Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2357860 C 2009/11/24

(11)(21) 2 357 860

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2001/09/24

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2002/03/26

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/11/24

(30) Priorité/Priority: 2000/09/26 (FR00 12 325)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01D 53/14* (2006.01), *B01D 53/40* (2006.01), *C10L 3/10* (2006.01)

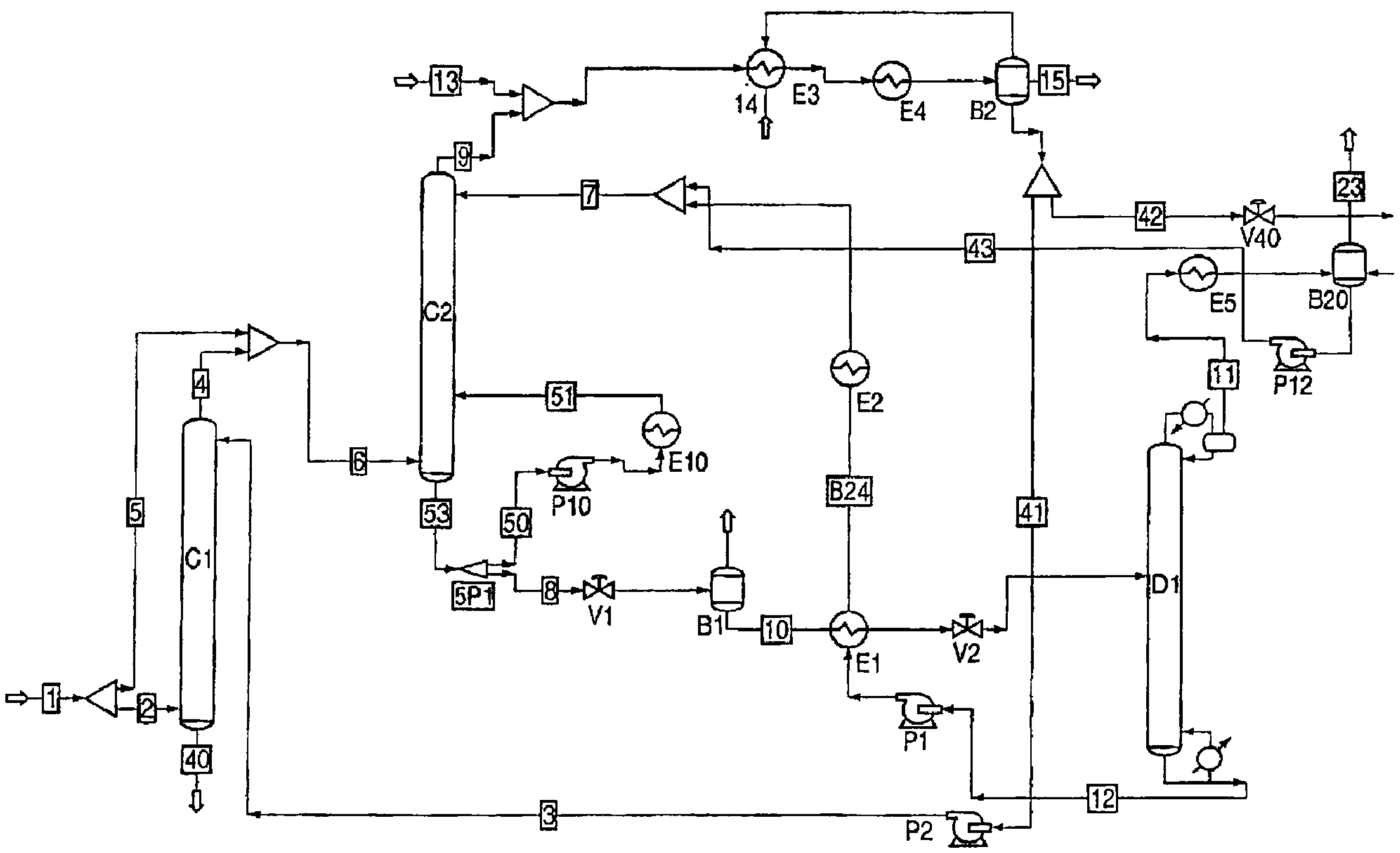
(72) Inventeurs/Inventors:
LEMAIRE, ERIC, FR;
VILTARD, JEAN-CHARLES, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE DESACIDIFICATION D'UN GAZ PAR ABSORPTION DANS UN SOLVANT AVEC UN CONTROLE DE LA TEMPERATURE

(54) Title: PROCESS OF GAS DEACIDIFICATION BY ABSORPTION IN A SOLVENT WITH TEMPERATURE CONTROL



(57) Abrégé/Abstract:
Procédé de traitement d'un gaz contenant des gaz acides dans lequel : (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, dans une colonne d'absorption, avec un mélange de solvants comprenant du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol, le gaz sortant en tête de ladite colonne d'absorption étant ainsi au moins en partie

CA 2357860 C 2009/11/24

(11)(21) 2 357 860

(13) C

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):
débarrassé des gaz acides qu'il contient à l'entrée dans le procédé avant l'étape (a), le mélange de solvants sortant en fond de ladite colonne d' absorption étant chargé en gaz acides, (c) le mélange de solvants provenant de l'étape (b) 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), ledit procédé étant caractérisé en ce que, dans l'étape (b), le mélange de solvants sortant en fond de ladite colonne d'absorption est refroidi puis réintroduit à un niveau supérieur de ladite colonne d'absorption, de manière à contrôler la température dans ladite colonne d'absorption.

PRECIS DE LA DIVULGATION :

Procédé de traitement d'un gaz contenant des gaz acides dans lequel :

(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, dans une colonne d'absorption, avec un mélange de solvants comprenant du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol, le gaz sortant en tête de ladite colonne d'absorption étant ainsi au moins en partie débarrassé des gaz acides qu'il contient à l'entrée dans le procédé avant l'étape (a), le mélange de solvants sortant en fond de ladite colonne d'absorption étant chargé en gaz acides,

(c) le mélange de solvants provenant de l'étape (b) 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),

ledit procédé étant caractérisé en ce que, dans l'étape (b), le mélange de solvants sortant en fond de ladite colonne d'absorption est refroidi puis réintroduit à un niveau supérieur de ladite colonne d'absorption, de manière à contrôler la température dans ladite colonne d'absorption.

PROCÉDÉ DE DÉSACIDIFICATION D'UN GAZ PAR ABSORPTION DANS UN SOLVANT AVEC UN CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE

L'invention concerne un procédé de déshydratation et de désacidification et/ou de dégazolinage et de désacidification de gaz naturel, utilisant un mélange de solvants et un contrôle de température au niveau de la désacidification.

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 est connu 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 est également connu 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, par réduction de l'élévation de température au niveau de la colonne de désacidification, d'obtenir d'excellentes performances en terme de débit de solvant et de capacité d'absorption des gaz acides.

Différents solvants lourds peuvent être mis en œuvre 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 carbonyle (COS) et du disulfure de carbone (CS_2).

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 comme un procédé de traitement d'un gaz contenant des gaz acides dans lequel :

(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, dans une colonne d'absorption, avec un mélange de solvants comprenant du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol, le gaz sortant en tête de ladite colonne d'absorption étant ainsi au moins en partie débarrassé des gaz acides qu'il contient à l'entrée dans le procédé avant l'étape (a), le mélange de solvants sortant en fond de ladite colonne d'absorption étant chargé en gaz acides,

(c) le mélange de solvants provenant de l'étape (b) 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),

ledit procédé étant caractérisé en ce que, dans l'étape (b), le mélange de solvants sortant en fond de ladite colonne d'absorption est refroidi puis réintroduit à un niveau supérieur de

ladite colonne d'absorption, de manière à contrôler la température dans ladite colonne d'absorption.

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 H_2S et CO_2.

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 53 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)). Au niveau du fond de la colonne C2, une partie au moins du solvant est prélevée par le conduit 50 par une pompe de reprise P10, avant d'être refroidi par un système approprié dans l'échangeur E10. Ce solvant est ensuite réintroduit dans la colonne C2 par le conduit 51 à un niveau supérieur et permet ainsi un contrôle de température sur la zone concernée. La zone concernée correspond au fond de l'absorbeur C2, soit par exemple une colonne de n plateaux, (n supérieur ou égal à 1, le plus souvent n supérieur ou égal à 15), et, dans le cas où n = 15, les plateaux concernés sont par exemple

les plateaux numérotés 13, 14 et 15, les plateaux étant numérotés depuis le sommet de la colonne.

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.

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.

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.

Une 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 solvants 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 B20 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.

La régénération du solvant qui constitue l'étape (c) du procédé peut être réalisée également selon des agencements décrits par le demandeur dans le brevet FR-B-2 743 083 (auquel correspond le brevet US–A–5 782 958).

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 (étape(d)).

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 à travers le conduit 41 par la pompe P2 puis par le conduit 3 à la colonne C1.

Le mélange de solvants envoyé par le conduit 7 dans la colonne C2 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 régulée 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 (bornes incluses) par exemple entre 5 et 50 % en fraction molaire.

Le solvant lourd qui entre dans la composition du mélange de solvants peut être au moins un solvant polaire choisi dans le groupe formé par 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 (bornes incluses) 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.

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 (bornes incluses) 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'H_2S que le CO_2, 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 CO_2, 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.

Enfin pour ce qui est du système de circulation externe du solvant, de son refroidissement et de sa réintroduction dans la colonne C2 on pourra employer tous les systèmes connus de l'homme de l'art.

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

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

La composition du gaz naturel est la suivante (en kmol/h) :

Eau	16,66
Azote	129,52
Dioxyde de carbone	455,81
Sulfure d'hydrogène	2589,13
Méthane	6822,16
Ethane	1354,97
Propane	713,60
Isobutane	97,14
n-Butane	191,79
Isopentane	44,83

n-Pentane	38,61
Hydrocarbures plus lourds	10,33
Total	12464,22

Le gaz à traiter arrive par le conduit 1 à une température de 45 °C et à une pression de 80 bar avec un débit sensiblement égal 12 464 kmol/h. Une fraction de ce gaz (70 %) 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 39,51 kmol/h et à une température de 45 °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 50 ppm molaire de méthanol au débit de 18,85 kmol/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 30 % masse de diéthanolamine dans l'eau est injectée à contre courant dans la colonne C2 par le conduit 7 à la température de 50 °C avec un débit de 24000 kmol/h. Au fond de la colonne C2, le mélange de solvants chargé en dioxyde de carbone et en sulfure d'hydrogène est récupéré par le conduit 53 à la température de 60 °C. Une partie de ce solvant est prélevé par le conduit 50 et envoyé par la pompe P10, avec un débit de 57434 kmol/h, vers l'échangeur E10. Il en sort à 50 °C avant d'être réintroduit dans la colonne C2 par le conduit 51.

Le gaz évacué en tête de la colonne C2 par le conduit 9 ne contient plus que 15 ppm molaire de dioxyde de carbone et 5 ppm molaire de sulfure d'hydrogène. 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 5474 kmol/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 (20 %) étant envoyée dans le ballon B20.

Le mélange de solvants chargé en dioxyde de carbone et en sulfure d'hydrogène est détendu à une pression de 27 bar 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 réchauffée à une température de 80 °C. Elle est ensuite détendue à une pression de 0,15 Méga Pascal (MPa) 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 104 °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 et du sulfure d'hydrogène. La phase aqueuse est recyclée dans la colonne C2 par le conduit 43. Dans le cadre de cet exemple on recycle en tête de la colonne C2 mais on ne sortirait pas de la présente invention en effectuant un recyclage à un niveau intermédiaire de la colonne C2. La phase gazeuse est évacuée par le conduit 23.

Une des grosses améliorations qu'apporte l'invention réside dans la réduction du débit de solvant, en effet dans l'exemple cité la consommation énergétique du bouilleur de la colonne D1 est de 40 Méga-kilo calories par heure (Mkcal/h), avec un refroidissement du fond d'absorbeur par l'échangeur E10 nécessitant 14 Mkcal/h. La même charge traitée sans système de refroidissement exigera un débit de 31 000 kmol/h sur le conduit 7 pour obtenir les mêmes spécifications sur le gaz traité, soit une consommation énergétique au bouilleur de la colonne D1 de 64 Mkcal/h. Il apparaît donc clairement que l'invention

permettra une économie importante en coût de fonctionnement par rapport aux procédés classiques tel que par exemple celui décrit dans le brevet FR-B-2 743 083.

Dans le procédé selon l'invention, il peut être avantageux, pour optimiser les performances, 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 2 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 2.

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 recueilli en fond de la colonne de régénération utilisée au cours de l'étape (c), dont le débit est contrôlé par la vanne de répartition V30 et qui est envoyée par le conduit 17 en tête d'une colonne 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 gaz combustible 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.

Selon un mode particulier de réalisation, 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.

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 provenant de l'étape (b) est détendu de nouveau jusqu'à une pression basse, par exemple une pression proche de la pression atmosphérique, à travers la vanne de détente V20. Le mélange sous forme mixte liquide-vapeur est réchauffé dans l'échangeur E1, par échange de chaleur avec le mélange de solvants provenant du fond de la colonne de régénération D1, puis 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 par détente d'au moins une fraction du mélange de solvants issu de l'étape (b), est scindée en deux fractions. Une première fraction, est reprise par la pompe P11 à travers le conduit 20 et forme la partie de mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est envoyée par le conduit 16 en un point intermédiaire de la colonne d'absorption C2 utilisée au cours de l'étape (b). Le solvant partiellement régénéré obtenu de cette façon contient un taux de gaz acides inférieur à celui obtenu si le préchauffage se faisait uniquement sur le liquide avant son introduction dans la colonne comme cela est par exemple décrit dans le brevet FR–B–2 743 083.

Une deuxième fraction du mélange de solvants obtenu à la sortie du ballon séparateur B10 est envoyée dans la colonne de régénération 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 43 et, après mélange avec la fraction arrivant par le conduit 20, forme la fraction de mélange de solvants qui est envoyée par le conduit 16 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 stripage 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 P1. 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 l'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 décrit dans le brevet FR–B–2 743 083 du demandeur en liaison avec la figure 3, laquelle représente schématiquement uniquement une partie du dispositif.

Une autre disposition qui peut être employée consiste, au lieu de réfrigérer directement les gaz acides obtenus par détente et ou chauffage du mélange de solvants provenant de l'étape (b) à les envoyer dans un élément de colonne de rectification opérant à une température inférieure à celle de l'étape (b). La régénération du mélange de solvants provenant de l'étape (b) est réalisée après détente, au moins en partie dans une colonne de rectification dont au moins une partie opère en échange thermique simultané avec au moins une partie du mélange de solvants régénéré recyclé vers l'étape (b). Les gaz acides sont ainsi débarrassés de l'eau et du méthanol qu'ils contiennent. Cette autre disposition est décrite en liaison avec la figure 4 du brevet FR–B–2 743 083 du demandeur.

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.

Selon un mode de réalisation particulier on peut employer l'agencement décrit en liaison avec le schéma de la figure 5 du brevet FR–B–2 743 083 du demandeur. Dans ce cas le mélange de solvant provenant de l'étape (b) chargé en gaz acides obtenu au fond de la colonne C10 représentée sur la figure 2 est après détente envoyé à plusieurs niveaux de la colonne de régénération de l'étape (c) par exemple à trois niveaux. La fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne d'absorption 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).

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).

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 avec au moins une partie du mélange de solvant régénéré recyclé vers l'étape (b).

Une telle disposition est illustrée par l'exemple de réalisation représenté sur le schéma de la figure 6 du brevet FR–B–2 743 083 du demandeur.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définis comme il suit :

1. Procédé de traitement d'un gaz contenant des gaz acides dans lequel :

(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, dans une colonne d'absorption, avec un mélange de solvants comprenant du méthanol, de l'eau et un solvant plus lourd que le méthanol, le gaz sortant en tête de ladite colonne d'absorption étant ainsi au moins en partie débarrassé des gaz acides qu'il contient à l'entrée dans le procédé avant l'étape (a), le mélange de solvants sortant en fond de ladite colonne d'absorption étant chargé en gaz acides,

(c) le mélange de solvants provenant de l'étape (b) 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),

ledit procédé étant caractérisé en ce que, dans l'étape (b), le mélange de solvants sortant en fond de ladite colonne d'absorption est refroidi puis réintroduit à un niveau supérieur de ladite colonne d'absorption, de manière à contrôler la température dans ladite colonne d'absorption.

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 est au moins partiellement miscible à l'eau et au méthanol.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel 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 de l'eau.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel 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 ou au moins un solvant polaire choisi dans le groupe formé par le DMF, la NMP et le DMSO.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'amine secondaire ou tertiaire est hydroxylée.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel au cours de 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.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel au cours de l'étape (b) le gaz provenant de l'étape (a) est mis en contact à contre-courant dans ladite colonne d' absorption, successivement avec une fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol, qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne d'absorption, puis avec une fraction du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol, qui est envoyée en tête de ladite colonne d'absorption.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel, au cours de l'étape (c), le mélange de solvants provenant de l'étape (b) est régénéré par détente, puis par chauffage dans une colonne de régénération à contre-courant, la phase solvant

prélevée en fond de ladite colonne de régénération formant la fraction du mélange de solvants relativement pauvre en méthanol qui est injectée en tête de ladite colonne d'absorption utilisée au cours de l'étape (b).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel 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.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel 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).

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le mélange liquide de solvants provenant de l'étape (b) obtenu après une première étape de détente est de nouveau détendu dans une deuxième vanne de détente puis préchauffé par l'effluent de fond de la colonne de régénération sous forme mixte (phase liquide et phase vapeur), la phase liquide obtenue est séparée de la phase vapeur dans un ballon, une partie de ladite phase liquide retournant vers un étage intermédiaire de la colonne d'absorption et l'autre étant envoyé vers la colonne de régénération, ladite phase vapeur étant introduite en tête de la colonne de régénération.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 dans lequel la fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne d'absorption 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).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 dans lequel la fraction du mélange de solvants relativement riche en méthanol qui est envoyée en un point intermédiaire de la colonne d'absorption 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).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel 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).

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel 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.

16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel le fluide de refroidissement est de l'eau ou de l'air.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel la régénération du mélange de solvants provenant de l'étape (b) est réalisée après détente, au moins en partie dans une colonne de rectification dont au moins une partie opère en échange thermique simultané avec au moins une partie du mélange de solvants régénéré recyclé vers l'étape (b).

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel les gaz acides libérés par détente et/ou chauffage du mélange de solvants provenant de l'étape (b) sont lavés par une partie de la phase aqueuse provenant de l'étape (d) 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 (b).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel les gaz acides libérés dans l'étape (c) 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.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans lequel l'étape (b) est réalisée à une température comprise entre +10 et +40 °C.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans lequel 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 d'absorption 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).

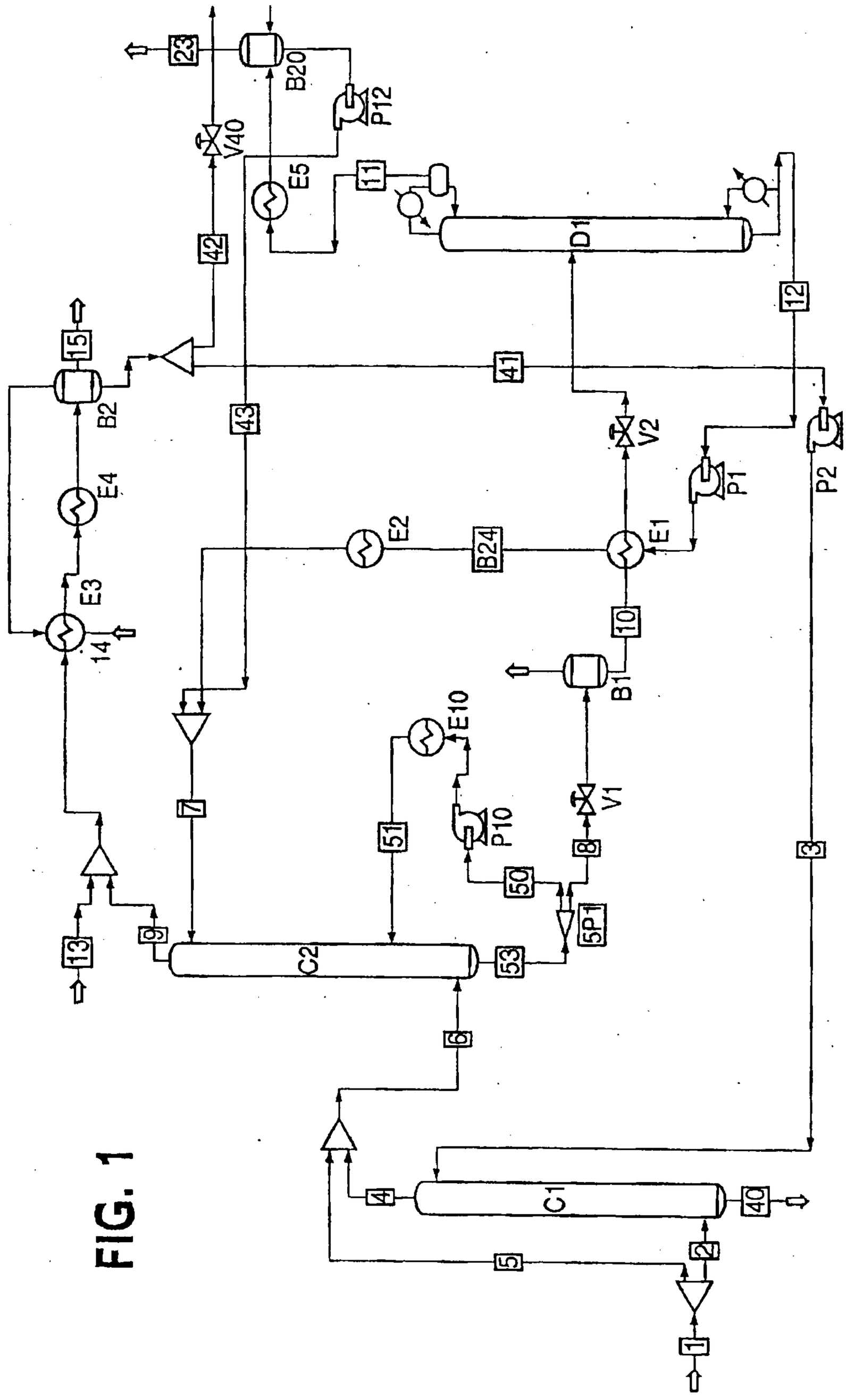

23
B20
P12
V40
E5
11
D1
42
12
15
41
B2
43
V2
P2
P1
E4
E2
B24
E1
E3
14
10
B1
E10
P10
V1
51
8
50
5P1
13
9
C2
53
7
6
3
4
C1
40
2
5
1

FIG. 1

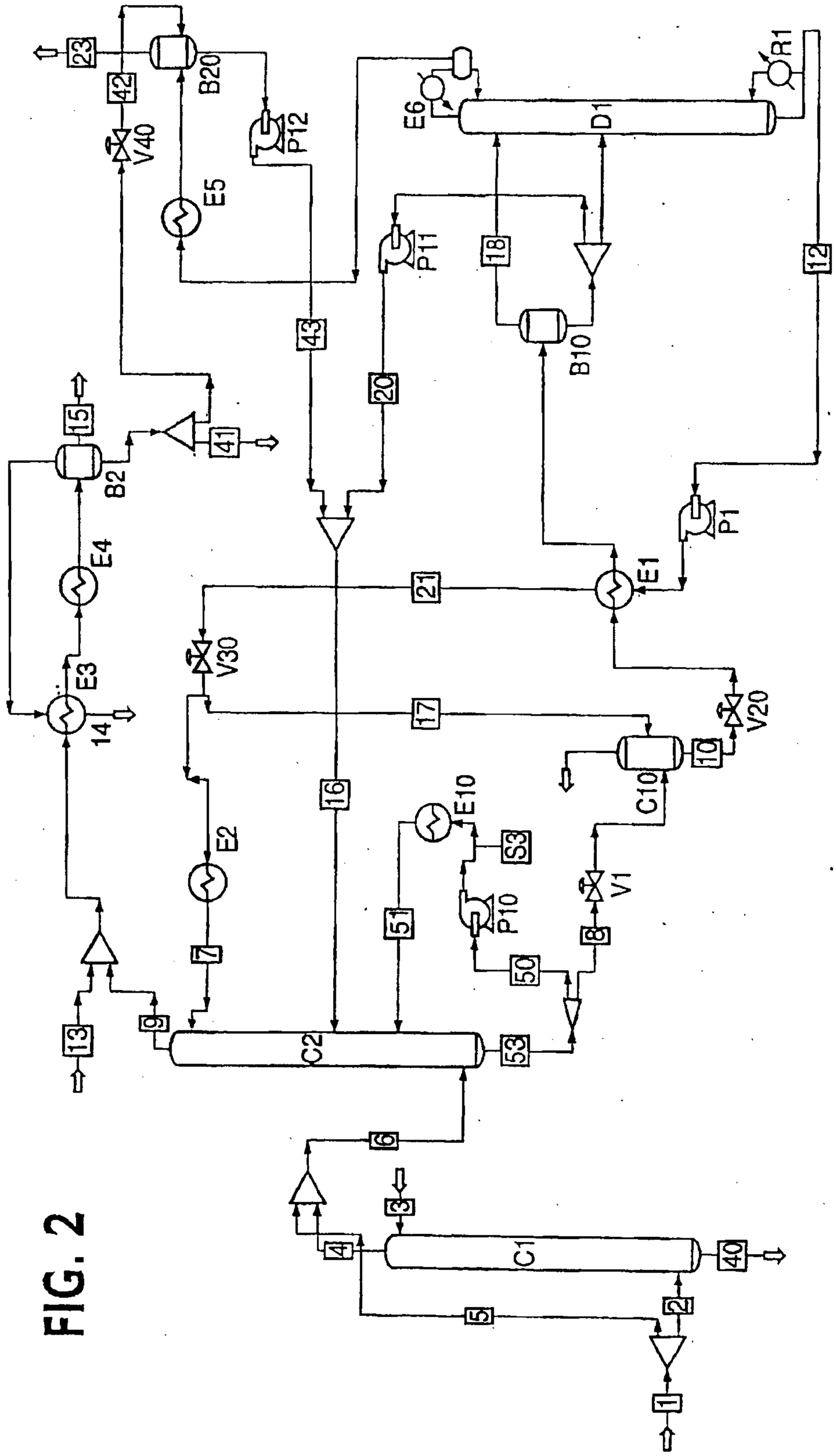
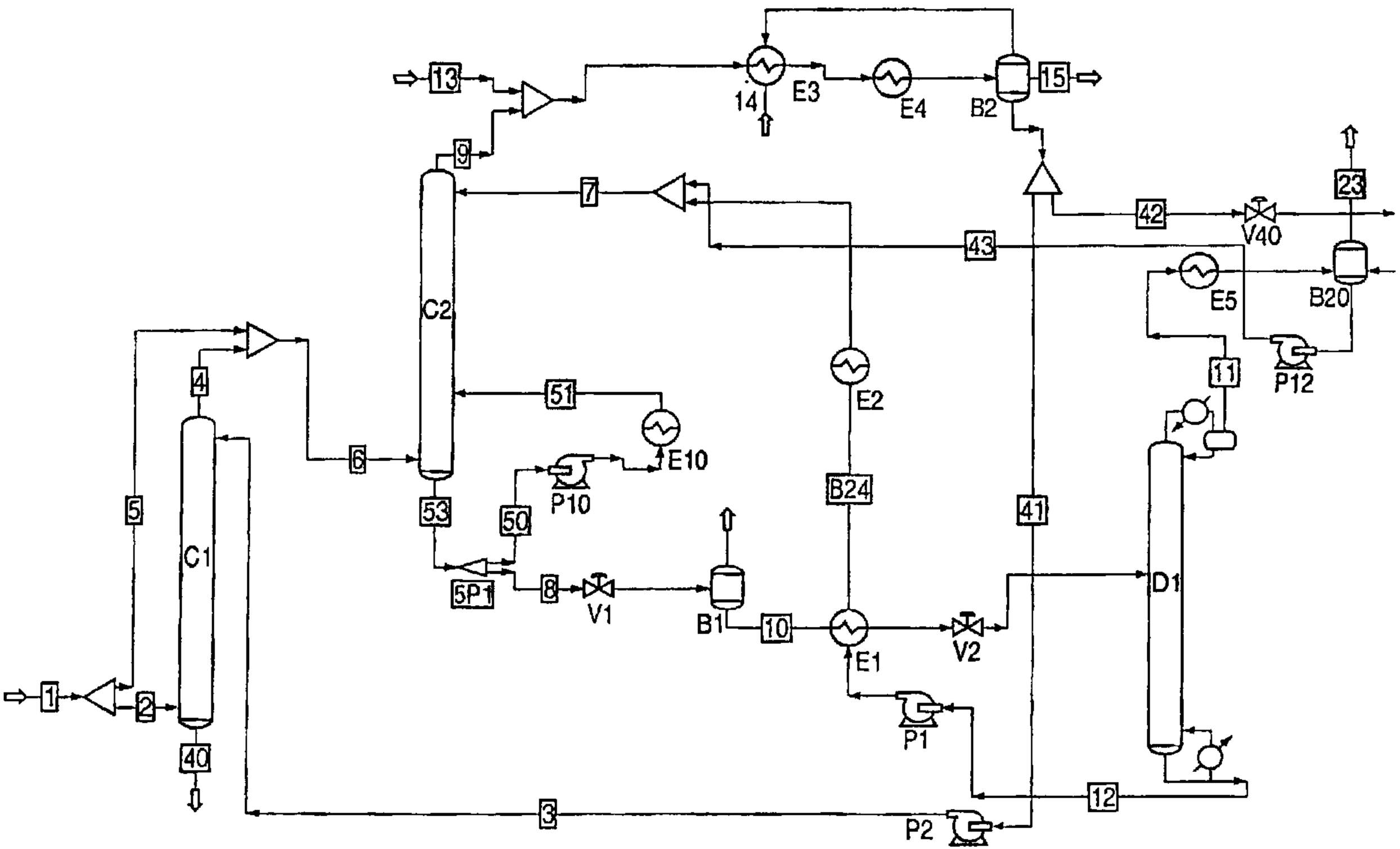

23
42
V40
B20
P12
E5
E6
D1
R1
P11
18
B10
12
43
20
15
41
B2
E4
E1
P1
21
V30
E3
14
17
V20
10
C10
E2
16
E10
S3
P10
V1
51
50
8
7
9
13
C2
53
6
3
4
C1
40
5
2
1

FIG. 2


13
14
E3
E4
B2
15
9
7
42
V40
23
43
C2
E5
B20
11
P12
51
E2
4
E10
P10
6
53
50
B24
41
C1
5P1
8
V1
B1
10
E1
V2
D1
5
1
2
P1
40
12
3
P2