

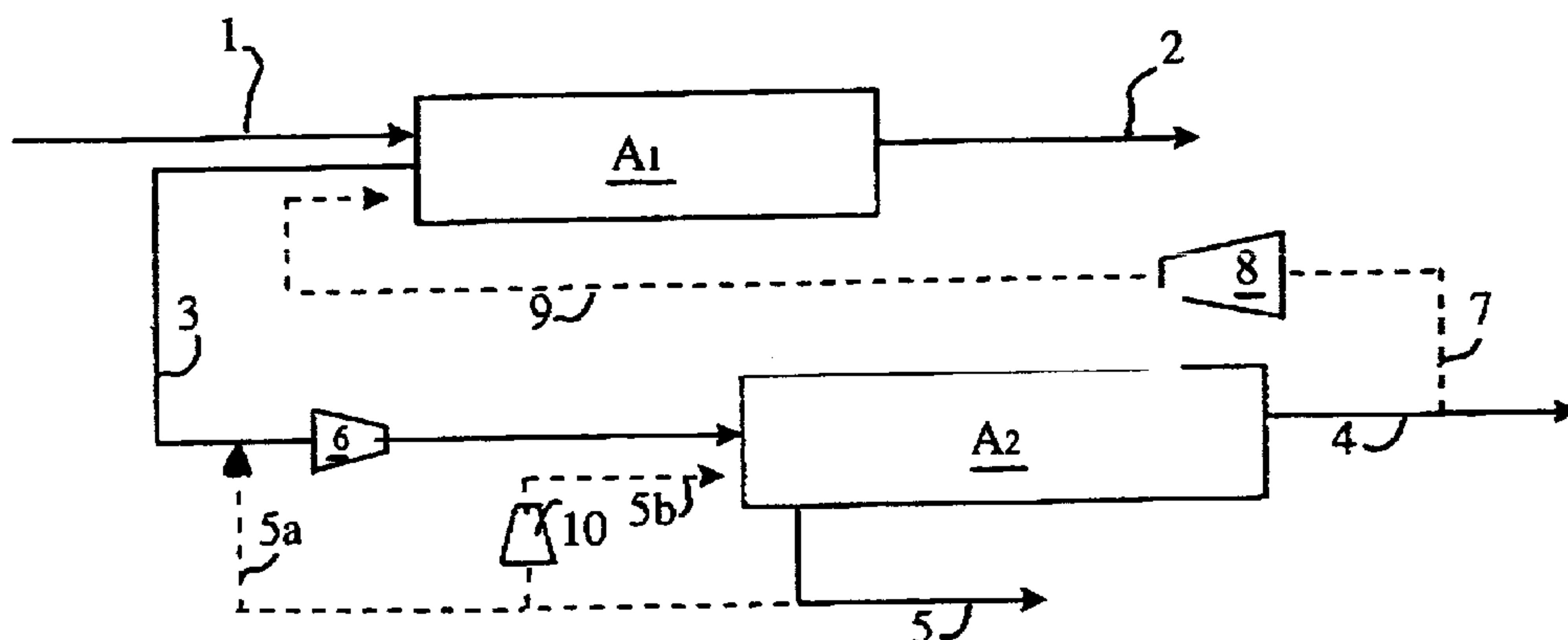
(21) (A1) **2,279,110**
(22) 1999/07/28
(43) 2000/01/31

(72) RAGIL, KARINE, FR
(72) THOMAS, MICHEL, FR
(72) JULLIAN, SOPHIE, FR
(71) INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR
(51) Int.Cl.⁶ C10L 3/10

(30) 1998/07/31 (98 09 822) FR

**(54) PROCEDE ET INSTALLATION D'UN GAZ NATUREL A
FORTES TENEURS EN CO₂ ET N₂ AVEC RECLYCLAGE**

**(54) PROCESS, WITH RECYCLING CAPACITY, FOR THE
TREATMENT OF NATURAL GAS CONTAINING HIGH
LEVELS OF CO₂ AND N₂, AND INSTALLATION THEREOF**



(57) • Procédé permettant de traiter un fluide comportant un ou plusieurs composés G₂ ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote et un ou plusieurs composés G₁ 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 F₁, flux comportant en majorité des composés G₁, un deuxième flux F₂ enrichi en composés G₂, un troisième flux F₃ comportant en majorité des composés G₂ et un quatrième flux F₄ comportant en majorité des composés G₁. On utilise au moins une fraction du flux F₃ pour réaliser une purge de la section d'adsorption A₁.

PRECIS DE LA DIVULGATION :

- Procédé permettant de traiter un fluide comportant un ou plusieurs composés G₂ ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote et un ou plusieurs composés G₁ 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 F₁, flux comportant en majorité des composés G₁, un deuxième flux F₂ enrichi en composés G₂, un troisième flux F₃ comportant en majorité des composés G₂ et un quatrième flux F₄ comportant en majorité des composés G₁. On utilise au moins une fraction du flux F₃ pour réaliser une purge de la section d'adsorption A₁.

**PROCÉDÉ ET INSTALLATION D'UN GAZ NATUREL A FORTES TENEURS
EN CO₂ ET N₂ AVEC RECYCLAGE**

La présente invention concerne un procédé et une installation permettant de traiter un fluide comportant au moins un ou plusieurs composés G₁ ayant un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane et au moins un ou plusieurs composés de type G₂ 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 G₁ et/ou G₂.

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.

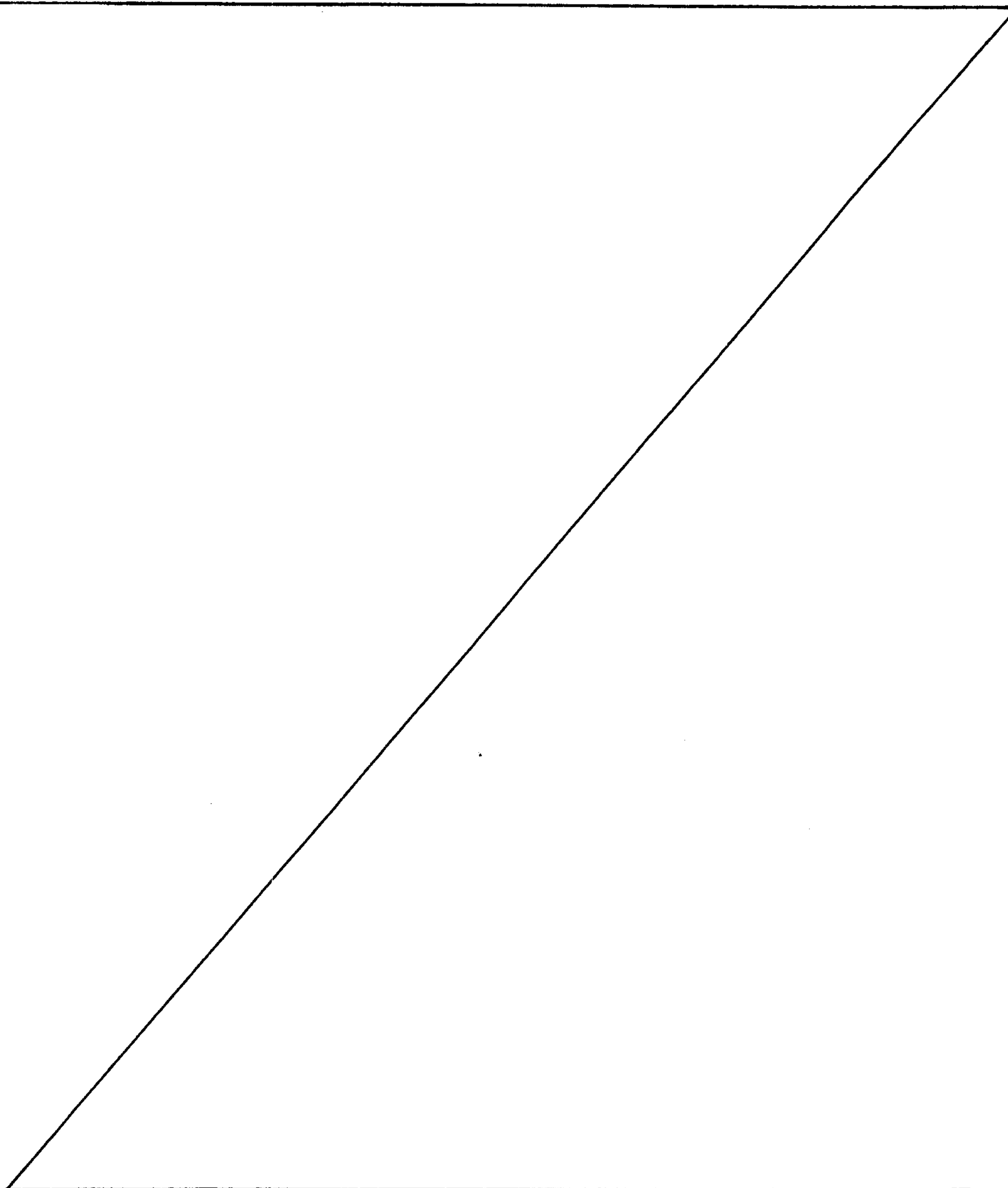
Actuellement moins de 10% des champs de gaz contenant de l'azote en grande quantité (teneur supérieure à 4% mol.) sont mis en production.

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, 10 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.

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 .

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 5 (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 10 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.

15 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 20 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 25 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 G₂ 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 A₁.

La première section A₁ permet de produire :

- 5 • un premier flux F₁ évacué par un conduit 2, et comportant en majorité des composés G₁ par rapport à la charge initiale introduite, et
- un deuxième flux F₂ évacué par un conduit 3 et enrichi en composés G₂ 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 A₁ sont choisis pour leur capacité dans des conditions spécifiques à retenir majoritairement les composés G₂ puisque leur capacité dynamique est, dans ces conditions de fonctionnement, plus importante pour les composés G₂ que pour les composés G₁.

Le flux F₂ est ensuite envoyé par un conduit 3 vers une deuxième section A₂.

15 Cette deuxième section permet de produire:

- un premier flux F₃ évacué par un conduit 4 et comportant en majorité des composés G₂ et
- un deuxième flux F₄ évacué par un conduit 5 et comportant en majorité des composés G₁.

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 F3 issu de cette deuxième zone.

Le procédé selon l'invention vise notamment à rendre maximum les taux de récupération par passe respectivement en composés G₁ dans la zone A₁ et G₂ dans la zone A₂. Pour cela on utilise notamment une partie ou la totalité d'un flux comportant une majorité de composés non adsorbés dans la section A₂ pour purger la première section 5 A₁ 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, 10 deux ou trois atomes de carbone ainsi que des molécules dont le diamètre cinétique est 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 C₂, entre 0,1% et 20% mol. d'hydrocarbures en C₃₊, entre 1 et 70% mol. d'azote. Sous l'expression « composés G₁ » on désigne des composés de la charge dont le diamètre 15 cinétique est supérieur ou égal à celui du méthane, par exemple les hydrocarbures, et sous l'expression « composés G₂ », 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 H₂S et COS. Ces composés de tailles intermédiaires peuvent nuire à l'efficacité du traitement par le procédé de la présente 20 invention et doivent donc être retirés de la charge à traiter.

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 CO₂. Ce composé ne nuit pas à l'efficacité du traitement par le procédé. Il est séparé avec les composés de type G₂ (avec l'azote) dans 25 la première zone A₁ puis avec les composés de type G₁ (avec les hydrocarbures) dans la seconde zone A₂. Le procédé selon l'invention est donc particulièrement intéressant dans le cas où le CO₂ doit être ultérieurement séparé des hydrocarbures puisque ce composé est concentré dans le flux F₄.

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 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-
5 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 A₁.

Le flux F₁ 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 A₁, à une pression P₁ sensiblement voisine de la pression P₀. Cette valeur est par exemple comprise entre 0,3 et 3 MPa.

Le flux F₂ résultant d'une opération de désorption de la section A₁ est enrichi en
20 composés G₂ 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 F₂ est produit à une pression P₂ plus faible que la valeur de la pression P₀ et donc de la valeur de la pression P₁. La valeur de P₂ est par exemple comprise entre 0,001 et 0,3 MPa.

25 Le flux F₂ 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.

Les temps de mise en oeuvre des séquences de compression et de production de
10 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 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 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_4 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 explicitées ci-dessus, on peut opérer dans les conditions suivantes :

- ⇒ De préférence, la charge ou gaz naturel envoyé au procédé de traitement est à une température comprise entre -50°C et +100°C et préférentiellement comprise entre -30°C et 50°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.
- 5 ⇒ 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.
- ⇒ La pression P_2 est inférieure à 0.5 MPa et préférentiellement entre 0.001 MPa et 10 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), 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 20 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 actif, 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.

5

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 ₁	71	iC ₅	0,03
C ₂	1,8	nC ₅	0,01
C ₃	1,1	N ₂	25,26
iC ₄	0,3		
nC ₄	0,5		

Tableau n°1 : composition de la charge

Cette charge peut aussi contenir des traces de C₆ 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 Nm³/j.

15

La charge est envoyée vers la première section d'adsorption A₁ 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 F₁ 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 260Nm³/j.

Composés	Composition en % mol.	Composés	Composition en % mol.
C ₁	93,1	iC ₅	0,015
C ₂	2,36	nC ₅	0,015
C ₃	1,45	N ₂	2,0
iC ₄	0,4		
nC ₄	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 F₂ riche en composés de faible pouvoir calorifique. Dans les conditions de fonctionnement du procédé, ce flux est produit à la pression P₂ de 0,12 MPa avec la composition donnée dans le tableau n°3. Ce flux est 10 produit avec un débit moyen de 14540 Nm³/j.

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

Tableau n°3 : composition du deuxième flux F₂ obtenu par régénération de A₁

Ce deuxième flux F₂ est envoyé vers un compresseur pour être porté à la pression 15 de 0,6 MPa. Le flux F₂ ainsi obtenu est alors envoyé vers la seconde section A₂ 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 20 0,6 MPa dans l'adsorbeur A₂ lors d'une étape de purge concourant qui fait suite à l'étape

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 Nm³/j.

Composés	Composition en % mol.	Composés	Composition en % mol.
C_1	9,42	iC_5	
C_2	0,3	nC_5	
C_3	0,15	N_2	90
iC_4	0,05	CO_2	
nC_4	0,06		

Tableau n°4 : composition du flux F_3 produit de la seconde section A₂

- 10 Les étapes de régénération de l'adsorbant de la deuxième section d'adsorption A₂, 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 15 vers l'unité A₂. Le débit moyen net du flux produit riche en hydrocarbures est de 7950 Nm³/j.

Composé	Composition en % mol.	Composé	Composition en % mol.
C_1	88,2	iC_5	
C_2	2,1	nC_5	
C_3	1,2	N_2	7,5
iC_4	0,4		
nC_4	0,6		

Tableau n°5 : composition du flux F_4 obtenu par régénération de la section A₂

- 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 adsorbeurs de la première section A_1 , du procédé à co-courant après l'étape d'adsorption. La charge à traiter et les adsorbeurs 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 Nm³/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 Nm³/j.

Composé	Composition en % mol.	Composé	Composition en % mol.
C_1	45,7	iC_5	
C_2	1,1	nC_5	
C_3	0,7	N_2	51,9
iC_4	0,2		
nC_4	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 5 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 10 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 15 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 :

- 20 • 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,
- 25 • 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.

30 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 G₂ ayant un diamètre cinétique égal ou inférieur à celui de l'azote et un ou plusieurs composés G₁ 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 un premier flux F₁ enrichi en composés G₁, lesdits composés G₂ étant adsorbés en majorité dans une première zone d'adsorption A₁,
- on réalise une étape de désorption de la première zone d'adsorption A₁ à une pression P₂ de manière à produire un deuxième flux F₂, ledit deuxième flux F₂ étant enrichi en composés G₂ par rapport audit fluide à traiter,
- 15 • on envoie ledit deuxième flux F₂ à une pression P₃ à une étape d'adsorption, à l'issue de laquelle on obtient un troisième flux F₃ comportant en majorité des composés G₂ non adsorbés, et une deuxième zone d'adsorption A₂ enrichie en composés G₁,
- on effectue une étape de désorption de la deuxième zone d'adsorption A₂ à une pression P₄ de manière à récupérer au moins un quatrième flux F₄ comportant en majorité en composés G₁.
- 20 • on utilise au moins une fraction du troisième flux F₃ issu de la zone d'adsorption A₂ à une valeur de pression sensiblement égale à P₃ et comportant en majorité des composés de type G₂, pour réaliser une purge de la première zone d'adsorption A₁, afin de produire un flux comportant des composés G₁ 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 F₄, à une pression sensiblement égale à la pression P₃ 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 G₁, dudit flux F₄, inférieure à la pureté en composés G₁, dudit flux F₁.

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 F₃ comportant en majorité des composés de type G₂ 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 G₁ après l'étape d'adsorption, après avoir porté la pression dudit troisième flux F₃ 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 P₁ 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 P₂ et/ou la valeur de la pression P₄ 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 P₃ est comprise entre 0.2 et 3 MPa et de préférence entre 0.3 et 2 MPa.

15 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 G₁ qui possèdent un diamètre cinétique supérieur ou égal à celui du méthane et des composés G₂ qui ont un diamètre cinétique inférieur ou égal à celui de l'azote, comportant en combinaison au moins un premier moyen d'adsorption A₁ et un deuxième moyen d'adsorption A₂, ledit premier moyen étant choisi pour sa sélectivité diffusionnelle et sa capacité à retenir majoritairement les composés G₂, ledit deuxième moyen étant choisi pour sa sélectivité thermodynamique et capable de retenir majoritairement les composés G₁, des conduits d'introduction et d'extraction des différents flux, le premier moyen d'adsorption A₁ comportant au moins un conduit d'introduction du fluide à traiter, au moins un premier conduit d'évacuation d'un premier flux F₁ riche en composés G₁, au moins des moyens permettant d'extraire un deuxième flux F₂ enrichi en composés G₂ par rapport audit fluide à traiter et de l'envoyer vers ledit deuxième moyen A₂, ledit deuxième moyen A₂ comportant au moins un conduit d'évacuation d'un troisième flux F₃ comportant en majorité des composés G₂ et au moins un quatrième conduit permettant d'extraire un flux F₄ comportant en majorité des composés G₁, ladite installation étant caractérisée en ce qu'elle comporte au moins des moyens permettant d'injecter au moins 30 une fraction du troisième flux F₃ comportant des composés G₂ vers le premier moyen A₁ pour le purger et produire un flux comportant des composés G₁, ledit conduit étant pourvu 35 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.

Avt antérieur

FIG.1

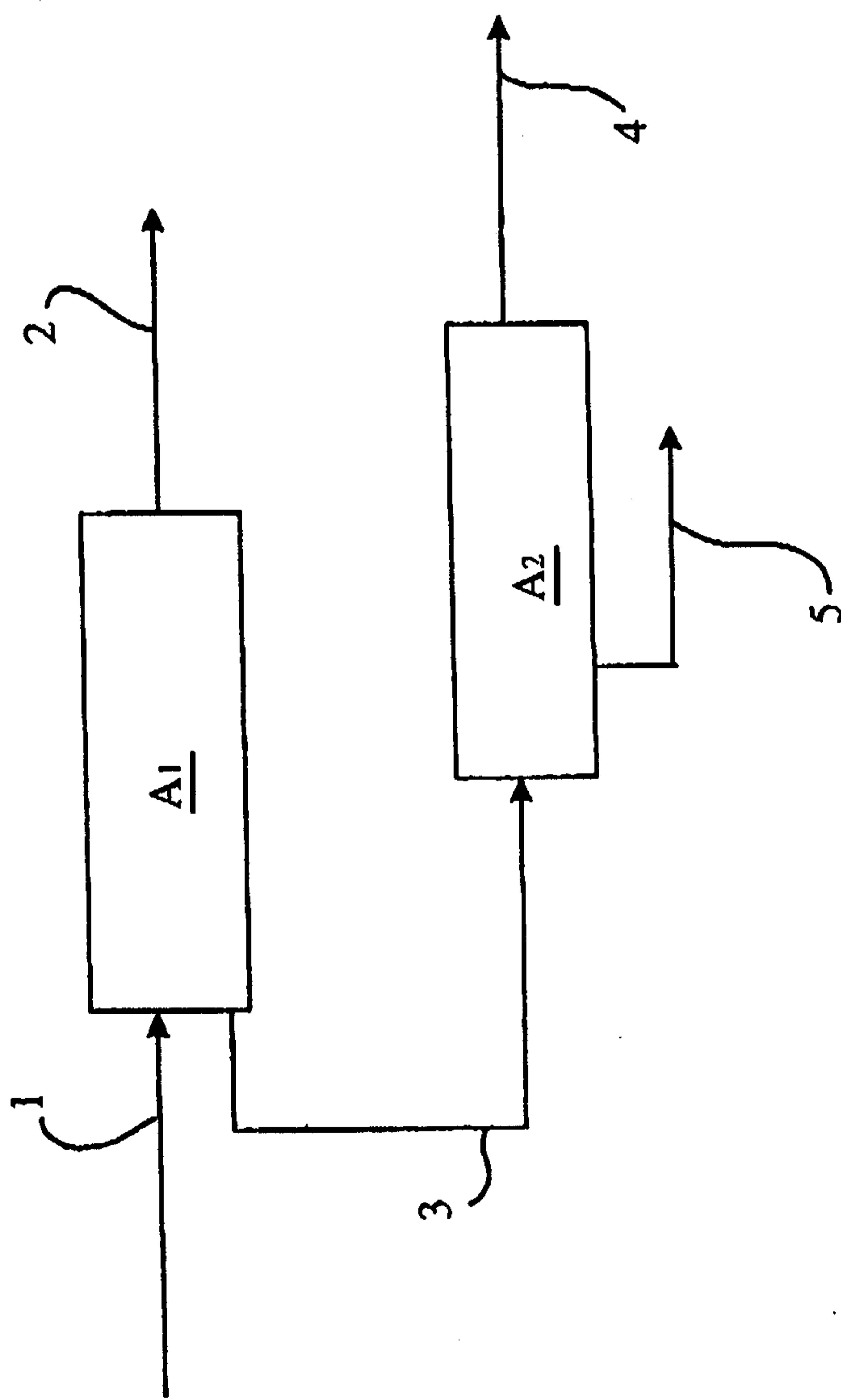


FIG.2