

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 764 609

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national :

97 07612

⑤① Int Cl⁶ : C 10 G 5/06, C 10 G 70/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.06.97.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.12.98 Bulletin 98/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE*
— FR.

⑦② Inventeur(s) : *DOERLER NICOLE et LEBAS*
ETIENNE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **PROCEDE DE DEGAZOLINAGE D'UN GAZ CONTENANT DES HYDROCARBURES CONDENSABLES.**

⑤⑦ Le dégazolinage d'un gaz contenant des hydrocarbu-
res condensables par réfrigération peut être effectué en pré-
sence de méthanol pour éviter la formation d'hydrates. Lors
de la mise en oeuvre d'un procédé conventionnel une partie
du méthanol est solubilisée dans le gaz après traitement.
Cette perte en méthanol doit être compensée par un appoint
permanent. La présente invention décrit un procédé permet-
tant de récupérer le méthanol entraîné dans le gaz et pré-
sésentant de ce fait des performances et une économie
améliorées.

FR 2 764 609 - A1



L'invention concerne un procédé de dégazolinage par réfrigération, en présence de méthanol pour éviter la formation d'hydrates, permettant de récupérer, au moins en partie, le méthanol contenu dans le gaz traité.

5 L'invention s'applique au gaz naturel ainsi qu'à d'autres gaz qui contiennent des hydrocarbures condensables, tels que les gaz de raffinerie. Si une phase hydrocarbure liquide condense au cours du transport et/ou de la manipulation de ces gaz, elle risque de provoquer des incidents tels que l'arrivée de bouchons liquides dans des installations de transport ou de
10 traitement conçues pour des effluents gazeux.

Afin d'éviter ces problèmes, les gaz contenant des hydrocarbures condensables sont généralement soumis à un traitement de dégazolinage préalablement à leur transport.

15 Cette étape a pour fonction première d'ajuster le point de rosée hydrocarbures pour éviter la condensation d'une fraction hydrocarbure au cours du transport du gaz. Dans le cas de traitement de gaz naturel, l'opération de dégazolinage peut être utilisée pour ajuster le pouvoir calorifique du gaz aux normes commerciales fixées sur les réseaux de
20 distribution. Le dégazolinage effectué pour ajuster le pouvoir calorifique d'un gaz implique généralement un fractionnement plus poussé que le simple ajustement du point de rosée pour le transport. Enfin, le dégazolinage peut être effectuée pour récupérer la fraction liquide de gaz naturel (LGN)
25 comprenant la fraction GPL et la fraction gazoline (C₅+), qui peut être mieux valorisée que le gaz traité.

Divers procédés de dégazolinage basés sur la mise en oeuvre de réfrigération, absorption ou adsorption sont décrits dans l'art antérieur. Les
30 procédés utilisant la réfrigération du gaz sont de loin les plus utilisés. Le gaz peut être réfrigéré soit par détente à travers une vanne ou à travers une turbine, soit par un cycle de refroidissement externe qui permet d'abaisser la température du gaz à traiter sans réduire la pression.

La présence d'eau dans le gaz à traiter conduit au risque de formation d'hydrates. Ce risque peut être évité en injectant dans le gaz un inhibiteur de formation d'hydrates. Lorsqu'un glycol est utilisé comme inhibiteur, la réfrigération permet d'obtenir simultanément un condensat et une phase aqueuse composée par un mélange d'eau et d'inhibiteur. Le glycol peut être régénéré par distillation. Cette régénération peut devenir toutefois très coûteuse lorsque les teneurs en eau sont élevées et surtout en présence d'eau libre.

10 Les opérateurs préfèrent fréquemment utiliser le méthanol comme inhibiteur d'hydrates. Cet alcool est moins coûteux que les glycols. De plus, il est plus facile à mettre en oeuvre car il est moins visqueux. Cet inhibiteur n'est généralement pas recyclé. Le méthanol a une tension de vapeur plus faible que les glycols et il est partiellement soluble dans les condensats.

15 Après réfrigération, le méthanol est contenu en quantité non négligeable dans le gaz traité ainsi que dans les deux phases condensées.

L'objet de la présente invention est un procédé de dégazolinage par réfrigération, en présence de méthanol pour éviter la formation d'hydrates, permettant de récupérer, au moins en partie, le méthanol contenu dans le gaz traité.

Ce procédé permet de mener à bien une étape de dégazolinage en réalisant une économie notable de par la plus faible quantité de méthanol consommée et de par la réduction des coûts associés : approvisionnement, transport et stockage.

Le procédé selon l'invention est basé sur la mise en oeuvre d'une opération de lavage du gaz à l'aide d'une fraction de la phase hydrocarbure condensée.

Selon un premier mode de réalisation du procédé de l'invention, la phase hydrocarbure utilisée pour le lavage du gaz est produite au cours de l'opération de dégazolinage. Dans ce cas, la phase hydrocarbure condensée

contient du méthanol. Elle doit être par exemple soumise à un lavage à l'eau avant d'être utilisée pour le lavage du gaz.

5 Dans ce premier mode de réalisation, le procédé peut être défini par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

- 10 a) Le gaz est dégazoliné par réfrigération. Du méthanol est injecté en amont de l'unité de réfrigération pour éviter les risques de formation d'hydrates.
- 15 b) Le fluide partiellement condensé au cours de l'étape de réfrigération est envoyé dans un séparateur triphasique. Les phases aqueuse et hydrocarbure liquides sont séparées par décantation dans le séparateur. La phase aqueuse est évacuée.
- 20 c) La fraction hydrocarbure liquide est envoyée dans une colonne de stabilisation afin de séparer de ladite fraction hydrocarbure liquide les composants les plus volatils (méthane et éthane).
- 25 d) La fraction gazeuse sortant en tête de la colonne de stabilisation peut être utilisée comme fuel gaz (1), ou recomprimée pour être recyclée en amont de l'étape de séparation (2) ou encore mélangée au gaz traité (3).
- 30 e) La phase hydrocarbure comprenant les constituants de masse molaire supérieure à celle de l'éthane et sortant en fond de la colonne de stabilisation, est envoyée dans une zone de lavage à l'eau afin d'éliminer le méthanol qu'elle contient.
- f) Une fraction de la phase hydrocarbure lavée est envoyée en tête d'une colonne de lavage dans laquelle elle est mise en contact avec le gaz contenant du méthanol issu de l'étape de séparation ou un mélange gazeux de ce gaz et du gaz issu de l'étape de stabilisation si, lors de l'étape (d), l'option (2) est appliquée.

- g) Au cours de l'étape de contact, le méthanol passe de la phase hydrocarbure gazeuse à la fraction hydrocarbure liquide. Le gaz traité, au moins partiellement débarrassé du méthanol qu'il contenait, est évacué en tête de la zone de contact. La fraction hydrocarbure liquide chargée en méthanol évacuée en fond de la zone de contact est mélangée avec la fraction hydrocarbure liquide provenant de l'étape (b) puis envoyée à l'étape de stabilisation.

Ce premier mode de réalisation du procédé de l'invention est illustré par la Figure 1 et peut être décrite comme suit.

Le gaz naturel à traiter arrive par le conduit 1. Le gaz reçoit un appoint de méthanol par le conduit 2 puis est envoyé par le conduit 3 dans un échangeur de chaleur E1 dans lequel il est refroidi.

Tout ou partie du gaz traité, passant par le conduit 7, peut être utilisé comme fluide de refroidissement dans l'échangeur E1.

Le gaz, ou le gaz et les phases condensées dans l'échangeur E1, sont envoyés à une étape de réfrigération E2 par le conduit 4. La réfrigération peut être assurée par une détente du gaz au travers d'une vanne ou au travers d'une turbine, par un cycle froid externe ou toute autre solution connue de l'homme de l'art. Les différentes phases issues de cette étape de réfrigération du gaz sont envoyées dans une colonne de lavage L1 par le conduit 5. Cette colonne contient une zone de contact G1, formée par exemple par une section de garnissage et une zone de décantation D1. Dans la colonne de lavage L1, le gaz chargé en méthanol est mis en contact avec une fraction du condensat stabilisé et lavé injectée en tête de la zone de contact.

Cette fraction d'hydrocarbure liquide, prélevée par le conduit 6a en aval du procédé est envoyée au moyen de la pompe P1 dans la colonne de lavage L1 par le conduit 6b.

Au cours de l'étape de contact effectuée dans la zone G1, le méthanol, plus soluble dans les hydrocarbures liquides que gazeux, est absorbé, pour tout ou partie, dans le condensat. En tête de la colonne L1, par le conduit 7, sort le gaz traité exempt de méthanol.

5

En fond de la colonne L1, deux phases liquides sont séparées par décantation : une phase aqueuse constituée d'eau et de méthanol qui est évacuée du procédé par le conduit 8 et une fraction hydrocarbure liquide composée du mélange de la phase hydrocarbure condensée au cours de l'étape de réfrigération E2 et de la phase hydrocarbure envoyée par le conduit 6b pour le lavage du gaz.

La fraction hydrocarbure liquide est envoyée par le conduit 9 dans une colonne de stabilisation S1. De cette colonne sont issues : une fraction hydrocarbure liquide débarrassée de la majeure partie des constituants les plus légers qu'elle contient (méthane et éthane) qui est envoyée dans une unité de lavage L2 par le conduit 11 et une fraction gazeuse, qui peut être utilisée par exemple comme fuel gaz sur le site de production (cette option est représentée par le conduit 10a sur la Figure 1) ou recomprimée avec le compresseur C1 puis recyclée dans le procédé en amont de la colonne L1 par le conduit 10b ou mélangée au gaz traité par le conduit 10c.

L'unité de lavage L2 peut être constituée par exemple d'un ou plusieurs mélangeurs statiques ou d'une colonne opérant à contre-courant telle qu'une colonne à garnissage. Dans cette unité, la fraction hydrocarbure liquide contenant du méthanol est mise en contact avec de l'eau pure ou contenant sensiblement moins de méthanol que la phase hydrocarbure. Au terme de ce contact, le méthanol plus soluble dans l'eau que dans les hydrocarbures est évacué de l'unité de lavage sous forme d'une phase aqueuse par le conduit 12. La fraction hydrocarbure liquide est évacuée par le conduit 13 pour être exportée.

Le premier mode de réalisation du procédé de l'invention tel qu'il est décrit précédemment est illustré par l'exemple 1 qui suit, décrit en relation avec la Figure 1.

5 EXEMPLE 1

On considère un gaz naturel saturé en eau, dont la pression est de 6,7 MPa, la température de 43 °C et dont la composition est donnée dans le tableau 1. Son débit est de 23,25 tonnes/h, ce qui correspond à une
10 production d'environ 0,6 MNm³/jour.

Tableau 1

Composition	% mol.
N ₂	1,2
CO ₂	1,5
Méthane	85,0
Éthane	7,5
Propane	3,0
Butane	1,2
Pentane	0,4
C ₆ +	0,2

15 Dans cet exemple, le gaz produit reçoit un appoint de méthanol de 75 kg/h par le conduit 2 puis est envoyé vers l'échangeur E1. Le fluide utilisé pour le refroidissement dans cet échangeur est le gaz traité arrivant à l'échangeur par le conduit 7.

20 A la sortie de cet échangeur, la température du gaz partiellement condensé est de - 10 °C. Les différentes phases issues de la condensation sont à nouveau refroidies à une température de - 26 °C par un cycle de réfrigération externe E2.

À l'issue de l'étape de réfrigération, les trois phases envoyées à la zone de contact L1 comprennent :

- 5 - une phase liquide aqueuse contenant 50 % mol. de méthanol, sous un débit de 100 kg/h,
- une fraction hydrocarbure liquide condensée contenant 2600 ppm mol. de méthanol, et
- 10 - un débit de 22,8 tonnes/h de gaz à traiter contenant 125 ppm mol. de méthanol, auquel s'ajoute un débit 1,8 tonne/h de gaz recyclé provenant de l'étape de stabilisation S1 par le conduit 10b.

15 Ces trois phases sont injectées dans la colonne L1 par le conduit 5. e fonctionnement de cette colonne est substantiellement isotherme et isobare.

20 La zone de contact G1 de cette colonne contient une hauteur de garnissage structuré correspondant à trois étages théoriques. Le gaz issu du conduit 5 est mis en contact dans cette zone avec une fraction hydrocarbure liquide stabilisée et lavée qui est injectée en tête de la colonne L1 par le conduit 6b. Un débit de 1,2 tonne/h d'hydrocarbure liquide est nécessaire pour éliminer le méthanol contenu dans le gaz. A la sortie de la colonne L1, la concentration en méthanol dans le gaz traité, évacué par le conduit 7, est de 5 ppm mol.

25

Les phases liquides aqueuse et hydrocarbure sont séparées par décantation dans la partie D1 de la colonne L1. La phase aqueuse est sortie du procédé par le conduit 8.

30 La fraction hydrocarbure liquide est composée des condensats issus de l'étape de réfrigération et de la fraction liquide hydrocarbure qui a été utilisée pour laver le gaz. Ce mélange est envoyé à la colonne de stabilisation S1 par le conduit 9. Dans cet exemple, le gaz issu de la colonne de stabilisation

est recomprimé, puis recyclé en amont de la colonne de lavage L1 par le conduit 10b.

5 La fraction hydrocarbure liquide contenant essentiellement les constituants en C₃+ est envoyée par le conduit 11 à une étape de lavage L2. Dans cet exemple, le lavage est effectué dans une colonne à garnissage, par contact entre la phase hydrocarbure et de l'eau pure. Après ce lavage, la concentration en méthanol de la phase hydrocarbure condensée est inférieure à 50 ppm mol. L'eau chargée en méthanol et la
10 fraction hydrocarbure liquide sont évacuées respectivement par les conduits 12 et 13.

Dans un second mode de réalisation du procédé selon l'invention, la phase liquide hydrocarbure utilisée pour débarrasser le gaz du méthanol
15 qu'il contient provient d'une étape de condensation préalable à l'étape de dégazolinage.

Dans ce cas, le procédé selon l'invention peut être défini par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

20

a) On divise le gaz à traiter en deux fractions (1) et (2).

b) On refroidit ladite fraction (1). Ce refroidissement induit la condensation d'une phase liquide aqueuse et d'une phase liquide d'hydrocarbures
25 supérieurs.

c) On sépare, dans un séparateur triphasique, les phases issues de l'étape de refroidissement (b), l'eau de condensation étant évacuée.

30 d) On met en contact ladite fraction (2) de gaz à traiter issue de l'étape de séparation (a) avec une phase aqueuse comprenant du méthanol. Dans la zone de contact, le méthanol contenu dans la phase aqueuse est extrait par le gaz. À l'issue de cette étape, le gaz est chargé en

méthanol, alors qu'à la base de la zone de contact on évacue la phase aqueuse presque totalement débarrassée du méthanol qu'elle contenait.

- 5 e) Les phases gazeuses issues des étapes (c) et (d) sont mélangées, et réfrigérées après avoir reçu un appoint en méthanol.
- 10 f) Les trois phases issues de l'étape (e), constituées par la phase aqueuse résiduelle, la fraction hydrocarbure liquide et la phase gazeuse, sont envoyées dans une colonne où prend place le lavage du gaz et la décantation des phases liquides. Le lavage du gaz est effectué en mettant en contact à contre-courant le gaz avec le condensat exempt de méthanol issu de l'étape de séparation (c). Au cours de cette étape de contact, le méthanol passe de la phase gazeuse à la fraction hydrocarbure liquide. Le gaz à traiter débarrassé du méthanol qu'il
- 15 contenait est évacué. Dans la zone inférieure de la colonne, les phases liquides aqueuse et hydrocarbure sont séparées par décantation.
- 20 g) La fraction hydrocarbure liquide est envoyée dans une colonne de stabilisation dans laquelle les composants les plus légers (méthane et éthane) sont séparés.
- 25 h) La fraction gazeuse sortant en tête de la colonne de stabilisation peut être utilisée comme fuel gaz, ou recomprimée pour être recyclée en aval de l'étape de séparation ou encore mélangée au gaz traité.
- 30 i) La phase hydrocarbure sortant en fond de la colonne de stabilisation est évacuée pour être exportée.
- j) La phase aqueuse chargée de méthanol issue de l'étape de décantation (f) est recyclée en tête de la zone de contact (d).

Ce mode de réalisation, représenté sur la Figure 2 est décrit plus en détail ci-après.

Le gaz à traiter est divisé en deux fractions passant par les conduits 20 et 21. La fraction du gaz passant par le conduit 21 est refroidie par un échangeur de chaleur E5. À la sortie de cet échangeur, la température du gaz est proche mais supérieure à la température de formation des hydrates dans le gaz à traiter. Le fluide de refroidissement utilisé dans cet échangeur peut être un fluide de refroidissement disponible sur l'installation, par exemple de l'air ou de l'eau, ou encore tout ou partie du gaz réfrigéré issu de la colonne L5 par le conduit 33.

Le fluide partiellement condensé ainsi obtenu est envoyé par le conduit 22 dans un ballon de séparation triphasique B1. L'eau et la fraction hydrocarbure liquide condensées au cours de l'étape de refroidissement E5 sont séparées par décantation. Il est à noter que ces deux fluides sont exempts de méthanol. La fraction hydrocarbure liquide est évacuée du ballon de séparation triphasique par le conduit 23. L'eau est évacuée du procédé par le conduit 24.

La deuxième fraction du gaz, passant par le conduit 20, est envoyée dans de la zone de contact G4, dans laquelle elle est mise en contact avec une phase aqueuse recyclée chargée en méthanol, injectée en tête de la zone de contact par le conduit 25b. Au cours de ce contact, le méthanol est désorbé de la phase aqueuse par le gaz. La phase aqueuse débarrassée au moins en partie du solvant qu'elle contenait est évacuée au fond de la zone de contact G4 par le conduit 26 et le gaz chargé en méthanol est évacué en tête de la zone de contact G4 par le conduit 27.

Le gaz sortant du ballon de séparation triphasique B1 par le conduit 28 est mélangé au gaz chargé de solvant sortant de la zone de contact. Un appoint de méthanol est ajouté dans le mélange gazeux par le conduit 29. La quantité de cet appoint est contrôlée pour obtenir dans le gaz une concentration telle que tout risque lié à la formation d'hydrates soit évité au cours des étapes de réfrigération ultérieures, en compensant les pertes de solvant dans le gaz traité et dans les fractions liquides.

Le mélange gazeux chargé en méthanol ainsi obtenu est envoyé par le conduit 30 dans l'échangeur de chaleur E6, dans lequel il est refroidi, par échange de chaleur, de préférence avec le gaz froid issu de la colonne L5. La réfrigération est alors poursuivie dans l'échangeur E7, par exemple à l'aide d'un fluide frigorigène, de manière à atteindre les spécifications de points de rosée eau et/ou hydrocarbures du gaz à traiter.

Les phases liquides et gazeuse sortant de l'échangeur E7 par le conduit 32 sont envoyées dans une colonne L5 comprenant une zone de lavage G5 pouvant être constituée par exemple par une section de garnissage structuré et une zone de décantation D5.

Dans la zone de lavage, le gaz chargé en méthanol est mis en contact avec la fraction liquide hydrocarbure exempte de méthanol issue de l'étape de refroidissement opérée dans l'échangeur E5 et ayant décanté dans le ballon B1. Cette fraction liquide est injectée dans la colonne par le conduit 23.

Au cours de cette étape de contact, le méthanol est absorbé, pour tout ou partie, dans la fraction hydrocarbure liquide. En tête de la colonne, par le conduit 33, sort le gaz traité pratiquement exempt de méthanol.

En fond de la colonne L5, deux phases liquides sont séparées par décantation : une phase aqueuse constituée d'eau et de méthanol, qui est soutirée par le conduit 25a et recyclée au moyen de la pompe P1 en tête de la zone de contact G4 par le conduit 25b, et une fraction hydrocarbure liquide composée du mélange de la phase hydrocarbure condensée au cours de l'étape de réfrigération opérée dans l'échangeur E7 et de la phase hydrocarbure injectée par le conduit 23 pour le lavage du gaz.

La fraction hydrocarbure liquide est envoyée par le conduit 34 dans une colonne de stabilisation S5. De cette colonne sont issues : une fraction hydrocarbure liquide débarrassée de la majeure partie des constituants les plus légers qu'elle contient (méthane et éthane) évacuée par le conduit 35,

et une phase gazeuse qui peut être utilisée par exemple comme fuel gaz sur le site (conduit 36a), ou recomprimée, par le compresseur C1, puis recyclée en amont de l'étape de réfrigération E7, par le conduit 36b, ou encore mélangée au gaz traité par le conduit 36c.

5

Ce mode de réalisation du procédé selon l'invention est illustré par l'exemple 2 en relation avec la Figure 2.

10 EXEMPLE 2

Le gaz naturel est produit dans les conditions de pression, débit et composition décrites dans l'exemple 1. La température du gaz en sortie de puits est de 65 °C.

15

Dans cet exemple 85 % du gaz produit est envoyé par le conduit 21 vers l'échangeur E5. A la sortie de cet échangeur, la température est de 20 °C. Cette première étape de refroidissement provoque la condensation de :

20

- 78,5 kg/h d'eau,
- 1,2 tonne/h de condensat ayant un poids moléculaire de 55 g/mol.

Cette opération permet de condenser près de 75 % de l'eau initialement contenue dans le gaz à traiter.

25

La fraction de gaz résiduelle, soit 15 % de la production, est envoyée par le conduit 20 à la zone de contact G4. Dans cet exemple, le contact entre le gaz et une solution aqueuse contenant 50 % mol. de méthanol est assuré dans une colonne à garnissage structuré. La phase aqueuse sortant en fond de colonne par le conduit 26 est pratiquement débarrassée du solvant qu'elle contenait.

30

Le gaz chargé de méthanol sortant de la zone de contact G4 par le conduit 27, est mélangé au gaz issu du séparateur B1. Ce mélange reçoit

un appoint de 16 kg/h de méthanol par le conduit 29. Le débit de méthanol injecté est ajusté de façon à compenser les pertes en solvant du procédé. Ce débit est sensiblement réduit par rapport à l'exemple 1, car le volume de la phase aqueuse condensée au cours de l'étape de réfrigération est
5 moindre, et de plus, le méthanol solubilisé dans cette phase aqueuse condensée est majoritairement recyclé.

Le gaz est refroidi puis soumis à une étape de réfrigération à -26 °C. Les différentes phases issues de la réfrigération sont envoyées à la base de
10 la colonne L5. La phase hydrocarbure liquide, qui est exempte de méthanol est envoyée en tête de colonne afin de laver le gaz à contre-courant et de le débarrasser du méthanol qu'il contient.

Le gaz issu de la colonne de stabilisation par le conduit 36a est
15 recomprimé par le compresseur C1 et recyclé par le conduit 36c pour être mélangé avec le gaz traité. Le gaz traité issu du procédé a une teneur résiduelle en méthanol de 10 ppm mol.

Le condensat issu de la colonne L5 par le conduit 34 est envoyé à la
20 colonne de stabilisation S5.

La phase aqueuse contenant 50 % de méthanol issue de la colonne par le conduit 25a est pompée par la pompe P1 et recyclée par le conduit 25b en tête de la zone de contact G5.
25

Une variante préférée du procédé selon l'invention permet de réduire le plus possible la consommation de méthanol nécessaire pour éviter tout risque de formation d'hydrates au cours de l'opération de dégazolinage, et de produire simultanément un gaz et un condensat débarrassés du
30 méthanol qu'ils contenaient.

Cette variante du procédé de l'invention peut alors être définie par le fait qu'elle comprend les étapes suivantes :

- a) On divise le gaz à traiter en deux fractions (1) et (2),
- b) On refroidit ladite fraction (1). Ce refroidissement induit la condensation d'eau et d'une phase hydrocarbure liquide. Le gaz et les phases liquides condensées sont séparés dans un séparateur triphasique.
- 5
- c) Ladite fraction de gaz (2) est divisée en deux fractions (2a) et (2b) qui sont envoyées dans une colonne comprenant deux zones de contact distinctes. La fraction de gaz (2a) est mise en contact avec une phase aqueuse chargée en méthanol issue de l'étape de réfrigération (e) décrite ultérieurement. Au cours de cette étape de contact, le gaz se charge en méthanol. La phase aqueuse débarrassée de la majeure partie du méthanol qu'elle contenait est évacuée. La fraction de gaz (2b) est mise en contact avec une phase aqueuse chargée en méthanol issue de l'étape de lavage des condensats. Au cours de cette étape de contact le gaz se charge en méthanol. La phase aqueuse au moins partiellement débarrassée du méthanol qu'elle contenait à l'issue de cette étape de contact est recyclée vers l'étape de lavage.
- 10
- 15
- d) Les phases gazeuses issues des étapes (b) et (c) sont mélangées puis réfrigérées après avoir reçu un appoint de méthanol.
- 20
- e) Les trois phases issues de l'étape (d) de réfrigération constituées par la phase aqueuse résiduelle chargée en méthanol, la fraction hydrocarbure liquide et la phase gazeuse sont envoyées à la base d'une colonne dans laquelle prend place le lavage du gaz et la décantation des phases liquides. Le lavage du gaz est réalisé en mettant en contact à contre-courant le gaz avec le condensat exempt de méthanol issu de l'étape de refroidissement (b). Au cours de cette étape de contact, le méthanol contenu dans la phase gazeuse est absorbé par la fraction hydrocarbure liquide. Le gaz à traiter débarrassé du méthanol qu'il contenait est évacué. À la base de la colonne, les phases liquides sont séparées par décantation.
- 25
- 30

- f) La phase aqueuse chargée en méthanol est recyclée à l'étape de contact (c).
- 5 g) La fraction hydrocarbure liquide est envoyée dans une colonne de stabilisation dans laquelle les constituants les plus légers (méthane et éthane) sont séparés de la phase liquide.
- 10 h) La fraction gazeuse issue de l'étape de stabilisation peut être utilisée par exemple comme fuel gaz, ou recomprimée pour être recyclée en amont de l'étape de réfrigération (d).
- 15 i) La fraction hydrocarbure liquide sortant en fond de la colonne de stabilisation est pratiquement débarrassée du méthanol qu'elle contient par lavage à l'eau. L'eau utilisée pour le lavage est régénérée et recyclée par l'étape de contact (c) avec la fraction de gaz (2b). À l'issue du lavage, les condensats sont sortis du procédé.

20 Cette variante du procédé de l'invention illustrée par la Figure 3, est décrite plus en détail ci-après.

25 Le gaz naturel à traiter est divisé en deux fractions qui sont envoyées dans les conduits 50 et 51. Le gaz passant dans le conduit 50 est envoyé dans un échangeur de chaleur E10. Tout ou partie du gaz traité, passant par le conduit 70, peut être utilisé comme fluide de refroidissement dans l'échangeur E10. Le refroidissement du gaz, à une température supérieure à la température de formation des hydrates induit la condensation d'eau et d'une fraction hydrocarbure liquide. Les différentes phases issues de la réfrigération sont envoyées dans un ballon de séparation triphasique B10 par le conduit 52. L'eau de condensation est évacuée du procédé par le conduit 53. La fraction hydrocarbure liquide est exempte de méthanol. Elle est envoyée par le conduit 54 en tête de la colonne de lavage L10.

30 La deuxième fraction du gaz passant par le conduit 51 est à nouveau divisée en deux fractions qui sont envoyées par les conduits 56 et 57 dans

une colonne L11 comprenant deux zones de contact distinctes G11 et G12. Ces zones de contact peuvent être formées par exemple par des éléments de garnissages structurés. Le gaz envoyé par le conduit 56 à la base de la zone de contact G11 est mis en contact à contre-courant avec la phase aqueuse contenant du méthanol, provenant de l'unité de lavage des condensats stabilisés L12. Cette phase est issue de la zone de lavage par le conduit 58, puis envoyée au moyen de la pompe P1 par le conduit 59 dans la zone G11. Au cours de cette étape de contact, le gaz se charge en méthanol. Il sort de la zone de contact par le conduit 65. La phase aqueuse débarrassée au moins partiellement du méthanol qu'elle contenait, est recyclée dans l'unité de lavage L12 par le conduit 61.

Le gaz, envoyé par le conduit 57 à la base de la zone de contact G12, est mis en contact à contre-courant avec une phase aqueuse fortement chargée en méthanol provenant de la colonne de lavage L10. La phase aqueuse, issue de la colonne L10 par le conduit 62, est envoyée au moyen de la pompe P2 par le conduit 63 en tête de la zone G12. Au cours de cette étape de contact, le gaz se charge en méthanol. Le débit de gaz envoyé dans la zone de contact et la hauteur de la zone de contact sont ajustés afin d'obtenir l'épuisement de la phase aqueuse. Au terme du contact, la phase aqueuse ne contenant plus que des traces de méthanol est évacuée par le conduit 64. La phase gazeuse sortant de la zone de contact par le conduit 60 est mélangée au gaz issu de la zone de contact G11 par le conduit 65 puis au gaz sortant du ballon de séparation triphasique B10 par le conduit 55. Un appoint de méthanol est apporté au gaz à traiter par le conduit 66. Le mélange gazeux chargé en méthanol est envoyé par le conduit 67 dans l'échangeur de chaleur E11, dans lequel il est refroidi de préférence par échange de chaleur avec le gaz traité issu de la colonne L10 par le conduit 70. La réfrigération est poursuivie dans l'échangeur E12 à l'aide, par exemple, d'un fluide frigorigène, de manière à atteindre les spécifications de points de rosée eau et/ou hydrocarbures du gaz à traiter. Les différentes phases issues de la réfrigération sont envoyées par le conduit 69 dans la colonne L10 qui assure les fonctions de lavage du gaz,

dans la zone de contact G10, et séparation des phases liquides par décantation dans la zone D10.

5 Dans la zone de contact G10, le gaz, dégazoliné et déshydraté à l'issue de l'étape de réfrigération, est mis en contact avec la fraction d'hydrocarbure liquide exempte de méthanol provenant de l'étape de refroidissement effectuée dans l'échangeur E10. On obtient à l'issue de cette étape de contact, un gaz traité ne contenant plus que des traces de méthanol, qui est évacué par le conduit 70, et une fraction hydrocarbure liquide chargée en
10 méthanol qui est mélangée à la fraction hydrocarbure liquide condensée au cours de l'étape de réfrigération effectuée dans l'échangeur E12.

15 La zone de décantation D10 permet de séparer la fraction hydrocarbure liquide décrite ci-dessus de la phase aqueuse chargée en méthanol issue de l'étape de réfrigération E12. Cette phase aqueuse est recyclée au moyen de la pompe P2 dans la zone de contact G12 par le conduit 63.

20 La fraction hydrocarbure liquide est envoyée à une colonne de stabilisation S10, par le conduit 71. Au cours de cette étape, les condensats sont débarrassés des constituants les plus légers (méthane et éthane). Le gaz sortant de S10 par le conduit 72a peut être utilisé par exemple comme fuel gaz, ou recomprimé par le compresseur C1, et mélangé au gaz traité par le conduit 72b, ou encore recyclé en amont de l'étape de réfrigération E11, par le conduit 72c.

25

30 La fraction hydrocarbure liquide stabilisée évacuée de la colonne S10 par le conduit 73 est envoyée en tête de la zone de lavage L12. Sur la Figure 3, la zone de lavage est figurée par une colonne à contre-courant recevant l'eau de lavage par le conduit 61. L'utilisation d'autres équipements peut être envisagée, par exemple un ou plusieurs mélangeurs statiques. Le méthanol est plus soluble dans l'eau que dans les condensats. À l'issue de l'étape de lavage, la phase aqueuse riche en méthanol est recyclée dans la zone de contact G11 par le conduit 59 et les condensats stabilisés et lavés sont évacués par le conduit 74.

Cette variante du procédé selon l'invention est illustrée par l'exemple 3 qui suit.

5 EXEMPLE 3

Le gaz à traiter est produit dans les conditions décrites dans l'exemple 2. Le gaz est traité selon le schéma de la Figure 3.

10 La moitié du gaz à traiter est envoyée dans l'échangeur E10. À la sortie de cet échangeur sa température est de 20 °C. Le gaz et les phases liquides issues de la condensation sont séparés dans le ballon triphasique B10. L'eau de condensation est évacuée par le conduit 53. Un débit de
15 1,2 tonne/h de fraction hydrocarbure liquide condensée au cours de cette étape de refroidissement est envoyé dans la colonne de lavage L10, dans laquelle il est mis en contact à contre-courant avec le gaz réfrigéré.

La seconde fraction du gaz à traiter est à nouveau divisée en deux fractions, correspondant à 15 et 35 % du gaz produit. Ces fractions sont
20 respectivement envoyées par les conduits 57 et 56, dans les zones de contact G12 et G11 de la colonne L11. Dans la zone G12, le gaz est mis en contact à contre-courant avec la phase aqueuse condensée au cours de l'étape de réfrigération, qui est recyclée vers la zone de contact G12 au moyen de la pompe P2. À l'issue de cette étape de contact, l'eau
25 débarrassée du méthanol qu'elle contenait est évacuée par le conduit 64. Le débit cumulé évacué par les conduits 53 et 64 correspond approximativement à la quantité présente dans le gaz saturé à l'entrée du procédé (soit un débit massique de 100 kg/h).

30 Dans la zone de contact G11, le gaz est mis en contact à contre-courant avec la phase aqueuse chargée en méthanol issue de la colonne L12 après le lavage des condensats et recyclée par la pompe P1.

Les trois fractions gazeuses provenant du ballon de séparation triphasique et des zones de contact G11 et G12, sont mélangées et reçoivent un appoint de méthanol, qui dans cet exemple est très faible, inférieur à 3 kg/h, la majeure partie du solvant étant recyclée. Le mélange gazeux résultant est soumis à une étape de réfrigération à -26 °C. A l'issue de cette étape de réfrigération, on obtient une phase aqueuse ayant une teneur en méthanol de 50 % mol., qui est recyclée dans la zone de contact G12, un débit de 20 tonnes/h de gaz et une fraction hydrocarbure liquide contenant 5000 ppm mol. de méthanol. Ces trois phases sont envoyées à la base de la colonne L10. Á l'entrée de la colonne L10 ce gaz contient 90 ppm mol. de méthanol. Il est mis en contact avec un débit de 1,2 tonne/h de phase hydrocarbure liquide exempte de méthanol issue du ballon B10. Á l'issue de cette étape de contact la teneur résiduelle en méthanol dans le gaz traité évacué par le conduit 70 est de 10 ppm mol.

15

La fraction hydrocarbure liquide, ayant servi au lavage du gaz, sortant de la colonne L10 est envoyée par le conduit 71 vers la colonne de stabilisation S10. La phase gazeuse issue de cette étape de stabilisation est, dans cet exemple, recomprimée et mélangée au gaz traité.

20

Le condensat provenant de la colonne de stabilisation est ensuite lavé dans la zone de lavage. Dans cet exemple on utilise une colonne à garnissage dans laquelle l'eau et le condensat circulent à contre-courant. Ce type d'équipement permet d'atteindre un taux de récupération du méthanol supérieur à 99 %. Á l'issue du lavage, la fraction hydrocarbure liquide contient moins de 50 ppm mol. de méthanol.

25

Différents autres agencements peuvent être adoptés sans sortir du cadre de la présente invention .

30

Le lavage de la fraction hydrocarbure liquide au moyen de la phase aqueuse peut être effectué dans un ou plusieurs mélangeurs-décanteurs.

Il peut être également effectué dans une colonne opérant à contre courant, qui peut être par exemple une colonne à garnissage. Différents types de garnissage peuvent être utilisés, par exemple un garnissage structuré. Une colonne à plateaux peut également être utilisée.

5

La récupération du méthanol contenu dans la fraction hydrocarbure liquide peut être réalisée par d'autres techniques que le lavage à l'eau. La séparation entre le méthanol et la fraction hydrocarbure liquide peut être effectuée par exemple par pervaporation à travers une membrane sélective pour le méthanol.

10

La récupération du méthanol peut également être réalisée par adsorption du méthanol sur un tamis moléculaire adapté. Selon cette configuration, deux lits d'adsorbant fonctionnent simultanément, le premier en adsorption du méthanol par contact avec la fraction hydrocarbure liquide qui y circule, le second en régénération. La régénération est obtenue par le balayage du lit saturé par une fraction du gaz de charge, qui assure la désorption du méthanol.

15

Les échangeurs de chaleur utilisés dans le procédé peuvent être de différents types, soit par exemple de type tubes et calandre soit de type échangeurs à plaques, par exemple échangeurs à plaques en aluminium brasé.

20

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de dégazolinage d'un gaz par réfrigération en présence de méthanol destiné à éviter la formation d'hydrates, caractérisé en ce que le méthanol contenu dans le gaz est récupéré au moins en partie par le lavage du gaz à l'aide d'une fraction hydrocarbure liquide.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz est débarrassé d'au moins une partie du méthanol qu'il contient par lavage par une fraction hydrocarbure liquide produite au cours de l'opération de dégazolinage.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le méthanol est séparé au moins en partie de la fraction hydrocarbure liquide par lavage à l'eau.
- 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le lavage à l'eau est effectué à contre courant dans une colonne à garnissage.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 3 à 4, caractérisé en ce que l'eau de lavage est au moins en partie régénérée par contact avec au moins une fraction du gaz de charge.
- 6 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le méthanol est au moins en partie séparé de la fraction hydrocarbure liquide par pervaporation.
- 7 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le méthanol peut être au moins en partie séparé de la fraction hydrocarbure liquide par une étape d'adsorption, l'adsorbant étant régénéré à l'aide d'une fraction du gaz de charge.

- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la fraction hydrocarbure liquide servant à laver le gaz passe par une étape de stabilisation avant l'étape de séparation du méthanol.
- 5 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la fraction hydrocarbure liquide servant à laver le gaz provient d'une étape de condensation préalable à l'étape de dégazolinage.
- 10 10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a) on divise le gaz à traiter en deux fractions (1) et (2) ;
- 15 b) on réfrigère ladite fraction (1), en condensant une phase liquide aqueuse et une phase hydrocarbure liquide ;
- c) on sépare, dans un séparateur triphasique, les phases issues de l'étape de réfrigération (b), l'eau de condensation étant évacuée ;
- 20 d) on met en contact ladite fraction (2) de gaz à traiter issue de l'étape de séparation (a) avec une phase aqueuse comprenant du méthanol, le méthanol contenu dans la phase aqueuse étant désorbé par le gaz, cette étape produisant le gaz chargé en méthanol et la phase aqueuse, évacuée à la base de la zone de contact débarrassée en large partie du
- 25 méthanol qu'elle contenait ;
- e) on mélange les phases gazeuses issues des étapes (c) et (d) et on les réfrigère après un appoint en méthanol ;
- 30 f) on envoie les trois phases issues de la réfrigération constituées par la phase aqueuse résiduelle, la fraction hydrocarbure liquide et la phase gazeuse dans une zone de contact dans laquelle prend place le lavage du gaz et la décantation des phases liquides, le lavage du gaz étant effectué par mise en contact à contre-courant le gaz avec le condensat

5 exempt de méthanol issu de l'étape de séparation (c), le méthanol passant au cours dudit contact de la phase gazeuse à la fraction hydrocarbure liquide, le gaz traité débarrassé du méthanol qu'il contenait étant évacué et les phases liquides aqueuse et hydrocarbure étant séparées par décantation dans la partie inférieure de la zone de contact ;

10 g) on envoie la fraction hydrocarbure liquide dans une zone de stabilisation, dans laquelle les composants les plus légers (méthane et éthane) sont séparés ;

h) on utilise la fraction gazeuse sortant en tête de la colonne de stabilisation comme fuel gaz ; ou on la recomprime avant de la recycler en aval de l'étape de séparation ; ou encore on la mélange au gaz traité ;

15 i) on évacue la phase hydrocarbure sortant en fond de la colonne de stabilisation ; et

20 j) on recycle la phase aqueuse chargée de méthanol issue de l'étape de décantation (f) en tête de la zone de contact (d).

11 - Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le gaz traité est un gaz naturel.

25 12 - Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le gaz traité est un gaz de raffinerie.

FIG.1

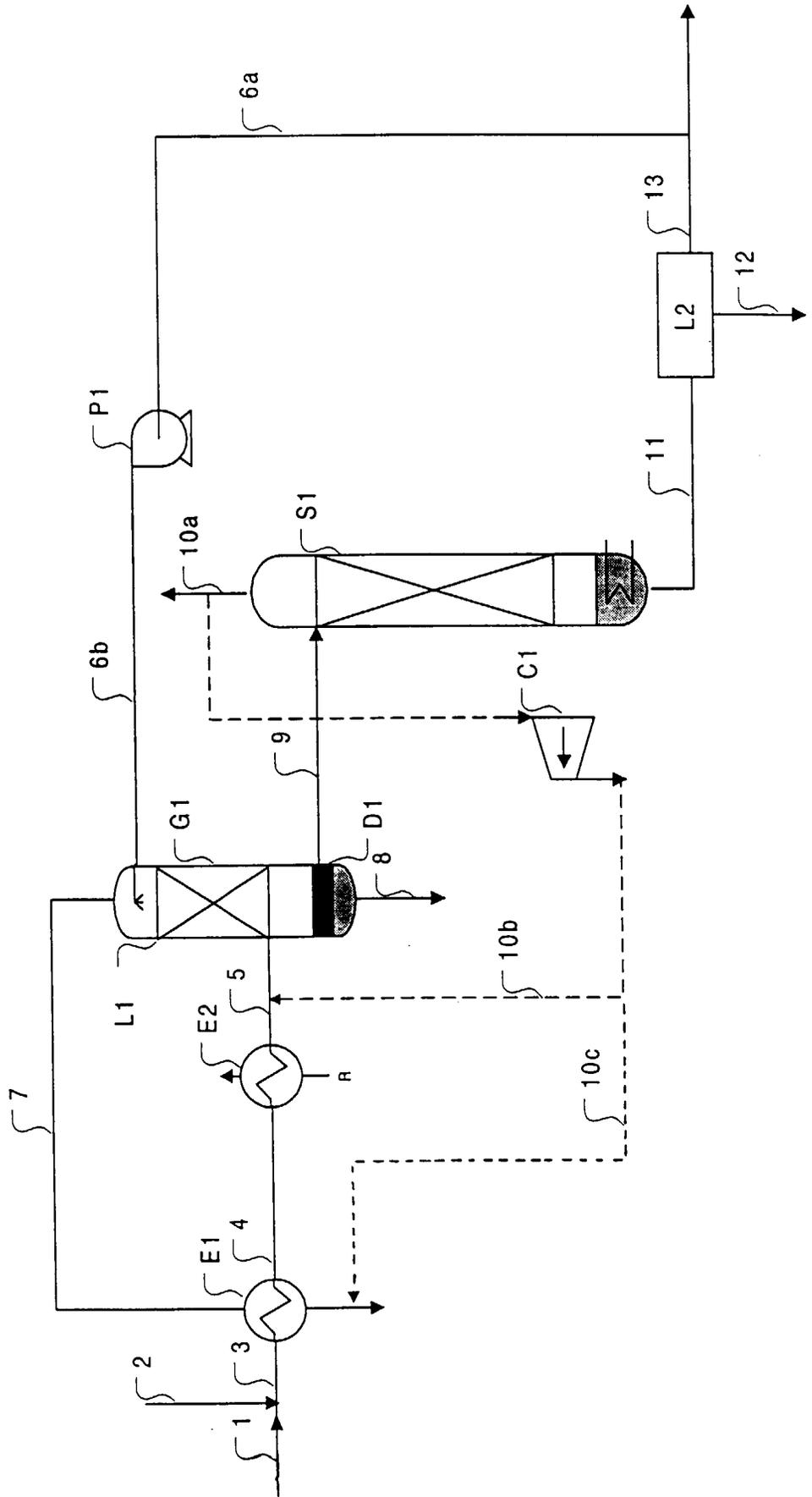


FIG. 2

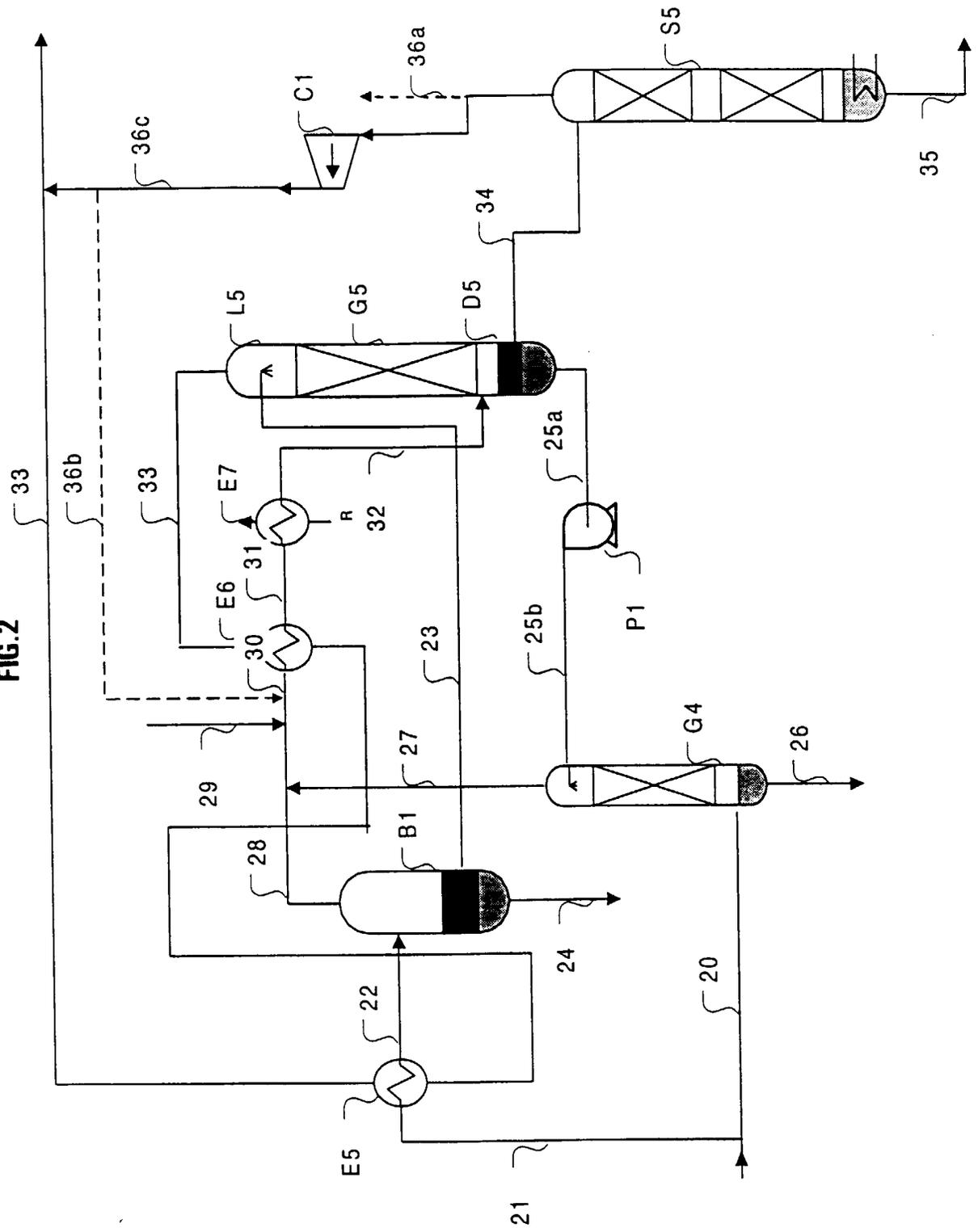
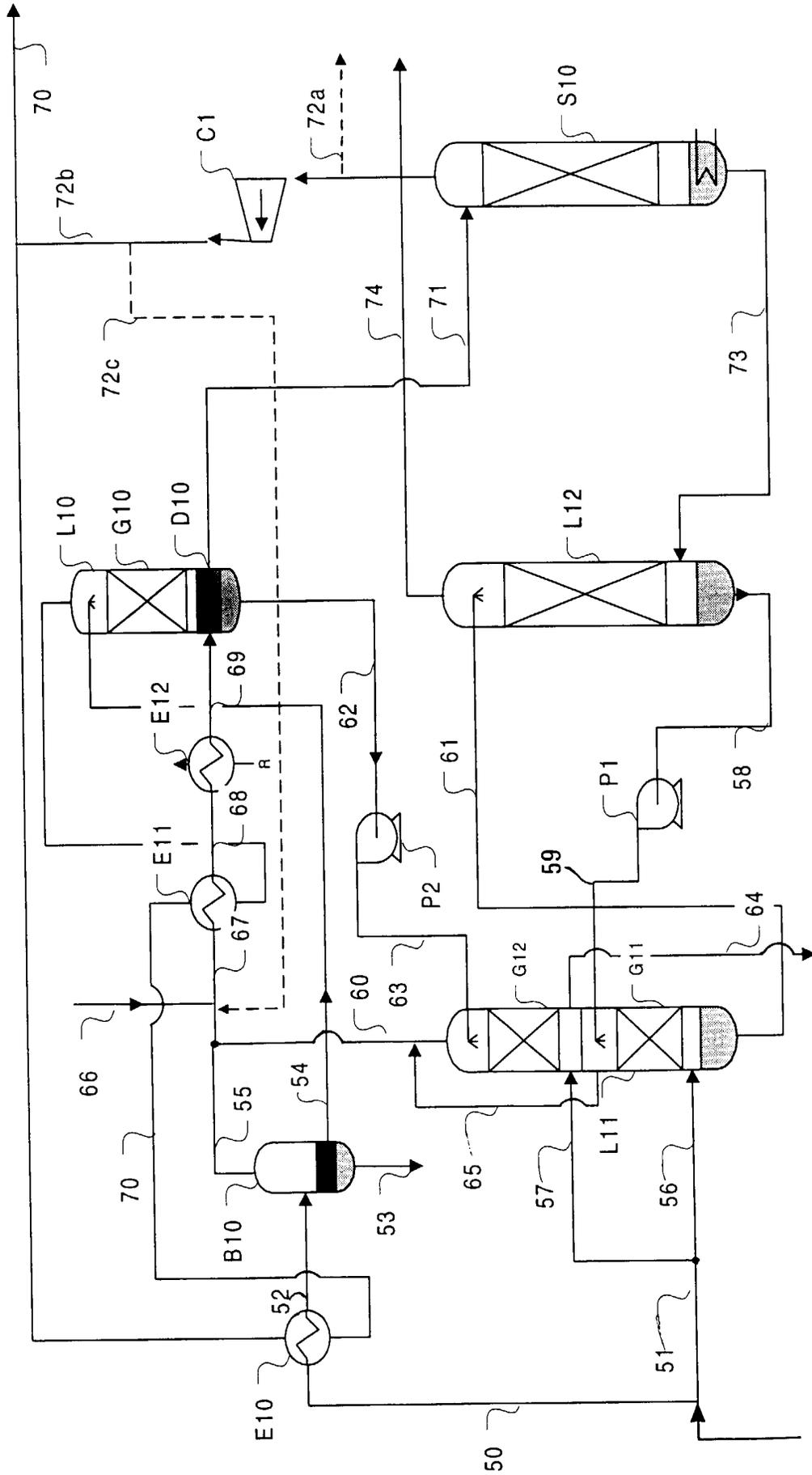


FIG. 3



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 546210
FR 9707612

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 4 070 165 A (COLTON JOHN W) 24 janvier 1978 * revendication 1 * * colonne 5, ligne 27 - ligne 32 * ---	1,2
A	US 3 676 981 A (AFDAHL RONALD L ET AL) 18 juillet 1972 * revendications 1,2 * * colonne 1, ligne 33 - ligne 35 * ---	1
A	US 3 633 338 A (ZAHN CARL W) 11 janvier 1972 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C10G C10L C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
4 mars 1998		De Herdt, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)