



(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/00 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)

CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR] ; 75, Quai
d'Orsay, 75007 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/051878

(72) Inventeurs : **TERRIEN, Paul** ; 65 Elgin Street, NEWTON,
Massachusetts MA 02459 (US). **MARTY, Pascal** ; 29 rue
du Four, 94360 BRY SUR MARNE (FR). **DING, Yong** ;
94 Devonshire Road, WABAN, Massachusetts 02468 (US).

(22) Date de dépôt international :
23 juillet 2018 (23.07.2018)

(74) Mandataire : **DE BEAUFORT, François-Xavier** ; 75
Quai d'Orsay, 75321 PARIS Cedex 07 (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

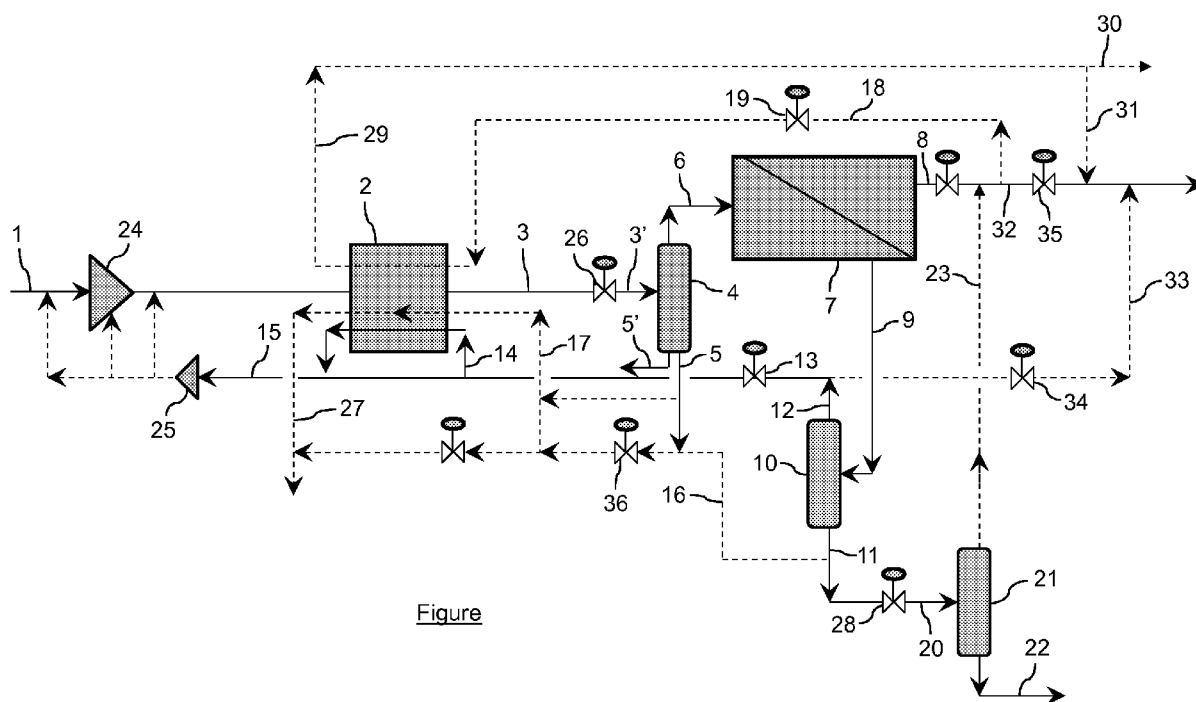
(30) Données relatives à la priorité :
1757156 27 juillet 2017 (27.07.2017) FR

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

(71) Déposant : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-**

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING A NATURAL GAS STREAM

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PURIFICATION D'UN COURANT DE GAZ NATUREL



Figure

(57) Abstract: Method for purifying a natural gas feed stream comprising methane and hydrocarbons having at least two carbon atoms, comprising the following steps: - step a): cooling the feed gas stream in a heat exchanger; step b): feeding the stream from step a) into a first phase separator pot to produce a liquid stream and a gas stream; step c): separating the gas stream from step b) in a membrane permeation unit, thereby producing at least one permeate gas stream and a partially condensed residual stream; step d): feeding the residual stream from step c) into a second phase separator pot to produce a liquid stream and a gas stream; step e): feeding at least a portion of the liquid stream from step d) into a Joule Thomson expansion means; step f): heating at least a portion of the expanded stream from step e) by feeding it into the heat exchanger, counter-current to the feed stream.

MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

Publiée:

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2(g))*

(57) Abrégé : Procédé de purification d'un courant gazeux d'alimentation de gaz naturel comprenant du méthane et des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone comprenant les étapes suivantes: - Etape a): Refroidissement du courant gazeux d'alimentation dans un échangeur de chaleur; - Etape b) : Introduction du courant issu de l'étape a) dans un premier pot séparateur de phases pour produire un courant liquide et un courant gazeux; - Etape c) : Séparation du courant gazeux issu de l'étape b) dans une unité de perméation membranaire d'où sort au moins un courant perméat gazeux et un courant résidu partiellement condensé; - Etape d) : Introduction du courant résidu issu de l'étape c) dans un deuxième pot séparateur de phases pour produire au un courant liquide et un courant gazeux; - Etape e) : Introduction d'au moins une partie du courant liquide issu de l'étape d) dans un moyen de détente Joule Thomson; - Etape f) : Réchauffement d'au moins une partie du courant détendu issu de l'étape e) par introduction dans l'échangeur de chaleur à contre courant du courant d'alimentation.

Procédé de purification d'un courant de gaz naturel

5 La présente invention concerne un procédé de purification d'un gaz contenant des hydrocarbures plus lourds que le méthane, par exemple le gaz naturel ou un gaz associé à la production de pétrole ou un gaz de torche ou un effluent gazeux de raffinerie.

La plupart des unités traditionnelles utilisées pour extraire les dérivés
10 liquides de gaz naturel (en anglais : « NGLs » pour Natural Gas Liquids) ou les gaz de pétrole liquéfiés (en anglais : « LPGs » pour Liquid Petroleum Gases) sont des unités cryogéniques. Ces dernières sont en général coûteuses et consomment beaucoup d'électricité. Certaines technologies alternatives membranaires permettent de concentrer les dérivés liquides de gaz naturel du
15 côté résidu (rétentat) d'une membrane. La demanderesse a, par exemple, développé une fibre polymère, résistante à la formation de liquides et sélective vis-à-vis du méthane par rapport aux hydrocarbures ayant plus de deux ou plus de trois atomes de carbone : les hydrocarbures légers (et l'hydrogène) perméent alors que la pression partielle d'hydrocarbures plus lourds augmente du côté
20 haute pression (côté résidu de la membrane) résultant ainsi en une condensation partielle voire totale des hydrocarbures lourds.

Les inventeurs de la présente invention ont mis au point une solution permettant la séparation d'un courant de gaz en une fraction enrichie en méthane et une fraction enrichie en hydrocarbures en C2 et supérieurs en minimisant les
25 pertes de méthane lors de ce retrait et tout en minimisant les coûts nécessaires au déploiement de ce type de procédés

La présente invention a pour objet un procédé de purification d'un courant gazeux d'alimentation de gaz naturel comprenant du méthane, et des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone comprenant les étapes
30 suivantes :

- Etape a) : Refroidissement du courant gazeux d'alimentation dans un échangeur de chaleur ;
- Etape b) : Introduction du courant issu de l'étape a) dans un premier pot séparateur de phases pour produire un courant liquide appauvri en méthane et

enrichi en hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone et un courant gazeux ;

- Etape c) : Séparation du courant gazeux issu de l'étape b) dans une unité de perméation membranaire d'où sort au moins un courant perméat gazeux enrichi en méthane et un courant résidu partiellement condensé enrichi en hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone ;

- Etape d) : Introduction du courant résidu issu de l'étape c) dans un deuxième pot séparateur de phases pour produire au moins deux phases dont un courant liquide et un courant gazeux ;

- Etape e) : Introduction d'au moins une partie du courant liquide issu de l'étape d) dans un moyen de détente Joule Thomson ;

- Etape f) : Réchauffement d'au moins une partie du courant détendu issu de l'étape e) par introduction dans l'échangeur de chaleur mis en œuvre à l'étape a) à contre courant du courant d'alimentation.

Selon d'autres modes de réalisation, l'invention a aussi pour objet :

- Un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que le courant réchauffé issu de l'étape f) est recyclé par mélange avec le courant d'alimentation.

- Un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'au moins une partie du courant liquide issu de l'étape b) est mélangée à ladite au moins une partie du courant liquide issu de l'étape d) avant l'étape e).

- Un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'au moins une partie du courant perméat enrichi en méthane issu de l'étape c) est réchauffée par introduction dans l'échangeur de chaleur mis en œuvre à l'étape a) à contre courant du courant d'alimentation afin de refroidir ce dernier.

- Un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que la dite au moins une partie du courant perméat issu de l'étape d) subit une détente Joule-Thomson préalablement à son introduction dans l'échangeur de chaleur.

- Un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'au moins une partie du courant liquide issu de l'étape d) est introduite dans un troisième pot séparateur de phases afin de produire au moins deux phases dont un courant liquide et un courant gazeux.

- Un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que ledit courant gazeux en sortie du troisième pot séparateur de phases est réchauffé par

introduction dans l'échangeur de chaleur mis en œuvre à l'étape a) à contre courant d'alimentation afin de refroidir ce dernier.

- Un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que ledit courant gazeux en sortie du troisième pot séparateur de phases est mélangé au courant perméat issu de l'étape c).

L'expression "courant d'alimentation" telle qu'utilisée dans la présente demande se rapporte à toute composition contenant des hydrocarbures dont au moins du méthane.

L'échangeur de chaleur peut être tout échangeur thermique, toute unité ou autre agencement adapté pour permettre le passage d'un certain nombre de flux, et ainsi permettre un échange de chaleur direct ou indirect entre une ou plusieurs lignes de fluide réfrigérant, et un ou plusieurs flux d'alimentation.

De préférence, le courant purifié (fraction liquide du résidu) comprend au moins 50% mol d'hydrocarbures autres que le méthane.

L'unité de séparation membranaire mise en œuvre lors de l'étape c) a une sélectivité pour le méthane plus importante que pour les hydrocarbures ayant au moins deux atomes carbone, de préférence ayant au moins trois atomes de carbone et fonctionne en présence de liquide. Le méthane voire l'hydrogène se retrouvent dans le courant perméat en sortie de l'unité membranaire alors que les hydrocarbures plus lourds que le méthane sont du côté résidu (rétentat), générant une condensation partielle ou totale du courant résidu liquide riche en hydrocarbures comportant au moins deux atomes de carbone.

La présente invention consiste en la combinaison d'une unité membranaire avec condensation partielle ou totale côté résidu (rétentat) et d'un échangeur de chaleur entre le gaz d'alimentation refroidi par la fraction gazeuse détendue ou la fraction liquide détendue dudit résidu afin d'effectuer une séparation efficace entre le méthane et les hydrocarbures plus lourds. La température plus basse ainsi obtenue pour le courant d'alimentation permet d'augmenter le taux de formation d'hydrocarbures liquides.

Un exemple de mise en œuvre de la présente invention est illustré sur la figure par l'exemple suivant.

Sur la figure, un courant d'alimentation de gaz naturel 1 est introduit dans un échangeur de chaleur 2 à une température T1.

Typiquement le courant d'alimentation 1 peut contenir du méthane, de l'éthane, du propane, des hydrocarbures ayant au moins quatre atomes de carbone, du CO₂, des aromatiques, de l'azote, de l'eau, des composés soufrés (H₂S par exemple).

5 Le courant d'alimentation 1 peut être comprimé via un compresseur 24 par exemple, afin que la pression soit suffisante pour la bonne mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Un courant partiellement condensé 3 sort de l'échangeur de chaleur 2 à une température T2 inférieure à T1.

10 Le courant 3 est introduit dans un pot séparateur de phases 4 d'où il ressort un courant liquide 5' riche en eau, un courant liquide 5 riche en hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbones et un courant gazeux 6 enrichi en méthane. Le courant 3 peut avoir été détendu en un courant 3', via une vanne Joule Thomson 26 par exemple, préalablement à son entrée dans le pot
15 séparateur 4.

Le courant gazeux 6 est ensuite introduit dans une unité de séparation membranaire 7 ayant une sélectivité pour le méthane plus importante que pour les hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone et fonctionnant en présence de formation de liquide côté résidu (rétentat). Dans cette unité membranaire 7, le
20 courant est séparé en un courant perméat 8 gazeux enrichi en méthane et dont la pression est inférieure à la pression du courant 6 et un courant résidu 9 partiellement condensé et enrichi en au moins un hydrocarbure ayant plus de deux atomes de carbones.

Le courant 9 est introduit dans un pot séparateur de phases 10. Il en ressort
25 un courant liquide 11 riche en hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone et un courant gazeux 12.

Le courant gazeux 12 peut ensuite, au moins en partie, être réchauffé 15 dans l'échangeur de chaleur 2 jusqu'à une température assez proche de T1 (c'est-à-dire à une température T4 supérieure strictement à T2 et au moins comprise entre T2 et T1). Le courant 12 se réchauffe dans l'échangeur de
30 chaleur 2 à contre sens du courant d'alimentation 1 qui, lui, est refroidi jusqu'à la température T2.

Le courant 15 peut ensuite éventuellement être mélangé au courant d'alimentation 1 afin d'être recyclé. Ce recyclage peut avoir lieu après passage

dans un compresseur dédié 25 selon les besoins et conditions opératoires si un compresseur de gaz traité 24 n'est pas utilisé.

Préalablement à son entrée dans l'échangeur de chaleur 2, le courant 12 est détendu 14 à l'aide d'une vanne Joule-Thomson 13.

5 Il est également possible d'introduire les courants liquides 5 et 11, au moins en partie, indépendamment ou après avoir été mélangés 17 et éventuellement détendus via une vanne Joule Thomson 36, dans l'échangeur de chaleur 2 afin d'être réchauffés 27 et partiellement (voire totalement) vaporisés et de servir à refroidir le courant d'alimentation 1.

10 Une partie du courant liquide 11 peut être introduite dans un pot séparateur de phases 21 après avoir été détendue 20 via une vanne Joule Thomson 28. Il ressort de ce pot séparateur de phases 21, une phase liquide 22 enrichie en hydrocarbures lourds et une phase gazeuse 23.

La phase gazeuse 23 et/ou au moins une partie 18 du courant perméat 8
15 enrichi en méthane sortant de l'unité membranaire 7 peut être introduite (après mélange ou pas), après une détente éventuelle 19, dans l'échangeur de chaleur 2 afin de servir de source de froid pour refroidir le gaz d'alimentation 1. Il en résulte un courant 29 qui pourra servir au moins en partie de combustible 30 enrichi en méthane le cas échéant. Au moins une autre partie 31 de ce courant 29 pourrait
20 être de nouveau mélangée à la partie 32 du courant perméat 8 qui n'aurait pas été envoyée vers l'échangeur de chaleur 2.

Il est possible également qu'une partie 33 du courant gazeux 12 en sortie du pot séparateur de phases 10 soit prélevée pour être mélangée au courant 32 ou au courant 30.

25 Ce mélange peut avoir lieu après des détentes via des vannes Joule-Thomson 34 et 35 par exemple.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de purification d'un courant gazeux d'alimentation de gaz naturel comprenant du méthane et des hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone comprenant les étapes suivantes :
- Etape a) : Refroidissement du courant gazeux d'alimentation (1) dans un échangeur de chaleur (2) ;
 - 10 - Etape b) : Introduction du courant (3, 3') issu de l'étape a) dans un premier pot séparateur de phases (4) pour produire un courant liquide (5) appauvri en méthane et enrichi en hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone et un courant gazeux (6) ;
 - Etape c) : Séparation du courant gazeux (6) issu de l'étape b) dans une
 - 15 unité de perméation membranaire (7) d'où sort au moins un courant perméat gazeux (8) enrichi en méthane et un courant résidu (9) partiellement condensé enrichi en hydrocarbures ayant au moins deux atomes de carbone ;
 - Etape d) : Introduction du courant résidu (9) issu de l'étape c) dans un
 - 20 deuxième pot séparateur de phases (10) pour produire au moins deux phases dont un courant liquide (11) et un courant gazeux (12) ;
 - Etape e) : Introduction d'au moins une partie (16) du courant liquide (11) issu de l'étape d) dans un moyen de détente Joule Thomson (26) ;
 - Etape f) : Réchauffement d'au moins une partie du courant détendu
 - 25 issu de l'étape e) par introduction dans l'échangeur de chaleur (2) mis en œuvre à l'étape a) à contre courant du courant d'alimentation (1).
- 30 2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le courant réchauffé issu de l'étape f) est recyclé par mélange avec le courant d'alimentation (1).
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie (17) du courant liquide (5) issu de l'étape b) est mélangée à ladite au moins une partie (16) du courant liquide (11) issu de l'étape d) avant l'étape e).

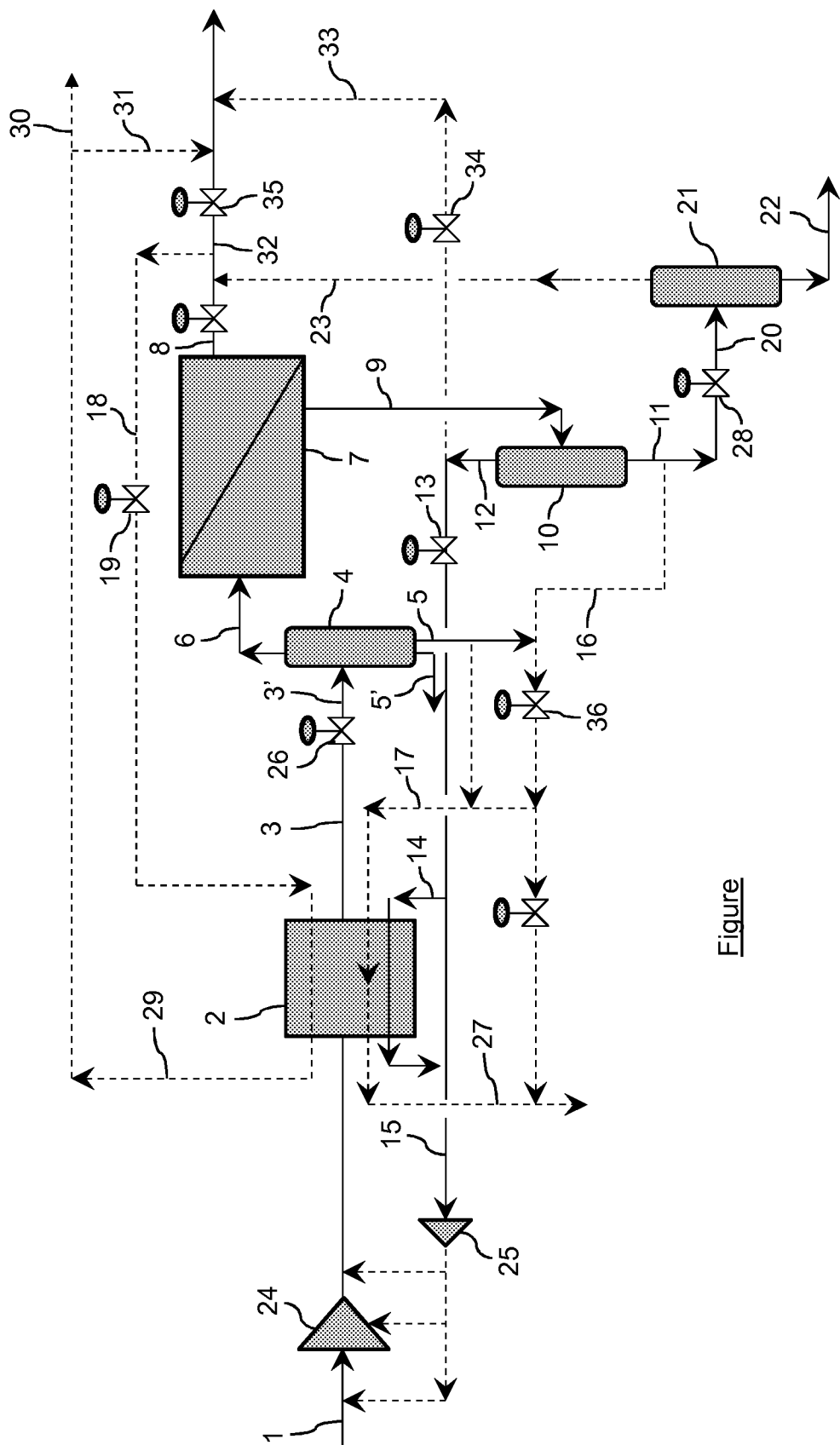
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une partie (18) du courant perméat (8) enrichi en méthane issu de l'étape c) est réchauffée par introduction dans l'échangeur de chaleur (2) mis en œuvre à l'étape a) à contre courant du courant d'alimentation (1) afin de refroidir ce dernier.

5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la dite au moins une partie (18) du courant perméat (8) issu de l'étape d) subit une détente Joule-Thomson (19) préalablement à son introduction dans l'échangeur de chaleur (2).

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au moins une partie (20) du courant liquide (11) issu de l'étape d) est introduite dans un troisième pot séparateur de phases (21) afin de produire au moins deux phases dont un courant liquide (22) et un courant gazeux (23).

7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit courant gazeux (23) en sortie du troisième pot séparateur de phases (21) est réchauffé par introduction dans l'échangeur de chaleur (2) mis en œuvre à l'étape a) à contre courant d'alimentation (1) afin de refroidir ce dernier.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit courant gazeux (23) en sortie du troisième pot séparateur de phases (21) est mélangé au courant perméat (8) issu de l'étape c).



Figure