



(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
02.07.1997 Bulletin 1997/27

(51) Int Cl.6: C10L 3/10

(21) Numéro de dépôt: 96402805.4

(22) Date de dépôt: 19.12.1996

(84) Etats contractants désignés:  
DE ES GB IT NL

(30) Priorité: 27.12.1995 FR 9515524

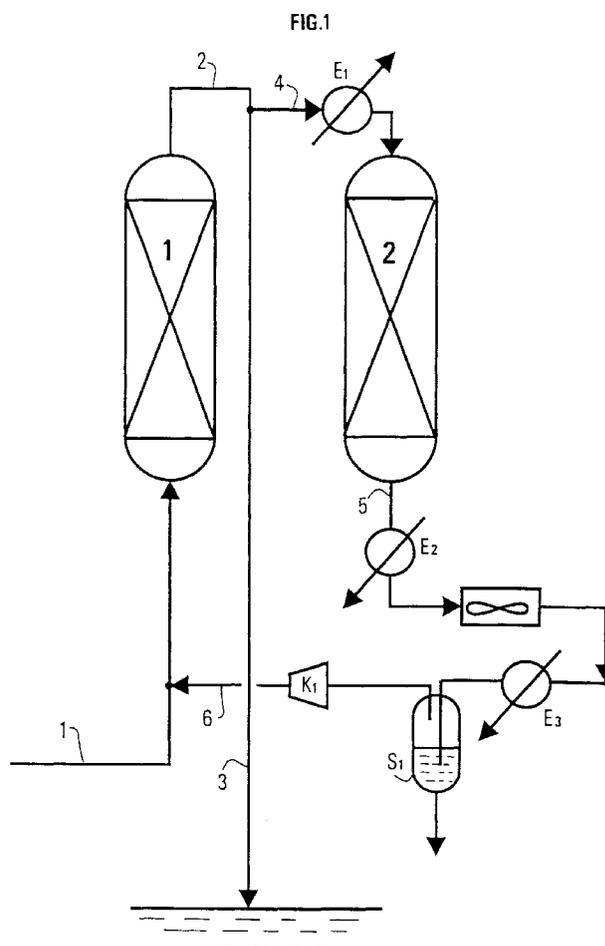
(71) Demandeur: Institut Français du Pétrole  
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:  
• Jullian, Sophie  
92500 Rueil Malmaison (FR)  
• Thomas, Michel  
92500 Rueil Malmaison (FR)  
• Rojey, Alexandre  
92500 Rueil Malmaison (FR)

(54) Procédé de traitement global de gaz naturel sur un site de stockage

(57) On décrit un procédé de traitement global de gaz naturel contenant un agent odorisant sur un site de stockage, ce procédé incluant une phase de stockage et une phase de déstockage mettant en jeu au moins

deux adsorbants A et B, et dans lequel, pendant la phase de stockage, on extrait l'agent odorisant du gaz et, pendant la phase de déstockage, on extrait l'eau et l'H<sub>2</sub>S contenus dans le gaz.



## Description

L'invention concerne un procédé de traitement global de gaz naturel sur un site de stockage tel que par exemple un stockage souterrain.

5 Elle a plus particulièrement pour objet le traitement du gaz naturel par un seul procédé utilisant des adsorbants, aussi bien pendant la période de stockage que pendant la période de déstockage sur les sites de stockage.

Dans de nombreux pays, dont la France, le gaz destiné à la distribution publique doit posséder une odeur caractéristique. Pour ce faire, lorsque la teneur en mercaptans ne permet pas d'atteindre le niveau requis de l'échelle des intensités olfactives, il est nécessaire d'effectuer l'odorisation du gaz.

10 Ceci est fait par ajout d'un agent odorisant condensable qui est par exemple le tétrahydrothiophène THT ( $C_4H_8S$ ), par exemple à raison de 20 à 25 mg/Nm<sup>3</sup>.

L'agent odorisant peut également être un mercaptan pur ou en mélange avec un alcool léger par exemple le méthanol.

15 L'odorisation est réalisée en chacun des points du réseau de transport au moyen d'unités d'odorisation centralisées que l'on trouve sur :

- les stations de livraison de gaz aux frontières;
- les terminaux méthaniers; et
- les sorties de stockage souterrain.

20 L'agent odorisant est injecté dans les stations de livraison avant que le gaz ne soit stocké. Pendant la période de stockage, dans le cas d'un stockage souterrain, l'agent odorisant et les produits soufrés sont adsorbés en partie dans le milieu poreux. De plus, lors des traitements sur le site pour amener le gaz aux spécifications du réseau, une partie de l'agent odorisant est perdue avec les produits à éliminer.

25 Au total, près de la moitié de l'agent odorisant présent initialement dans le gaz avant le stockage risque d'être éliminée au cours des diverses étapes. C'est pourquoi, lors de la récupération du gaz (phase de déstockage), un ajout important d'agent odorisant est nécessaire, ce qui constitue une opération coûteuse.

30 Sur les sites de stockage souterrain, lors de la phase de déstockage, réalisée par exemple en hiver, des opérations de mise aux spécifications de réseau sont nécessaires et comprennent des opérations de deshydratation et de désulfuration du gaz.

35 En effet, lorsqu'il sort du stockage, le gaz est généralement saturé en eau et il faut le déshydrater pour atteindre à la spécification de réseau, soit par exemple 20 à 50 mg/Nm<sup>3</sup> de gaz. De même, le gaz peut contenir de l'hydrogène sulfuré  $H_2S$ , qui peut se former dans le réservoir par action bactérienne et il faut le traiter pour atteindre la spécification requise sur le réseau qui est généralement de quelques ppm, par exemple 7 mg/Nm<sup>3</sup>. Dans la pratique, les techniques traditionnelles de deshydratation (par exemple lavage au glycol) et de désulfuration (par exemple lavage aux amines, ou autres procédés chimiques) sont utilisées séparément.

L'objet de l'invention concerne un procédé d'adsorption permettant pendant les phases de stockage de séparer l'agent odorisant du gaz envoyé au stockage et de traiter pendant les phases de déstockage le gaz sortant du stockage pour atteindre les spécifications du réseau.

40 On a ainsi découvert qu'il était possible d'utiliser une même installation pour désodoriser le gaz provenant du réseau et récupérer l'agent odorisant avant injection dans le réservoir de stockage pendant les phases de stockage et déshydrater et désulfurer le gaz issu du réservoir de stockage avant de l'envoyer sur le réseau, pendant les phases de déstockage.

45 Le procédé selon l'invention utilise au moins deux zones d'adsorption, l'une au moins desdites zones fonctionnant alternativement en régime d'adsorption et de désorption, et un circuit de désorption où une partie du gaz traité est réutilisée pour régénérer le lit saturé en impuretés. Les tamis moléculaires utilisés sont ceux connus de l'homme de l'art, tels que par exemple les tamis A et notamment le tamis 5A, les tamis X et Y, ou ceux de type MFI. Ils constituent, séparément ou en mélange, un adsorbant adapté aussi bien à l'adsorption de l'odorisant pendant la phase de stockage qu'à celle de l' $H_2S$  et l' $H_2O$  pendant la phase de déstockage.

50 Un avantage particulièrement important du procédé réside dans le fait que le même procédé est utilisé pendant la phase de stockage du gaz provenant du réseau pour séparer l'odorisant et la phase de déstockage pour le traitement du gaz provenant du réservoir, comme décrit ci-après.

55 La phase de stockage est décrite de façon plus détaillée ci-après, en relation avec la figure 1. Au départ, un adsorbent A régénéré opère en mode d'adsorption 1 et un adsorbent B, préalablement chargé en odorisant, opère en mode de régénération 2. Le gaz provenant du réseau et contenant de l'odorisant est envoyé par la ligne 1 au bas de l'adsorbent A. L'odorisant est retenu dans la microporosité de l'adsorbent et le gaz produit en tête par la ligne 2 est donc désodorisé. Au moins une partie de ce gaz (par exemple de 70 à 95 % et de préférence de 80 à 85 %) est envoyée par la ligne 3 directement dans le réservoir de stockage ; la partie restante (5 à 30 % et de préférence 15 à 20 %) est

envoyée par la ligne 4 comme gaz de régénération dans l'adsorbent B opérant en mode de régénération 2. Ce gaz est chauffé par exemple au moyen d'un four E1 à une température appropriée avant d'être injecté au haut de l'adsorbent B. Dans celui-ci, il désorbe l'odorisant contenu dans la microporosité. Le gaz récupéré en fond par la ligne 5 est donc un gaz chargé en odorisant. Il est ensuite refroidi dans un échangeur E2 qui peut être suivi d'un aérorefrigérant et d'un refroidissement à l'eau E3. L'odorisant en phase liquide est alors récupéré dans un séparateur S1. On peut utiliser tout séparateur classique connu de l'homme de l'art. Dans une variante du procédé, la régénération peut être réalisée par circulation du gaz régénérant de bas en haut dans l'adsorbent B.

L'adsorbent B en mode 2 est donc progressivement régénéré par élimination de l'odorisant, qui est récupéré pour pouvoir être plus tard réinjecté pendant les phases de déstockage.

Après séparation de l'odorisant, le gaz qui a été utilisé pour la régénération de l'adsorbent B contient de l'odorisant à une teneur égale à sa pression partielle à la température du séparateur. Il est alors repris par la ligne 6 et, après compression dans le compresseur K1, mélangé au gaz provenant du réseau par la ligne 1 pour être introduit dans l'adsorbent A en mode 1.

Les conditions de mise en oeuvre sont choisies de telle sorte que le gaz soutiré constitue l'agent de régénération. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un agent supplémentaire qui peut être coûteux à approvisionner.

Les adsorbents peuvent être remplis d'un adsorbant unique mis en forme ou de plusieurs couches de différents adsorbants.

L'ensemble des deux zones d'adsorption ainsi mises en oeuvre permet de produire un gaz désodorisé, qui peut être envoyé au stockage et en même temps de récupérer l'odorisant, qui pourra être réinjecté pendant une phase de déstockage ultérieure.

Pendant une phase de stockage, qui peut durer par exemple une centaine de jours, la durée de la demi-période d'adsorption pour un des deux adsorbents A et B peut varier entre quelques heures et quelques jours. La régénération est effectuée pendant quelques heures, par exemple de 5 à 10 heures, puis l'adsorbent régénéré est maintenu en l'état, en mode 2, avant de remplacer en mode 1 l'adsorbent saturé en odorisant au bout de la demi-période d'adsorption.

La phase de déstockage est décrite de façon détaillée ci-après en liaison avec la figure 2.

C'est par exemple l'adsorbent A qui est au départ en mode d'adsorption 3, cependant que l'adsorbent B, saturé en impuretés (eau et H<sub>2</sub>S) est en mode 4 de régénération. Le gaz soutiré du réservoir, saturé en eau, est envoyé au bas de l'adsorbent A, par la ligne 7. L'eau et l'hydrogène sulfuré sont retenus dans la microporosité de l'adsorbant et le gaz produit en tête par la ligne 8 est donc aux spécifications du réseau. Une partie (en général 70 à 95 % et de préférence de 80 à 85 %) de ce gaz est envoyée directement dans le réseau après les étapes traditionnelles de recompression (K2); une autre partie (soit de 5 à 30 % et de préférence 15 à 20 %) est envoyée par la ligne 9 pour être utilisée comme gaz de régénération de l'adsorbent B en mode 4. Ce gaz utilisé pour la régénération est chauffé par exemple au moyen d'un four E4 à une température appropriée avant d'être injecté en haut de l'adsorbent B, où il désorbe les impuretés (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S) contenues dans la microporosité. Le gaz récupéré en fond par la ligne 10 est donc un gaz chargé en eau et en H<sub>2</sub>S. Dans une variante du procédé, la régénération peut être réalisée par circulation du gaz régénérant de bas en haut dans l'adsorbent B. Le gaz issu de l'adsorbent B peut être refroidi dans un échangeur E5 puis il est soumis à un traitement d'élimination d'H<sub>2</sub>S mis en oeuvre dans la zone S2. On peut utiliser par exemple un procédé d'absorption chimique utilisant une solution catalytique qui permet la production et la décantation de soufre élémentaire tel que décrit par exemple dans la demande FR-A-2700713, au nom du même déposant. Le gaz désulfuré quitte cette zone par la ligne 11. Il est refroidi, par exemple au moyen d'un aérorefrigérant et éventuellement par une réfrigération supplémentaire à l'eau E6. L'eau condensée est ensuite récupérée dans un séparateur tel que ceux connus de l'homme de l'art.

L'adsorbent B est donc progressivement régénéré par élimination des impuretés (H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>S) qu'il contient.

Après séparation de l'eau et de l'hydrogène sulfuré, le gaz qui a été utilisé pour la régénération contient de l'eau à une teneur égale à sa pression partielle à la température du séparateur. Il est alors recomprimé dans le compresseur K3 et envoyé par la ligne 12 vers la ligne 7 pour être mélangé au gaz provenant du stockage pour être introduit dans l'adsorbent A.

Les conditions de mise en oeuvre sont choisies de telle sorte que le gaz soutiré constitue l'agent de régénération et il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un agent supplémentaire.

L'ensemble de ces deux zones d'adsorption permet donc de produire un gaz aux spécifications pour être envoyé au réseau. Pendant la phase de déstockage, l'odorisant extrait pendant une phase de stockage antérieure peut être réinjecté dans le gaz envoyé au réseau.

La phase de déstockage peut durer par exemple quelques dizaines de jours et comprend des cycles dont la demi-période est par exemple de quelques heures.

La description de l'invention qui précède a, par simplification, été faite en utilisant deux adsorbents A et B. Il doit être entendu que dans l'invention l'utilisation d'un nombre d'adsorbents supérieur à 2 peut être rendue nécessaire par les conditions de débit et composition du gaz du site considéré. Dans ce cas, il peut y avoir utilisation simultanée de

## EP 0 781 832 A1

plusieurs adsorbants en mode d'adsorption, aussi bien en phase de stockage que de déstockage.

Les caractéristiques de l'invention apparaîtront clairement à la lecture de la description d'un mode de réalisation particulier donnée ci-après à titre d'exemple non limitatif.

### 5 Exemple

Pendant la phase de stockage, qui dure à peu près 100 jours, un gaz naturel dont la composition moyenne est fournie dans le tableau 1 et provenant du réseau de distribution à la température de 25°C et la pression de 50 bar est introduit par la ligne 1 en fond d'un adsorbant A en mode 1 avec un débit de  $10^5$  Nm<sup>3</sup>/h.

Composition	% molaire
N2	8.
C1	85.
C2	4.
C3	1.
iC4	0.1
nC4	0.1
C5+	0.1
CO2	1.7

Impuretés	g/Nm <sup>3</sup>
H2O	50
H2S	5
THT	25

tableau 1

Cet adsorbant contient 20 tonnes de tamis moléculaire adsorbant sélectivement les composés soufrés et l'eau. L'adsorbant A est maintenu en adsorption pendant une demi-période de 10 jours. Le gaz qui sort en tête de l'adsorbant est débarrassé de son odorant et peut donc être envoyé au stockage souterrain. En régime d'adsorption, l'adsorbant est donc chargé d'odorant pendant toute la demi-période, la vitesse dans l'adsorbant est de 8 à 10 m/mn. A la fin de cette demi-période, l'adsorbant A passe en mode 2 de régénération et l'adsorbant B en mode d'adsorption 1. Pendant un temps de 8 h, une partie du gaz purifié sortant de l'adsorbant B est utilisé pour régénérer l'adsorbant A. Cette fraction de l'effluent (18 %, soit dans cet exemple  $18 \cdot 10^3$  Nm<sup>3</sup>/h) est chauffé d'abord par un échangeur tête/fond puis par un four EI afin d'atteindre une température de 200°C. Ce gaz chaud traverse l'adsorbant de haut en bas et désorbe l'odorant THT adsorbé pendant la phase d'adsorption. L'effluent qui sort en fond est donc chargé en THT. Cet effluent est refroidi d'abord par l'échangeur tête/fond déjà mentionné, puis par un aérorefrigérant afin d'atteindre la température de condensation de l'odorant qui est ensuite récupéré dans un séparateur S1. A la sortie du séparateur S1, le gaz est remélangé, après compression dans le compresseur K1, à la charge de l'adsorbant B afin d'être retraité. Cette opération de régénération étant terminée, l'adsorbant est maintenu en l'état, en attendant d'être réutilisé en adsorption.

La phase de production du stockage souterrain dure à peu près 50 jours. Le gaz naturel contenu dans le stockage souterrain, ayant la composition moyenne fournie dans le tableau 1 ci-dessus mais saturé en eau et avec une teneur en H<sub>2</sub>S de 20 mg/Nm<sup>3</sup>, sort du stockage à la température de 25°C et à la pression de 50 bar. Il est introduit en fond de l'adsorbant A en mode d'adsorption 3 avec un débit de  $4 \cdot 10^5$  Nm<sup>3</sup>/h.

L'adsorbant A est maintenu en mode d'adsorption 3 pendant 6 heures. Le gaz qui sort en tête de l'adsorbant est déshydraté et désulfuré et peut donc être envoyé au réseau par la ligne 8 sans autre purification. Les teneurs résiduelles

en H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>S sont respectivement de 15 mg/Nm<sup>3</sup> et 5mg/Nm<sup>3</sup>. En régime d'adsorption, l'adsorbant est donc chargé d'eau et d'H<sub>2</sub>S pendant toute la période, la vitesse dans l'adsorbeur est de 10 à 12 m/mn. A la fin de cette période, l'adsorbeur A passe en mode de régénération 4 et l'adsorbeur B en mode d'adsorption 3. Pendant une demi-période égale à la demi-période d'adsorption, une partie du gaz purifié sortant de l'adsorbeur B est utilisé pour régénérer l'adsorbeur A. Cette fraction de l'effluent (16 %, soit 16.10<sup>3</sup>Nm<sup>3</sup>/h) est chauffée d'abord par un échangeur tête/fond, puis par un four E4 afin d'atteindre une température de 200°C. Ce gaz chaud traverse l'adsorbeur de haut en bas et désorbe les constituants adsorbés pendant la phase d'adsorption (produits soufrés et eau). L'effluent qui sort en fond est donc chargé en impuretés. Cet effluent est refroidi par l'échangeur tête/fond déjà mentionné, avant d'être introduit dans un procédé d'absorption chimique qui permet la production et la décantation de soufre élémentaire. A la sortie de cette opération, le gaz est saturé en eau. Il est alors refroidi à la température de 35°C par un aéroréfrigérant et l'eau est récupérée dans un séparateur S3. A la sortie du séparateur, le gaz est remélangé, après recompression dans le compresseur K3, à la charge de l'adsorbeur B afin d'être retraité, car il est saturé en eau. Cette opération de régénération étant terminée, l'adsorbeur A est réutilisé en mode d'adsorption 3. Les deux adsorbeurs sont donc utilisés alternativement en adsorption et désorption avec des cycles de 12 heures (deux demi-périodes de 6 heures).

## Revendications

1. Procédé de traitement d'un gaz naturel comprenant une phase de stockage et une phase de déstockage, caractérisé en ce que l'on utilise au moins deux adsorbeurs fonctionnant tour à tour en adsorption et en désorption (régénération), pour éliminer l'agent odorisant présent dans le gaz à envoyer au stockage, pendant la phase de stockage, et pour éliminer les impuretés, eau et hydrogène sulfuré, présentes dans le gaz issu du stockage pendant la phase de déstockage.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que :
  - la phase de stockage comprend plusieurs cycles comportant au moins deux demi-périodes pendant lesquelles deux adsorbeurs A et B sont utilisés en mode 1 d'adsorption et en mode 2 de régénération; pendant la première demi-période, le gaz contenant un agent odorisant condensable est envoyé dans l'adsorbeur A contenant un adsorbant opérant en mode 1, qui retient ledit agent; en sortie dudit adsorbeur A, au moins une partie du gaz est envoyée directement dans le réservoir de stockage souterrain; la partie restante est envoyée vers l'adsorbeur B opérant en mode 2, après chauffage à une température appropriée et pendant le temps nécessaire à la régénération dudit adsorbeur B; le gaz sortant dudit adsorbeur B, contenant l'agent déodorisant désorbé est ensuite refroidi et la majeure partie de l'agent odorisant condensé est recueilli; le gaz ainsi partiellement épuré est joint à l'alimentation de l'adsorbeur A; les adsorbeurs A et B sont ensuite intervertis, l'adsorbeur B étant alors utilisé en mode d'adsorption et l'adsorbeur A en mode de régénération, pendant la deuxième demi-période du cycle;
  - et en ce que la phase de déstockage comprend elle aussi plusieurs cycles comportant au moins deux demi-périodes pendant lesquelles les adsorbeurs A et B sont utilisés en mode d'adsorption 3 et en mode de régénération 4; pendant la première demi-période, le gaz issu du stockage et contenant à titre d'impuretés au moins de l'eau et de l'hydrogène sulfuré est envoyé vers par exemple l'adsorbeur A opérant en mode 3, dont l'adsorbant retient l'eau et l'hydrogène sulfuré; en sortie dudit adsorbeur A, une partie du gaz est envoyée directement dans le réseau; la partie restante est envoyée vers l'adsorbeur B opérant en mode 4 à une température appropriée; le gaz sortant dudit adsorbeur B, contenant l'eau et l'hydrogène sulfuré désorbés, est soumis à un traitement d'élimination de l'hydrogène sulfuré et refroidi, la majeure partie de l'eau étant ainsi séparée par condensation; le gaz ainsi partiellement épuré est joint à l'alimentation de l'adsorbeur A; les adsorbeurs A et B sont ensuite intervertis pendant la deuxième demi-période du cycle, pendant laquelle l'adsorbeur B est utilisé en mode d'adsorption et l'adsorbeur A en mode de régénération.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que chaque adsorbeur contient au moins un lit d'adsorbant constitué d'un tamis moléculaire.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le tamis moléculaire est choisi parmi les tamis A, les tamis X et Y et les tamis de type MFI.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'adsorbeur fonctionnant en mode d'adsorption est parcouru par le gaz à purifier de bas en haut.

## EP 0 781 832 A1

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'adsorbeur fonctionnant en mode de régénération est parcouru par le gaz régénérant de haut en bas.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la phase de stockage dure une centaine de jours avec des cycles dont la période est de quelques heures à quelques jours, et en ce que la phase de déstockage dure quelques dizaines de jours avec des cycles dont la demi-période est de quelques heures.
- 10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que pendant la phase de stockage, la demi-période de régénération se compose d'un temps de régénération proprement dit, où une partie des gaz provenant de l'adsorbeur A est envoyée vers l'adsorbeur B et d'un temps de mise en attente, où la totalité du gaz issu de l'adsorbeur A est envoyée au stockage.
- 15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, au cours de la phase de stockage, pendant la demi-période d'adsorption par l'adsorbeur A, la régénération de l'adsorbeur B est effectuée pendant une durée de 5 à 10 heures.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que, au cours de la phase de stockage, la partie du gaz envoyée vers l'adsorbeur B en mode de régénération 2 représente de 5 à 30%, de préférence 15 à 20%, du gaz issu de l'adsorbeur A en mode d'adsorption 1, pendant le temps de régénération proprement dit.
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, au cours de la phase de stockage, la partie du gaz envoyée vers l'adsorbeur B en mode de régénération 4 représente de 5 à 30%, de préférence 15 à 20%, du gaz issu de l'adsorbeur A en mode d'adsorption 3.
- 30 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, au cours de la phase de stockage ou de la phase de déstockage, on utilise au moins trois adsorbants, dont au moins deux sont utilisés simultanément en adsorption.
- 35 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'agent odorisant extrait du gaz lors d'une phase de stockage est réinjecté dans le gaz issu d'une phase de déstockage ultérieure.
- 40 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'agent odorisant est le tétrahydrothiophène (THT).
- 45
- 50
- 55

FIG.1

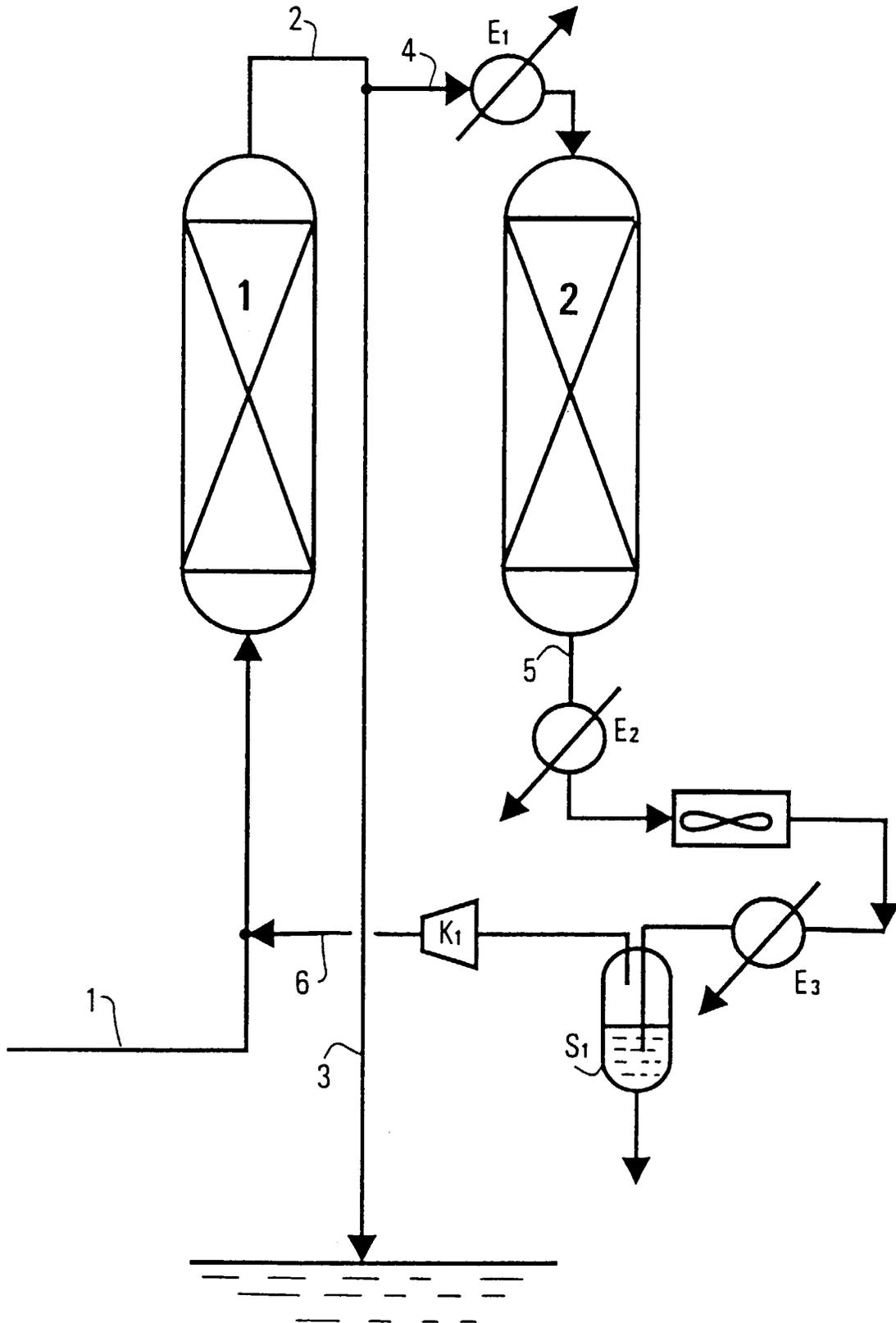
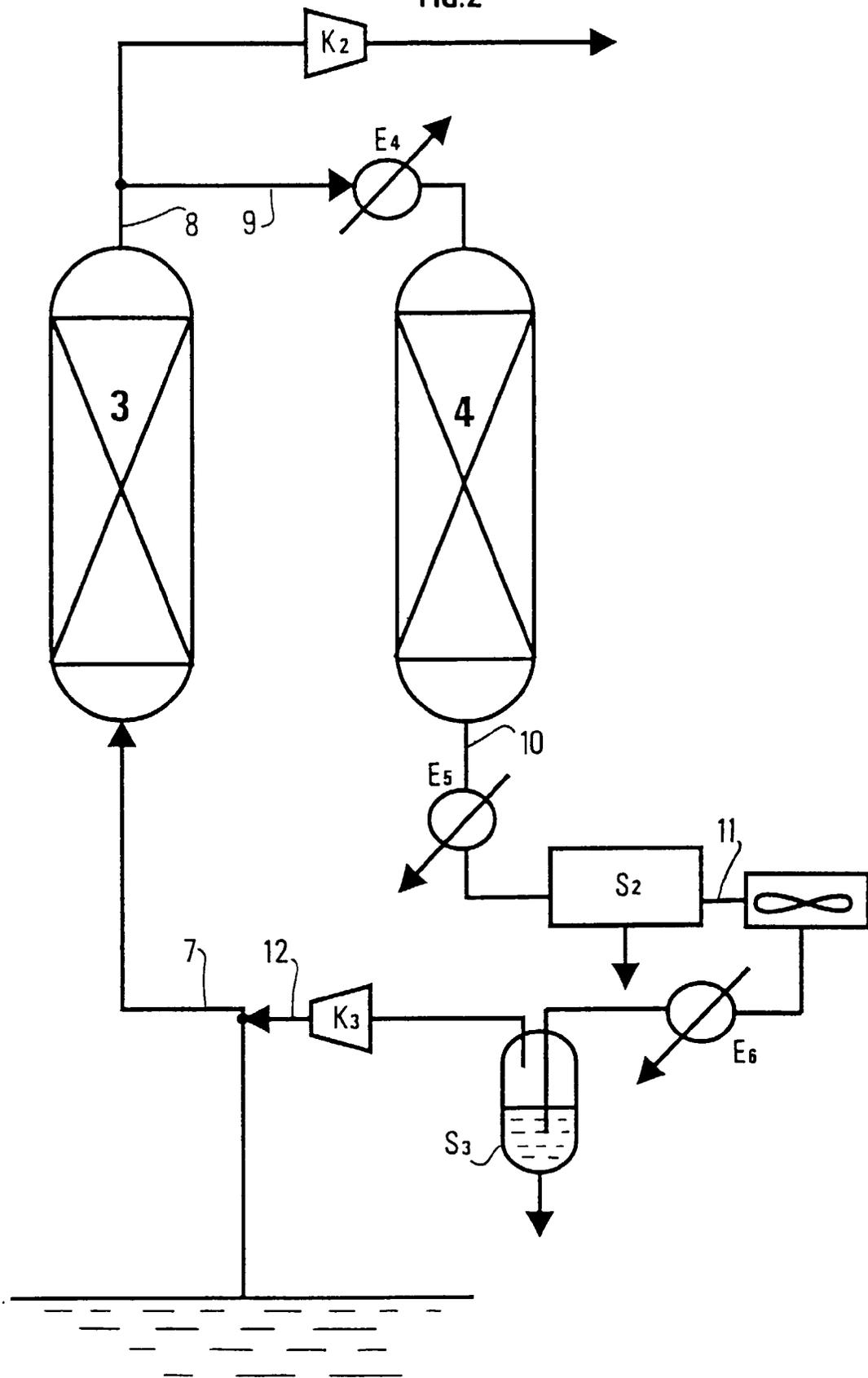


FIG.2





Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 40 2805

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.6)
X	DE 43 27 522 A (AUF ADLERSHOFER UMWELTSCHUTZTE) 16 Février 1995 * revendication 1 * * exemple 1 * * figure 1 * -----	1,2,4-6	C10L3/10
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 3 Avril 1997	Examineur De Herdt, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (POMC02)