

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 574 811**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **84 19500**

⑤1 Int Cl⁴ : C 10 G 5/04; C 07 C 7/11.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 18 décembre 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 20 juin 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Joseph Larue et Alexandre Rojey.

⑦3 Titulaire(s) :

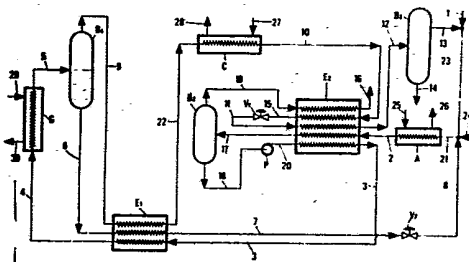
⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Nouveau procédé autoréfrigéré d'extraction de fractions lourdes d'hydrocarbures.

⑤7 Nouveau procédé de traitement d'un gaz renfermant une
fraction légère et une fraction lourde, dans le but d'extraire au
moins une partie de la fraction lourde.

Le procédé est caractérisé en ce que le gaz à traiter 1 est
mis en contact avec un solvant 8 de façon qu'une partie au
moins de la fraction lourde du gaz s'absorbe préférentiellement
dans le solvant; la fraction légère, non absorbée, est évacuée
16 et la solution de fraction lourde dans le solvant 18 est
soumise à désorption B₁; le solvant 6 est recyclé et la fraction
lourde évaporée 9 est condensée C, détendue V₁ et évaporée
au contact d'échange thermique E₂ avec le mélange de gaz à
traiter et de solvant; la fraction lourde est évacuée 14.

Le procédé peut trouver des applications en traitement de
gaz sur champ (gaz associé, gaz naturel) et/ou en raffinage et
pétrochimie.



La présente invention concerne un nouveau procédé autoréfrigéré, basé sur le principe de l'absorption-désorption dans un solvant et permettant d'extraire des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est au moins égal à deux, par exemple de 2 à 6, d'un gaz
5 qui les renferme. Ce procédé peut trouver des applications en traitement de gaz sur champ si le gaz à traiter est par exemple un gaz naturel ou un gaz associé, et/ou en raffinage et pétrochimie.

Lorsqu'un gaz, par exemple un gaz de pétrole, est riche en
10 composants lourds, c'est-à-dire en hydrocarbures facilement condensables et si ce gaz doit être transporté, il est nécessaire de le débarrasser d'une partie de ces composants pour éviter la formation de bouchons liquides qui perturberaient le transport. D'autre part, les produits récupérés peuvent s'avérer intéressants
15 financièrement.

Les procédés les plus utilisés pour réaliser ces séparations sont de trois types : la détente, l'absorption dans un solvant et la réfrigération.

20

La détente du gaz est le plus simple des procédés ; il présente l'inconvénient d'abaisser fortement la pression du gaz et conduit à

un taux de récupération faible.

Dans les procédés à absorption, le gaz est mis en contact avec un solvant, dans lequel les constituants les plus lourds du gaz s'absorbent préférentiellement ; le solvant enrichi est ensuite soumis à une détente et/ou un chauffage pour être régénéré et libérer les constituants absorbés ; certaines étapes de ces procédés, en particulier l'absorption et la récupération des fractions lourdes, peuvent être réfrigérées par un cycle frigorifique externe.

Le procédé le plus classique consiste à refroidir le gaz à l'aide d'une machine frigorifique externe ; il permet de travailler dans une large gamme de température et de pression et conduit à une récupération importante.

Le présent procédé s'applique en particulier au traitement d'un gaz renfermant une fraction légère et une fraction lourde, la fraction légère contenant au moins un constituant léger du groupe comprenant l'hydrogène, l'azote et les hydrocarbures ayant de 1 à 2 atomes de carbone et la fraction lourde contenant au moins un constituant lourd du groupe comprenant les hydrocarbures ayant de 2 à 6 atomes de carbone, sous réserve que, lorsque la fraction légère renferme un hydrocarbure à 2 atomes de carbone, la fraction lourde renferme au moins un hydrocarbure ayant de 3 à 6 atomes de carbone.

Le procédé selon l'invention de traitement d'un gaz tel que défini plus haut, par extraction dans une phase liquide de solvant, la solubilité de la fraction lourde dans le solvant étant supérieure à celle de la fraction légère et la phase liquide de solvant étant substantiellement non-distillable dans les conditions du procédé, est caractérisé en ce que :

a) on met en contact le gaz avec la phase liquide de solvant, de manière à absorber majoritairement au moins une partie de la fraction lourde dans la phase liquide et à laisser

majoritairement la teneur du gaz en cette fraction lourde, et l'on évacue la chaleur résultante,

5 b) on fractionne le produit de l'étape (a) pour recueillir séparément la phase liquide résultante et le gaz résultant,

10 c) on élève la pression de la phase liquide séparée à l'étape (b) et on élève suffisamment sa température pour qu'elle laisse se désorber au moins une partie du gaz qu'elle avait absorbé à l'étape (a),

d) on fractionne le produit de l'étape (c) pour recueillir séparément une solution appauvrie et une phase gazeuse désorbée,

15 e) on refroidit la solution appauvrie, on abaisse sa pression et on la renvoie à l'étape (a) pour y reconstituer au moins une partie de la phase liquide de solvant,

20 f) on refroidit la phase gazeuse désorbée de manière à en condenser au moins une partie et l'on recueille le condensat résultant,

25 g) on détend la pression et fournit de la chaleur au condensat, de manière à en évaporer au moins une partie, et on recueille le produit résultant de cette évaporation au moins partielle, enrichi en constituant lourd, par rapport au gaz de départ,

30 le procédé étant caractérisé en outre en ce que une partie de la chaleur évacuée à l'étape (a) constitue au moins une partie de la chaleur fournie à l'étape (g).

Non-distillable signifie que la majeure partie, et de préférence au moins 90 %, le plus souvent au moins 98 %, de la phase liquide n'est pas vaporisée dans les conditions opératoires du procédé.

35 Par absorption majoritaire (ou sélective) de la fraction lourde, on entend que la proportion relative de fraction lourde absorbée est

supérieure à la proportion relative de fraction légère absorbée. L'abaissement majoritaire de la teneur du gaz en fraction lourde signifie que l'abaissement relatif de la teneur du gaz en fraction lourde est supérieur à l'abaissement relatif de la teneur du gaz en fraction légère.

Dans le procédé, à l'étape (g), le condensat peut recevoir de la chaleur non seulement de l'absorption (étape a), mais aussi de la condensation (étape f) et des fluides circulants : solution appauvrie de l'étape (e) et gaz séparé à l'étape (b).

De préférence, l'absorption (étape a) est réalisée en deux stades : le mélange de gaz et de phase liquide cède de la chaleur d'abord à un milieu extérieur au procédé puis au condensat de l'étape (g).

De même il est préférable de réaliser la condensation (étape f) en deux stades : la phase gazeuse libère de la chaleur d'abord vers le milieu extérieur puis vers le condensat détendu à l'étape (g).

Selon le degré d'évaporation à l'étape (g), la fraction lourde désorbée pourra sortir entièrement vaporisée ou seulement partiellement vaporisée. Dans ce dernier cas, un fractionnement liquide/vapeur permettra de recueillir un condensat, par exemple du butane, et la fraction gazeuse restante pourra être soit recueillie, soit recyclée pour être à nouveau traitée en mélange avec le gaz frais.

Dans le procédé selon l'invention, l'une au moins des étapes (a) et/ou (f) peut avantageusement avoir lieu au moins partiellement à une température inférieure à la température ambiante grâce au froid produit à l'étape (g).

Un exemple du procédé selon l'invention est illustré par la figure. Le gaz à traiter, dénommé gaz riche (GR), arrive par la conduite 1 ; il est mélangé avec un flux gazeux venant de la conduite 13 ; le flux gazeux total, circulant dans la conduite 23, est mis en

contact avec une phase solvant venant de la conduite 8, et un appoint de solvant provenant de la conduite 24. Le mélange circulant dans la conduite 21 entre dans l'échangeur A dans lequel il est refroidi par échange thermique avec un fluide externe entrant par la conduite 25 et ressortant par la conduite 26 ; au cours de cet échange de chaleur, une partie des constituants les plus lourds du gaz s'absorbe dans le solvant ; le mélange sort de l'échangeur A par la conduite 2, et entre dans l'échangeur de chaleur E2 dans lequel il se refroidit ; une autre fraction des constituants les plus lourds du gaz s'absorbe dans le solvant ; le mélange sort de l'échangeur E2 par la conduite 17 et entre dans le ballon B2 dans lequel le gaz et le liquide sont séparés ; le gaz, appauvri en constituants lourds, dénommé gaz pauvre (GP), sort du ballon B2 par la conduite 19, entre dans l'échangeur E2 dans lequel il se réchauffe par échange thermique et sort du procédé par la conduite 16. La phase liquide, dénommée solution riche (SR), constituée de solvant et des constituants lourds absorbés, sort du ballon B2 par la conduite 18, passe dans la pompe P qui en élève la pression, entre par la conduite 20 dans l'échangeur E2 dans lequel elle se réchauffe par échange thermique, sort par la conduite 3, entre dans l'échangeur E1 dans lequel elle se réchauffe par échange thermique, sort par la conduite 4, entre dans l'échangeur G dans lequel elle se réchauffe par échange thermique avec un fluide externe chaud qui entre dans l'échangeur G par la conduite 29 et en ressort par la conduite 30. Le mélange ressort de l'échangeur G par la conduite 5 partiellement vaporisé ; la phase liquide est séparée de la phase vapeur dans le ballon B1 ; la phase liquide, constituée principalement de solvant, dénommée solution pauvre (SP), sort du ballon B1 par la conduite 6, entre dans l'échangeur E1 dans lequel elle se refroidit par échange thermique, sort par la conduite 7, traverse la vanne V2 en subissant une baisse de pression, et arrive par la conduite 8 pour être à nouveau mise en contact avec le gaz ; la phase vapeur (GPL), constituée principalement des constituants absorbés par le solvant, sort du ballon B1 par la conduite 9, entre dans l'échangeur E1 dans lequel elle se refroidit par échange thermique, sort par la conduite 22, entre dans le condenseur C dans

lequel elle se refroidit par échange thermique avec un fluide externe froid entrant par la conduite 27 et ressortant par la conduite 28 ; au cours de ce refroidissement une condensation au moins partielle se produit. Le fluide au moins partiellement condensé sort de l'échangeur C par la conduite 10, entre dans l'échangeur E2 dans lequel il se refroidit, ce qui provoque une condensation totale et/ou un sous-refroidissement, ressort par la conduite 15, est détendu dans la vanne V1, entre par la conduite 11 dans l'échangeur E1 dans lequel il se vaporise par échange thermique en produisant du froid, ressort par la conduite 12 partiellement vaporisé, et entre dans le ballon B3 dans lequel les deux phases liquide et vapeur sont séparées ; la phase liquide, qui contient des constituants lourds extraits du gaz traité, sort du procédé par la conduite 14, la phase vapeur sort du ballon B3 par la conduite 13 et est mélangée au gaz à traiter provenant de la conduite 1.

Dans cet exemple du procédé selon l'invention, l'absorption des constituants lourds du gaz traité dans le solvant est réalisée partiellement à basse température ; par contre, la condensation des fractions lourdes désorbées peut être totalement réalisée à une température proche de l'ambiante, c'est-à-dire que le flux sortant de l'échangeur C par la conduite 10 peut être totalement à l'état liquide si la pression dans cette zone du procédé est suffisamment élevée.

Le gaz riche qui peut être traité par le procédé selon l'invention est un gaz de pétrole qui peut provenir d'un champ de production (gaz naturel ou gaz associé) ou être un gaz de raffinerie ou d'unité pétrochimique. Ce gaz peut contenir des hydrocarbures, saturés ou non, à chaîne droite, ramifiée ou cyclique, tels que par exemple le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'éthylène, le propylène, le butène, l'acétylène. Des constituants plus lourds peuvent être présents, par exemple l'heptane, l'octane, le nonane et le décane. Les proportions d'hydrocarbures présents sont d'autant plus faibles que leur nombre

d'atomes de carbone est plus grand. Le procédé selon l'invention permet de récupérer une partie au moins des hydrocarbures autres que le méthane. Le gaz peut également contenir quelques constituants qui ne font pas partie de la famille des hydrocarbures et qui ne sont pas récupérés par le procédé, tels que par exemple l'hydrogène, l'azote, le dioxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, l'eau.

Le solvant utilisé dans le procédé selon l'invention est choisi de manière à permettre l'absorption des constituants lourds du gaz ; il est de préférence caractérisé par un point d'ébullition supérieur d'au moins 50 °C et de préférence d'au moins 100 °C à celui du constituant le plus lourd de la fraction lourde du gaz ; il peut être un corps pur ou un mélange. Il peut être choisi parmi les hydrocarbures ; dans ce cas le nombre d'atomes de carbone est au moins égal à 6 ; les hydrocarbures peuvent être paraffiniques, aromatiques ou naphthéniques, et peuvent être choisis, par exemple, parmi les huiles. Un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être substitués par d'autres atomes tels que F, Cl, Br et le solvant peut comporter des fonctions alcool, aldéhyde, cétone, ester, éther, acide carboxylique ayant notamment les formules $R-CH_2OH$, $R-CHOH-R'$, $RR'R''C-OH$, $R-CHO$, $RR'C=O$, $R-COO-R'$, $R-O-R'$, $R-COOH$ dans lesquelles R, R' et R'' désignent des radicaux hydrocarbonés qui peuvent eux-mêmes être partiellement substitués.

Dans le procédé selon l'invention, le fluide externe de refroidissement circulant dans les échangeurs A et C peut être l'eau ou l'air ambiant ou un fluide provenant d'une machine frigorifique externe au procédé.

Dans le procédé selon l'invention, certains échangeurs peuvent être à flux multiples : 3 pour E1, 5 pour E2, mais on peut également procéder à des échanges entre fluides deux par deux.

Le procédé selon l'invention peut traiter des gaz dont la pression est de préférence comprise entre 0,1 et 20 MPa. La pression des

étapes (a, b et g) est de préférence comprise dans le même domaine et celle des étapes (c, d et f) de préférence entre 0, 2 et 20 MPa, avec la condition supplémentaire que la pression des étapes (c, d et f) est supérieure d'au moins 0,1 MPa, de préférence d'au moins 0,5 MPa, à celle des étapes (a, b et g). A l'étape (e) le refroidissement peut précéder ou suivre l'abaissement de pression : on passe alors de la pression de l'étape (d) à celle de l'étape (a).

10 La chaleur fournie au procédé dans l'échangeur G, pour réaliser la désorption des constituants absorbés, est à un niveau de température de préférence compris entre 100 et 300 °C.

15 Le froid produit par la vaporisation d'une partie des constituants absorbés et qui sert à refroidir l'absorption d'une partie des constituants lourds du gaz riche et/ou à condenser lesdits constituants lourds reséparés du solvant est à un niveau de température de préférence compris entre 10 et -50 °C.

20 Le procédé selon l'invention est illustré par l'exemple suivant :

Exemple

25 Dans cet exemple, on procède selon le schéma représenté sur la figure.

Le gaz à traiter, dénommé gaz riche, entre dans le procédé par la conduite 1 ; sa composition est donnée sur le Tableau I ; sa température est de 35 °C, sa pression est de 0,15 MPa absolu, son débit est de 1184 kg/h. Il est mélangé au gaz provenant de la conduite 13 dont le débit est de 1264 kg/h, et au solvant provenant de la conduite 8 dont le débit est de 6650 kg/h ; l'appoint de solvant apporté par la conduite 24 est de 27 kg/h. Le solvant utilisé est une huile paraffinique dont la température d'ébullition normale est comprise entre 300 et 350 °C.

TABLEAU I

5	Constituants	Gaz riche kg/h	Gaz pauvre kg/h	Constituants extraits kg/h
	Méthane	193	193	0
	Ethane	120	119	1
10	Propane	321	313	8
	Butane	251	199	52
	Pentane	140	44	96
15	Hexane et alcanes supérieurs	159	4	155

- 20 Le mélange gaz et solvant traverse l'échangeur A qui est refroidi par de l'eau de refroidissement ; à la sortie de l'échangeur A, le mélange est à une température de 35 °C. Il entre dans l'échangeur E2, dans lequel il est refroidi jusqu'à une température de -10 °C. Les deux phases liquide et vapeur sont séparées dans le ballon
- 25 B2 ; le gaz qui n'a pas été absorbé dénommé gaz pauvre et dont la composition est donnée sur le Tableau 1 sort du ballon B2 par la conduite 19, traverse l'échangeur E2, et sort du procédé à une température de 30 °C par la conduite 16 ; son débit est de 872 kg/h. La phase solvant enrichie en constituants absorbés
- 30 dénommée solution riche, sort du bac B2 par la conduite 18, passe dans la pompe P qui élève sa pression jusqu'à 0,74 MPa ; elle entre dans l'échangeur E2 dans lequel elle se réchauffe, ressort par la conduite 3, entre dans l'échangeur E1 dans lequel elle se réchauffe, sort par la conduite 4, entre dans l'échangeur G dans
- 35 lequel elle se réchauffe par échange thermique avec un fluide

externe chaud, ressort par la conduite 5 à une température de 200 °C, partiellement vaporisée. Les deux phases liquide et vapeur sont séparés dans le bac B1 ; la phase liquide, riche en solvant dénommée solution pauvre, sort du bac B1 par la conduite 6, entre
5 dans l'échangeur E1 dans lequel elle se refroidit, ressort par la conduite 7, traverse la vanne V2 en subissant une perte de pression ce qui ramène sa pression sensiblement à la valeur de celle du gaz riche à l'entrée du procédé et passe par la conduite 8 pour être à nouveau mise en contact avec le gaz à traiter. La phase gazeuse du
10 bac B1, sort par la conduite 9, entre dans l'échangeur E1 dans lequel elle se refroidit, sort par la conduite 22, entre dans le condenseur C dans lequel elle se refroidit jusqu'à 35 °C par échange thermique avec de l'eau de refroidissement ; à la sortie du condenseur C, le fluide est entièrement condensé, il entre dans
15 l'échangeur E2 dans lequel il est sous refroidi jusqu'à -11 °C, détendu dans la vanne V1, jusqu'à 0,15 MPa environ et vaporisé partiellement dans l'échangeur E1 en produisant du froid, ressort par la conduite 12 à une température de 30 °C, et entre dans le ballon B3 où les deux phases liquide et vapeur sont séparées ; la
20 phase liquide constituée principalement de constituants extraits du gaz riche, sort du procédé par la conduite 14, sa composition est donnée sur le Tableau I. La phase vapeur du ballon B3 sort par la conduite 13 et est mélangée avec le gaz riche.

REVENDECATIONS

- 1 - Procédé de traitement d'un gaz renfermant une fraction légère et une fraction lourde, dans le but d'extraire au moins une partie de la fraction lourde, la fraction légère contenant au moins un constituant léger du groupe comprenant l'hydrogène, l'azote et les hydrocarbures ayant de 1 à 2 atomes de carbone et la fraction lourde contenant au moins un constituant lourd du groupe comprenant les hydrocarbures ayant de 2 à 6 atomes de carbone, sous réserve que, lorsque la fraction légère renferme un hydrocarbure à 2 atomes de carbone, la fraction lourde renferme au moins un hydrocarbure ayant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit procédé mettant en oeuvre une extraction dans une phase liquide de solvant choisi de telle manière que la solubilité de la fraction lourde dans le solvant soit supérieure à celle de la fraction légère, et la phase liquide de solvant soit substantiellement non-distillable dans les conditions du procédé, et étant caractérisé en ce que :
- a) on met en contact le gaz avec la phase liquide de solvant, de manière à absorber majoritairement au moins une partie de la fraction lourde dans la phase liquide et à abaisser majoritairement la teneur du gaz en cette fraction lourde, et l'on évacue la chaleur résultante,
- b) on fractionne le produit de l'étape (a) pour recueillir séparément la phase liquide résultante et le gaz résultant,
- c) on élève la pression de la phase liquide séparée à l'étape (b) et on élève suffisamment sa température pour qu'elle laisse se désorber au moins une partie du gaz qu'elle avait absorbé à l'étape (a),
- d) on fractionne le produit de l'étape (c) pour recueillir séparément une solution appauvrie et une phase gazeuse désorbée,

- e) on refroidit la solution appauvrie, on abaisse sa pression et on la renvoie à l'étape (a) pour y reconstituer au moins une partie de la phase liquide de solvant,
- 5 f) on refroidit la phase gazeuse désorbée de manière à en condenser au moins une partie et l'on recueille le condensat résultant,
- g) on détend la pression et fournit de la chaleur au condensat, de manière à en évaporer au moins une partie, et on recueille le produit résultant, enrichi _____
- 10 en constituant lourd par rapport au gaz de départ, le procédé étant caractérisé en outre en ce que une partie de la chaleur évacuée à l'étape (a) constitue au moins une partie de la chaleur fournie à l'étape (g).
- 15 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) est mise en oeuvre en évacuant la chaleur d'abord, et en partie, vers un fluide de refroidissement extérieur, puis, pour au moins une fraction de la partie restante, vers l'étape (g).
- 20 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'évaporation de l'étape (g) est partielle et en ce qu'on recueille une phase liquide non évaporée relativement lourde et une phase gazeuse évaporée relativement légère.
- 25 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la phase gazeuse relativement légère est renvoyée à l'étape (a) pour y être à nouveau contactée avec la phase liquide de solvant.
- 30 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le solvant est un hydrocarbure paraffinique, aromatique ou naphténique dont le nombre d'atomes de carbone est au moins égal à 6, une huile hydrocarbonée, un hydrocarbure halogéné, un alcool de formule $R-CH_2-OH$, $R-CHOH-R'$, ou $RR'R''C-OH$, un aldéhyde de formule $R-CHO$, une
- 35 cétone de formule $RR'C=O$, un ester de formule $R-COO-R'$, un éther de formule $R-O-R'$, un acide organique de formule $R-COOH$, R,R',R''

désignant des radicaux hydrocarbonés qui peuvent être eux-mêmes partiellement substitués, ledit solvant pouvant être constitué d'un mélange de plusieurs de ces produits.

- 5 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la pression des étapes (a, b et g) est comprise entre 0,1 et 20 MPa, et la pression des étapes (c, d et f) est comprise entre 0,2 et 20 MPa, avec la condition supplémentaire que la presssion des étapes (c, d et f) est supérieure d'au moins 0,1 MPa à celle des
- 10 étapes (a, b et g).
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la température de l'étape (c) est comprise entre 100 et 300 °C.
- 15 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la température de vaporisation de l'étape (g) est comprise entre +10 et -50 °C.

