



(11)

EP 3 058 296 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

28.03.2018 Bulletin 2018/13

(51) Int Cl.:

F25J 3/02 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2014/052606

(21) Numéro de dépôt: **14799510.4**

(22) Date de dépôt: **14.10.2014**

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2015/055938 (23.04.2015 Gazette 2015/16)

(54) **PROCEDE DE DEAZOTATION DU GAZ NATUREL AVEC OU SANS RECUPERATION D'HELIUM**

**VERFAHREN ZUR STICKSTOFFENTFERNUNG AUS ERDGAS MIT ODER OHNE
HELIUMGEWINNUNG**

METHOD FOR DENITROGENATION OF NATURAL GAS WITH OR WITHOUT HELIUM RECOVERY

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

• **CHOUIK, Selim**

75011 Paris (FR)

(30) Priorité: **18.10.2013 FR 1360138**

(43) Date de publication de la demande:

24.08.2016 Bulletin 2016/34

(74) Mandataire: **Grout de Beaufort, François-Xavier**

L'Air Liquide

Direction Propriété Intellectuelle

75, quai d'Orsay

75321 Paris Cedex 07 (FR)

(73) Titulaire: **L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour
l'Etude**

**et l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75007 Paris (FR)**

(56) Documents cités:

EP-A2- 1 426 717

DE-A1- 10 215 125

DE-U1-202009 010 874

JP-A- S5 420 986

US-A- 2 557 171

US-A- 4 357 153

US-A- 4 758 258

US-A- 4 948 405

(72) Inventeurs:

• **BRIGLIA, Alain**

Hangzhou

Zhejiang 310000 (CN)

EP 3 058 296 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention s'applique aux procédés de déazotation de gaz naturel avec ou sans récupération d'hélium conformément au préambule de la revendication 1 et connu du document US-A-4 758 258. 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 suffisamment riches pour qu'aucun traitement d'enrichissement ne soit nécessaire avant la commercialisation du gaz.

[0002] 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.

[0003] Les ressources non conventionnelles telles que les gaz de schiste, ont aussi la même problématique : pour les rendre commercialisable, il peut s'avérer nécessaire d'augmenter leur pouvoir calorifique au moyen d'un prétraitement qui consiste à déazoter le gaz brut.

[0004] US-A -4778498 décrit une double colonne utilisée pour une déazotation de gaz naturel.

[0005] Il est connu de « Nitrogen Removal from Natural Gas » de M. Streich donnée à l'ICR12 à Madrid en 1967 d'utiliser une turbine pour détendre le gaz naturel à séparer dans une double colonne de déazotation.

[0006] Les unités de déazotation de gaz naturel traitent en général des gaz qui proviennent directement des puits à une pression élevée. Après déazotation le gaz traité doit être remis au réseau, souvent à une pression proche de sa pression d'entrée.

[0007] La déazotation de gaz naturel, dans la majeure partie des cas, fait appel à des techniques de distillation cryogénique qui ont lieu à des pressions plus basses que les pressions des sources. Par exemple, les sources peuvent être à des pressions de l'ordre de 60 à 80 bara, alors que la séparation cryogénique s'effectue à des pressions variant de 30 bara à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Généralement, le gaz naturel épuré en azote est produit à basse pression et doit être pompé et/ou comprimé pour être introduit dans le réseau.

[0008] Afin d'adapter les bilans thermiques et énergétiques et de minimiser les coûts opératoires de l'unité, le gaz naturel épuré en azote peut être produit à différents niveaux de pression en sortie de boîte froide. Les différents flux sont ensuite comprimés par compression externe jusqu'à atteindre la pression désirée.

[0009] De plus, la distillation à des pressions supérieures à 12 bara n'est généralement pas bien adaptée à l'utilisation de garnissages structurés à cause des phénomènes de « lessiveuse », liés au rapprochement des densités gaz et liquide transitant par les colonnes, ce qui impose l'utilisation de plateaux pour ces niveaux de pressions.

[0010] L'invention consiste à valoriser la détente du gaz naturel dans les différentes turbines du procédé, en l'utilisant pour effectuer de la compression froide. Selon

une alternative non couverte par l'invention il peut s'agir de la compression de produit (typiquement du gaz naturel épuré en azote). Conformément à l'invention il s'agit de la compression d'un gaz enrichi en azote provenant d'une colonne du système de colonne. Par exemple, la compression du gaz en tête de colonne haute pression d'un procédé à double colonne permet de diminuer la pression de cette colonne.

[0011] Un tel procédé peut notamment permettre de :

- Améliorer les coûts opératoires en optimisant la consommation énergétique ;
- Réduire l'investissement ;
- Améliorer la distillation ;
- Le cas échéant, améliorer le rendement d'extraction de l'hélium.

[0012] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de déazotation de gaz naturel par distillation selon la revendication 1.

[0013] Selon d'autres objets facultatifs :

- une deuxième partie du gaz naturel se condense au moins partiellement et est envoyée sous forme au moins partiellement condensée à une colonne du système de colonnes.
- le liquide enrichi en méthane soutiré d'une colonne du système est totalement ou partiellement pompé à un ou différents niveau(x) de pression avant d'être vaporisé dans la ligne d'échange.
- le liquide enrichi en méthane, préalablement pompé, est divisé en au moins deux fractions, dont au moins une est détendue dans une vanne avant de se vaporiser dans la ligne d'échange.
- le système comprend une première colonne opérant à une première pression, une deuxième colonne opérant à une deuxième pression plus basse que la première pression, la deuxième colonne étant reliée thermiquement à la première colonne, le gaz naturel étant envoyé à la première colonne pour produire un liquide de cuve et un gaz de tête, au moins une partie du liquide de cuve est envoyé à la deuxième colonne, au moins une partie du gaz de tête servant à chauffer la cuve de la deuxième colonne, le gaz enrichi en azote est soutiré de la tête de la deuxième colonne et le liquide enrichi en méthane est soutiré de la cuve de la deuxième colonne et le gaz détendu dans la turbine est envoyé à la première colonne sous forme gazeuse.
- un liquide intermédiaire de la première colonne est détendu et envoyé à la deuxième colonne à un niveau intermédiaire ou en tête de celle-ci.
- entre 1 et 80% du gaz à séparer, de préférence entre 5 et 55%, voire entre 25 et 35% du gaz à séparer, est détendue sous forme gazeuse dans la turbine de détente
- l'au moins une partie du gaz naturel refroidie dans l'échangeur de chaleur et envoyée à la turbine reste

gazeuse pendant son refroidissement en amont de la turbine.

- la partie de gaz naturel destinée à la turbine est soutirée à un niveau intermédiaire de l'échangeur de chaleur.
- la deuxième partie de gaz naturel se refroidit jusqu'au bout froid de l'échangeur de chaleur.

[0014] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux figures 1 à 3 parmi lesquelles seule la figure 3 illustre un procédé selon l'invention. Dans tous les cas, le procédé s'effectue dans une boîte froide isolée qui contient une ligne d'échange 1 et une double colonne 2,3 comprenant une première colonne 2 opérant à entre 10 et 30 bara et une deuxième colonne 3 opérant à entre 0,8 et 3 bara. La première colonne 2 est reliée thermiquement à la deuxième colonne 3 au moyen d'un vaporiseur-condenseur 5. La ligne d'échange comprend au moins un échangeur de chaleur, de préférence en aluminium brasé à plaques et à ailettes.

[0015] Dans toutes les figures, le gaz naturel 10, qui est généralement à une pression supérieure à 35 bara, se refroidit dans la ligne d'échange 1. A une température intermédiaire de celle-ci, une partie 11 du gaz naturel, représentant entre 1 et 80% du gaz à séparer, de préférence entre 5 et 55%, voire entre 25 et 35% du gaz à séparer, est soutirée de la ligne d'échange 1 et est détendue sous forme gazeuse dans une turbine de détente 7 qui produit un fluide qui est envoyé en cuve de la première colonne pour s'y séparer. Le reste du gaz naturel 12 poursuit son refroidissement dans la ligne d'échange où il est condensé, puis est détendu dans une vanne de détente avant d'être envoyé sous forme liquide à la première colonne. Alimentée par ces deux fluides, la colonne 2 sépare le gaz naturel en un liquide enrichi en méthane 21 en cuve de colonne et un gaz enrichi en azote en tête de colonne. Le gaz sert à réchauffer le vaporiseur-condenseur 5 où il se condense et assure le reflux en tête de la colonne 2. Le liquide de cuve se refroidit dans un sous-refroidisseur 4 et est détendu pour être envoyé à un niveau intermédiaire de la deuxième colonne 3. Un liquide intermédiaire 23 de la première colonne 2 est sous-refroidi, détendu et envoyé en tête de la deuxième colonne 3. L'azote résiduaire 18 est soutiré en tête de la colonne et se réchauffe dans les échangeurs 4,1.

[0016] Des gaz incondensables enrichis en hélium et azote 17 sortent du vaporiseur 5 et se réchauffent dans les échangeurs 4,1.

[0017] Dans la Figure 1, le liquide 13 enrichi en méthane de la deuxième colonne 3 est soutiré en cuve, pompé à haute pression au moyen de la pompe 6, sous-refroidi et puis divisé comme débit 14 en trois fractions. Une fraction 15A se vaporise dans la ligne d'échange 1 à la pression de sortie de la pompe 6. Les fractions 15,15B sont détendues à des pressions différentes l'une de l'autre par des vannes et chacune se vaporise dans la ligne d'échange à une pression de vaporisation différente. La fraction 15 sort de la ligne d'échange comme

débit gazeux 16.

[0018] Dans la Figure 2, le liquide 14 est divisé de la même manière mais le liquide 15 se vaporise dans la ligne d'échange 1, sort de celle-ci, est comprimé à froid dans un surpresseur CBP avant d'être renvoyé dans la ligne d'échange 1 pour poursuivre son réchauffement. Ce surpresseur CBP valorise l'énergie de la turbine 7.

[0019] Dans la Figure 3, qui illustre un procédé selon l'invention, les liquides produits par la division du liquide 14 se vaporisent de la même manière que dans la Figure 1. Par contre le gaz enrichi en azote 25 de la tête de la première colonne 2 est comprimé jusqu'à une pression de 17 à 30 bara dans un surpresseur froid CB1 ayant une température d'entrée généralement inférieure à -150°C. L'azote comprimé sert à chauffer le vaporiseur 5 où il se condense en un fluide 27 est détendu dans une vanne et renvoyé en tête de la colonne 2.

[0020] Les première et deuxième colonnes peuvent être remplacées par une simple colonne.

Equipements:

[0021] 1 Ligne d'échange principal, 2 Première colonne, haute pression, 3 Deuxième colonne, basse pression 4 Sous-refroidisseur, 5 Vaporiseur condenseur, 6 Pompe de méthane, 7 Turbine de détente. **CBP** Surpresseur froid de production ; **CB1** Surpresseur froid de fluide interne

Fluides:

[0022] 10 Gaz naturel à traiter, 11 Gaz naturel à traiter vers turbine, 12 Gaz naturel à traiter vers détente, 13 Méthane liquide basse pression, 14 Méthane liquide haute pression, 15 Méthane liquide moyenne pression, 16 Méthane gazeux moyenne pression, 17 Mixture d'azote et d'hélium, 18 Azote résiduaire.

Revendications

1. Procédé de déazotation de gaz naturel par distillation dans lequel :

- i) du gaz naturel (11,12) refroidi dans une ligne d'échange (1) est séparé dans un système de colonnes comprenant au moins deux colonnes (2,3),
- ii) un gaz enrichi en azote (18) est soutiré d'une colonne (3) du système de colonnes et se réchauffe dans la ligne d'échange,
- iii) un liquide enrichi en méthane (13) est soutiré d'une colonne (3) du système de colonnes, pressurisé et vaporisé dans la ligne d'échange à au moins une pression de vaporisation et au moins une partie du gaz naturel refroidie se détend sous forme gazeuse dans une turbine (7) et est envoyée à une colonne (2) du système de co-

- lonnes sous forme gazeuse **caractérisé en ce que** le liquide enrichi en méthane est vaporisé dans la ligne d'échange à au moins deux pressions de vaporisation, voire trois et **caractérisé en ce que** l'énergie fournie par la turbine (7) est valorisée dans au moins un compresseur (CBI, CBP) qui comprime un gaz du procédé, le compresseur ayant une température d'entrée inférieure à la température ambiante, voire inférieure à -150°C, le compresseur (CBI, CBP) étant directement entraîné par la turbine (7) et le gaz du procédé étant un gaz enrichi en azote (25) provenant d'une colonne (2) du système de colonne qui est comprimé dans le compresseur (CB1) et ensuite sert à chauffer la cuve d'une autre colonne (3) du système.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel une deuxième partie (12) du gaz naturel se condense au moins partiellement et est envoyée sous forme au moins partiellement condensée à une colonne (2) du système de colonnes.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide enrichi en méthane (13) soutiré d'une colonne (3) du système est totalement ou partiellement pompé à un ou différents niveau(x) de pression avant d'être vaporisé dans la ligne d'échange (1).
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le liquide enrichi en méthane (13), préalablement pompé, est divisé en au moins deux fractions (15, 15A, 15B), dont au moins une est détendue dans une vanne avant de se vaporiser dans la ligne d'échange.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le système comprend une première colonne opérant à une première pression (2), une deuxième colonne (3) opérant à une deuxième pression plus basse que la première pression, la deuxième colonne étant reliée thermiquement à la première colonne, le gaz naturel (11, 12) étant envoyé à la première colonne pour produire un liquide de cuve (13) et un gaz de tête (18), au moins une partie du liquide enrichi de cuve est envoyé à la deuxième colonne, au moins une partie du gaz de tête servant à chauffer la cuve de la deuxième colonne, le gaz enrichi en azote (18) est soutiré de la tête de la deuxième colonne et le liquide enrichi en méthane est soutiré de la cuve de la deuxième colonne et le gaz détendu dans la turbine (7) est envoyé à la première colonne sous forme gazeuse.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel un liquide intermédiaire (23) de la première colonne (2) est détendu et envoyé à la deuxième colonne (3) à un niveau intermédiaire ou en tête de celle-ci.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'au moins une partie du gaz naturel refroidie dans l'échangeur de chaleur et envoyée à la turbine reste gazeuse pendant son refroidissement en amont de la turbine.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la partie de gaz naturel (11) destinée à la turbine est soutirée à un niveau intermédiaire de l'échangeur de chaleur.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel la deuxième partie de gaz naturel se refroidit jusqu'au bout froid de l'échangeur de chaleur.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Deazotierung von Erdgas durch Destillation, wobei:
- i. Erdgas (11, 12), das in einer Austauschleitung (1) gekühlt wird, in einem Kolonnensystem mit mindestens zwei Kolonnen (2,3) getrennt wird,
 - ii. ein mit Stickstoff angereichertes Gas (18) aus einer Kolonne (3) des Kolonnensystems abgezogen und in der Austauschleitung erwärmt wird,
 - iii. eine mit Methan angereicherte Flüssigkeit (13) aus einer Kolonne (3) des Kolonnensystems abgezogen, in der Austauschleitung unter Druck gesetzt und bei mindestens einem Verdampfungsdruck verdampft wird, und mindestens ein Teil des gekühlten Erdgases in gasförmiger Form in einer Turbine (7) entspannt wird und einer Kolonne (2) des Kolonnensystems in Gasform zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mit Methan angereicherte Flüssigkeit in der Austauschleitung bei mindestens zwei oder sogar drei Verdampfungsdrücken verdampft wird, und **dadurch gekennzeichnet, dass** die Energie, die von der Turbine (7) zugeführt wird, in mindestens einem Kompressor (CBI, CBP) genutzt wird, der ein Gas des Verfahrens komprimiert, wobei der Kompressor eine Einlasstemperatur aufweist, die niedriger als die Umgebungstemperatur oder sogar niedriger als -150 °C ist, wobei der Kompressor (CBI, CBP) direkt von der Turbine (7) angetrieben wird und wobei das Gas des Verfahrens ein mit Stickstoff angereichertes Gas (25) ist, das aus einer Kolonne (2) des Kolonnensystems stammt, das in dem Kompressor (CB1) komprimiert wird und dann dazu dient, den Sumpf einer anderen Kolonne (3) des Systems zu erwärmen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein zweiter Teil (12) des Erdgases mindestens teilweise kondensiert wird und in mindestens teilweise kondensierter Form einer Kolonne (2) des Kolonnensystems zugeführt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mit Methan angereicherte Flüssigkeit (13), die aus einer Kolonne (3) des Kolonnensystems abgezogen wird, ganz oder teilweise auf ein oder verschiedene Druckniveaus gepumpt wird, bevor sie in der Austauschleitung (1) verdampft wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die mit Methan angereicherte Flüssigkeit (13), die zuvor gepumpt wird, in mindestens zwei Fraktionen (15, 15A, 15B) aufgeteilt wird, wovon mindestens eine in einem Ventil entspannt wird, bevor sie in der Austauschleitung verdampft wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das System eine erste Kolonne, die bei einem ersten Druck (2) arbeitet, eine zweite Kolonne (3) aufweist, die bei einem zweiten Druck arbeitet, der niedriger als der erste Druck ist, wobei die zweite Kolonne mit der ersten Kolonne thermisch verbunden ist, wobei das Erdgas (11, 12) der ersten Kolonne zugeführt wird, um eine Sumpfflüssigkeit (13) und ein Kopfgas (18) zu erzeugen, mindestens ein Teil der angereicherten Sumpfflüssigkeit der zweiten Kolonne zugeführt wird, wobei mindestens ein Teil des Kopfgases dazu dient, den Sumpf der zweiten Kolonne zu erwärmen, das mit Stickstoff angereicherte Gas (18) vom Kopf der zweiten Kolonne abgezogen wird und die mit Methan angereicherte Flüssigkeit von dem Sumpf der zweiten Kolonne abgezogen wird und das Gas, das in der Turbine (7) entspannt wird, der ersten Kolonne in Form eines Gases zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei eine intermediäre Flüssigkeit (23) der ersten Kolonne (2) entspannt wird und der zweiten Kolonne (3) auf einem mittleren Niveau oder am Kopf von dieser zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der mindestens eine Teil des Erdgases, der in dem Wärmetauscher gekühlt und der Turbine zugeführt wird, bei seinem Abkühlen stromaufwärts von der Turbine gasförmig bleibt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Teil des Erdgases (11), der für die Turbine bestimmt ist, auf einem mittleren Niveau des Wärmetauschers abgezogen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der zweite Teil des Erdgases bis zum kalten Ende des Wärmetau-

schers abgekühlt wird.

Claims

1. Method for denitrogenation of natural gas by distillation wherein:
 - i) natural gas (11, 12) cooled in an exchange line (1) is separated in a system of columns including at least two columns (2, 3),
 - ii) a nitrogen-enriched gas (18) is drawn from one column (3) of the system of columns and is heated in the exchange line,
 - iii) a methane-enriched liquid (13) is drawn from one column (3) of the system of columns, pressurised and vaporised in the exchange line at at least one vaporisation pressure and at least one portion of the cooled natural gas expands in gaseous form in a turbine (7) and is sent to one column (2) of the system of columns in gaseous form **characterised in that** the methane-enriched liquid is vaporised in the exchange line at at least two vaporisation pressures, even three and **characterised in that** the energy provided by the turbine (7) is valorised in at least one compressor (CBI, CBP) that compresses a gas of the method, with the compressor having an input temperature less than the ambient temperature, even less than -150°C, with the compressor (CBI, CBP) being directly driven by the turbine (7) and with the gas of the method being a nitrogen-enriched gas (25) coming from a column (2) of the system of columns which is compressed in the compressor (CB1) and is then used to heat the tank of another column (3) of the system.
2. Method according to claim 1 wherein a second portion (12) of the natural gas is condensed at least partially and is sent in the at least partially condensed form to one column (2) of the system of columns.
3. Method according to one of the preceding claims wherein the methane-enriched liquid (13) drawn from a column (3) of the system is totally or partially pumped at one or different levels of pressure before being vaporised in the exchange line (1).
4. Method according to claim 3 wherein the methane-enriched liquid (13), pumped beforehand, is divided into at least two fractions (15, 15A, 15B), of which at least one is expanded in a valve before being vaporised in the exchange line.
5. Method according to one of the preceding claims wherein the system comprises a first column operating at a first pressure (2), a second column (3) op-

erating at a second pressure that is lower than the first pressure, with the second column being thermally connected to the first column, with the natural gas (11,12) being sent to the first column in order to produce a tank liquid (13) and a head gas (18), at least one portion of the enriched tank liquid is sent to the second column, at least one portion of the head gas used to heat the tank of the second column, the nitrogen-enriched gas (18) is drawn from the head of the second column and the methane-enriched liquid is drawn from the tank of the second column and the gas expanded in the turbine (7) is sent to the first column in gaseous form.

6. Method according to claim 5 wherein an intermediate liquid (23) of the first column (2) is expanded and sent to the second column (3) at an intermediate level or at the head of the latter.
7. Method according to one of the preceding claims wherein the at least one portion of the natural gas cooled in the heat exchanger and sent to the turbine remains gaseous during the cooling thereof upstream from the turbine.
8. Method according to one of the preceding claims wherein the portion of natural gas (11) intended for the turbine is drawn at an intermediate level of the heat exchanger.
9. Method according to claim 8 wherein the second portion of natural gas is cooled to the cold end of the heat exchanger.

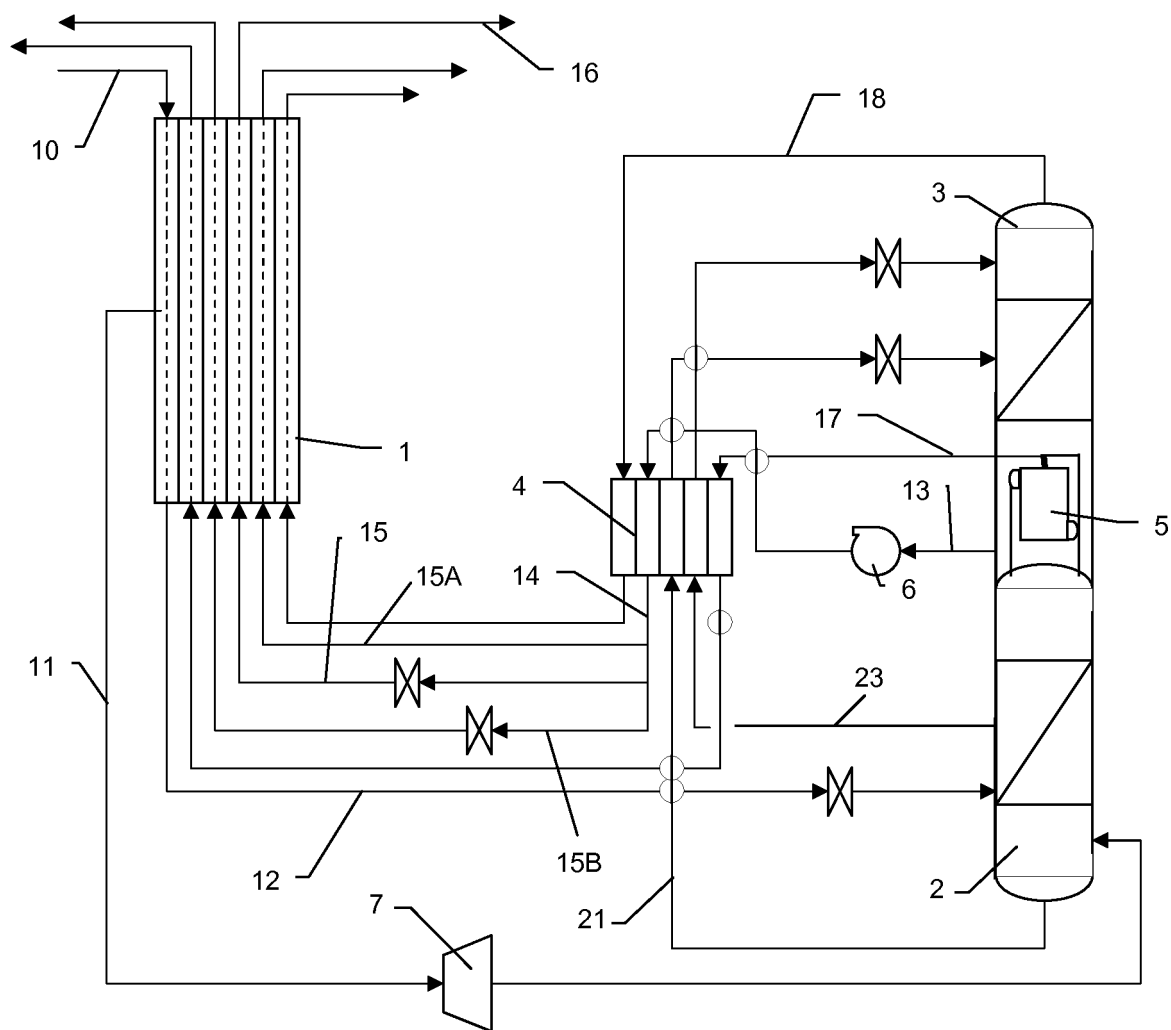


FIGURE 1

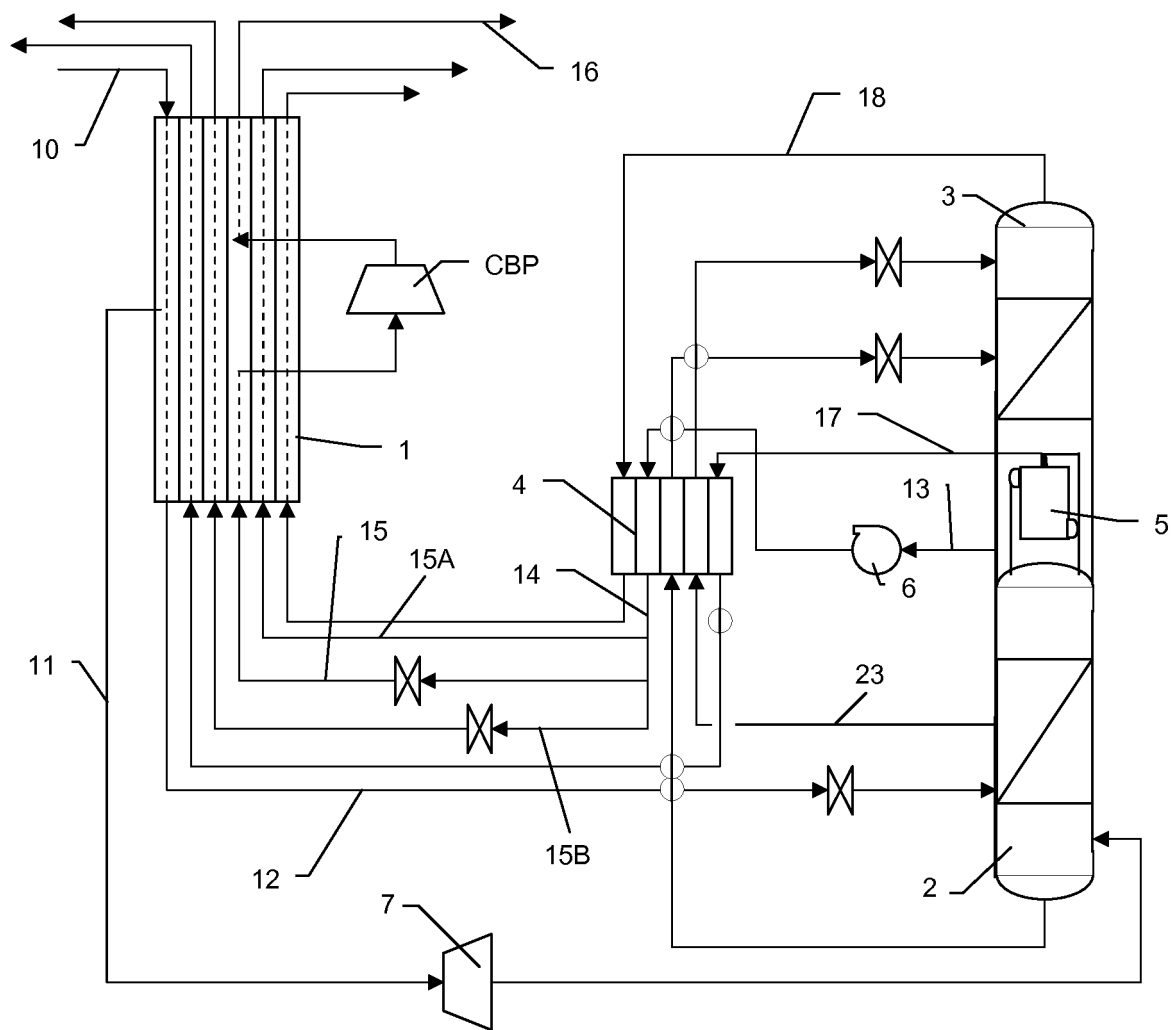


FIGURE 2

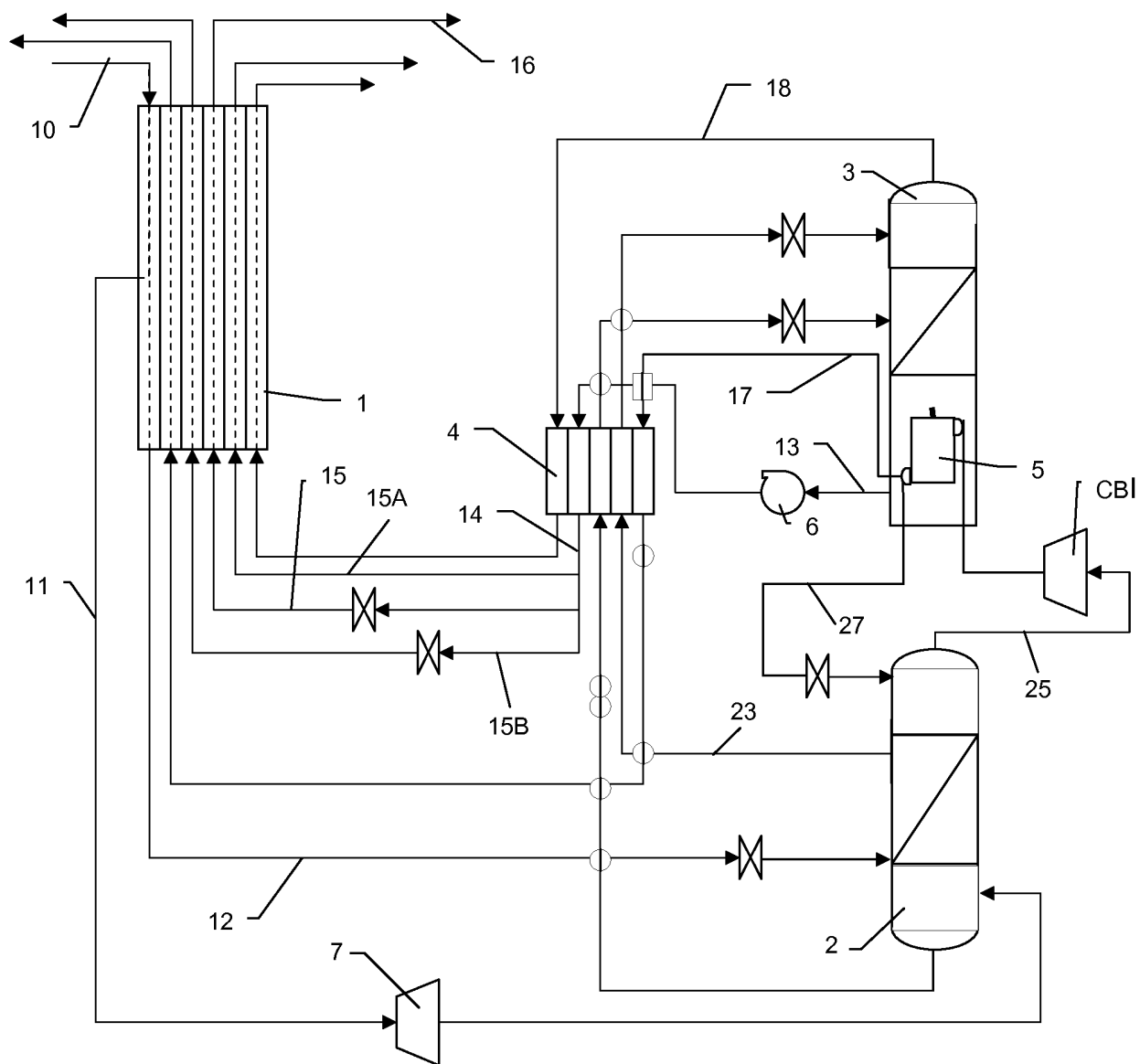


FIGURE 3

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4758258 A [0001]
- US 4778498 A [0004]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **M. STREICH.** Nitrogen Removal from Natural Gas.
I'ICR12, 1967 [0005]