



(43) Date de la publication internationale  
6 octobre 2016 (06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/156674 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
F25J 3/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2015/052631

(22) Date de dépôt international :  
1 octobre 2015 (01.10.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1552780 1 avril 2015 (01.04.2015) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME  
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-  
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-  
say, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs : DEMOLLIENS, Bertrand; 79 Avenue Phi-  
lippe Auguste, F-75011 Paris (FR). DUBETTIÉ-GRE-  
NIER, Richard; 19 Avenue du Centenaire, F-94210 La  
Varenne Saint Hilaire (FR). GRANADOS, Ludovic; 24  
rue de l'Oasis, F-92800 Puteaux (FR). GRAVE, Julie; 145

Rue Diderot, F-94300 Vincennes (FR). MURINO, Mi-  
chele; 1 rue Dupertuis, F-94500 Champigny Sur Marne  
(FR). PEYRON, Jean-Marc; 5, avenue de la Reine  
Blanche, F-94000 Creteil (FR). TERRIEN, Paul; 77 Ave-  
nue Emile Zola, F-75015 Paris (FR). VICTOR, Marie-  
Pascal; 8 rue Boucry, F-75018 Paris (FR).

(74) Mandataire : DE BEAUFORT, François-Xavier; L'air  
Liquide S.A, Direction de la Propriété Intellectuelle, 75,  
Quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07 (FR).

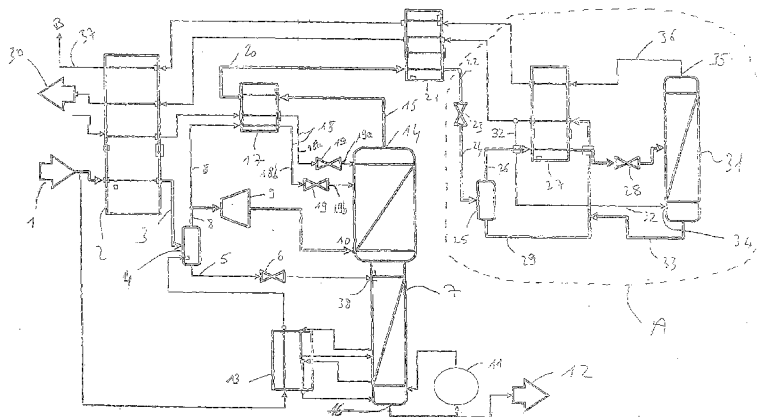
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR REMOVING NITROGEN FROM NATURAL GAS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE DÉAZOTATION DU GAZ NATUREL



(57) Abstract : Process for separating the components of a gas mixture (1) to be treated comprising methane, nitrogen and at least one hydrocarbon having at least two carbon atoms, or a mixture of these hydrocarbons, comprising the following steps: a) demethanization of said gas mixture (1) with the aid of at least one demethanization column (7); b) extraction, from the demethanization column (7), of a liquid (12) comprising at least 85 mol% of the hydrocarbons having at least two carbon atoms initially present in the mixture (1) to be treated; c) optionally, partial condensation of a gas mixture (15) extracted from the demethanization column (7) in order to obtain a liquid (29), at least one portion of which is treated in order to be extracted as denitrogenated natural gas product (30) and a second gas (26); d) introduction of said second gas (26) and/or of the gas mixture (15) into a nitrogen removal column (31), obtained from which are a gas (36) and a liquid (33), at least one portion of which is treated in order to be extracted as denitrogenated natural gas product (30); e) treatment of said gas (36) resulting from step d) in a nitrogen removal system (B) in order to produce a gas stream comprising 5 mol% at most of nitrogen and a gaseous nitrogen stream comprising at most 8 mol% of methane; characterized in that the operating temperature between step b) and c) does not exceed -50°C and the gas (36) is heated to a temperature greater than -10°C before being cooled to a temperature below -50°C in said nitrogen removal system (B).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/156674 A1



GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux (1) à traiter comprenant du méthane, de l'azote et au moins un hydrocarbure ayant au moins deux atomes de carbone, ou un mélange de ces hydrocarbures, comprenant les étapes suivantes : a) Déméthanisation dudit mélange gazeux (1) à l'aide d'au moins une colonne de déméthanisation (7); b) Extraction, de la colonne de déméthanisation (7), d'un liquide (12) comprenant au moins 85% molaire des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone initialement présents dans le mélange (1) à traiter; c) Eventuellement, condensation partielle d'un mélange gazeux (15) extrait de la colonne de déméthanisation (7) pour obtenir un liquide (29) dont au moins une partie est traitée pour être extraite comme produit gaz naturel déazoté (30) et un second gaz (26); d) Introduction dudit second gaz (26) et/ou du mélange gazeux (15) dans une colonne de déazotation (31) dont on obtient un gaz (36) et un liquide (33) dont au moins une partie est traitée pour être extraite comme produit gaz naturel déazoté (30); e) Traitement dudit gaz (36) issu de l'étape d) dans un système de déazotation (B) afin de produire un courant gazeux comprenant 5% molaire au plus d'azote et un courant d'azote gazeux comprenant au plus 8% molaire de méthane; caractérisé en ce que la température opératoire entre l'étape b) et c) ne dépasse pas -50°C et le gaz (36) est réchauffé à une température supérieure à -10°C avant d'être refroidi à une température inférieure à -50°C dans ledit système de déazotation (B).

## Procédé de déazotation du gaz naturel

5           La présente invention concerne un procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux contenant du méthane, de l'azote et des hydrocarbures plus lourds que le méthane.

La présente invention s'applique donc aux procédés de déazotation de gaz naturel avec ou sans récupération d'hélium.

10           Le gaz naturel est souhaitable pour une utilisation en tant que combustible destiné à être utilisé pour chauffer les bâtiments, afin de fournir de la chaleur pour des procédés industriels pour la production d'électricité, pour une utilisation comme matière première pour divers procédés de synthèse pour produire des oléfines, les polymères et similaires.

15           Le gaz naturel se trouve dans de nombreux domaines qui sont à distance des utilisateurs du gaz naturel. Le gaz naturel est typiquement constitué de méthane (C1), d'éthane (C2) et de composés plus lourds comme des hydrocarbures ayant au moins trois atomes de carbone, tels que le propane, le butane... (C3+).

20           Souvent, il peut être avantageux de séparer les C2 et C3+ du gaz naturel pour les commercialiser comme des co-produits séparés.

En effet, leur valorisation est en générale plus importante que le gaz naturel lui-même car ils peuvent être utilisés directement pour des procédés chimiques (fabrication d'éthylène à partir d'éthane par exemple), comme carburants (C3/C4  
25 est un carburant classique appelé GPL) ou pour bien d'autres applications.

Un autre composant souvent présent dans le gaz naturel est l'azote. La présence d'azote dans le gaz naturel peut entraîner des difficultés à respecter les spécifications pour le gaz naturel (typiquement pouvoir calorifique inférieur minimum à respecter).

30           Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on retire les hydrocarbures plus lourds que le méthane (C2 et C3+) car ceux-ci ont un pouvoir calorifique inférieur plus élevé que le méthane, en les retirant on diminue donc le pouvoir calorifique inférieur qu'il faut alors éventuellement augmenter par le biais de la séparation

d'azote. Par conséquent, un effort considérable a été consacré à l'élaboration de moyens pour retirer l'azote présent dans le gaz naturel.

Les gisements de gaz naturel exploités contiennent de plus en plus d'azote. Ceci s'explique notamment par l'épuisement et la raréfaction des champs  
5 suffisamment riches pour qu'aucun traitement d'enrichissement ne soit nécessaire avant la commercialisation du gaz.

Il est fréquent que ces sources de gaz naturel contiennent également de l'hélium. Celui-ci peut être valorisé en effectuant une pré-concentration, avant traitement final et liquéfaction.

10 Les ressources non conventionnelles telles que les gaz de schiste, ont aussi la même problématique : pour les rendre commercialisables, il peut s'avérer nécessaire d'augmenter leur pouvoir calorifique au moyen d'un traitement qui consiste à déazoter le gaz.

La méthode la plus largement utilisée pour séparer l'azote et les  
15 hydrocarbures plus lourds que le méthane est la « séparation cryogénique ». Un procédé cryogénique de séparation de l'azote, plus spécifiquement un procédé mettant en œuvre une double colonne est décrit dans la demande de brevet US-A -4778498. Les unités de déazotation de gaz naturel traitent en général des gaz qui proviennent directement des puits à une pression élevée.  
20 Après déazotation le gaz traité doit être remis au réseau, souvent à une pression proche de sa pression d'entrée.

Lors de l'exploitation de gisements de gaz naturel, de nombreuses étapes peuvent être prévues. Une étape après le séchage et l'enlèvement des impuretés relativement classique est la séparation des liquides associés au gaz naturel  
25 (NGL).

L'intérêt de cette étape peut être multiple mais souvent il s'agit de valoriser divers produits hydrocarbures dits lourds contenant au moins deux atomes de carbone (C2, C3...) qui sont généralement vendus largement plus chers que le produit gaz naturel.

30 Si le gaz naturel contient de l'azote, on risque de retrouver un gaz naturel avec un pouvoir calorifique trop faible à cause de la faible teneur en C2, C3... résultante. Il est donc typique de devoir alors séparer l'azote de ce gaz pour le rendre commercialisable.

Une solution classique est de traiter les deux problèmes indépendamment.

Une première unité opère la séparation des NGL (appelée ultérieurement unité NGL) alors qu'une seconde unité sépare l'azote du gaz naturel (appelée ultérieurement unité NRU).

5 Cette solution présente l'avantage de la flexibilité en opération. Par exemple, si l'unité NRU comporte un cycle de réfrigération, les machines associées ont une fiabilité limitée, et une défaillance d'un compresseur de cycle entraînera l'arrêt de la NRU mais sans entraîner l'arrêt de la NGL.

10 Malheureusement, cet arrêt ne pourra pas être de longue durée puisqu'il faudra alors envoyer à la torche la production (à cause de son pouvoir calorifique trop faible). En outre, ce schéma est limité en termes d'efficacité car tout le gaz est refroidi puis réchauffé dans l'unité NGL puis refroidi et réchauffé dans la NRU.

Une autre solution consisterait à intégrer intégralement les unités NGL et NRU, le problème devient alors que l'ensemble dans son entier devra s'arrêter  
15 tout de suite en cas de défaillance du cycle de réfrigération de l'unité NRU.

Les inventeurs de la présente invention ont alors mis au point une solution permettant de résoudre les problèmes soulevés ci-dessus.

La présente invention a pour objet un procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux à traiter comprenant du méthane, de l'azote et  
20 au moins un hydrocarbure ayant au moins deux atomes de carbone, ou un mélange de ces hydrocarbures, comprenant les étapes suivantes :

a) Déméthanisation dudit mélange gazeux à l'aide d'au moins une colonne de déméthanisation ;

b) Extraction, de la colonne de déméthanisation d'un liquide comprenant au  
25 moins 85% molaire des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone initialement présents dans le mélange à traiter;

c) Eventuellement, condensation partielle d'un mélange gazeux extrait de la colonne de déméthanisation pour obtenir un liquide dont au moins une partie est traitée pour être extraite comme produit gaz naturel déazoté et un second gaz ;

30 d) Introduction dudit second gaz et/ou du mélange gazeux dans une colonne de déazotation dont on obtient un gaz et un liquide dont au moins une partie est traitée pour être extraite comme produit gaz naturel déazoté;

e) Traitement dudit gaz issu de l'étape d) dans un système de déazotation afin de produire un courant gazeux comprenant 5% molaire au plus d'azote et un courant d'azote gazeux comprenant au plus 8% molaire de méthane ; caractérisé en ce que la température opératoire entre l'étape b) et c) ne dépasse pas -50°C et le gaz est réchauffé à une température supérieure à -10°C avant d'être refroidi à une température inférieure à -50°C dans ledit système de déazotation.

Plus particulièrement, un objet de la présente invention concerne un procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux à traiter comprenant du méthane, de l'azote et au moins un hydrocarbure ayant au moins deux atomes de carbone, ou un mélange de ces hydrocarbures, comprenant les étapes suivantes :

a) Déméthanisation dudit mélange gazeux à l'aide d'au moins une colonne de déméthanisation ;

b) Extraction, de la colonne de déméthanisation, d'un liquide comprenant au moins 85% molaire des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone initialement présents dans le mélange à traiter;

c) Condensation partielle d'un mélange gazeux extrait de la colonne de déméthanisation pour obtenir un liquide dont au moins une partie est traitée pour être extraite comme produit gaz naturel déazoté et un second gaz ;

d) Introduction dudit second gaz dans une colonne de déazotation dont on obtient un gaz et un liquide dont au moins une partie est traitée pour être extraite comme produit gaz naturel déazoté ;

e) Traitement dudit gaz issu de l'étape d) dans un système de déazotation afin de produire un courant gazeux comprenant 5% molaire au plus d'azote et un courant d'azote gazeux comprenant au plus 8% molaire de méthane ; caractérisé en ce que la température opératoire entre l'étape b) et c) ne dépasse pas -50°C et le gaz est réchauffé à une température supérieure à -10°C avant d'être refroidi à une température inférieure à -50°C dans ledit système de déazotation.

Par ailleurs, selon d'autres modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comprend au moins les caractéristiques suivantes :

Procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- Condensation au moins partielle dudit mélange gazeux à traiter afin d'obtenir un mélange diphasique ;

- Injection de la phase liquide dudit mélange diphasique dans une colonne de déméthanisation à un premier étage d'injection ;

5 - Injection de la phase vapeur dudit mélange diphasique dans ladite colonne de déméthanisation à un étage d'injection différent dudit premier étage.

Procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que le mélange gazeux, extrait de la colonne de déméthanisation, condensé à l'étape c) comprend au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone présents dans le gaz d'alimentation.

Procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que l'étape e) de traitement dudit gaz issu de l'étape d) dans un système de déazotation produit un courant gazeux comprenant 5% molaire au plus d'azote et un courant d'azote gazeux comprenant au plus 2% molaire de méthane.

15 Procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que le gaz issu de l'étape d) comprend entre 10% molaire et 90% molaire d'azote.

Procédé selon tel que défini précédemment caractérisé en ce que le liquide extrait de la colonne de déméthanisation lors de l'étape b) comprend au moins 90% molaire des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone et de préférence au moins 95%.

Procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que ledit mélange gazeux à traiter comprend 70% molaire de méthane, au moins 4% molaire d'azote et 2% molaire d'hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone.

Procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce que ledit mélange gazeux à traiter comprend au moins 0,05% molaire d'hélium.

Procédé tel que défini précédemment caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire f) suivant l'étape e) de production d'un courant comprenant au moins 20% molaire d'hélium à partir dudit système de déazotation.

L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure qui illustre un procédé selon l'invention.

Un flux 1 de gaz naturel préalablement prétraité (séparation de l'eau, du CO<sub>2</sub>, du méthanol, des hydrocarbures très lourds, c'est-à-dire ayant plus de six ou sept atomes de carbone (comme des C8+ par exemple) comprenant au moins 30% molaire de méthane, 0,1% molaire d'hydrocarbures plus lourds que le

méthane (c'est-à-dire comprenant au moins deux atomes de carbone) et 4% molaire d'azote est introduit dans un système 2 permettant une condensation au moins partielle dudit flux 1.

La pression de ce flux 1 est comprise entre 20 bara (bar absolu) et 100 bara (typiquement entre 30 et 70 bara) et la température est proche de la température ambiante, par exemple comprise entre 10°C et 30°C.

Le système 2 est par exemple un échangeur de chaleur. Le mélange 3 sortant de ce système 2 est dans un état diphasique (gaz et liquide). Ce mélange 3 est introduit dans un pot séparateur de phase 4.

La pression opératoire est comprise entre 20 et 100 bara, typiquement entre 30 et 70 bara. La température de ce pot est comprise entre -100°C et 0°C, typiquement entre -80°C et -20°C.

La phase liquide 5 issue du pot séparateur 4 est détendue au travers d'une vanne 6 puis injectée, à une pression comprise entre 10 bara et 40 bara et une température par exemple comprise entre -110°C et -30°C, dans une colonne de déméthanisation 7.

Par colonne de déméthanisation il est entendu une unité de distillation destinée à produire au moins deux courants de compositions différentes à partir de courants d'alimentation provenant du courant 1 de gaz naturel à traiter selon le procédé de la présente invention.

Les au moins deux courants sont les suivants : l'un gazeux, appauvri en hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone, c'est-à-dire comprenant moins de la moitié des hydrocarbures dits lourds contenus dans le gaz d'alimentation (éthane, propane, butane...) et l'autre, sous forme liquide, contenant moins de 5% molaire du méthane initialement présent dans le courant 1 de gaz naturel à traiter.

Par unité de déméthanisation on entend tout système comprenant au moins une colonne de distillation pour enrichir en méthane le gaz de tête et appauvrir en méthane le liquide de cuve.

Au moins une partie de la phase gazeuse (une partie seulement typiquement) 8 issue du pot séparateur 4 est détendue au moyen d'une turbine 9.

Le flux issu de la turbine 9 est introduit dans la colonne 7 à un étage 10 plus élevé que l'étage où est introduit le liquide 5 en sortie de la vanne 6.

Un flux liquide 12 d'hydrocarbures plus lourds que le méthane est récupéré dans la partie basse 16 de la colonne 7.

Un rebouilleur 11 est placé à un niveau permettant de rebouillir le liquide de cuve de la colonne 7 afin de réchauffer une partie du liquide de ladite colonne dans le but d'ajuster le seuil maximum de méthane contenu dans le flux 12 d'hydrocarbures lourds.

Au moins 50% (typiquement, au moins 85%) molaire des hydrocarbures lourds présents dans le mélange gazeux 1 à traiter sont récupérés dans ce flux 12. De préférence au moins 90% sont récupérés.

De préférence le flux liquide 12 d'hydrocarbures ne contient pas plus de 1% molaire de méthane.

Un échangeur de chaleur 13 peut être mis en place afin de réchauffer la partie basse de la colonne 7 (partie basse = en dessous de l'introduction du liquide provenant du pot 4). Cet échangeur est alimenté par le courant gazeux d'alimentation 1. Ce réchauffement améliore l'équilibre entre recherche de rendement maximal et pureté du flux en sortie de colonne 7 de déméthanisation.

En tête 14 de colonne 7 (tête = sortie la plus haute de la colonne), un flux gazeux 15 enrichi en méthane, contenant typiquement moins de 0,5% molaire d'hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone (contenant au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures lourds – ayant plus de 2 atomes de carbone - présents dans le gaz d'alimentation) est extrait. La température du courant gazeux 15 est inférieure à – 80°C.

Par conséquent le froid peut être récupéré en condensant un gaz enrichi en méthane sous pression. Cette condensation est réalisée grâce à un échangeur de chaleur 17 alimenté à la fois par une partie du flux gazeux 8 issu du pot séparateur 4 et par le courant gazeux enrichi en méthane 15 issu de la tête 14 de la colonne de déméthanisation 7.

Il ne s'agit là que d'un exemple de mise en œuvre du procédé objet de l'invention. Mais selon un mode particulier de l'invention, un troisième courant à condenser pourrait être introduit dans cet échangeur.

Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, un seul des deux courants décrits serait à condenser.

Par gaz enrichi en méthane on entend, mélange gazeux contenant du méthane, de l'azote et typiquement moins de 0,5% d'hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone (contenant au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures lourds – ayant plus de deux atomes de carbone - présents dans le gaz d'alimentation).

Le ou les flux 18 (18a et 18b) qui a été refroidi dans l'échangeur 17 est détendu au moyen par exemple d'au moins une vanne 19 (19a, 19b) puis est introduit dans une partie haute (partie haute = au dessus de l'alimentation 10 sortant de la turbine 9) de la colonne 7.

Le flux 20 qui a été réchauffé dans l'échangeur 17 contient au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures lourds – ayant plus de deux atomes de carbone - présents dans le gaz d'alimentation.

Le courant de gaz 20 réchauffé dans l'échangeur 17, à une température comprise entre - 40°C et - 70°C, de préférence de l'ordre de – 60°C, est ensuite partiellement condensé au moyen, par exemple d'un échangeur de chaleur 21.

En sortie de cet échangeur 21, il ressort un courant diphasique (gaz – liquide) 22 (comprenant de 20% à 80% molaire de gaz).

De manière alternative, il est possible de s'exonérer de l'étape précédente, c'est-à-dire du passage du courant 15, extrait de la tête de la colonne de déméthanisation 7, dans l'échangeur de chaleur 17.

Il est donc possible de maintenir la température du courant 15 inférieure à - 80°C (ou même en dessous de -100°C) et d'introduire ledit courant 15 directement dans l'échangeur de chaleur 21 afin d'obtenir le courant 22.

Le courant 22 est ensuite envoyé vers un système A de déazotation selon l'invention décrit ci-après.

Dans le système A de déazotation, le courant diphasique 22 est, après une éventuelle détente dans une vanne ou une turbine 23, introduit dans un pot séparateur de phase 25.

La phase liquide 29 issue du pot séparateur de phase 25 est, après une éventuelle détente dans une vanne (non représentée sur la figure), réchauffée au travers des échangeurs de chaleur 27 puis 21 et enfin 2 afin de rejoindre le flux de sortie 30 de gaz riche en méthane produit en sortie de procédé.

Le flux de sortie 30 contient moins de 5% molaire d'azote.

La phase gazeuse 26 issue du pot séparateur 25 est partiellement condensée dans un échangeur de chaleur 27 puis détendue en sortie dudit échangeur 27 au moyen d'une turbine ou d'une vanne avant d'être introduit dans une colonne de distillation 31.

5 La colonne de distillation 31 est une colonne dite de « stripping » de l'azote ayant pour but de séparer l'azote du liquide enrichi en méthane de sortie, encore appelée colonne de déazotation.

Le liquide enrichi en méthane comprend moins de 5% molaire d'azote. Il s'agit ici d'une colonne de distillation jointe à un rebouilleur 32 mais ne disposant  
10 pas de système de condenseur associé.

En bas de colonne 31, à une température inférieure à  $-100^{\circ}\text{C}$ , de préférence à  $-110^{\circ}\text{C}$ , un courant 33 très riche en méthane sous forme liquide est extrait. Ce courant 33 contient moins de 5% molaire d'azote, préférentiellement moins de 4%. Le courant liquide 33 est ensuite mélangé avec la phase liquide 29  
15 issue du pot séparateur de phase 25 et suit le même chemin jusqu'au flux de sortie 30.

Une partie 32 du flux mélangé contenant pour partie la phase liquide 29 et le liquide 33 et réchauffé au travers de l'échangeur de chaleur 27 est recyclée vers la partie basse 34 de la colonne de déazotation 31.

20 En tête 35 de colonne 31, un flux 36 gazeux riche en azote, à une température inférieure à  $-110^{\circ}\text{C}$ , est produit. Ledit flux 36 riche en azote comporte au moins 20% molaire d'azote.

Le flux riche en azote 36 est réchauffé au travers des échangeurs successifs 27, 21, puis 2. Il peut aussi s'agir d'un seul et même échangeur selon un mode  
25 particulier de l'invention. Et selon un autre mode particulier de l'invention, plus de trois échangeurs peuvent être mis en œuvre.

Il en ressort alors un flux 37, à une température proche de la température ambiante (supérieure à  $-10^{\circ}\text{C}$  typiquement et inférieure à  $50^{\circ}\text{C}$ ), envoyé vers un système de déazotation B supplémentaire.

30 Le système de déazotation B a pour but de produire un flux gazeux encore plus riche en azote que le flux 37.

Ce système B peut par exemple inclure au moins un pot séparateur et une colonne de déazotation. Si la spécification de l'azote en sortie du système B est

stricte (<100ppm typiquement), il peut s'avérer nécessaire d'ajouter dans le système B un compresseur de cycle, par exemple un compresseur d'azote, pour apporter le reflux nécessaire pour obtenir la pureté d'azote en tête de la colonne de déazotation du système B.

5 Le procédé objet de la présente invention permet de :

- Ne pas être obligé d'envoyer à la torche le gaz dans un mode de défaillance du cycle de réfrigération du système de déazotation (défaillance du compresseur de cycle).

- Améliorer l'efficacité du procédé.

10 En effet, si une défaillance intervient sur le système B de déazotation, il sera tout de même possible de continuer la mise en œuvre du procédé et de produire une grande partie, typiquement au moins 80%, des produits désirés (méthane déazoté) grâce au système de déazotation A.

En effet la solution proposée est d'intégrer partiellement le système de  
15 déazotation avec le système d'extraction des produits issus de la « partie NGL ». Cette intégration partielle consiste à intégrer au moins un premier pot séparateur à la suite de la colonne de déméthanisation du « procédé NGL ». De ce premier pot séparateur sera récupérée, sous forme liquide, au moins une partie du produit gaz naturel. Ce produit sera déazoté au moins partiellement, permettant dans certains  
20 cas d'atteindre la spécification en termes de pouvoir calorifique du produit. En plus de ce premier pot, une première colonne de déazotation peut être intégrée à la « partie NGL », cela permet d'augmenter la proportion de produit à la spécification directement produite à partir du système de déazotation.

Par « partie NGL » on entend toutes les étapes du procédé selon l'invention  
25 préalable à l'étape c).

Il reste alors, une dernière partie très froide (ou les niveaux de température atteints sont inférieurs à -140°C), de préférence inférieurs à - 160°C, dans laquelle si nécessaire un cycle de réfrigération peut être utilisé.

Une défaillance du cycle de réfrigération entraînera alors l'arrêt de la  
30 déazotation mais pourra maintenir une partie de la production de gaz naturel déazoté ainsi que la production des produits issus de la « partie NGL ».

En outre, la mise en œuvre du procédé selon l'invention permet, en plus d'améliorer la fiabilité de l'usine, d'optimiser le coût total d'investissement en

optimisant le nombre d'éléments constituant les différentes unités de mise en œuvre dudit procédé par rapport au débit entrant dans chaque unité.

En effet, il ne sera pas nécessaire d'ajouter autant de systèmes de déazotation B que de systèmes de déazotation A.

## REVENDICATIONS

- 5           1. Procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux (1) à traiter comprenant du méthane, de l'azote et au moins un hydrocarbure ayant au moins deux atomes de carbone, ou un mélange de ces hydrocarbures, comprenant les étapes suivantes :
- a) Déméthanisation dudit mélange gazeux (1) à l'aide d'au moins une  
10 colonne de déméthanisation (7) ;
- b) Extraction, de la colonne de déméthanisation (7), d'un liquide (12) comprenant au moins 85% molaire des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone initialement présents dans le mélange (1) à traiter;
- c) Eventuellement, condensation partielle d'un mélange gazeux (15) extrait  
15 de la colonne de déméthanisation (7) pour obtenir un liquide (29) dont au moins une partie est traitée pour être extraite comme produit gaz naturel déazoté (30) et un second gaz (26) ;
- d) Introduction dudit second gaz (26) et/ou du mélange gazeux (15) dans une colonne de déazotation (31) dont on obtient un gaz (36) et un liquide (33) dont  
20 au moins une partie est traitée pour être extraite comme produit gaz naturel déazoté (30) ;
- e) Traitement dudit gaz (36) issu de l'étape d) dans un système de déazotation (B) afin de produire un courant gazeux comprenant 5% molaire au plus d'azote et un courant d'azote gazeux comprenant au plus 8% molaire de  
25 méthane ;
- caractérisé en ce que la température opératoire entre l'étape b) et c) ne dépasse pas -50°C et le gaz (36) est réchauffé à une température supérieure à -10°C avant d'être refroidi à une température inférieure à -50°C dans ledit système de déazotation (B).

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape a) comprend les étapes suivantes :

- Condensation au moins partielle dudit mélange gazeux (1) à traiter afin d'obtenir un mélange diphasique (3) ;

5 - Injection de la phase liquide (5) dudit mélange diphasique (3) dans une colonne de déméthanisation (7) à un premier étage d'injection (38) ;

- Injection de la phase vapeur (8) dudit mélange diphasique (3) dans ladite colonne de déméthanisation (7) à un étage d'injection (10) différent dudit premier étage (38).

10

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange gazeux (15), extrait de la colonne de déméthanisation (7), condensé à l'étape c) comprend au plus la moitié de la quantité d'hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone présents dans le gaz d'alimentation (1).

15

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape e) de traitement dudit gaz (36) issu de l'étape d) dans un système de déazotation (B) produit un courant gazeux comprenant 5% molaire au plus d'azote et un courant d'azote gazeux comprenant au plus 2% molaire de méthane.

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le gaz (36) issu de l'étape d) comprend entre 10% molaire et 90% molaire d'azote.

25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le liquide (12) extrait de la colonne de déméthanisation (7) lors de l'étape b) comprend au moins 90% molaire des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone et de préférence au moins 95%.

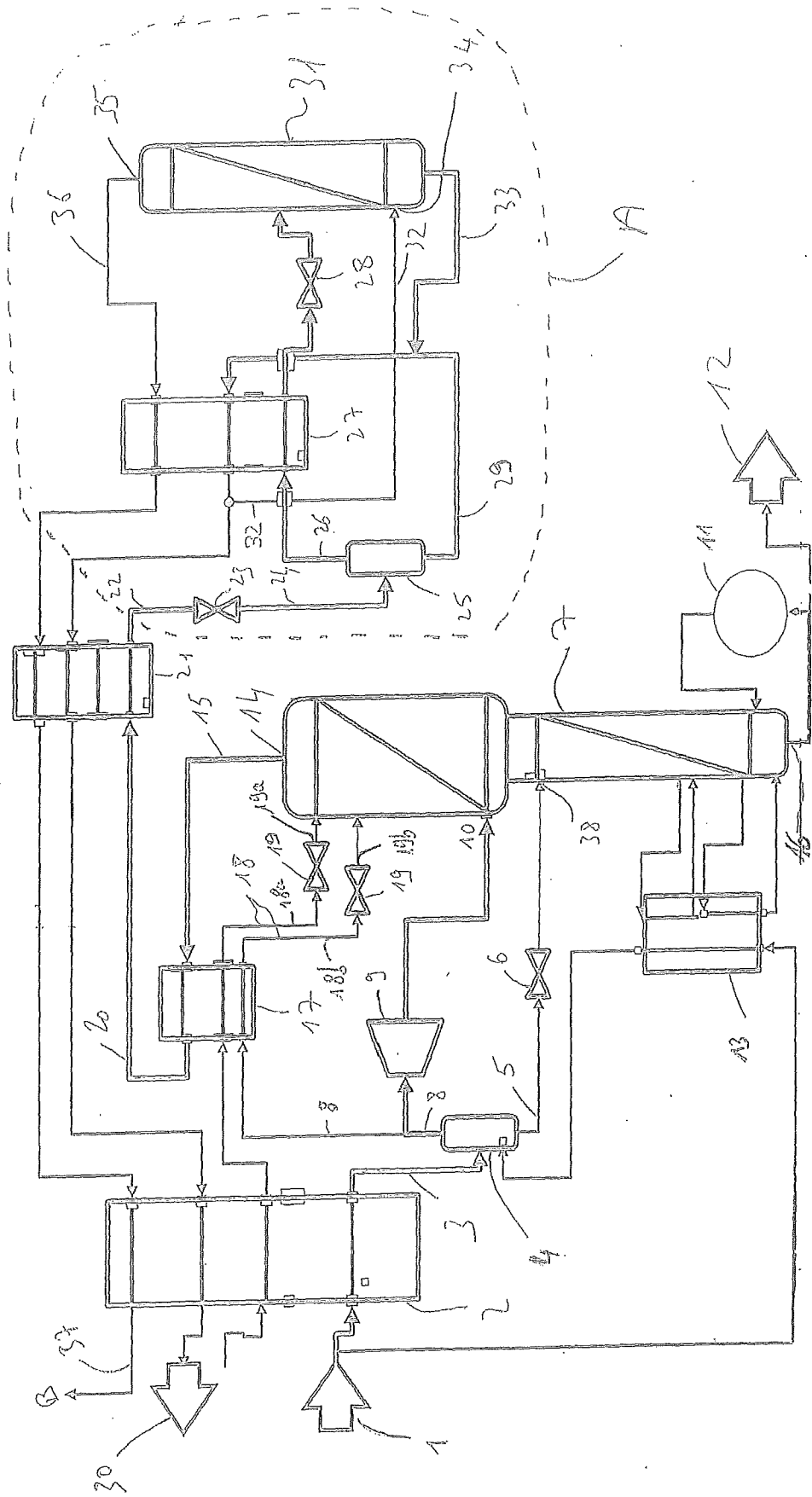
30

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit mélange gazeux (1) à traiter comprend 70% molaire de

méthane, au moins 4% molaire d'azote et 2% molaire d'hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone.

8. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit  
5 mélange gazeux (1) à traiter comprend au moins 0,05% molaire d'hélium.

9. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il  
comprend une étape supplémentaire f) suivant l'étape e) de production d'un  
courant comprenant au moins 20% molaire d'hélium à partir dudit système de  
10 déazotation (B).



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2015/052631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. F25J3/02  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | US 3 148 966 A (KITCHEN LELAND G)<br>15 September 1964 (1964-09-15)<br>figure; table I                                                                                                                | 1-9                   |
| Y         | -----<br>HARVEY L VINES: "Upgrading Natural Gas",<br>CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS,,<br>vol. 82, no. 11,<br>1 November 1986 (1986-11-01), pages 46-50,<br>XP001269618,<br>page 49, column 2; figure 4 | 1-9                   |
| Y         | -----<br>US 4 435 198 A (GRAY MICHAEL L [US])<br>6 March 1984 (1984-03-06)<br>column 14, line 60 - column 15, line 3;<br>figures 4A,4B<br>-----<br>-/-                                                | 1-9                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2016

Date of mailing of the international search report

01/03/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Göritz, Dirk

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2015/052631

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                    |                       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                 | Relevant to claim No. |
| Y                                                    | SCHOPFER G: "Cryogenic nitrogen rejection technology for current market developments",<br>GASTECH 2011,,<br>22 March 2011 (2011-03-22), XP009153772,<br>pages 8-12 | 1-9                   |
| A                                                    | -----<br>DE 101 06 484 A1 (LINDE AG [DE])<br>14 August 2002 (2002-08-14)<br>the whole document<br>-----                                                            | 1,4,8,9               |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/052631

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 3148966                                | A  | 15-09-1964          | NONE                       |                     |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| US 4435198                                | A  | 06-03-1984          | CA 1195230 A               | 15-10-1985          |
|                                           |    |                     | NO 830632 A                | 25-08-1983          |
|                                           |    |                     | US 4435198 A               | 06-03-1984          |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| DE 10106484                               | A1 | 14-08-2002          | NONE                       |                     |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/052631

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. F25J3/02  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
F25J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                         | no. des revendications visées |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Y          | US 3 148 966 A (KITCHEN LELAND G)<br>15 septembre 1964 (1964-09-15)<br>figure; tableau I<br>-----                                                                                                      | 1-9                           |
| Y          | HARVEY L VINES: "Upgrading Natural Gas",<br>CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS,,<br>vol. 82, no. 11,<br>1 novembre 1986 (1986-11-01), pages 46-50,<br>XP001269618,<br>page 49, colonne 2; figure 4<br>----- | 1-9                           |
| Y          | US 4 435 198 A (GRAY MICHAEL L [US])<br>6 mars 1984 (1984-03-06)<br>colonne 14, ligne 60 - colonne 15, ligne<br>3; figures 4A,4B<br>-----<br>-/--                                                      | 1-9                           |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 février 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/03/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Göritz, Dirk

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                   |                               |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                    | no. des revendications visées |
| Y                                               | SCHOPFER G: "Cryogenic nitrogen rejection technology for current market developments",<br>GASTECH 2011,,<br>22 mars 2011 (2011-03-22), XP009153772,<br>pages 8-12 | 1-9                           |
| A                                               | -----<br>DE 101 06 484 A1 (LINDE AG [DE])<br>14 août 2002 (2002-08-14)<br>le document en entier<br>-----                                                          | 1,4,8,9                       |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/052631

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 3148966                                      | A  | 15-09-1964             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| US 4435198                                      | A  | 06-03-1984             | CA 1195230 A                            | 15-10-1985             |
|                                                 |    |                        | NO 830632 A                             | 25-08-1983             |
|                                                 |    |                        | US 4435198 A                            | 06-03-1984             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| DE 10106484                                     | A1 | 14-08-2002             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |