

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **90400549.3**

51 Int. Cl.⁵: **C10G 5/06, C10L 3/12**

22 Date de dépôt: **28.02.90**

30 Priorité: **09.03.89 FR 8903073**

43 Date de publication de la demande:
12.09.90 Bulletin 90/37

84 Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB GR IT NL SE

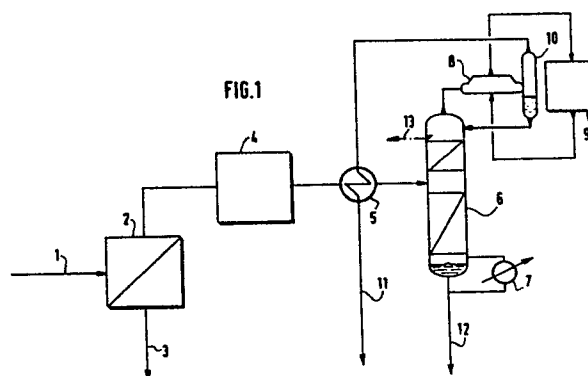
71 Demandeur: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07(FR)

72 Inventeur: **Chretien, Denis**
110, avenue du Général de Gaulle
F-94160 Saint Mande(FR)

74 Mandataire: **Le Moenner, Gabriel et al**
L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour l'etude et l'exploitation des procédés Georges Claude 75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07(FR)

54 **Procédé et installation de récupération des hydrocarbures les plus lourds d'un mélange gazeux.**

57 Une partie de l'hydrogène du gaz traité, qui est notamment un gaz résiduaire de raffinerie de pétrole, est tout d'abord éliminée (en 2). Le mélange restant est introduit à un niveau intermédiaire d'une colonne de distillation (6) qui comporte un condenseur de tête (8) fonctionnant à une température TF de l'ordre de -40° C ou plus. La teneur en hydrogène dudit mélange restant est choisie de manière que le point de rosée du gaz résiduaire évacué en tête de colonne soit légèrement supérieur à la température TF. Les hydrocarbures lourds sont recueillis en cuve de la colonne (6).



La présente invention est relative à la technique de récupération des hydrocarbures les plus lourds d'un mélange gazeux. Elle concerne plus particulièrement un procédé de récupération des hydrocarbures les plus lourds d'un mélange gazeux contenant en outre des constituants plus légers dont l'hydrogène, notamment pour la récupération des GPL (C_3^+) d'un gaz résiduaire de raffinerie de pétrole.

Dans les procédés habituels de récupération de GPL, on élimine à peu près totalement l'hydrogène par condensation partielle du mélange jusque vers -80°C .

Cette technique présente plusieurs inconvénients :

- l'obtention d'une température basse de -80°C conduit à l'utilisation d'un groupe frigorifique coûteux à deux étages ;
- le rendement de récupération des GPL est limité en fonction de la température basse choisie, par exemple à 97 ou 98 % pour -80°C ;
- la ligne d'échange thermique constitue un investissement coûteux ;
- les composés benzéniques et l'eau, mêmes présents à de très faibles teneurs, risquent de cristalliser dans la ligne d'échange thermique, conduisant à des bouchages ; il est donc nécessaire d'éliminer au préalable ces constituants.

L'invention a pour but de fournir un procédé nettement plus économique éliminant tous ces inconvénients.

A cet effet, le procédé suivant l'invention est caractérisé en ce que :

- on élimine une partie de l'hydrogène du mélange ;
- on introduit le mélange restant à un niveau intermédiaire d'une colonne de distillation comportant un condenseur de tête qui assure un reflux dans la colonne, ce condenseur étant refroidi par un appareil de refroidissement capable de fournir une température froide TF de l'ordre de -40°C ou supérieure à cette valeur ; et
- on détermine la teneur en hydrogène dudit mélange restant de façon que le point de rosée, à la pression de la colonne, de la fraction de ce mélange restant constituée par lesdits constituants plus légers soit supérieure à la température TF mais voisin de celle-ci.

Dans un premier mode de mise en oeuvre, l'élimination partielle de l'hydrogène est effectuée par perméation.

Dans une variante particulièrement adaptée aux cas où l'on souhaite produire simultanément de l'hydrogène pur, cette élimination partielle d'hydrogène est effectuée par adsorption PSA (Pressure Swing Adsorption), ledit mélange restant étant constitué par le gaz résiduaire de cette adsorption et étant comprimé avant d'être introduit dans la

colonne, la composition dudit mélange restant étant éventuellement ajustée par perméation.

L'invention a également pour objet une installation destinée à la mise en oeuvre d'un tel procédé. Cette installation est caractérisée en ce qu'elle comprend :

- des moyens d'élimination d'une partie de l'hydrogène du mélange, fournissant un mélange restant ; et
- une colonne de distillation alimentée par ce mélange restant et comportant un condenseur de tête qui assure un reflux dans la colonne, ce condenseur étant refroidi par un appareil de refroidissement capable de fournir une température froide TF de l'ordre de -40°C ou supérieure à cette valeur ;
- les moyens d'élimination partielle d'hydrogène étant adaptés pour que la fraction dudit mélange restant constituée par lesdits constituants plus légers ait, à la pression de la colonne, un point de rosée supérieur à la température TF mais voisin de celle-ci.

Des exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés, sur lesquels les figures 1 et 2 représentent schématiquement deux installations conformes à l'invention.

Dans les exemples représentés, on traite un gaz résiduaire de raffinerie de pétrole de composition typique suivante : 74 % H_2 , 12,2 % C_1 , 9,5 % C_2 , 2,7 % C_3 , 1,6 % C_4^+ , ainsi que des traces de composés benzéniques et d'eau, en vue d'en récupérer des GPL (C_3^+).

Le gaz à traiter est introduit sous 31 bars, via une conduite 1, dans l'espace haute-pression d'un perméateur 2. Le perméat, formant à peu près les deux-tiers du débit initial et constitué par de l'hydrogène à une pureté de 98 à 99 %, est évacué du perméateur en basse-pression sous quelques bars, par une conduite 3. Le résidu de la perméation, contenant la quasi-totalité des hydrocarbures, présente la composition suivante : 21,3 % H_2 , 36,7 % C_1 , 28,9 % C_2 , 8,2 % C_3 , 4,9 % C_4^+ , ainsi que des traces de composés benzéniques et d'eau. Ce résidu est desséché dans un appareil de dessiccation 4, puis refroidi dans un échangeur de chaleur indirect 5, puis introduit sous environ 30 bars à un niveau intermédiaire d'une colonne de distillation 6.

La colonne 6 est équipée en cuve d'un rebouilleur 7 fonctionnant à environ 100°C , et en tête d'un condenseur 8 fonctionnant à environ -40°C et réfrigéré par un appareil de refroidissement 9 constitué par un groupe frigorifique, par exemple à "Fréon", à un seul étage. La vapeur de tête de la colonne est partiellement condensée par le condenseur 8 puis séparée en une phase vapeur et une phase liquide dans un séparateur de phases 10. La phase vapeur contient la quasi-totalité de l'hydrogène, du méthane et de l'éthane contenus

dans le résidu de la perméation, et est évacuée par une conduite 11 en tant que gaz résiduaire de l'installation après avoir refroidi l'échangeur de chaleur 5. La phase liquide est renvoyée en reflux en tête de la colonne 6. Les GPL sont soutirés en cuve de colonne par une conduite 12.

Le résidu de la perméation contient une quantité d'hydrocarbures légers C_1 et C_2 imposée par la composition du gaz de départ. On détermine sa teneur en hydrogène, par un dimensionnement approprié du perméateur 2, de façon que le mélange de ces hydrocarbures légers et de l'hydrogène (c'est-à-dire en pratique le gaz résiduaire) ait, à la pression de la colonne 6, un point de rosée légèrement supérieur à la température la plus froide que peut atteindre le condenseur 8 avec un groupe frigorifique 9 à un seul étage, soit environ -40°C .

Ainsi, la partie supérieure de la colonne 6 effectue une élimination à peu près parfaite de l'hydrogène par lavage, de sorte que la seule perte en GPL est celle qui se produit dans le perméateur 2. En choisissant le point de rosée du gaz résiduaire très voisin de -40°C , on maintient au minimum compatible avec un groupe frigorifique 9 à un seul étage la quantité d'hydrogène éliminée par perméation, et donc la perte de GPL. En pratique, on constate que cette perte peut être rendue négligeable, de sorte que le rendement d'extraction des GPL est proche de 100 %.

Par ailleurs, grâce à l'absence de toute ligne d'échange de chaleur cryogénique, les composés benzéniques du gaz de départ ne présentent aucun inconvénient et se retrouvent simplement dans les GPL produits. De même, si la teneur en eau du gaz de départ est suffisamment faible, on peut éventuellement se passer de l'appareil de dessiccation 4.

En variante, comme indiqué en trait mixte en 13, on peut avec la même installation produire en plus une coupe C_1/C_2 en soutirant du liquide en tête de la colonne 6. Cependant, on abaisse alors le point de rosée de la vapeur de tête et du gaz résiduaire, ce qui nécessite en compensation une plus forte élimination d'hydrogène par perméation et, par suite, conduit à une dégradation du rendement d'extraction des GPL.

L'installation de la figure 2 ne diffère de celle de la figure 1 que par le traitement du gaz en amont de l'échangeur de chaleur 5. Elle convient notamment lorsque l'on désire produire de l'hydrogène très pur, par exemple destiné à des applications électroniques.

En effet, le gaz de départ est tout d'abord traité par adsorption PSA (Pressure Swing Adsorption) dans un appareil d'adsorption 2A, qui en élimine à peu près la même quantité d'hydrogène que précédemment. Le mélange restant, constitué par le gaz résiduaire de l'appareil 2A, est disponible à

une basse pression typiquement voisine de la pression atmosphérique. Il est recomprimé à environ 30 bars par un compresseur 13, puis refroidi dans l'échangeur 5, puis introduit dans la colonne 6 comme précédemment.

Si la teneur en hydrogène du gaz résiduaire de l'appareil 2A conduit à un point de rosée du gaz résiduaire de la colonne voisin de -40°C ou supérieur à cette valeur, on choisit simplement un groupe frigorifique 9 fonctionnant à ce point de rosée. Le rendement d'extraction des GPL sera alors toujours pratiquement de 100 %, puisqu'aucune perte en GPL ne se produit dans l'appareil 2A.

Par contre, si cette teneur en hydrogène est trop élevée (d'où un point de rosée en tête de colonne inférieur à -40°C), on l'abaisse à une valeur fournissant un point de rosée légèrement supérieur à -40°C , au moyen d'un perméateur 14 monté entre la sortie du compresseur 13 et de l'échangeur 5, comme schématisé en trait interrompu à la figure 2.

On comprend que l'invention peut s'appliquer à d'autres cas de récupération d'hydrocarbures lourds. Par exemple, avec le même gaz de départ que ci-dessus, on peut récupérer uniquement les C_4^+ , en choisissant la pression de la colonne et la teneur en hydrogène du mélange introduit dans cette colonne de façon que le point de rosée du mélange H_2 , C_1 , C_2 et C_3 constituant le gaz résiduaire de la colonne soit supérieur à -40°C ; on choisira un appareil de refroidissement 9 adapté à cette température, cet appareil pouvant éventuellement être constitué par une simple circulation d'eau à la température ambiante.

Revendications

1. Procédé de récupération des hydrocarbures les plus lourds d'un mélange gazeux contenant en outre des constituants plus légers dont l'hydrogène, notamment pour la récupération des GPL (C_3^+) d'un gaz résiduaire de raffinerie de pétrole, caractérisé en ce que :

- on élimine une partie de l'hydrogène du mélange ;
- on introduit le mélange restant à un niveau intermédiaire d'une colonne de distillation (6) comportant un condenseur de tête (8) qui assure un reflux dans la colonne, ce condenseur étant refroidi par un appareil de refroidissement (9) capable de fournir une température froide TF de l'ordre de -40°C ou supérieure à cette valeur ; et
- on détermine la teneur en hydrogène dudit mélange restant de façon que le point de rosée, à la pression de la colonne, de la fraction de ce mélange restant constituée par lesdits constituants plus légers soit supérieure à la température TF mais

voisin de celle-ci.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite élimination partielle d'hydrogène est effectuée par perméation (en 2), ledit mélange restant étant constitué par le résidu de cette perméation.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que ledit résidu subit une dessication (en 4) avant d'être introduit dans la colonne (6).

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite élimination partielle d'hydrogène est effectuée par adsorption PSA (en 2A), ledit mélange restant étant constitué par le gaz résiduaire de cette adsorption et étant comprimé (en 13) avant d'être introduit dans la colonne (6), la composition dudit mélange restant étant éventuellement ajustée par perméation (en 14).

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit mélange restant est refroidi (en 5) par échange de chaleur indirect avec un gaz résiduaire produit en tête de la colonne (6).

6. Installation de récupération des hydrocarbures les plus lourds d'un mélange gazeux contenant en outre des constituants plus légers dont l'hydrogène, notamment pour la récupération des GPL (C_3^+) d'un gaz résiduaire de raffinerie de pétrole, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- des moyens (2 ; 2A,14) d'élimination d'une partie de l'hydrogène du mélange, fournissant un mélange restant ; et

- une colonne de distillation (6) alimentée par ce mélange restant et comportant un condenseur de tête (8) qui assure un reflux dans la colonne, ce condenseur étant refroidi par un appareil de refroidissement (9) capable de fournir une température froide TF de l'ordre de -40°C ou supérieure à cette valeur ;

- les moyens d'élimination partielle d'hydrogène étant adaptés pour que la fraction dudit mélange restant constituée par lesdits constituants plus légers ait, à la pression de la colonne, un point de rosée supérieur à la température TF mais voisin de celle-ci.

7. Installation suivant la revendication 6, caractérisée en ce que lesdits moyens d'élimination partielle d'hydrogène sont constitués par un perméateur (2).

8. Installation suivant la revendication 7, caractérisée en qu'un appareil de dessication (4) est disposé à la sortie haute-pression du perméateur (2).

9. Installation suivant la revendication 6, caractérisée en ce que lesdits moyens d'élimination partielle d'hydrogène sont constitués par un adsorbent PSA (2A), un compresseur (13), éventuellement suivi d'un perméateur (14), étant interposé entre la sortie de gaz résiduaire de cet adsorbent

et la colonne (6).

10. Installation suivant l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend un échangeur de chaleur indirect (5) alimenté d'une part par ledit mélange restant, d'autre part par un gaz résiduaire produit en tête de la colonne (6).

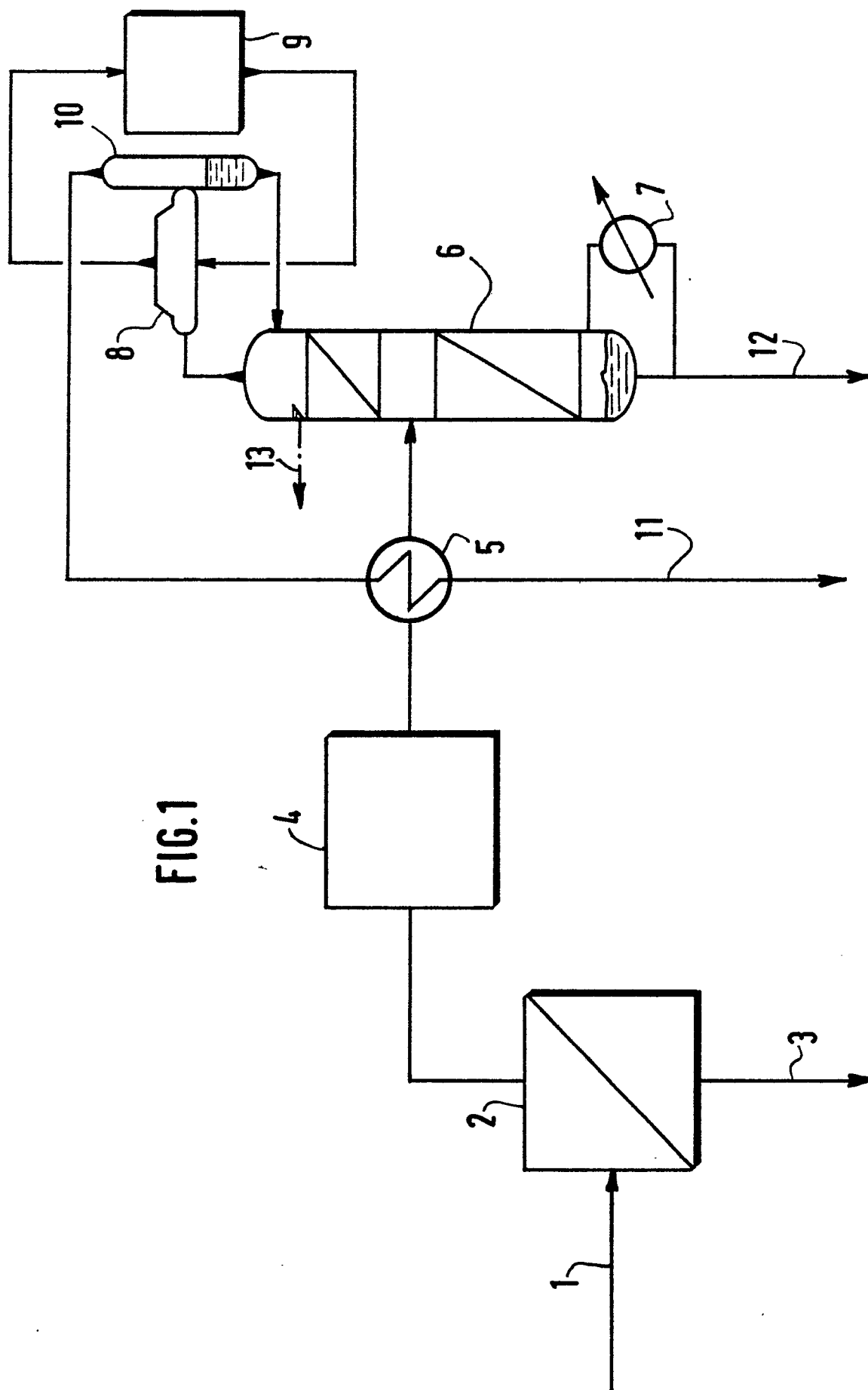
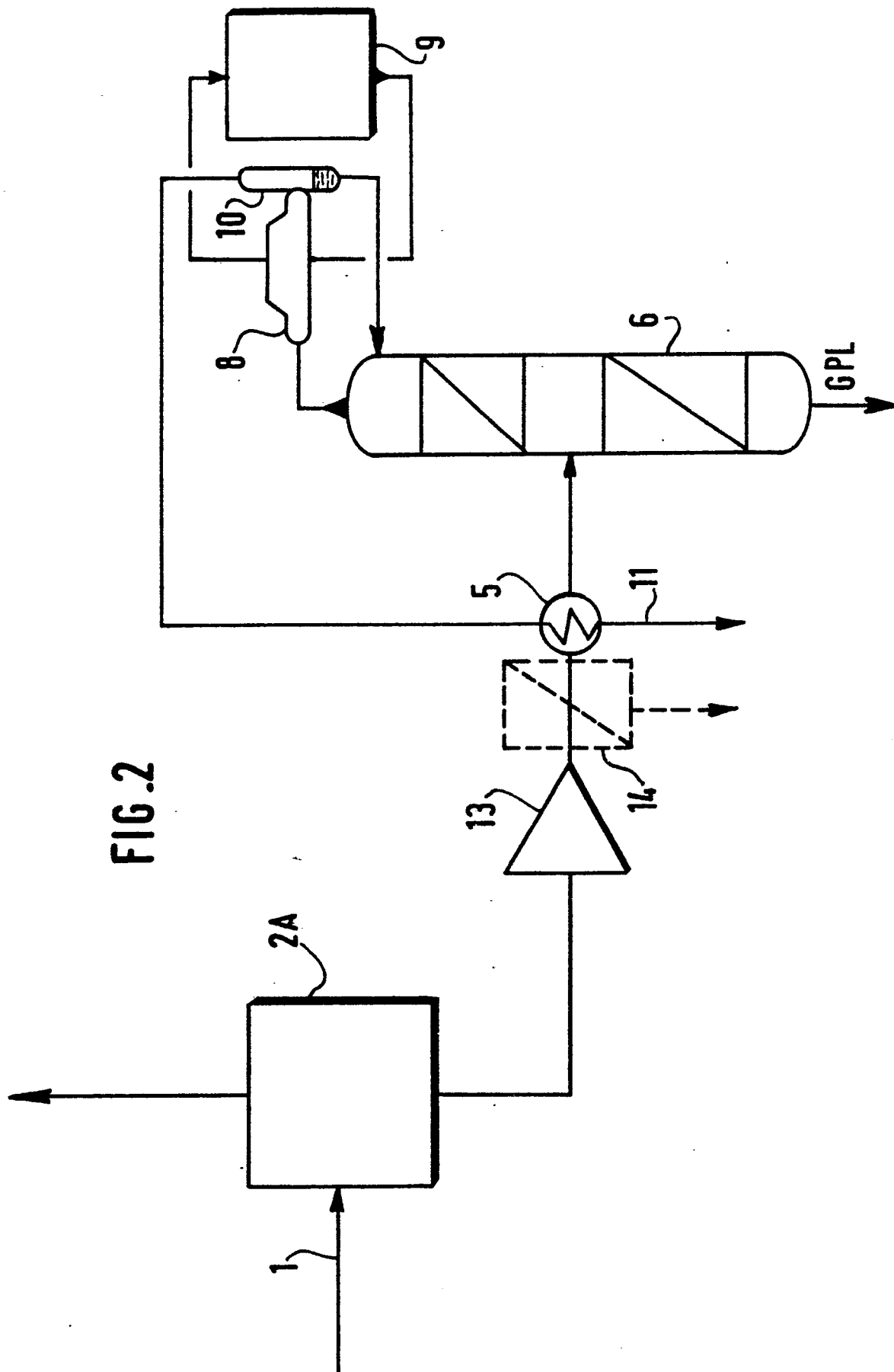


FIG. 1





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 0549

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
	Eléments de la technique relevés: néant. -----	
		CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5) C 10 G 5/06 C 10 L 3/12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C 10 G 5/00 C 07 C 7/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 06-06-1990	Examineur VAN GEYT J.J.A.
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		