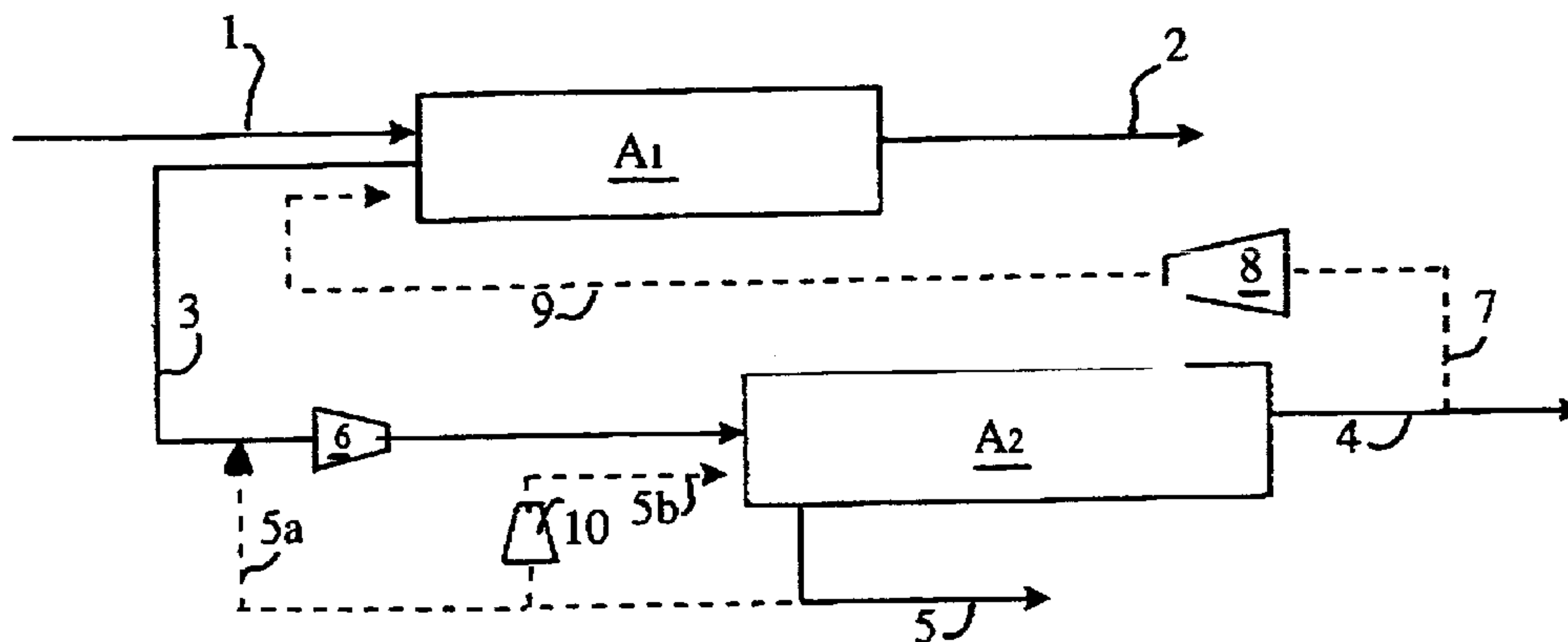




- (72) RAGIL, KARINE, FR  
(72) THOMAS, MICHEL, FR  
(72) JULLIAN, SOPHIE, FR  
(71) INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR  
(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C10L 3/10  
(30) 1998/07/31 (98 09 822) FR  
(54) **PROCEDE ET INSTALLATION D'UN GAZ NATUREL A  
FORTES TENEURS EN CO<sub>2</sub> ET N<sub>2</sub> AVEC RECLYCLAGE**  
(54) **PROCESS, WITH RECYCLING CAPACITY, FOR THE  
TREATMENT OF NATURAL GAS CONTAINING HIGH  
LEVELS OF CO<sub>2</sub> AND N<sub>2</sub>, AND INSTALLATION THEREOF**



(57) • Procédé permettant de traiter un fluide comportant un ou plusieurs composés G<sub>2</sub> ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote et un ou plusieurs composés G<sub>1</sub> ayant un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane. • Le procédé comporte en combinaison plusieurs étapes d'adsorption et de désorption au cours desquelles on produit un premier flux F<sub>1</sub>, flux comportant en majorité des composés G<sub>1</sub>, un deuxième flux F<sub>2</sub> enrichi en composés G<sub>2</sub>, un troisième flux F<sub>3</sub> comportant en majorité des composés G<sub>2</sub> et un quatrième flux F<sub>4</sub> comportant en majorité des composés G<sub>1</sub>. On utilise au moins une fraction du flux F<sub>3</sub> pour réaliser une purge de la section d'adsorption A<sub>1</sub>.



## PRECIS DE LA DIVULGATION :

- Procédé permettant de traiter un fluide comportant un ou plusieurs composés  $G_2$  ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote et un ou plusieurs composés  $G_1$  ayant un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane.
- Le procédé comporte en combinaison plusieurs étapes d'adsorption et de désorption au cours desquelles on produit un premier flux  $F_1$ , flux comportant en majorité des composés  $G_1$ , un deuxième flux  $F_2$  enrichi en composés  $G_2$ , un troisième flux  $F_3$  comportant en majorité des composés  $G_2$  et un quatrième flux  $F_4$  comportant en majorité des composés  $G_1$ . On utilise au moins une fraction du flux  $F_3$  pour réaliser une purge de la section d'adsorption  $A_1$ .

**PROCÉDÉ ET INSTALLATION D'UN GAZ NATUREL A FORTES TENEURS**  
**EN CO<sub>2</sub> ET N<sub>2</sub> AVEC RECYCLAGE**

La présente invention concerne un procédé et une installation permettant de traiter un fluide comportant au moins un ou plusieurs composés G<sub>1</sub> ayant un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane et au moins un ou plusieurs composés de type G<sub>2</sub> ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote, notamment pour les  
10 séparer, et améliorer le taux de récupération des composés G<sub>1</sub> et/ou G<sub>2</sub>.

Le procédé s'applique notamment pour éliminer l'azote contenu dans un gaz naturel comportant principalement du méthane.

Environ 15% des réserves mondiales de gaz naturel disponibles comportent des teneurs non négligeables en composés de faible pouvoir calorifique tels que l'azote. La présence de ces composés peut être naturelle ou résulter de l'utilisation d'un procédé de récupération assistée. La présence de tels composés, notamment lorsqu'ils se présentent  
20 en grande quantité (typiquement en concentration supérieure à 4% mol.) réduit le pouvoir calorifique du gaz. Les caractéristiques du gaz sont alors incompatibles avec les spécifications des systèmes de transport et de distribution commerciaux existants, puisque son pouvoir calorifique peut alors être inférieur à 960 BTU/SCF, ce qui correspond en moyenne à des teneurs en azote supérieures à 4% molaire.

Actuellement moins de 10% des champs de gaz contenant de l'azote en grande quantité (teneur supérieure à 4% mol.) sont mis en production.

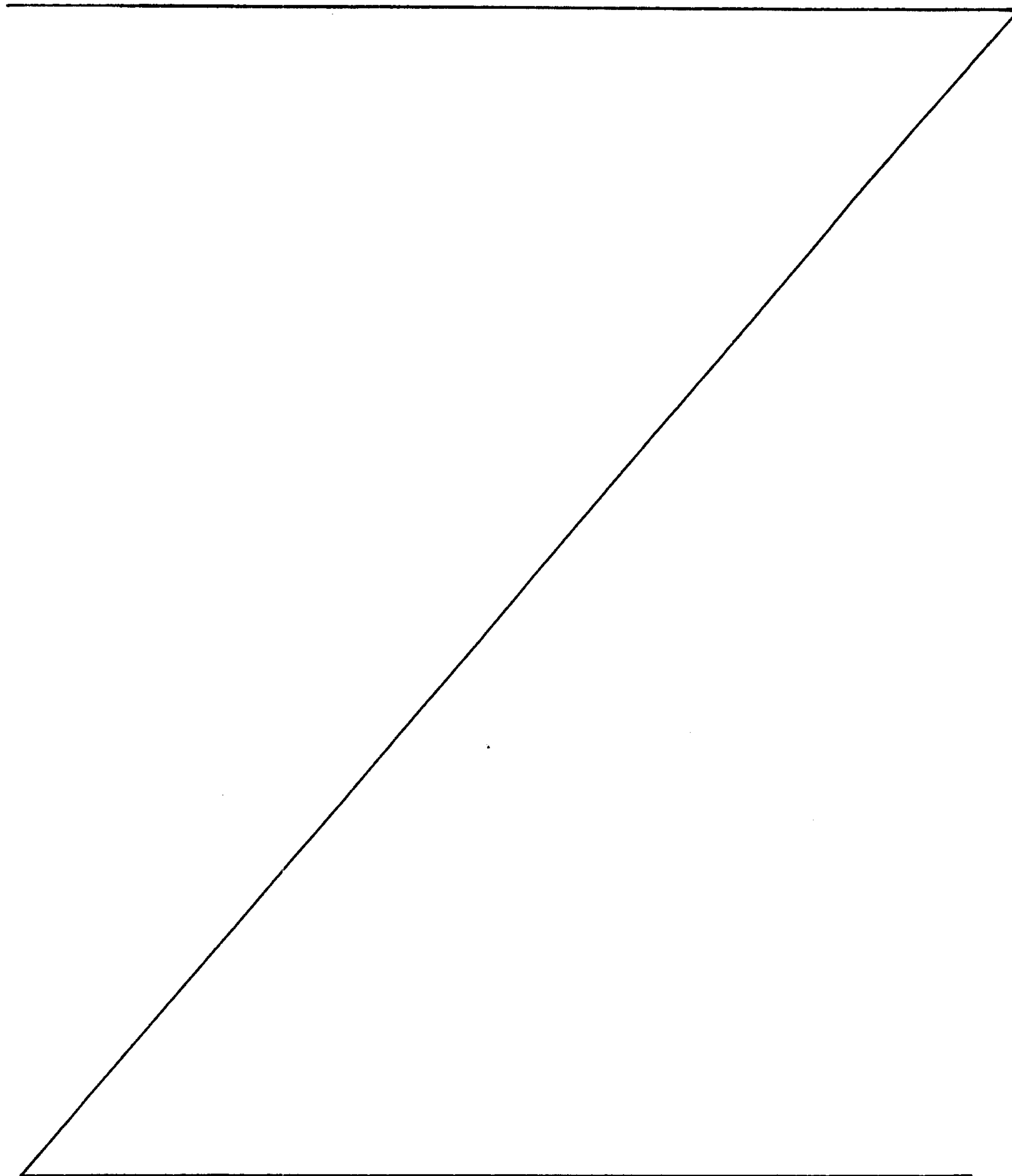
Différents procédés permettant d'éliminer l'azote sont connus de l'art antérieur.

30 Il est ainsi possible d'opérer par distillation cryogénique. Un tel procédé conduit en

1a

règle générale à des coûts d'investissement élevés.

L'utilisation des procédés d'adsorption pour la déazotation est bien connue et un certain nombre de brevets y font référence aussi bien s'appuyant sur des sélectivités thermodynamiques ou sélectivités d'équilibre (US-4.578.089, US-5.174.796 et US-





5.536.300) que diffusionnelles (US-4.964.889, US-4.935.580 et US-2.843.219). Ces dernières trouvent leur origine dans la différence entre les cinétiques d'adsorption des molécules à séparer alors que les sélectivités thermodynamiques trouvent leur origine dans une différence de quantité adsorbée à l'équilibre.

5

Ces procédés sont caractérisés par des volumes morts importants puisque le volume interstitiel (volume entre les particules d'adsorbant) représente couramment 30% du volume de l'adsorbeur. Dans le cas où les adsorbeurs sont utilisés à haute pression, de fortes quantités de composés les moins retenus peuvent se loger dans ces volumes morts et peuvent donc être produits, non pas lors de la phase de production, mais dans celle de régénération entraînant une diminution du taux de récupération par passe de ces composés.

15 L'un des objets de la présente invention est de proposer un procédé permettant d'augmenter le taux de récupération par passe en espèces les moins retenues, c'est-à-dire en hydrocarbures dans la première section du procédé et en composés de faibles pouvoirs calorifiques dans la seconde section.

20 Il est possible d'utiliser au moins une partie d'un flux produit en cours de procédé pour réaliser une étape de purge d'un des moyens d'adsorption de façon à récupérer les composés qui se seraient logés dans les volumes morts des adsorbeurs. Avantageusement, au moins une fraction du flux  $F_3$  est utilisée pour purger la zone d'adsorption  $A_1$ .

25 L'objet de l'invention concerne un procédé permettant de traiter au moins un fluide comportant un ou plusieurs composés  $G_2$  ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote et un ou plusieurs composés  $G_1$  ayant un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane.

Il est caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison au moins les étapes suivantes :

- on envoie ledit fluide à traiter à une étape (a) d'adsorption à l'issue de laquelle on obtient un premier flux  $F_1$  comportant en majorité des composés  $G_1$ , lesdits composés  $G_2$  étant adsorbés en majorité dans une première zone d'adsorption  $A_1$ ,
- on réalise une étape (b) de désorption de la première zone d'adsorption  $A_1$  à une pression  $P_2$  de manière à produire un deuxième flux  $F_2$ , ledit deuxième flux  $F_2$  étant enrichi en composés  $G_2$  par rapport audit fluide à traiter,
- on envoie ledit deuxième flux  $F_2$  à une pression  $P_3$  à une étape d'adsorption (c), à l'issue de laquelle on obtient un troisième flux  $F_3$  comportant en majorité des composés  $G_2$  non adsorbés, et une deuxième zone d'adsorption  $A_2$  enrichie en composés  $G_1$ ,
- on effectue une étape de désorption (d) en abaissant la valeur de pression de  $P_3$  à une valeur  $P_4$  de manière à récupérer au moins un quatrième flux  $F_4$  comportant en majorité des composés  $G_1$ ,
- on utilise au moins une fraction du troisième flux  $F_3$  issu de la zone d'adsorption  $A_2$  à une pression sensiblement égale à  $P_3$  et comportant en majorité des composés de type  $G_2$ , pour réaliser une purge de la première zone d'adsorption  $A_1$  afin de produire un flux comportant des composés  $G_1$  après l'étape d'adsorption (a).

La purge peut être réalisée à co-courant.

- 20 Selon un mode de mise en œuvre, on met au moins une fraction du quatrième flux  $F_4$ , issu de l'étape de désorption (d) à une pression sensiblement égale à la pression  $P_3$  et on recycle la fraction comprimée vers l'étape d'adsorption c).

On peut recycler la fraction du flux  $F_4$  vers le deuxième flux  $F_2$ , avant de le mettre à une pression  $P_3$ .

- 25 On peut aussi recycler vers la zone  $A_2$  la fraction du flux  $F_4$  après l'avoir mis à une pression  $P_3$ .



Selon une variante de mise en œuvre, on utilise par exemple au moins une fraction du troisième flux  $F_3$  comportant en majorité des composés de type  $G_2$  non adsorbés dans la deuxième section pour réaliser une étape de purge à co-courant de la première section d'adsorption et produire un flux comportant des composés  $G_1$  après l'étape d'adsorption (a), après avoir porté la pression dudit troisième flux  $F_3$  à une pression nécessaire pour réaliser l'étape de purge.

On effectue les différentes étapes d'adsorption et de désorption afin d'obtenir une pureté en composés  $G_1$  du flux  $F_4$  inférieure à la pureté en composés  $G_1$  dudit flux  $F_1$ .

On peut opérer l'étape (a) à une pression  $P_1$  comprise entre 0.3 et 3 MPa, et de préférence entre 0.5 et 2.5 MPa.

La valeur de la pression  $P_2$  et/ou de la pression  $P_4$  est par exemple inférieure à 0.5 MPa et de préférence comprise entre 0.001 et 0.5 MPa.

La valeur de pression  $P_3$  peut être comprise entre 0.2 et 3 MPa et de préférence entre 0.3 et 2 MPa.

On peut opérer à une température comprise entre -50 et +100°C, et de préférence entre -30°C et 50 °C.

L'objet de l'invention concerne aussi une installation pour traiter un fluide comportant au moins des composés  $G_1$  qui possèdent un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane et des composés  $G_2$  qui ont un diamètre cinétique inférieur ou égal à celui de l'azote, comportant en combinaison au moins un premier moyen d'adsorption  $A_1$  et un deuxième moyen d'adsorption  $A_2$ , ledit premier moyen étant choisi pour sa sélectivité diffusionnelle et sa capacité à retenir majoritairement les composés  $G_2$ , ledit deuxième moyen étant choisi pour sa sélectivité thermodynamique et capable de retenir majoritairement les composés  $G_1$ , des conduits d'introduction et d'extraction des différents flux, le premier moyen d'adsorption  $A_1$  comportant au moins un conduit d'introduction du fluide à traiter, au moins un premier conduit d'évacuation d'un premier flux  $F_1$  comportant en majorité des composés  $G_1$ , au moins des moyens permettant

d'extraire un deuxième flux  $F_2$  enrichi en composés  $G_2$  par rapport audit fluide à traiter, et de l'envoyer vers ledit deuxième moyen  $A_2$ , ledit deuxième moyen  $A_2$  comportant au moins un conduit d'évacuation d'un troisième flux  $F_3$  comportant en majorité des composés  $G_2$  et au moins un quatrième conduit permettant d'extraire un flux  $F_4$  comportant en majorité des composés  $G_1$ .

L'installation est caractérisée en ce qu'elle comporte au moins des moyens permettant d'injecter au moins une fraction du troisième flux  $F_3$  comportant des composés  $G_2$  vers le premier moyen  $A_1$  pour le purger et produire un flux comportant des composés  $G_1$ , ledit conduit étant pourvu d'un dispositif de mise en pression du troisième flux à une pression suffisante.

L'installation peut comporter des moyens permettant de porter la pression du flux  $F_2$  d'une valeur  $P_2$  à une valeur de pression  $P_3$ .

L'installation peut aussi comporter des moyens de recyclage d'une fraction au moins du flux  $F_4$  vers l'entrée du deuxième moyen d'adsorption.

On recycle par exemple la fraction du flux  $F_4$  en amont du dispositif de compression du flux  $F_2$ .

On peut aussi recycler la fraction du flux  $F_4$  après son passage dans un moyen de compression vers le deuxième moyen  $A_2$ .

Le procédé et l'installation peuvent être utilisés pour éliminer l'azote présent dans un fluide comportant des hydrocarbures.

Le procédé et l'installation selon l'invention peuvent aussi être utilisés pour l'élimination de l'azote présent dans un gaz naturel.

Comparée aux procédés décrits dans l'art antérieur, et appliquée plus spécifiquement au traitement d'un gaz naturel, l'invention présente notamment les avantages suivants :



- d'opérer avec de très faibles pertes en hydrocarbures, et ainsi d'optimiser leur taux de récupération. Globalement, le taux de récupération en hydrocarbures peut être supérieur à 99% mol.
- d'obtenir de hautes puretés en composés  $G_1$  dans les flux  $F_1$  et  $F_4$  en optimisant la masse totale d'adsorbant mise en œuvre. Le procédé selon l'invention permet en particulier une réduction de la masse d'adsorbant mise en œuvre dans la seconde zone d'adsorption  $A_2$  par l'utilisation d'au moins une fraction du flux  $F_3$  pour purger la zone  $A_1$ ,
- le fait d'augmenter notamment les taux de récupération par passe respectivement en composés  $G_1$  dans la zone  $A_1$  et  $G_2$  dans la zone  $A_2$  conduit à des économies sur les masses d'adsorbant mises en œuvre ainsi qu'à une diminution des coûts associés à la compression des gaz.
- d'obtenir une majorité de flux d'hydrocarbures traités (plus de 50%) à une pression proche de la pression  $P_1$ , ce qui permet de limiter les coûts de recompression ultérieure du gaz pour le porter à la pression des réseaux de transports et de distribution.

D'autres avantages et caractéristiques du dispositif selon l'invention seront mieux compris à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs se référant aux figures annexées où :

- la figure 1 représente un schéma du procédé selon l'art antérieur, et
- la figure 2 schématise le procédé selon l'invention permettant de réaliser une purge du premier moyen d'adsorption en utilisant une partie du flux  $F_3$  produit à la pression  $P_3$ .

La figure 1 schématise un exemple de procédé selon l'art antérieur permettant de traiter un fluide ou charge comportant au moins un ou plusieurs composés  $G_1$  ayant un

diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane et au moins un ou plusieurs composés de type  $G_2$  ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote.

La charge est introduite par un conduit 1 dans une zone d'adsorption  $A_1$ .

La première section  $A_1$  permet de produire :

- 5
- un premier flux  $F_1$  évacué par un conduit 2, et comportant en majorité des composés  $G_1$  par rapport à la charge initiale introduite, et
  - un deuxième flux  $F_2$  évacué par un conduit 3 et enrichi en composés  $G_2$  par rapport à la charge du procédé. Ce flux résulte d'une opération de désorption de cette première section.

- 10
- Le ou les adsorbants de cette première section  $A_1$  sont choisis pour leur capacité dans des conditions spécifiques à retenir majoritairement les composés  $G_2$  puisque leur capacité dynamique est, dans ces conditions de fonctionnement, plus importante pour les composés  $G_2$  que pour les composés  $G_1$ .

Le flux  $F_2$  est ensuite envoyé par un conduit 3 vers une deuxième section  $A_2$ .

- 15
- Cette deuxième section permet de produire:

- un premier flux  $F_3$  évacué par un conduit 4 et comportant en majorité des composés  $G_2$  et
- un deuxième flux  $F_4$  évacué par un conduit 5 et comportant en majorité des composés  $G_1$ .

- 20
- Le ou les adsorbants de cette deuxième zone présentent une sélectivité thermodynamique ou d'équilibre en faveur de l'adsorption des composés dont le diamètre cinétique est supérieur ou égal à celui du méthane, ces composés sont donc majoritairement retenus par l'adsorbant. Les composés dont le diamètre cinétique est inférieur ou égal à celui de l'azote étant moins retenus, et forment la majorité des
- 25
- composés du troisième flux  $F_3$  issu de cette deuxième zone.



Le procédé selon l'invention vise notamment à rendre maximum les taux de récupération par passe respectivement en composés  $G_1$  dans la zone  $A_1$  et  $G_2$  dans la zone  $A_2$ . Pour cela on utilise notamment une partie ou la totalité d'un flux comportant une majorité de composés non adsorbés dans la section  $A_2$  pour purger la première section

5  $A_1$  par exemple.

De manière à illustrer le procédé selon l'invention, et à titre nullement limitatif, la figure 2 décrit un exemple d'installation de traitement d'un gaz naturel contenant de nombreux hydrocarbures, paraffiniques et oléfiniques en particulier composés de un, deux ou trois atomes de carbone ainsi que des molécules dont le diamètre cinétique est

10 inférieur ou égal à celui de l'azote, telles que l'eau ou l'oxygène.

Un gaz naturel peut contenir typiquement entre 0,1% et 20% mol. d'hydrocarbures en  $C_2$ , entre 0,1% et 20% mol. d'hydrocarbures en  $C_{3+}$ , entre 1 et 70% mol. d'azote. Sous l'expression « composés  $G_1$  » on désigne des composés de la charge dont le diamètre cinétique est supérieur ou égal à celui du méthane, par exemple les hydrocarbures, et

15 sous l'expression « composés  $G_2$  », inférieur ou égal à celui de l'azote.

Le gaz naturel peut aussi contenir des composés de diamètre cinétique compris entre celui de l'azote et celui du méthane tels que  $H_2S$  et  $COS$ . Ces composés de tailles intermédiaires peuvent nuire à l'efficacité du traitement par le procédé de la présente invention et doivent donc être retirés de la charge à traiter.

20

Un prétraitement consistant en une déshydratation peut de plus être effectué en amont du procédé de séparation de la présente invention.

Le gaz naturel peut aussi contenir du  $CO_2$ . Ce composé ne nuit pas à l'efficacité du traitement par le procédé. Il est séparé avec les composés de type  $G_2$  (avec l'azote) dans la première zone  $A_1$  puis avec les composés de type  $G_1$  (avec les hydrocarbures) dans la

25 seconde zone  $A_2$ . Le procédé selon l'invention est donc particulièrement intéressant dans le cas où le  $CO_2$  doit être ultérieurement séparé des hydrocarbures puisque ce composé est concentré dans le flux  $F_4$ .



Les deux zones du procédé suivant l'invention fonctionnent suivant un mode de type PSA, selon des cycles de fonctionnement qui sont typiques et connus de l'Homme de métier. Par exemple, les procédés de type PSA sont décrits dans le brevet US-3.430.418 de Wagner ou dans l'ouvrage plus général de Yang («Gas separation by  
5 adsorption processes », Butterworth Publishers, US, 1987). En général, les procédés de type PSA sont opérés de façon séquentielle et en utilisant alternativement tous les lits d'adsorption.

De façon traditionnelle, de tels cycles peuvent comprendre par exemple des étapes de compression, de production à haute pression, suivies éventuellement de purge à co-  
10 et/ou à contre-courant, de dépressurisation, d'égalisation de pression. Le nombre des adsorbeurs dans chacune des sections est au moins supérieur à un et généralement compris entre un et dix fonctionnant en parallèle suivant un mode de type PSA.

Le gaz naturel à traiter est introduit par le conduit 1 dans la section  $A_1$ .

Le flux  $F_1$  produit comporte en majorité des hydrocarbures ou de composés ayant  
15 un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane, notamment les hydrocarbures, non retenus dans l'adsorbant de la section  $A_1$ , à une pression  $P_1$  sensiblement voisine de la pression  $P_0$ . Cette valeur est par exemple comprise entre 0,3 et 3 MPa.

Le flux  $F_2$  résultant d'une opération de désorption de la section  $A_1$  est enrichi en  
20 composés  $G_2$  par rapport à la charge initiale introduite. Ces composés ont un diamètre cinétique inférieur ou égal à celui de l'azote et peuvent être par exemple de l'azote ou des composés à faible pouvoir calorifique. Le flux  $F_2$  est produit à une pression  $P_2$  plus faible que la valeur de la pression  $P_0$  et donc de la valeur de la pression  $P_1$ . La valeur de  $P_2$  est par exemple comprise entre 0,001 et 0,3 MPa.

25 Le flux  $F_2$  peut encore contenir une forte quantité d'hydrocarbures. Cette quantité et donc le taux de récupération en hydrocarbures dépendent de la teneur en hydrocarbures de la charge à traiter, des pressions de travail de la première section du procédé et des conditions de mise en œuvre des différentes étapes du cycle PSA. Les conditions de

fonctionnement de la première section sont optimisées pour que le taux de récupération en hydrocarbures soit maximum, par exemple supérieur à 50 %mol.

Ce flux  $F_2$  est envoyé par le conduit 3 vers un dispositif de compression 6 pour le porter à une pression  $P_3$  avant d'être introduit dans la deuxième section d'adsorption  $A_2$ .

5 Cette valeur de pression  $P_3$  est par exemple comprise entre 0.2 et 3 MPa.

En sortie de cette seconde section d'adsorption  $A_2$  on obtient un troisième flux  $F_3$  à une pression voisine de la pression  $P_3$  comportant en majorité des composés  $G_2$  qui est évacué par le conduit 4.

10 Les temps de mise en oeuvre des séquences de compression et de production de la seconde section peuvent être tels que le flux  $F_3$  produit à la pression  $P_3$  contienne une faible teneur en hydrocarbures, par exemple de l'ordre de 4% mol. Ceci permet de limiter les pertes en hydrocarbures et de rejeter éventuellement ce flux à l'atmosphère, suivant les spécifications. Dans certains cas, cette spécification peut être moins ou plus sévère.

15 Un quatrième flux  $F_4$  à une basse pression  $P_4$ , comprise par exemple entre 0,001 et 0,5 MPa, résultant d'une étape de désorption de cette deuxième section et comportant majoritairement des composés de type  $G_1$  est évacué par le conduit 5.

Les conditions de mise en oeuvre de cette deuxième section sont telles que le flux  $F_4$  produit à la pression  $P_4$  a une capacité calorifique proche des spécifications des réseaux de transport, tout en étant inférieure à celle du flux  $F_1$ . Ce flux qui peut contenir jusqu'à 50% de la quantité d'hydrocarbures totale traitée par le procédé, peut alors être comprimé à une pression proche de celle de la charge à traiter et être adjoint au flux  $F_1$  produit directement par la première section. Le flux ainsi obtenu peut alors posséder alors un pouvoir calorifique conforme aux spécifications des réseaux de transport et de  
25 distribution.



Selon un premier mode de mise en œuvre de l'invention, on utilise au moins une partie du flux  $F_3$  pour purger la première section  $A_1$  et produire un flux comportant des composés  $G_1$ .

Pour cela, une partie du flux  $F_3$  est envoyée par un conduit 7 vers un moyen de compression tel qu'un compresseur 8 de manière à augmenter sa valeur de pression de  $P_3$  à une valeur de pression sensiblement voisine de  $P_0$ . La fraction du troisième flux  $F_3$  comprimée est introduite dans la section  $A_1$  à co-courant de l'étape d'adsorption par un conduit 9. A l'intérieur de cette section, cette fraction est utilisée pour purger les adsorbeurs et évacuer une partie des hydrocarbures contenus dans les volumes morts des adsorbeurs de la première section  $A_1$ . Ce flux d'hydrocarbures (ou plus généralement de composés  $G_1$ ) produit pendant la purge à co-courant de l'étape d'adsorption, est produit à haute pression, et peut donc être adjoint au flux  $F_1$  composés en majorité d'hydrocarbures (ou plus généralement de composés  $G_1$ ) non adsorbés dans la première section.

En procédant de cette façon, il est possible d'améliorer le taux de récupération par passe en hydrocarbures (ou plus généralement de composés  $G_1$ ) de cette section  $A_1$  jusqu'à des valeurs de 20 % en fonction de la teneur en hydrocarbures de la charge à traiter, des pressions de travail des deux sections du procédé et des conditions de mise en œuvre des différentes étapes des cycles PSA. La teneur en hydrocarbures de la charge ou du deuxième flux  $F_2$  envoyé à la deuxième section  $A_2$  est de fait diminuée. En conséquence le taux de récupération par passe en azote de la section  $A_2$  peut être lui aussi amélioré jusqu'à des valeurs de 20%mol. , ce qui a pour conséquence de diminuer la quantité d'adsorbant à mettre en œuvre dans cette deuxième section. L'utilisation d'au moins une fraction du flux  $F_3$  pour effectuer une purge de la section  $A_1$  permet donc pour les mêmes spécifications de puretés des flux et des taux de récupération globaux en méthane et en azote, de faire travailler les sections  $A_1$  et  $A_2$  avec de meilleures taux de récupération par passe respectivement en composés  $G_1$  et en composés  $G_2$  et donc de réduire les quantités de tamis à mettre en œuvre dans la deuxième section  $A_2$ . De plus, le



volume relatif du flux  $F_1$  étant plus important du fait de l'utilisation de la purge par une fraction du flux  $F_3$ , les coûts associés à la compression des gaz sont diminués. Ces différents points montrent bien le couplage et la synergie existants entre les deux sections d'adsorption.

5

Dans le but d'augmenter la pureté du flux  $F_4$  en composés  $G_1$ , au moins une fraction du flux  $F_4$  peut être recyclée vers la section  $A_2$ . Les conditions de mise en œuvre, notamment la quantité de fraction recyclée, permettent de réduire la quantité d'adsorbant totale à utiliser dans les deux zones ou sections d'adsorption par rapport au cas où les  
10 deux sections conduiraient à une pureté en composés  $G_1$  dans le flux  $F_1$  égale ou supérieure à celle du flux  $F_1$ .

Dans un premier exemple de réalisation, une fraction du flux  $F_4$  est envoyé par un conduit 5a dans le prolongement du conduit 5 vers le conduit 3 en amont du dispositif de compression 6. Cette fraction est alors mélangée avec le flux  $F_2$ , à la pression  $P_2$ . Le  
15 mélange est ensuite introduit dans la deuxième section d'adsorption pour être traité selon le schéma donné ci-dessus.

Dans un deuxième exemple de mise en œuvre de l'invention, une fraction au moins du flux  $F_4$  est envoyé vers un dispositif de compression 10 disposé sur un conduit 5b relié à l'entrée de la deuxième section et prolongeant le conduit 5. La fraction de ce flux est  
20 porté à une valeur de pression  $P_3$ .

Sans sortir du cadre de l'invention, le flux  $F_3$  peut être en partie ou totalement utilisé pour effectuer des purges à contre courant des étapes de production lors des phases de régénération de ou des adsorbants. Si une partie ou la totalité de  $F_3$  est utilisée pour  
25 effectuer la purge de la section  $A_1$ , le flux est détendu au préalable à la pression  $P_2$ . Si ce flux est utilisé pour la purge de la section  $A_2$ , il est détendu au préalable à la pression  $P_4$ .

Il en est de même pour le flux  $F_1$ .

Dans tous les exemples de mise en œuvre explicités ci-dessus, on peut opérer dans les conditions suivantes :

- 5       ⇒ De préférence, la charge ou gaz naturel envoyé au procédé de traitement est à une température comprise entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $+100^{\circ}\text{C}$  et préférentiellement comprise entre  $-30^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ . Sa pression  $P_0$  est comprise par exemple entre 0.3 MPa et 3 MPa et préférentiellement entre 0.5 MPa et 2.5 MPa.
- ⇒ La valeur de la pression  $P_1$  est comprise entre 0.3 MPa et 3 MPa et préférentiellement entre 0.5 MPa et 2.5 MPa.
- 10     ⇒ La pression  $P_2$  est inférieure à 0.5 MPa et préférentiellement entre 0.001 MPa et 0.5 MPa.
- ⇒ La pression  $P_3$  est comprise entre 0.2 MPa et 3 MPa et préférentiellement entre 0.3 MPa et 2 MPa.
- ⇒ La pression  $P_4$  est inférieure à 0.5 MPa et préférentiellement entre 0.001 MPa et  
15       0.5 MPa.

Appliqué au traitement d'un gaz naturel comportant des hydrocarbures et de l'azote, le flux ( $F_1$  et  $F_4$ ) ainsi obtenu a un pouvoir calorifique conforme aux spécifications des réseaux. De plus le flux  $F_1$  étant produit à une pression proche de  $P_1$  (entre 0,3 et 3 MPa),  
20     les coûts de compression totaux associés à la mise à la pression des réseaux de transport et de distribution de la totalité des flux  $F_1$  et  $F_4$  se trouvent réduits par rapport à la situation où les deux flux  $F_1$  et  $F_4$  sont à une pression de type  $P_4$  entre 0.001 et 0.3 MPa. De plus, du fait de l'utilisation de la purge de la section  $A_1$  par au moins une fraction  
25     du flux  $F_3$ , la fraction de composés  $G_1$  produits dans le flux  $F_1$  est plus importante que dans le cas où cette purge n'est pas utilisée, ce qui a pour conséquence directe de réduire encore les coûts associés à la compression des gaz.



Les adsorbants susceptibles d'être utilisés dans les deux sections du procédé peuvent être naturels ou synthétiques.

Dans la première section de la séparation, ils ont des tailles de pores proches des diamètres cinétiques des molécules à séparer faisant ainsi apparaître une sélectivité diffusionnelle. Plus précisément, ces tailles de pores sont de l'ordre de 3,5 à 4,5 Å. Le terme diamètre de pore effectif est conventionnel pour l'homme du métier. Il est utilisé pour définir de façon fonctionnelle la taille d'un pore en terme de taille de molécule capable d'entrer dans ce pore. Il ne désigne pas la dimension réelle du pore car celle-ci est souvent difficile à déterminer puisque de forme irrégulière (c'est-à-dire non circulaire). D.W. Breck fournit une discussion sur le diamètre de pore effectif dans son livre intitulé *Zeolite Molecular Sieves* (John Wiley and Sons, New York, 1974) aux pages 633 à 641.

Il existe plusieurs matériaux adsorbants de taille de pore de l'ordre de 3,5 à 4,5 Å permettant d'effectuer le type de séparation à sélectivité diffusionnelle effectuée dans la première section du procédé. Parmi eux, se trouvent les tamis moléculaires au carbone (US-4.526.887, 5.238.888, 4.627.857...) et certains tamis moléculaires zéolithiques comme les zéolithes 4A et 5A, la mordénite, la clinoptilolite naturelle ou synthétique, échangée avec des ions calcium, magnésium, potassium, sodium ou ammonium, la chabazite et l'erionite. Ces tamis sont connus de l'homme de l'art et ont été décrits dans le livre de D.M. Ruthven, intitulé *Principles of adsorption and adsorption processes* (John Wiley and Sons, New York, 1984).

Les adsorbants susceptibles d'être utilisés dans la deuxième section de la séparation sont tous ceux qui présentent une sélectivité thermodynamique en faveur des hydrocarbures plutôt qu'en faveur des composés dont le diamètre cinétique est inférieur à celui de l'azote. Ces adsorbants sont nombreux. Parmi eux se trouvent les tamis moléculaires au carbone, les charbons actifs, les argiles activées, le silica gel, l'alumine activée, les tamis moléculaires cristallins comme les zéolithes 5A, la ZSM-5 (US-3.702.886), la ZSM-11 (RE 29 948), la ZSM-48 (US-3.709.979), la ZSM-23



(US-4.076.872), la ferrierite (US-4.016.425 et US-4.251.499), les faujasites ainsi que de nombreux autres aluminosilicates cristallins analogues. Les adsorbants utilisés dans la première section peuvent aussi être utilisés dans la seconde puisque ces adsorbants sont sélectifs pour les hydrocarbures lorsqu'ils sont utilisés dans des conditions permettant l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

**Exemple 1 : résultats obtenus suivant un schéma de principe conforme à l'art antérieur**

La composition de la charge à traiter est donnée dans le tableau 1 :

10

Composés	Composition en % mol.	Composés	Composition en % mol.
C <sub>1</sub>	71	iC <sub>5</sub>	0,03
C <sub>2</sub>	1,8	nC <sub>5</sub>	0,01
C <sub>3</sub>	1,1	N <sub>2</sub>	25,26
iC <sub>4</sub>	0,3		
nC <sub>4</sub>	0,5		

Tableau n°1 : composition de la charge

Cette charge peut aussi contenir des traces de C<sub>6</sub> et de benzène. Sa température est de 10°C et sa pression de 1,8 MPa. La charge à traiter a un débit de 26 800 Nm<sup>3</sup>/j.

15

La charge est envoyée vers la première section d'adsorption A<sub>1</sub> du procédé. Dans cet exemple, la section est constituée de quatre adsorbeurs opérant de façon séquentielle suivant un cycle PSA incluant des étapes de compression, d'adsorption, de dépressurisation à co-courant, d'égalisation de pression, de dépressurisation et de purge à contre courant. Les adsorbeurs sont des cylindres de 1 m de diamètre interne et de 2,6 m de hauteur, contenant chacun 1330 kg de tamis moléculaire au carbone.

20

L'adsorbant contenu dans les quatre adsorbeurs est régénéré par abaissement de la pression à 0,12 MPa.

Dans les conditions de fonctionnement du procédé, un premier flux F<sub>1</sub> enrichi en hydrocarbures est produit à la pression de 1,8 MPa avec la composition donnée dans le

tableau n°2. Le taux de récupération par passe en hydrocarbures est de 60%. Le flux d'hydrocarbures est produit avec un débit moyen de 12 260Nm<sup>3</sup>/j.

Composés	Composition en % mol.	Composés	Composition en % mol.
C <sub>1</sub>	93,1	iC <sub>5</sub>	0,015
C <sub>2</sub>	2,36	nC <sub>5</sub>	0,015
C <sub>3</sub>	1,45	N <sub>2</sub>	2,0
iC <sub>4</sub>	0,4		
nC <sub>4</sub>	0,65		

Tableau n°2 : premier flux issu de la première section

5

Les étapes de régénération de l'adsorbant de la première section d'adsorption, conduisent à la production d'un deuxième flux F<sub>2</sub> riche en composés de faible pouvoir calorifique. Dans les conditions de fonctionnement du procédé, ce flux est produit à la pression P<sub>2</sub> de 0,12 MPa avec la composition donnée dans le tableau n°3. Ce flux est

10

produit avec un débit moyen de 14540 Nm<sup>3</sup>/j.

Composés	Composition en % mol.	Composés	Composition en % mol.
C <sub>1</sub>	52,5	iC <sub>5</sub>	
C <sub>2</sub>	1,3	nC <sub>5</sub>	
C <sub>3</sub>	0,8	N <sub>2</sub>	44,9
iC <sub>4</sub>	0,22		
nC <sub>4</sub>	0,32		

Tableau n°3 : composition du deuxième flux F<sub>2</sub> obtenu par régénération de A<sub>1</sub>

Ce deuxième flux F<sub>2</sub> est envoyé vers un compresseur pour être porté à la pression de 0,6 MPa. Le flux F<sub>2</sub> ainsi obtenu est alors envoyé vers la seconde section A<sub>2</sub> du procédé. Cette section est constituée de quatre adsorbeurs opérant de façon séquentielle suivant un cycle PSA incluant des étapes de compression, d'adsorption, de purge à co-courant, d'égalisation de pression, de dépressurisation et de purge à contre courant. Environ 70% mol. du flux produit lors de la régénération est recyclé après compression à 0,6 MPa dans l'adsorbeur A<sub>2</sub> lors d'une étape de purge concourant qui fait suite à l'étape

20

de production. Les adsorbeurs sont des cylindres de 1,1 m de diamètre interne et de 2,5 m de hauteur, contenant chacun 1650 kg de charbon actif.

L'adsorbant contenu dans les quatre adsorbeurs est régénéré par abaissement de la pression à 0,11 MPa.

5 Dans les conditions de fonctionnement du procédé, le flux  $F_3$  enrichi en azote est produit à la pression de 0,6 MPa avec la composition donnée dans le tableau n°4 et un débit moyen de 6590 Nm<sup>3</sup>/j.

Composés	Composition en % mol.	Composés	Composition en % mol.
C <sub>1</sub>	9,42	iC <sub>5</sub>	
C <sub>2</sub>	0,3	nC <sub>5</sub>	
C <sub>3</sub>	0,15	N <sub>2</sub>	90
iC <sub>4</sub>	0,05	CO <sub>2</sub>	
nC <sub>4</sub>	0,06		

Tableau n°4 : composition du flux  $F_3$  produit de la seconde section  $A_2$

10

Les étapes de régénération de l'adsorbant de la deuxième section d'adsorption  $A_2$ , conduisent à la production d'un quatrième flux  $F_4$  enrichi en hydrocarbures. Dans les conditions de fonctionnement du procédé, ce flux est produit à la pression de 0,11 MPa avec la composition donnée dans le tableau n°5. Environ 70% mol de ce flux est recyclé vers l'unité  $A_2$ . Le débit moyen net du flux produit riche en hydrocarbures est de 7950 Nm<sup>3</sup>/j.

15

Composé	Composition en % mol.	Composé	Composition en % mol.
C <sub>1</sub>	88,2	iC <sub>5</sub>	
C <sub>2</sub>	2,1	nC <sub>5</sub>	
C <sub>3</sub>	1,2	N <sub>2</sub>	7,5
iC <sub>4</sub>	0,4		
nC <sub>4</sub>	0,6		

Tableau n°5 : composition du flux  $F_4$  obtenu par régénération de la section  $A_2$

20

Globalement le procédé suivant le schéma de la figure 1 conduit à la production :



- un taux de récupération global en hydrocarbures pour l'ensemble du procédé de 96,7%.
  - d'un flux global ( $F_1$  et  $F_4$ ) d'hydrocarbures contenant 96%mol d'hydrocarbures, au pouvoir calorifique conforme aux spécifications des réseaux,
- 5 • d'un flux riche en azote (96%) conforme aux spécifications Européennes en terme de rejet atmosphérique.

### Exemple 2 : schéma de procédé décrit à la figure 2

L'exemple 2 diffère de l'exemple 1 en ce qu'une partie du flux à la pression de 0.6 MPa enrichi en composés de faible pouvoir calorifique issu de la seconde section  $A_2$  est comprimée à 1.8 MPa et est utilisée pour purger les adsorbants de la première section  $A_1$  du procédé à co-courant après l'étape d'adsorption. La charge à traiter et les adsorbants de la première section  $A_1$  sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

Dans ces conditions de fonctionnement, le taux de récupération par passe en hydrocarbures est de 66%. Le flux d'hydrocarbures est produit avec un débit moyen de 13740 Nm<sup>3</sup>/j, à la pression de 1,8 MPa et avec la même composition que celle donnée dans le tableau n°2.

Les étapes de régénération de l'adsorbant, conduisent à la production d'un flux à la pression intermédiaire de 0,12 MPa, à la composition donnée dans le tableau n°6 et avec un débit moyen de 13790 Nm<sup>3</sup>/j.

Composé	Composition en % mol.	Composé	Composition en % mol.
C <sub>1</sub>	45,7	iC <sub>5</sub>	
C <sub>2</sub>	1,1	nC <sub>5</sub>	
C <sub>3</sub>	0,7	N <sub>2</sub>	51,9
iC <sub>4</sub>	0,2		
nC <sub>4</sub>	0,4		

Tableau n°6 : composition du flux  $F_2$

Ce flux  $F_2$  est envoyé vers un compresseur pour être porté à la pression de 0.6 MPa. Le flux  $F_2$  ainsi obtenu est envoyé vers la seconde section du procédé. Ce flux contient 7% moins d'hydrocarbures que dans le premier exemple du fait de l'utilisation de la purge à co-courant effectuée dans la première section. Ceci entraîne un meilleur taux de récupération par passe en azote dans la section  $A_2$  (amélioration de 3%) et permet de réduire de 11% la quantité de tamis utilisée dans les quatre adsorbeurs.

Dans les conditions de fonctionnement du procédé, un flux  $F_3$  enrichi en azote est produit à la pression de 0,6 MPa avec une composition identique à celle donnée dans le tableau n°4 et un débit moyen de  $6590 \text{ Nm}^3/\text{j}$ .

Les étapes de régénération de l'adsorbant conduisent à la production d'un flux  $F_4$  enrichi en hydrocarbures dont la composition est proche de celle donnée dans le tableau n°5. Ce flux est produit avec un débit net moyen de  $6460 \text{ Nm}^3/\text{j}$ .

Globalement, les coûts énergétiques associés à la compression des gaz par le procédé suivant l'invention sont réduits d'environ 10%.

Globalement l'introduction de l'étape de purge par une fraction du flux  $F_3$  à co-courant de l'étape d'adsorption dans la première section conduit, pour les mêmes spécifications de pureté des flux et des taux globaux de récupération en méthane et en azote identiques, par rapport au premier exemple :

- à une amélioration du taux de récupération par passe en hydrocarbures de la première section de près de 6% et du taux de récupération par passe en azote de la seconde section de 3%,
- à une réduction de près de 11% de la quantité d'adsorbant utilisée dans la seconde section du procédé,
- à une réduction de près de 10% de la consommation énergétique associée à la compression des gaz.

La présente invention s'applique en particulier pour traiter des gaz naturels issus de puits de production et comportant des teneurs en azote comprises entre 1% et 50% mol.

Le champ d'application de ce procédé concerne notamment celui des petites entités. Il peut être utilisé pour des capacités inférieures à 70 MMSCFD.



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

- 5           1 - Procédé permettant de traiter un fluide comportant un ou plusieurs composés  $G_2$  ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote et un ou plusieurs composés  $G_1$  ayant un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison au moins les étapes suivantes :
- on envoie ledit fluide à traiter à une étape d'adsorption à l'issue de laquelle on obtient  
10           un premier flux  $F_1$  enrichi en composés  $G_1$ , lesdits composés  $G_2$  étant adsorbés en majorité dans une première zone d'adsorption  $A_1$ ,
  - on réalise une étape de désorption de la première zone d'adsorption  $A_1$  à une pression  $P_2$  de manière à produire un deuxième flux  $F_2$ , ledit deuxième flux  $F_2$  étant enrichi en composés  $G_2$  par rapport audit fluide à traiter,
  - 15           • on envoie ledit deuxième flux  $F_2$  à une pression  $P_3$  à une étape d'adsorption, à l'issue de laquelle on obtient un troisième flux  $F_3$  comportant en majorité des composés  $G_2$  non adsorbés, et une deuxième zone d'adsorption  $A_2$  enrichie en composés  $G_1$ ,
  - on effectue une étape de désorption de la deuxième zone d'adsorption  $A_2$  à une pression  $P_4$  de manière à récupérer au moins un quatrième flux  $F_4$  comportant en  
20           majorité en composés  $G_1$ .
  - on utilise au moins une fraction du troisième flux  $F_3$  issu de la zone d'adsorption  $A_2$  à une valeur de pression sensiblement égale à  $P_3$  et comportant en majorité des composés de type  $G_2$ , pour réaliser une purge de la première zone d'adsorption  $A_1$ , afin de produire un flux comportant des composés  $G_1$  après l'étape d'adsorption.
- 25
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on met au moins une fraction du quatrième flux  $F_4$ , à une pression sensiblement égale à la pression  $P_3$  et on recycle la fraction comprimée vers l'étape d'adsorption.
- 30           3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que l'on opère les différentes étapes de façon à obtenir une pureté en composés  $G_1$  dudit flux  $F_4$ , inférieure à la pureté en composés  $G_1$  dudit flux  $F_1$ .
- 35           4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise au moins une fraction du troisième flux  $F_3$  comportant en majorité des composés de type  $G_2$  non adsorbés dans la deuxième section pour réaliser une étape de purge à co-courant



de la première section d'adsorption et produire un flux comportant des composés  $G_1$  après l'étape d'adsorption, après avoir porté la pression dudit troisième flux  $F_3$  à une pression nécessaire pour réaliser l'étape de purge.

5            5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on opère l'étape à une pression  $P_1$  comprise entre 0.3 et 3 MPa, et de préférence entre 0.5 et 2.5 MPa.

10           6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la valeur de pression  $P_2$  et/ou la valeur de la pression  $P_4$  est inférieure à 0.5 MPa et de préférence comprise entre 0.001 et 0.5 MPa.

15           7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la valeur de pression  $P_3$  est comprise entre 0.2 et 3 MPa et de préférence entre 0.3 et 2 MPa.

            8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on opère à une température comprise entre -50 et +100°C, et de préférence entre -30 et 50 °C.

20           9 - Installation pour traiter un fluide comportant au moins des composés  $G_1$  qui possèdent un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane et des composés  $G_2$  qui ont un diamètre cinétique inférieur ou égal à celui de l'azote, comportant en combinaison au moins un premier moyen d'adsorption  $A_1$  et un deuxième moyen d'adsorption  $A_2$ , ledit premier moyen étant choisi pour sa sélectivité diffusionnelle et sa capacité à retenir majoritairement les composés  $G_2$ , ledit deuxième moyen étant choisi  
25           pour sa sélectivité thermodynamique et capable de retenir majoritairement les composés  $G_1$ , des conduits d'introduction et d'extraction des différents flux, le premier moyen d'adsorption  $A_1$  comportant au moins un conduit d'introduction du fluide à traiter, au moins un premier conduit d'évacuation d'un premier flux  $F_1$  riche en composés  $G_1$ , au moins des moyens permettant d'extraire un deuxième flux  $F_2$  enrichi en composés  $G_2$  par  
30           rapport audit fluide à traiter et de l'envoyer vers ledit deuxième moyen  $A_2$ , ledit deuxième moyen  $A_2$  comportant au moins un conduit d'évacuation d'un troisième flux  $F_3$  comportant en majorité des composés  $G_2$  et au moins un quatrième conduit permettant d'extraire un flux  $F_4$  comportant en majorité des composés  $G_1$ , ladite installation étant caractérisée en ce qu'elle comporte au moins des moyens permettant d'injecter au moins  
35           une fraction du troisième flux  $F_3$  comportant des composés  $G_2$  vers le premier moyen  $A_1$  pour le purger et produire un flux comportant des composés  $G_1$ , ledit conduit étant pourvu d'un dispositif de mise en pression du troisième flux à une pression suffisante.

10 - Installation selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'elle comporte des moyens permettant de porter la pression du flux  $F_2$  d'une valeur  $P_2$  à une valeur de pression  $P_3$ .

5

11 - Installation selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de recyclage d'une fraction au moins du flux  $F_4$  vers l'entrée du deuxième moyen d'adsorption.

10

12 - Utilisation du procédé selon les revendications 1 à 6, et de l'installation selon les revendications 7 à 9 pour éliminer l'azote présents dans un fluide comportant des hydrocarbures.

15

13 - Utilisation du procédé selon les revendications 1 à 6 et de l'installation selon les revendications 7 à 9 à l'élimination de l'azote présent dans un gaz naturel.

Art antérieur

FIG.1

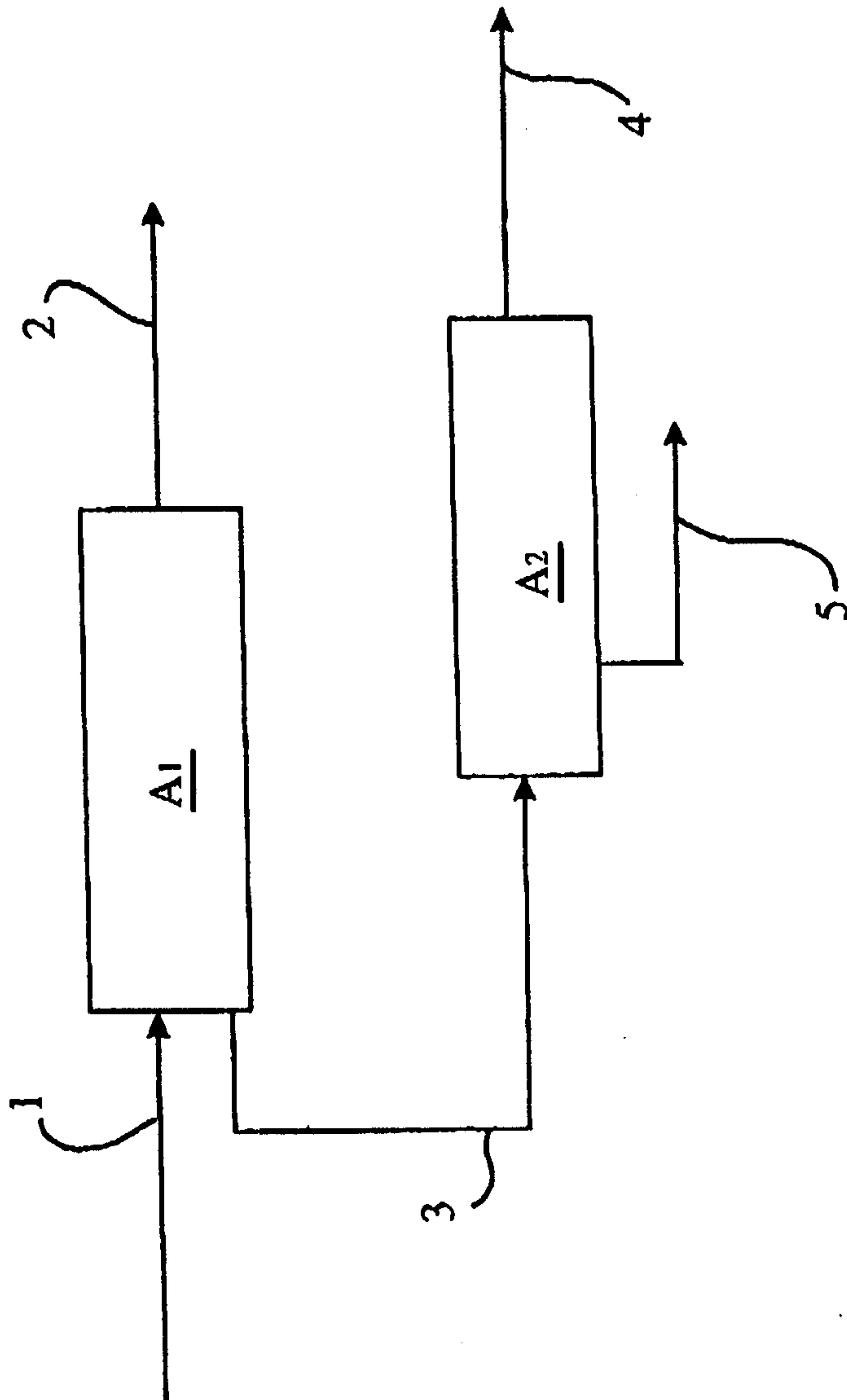




FIG. 2

