	26-09-1990
		DE 69002941 D	30-09-1993
		DE 69002941 T	23-12-1993
		EP 0463044 A	02-01-1992
		WO 9010684 A	20-09-1990
		JP 2248493 A	04-10-1990
		JP 2620811 B	18-06-1997
		NO 180121 B	11-11-1996
		ZA 8903265 A	25-04-1990

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82