



(11)

EP 3 121 250 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
25.01.2017 Bulletin 2017/04

(51) Int Cl.:
C10G 25/00 (2006.01) **C10G 31/06** (2006.01)
C10G 53/08 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: 16305813.4

(22) Date de dépôt: 30.06.2016

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(30) Priorité: 24.07.2015 FR 1557033

(71) Demandeur: **IFP Énergies nouvelles
92852 Rueil-Malmaison (FR)**

(72) Inventeurs:

- **GUILLOU, Florent**
69360 TERNAY (FR)
- **BAUDOT, Arnaud**
69390 VERNaison (FR)
- **LIENEMANN, Charles-Philippe**
38460 VILLEMOIRIEU (FR)
- **HUGON, Antoine**
69700 GIVORS (FR)
- **BARTHELET, Karin**
69007 LYON (FR)
- **PORCHERON, Fabien**
69780 MIONS (FR)

(54) PROCÉDE D'ÉLIMINATION DU MERCURE D'UNE CHARGE EN AVAL D'UNE UNITÉ DE FRACTIONNEMENT

(57) Procédé d'élimination du mercure contenu dans une charge hydrocarbonée lourde en aval d'une unité de fractionnement principal, procédé dans lequel :

- on transforme le mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge en mercure élémentaire ;
- on effectue un fractionnement de ladite charge hydro-

carbonée dans une unité de fractionnement pour produire un effluent de tête comprenant du mercure élémentaire;

c) on met en contact l'effluent de tête obtenu à l'étape b) avec une masse de captation au mercure comprise dans une unité de captation au mercure pour obtenir un effluent au moins partiellement démercurisé.

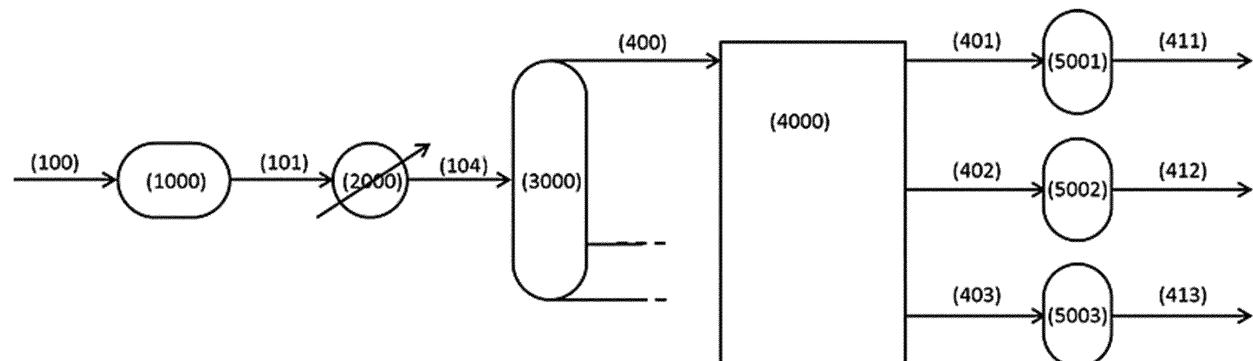


Figure 1

Description

Domaine technique

5 [0001] La présente invention concerne un procédé d'élimination de métaux lourds, et plus particulièrement de mercure, présents dans une charge liquide ou gazeuse.

Etat de la technique

10 [0002] 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 ou l'Afrique du Nord.

[0003] L'élimination du mercure des coupes hydrocarbures est souhaitée au niveau industriel pour plusieurs raisons :

- 15 - pour des raisons de sécurité des opérateurs : le mercure élémentaire est volatil et présente de graves risques de neurotoxicité par inhalation alors que ses formes organiques présentent des risques similaires par contact cutané ;
- pour des raisons de prévention de la désactivation des catalyseurs hétérogènes servant à valoriser ces coupes hydrocarbures liquides : le mercure s'amalgame très facilement avec les métaux nobles tels que le platine ou le palladium utilisés pour des opérations catalytiques diverses, et notamment l'hydrogénéation sélective des oléfines produites par vapocraquage ou craquage catalytique des hydrocarbures liquides.

20 [0004] Industriellement, l'élimination de métaux lourds, en particulier du mercure, des coupes hydrocarbures liquides ou gazeuses est réalisée en les faisant circuler à travers des lits de masse de captation. On entend par masse de captation dans la présente invention tout type de solide sous forme massique ou supporté contenant en son sein ou à sa surface un élément actif capable de réagir irréversiblement avec une impureté tel que le mercure contenu dans la charge à purifier. L'élimination du mercure des coupes hydrocarbonées liquides ou gazeuses est en général réalisée en faisant circuler ladite charge à traiter au travers de lits de masses de captation contenant une phase active pouvant réagir avec le mercure. Il est notamment connu de l'homme du métier que la captation du mercure peut être conduite facilement en faisant réagir ce dernier avec une phase active à base de soufre ou d'un composé soufré, et notamment des sulfures métalliques, le mercure formant alors avec le soufre l'espèce chimique HgS appelée cinabre ou métacinabre.

25 Ces différentes réactions chimiques sont mises en oeuvre généralement dans un procédé par le biais d'un contact de la charge à traiter avec une masse de captation soit *massique* dans laquelle notamment des particules de phase active peuvent être liées entre elles par l'intermédiaire de liants, soit *supportée* dans lequel la phase active est dispersée au sein ou en surface d'un support solide poreux.

30 [0005] Toutefois, il n'est pas possible d'effectuer une telle opération de purification directement sur les coupes pétrolières brutes ou les condensats gaziers pour plusieurs raisons. La première est que la porosité de ces masses de captation serait très rapidement bouchée par les composés lourds présents dans ladite charge, qui se déposeraient à la surface des masses. Par ailleurs, ces coupes pétrolières brutes ou condensats gaziers contiennent du mercure sous différentes formes. En effet, contrairement aux phases gazeuses, ils ne contiennent pas seulement du mercure élémentaire mais également du mercure sous forme complexée ou ionique, voire organique. Or, ces composés de mercure complexés ou ioniques et organiques sont dits réfractaires car ils sont stables dans les conditions d'opération normale et non réactifs avec les masses de captation des métaux lourds. Il apparaît donc nécessaire de convertir les composés de mercure réfractaire en mercure élémentaire.

35 [0006] De nombreux moyens ont été développés pour convertir les formes réfractaires du mercure en mercure élémentaire (appelé aussi mercure sous forme atomique Hg⁰). Par exemple, le brevet US 4,911,825 divulgue un procédé de transformation des espèces réfractaires du mercure de la charge en mercure élémentaire en présence d'un catalyseur et sous haute pression en hydrogène et à haute température.

40 [0007] Le brevet US 5,384,040 divulgue un procédé d'élimination du mercure dans une charge hydrocarbonée comprenant une étape de transformation du mercure contenu dans les composés de la charge en mercure élémentaire, l'étape de transformation étant réalisée entre 120 et 400°C et sous pression de 0,1 à 6,0 MPa. De préférence, l'étape de transformation est réalisée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal M choisi dans le groupe formé par le fer, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène et le palladium.

45 [0008] Alternativement, l'étape de transformation peut être réalisée en l'absence de catalyseur. Dans ce dernier cas, la température doit être au minimum fixée à 180°C. En effet, dans l'article de Masatoshi Yamada et al. intitulé « Mercury removal from natural gas condensate » dans la revue Studies in Surface Science and Catalysis, volume 92, pages 55 433-436, 1995, il est montré que la conversion du diéthylmercure débute à 180°C et atteint 100% de conversion à 240°C. Parallèlement, il est démontré qu'il est possible de diminuer la température de transformation en présence d'un catalyseur. En effet, la conversion des espèces réfractaires de mercure débute à 130°C et atteint plus de 90% dès 200°C. Cependant, le problème de l'utilisation d'un catalyseur, outre son coût, est qu'il a tendance à favoriser le craquage de molécules et

donc la formation de coke. Par ailleurs, dans le cas de charges très encrassantes comme le pétrole brut, on observe une désactivation très rapide du catalyseur poreux par dépôt de composés lourds, tels que les asphaltènes, au sein de la porosité dudit catalyseur. Un tel procédé est donc plutôt adapté pour le traitement d'hydrocarbures issus d'un premier fractionnement.

5 [0009] La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'il est possible d'éliminer efficacement des métaux lourds, et plus particulièrement le mercure, contenus dans une charge gazeuse ou liquide, et plus particulièrement une charge de pétrole brut, en réalisant en amont de l'unité de fractionnement principal, une étape de chauffage de ladite charge à une température cible et pendant un temps de séjour suffisant pour permettre la conversion des métaux lourds, présent sous différentes formes, en métaux sous forme atomique (ou élémentaire), et cela sans faire recours à aucun 10 traitement catalytique ou sous hydrogène, et en réalisant immédiatement en aval de l'unité de fractionnement principal, une étape de captation des métaux lourds, et plus particulièrement de mercure. En effet, bien que les charges de pétrole brut comprennent une très grande diversité de molécules, la mise en température de ladite charge pendant un temps de séjour suffisant en amont de l'unité de fractionnement principal permet de convertir la majorité des composés réfractaires en composés métalliques qui peuvent être captés par une unique masse de captation située immédiatement en 15 aval de l'unité de fractionnement principal.

Objets de l'invention

20 [0010] La présente invention concerne un procédé d'élimination du mercure contenu dans une charge hydrocarbonée lourde en aval d'une unité de fractionnement principal, procédé dans lequel :

25 a) on transforme le mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge en mercure élémentaire, ladite étape étant réalisée dans une unité de conversion à une température cible pendant un temps de séjour fixé et adapté à ladite température cible de manière à ce qu'au moins 90% en poids du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge soient convertis en mercure élémentaire, ladite étape de transformation étant réalisée en l'absence d'hydrogène et en l'absence de catalyseur, étant entendu que :

- 30 - lorsque la température cible de ladite charge est comprise entre 150°C et 175°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion est compris entre 150 et 2700 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 175°C et inférieure ou égale à 250°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion est compris entre 100 et 900 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 250°C et inférieure ou égale à 400°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion est compris entre 5 et 70 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 400°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion est compris entre 1 et 10 minutes ;

35 b) on effectue un fractionnement de ladite charge hydrocarbonée dans une unité de fractionnement pour produire un effluent de tête comprenant du mercure élémentaire;

c) on met en contact l'effluent de tête obtenu à l'étape b) avec une masse de captation au mercure comprise dans une unité de captation au mercure pour obtenir un effluent au moins partiellement démercurisé.

40 [0011] Avantageusement, la diminution de la teneur totale en poids de mercure de ladite charge prise avant l'étape a) et après l'étape c) est d'au moins 90%.

[0012] Selon l'invention, les étapes a) et b) sont réalisées simultanément.

45 [0013] Dans un mode de réalisation selon l'invention, l'effluent de tête issu du fractionnement de ladite charge dans l'unité de fractionnement principal est refroidi au moyen d'un échangeur de chaleur de manière à produire un effluent liquide. Avantageusement, l'effluent liquide est envoyé dans une unité de séparation pour fournir une phase organique liquide dont une partie est recyclée vers l'unité de fractionnement principal à titre de reflux, et l'autre partie est envoyée via la conduite vers ladite une unité de captation au mercure.

50 [0014] Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, l'effluent de tête issu du fractionnement de ladite charge dans l'unité de fractionnement principal est réchauffé au moyen d'un échangeur de chaleur de manière à produire un effluent gazeux. Avantageusement, l'effluent gazeux est compressé au moyen d'un compresseur avant d'être envoyé vers l'unité de captation au mercure.

55 [0015] De préférence, avant l'étape a) de transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge en mercure élémentaire, on dessale ladite charge dans une unité de dessalage.

[0016] Dans un mode de réalisation selon l'invention, lors de l'étape c), on met en contact ladite charge avec une masse de captation au mercure massique ou supportée comprenant une phase comportant au moins un sulfure métallique à base d'un métal M choisi dans le groupe constitué par le cuivre, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel.

[0017] Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, lors de l'étape c), on met en contact ladite charge avec une masse de captation massique ou supportée comprenant une phase contenant au moins du soufre sous forme élémentaire.

5 [0018] De préférence, ladite charge hydrocarbonée comprend entre 1 et 10 mg de mercure par kg de charge, préférentiellement 1 à 1200 µg/kg, plus préférentiellement 10 à 500 µg/kg.

[0019] Avantageusement, la charge hydrocarbonée lourde est une charge de pétrole brut.

Description des figures

10 [0020]

La figure 1 illustre de manière schématique un procédé classique de fractionnement d'une charge hydrocarbonée lourde, et plus particulièrement d'une charge de pétrole brut. Les équipements (pompes, vannes, échangeurs de chaleurs, etc.) dédiés ne sont volontairement pas représentés dans un soucis de clarté.

15

La figure 2 illustre de manière schématique un mode de réalisation du procédé selon l'invention dans lequel l'unique unité de captation est située en aval de l'unité de fractionnement principal.

20

La figure 3 représente un mode de réalisation selon l'invention pour lequel l'étape de captation du mercure est réalisé en phase liquide.

La figure 4 représente un mode de réalisation selon l'invention pour lequel l'étape de captation du mercure est réalisé en phase gaz.

25

Description détaillée de l'invention

[0021] De manière à mieux comprendre l'invention, la description donnée ci-après à titre d'exemple d'application concerne un procédé d'élimination de métaux lourds, et plus particulièrement de mercure, dans une charge hydrocarbonée lourde de pétrole brut. Bien évidemment, le procédé selon l'invention peut être utilisé pour l'élimination d'autres métaux lourds, tels que l'arsenic, le plomb, le vanadium et le cadmium, contenus dans une charge hydrocarbonée lourde.

30

[0022] Par charge hydrocarbonée lourde, on entend, au sens de la présente invention, une charge ayant une masse volumique à 15°C supérieure à environ 750 kg/m³, composée essentiellement d'hydrocarbures, mais contenant également d'autres composés chimiques qui, outre des atomes de carbone et d'hydrogène, possèdent des hétéroatomes, comme l'oxygène, l'azote, le soufre et des métaux lourds comme le mercure, l'arsenic, le plomb, le vanadium ou le cadmium. De préférence, ladite charge hydrocarbonée comprend entre 1 et 10 mg de mercure par kg de charge, préférentiellement 1 à 1200 µg/kg, plus préférentiellement 10 à 500 µg/kg.

[0023] Par mercure non élémentaire, on entend toute forme de mercure autre que sous forme élémentaire (ou atomique), i.e. sous forme moléculaire, et/ou sous forme ionique, et/ou sous formes complexées.

40

[0024] La description de la figure 1 se rapporte à un procédé d'élimination classique de métaux lourds contenus dans une charge de pétrole brut ; la description des figures 2 à 4 se rapportent à un procédé d'élimination de métaux lourds selon l'invention. Les figures 2 à 4 reprennent certains éléments de la figure 1 ; les références des figures 2 à 4 identiques à celles de la figure 1 désignent les mêmes éléments.

Procédé selon l'art antérieur (figure 1)

45

[0025] La figure 1 illustre de manière schématique les premiers traitements subis par une charge hydrocarbonée lourde, et plus particulièrement de pétrole brut, en vue de son fractionnement initial, généralement réalisé par distillation atmosphérique. Typiquement, une charge hydrocarbonée lourde, et plus particulièrement une charge de pétrole brut, est envoyée via la conduite 100 dans une unité de dessalage 1000, consistant généralement en un lavage à l'eau. La fonction principale de cette étape est d'enlever la plus grande partie des espèces inorganiques solubles contenues dans ladite charge. La charge dessalée est ensuite envoyée via la conduite 101 dans une unité de pré-chauffage 2000. Le but de cette étape de chauffage de la charge dessalée est d'amener ladite charge à une température proche de la température du fond de l'unité de fractionnement 3000 située en aval de l'unité de pré-chauffage 2000. La température du préchauffage est généralement comprise entre 200 et 400°C, et dépend du nombre de colonnes de distillation utilisées dans l'unité de fractionnement principal 3000. La charge préchauffée est ensuite envoyée via la conduite 104 vers l'unité de fractionnement principal 3000.

50

[0026] L'unité de fractionnement principal 3000 peut comprendre une ou plusieurs colonnes de distillation (sur la figure 1, une seule colonne de distillation est représentée). L'unité de fractionnement principal 3000 permet de produire diffé-

rentes coupes d'hydrocarbures en fonction de leur poids moléculaires et plus particulièrement en fonction de leur différence de volatilité. Par exemple, le fractionnement de la charge par distillation atmosphérique associée aux colonnes de distillation de l'unité de fractionnement principal permet une séparation de la charge en différentes coupes, de la plus légère à la plus lourde, et plus particulièrement en gaz combustibles (C1, C2), en propane (C3), en butane (C4), en essence légère (C5 à C6), essence lourde (C7 à C10), en kérósène (C10 à C13), en gasoil (C13 à C20/25), ou encore en résidu atmosphérique (C20/C25+).

[0027] En sortie de l'unité de fractionnement principal **3000**, l'effluent de tête de l'unité de fractionnement principal contient généralement des composés hydrocarbonés dont 90% desdits composés ont un point d'ébullition inférieur à 200°C à pression atmosphérique (1,01325.10⁵ Pa). L'effluent de tête est envoyé via la conduite **400** vers une unité de fractionnement secondaire **4000** comprenant une ou plusieurs colonnes de fractionnement, permettant de produire différentes coupes d'hydrocarbures. Généralement, en sortie l'unité de fractionnement secondaire **4000** on peut distinguer plusieurs coupes hydrocarbonés telles que :

- les gaz combustibles (« *fuel gas* » selon la terminologie anglo-saxonne) évacués par la conduite **401** comprenant majoritairement des espèces hydrocarbonées à un ou deux atomes de carbone (C1/C2) ainsi que des effluents des purifications, tels que l'H₂ ou l'H₂S. Par soucis de clarté, un unique flux de gaz combustibles a été représenté sur la figure 1, mais ce nombre peut varier dans un site industriel selon le choix de l'opérateur ;
- du gaz de pétrole liquéfié (GPL) évacué par la conduite **402** comprenant majoritairement des espèces hydrocarbures à trois ou quatre atomes de carbone (C3/C4) ;
- les coupes naphtas évacuées par la conduite **403** comprenant majoritairement des composés hydrocarbures à 5 atomes de carbone ou plus (C5+), la limite haute en nombre d'atomes de carbone dépendant du choix du point de coupe réalisé en tête de l'unité de fractionnement principal **3000**. Par ailleurs, selon le schéma de fractionnement choisi par l'opérateur, il peut y avoir plusieurs coupes naphta (non représentées sur la figure), par exemple une coupe naphta lourde et une coupe naphta légère.

[0028] Les coupes hydrocarbonées évacuées via les conduites **401**, **402** et **403** sont généralement traitées pour chacune par une unité de captation des métaux lourds sous forme élémentaire, et plus particulièrement de captation du mercure sous forme élémentaire. Telles que représentées sur la figure 1, les unités de captation **5001**, **5002**, **5003** sont généralement placées en aval de l'unité de fractionnement principal **3000**, dans le sens de la circulation de la charge, et cela pour chacune des coupes hydrocarbonées circulant dans les conduites **401**, **402** et **403**. Les unités de captation **5001**, **5002** et **5003** comprennent chacune une masse de captation de mercure se présentant sous la forme d'un lit fixe. Les masses de captation de mercure peuvent être toutes connues par l'homme du métier pour la captation de mercure élémentaire. Les coupes hydrocarbonées démercurisées sont évacuées respectivement par les conduites **411**, **412** et **413**.

[0029] Ainsi, du fait de la présence d'une multiplicité de coupes hydrocarbonées dans un tel procédé, le nombre d'unités de captation comprenant les masses de captation devient important (pour chaque coupe de composés hydrocarbonés issue de l'unité de traitement 4000 on associe une unité de captation spécifique), d'autant plus que le nombre d'unités de captation est généralement doublé pour pouvoir régénérer les masses de captation sans interrompre l'exploitation de l'unité.

[0030] Par ailleurs, dans un tel schéma de procédé, différents types de masse de captation sont utilisés pour traiter d'une part les flux gazeux, par exemple évacué par la conduite **401**, et d'autre part les flux liquides, par exemple évacués par la conduite **403**, mais aussi les flux pouvant contenir de l'hydrogène, comme certains gaz combustibles, nécessitant des masses de captation spécifiquement adaptées.

[0031] De manière surprenante, la demanderesse a découvert qu'il est possible d'éliminer les métaux lourds et plus particulièrement le mercure non élémentaire contenu dans les composés d'une charge hydrocarbonée, et plus particulièrement une charge de pétrole brut, en réalisant une étape de transformation du mercure non élémentaire contenu les composés de ladite charge en mercure élémentaire, et une étape de captation du mercure élémentaire ; ladite étape de transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge étant réalisée par un traitement thermique de ladite charge à une température cible pendant un temps de séjour suffisant pour permettre la transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge en mercure élémentaire, et cela sans faire appel à un traitement catalytique ni à l'hydrogène. Le procédé selon l'invention comprend ainsi une unique unité de captation du mercure élémentaire et donc comprend une unique masse de captation.

[0032] En effet, bien que les charges de pétrole brut comprennent une très grande diversité de molécules hydrocarbonées, la mise en température de ladite charge pendant un temps de séjour suffisant permet de transformer le mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge en mercure élémentaire, ce dernier pouvant être ensuite capté par une unique masse de captation.

[0033] Plus particulièrement, le procédé selon l'invention comprend :

- 5 a) une étape de transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge hydrocarbonée lourde, et plus particulièrement dans une charge de pétrole brut, en mercure élémentaire ;
 b) une étape de fractionnement de ladite charge hydrocarbonée par une unité de fractionnement principal ;
 c) une étape de captation du mercure sous forme élémentaire récupéré en tête de ladite unité de fractionnement principal au moyen d'une unité de captation au mercure comprenant une masse de captation.

[0034] Selon l'invention, les étapes a) et b) peuvent être réalisées séparément ou simultanément.

10 [0035] Ainsi, il est possible de retirer le mercure compris dans l'effluent de tête de l'unité de fractionnement principal par l'utilisation d'une unité de captation du mercure adaptée, et donc permettant de supprimer les unités de captation positionnées généralement sur les différents flux de composés légers situés en de l'unité de fractionnement principal dans un schéma de raffinerie classique.

Procédé selon l'invention (figures 2 à 4)

15 [0036] En se reportant à la figure 2, illustrant de manière simplifiée le procédé selon l'invention, une charge hydrocarbonée lourde est envoyée via la conduite 100 dans une unité de dessalage 1000. La charge dessalée est ensuite envoyée via la conduite 101 dans une unité de conversion 200 du mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge hydrocarbonée lourde en mercure élémentaire.

20 [0037] Dans le cadre de la présente invention, l'unité de conversion 200 correspond :

- 25 - selon un mode de réalisation à l'unité de chauffage 2000, telle qu'un ballon, et éventuellement à une conduite ou un ensemble de conduites destinée(s) au transport de ladite charge jusqu'à l'unité de fractionnement principal 3000. Dans ce mode de réalisation, les étapes a) et b) du procédé selon l'invention sont réalisées séparément, c'est-à-dire que la transformation du mercure en mercure élémentaire est réalisée en amont de l'unité de fractionnement principal 3000 ; ou
- 30 - selon un autre mode de réalisation à l'unité de chauffage 2000, telle qu'un ballon, et éventuellement à une conduite ou un ensemble de conduites destinée(s) au transport de ladite charge jusqu'à l'unité de fractionnement principal 3000, et à l'unité de fractionnement principal 3000. Dans ce mode de réalisation, les étapes a) et b) du procédé selon l'invention sont réalisées simultanément, c'est-à-dire que la transformation du mercure en mercure élémentaire est réalisée aussi bien pendant le transport de ladite charge vers l'unité de fractionnement principal 3000 que lors de l'étape de fractionnement de ladite charge dans l'unité de fractionnement principal 3000.

35 [0038] Selon l'invention, on entend par unité de fractionnement principal 3000 une unité de fractionnement de la charge par distillation atmosphérique (telle que décrite précédemment dans la partie procédé selon l'art antérieur). L'unité de fractionnement principal 3000 peut comprendre une ou plusieurs colonnes de distillation. L'unité de fractionnement principal 3000 permet de produire différentes coupes d'hydrocarbures en fonction de leur poids moléculaire et plus particulièrement en fonction de leur différence de volatilité.

40 [0039] Lorsque l'unité de conversion 200 comprend un ballon, ledit ballon comprend avantageusement une double paroi recouvrant le ballon dans laquelle un fluide caloporteur circule afin de maintenir la température de ladite charge à la température cible jusqu'à l'unité de fractionnement principal 3000, ou comprend avantageusement une résistance chauffante directement insérée à l'intérieur dudit ballon.

45 [0040] Lorsque l'unité de conversion 200 comprend une conduite ou un ensemble de conduites, la conduite ou l'ensemble des conduites comprennent avantageusement une double enveloppe dans laquelle un fluide caloporteur circule afin de maintenir la température de ladite charge à la température cible jusqu'à l'unité de fractionnement principal 3000.

a) étape de transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge hydrocarbonée lourde en mercure élémentaire

50 [0041] L'étape a) de transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge hydrocarbonée lourde en mercure élémentaire est essentielle selon l'invention car elle permet de maximiser la transformation du mercure non élémentaire en mercure élémentaire. En effet, quelle que soit la nature et/ou l'origine de la charge hydrocarbonée lourde, cette dernière peut comprendre du mercure sous différentes formes. Par exemple, on peut trouver du mercure sous la forme de mercure élémentaire ou atomique (appelé aussi Hg^0), et/ou sous forme moléculaire organique, et/ou sous forme ionique, par exemple sous forme Hg^{2+} et ses complexes.

55 [0042] Selon l'invention, la transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge en mercure élémentaire est réalisée via une unité de conversion 200.

[0043] Ainsi, selon l'invention, le procédé de transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge en mercure élémentaire comprend le passage de ladite charge, à une température déterminée par

l'homme du métier, dans une unité de conversion **200** pendant un temps de séjour fixé de manière à ce qu'au moins 90% en poids, de préférence au moins 95% en poids, et encore plus préférentiellement au moins 99% en poids du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge soient convertis en mercure élémentaire, et cela en l'absence de catalyseur.

[0044] Ainsi, selon la température de la charge, le temps de séjour nécessaire pour effectuer la transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge en mercure élémentaire répond à l'équation (1) ci-après :

$$10 \quad \ln\left(\frac{-\ln \frac{C_s}{C_0}}{t}\right) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

15 dans laquelle :

C_s correspond à la concentration du mercure (hors mercure élémentaire) contenu dans les composés de ladite charge en sortie de l'unité de conversion **200** (en mol.L⁻¹) ;

20 C_0 correspond à la concentration du mercure (hors mercure élémentaire) contenu dans les composés de ladite charge en entrée de l'unité de conversion **200** (en mol.L⁻¹) ;

t correspond au temps de séjour (en seconde) ;

k_0 correspond à la constante de vitesse de transformation du mercure non élémentaire en mercure élémentaire (en seconde⁻¹) ;

25 E_a correspond à l'énergie d'activation de la réaction de transformation du mercure non élémentaire en mercure élémentaire (en J.mol⁻¹) ;

R correspond à la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;

T correspond à la température de la charge (en K).

[0045] Dans le mode de réalisation pour lequel les étapes a) et b) sont réalisées séparément, i.e. que la transformation du mercure en mercure élémentaire est réalisée en amont de l'unité de fractionnement principal **3000**, la concentration C_s correspond à la concentration du mercure (hors mercure élémentaire) mesurée dans la ligne **102** en entrée de l'unité de fractionnement principal **3000**, et la concentration C_0 correspond à la concentration du mercure (hors mercure élémentaire) mesurée dans la ligne **101**.

[0046] Dans le mode de réalisation pour lequel les étapes a) et b) sont réalisées simultanément, i.e. que la transformation du mercure en mercure élémentaire est réalisée aussi bien pendant le transport de ladite charge vers l'unité de fractionnement principal **3000** que lors de l'étape de séparation de ladite charge dans l'unité de fractionnement principal **3000**, la concentration C_s correspond à la concentration du mercure (hors mercure élémentaire) mesurée dans la ligne **400**, et la concentration C_0 correspond à la concentration du mercure (hors mercure élémentaire) mesurée dans la ligne **101**.

[0047] Par ailleurs, selon l'invention, on définit le volume total V de l'unité de conversion **200** de tel manière que le ratio V/Q , avec Q correspondant au flux volumique de la charge à traiter, soit égal au temps de séjour « t » associé à la température de la charge « T » ciblée.

[0048] Ainsi, dans le mode de réalisation pour lequel les étapes a) et b) sont réalisées séparément, i.e. lorsque la transformation du mercure en mercure élémentaire est réalisée en amont de l'unité de fractionnement principal **3000**, le volume V de l'unité de conversion **200** correspond au volume de l'unité de chauffage **2000**, telle qu'un ballon, et éventuellement de la conduite ou l'ensemble de conduite destinée(s) au transport de la charge jusqu'à l'unité de fractionnement principal **3000**.

[0049] Dans le mode de réalisation pour lequel les étapes a) et b) sont réalisées simultanément, c'est-à-dire lorsque la transformation du mercure en mercure élémentaire est réalisée aussi bien pendant le transport de ladite charge vers l'unité de fractionnement principal **3000** que lors de l'étape de séparation de ladite charge dans l'unité de fractionnement principal **3000**, le volume V de l'unité de conversion **200** correspond au volume de l'unité de chauffage **2000**, telle qu'un ballon, et éventuellement au volume de la conduite ou l'ensemble de conduite destinée(s) au transport de la charge jusqu'à l'unité de fractionnement principal **3000**, ainsi qu'au volume de l'unité de fractionnement principal **3000**, dans laquelle unité la transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge hydrocarbonée lourde en mercure élémentaire est également réalisée.

[0050] En se reportant à la figure 2, le volume V de l'unité de conversion **200** correspond au volume cumulé de l'unité de chauffage **2000**, de la conduite **102** et du volume de l'unité de fractionnement principal **3000**.

[0051] Avantageusement, lors de l'étape de transformation, et selon l'un quelconque des modes de réalisation selon

l'invention (i.e. les étapes a) et b) étant réalisées séparément ou non) :

- lorsque la température cible de ladite charge est comprise entre 150 et 175°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 150 et 2700 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 175°C et inférieure ou égale à 250°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 100 et 900 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 250°C et inférieure ou égale à 400°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 5 et 70 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 400°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 1 et 10 minutes.

[0052] De manière encore plus préférée :

- lorsque la température cible de ladite charge est comprise entre 150 et 175°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 150 et 2700 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 175°C et inférieure ou égale à 200°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 100 et 900 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 200°C et inférieure ou égale à 225°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 30 et 300 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 225°C et inférieure ou égale à 250°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 15 et 150 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 250°C et inférieure ou égale à 300°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 5 et 70 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 300°C et inférieure ou égale à 400°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 1 et 40 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 400°C et inférieure ou égale à 500°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 1 et 10 minutes ; et/ou
- lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 500°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion **200** est compris entre 1 et 5 minutes.

[0053] Selon l'invention, l'étape de transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge en mercure élémentaire est effectuée à une pression comprise entre 0,1 et 12 MPa, de préférence entre 0,1 et 6 MPa.

[0054] Ainsi, il est possible de transformer le mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge hydrocarbonée lourde, et plus particulièrement de pétrole brut, en mercure élémentaire, et cela à partir de 150°C, en ajustant le temps de séjour de la charge dans l'unité de conversion **200**. Par ailleurs, l'absence de catalyseur simplifie la mise en oeuvre du procédé et permet d'éviter le bouchage des masses captation de métaux lourds dans le ou les étapes subséquentes par dépôt de gommes dont les précurseurs sont produits (par exemple par craquage des molécules hydrocarbonées) par contact avec une masse de captation au mercure.

b) Etape de fractionnement

[0055] Selon l'invention, on effectue une étape de fractionnement de la charge dans une unité de fractionnement principal **3000**. L'unité de fractionnement principal **3000** peut comprendre une ou plusieurs colonnes de distillation (sur la figure 2, une seule colonne de distillation est représentée). L'unité de fractionnement principal **3000** permet de produire différentes coupes d'hydrocarbures en fonction de leur poids moléculaires et plus particulièrement en fonction de leur différence de volatilité. Par exemple, le fractionnement de la charge par distillation atmosphérique associée aux colonnes de distillation de l'unité de fractionnement principal permet une séparation de la charge en différentes coupes, de la plus légère à la plus lourde, et plus particulièrement en gaz combustibles (C1, C2), en propane (C3), en butane (C4), en essence légère (C5 à C6), essence lourde (C7 à C10), en kérósène (C10 à C13), en gasoil (C13 à C20/25), ou encore en résidu atmosphérique (C20/C25+).

[0056] Le mercure sous forme élémentaire et les composés hydrocarbonés les plus volatils sont récupérés via la conduite **400** dans l'effluent de tête de l'unité de fractionnement principal.

[0057] L'effluent de tête **400** de l'unité de fractionnement principal contient généralement des composés hydrocarbonés dont 90% desdits composés ont un point d'ébullition inférieur à 200°C à pression atmosphérique (1,01325.10⁵ Pa).

[0058] Par ailleurs, l'effluent de tête **400** comprend au moins 90 % en poids de mercure élémentaire par rapport au poids total du mercure présent dans la charge initiale, préférentiellement au moins 95 % en poids et encore plus préférentiellement au moins 99 % en poids.

c) Etape de captation du mercure élémentaire

[0059] L'effluent de tête **400** de l'unité de fractionnement principal **3000**, comprenant le mercure sous forme élémentaire, est ensuite envoyé dans une unité de captation de mercure **5000** comprenant une masse de captation apte à réagir avec le mercure élémentaire pour le piéger dans le lit de manière à produire un effluent au moins partiellement démercurisé **420**. L'unité de captation de mercure **5000** peut comporter en outre des moyens d'ajustement de la pression et de la température (non représentés sur la figure 2) pour s'adapter à la méthode d'élimination du mercure choisie.

[0060] Plus spécifiquement, la masse de captation mise en oeuvre dans l'unité de captation **5000** est choisie parmi celles connues de l'homme de l'art. La masse de captation est de préférence sous la forme d'un lit composé de particules élémentaires qui peuvent être de toute forme connue de l'homme du métier. Ces dernières peuvent par exemple être sous forme de billes, de cylindres mono- ou multilobés, de préférence avec un nombre de lobes compris entre 2 et 5 ou sous forme d'anneaux.

[0061] La masse de captation comporte un composé, couramment dénommé phase active, qui réagit avec le métal lourd de manière à capturer le métal lourd sur la masse de captation.

[0062] Pour le mercure, la phase active de la masse de captation peut comprendre des métaux qui, sous leur forme sulfuree, réagissent avec le mercure. Le ou les sulfures métalliques contenus dans la masse de captation selon l'invention sont 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, le choix se porte sur le sulfure de cuivre.

[0063] Alternativement, la phase active utilisée peut également être du soufre élémentaire tel que décrit dans le document de brevet FR 2 529 802.

[0064] De préférence, la masse de captation peut être constituée d'une phase active, telle que décrite ci-dessus, répartie sur un support poreux.

[0065] 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, le carbure de silicium et les mélanges de ceux-ci.

[0066] Une masse de captation contenant un support et du sulfure de cuivre est par exemple décrite dans le document US 4094777.

[0067] La masse de captation peut être obtenue par toute voie de préparation connue de l'homme du métier telle que par exemple l'imprégnation, le co-malaxage ou la co-granulation.

[0068] 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 1550 °C, préférentiellement entre 0 °C et 1120 °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).

[0069] 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. (Vitesse Volumique Horaire de l'effluent gazeux ou liquide) comprise entre 0,1 h⁻¹ et 50000 h⁻¹. L'unité de la vitesse volumique horaire étant exprimée en litre de l'effluent gazeux ou liquide par heure par litre de catalyseur (Uh/L), soit h⁻¹. Pour un effluent à traiter gazeux, la V.V.H. peut être comprise préférentiellement entre 50 h⁻¹ et 500 h⁻¹.

[0070] Le contact avec la masse de captation permet avantageusement de capturer 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.

[0071] Avantageusement, la diminution de teneur totale en poids de mercure, entre l'effluent gazeux ou liquide 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%.

[0072] La figure 3 représente un schéma détaillé de l'étape c) de captation du mercure selon l'invention lorsque cette dernière est réalisée en phase liquide. Cette configuration est particulièrement adaptée pour récupérer le mercure élémentaire en phase condensée. L'effluent de tête récupéré via la conduite **400** issu de l'unité de fractionnement principal **3000** est refroidie via un échangeur de chaleur **6000** de façon à le condenser. L'effluent de tête condensé récupéré via la conduite **430** est amené vers une unité de séparation **7000**. L'unité de séparation **7000** peut être un ballon. L'unité de séparation **7000** peut comprendre de manière facultative une séparation des phases aqueuses condensées évacuées via la conduite **500**. Une partie de la phase organique condensée **431** est remontée en pression, par exemple à l'aide d'une pompe **8000**, pour être recyclée via la conduite **432** vers l'unité de fractionnement principal **3000** à titre de reflux. La partie restante récupérée via la conduite **433** est, de façon facultative, remontée en pression, par exemple à l'aide d'une pompe **8001**, pour être envoyée via la conduite **434** vers une unité de captation **5000** comprenant une masse de captation des métaux lourds, et plus particulièrement une masse de captation de mercure. Il en résulte un flux liquide au moins partiellement démercurisé récupéré via la conduite **420**.

[0073] La figure 4 représente un schéma détaillée de l'étape c) de captation du mercure selon l'invention lorsque cette dernière est réalisée en phase gaz.

[0074] L'effluent de tête récupéré via la conduite 400 issu de l'unité de fractionnement principal 3000 est optionnellement réchauffé via l'échangeur de chaleur 6001 de manière à créer un effluent gazeux surchauffé 435. Cette étape optionnelle peut s'avérer utile pour éviter les phénomènes de condensation capillaire pouvant apparaître dans les masses de captation des métaux lourds. Optionnellement, l'effluent surchauffé peut être remonté en pression, par exemple, à l'aide d'un compresseur 9000. Le but de cette étape de remise en pression est, au cas où cela est nécessaire, de compenser la perte de charge induite par l'unité de captation 5000. L'effluent de tête optionnellement surchauffé et/ou optionnellement compressé est envoyé via la conduite 436 vers l'unité de captation 5000 comprenant ne masse de captation des métaux lourds, et plus particulièrement une masse de captation de mercure. Il en résulte une phase hydrocarbure gazeuse au moins partiellement démercurisée récupérée via la conduite 420.

d) Etape de traitement complémentaire

[0075] En sortie de l'unité de captation du mercure 5000, l'effluent au moins partiellement démercurisé est envoyé via la conduite 420 vers une unité de traitement 4000 telle que décrite précédemment (cf. paragraphe procédé selon l'art antérieur). Il en résulte en sortie de la zone de traitement 4000 une pluralité d'effluents 411, 412 et 413 ne comprenant pas de mercure, et donc n'ayant pas besoin d'être traités sur des unités de captation de mercure.

[0076] Ainsi, à la différence de l'état de l'art illustré en figure 1, le procédé selon l'invention ne nécessite qu'une seule et unique unité de captation au mercure, ladite unité de captation pouvant être éventuellement doublée en parallèle ou en série pour assurer la maintenance sans impacter le fonctionnement de l'unité de fractionnement. Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet de réaliser la récupération du mercure contenu dans les composés de la charge, et plus particulièrement dans la charge de pétrole brut, immédiatement en sortie de l'unité de fractionnement principal dans un schéma de raffinage. Au sens de l'invention, on entend par raffinage, l'ensemble des opérations qui permettent de transformer le pétrole brut en produits pétroliers d'utilisation courante. Les pétroles bruts se présentent sous la forme de liquides plus ou moins visqueux essentiellement constitués d'hydrocarbures de volatilité et de nature chimique variées.

Exemple

[0077] L'exemple s'appuie sur les figures 2 et 3.

[0078] Dans cet exemple, on considère que l'unité de conversion 200 est composée de l'unité de chauffage 2000, de la conduite 102 et de l'unité de fractionnement principal 3000.

[0079] Une charge de pétrole brut 100 est envoyée dans une unité de dessalage 1000 consistant en un lavage à l'eau. La charge dessalée 101 est chauffée via l'échangeur de chaleur 2000 à une température cible de 380°C est ensuite dirigée via la conduite 102 vers l'unité de fractionnement principal 3000 composée d'une colonne de distillation de manière à produire différentes coupes d'hydrocarbures en fonction de leur poids moléculaires. Le temps de contact (temps de séjour) de la charge dans l'unité de conversion 200 est de 10 minutes.

[0080] En sortie de l'unité de fractionnement principal 3000, l'effluent de tête 400 est composé d'une coupe hydrocarbure dont 90% des composés ont un point d'ébullition inférieur à 200°C. L'effluent de tête 400 est, après refroidissement à 46°C via un échangeur de chaleur 6000, est traité par une unité de captation 5000 comprenant une masse de captation du mercure à base de CuS déposé sur une alumine, apte à capter le mercure sous forme élémentaire. Il en résulte la production d'un effluent 420 au moins partiellement démercurisé qui est envoyé vers une unité de traitement 4000 se présentant sous la forme d'une unité de fractionnement secondaire. On extrait trois effluents 411, 412 et 413 en sortie de la zone de traitement 4000.

[0081] Les différents charges et effluents 100, 101, 102, 400 et 420 ont été analysées pour déterminer leur teneur en mercure. L'analyse du mercure total dans les fractions liquides et gazeuses est réalisée respectivement à l'aide d'un appareil PE-1000® spécifique des analyses mercure et d'un appareil SP-3D® de chez Nippon Instruments Corporation (NIC). La teneur en mercure total dans les conduites 101, 102, 102, 400 et 420 est déterminée en µg/L.

[0082] Pour la spéciation chimique du mercure, on applique la méthode telle que décrite dans la publication scientifique de Charles-Philippe Lienemann et al. parue dans la revue Fuel Processing Technology, 131, 2015, pages 254-261, intitulée : « *Mercury spéciation in liquid petroleum products: Comparison between on-site approach and lab measurement using size exclusion chromatography with high resolution inductively coupled plasma mass spectrometric détection (SEC-ICP-HR MS)* » et comprenant les étapes suivantes :

- filtration pour éliminer le mercure particulaire ;
- purge du filtrat pour éliminer le mercure élémentaire volatil ;
- extraction à la cystéine du filtrat purgé : séparation du mercure ionique extractible et organique non extractible (analyse de la solution aqueuse à l'aide du DMA-80 (Milestone Inc)).

[0083] Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1 - Concentrations et compositions en mercure

Conduites	[Hg]total ($\mu\text{g/L}$)	% poids Hg particulaire	% poids Hg [°] (élémentaire)	% poids Hg ionique	% poids Hg organique
100	182	63	0	5	32
101	124	82	7	2	9
102	127	79	12	1	8
400	117	0	100	0	0
420	2	0	0	40	60

[0084] La mise en oeuvre du procédé selon l'invention permet d'une part de convertir efficacement le mercure non élémentaire contenu dans les composés de la charge de pétrole brut en mercure élémentaire. On remarque d'une part que la majeure partie de la transformation du mercure non élémentaire en mercure élémentaire est réalisée dans l'unité de fractionnement principal **3000**. En effet, dans la conduite **102**, i.e. en entrée de l'unité de fractionnement principal **3000**, on retrouve 12% en poids de mercure sous forme élémentaire, et dans la conduite **400**, i.e. en sortie du flux de tête de l'unité de fractionnement principal **3000**, on retrouve 100% en poids de mercure sous forme élémentaire. D'autre part, le procédé selon l'invention permet de capter de manière efficace le mercure élémentaire en sortie de l'unité de fractionnement principal **3000** via l'unité de captation au mercure **5000** située entre les conduites **400** et **420**, ce qui permet de ne pas polluer l'ensemble des unités situées en aval de l'unité de fractionnement principal de la charge de pétrole brut dans un schéma de raffinerie.

25

Revendications

- Procédé d'élimination du mercure contenu dans une charge hydrocarbonée lourde en aval d'une unité de fractionnement principal (3000), procédé dans lequel :
 - on transforme le mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge en mercure élémentaire, ladite étape étant réalisée dans une unité de conversion (200) à une température cible pendant un temps de séjour fixé et adapté à ladite température cible de manière à ce qu'au moins 90% en poids du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge soient convertis en mercure élémentaire, ladite étape de transformation étant réalisée en l'absence d'hydrogène et en l'absence de catalyseur, étant entendu que :
 - lorsque la température cible de ladite charge est comprise entre 150°C et 175°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion (200) est compris entre 150 et 2700 minutes ; et/ou
 - lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 175°C et inférieure ou égale à 250°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion (200) est compris entre 100 et 900 minutes ; et/ou
 - lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 250°C et inférieure ou égale à 400°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion (200) est compris entre 5 et 70 minutes ; et/ou
 - lorsque la température cible de ladite charge est supérieure à 400°C, le temps de séjour de ladite charge dans l'unité de conversion (200) est compris entre 1 et 10 minutes ;
 - on effectue un fractionnement de ladite charge hydrocarbonée dans une unité de fractionnement (3000) pour produire un effluent de tête (400) comprenant du mercure élémentaire ;
 - on met en contact l'effluent de tête (400) obtenu à l'étape b) avec une masse de captation au mercure comprise dans une unité de captation au mercure (5000) pour obtenir un effluent au moins partiellement démercurisé (420).
- Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la diminution de la teneur totale en poids de mercure de ladite charge prise avant l'étape a) et après l'étape c) est d'au moins 90%.
- Procédé selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les étapes a) et b) sont réalisées simultanément.

55

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** l'effluent de tête (400) issu du fractionnement de ladite charge dans l'unité de fractionnement principal (3000) est refroidi au moyen d'un échangeur de chaleur (6000) de manière à produire un effluent liquide (430).
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'effluent liquide (430) est envoyé dans une unité de séparation (7000) pour fournir une phase organique liquide dont une partie est recyclée vers l'unité de fractionnement principal (3000) à titre de reflux, et l'autre partie est envoyée via la conduite (434) vers ladite une unité de captation au mercure (5000).
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'effluent de tête (400) issu du fractionnement de ladite charge dans l'unité de fractionnement principal (3000) est réchauffé au moyen d'un échangeur de chaleur (6001) de manière à produire un effluent gazeux (435).
15. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'effluent gazeux (435) est compressé au moyen d'un compresseur (9000) avant d'être envoyé vers l'unité de captation au mercure (5000).
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'**avant l'étape a) de transformation du mercure non élémentaire contenu dans les composés de ladite charge en mercure élémentaire, on dessale ladite charge dans une unité de dessalage (1000).
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** lors de l'étape c), on met en contact ladite charge avec une masse de captation au mercure massique ou supportée comprenant une phase comportant au moins un sulfure métallique à base d'un métal M choisi dans le groupe constitué par le cuivre, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel.
30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** lors de l'étape c), on met en contact ladite charge avec une masse de captation massique ou supportée comprenant une phase contenant au moins du soufre sous forme élémentaire.
35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ladite charge hydrocarbonée comprend entre 1 et 10 mg de mercure par kg de charge.
40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la charge hydrocarbonée lourde est une charge de pétrole brut.

35

40

45

50

55

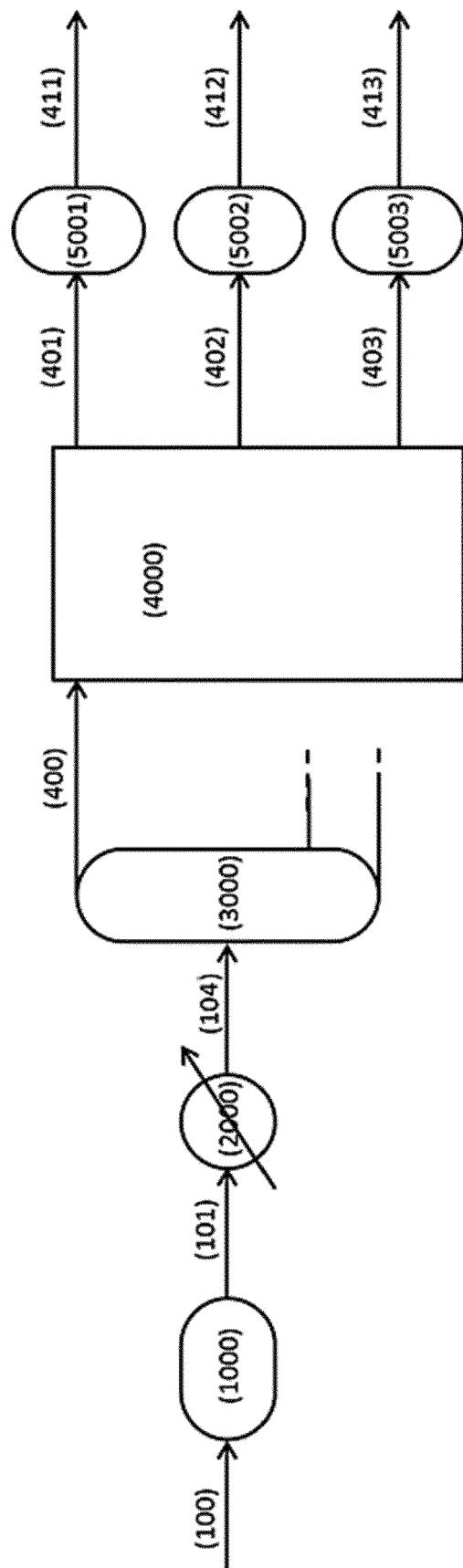


Figure 1

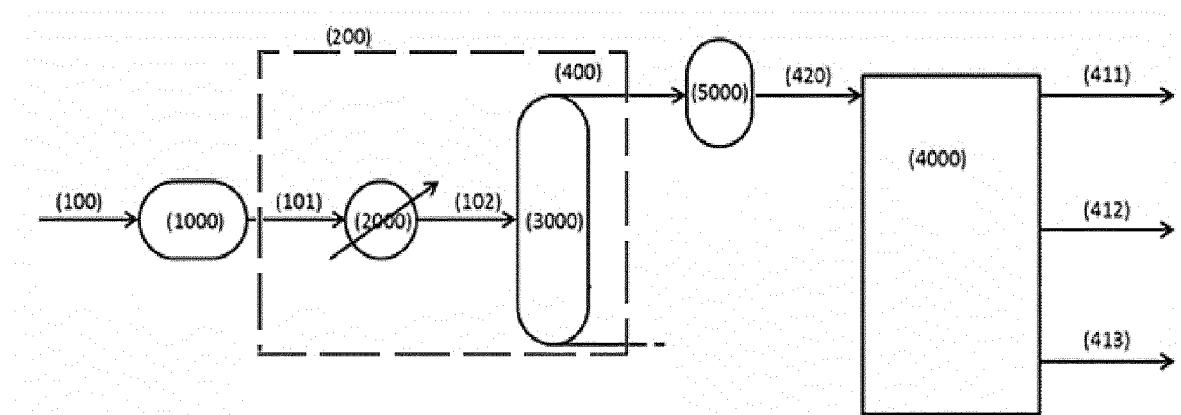


Figure 2

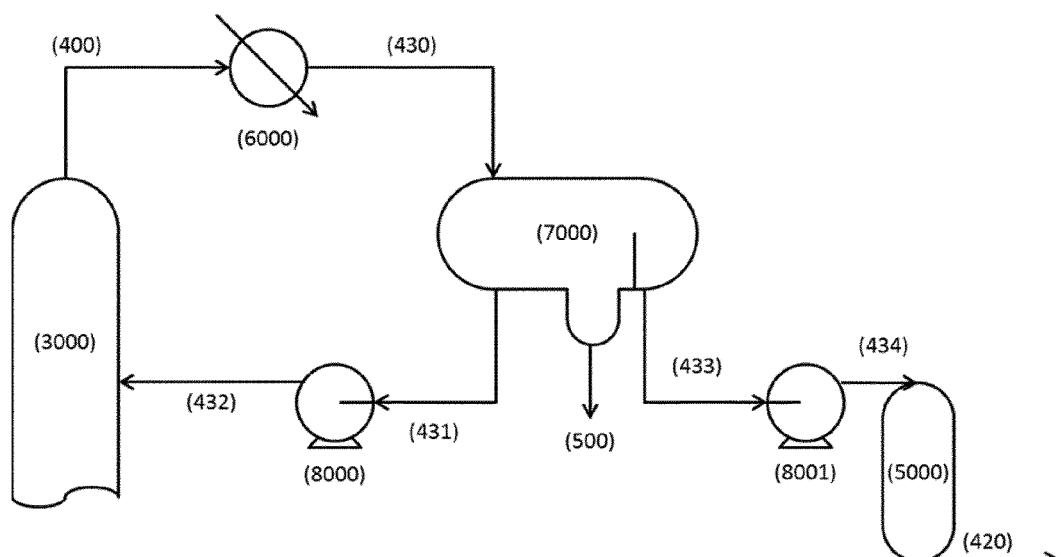


Figure 3

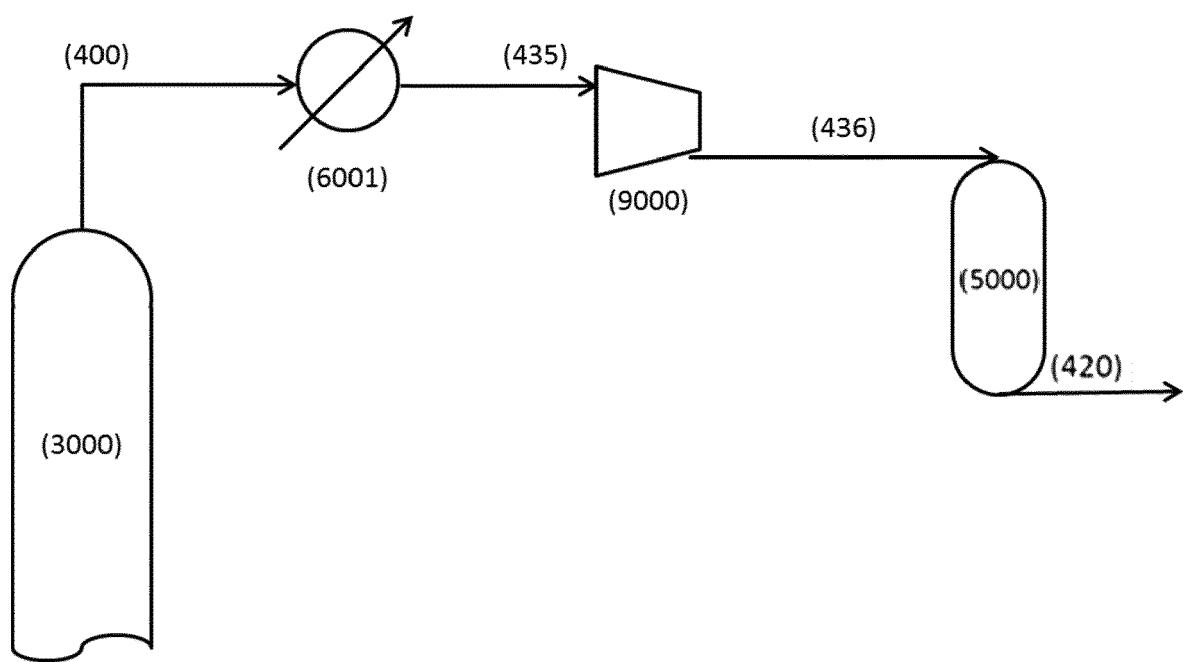


Figure 4



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 16 30 5813

5

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
10	X JP H11 181447 A (TAIYO ENGINEERING CO LTD) 6 juillet 1999 (1999-07-06) * alinéas [0011] - [0016], [0029]; revendication 1; figure 1 *	1-12	INV. C10G25/00 C10G31/06 C10G53/08
15	X US 2015/108040 A1 (LORD III CHARLES J [US] ET AL) 23 avril 2015 (2015-04-23) * alinéas [0017] - [0019], [0045], [0046]; revendications 1,2,5,6,10,16,21; figures 2,8 *	1-12	
20	X EP 0 659 869 A1 (MITSUI PETROCHEMICAL IND [JP]) 28 juin 1995 (1995-06-28) * page 1, ligne 40 - ligne 42; revendications 1,2,3; figure 3; exemples 3,4 * * page 4, ligne 11 - ligne 47 *	1-12	
25	X WO 2014/143457 A1 (CONOCOPHILLIPS CO [US]; UMEA UNIVERSITY [SE]) 18 septembre 2014 (2014-09-18) * alinéas [0016], [0025], [0063] - [0066], [0074]; revendications 1,4,5,6,13; figures 2,3 *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
30	X FR 2 794 381 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 8 décembre 2000 (2000-12-08) * page 2, ligne 21 - ligne 27; revendications 5,6 *	1-12	C10G
35			
40			
45			
50	1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
55	Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 5 décembre 2016	Examinateur Deurinck, Patricia
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-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			

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

EP 16 30 5813

5 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.

05-12-2016

10	Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
	JP H11181447 A	06-07-1999	AUCUN			
15	US 2015108040 A1	23-04-2015	EP 3058051 A2			24-08-2016
			US 2015108040 A1			23-04-2015
			WO 2015057300 A2			23-04-2015
20	EP 0659869 A1	28-06-1995	AU 684574 B2			18-12-1997
			AU 8169694 A			29-06-1995
			CA 2138562 A1			23-06-1995
			CN 1109906 A			11-10-1995
			DE 69418162 D1			02-06-1999
			DE 69418162 T2			19-08-1999
			EP 0659869 A1			28-06-1995
25			JP 2633484 B2			23-07-1997
			JP H07228874 A			29-08-1995
			US 5510565 A			23-04-1996
30	WO 2014143457 A1	18-09-2014	AU 2014228640 A1			05-11-2015
			EP 2969123 A1			20-01-2016
			WO 2014143457 A1			18-09-2014
35	FR 2794381 A1	08-12-2000	BE 1012739 A3			06-02-2001
			CN 1277890 A			27-12-2000
			DE 10026693 A1			07-12-2000
			FR 2794381 A1			08-12-2000
			NL 1015329 C2			12-04-2002
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4911825 A [0006]
- US 5384040 A [0007]
- FR 2529802 [0063]
- US 4094777 A [0066]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **MASATOSHI YAMADA et al.** Mercury removal from natural gas condensate. *Surface Science and Catalysis*, 1995, vol. 92, 433-436 [0008]
- **CHARLES-PHILIPPE LIENEMANN et al.** *Fuel Processing Technology*, 2015, vol. 131, 254-261 [0082]