

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 783 031 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

09.07.1997 Bulletin 1997/28

(51) Int Cl.⁶: C10L 3/10

(21) Numéro de dépôt: 96402909.4

(22) Date de dépôt: 27.12.1996

(84) Etats contractants désignés:

DE DK GB IT

(30) Priorité: 28.12.1995 FR 9515626

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:

- Rojey, Alexandre
92500 Rueil Malmaison (FR)
- Lebas, Etienne
92500 Rueil Malmaison (FR)
- Larue, Joseph
92500 Rueil Malmaison (FR)
- Minkinen, Ari
78860 Saint Nom La Breteche (FR)

(54) **Procédé de déshydratation, de désacidification et de dégazolinage d'un gaz naturel, utilisant un mélange de solvants**

(57) On décrit un procédé de déshydratation, de désacidification et de dégazolinage d'une gaz caractérisé en ce que :

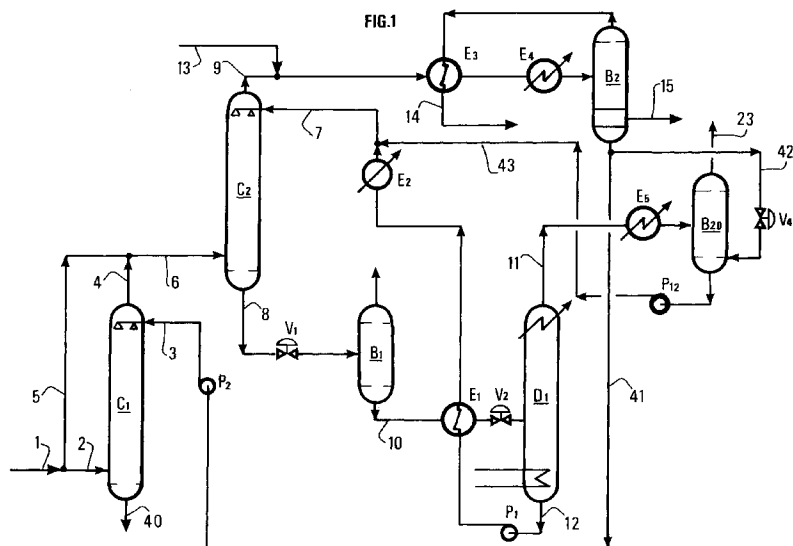
(a) au moins une fraction du gaz est mise en contact avec une phase aqueuse contenant du méthanol, le gaz étant ainsi chargé en méthanol à la sortie de l'étape (a) ;

(b) le gaz sortant de l'étape (a) est mis en contact avec un mélange de solvants comprenant du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol, le gaz sortant de l'étape (b) étant ainsi au moins en partie débarrassé des gaz acides qu'il

contient à l'entrée dans le procédé ;

(c) le mélange de solvants provenant de l'étape (b) chargé en gaz acides est au moins en partie régénéré par réduction de la pression et/ou chauffage en libérant au moins en partie les gaz acides, le mélange de solvants au moins partiellement régénéré, étant à l'issue de l'étape (c), recyclé à l'étape (b) ; et

(d) le gaz provenant de l'étape (b) est réfrigéré en produisant au moins une phase aqueuse contenant du méthanol, qui est au moins en partie recyclée à l'étape (a).



EP 0 783 031 A1

Description

L'invention concerne un procédé de déshydratation et/ou de dégazolinage de gaz naturel, utilisant un mélange de solvants.

Le traitement d'un gaz naturel requiert la déshydratation, le dégazolinage, lorsque le gaz naturel contient des hydrocarbures condensables et la désacidification de ce gaz lorsque la proportion de gaz acides qu'il contient est trop élevée.

Il est possible de déshydrater et de dégazoliner un gaz tel qu'un gaz naturel en le réfrigérant en présence de méthanol pour éviter la formation de glace et/ou d'hydrates.

Il a été découvert, et c'est là un des objets de la présente invention, que le gaz étant chargé en méthanol, il est possible de réaliser dans des conditions avantageuses une étape de désacidification préalablement à l'étape de réfrigération en utilisant pour réaliser ladite étape de désacidification un mélange de solvants contenant du méthanol.

Il a été également découvert qu'il est alors possible de limiter la coabsorption d'hydrocarbures en utilisant un mélange de solvants comprenant de l'eau, du méthanol et un solvant plus lourd que le méthanol.

La présente invention permet également de récupérer le méthanol contenu dans le gaz par un moyen simple et économique.

Différents solvants lourds peuvent être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention. Le solvant lourd peut être par exemple un solvant polaire tel que le diméthylformamide (DMF), la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). Le solvant lourd peut être également un solvant chimique tel que par exemple une amine secondaire ou tertiaire par exemple hydroxylée.

Il est ainsi possible d'associer les avantages d'une amine comme solvant chimique et du méthanol comme solvant physique. La présence de méthanol permet notamment de réduire très sensiblement le taux de solvant pour des teneurs relativement importantes en gaz acides dans le gaz à traiter. La présence de méthanol permet également d'absorber et de séparer du gaz à traiter des impuretés telles que par exemple des mercaptans, du sulfure de carbone (COS) et du disulfure de carbone (CS₂).

Il est également possible dans le procédé selon l'invention d'utiliser des fractions de mélange de solvants de compositions différentes pour optimiser les conditions de lavage du gaz par le mélange de solvants.

Le procédé de l'invention peut être défini d'une manière générale par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

(a) au moins une fraction du gaz est mise en contact avec une phase aqueuse contenant du méthanol, le gaz étant ainsi chargé en méthanol à la sortie de l'étape (a);

(b) le gaz sortant de l'étape (a) est mis en contact avec un mélange de solvants comprenant du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol, le gaz sortant de l'étape (b) étant ainsi au moins en partie débarrassée des gaz acides qu'il contient à l'entrée dans le procédé;

(c) le mélange de solvants provenant de l'étape (b) chargé en gaz acides est au moins en partie régénéré par réduction de la pression et/ou chauffage en libérant au moins en partie les gaz acides, le mélange de solvants au moins partiellement régénéré étant, à l'issue de l'étape (c), recyclé à l'étape (b); et

(d) le gaz provenant de l'étape (b) est réfrigéré en produisant une phase aqueuse contenant du méthanol qui est au moins en partie recyclée à l'étape (a).

Le procédé selon l'invention est décrit plus en détail ci-après en relation avec le schéma de la figure 1.

Le gaz à traiter arrive par le conduit 1. Il contient par exemple du méthane, de l'éthane, du propane, du butane, ainsi que des hydrocarbures plus lourds, de l'eau et des gaz acides tels que par exemple H₂S et CO₂.

Une fraction de ce gaz est envoyée par le conduit 2 dans la colonne de contact C1, dans laquelle elle est mise en contact à contre-courant avec une solution de méthanol dans l'eau arrivant par le conduit 3. Au fond de la colonne C1, on élimine par le conduit 40 une phase aqueuse substantiellement débarrassée de méthanol. En tête de la colonne C1, on récupère par le conduit 4 un gaz chargé en méthanol qui est mélangé avec le gaz n'ayant pas traversé la colonne C1. Le gaz ainsi obtenu constitue le gaz chargé en méthanol issu de l'étape (a). Ce gaz est alors envoyé par le conduit 6 dans la colonne C2, dans laquelle il est mis en contact avec un mélange de solvants, comprenant du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol, qui arrive par le conduit 7. Ce mélange de solvants ressort par le conduit 8 chargé en gaz acides, tandis que le gaz évacué en tête de la colonne par le conduit 9 est au moins en partie débarrassé des gaz acides qu'il contient à l'entrée dans la colonne C2 (étape (b)).

Le mélange de solvants provenant de cette étape (b) est d'abord détendu à une pression intermédiaire à travers la vanne de détente V1 en libérant une phase gazeuse qui contient au moins une partie des hydrocarbures qui ont pu être coabsorbés dans le mélange de solvants. La phase gazeuse et la phase liquide ainsi obtenues sont séparées

dans le ballon B1.

Le débit d'appoint de phase aqueuse ainsi fourni peut être asservi par exemple à un niveau de mélange de solvants dans un bac de recette ou de stockage situé par exemple à la sortie de la colonne D1.

La phase gazeuse est évacuée en tête du ballon B1. Le mélange solvant résiduel est évacué par le conduit 10 et passe dans l'échangeur E1, dans lequel il est réchauffé. Il est alors détendu à travers la vanne V2 et régénéré dans la colonne de distillation D1. Cette colonne est refroidie en tête, ce qui permet d'évacuer par le conduit 11 des gaz acides relativement peu chargés en solvant et chauffée en fond, ce qui permet d'évacuer par le conduit 12 un mélange de solvants substantiellement débarrassé de gaz acides. Les gaz acides évacués par le conduit 11 subissent une réfrigération complémentaire dans l'échangeur E5, pour récupérer au moins en partie le méthanol résiduel. La phase liquide ainsi obtenue est recueillie dans le ballon-séparateur B20, qui reçoit également l'appoint de phase aqueuse arrivant par le conduit 42 et passant à travers la vanne de détente V40. La phase liquide ainsi recueillie dans le ballon-séparateur 820 est recyclée par la pompe P12 à travers le conduit 43 en tête de la colonne C2. Le mélange de solvants évacué par le conduit 12 est repris par la pompe P1 et envoyé à travers l'échangeur E1, dans lequel il est refroidi en réchauffant le mélange de solvants qui arrive par le conduit 10. Il est ensuite refroidi dans l'échangeur E2 par échange avec de l'eau ou de l'air de refroidissement et recyclé à la colonne C2.

Si la température en tête de la colonne C2 est plus élevée que la température en fond, par suite de la chaleur d'absorption dégagée, le gaz quittant la colonne C2 par le conduit 9 entraîne une quantité d'eau plus importante que celle qui arrive par le conduit 6. De même, une certaine quantité d'eau peut être évacuée avec les gaz acides par le conduit 11. Pour compenser ces pertes en eau du circuit de mélange de solvants, il est nécessaire dans ce cas de fournir un appoint de phase aqueuse. Cet appoint de phase aqueuse peut être obtenu par exemple en refroidissant le gaz à la sortie de la colonne C2 et en renvoyant dans le circuit du mélange de solvants la fraction condensée. Il est également possible, comme cela est représenté sur la figure 1 de prélever une fraction de la phase aqueuse recueillie dans le ballon-séparateur B2 et de la recycler par le conduit 42 et à travers la vanne de détente V40 vers le circuit de mélange de solvants.

La régénération du solvant qui constitue l'étape (c) du procédé peut être réalisée également selon des agencements différents, qui seront décrits plus loin.

Le gaz provenant de l'étape (b) qui est évacué par le conduit 9 reçoit un appoint de méthanol arrivant par le conduit 13. Il est ensuite refroidi, d'abord par échange interne dans l'échangeur E3, puis par échange avec un fluide de réfrigération externe provenant d'un circuit de réfrigération, dans l'échangeur E4. Cette réfrigération permet de condenser une solution de méthanol et une phase hydrocarbure liquide. La phase gazeuse ainsi obtenue constitue le gaz traité qui est substantiellement débarrassé de l'eau, des gaz acides et des hydrocarbures lourds qu'il contient au départ. Le mélange triphasique obtenu est séparé dans le ballon B2. Le gaz traité passe dans l'échangeur E3, dans lequel il est réchauffé en refroidissant le gaz qui arrive de la colonne C2 et il est évacué par le conduit 14.

La phase hydrocarbure liquide obtenue est évacuée par le conduit 15 et la fraction de la phase aqueuse contenant du méthanol obtenue qui n'est pas évacuée par le conduit 42 est recyclée par la pompe P2 à travers le conduit 41 à la colonne C1.

Le mélange de solvants envoyé par le conduit 7 comprend du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol.

La teneur en méthanol du gaz évacué par le conduit 9 doit être suffisamment élevée pour empêcher la formation de glace et/ou d'hydrates au cours de l'étape de réfrigération, l'appoint de méthanol arrivant par le conduit 13 étant réduit et destiné à compenser les pertes. Ceci signifie que cette teneur en méthanol est d'autant plus élevée que la température de réfrigération à la sortie de l'échangeur E4 est basse. La teneur en méthanol dans le mélange de solvants arrivant par le conduit 7 est également d'autant plus élevée que la température à laquelle le gaz est réfrigéré est basse.

La teneur en méthanol peut être aisément réglée au moyen de l'appoint de méthanol arrivant par le conduit 13. La quantité d'appoint est par exemple asservie à la teneur en méthanol dans la phase aqueuse recueillie dans le séparateur B2 de manière à atteindre la teneur requise pour éviter la formation d'hydrates.

La teneur en méthanol dans le mélange de solvants peut être dans ce cas comprise par exemple entre 5 et 50 % en fraction molaire.

Le solvant lourd qui entre dans la composition du mélange de solvants peut être un solvant polaire tel que par exemple le DMF, la NMP, le DMSO, comme décrit plus haut; ce peut être aussi, le sulfolane, le carbonate de propylène, un alcool plus lourd que le méthanol, un éther ou une cétone. La principale condition à respecter est que sa température d'ébullition soit supérieure à la température d'ébullition du méthanol et de préférence supérieure à la température d'ébullition de l'eau. Il est également nécessaire que ce solvant soit au moins partiellement miscible avec l'eau et le méthanol.

La teneur en solvant lourd dans le mélange de solvants peut être dans ce cas comprise par exemple entre 10 et 60 % en fraction molaire.

La teneur en eau forme le complément mais elle est de préférence au moins égale à 10 % en fraction molaire.

EP 0 783 031 A1

Le solvant lourd qui entre dans la composition du mélange de solvants peut être également un solvant de type chimique tel que par exemple une amine secondaire ou tertiaire, en général hydroxylée, choisie par exemple parmi la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la diglycolamine, la diisopropanolamine, la méthyldiéthanolamine.

La teneur en amine dans le mélange de solvants peut être comprise par exemple entre 1 et 10 % en fraction molaire.

Le solvant lourd est sélectionné en fonction des spécifications requises pour le gaz traité. Si une désacidification sélective est recherchée, consistant à éliminer de manière beaucoup plus sélective l'H₂S que le CO₂, une amine sélective telle que par exemple la méthyldiéthanolamine sera employée.

Il est également possible d'utiliser un mélange de solvants lourds pour optimiser les caractéristiques du mélange de solvants.

Il est également possible d'ajouter des additifs connus de l'homme de l'art, tels que par exemple des additifs permettant d'activer l'absorption de CO₂, ou des additifs jouant le rôle d'inhibiteurs de corrosion, ou encore des additifs jouant le rôle d'agents anti-moussants. Il peut être également avantageux de filtrer le mélange de solvants qui est envoyé à la colonne C2, afin d'arrêter les particules solides qui peuvent favoriser le moussage.

La mise en contact dans la colonne C1 opérant à contre-courant entre au moins une partie du gaz à traiter et la phase aqueuse contenant du méthanol provenant de l'étape (d) permet d'évacuer en fond de ladite colonne une phase aqueuse substantiellement débarrassée de méthanol. Ceci permet de récupérer et de recycler facilement le méthanol et d'éviter toute pollution liée à la présence de méthanol dans la phase aqueuse rejetée.

La colonne de contact utilisée peut être de différents types connus de l'homme de l'art : à plateaux ou à garnissage. Dans le cas d'une colonne à garnissage, il peut être avantageux d'utiliser un garnissage structuré.

De même, les autres colonnes utilisées dans le procédé, notamment C2 et D1 utilisées au cours des étapes (b) et (c), peuvent être des différents types connus de l'homme de l'art : à plateaux ou à garnissage et en particulier à garnissage structuré.

L'exemple numérique suivant illustre le fonctionnement du procédé selon l'invention.

Cet exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention est décrit en relation avec la figure 1.

La composition du gaz naturel est par exemple la suivante (en kg/h) :

Eau	60,55
Azote	782,37
Dioxyde de carbone	8770,15
Méthane	31699,87
Ethane	5210,67
Propane	3088,88
Isobutane	625,43
N-butane	1024,58
Isopentane	330,39
N-pentane	297,37
N-hexane	118,29
N-heptane	343,99
Total	52352,54

Le gaz à traiter arrive par le conduit 1 à une température de 30°C et à une pression de 70 bars avec un débit sensiblement égal à 52352 kg/h. Une fraction de ce gaz (50%) est injectée dans la colonne de contact C1 par le conduit 2. Une solution contenant 65 % masse de méthanol dans l'eau, au débit de 159 kg/h et à une température de 30°C, est injectée à contre-courant dans la colonne C1 par le conduit 3. Au fond de la colonne C1, on élimine par le conduit

40 une phase aqueuse contenant 12 ppm masse de méthanol au débit de 60 kg/h. En tête de la colonne C1, le gaz chargé en méthanol est évacué par le conduit 4 et mélangé au gaz qui n'a pas traversé la colonne C1 et qui arrive par le conduit 5.

Le gaz ainsi obtenu est envoyé par le conduit 6 dans la colonne C2. Une solution contenant 20 % masse de méthanol et 20 % masse de diéthanolamine dans l'eau est injectée à contre courant dans la colonne C2 par le conduit 7 à la température de 40°C avec un débit de 117409 kg/h. Au fond de la colonne C2, le mélange de solvants chargé en dioxyde de carbone est récupéré par le conduit 8 à la température de 46°C.

Le gaz évacué en tête de la colonne C2 par le conduit 9 ne contient plus que 1,8 % masse de dioxyde de carbone. Ce gaz est refroidi dans les échangeurs E3 et E4 à une température de -26°C. Le mélange triphasique obtenu est séparé dans le ballon B2. Le gaz traité, évacué par le conduit 14, a un débit de 44889 kg/h. La phase hydrocarbure liquide obtenue est évacuée par le conduit 15. La phase aqueuse contenant du méthanol est partiellement recyclée dans la colonne C1 par le conduit 41, l'autre partie (75 %) étant envoyée dans le ballon B20.

Le mélange de solvants chargé en dioxyde de carbone est détendu à une pression de 10 bars par la vanne de détente V1, puis envoyé dans le ballon de séparation B1. La phase liquide issue du ballon B1 est envoyée par le conduit 10 dans l'échangeur E1, où elle est reheuffée à une température de 60°C. Elle est ensuite détendue à une pression de 1,5 bar et injectée dans la colonne de distillation D1. Cette colonne est refroidie en tête à une température de 40°C et chauffée en fond. Le mélange de solvants récupéré par le conduit 12 à une température d'environ 80°C est repris par la pompe P1, puis est refroidi dans les échangeurs E1 et E2 avant d'être recyclé dans la colonne C2.

Le gaz évacué en tête de la colonne D1 par le conduit 11 est refroidi à -26°C après son passage dans l'échangeur E5. Le ballon B20 permet de séparer une phase liquide contenant essentiellement du méthanol et de l'eau et une phase gazeuse contenant essentiellement du dioxyde de carbone. La phase aqueuse est recyclée dans la colonne C2 par le conduit 43. La phase gazeuse est évacuée par le conduit 23.

Dans le procédé selon l'invention, il peut être avantageux, pour optimiser les performances du procédé, d'effectuer l'étape (b) en mettant le gaz successivement en contact avec des fractions de mélanges de solvants de compositions différentes. Si une fraction de mélange est envoyée en tête et une autre en un point intermédiaire, il est avantageux d'envoyer en tête une fraction du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol et d'envoyer en un point intermédiaire une fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol.

Un exemple d'un tel mode de réalisation est décrit en relation avec le schéma de la figure 2.

La colonne C1 est opérée comme dans le cas de l'exemple décrit en relation avec la figure 1.

Le gaz chargé en méthanol arrive par le conduit 6 dans la colonne C2. Il est tout d'abord mis en contact dans une première zone (partie inférieure) de la colonne C2 avec une fraction de mélange de solvants relativement riche en méthanol introduite par le conduit 16. La teneur en méthanol dans cette première fraction de mélange de solvants peut être comprise par exemple entre 20 et 70 % en fraction molaire.

Le gaz est mis en contact ensuite dans une deuxième zone (partie supérieure) de la colonne C2 avec une fraction du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol introduit par le conduit 7. La teneur en méthanol dans cette deuxième fraction du mélange de solvants peut être comprise par exemple entre 5 et 30 % en fraction molaire. Cette teneur en méthanol doit être d'autant plus élevée que la teneur en méthanol dans le gaz sortant par le conduit 9 est élevée, c'est-à-dire d'autant plus élevée que la température à la sortie de l'échangeur E4 est basse, ce pour éviter la formation de glace et/ou d'hydrates.

Le mélange de solvants provenant de l'étape (b), c'est-à-dire dans le cas de l'exemple décrit en relation avec la figure 2a sortant de la colonne C2 par le conduit 8, est régénéré par détente puis par chauffage dans une colonne de contact à contre-courant D1, la phase solvant prélevée en fond de ladite colonne formant la fraction du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol qui est injectée en tête de la colonne de contact utilisée au cours de l'étape (b), c'est-à-dire la colonne C2 dans le cas de l'exemple décrit en relation avec la figure 2a.

Dans ce mode de réalisation, le mélange de solvants chargé en gaz acides sortant par le conduit 8 est d'abord détendu à un niveau de pression intermédiaire à travers la vanne V1, en libérant une phase gazeuse qui contient au moins une partie des hydrocarbures qui ont pu être coabsorbés dans le mélange de solvants. Cette phase gazeuse peut être lavée par une fraction de mélange de solvants relativement pauvre en méthanol, dont le débit est contrôlé par la vanne de répartition V30 et qui est envoyée par le conduit 17 en tête d'une section de contact à contre-courant située dans l'élément de colonne C10. Le gaz qui sort en tête de l'élément de colonne C10 est ainsi substantiellement débarrassé des gaz acides qu'il contenait et peut par exemple servir de *fuel-gas* ou encore être recomprimé et mélangé avec le gaz traité.

Cette disposition ne se limite pas à l'exemple de réalisation décrit en relation avec la figure 2.

Ainsi, même pour d'autres modes de réalisation, il est possible de faire subir au mélange de solvants provenant de l'étape (b) une première étape de détente à une pression intermédiaire pour libérer au moins une partie des hydrocarbures coabsorbés.

De même pour d'autres modes de réalisation, il est également possible de laver la fraction gazeuse provenant de la détente à une pression intermédiaire du mélange de solvants issu de l'étape (b), par une fraction du mélange de

solvants relativement pauvre en méthanol recueilli en fond de la colonne de régénération utilisée au cours de l'étape (c).

A la sortie de l'élément de colonne C10, le mélange de solvants est détendu à nouveau jusqu'à une pression basse, par exemple une pression proche de la pression atmosphérique, à travers la vanne de détente V20. Le mélange liquide-vapeur ainsi obtenu est séparé dans le ballon séparateur B10. La phase vapeur formée essentiellement de gaz acides et de méthane est évacuée par le conduit 18. La phase liquide ainsi obtenue est scindée en deux fractions. Une première fraction, de préférence la plus importante en débit, est reprise par la pompe P11 à travers le conduit 20 et forme la majeure partie de la fraction de mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est envoyée par le conduit 16 en un point intermédiaire de la colonne C2.

Une deuxième fraction du mélange de solvants obtenu à la sortie du ballon séparateur B10 est réchauffée dans l'échangeur E1, par échange de chaleur avec le mélange de solvants provenant du fond de la colonne D1, puis envoyée dans la colonne de distillation D1. Un reflux vapeur est généré en fond de la colonne D1 au moyen du rebouilleur R1 et un reflux liquide est généré en tête de la colonne D1 au moyen du condenseur E6.

La phase gazeuse résultant de la condensation partielle dans E6 et qui est évacuée en tête par le conduit 19 est formée essentiellement de gaz acides et de méthanol.

Dans ce mode de réalisation, elle est mélangée avec la phase gazeuse évacuée par le conduit 18 et le mélange gazeux ainsi obtenu est réfrigéré dans l'échangeur E5. Le mélange liquide-vapeur ainsi obtenu est séparé dans le ballon séparateur B20. Un appoint de phase aqueuse alimente le ballon B20 à travers le conduit 42 et à travers la vanne de détente V40. La phase gazeuse formée essentiellement des gaz acides séparés est évacuée par le conduit 23. La phase liquide riche en méthanol est reprise par la pompe P12 à travers le conduit 22 et, après mélange avec la fraction arrivant par le conduit 20, forme la fraction de mélange de solvants qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne C2.

La phase liquide qui est évacuée en fond de la colonne D1 est appauvrie en méthanol. Dans la colonne D1 le strippage en fond de colonne est assuré par une vapeur riche en méthanol, ce qui permet d'assurer le rebouillage de la colonne D1 à une température plus basse et en fournissant moins de chaleur qu'en l'absence de méthanol.

La phase liquide évacuée en fond de la colonne D1 est reprise par la pompe P10. Elle est refroidie dans l'échangeur E1, d'où elle ressort par le conduit 21. Elle est alors divisée en deux fractions au moyen de la vanne de répartition V30. Une première fraction, la plus importante en débit est refroidie dans l'échangeur E2 par de l'eau ou de l'air de refroidissement et envoyée en tête de la colonne C2 par le conduit 7. Une deuxième fraction est envoyée par le conduit 17 en tête de l'élément de colonne C10.

Différents autres agencements peuvent être utilisés sans sortir du cadre de l'invention.

Lorsque le gaz à traiter contient une proportion importante de CO_2 et de H_2S , il peut être souhaité d'obtenir des fractions distinctes de gaz acides, respectivement riches en CO_2 et en H_2S .

Dans ce cas, il est possible d'opérer par exemple selon l'agencement de la figure 3 sur laquelle figure uniquement une partie du dispositif. La fraction gazeuse relativement riche en CO_2 , qui est obtenue à l'issue de la détente du mélange de solvants à travers la vanne de détente V20 est envoyée dans l'élément de colonne C11, dans lequel est elle mise en contact avec une partie du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol arrivant par le conduit 21, pour éliminer sélectivement l' H_2S présent dans le gaz. Le mélange de solvants arrivant par le conduit 21 est partagé en deux fractions par passage à travers la vanne de répartition V40. Une première fraction est envoyée par le conduit 24 en tête de l'élément de colonne C11. Une deuxième fraction est envoyée par le conduit 25 vers la tête de la colonne C2. Le mélange de solvants recueilli en fond de l'élément de colonne C11 et arrivant par la pompe P11 et le conduit 20 est mélangé avec la fraction liquide arrivant par le conduit 22. Le mélange de solvants résultant est envoyé en un point intermédiaire de la colonne C2.

Dans ce cas, les fractions gazeuses évacuées par les conduits 18 et 19 constituant respectivement les fractions riches en CO_2 et en H_2S , ne sont pas mélangées et peuvent subir séparément un traitement complémentaire, par exemple par réfrigération, pour éliminer au moins en partie le méthanol entraîné avec les gaz acides.

Une autre disposition qui peut être employée consiste, au lieu de réfrigérer directement les gaz acides arrivant par le conduit 18, par le conduit 19 ou après mélange de ces deux fractions, à envoyer ces gaz acides dans un élément de colonne de rectification selon l'exemple d'agencement de la figure 4.

Les gaz acides contenant du méthanol obtenus par mélange des fractions gazeuses arrivant par les conduits 18 et 19 sont envoyés à l'élément de colonne C20. La fraction gazeuse en tête de l'élément de colonne C20 est réfrigérée dans l'échangeur E5. Le mélange liquide-vapeur ainsi obtenu est séparé dans le ballon de reflux BR. La phase gazeuse riche en gaz acides est évacuée par le conduit 23. La phase liquide est envoyée comme reflux en tête de l'élément de colonne C20. En fond de l'élément de colonne C20, on obtient une phase liquide riche en méthanol qui est reprise par la pompe P12 et envoyée à travers le conduit 22.

Il est également possible d'éliminer au moins en partie le méthanol entraîné dans les gaz acides en lavant ces gaz acides avec de l'eau provenant de l'étape (a), c'est-à-dire dans les exemples de réalisation décrits en relation avec les figures 1 et 2, recueillie en fond de la colonne C1, la phase aqueuse contenant du méthanol ainsi obtenue étant renvoyée à l'étape (a), c'est-à-dire dans les exemples de réalisation décrits en relation avec les figures 1 et 2 en tête

de la colonne C1.

Pour envoyer en un point intermédiaire de la colonne de contact C2 utilisée au cours de l'étape (b) une fraction de mélange de solvants relativement riche en méthanol mieux épurée en gaz acides, il est possible d'envoyer la totalité du mélange de réfrigérants issu de l'étape (b) à la colonne de régénération D1 utilisée au cours de l'étape (c) et de prélever en un point intermédiaire de la colonne de régénération D1 la fraction de mélange de solvants relativement

riche en méthanol, qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne de contact C2 utilisée au cours de l'étape (b).

Un tel mode de réalisation est illustré par le schéma de la figure 5.

Le mélange de solvants chargé en gaz acides provenant du fond de l'élément de colonne C10 représenté sur la figure 2 est partagé en trois fractions.

Une première fraction est détendue à travers la vanne V42 et envoyée en tête de la colonne D1.

Une deuxième fraction est détendue à travers la vanne V41, puis est réchauffée dans l'échangeur E12 par échange de chaleur avec la fraction de mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est prélevée en un point situé en dessous du point d'alimentation et envoyée par la pompe P20 dans l'échangeur E12 d'où elle ressort par le conduit 20, pour former au moins en partie la fraction de mélange de solvants qui est envoyée en un point intermédiaire de la

colonne C2. La troisième fraction est détendue à travers la vanne V40, puis est réchauffée dans l'échangeur E11 par échange de chaleur avec la fraction de mélange de solvants relativement pauvre en méthanol qui est recueillie en fond de la colonne de régénération D1 et envoyée par la pompe P10 dans l'échangeur de chaleur E11, d'où elle ressort par le conduit 21, pour former au moins en partie la fraction de mélange de solvants qui est envoyée en tête de la colonne C2.

Ce mode de réalisation du procédé est donc caractérisé en ce que la fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne de contact utilisée au cours de l'étape (b) est prélevée en un point intermédiaire de la colonne de régénération utilisée au cours de l'étape (c).

Dans les exemples de réalisation décrits en relation avec les figures 2 à 5, on opère avec deux fractions de mélange de solvants de compositions différentes qui sont envoyées à deux niveaux différents de la colonne C2.

Chacune de ces fractions peut être envoyée à plusieurs niveaux différents. De même il est possible d'utiliser plus de deux fractions de compositions différentes, lesdites fractions étant prélevées en des points différents de la colonne de régénération D1 utilisée au cours de l'étape (c) et envoyées en des points différents de la colonne d'absorption C2 utilisée au cours de l'étape (b).

La ou les fractions de mélange de solvants provenant de la colonne de régénération D1 sont refroidies jusqu'à une température voisine de la température à laquelle est réalisée l'étape (b) par échange thermique avec une ou des fractions du mélange de solvants issu de l'étape (b) et éventuellement par un échange thermique complémentaire, avec un fluide de refroidissement tel que l'eau ou l'air.

L'étape d'absorption (b) est réalisée dans la colonne C2 à une température par exemple comprise entre +10 et +40 °C, mais il est également possible pour réduire le taux de solvant d'opérer cette étape à des températures plus basses, avec un mélange de solvants sélectionné pour ne pas devenir trop visqueux à ces niveaux de température.

La pression à laquelle est réalisée l'étape d'absorption dans la colonne C2 peut être comprise entre quelques bars et plus de cent bars. Elle peut être par exemple proche de 70 bars.

Au cours de l'étape (c), le gaz naturel peut être réfrigéré jusqu'à une température comprise par exemple entre 0 et -100 °C, la teneur en méthanol dans la fraction de mélange de solvants envoyée en tête de la colonne de contact utilisée au cours de l'étape (b) étant ajustée de manière à obtenir dans le gaz issu de l'étape (b) une teneur en méthanol permettant d'éviter la formation d'hydrates à la température la plus basse obtenue au cours de l'étape (c).

Lorsque le gaz contient des hydrocarbures condensables, la réfrigération réalisée au cours de l'étape (c) permet de dégazoliner ce gaz et d'ajuster le point de rosée hydrocarbures à la valeur requise pour le transport du gaz.

Cette réfrigération peut permettre également de fractionner ce gaz en séparant par exemple les GPL présents dans le gaz. Il est possible dans ce cas d'utiliser tous les dispositifs connus de l'homme de l'art, tels que par exemple des colonnes de distillation ou des échangeurs de chaleur opérant avec un reflux liquide.

La régénération du mélange de solvants provenant de l'étape (b) peut être réalisée après détente au moins en partie dans un dispositif opérant en fractionnement et en échange thermique simultané.

Une telle disposition est illustrée par l'exemple de réalisation représenté sur le schéma de la figure 6.

Le mélange de solvants issu de l'étape d'absorption (b) étant détendu jusqu'à la pression basse à laquelle est effectuée l'étape de régénération (c), un mélange liquide-vapeur est obtenu qui est séparé dans le ballon séparateur B10. Une fraction liquide de mélange de solvants partiellement régénéré est prélevée par la pompe P11 pour alimenter la colonne d'absorption dans laquelle est effectuée en l'étape (b), en un point intermédiaire. La fraction restante est envoyée dans le dispositif EC1 dans lequel elle est mise en contact avec un reflux gazeux tout en échangeant de la chaleur avec la fraction liquide du mélange de solvants sortant de l'échangeur EC1 et envoyée par la pompe P13 dans l'échangeur E10 dans lequel elle est chauffée par un fluide extérieur.

Le dispositif EC1 peut être par exemple un échangeur de chaleur placé verticalement et opérant à contre-courant. Le mélange de solvants arrivant du ballon séparateur B10 est envoyé en tête de cet échangeur. Il est chauffé progres-

sivement en descendant dans l'échangeur, ce qui provoque la formation d'une phase gazeuse contenant essentiellement des gaz acides et du méthanol qui est évacuée en tête par le conduit 19, en circulant dans l'échangeur EC1 à contre-courant de la phase liquide constituée par le mélange de solvants.

Le mélange de solvants sort ainsi épuré en fond de l'échangeur EC1. Il est repris par la pompe P13, chauffé dans l'échangeur E10 et refroidi en passant dans l'échangeur EC1 dans lequel il chauffe le mélange qui descend. A la sortie de l'échangeur EC1, le mélange de solvants épuré est envoyé par le conduit 21 en tête de la colonne d'absorption C2 utilisée au cours de l'étape (b).

L'échangeur EC1 peut être par exemple à tubes et calandre ou encore à plaques, soit en aluminium brasé soit en acier inoxydable.

L'étape de régénération peut être réalisée dans deux ou plusieurs colonnes opérant dans des conditions de pression et de température différentes. Il est ainsi possible par exemple d'obtenir des fractions de gaz acides de compositions différentes, par exemple une fraction concentrée en CO_2 et une fraction concentrée en H_2S .

Comme cela a déjà été indiqué, il est nécessaire dans ce cas d'utiliser comme solvant lourd un solvant sélectif pour l' H_2S . On sépare alors, au cours d'une première opération de régénération le CO_2 contenu dans le mélange de solvants. Comme cela a déjà été indiqué, si les gaz acides obtenus au cours de cette première opération de régénération contiennent de l' H_2S , celui-ci peut être éliminé par lavage à contre-courant avec une fraction du mélange de solvants. L' H_2S est alors séparé du mélange de solvants au cours d'une deuxième opération de régénération.

Chacune de ces opérations de régénération peut être réalisée dans une ou plusieurs sections de distillation dont certaines peuvent être effectuées avec un échange de chaleur simultané.

L'étape de régénération (c) comprend ainsi au moins deux opérations de régénération successives, une fraction gazeuse riche en CO_2 étant obtenue à l'issue de la première opération et une fraction gazeuse riche en H_2S étant obtenue à l'issue de la deuxième opération.

Comme cela a été indiqué le procédé permet également de séparer des impuretés telles que les mercaptans, COS et CS_2 qui peuvent être par exemple éliminées avec la fraction gazeuse riche en H_2S .

Revendications

1. Procédé de déshydratation et/ou de désacidification et/ou de dégazolinage d'un gaz caractérisé en ce que :

(a) au moins une fraction du gaz est mise en contact avec une phase aqueuse contenant du méthanol, le gaz étant ainsi chargé en méthanol à la sortie de l'étape (a),

(b) le gaz sortant de l'étape (a) est mis en contact avec un mélange de solvants comprenant du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol, le gaz sortant de l'étape (b) étant ainsi au moins en partie débarrassé des gaz acides qu'il contient à l'entrée dans le procédé,

(c) le mélange de solvants provenant de l'étape (b) chargé en gaz acides est au moins en partie régénéré par réduction de la pression et/ou chauffage en libérant au moins en partie les gaz acides, le mélange de solvants au moins partiellement régénéré étant à l'issue de l'étape (c) recyclé à l'étape (b), et

(d) le gaz provenant de l'étape (b) est réfrigéré en produisant au moins une phase aqueuse contenant du méthanol qui est au moins en partie recyclée à l'étape (a).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant plus lourd que le méthanol incorporé dans le mélange de solvants utilisé au cours de l'étape (b) a une température d'ébullition supérieure à celle du méthanol et à celle de l'eau et est au moins partiellement miscible à l'eau et au méthanol.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant plus lourd que le méthanol incorporé dans le mélange de solvants utilisé au cours de l'étape (b) est une amine secondaire ou tertiaire hydroxylée ou un solvant polaire tel que le DMF, la NMP ou le DMSO.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans l'étape (a) le contact effectué entre au moins une partie du gaz à traiter et la phase aqueuse contenant du méthanol provenant de l'étape (d) est réalisé à contre-courant dans une colonne, la phase aqueuse évacuée en fond de ladite colonne étant substantiellement débarrassée de méthanol.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (b) le gaz provenant de

l'étape (a) est mis en contact à contre-courant dans une colonne, successivement avec une fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol, qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne de contact, puis avec une fraction du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol, qui est envoyée en tête de la colonne de contact.

- 5 **6.** Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange de solvants provenant de l'étape (b) est régénéré par détente, puis par chauffage dans une colonne de contact à contre-courant, la phase solvant prélevée en fond de ladite colonne formant la fraction du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol qui est injectée en tête de la colonne de contact utilisée au cours de l'étape (b).
- 10 **7.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le mélange de solvants provenant de l'étape (b) subit une première étape de détente à une pression intermédiaire pour libérer au moins une partie des hydrocarbures coabsorbés.
- 15 **8.** Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la fraction gazeuse provenant de la détente à une pression intermédiaire du mélange de solvants issu de l'étape (b), est lavée par une fraction du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol recueilli en fond de la colonne de régénération utilisée au cours de l'étape (c).
- 20 **9.** Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne de contact utilisée au cours de l'étape (b) est obtenue par détente d'au moins une fraction du mélange de solvants issue de l'étape (b).
- 25 **10.** Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que la fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne de contact utilisée au cours de l'étape (b) est prélevée en un point intermédiaire de la colonne de régénération utilisée au cours de l'étape (c).
- 30 **11.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le mélange de solvants provenant de l'étape (b) est après détente envoyé à plusieurs niveaux de la colonne de régénération utilisée au cours de l'étape (c).
- 35 **12.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la ou les fractions de mélange de solvants provenant de la colonne de régénération utilisée au cours de l'étape (c) sont refroidies jusqu'à une température voisine de la température à laquelle est réalisée l'étape (b) par échange thermique avec le mélange de solvants issu de l'étape (b) et éventuellement par un échange thermique complémentaire, avec un fluide de refroidissement tel que l'eau ou l'air.
- 40 **13.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la régénération du mélange de solvants provenant de l'étape (b) est réalisée après détente, au moins en partie dans une colonne dont au moins une partie opère en échange thermique simultané avec au moins une partie du mélange solvant régénéré recyclé vers l'étape (b).
- 45 **14.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les gaz acides libérés par détente et/ou chauffage du mélange de solvants provenant de l'étape (b) sont lavés par un débit d'eau provenant de l'étape (a) de façon à récupérer au moins en partie le méthanol qu'ils contiennent, la phase aqueuse contenant du méthanol ainsi obtenue étant recyclée à l'étape (a).
- 50 **15.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les gaz acides libérés par détente et/ou chauffage du mélange de solvants provenant de l'étape (b) sont rectifiés à une température inférieure à la température à laquelle est réalisée l'étape (b) pour les débarrasser du méthanol et de l'eau qu'ils contiennent.
- 55 **16.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'étape (b) est réalisée à une température comprise entre +10 et +40 °C.
- 17.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (d), le gaz naturel est réfrigéré jusqu'à une température comprise entre 0 °C et -100 °C, la teneur en méthanol dans la fraction de mélange de solvants envoyée en tête de la colonne de contact utilisée au cours de l'étape (b) étant ajustée de manière à obtenir dans le gaz issu de l'étape (b) une teneur en méthanol permettant d'éviter la formation d'hydrates à la température la plus basse obtenue au cours de l'étape (c).

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (d) une fraction hydrocarbure liquide est séparée du gaz traité, qui est ensuite ramené par échange thermique à une température proche de sa température initiale.

5 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'étape de régénération (c) comprend au moins deux opérations de régénération successives, une fraction gazeuse riche en CO₂ étant obtenue à l'issue de la première opération et une fraction riche en H₂S étant obtenue à l'issue de la deuxième opération.

10

15

20

25

30

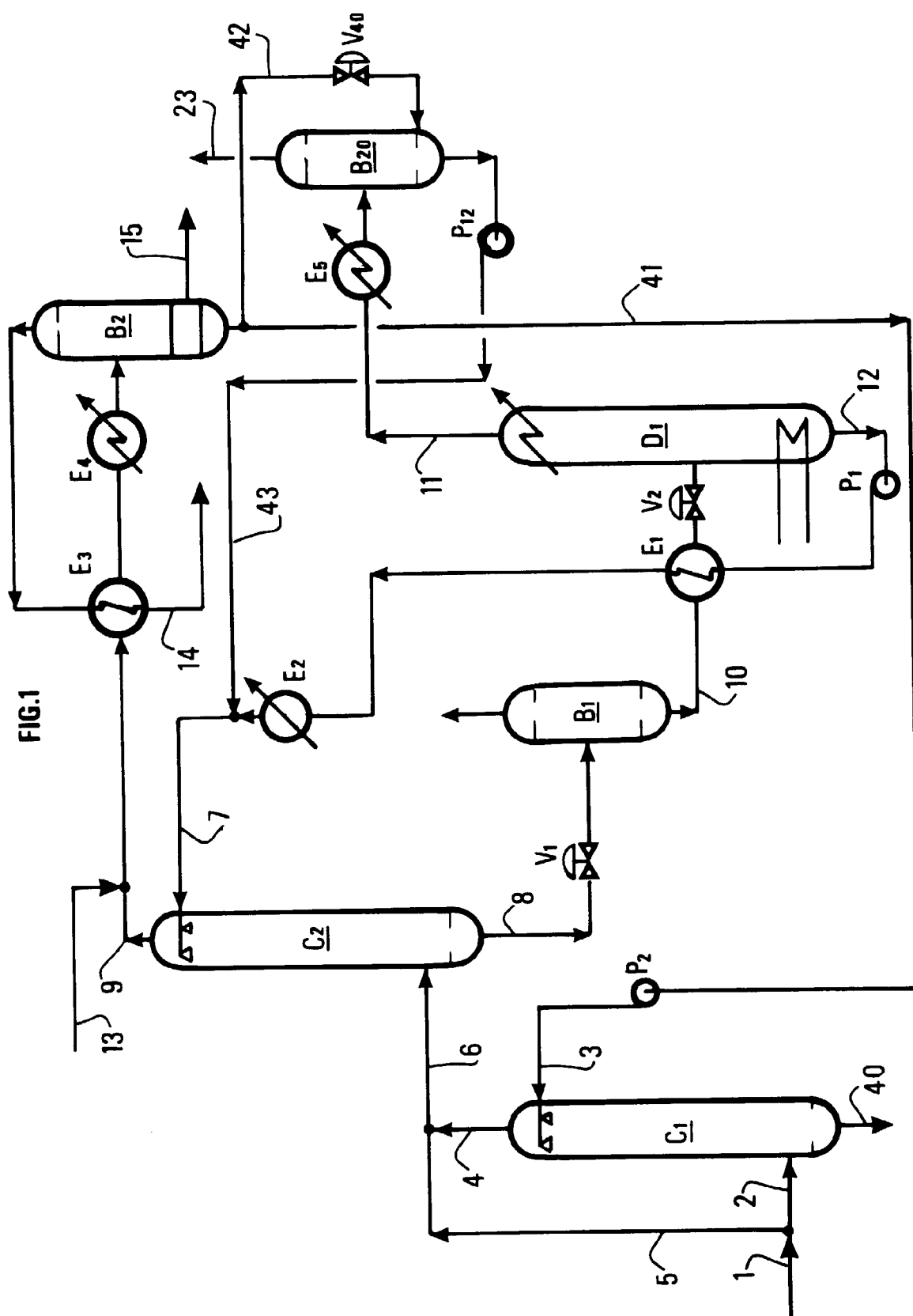
35

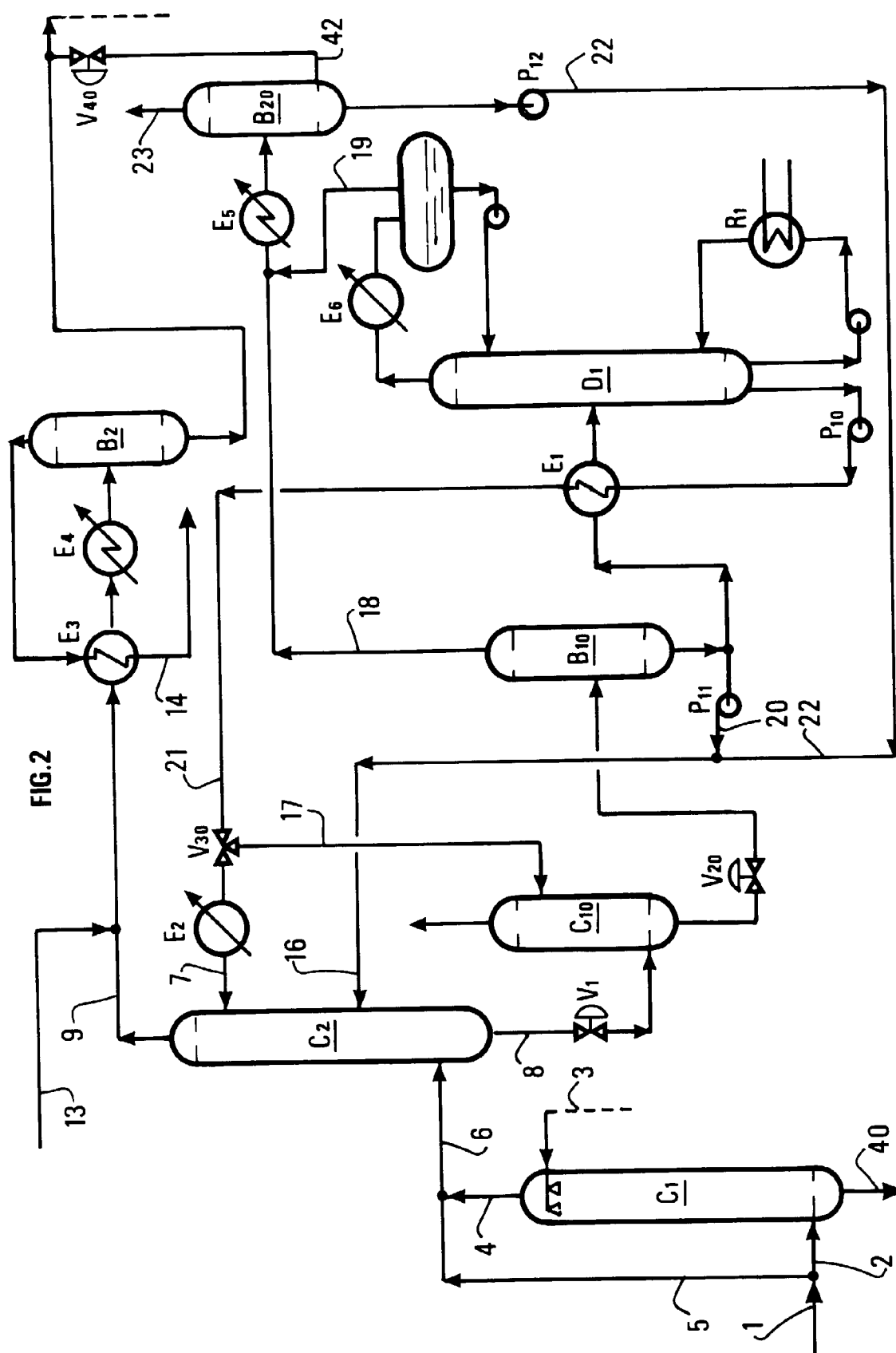
40

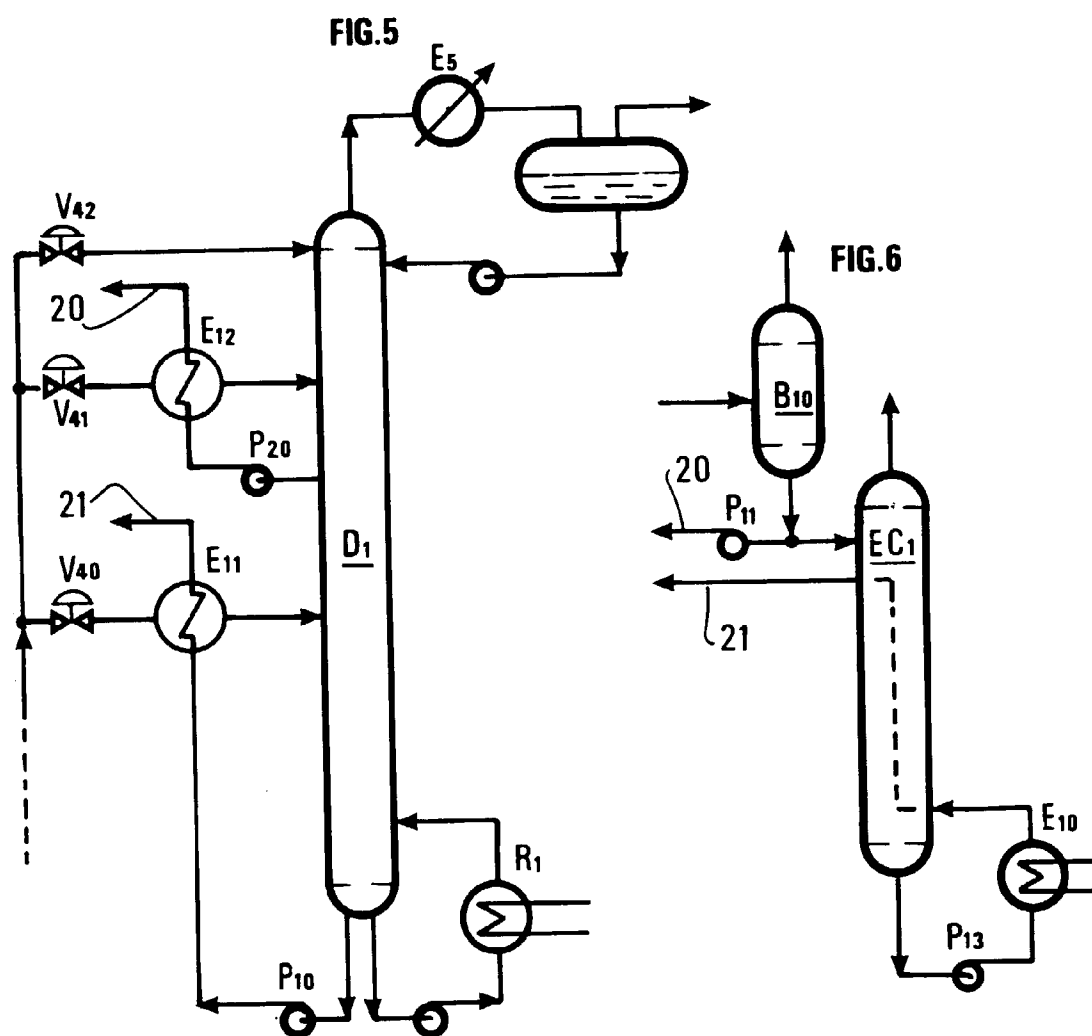
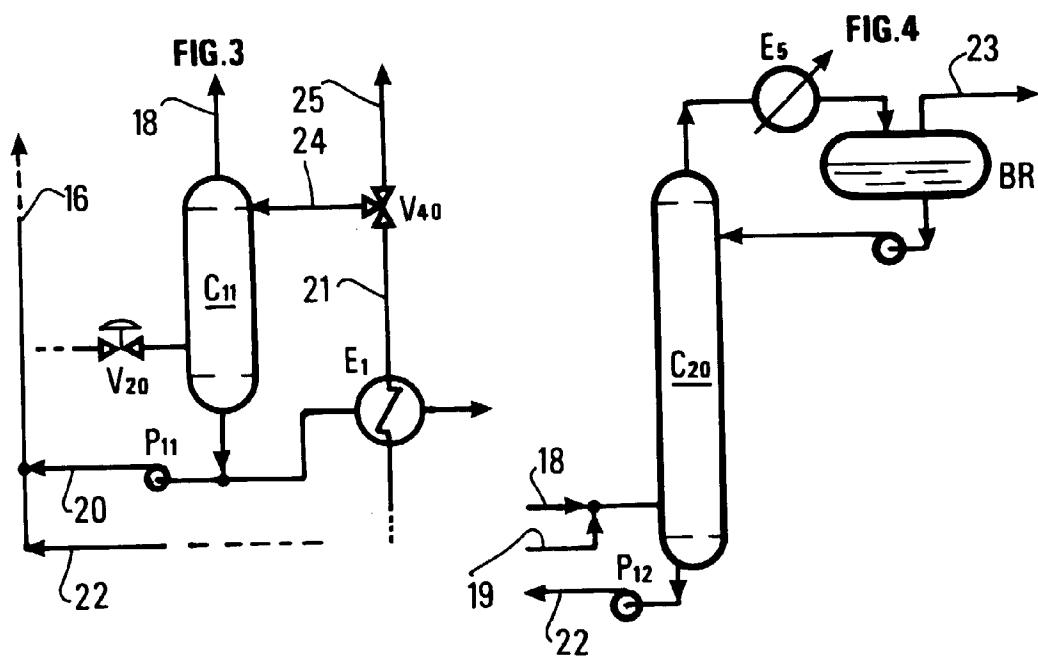
45

50

55









Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 2909

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)
A	FR 2 550 956 A (PETROLES CIE FRANCAISE) 1 Mars 1985		C10L3/10
A	DE 17 94 353 A (KNAPP HELMUT PROF DR PHYS) 15 Février 1973		
A	FR 2 600 554 A (ELF AQUITAINE) 31 Décembre 1987		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10L C07C
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 (P04C02)