

Perfectionnements aux procédés de purification des gaz par lavage sous pression.
(Invention : P. CARTON et M. JEAN.)

Société dite : SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE-PAROISSE (AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES) résidant en France (Seine).

Demandé le 17 mars 1955, à 16^h 50^m, à Paris.

Délivré le 18 juin 1956. — Publié le 27 septembre 1956.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

Lorsqu'on traite des mélanges gazeux comprimés, en vue d'éliminer par dissolution sélective certains composés indésirables relativement solubles tels que CO_2 , H_2S , C_2H_2 , etc., le liquide laveur dissout non seulement les composés solubles à éliminer, mais également une fraction des autres constituants présents, dont la solubilité, plus faible, n'est cependant pas nulle.

L'importance et la composition de cette fraction utile dissoute dépend évidemment du coefficient de solubilité des différents constituants, de leur pression partielle dans le gaz brut initial, de la quantité et de la température du liquide laveur.

Après lavage, la détente du liquide laveur libère une partie des constituants dissous; ceux dont le coefficient de solubilité est faible étant libérés en proportion beaucoup plus importante que ceux dont la solubilité est plus élevée, tels que C_2H_2 , CO_2 ou H_2S .

L'utilisation directe du mélange dégazé complexe est difficile, les constituants peu solubles, à récupérer, étant fortement dilués par les impuretés gênantes, tandis que, d'un autre côté, la présence des constituants peu solubles, généralement difficiles à condenser, est souvent une gêne à la valorisation du CO_2 de l' H_2S ou de C_2H_2 .

D'autre part, on considère fréquemment comme une perte onéreuse cette fraction de gaz utiles (H_2 , CO , N_2 , CH_4 , etc.), ainsi passée en solution; cette perte étant évaluée soit d'après sa valeur calorifique, soit d'après le coût des traitements antérieurs nécessités par la préparation du mélange gazeux.

La présente invention a pour but de récupérer à peu de frais et sous une forme hautement concentrée, d'une part les constituants peu solubles qui peuvent être soit réintroduits dans le circuit principal soit utilisés séparément, et d'autre part les constituants solubles : CO_2 , H_2S , C_2H_2 , qui sont isolés sous une forme qui facilite leur utilisation aisée,

permettant par exemple la liquéfaction du CO_2 ou la transformation de l' H_2S en composés de valeur : sulfures, soufre, SO_2 , SO_3 , ou SO_4H_2 .

Pour atteindre ce but la présente invention consiste tout d'abord à conduire la détente du liquide laveur, en deux ou plusieurs étapes successives, à des pressions différentes et de plus en plus faibles.

Voici comment cela peut être réalisé en principe :

Le liquide sous pression chargé des constituants dissous est isolé du courant gazeux principal et dirigé vers un premier récipient où il subit une détente partielle.

Cette détente donne lieu à la libération des gaz les moins solubles accompagnés de gaz solubles en quantité telle que les gaz restés en solution soient sensiblement en équilibre physique avec l'atmosphère gazeuse qui se constitue; par suite de la baisse de pression et de la libération d'une quantité notable de gaz solubles, la pression partielle des gaz peu solubles dans la nouvelle atmosphère est relativement très faible, de sorte que la majeure partie des gaz peu solubles se trouve dégagée dès cette première détente. Les gaz plus solubles restent en solution en quantité d'autant plus grande que la pression de première détente est plus élevée. En choisissant convenablement cette pression on peut arriver, si on recycle les gaz dégagés à la première détente, à laisser en solution dans le liquide laveur un volume de gaz solubles égal à celui qui était contenu dans le gaz initial à traiter.

Le liquide laveur partiellement détendu et débarrassé de la majeure partie des gaz peu solubles est extrait du récipient du premier dégazage et dirigé vers un second récipient travaillant sous une pression moindre (fréquemment à une pression voisine de la pression atmosphérique).

Cette nouvelle détente libère les très faibles quantités de composés peu solubles restantes en même

temps qu'une quantité plus importante de composés solubles.

On peut encore, selon l'invention, effectuer un dégazage complémentaire, sous vide plus ou moins profond, en une ou plusieurs étapes. Ce dégazage complémentaire a pour effet de libérer les gaz solubles qui étaient encore dissous et qu'on extrait alors sous une forme pratiquement pure ou très concentrée, permettant une valorisation facile.

Après ces dégazages, le liquide lavé peut être réutilisé au lavage du gaz brut, soit directement, soit au besoin après contact avec un autre fluide gazeux, éliminant complètement les ultimes traces des gaz dissous, par exemple, par aération ou insufflation d'azote.

La fraction gazeuse libérée lors de la première détente partielle du solvant, et qui contient la majeure partie des gaz peu solubles, pourra contenir ces gaz avec un état de pureté suffisant pour qu'on puisse les ramener directement au courant gazeux principal sous pression. Cette récupération sera d'autant plus aisée que cette fraction sera initialement moins riche en constituants gazeux solubles; de ce point de vue, il y a donc intérêt à relever la pression de la première détente.

Un premier mode de valorisation consiste donc à renvoyer l'ensemble des gaz de première détente à l'aspiration d'un étage convenablement choisi du compresseur chargé de comprimer le gaz à traiter.

Pour ne pas surcharger exagérément le compresseur de gaz, il est alors nécessaire de ne recycler qu'un faible volume de constituants solubles, sinon le volume de ces constituants libérés lors de la première détente du solvant pourrait croître indéfiniment. On pourra obtenir un résultat satisfaisant en augmentant, par un relèvement approprié à la pression de première détente, la quantité de constituants solubles qui restent dans le solvant.

Dans la pratique, toutefois, il sera le plus souvent préférable d'opérer autrement.

Une autre caractéristique de l'invention consiste alors, à cet effet, à effectuer, et de préférence sous pression, un relavage de ces gaz de première détente. Ce relavage pourra se faire d'une manière méthodique avec une quantité ajustée de solvant frais, de façon à redissoudre une fraction importante des constituants gazeux solubles libérés. L'appoint de solvant, ainsi chargé de gaz solubles, pourra être ensuite mélangé au liquide ayant déjà subi la première détente et traité par dégazage avec lui.

D'une autre manière, il sera également possible de recomprimer à part, depuis la pression de première détente jusqu'à la pression du flux gazeux principal, la fraction gazeuse de première détente et de soumettre cette fraction à un lavage méthodique dans une colonne auxiliaire au moyen d'une faible quantité de solvant frais prélevée au refoulement de

la pompe principale, quantité réglée de façon que la fraction gazeuse recomprimée ait une pureté suffisante pour être jointe au flux gazeux épuré principal; tandis que le solvant recueilli au bas de la colonne auxiliaire sera détendu dans le premier dégazeur.

Autrement dit, pour renvoyer à la pression P du flux gazeux principal les gaz peu solubles libérés lors de la première détente, à la pression p , on pourra

Soit effectuer un lavage auxiliaire à la pression p avec un volume de solvant relativement important; après l'élimination des gaz solubles ainsi réalisée, le volume à comprimer de p à P est faible;

Soit recomprimer l'ensemble des gaz de première détente de la pression p jusqu'à la pression P et alors, le volume de solvant destiné à retenir les composés solubles lors du lavage auxiliaire est réduit dans le rapport inverse des pressions absolues

$$\frac{p}{P}$$

Dans tous les cas le choix du moyen le plus économique sera fonction des solubilités relatives des constituants du gaz initial de leurs proportions, du régime de pression et du degré de pureté exigé pour le gaz final.

Le choix des pressions du dégazage intermédiaire, du second dégazage et de l'éventuel dégazage sous vide, dépend des mêmes éléments ainsi que de la valeur des gaz à récupérer ou de la gêne qu'ils peuvent causer.

Lorsqu'on traite un mélange contenant des constituants solubles présentant entre eux des différences de solubilité notables, tels que par exemple H_2S et CO_2 (ou C_2H_2) il est possible, conformément à l'invention, d'obtenir un fractionnement important entre constituants solubles et de séparer, par exemple une fraction très enrichie en H_2S d'avec une fraction contenant surtout CO_2 (ou C_2H_2), par un choix judicieux des volumes de liquide de lavage (et de relavage) et des pressions de détente successives.

A titre d'exemples non limitatifs, il est décrit ci-après deux modes d'application différents de l'invention qui permettront d'en mieux faire apparaître les particularités.

Exemple I. — On décarbonate par lavage méthodique, par environ 250 m³/h d'eau, à 20°, sous une pression de 25 atmosphères effectives, un volume de 4000 m³/h d'un mélange constitué essentiellement de $N_2 + 3H_2$ chargé de 18 % de CO_2 . Au cours de ce lavage, on dissout environ 100 m³/h de gaz utile $N_2 + 3H_2$ qu'on se propose de récupérer en le réintroduisant dans le flux principal sous 25 atmosphères. On désire également récupérer la majeure partie du CO_2 sous forme très concentrée permettant l'obtention aisée de l'acide carbonique liquide.

Le calcul et l'observation montrent qu'en remontant progressivement la pression de première dé-

tente de l'eau de lavage chargée de gaz dissous, le volume des gaz libérés durant cette première détente diminue, ce qui réduit l'importance du travail de recompression. En même temps, on observe un relèvement progressif de la teneur en $N^2 + 3H^2$ du gaz libéré, qui s'élève de 22,8 % pour un dégazage sous une pression de 2,5 atmosphères absolues, à 40 % environ, pour un dégazage sous 5 atmosphères absolues; ce relèvement de la pression du premier dégazage ne se traduit que par une augmentation légère de la quantité de $N^2 + 3H^2$ resté en solution dans l'eau, de sorte que le dégazage sous 5 atmosphères absolues libère encore une quantité de $N^2 + 3H^2$ représentant plus de 90 % du volume des gaz $N^2 + 3H^2$ dissous.

On constate en outre que si on recycle les gaz de premier dégazage en vue de récupérer la fraction solubilisée du mélange $N^2 + 3H^2$ et aussi dans le but de laisser en solution dans l'eau après première détente, une quantité de CO^2 égale à celle que contenait le gaz brut initial, il faudrait recycler 1100 m³/h. de gaz si on détendait sous 3,1 atmosphères absolues. Ce volume est réduit à 500 m³/h par élévation de la pression à 4 atmosphères absolues et à 300 m³/h si la pression de première détente est remontée à 5 atmosphères absolues.

Ces valeurs supposent un dégazage poussé, laissant la solution en équilibre avec l'atmosphère du récipient du premier dégazage. En fait, par suite d'un retard à l'obtention de l'équilibre, les volumes de CO^2 libérés sont moindres et pratiquement les résultats ci-dessus sont obtenus en maintenant une pression de premier dégazage un peu inférieure aux pressions théoriques qui viennent d'être indiquées.

L'élévation de la pression de premier dégazage ne se traduit que par une très légère réduction de la quantité d'énergie récupérable lors de la détente de l'eau dans une roue Pelton ou dans une turbine; la réduction de la hauteur utile de chute de l'eau doit être prévue lors de l'établissement du groupe de pompage auquel on attèle habituellement la turbine.

Pratiquement, l'invention est appliquée comme suit : on effectue la première détente de l'eau de lavage sous 3 atmosphères effectives; les gaz libérés lors de cette détente sont renvoyés à l'aspiration du second étage du compresseur, dont le régime de pressions est peu modifié de ce fait.

Après cette première détente, l'eau de lavage est encore fortement chargée de CO^2 , mais ne contenant plus qu'environ 35 litres de gaz $N^2 + 3H^2$ par m³ est dirigée vers un dégazeur à pression atmosphérique, qui libère environ 400 m³/h de CO^2 à 98 %.

Un second dégazage effectué sous une pression absolue d'environ 250 mm de mercure libérerait environ 200 m³/h de gaz supplémentaire à 99,9 % de CO^2 .

Les dégazeurs sont des appareils à claies ou à garnissages, l'eau y circule au contact de grandes surfaces rugueuses ou bien elle se trouve divisée en pluie, les gouttes se brisant et se reformant plusieurs fois au cours de leur chute.

En général, il n'y aura que peu d'intérêt à effectuer un vide plus profond, pour améliorer la récupération de CO^2 et l'eau dégazée comme précédemment indiqué sera ou bien rejetée ou bien recyclée après une vive aération dans une tour soufflée.

Exemple II. — Il s'agit, dans cet exemple, de purifier 500000 m³/jour de gaz naturel contenant 17 % H^2S et 8,6 % CO^2 , livré sous une pression de 70 atmosphères, en vue de la récupération du soufre et du transport du gaz purifié.

On a représenté sur la figure ci-jointe le schéma d'une installation conforme à l'invention permettant notamment de mettre en œuvre le procédé qui fait l'objet de cet exemple II.

Sur cette figure, 1 désigne un appareil laveur à la partie inférieure duquel les gaz sont introduits en 2. Le lavage est effectué dans ce laveur 1 d'une manière méthodique au moyen d'un courant d'environ 180 m³/h d'eau refoulée, à la partie supérieure 3 du laveur 1, par une pompe 4. La température de cette eau est, de préférence, maintenue au voisinage de 20° de façon à éviter la formation d'hydrates solides. Les gaz lavés sont évacués en 5.

Durant son trajet dans le laveur 1, l'eau s'est chargée d'un très important volume de gaz dissous: H^2S = 3500 m³/h, CO^2 = 800 m³/h, hydrocarbures gazeux = 300 m³/h.

Cette eau, évacuée en 6, est détendue dans le récupérateur d'énergie 7, maintenu sous une contre-pression de l'ordre de 10 atmosphères.

Par suite de la détente de l'eau de 70 à 10 atmosphères, une fraction des gaz se dégage. Dans le séparateur 8 maintenu sous la même contre-pression de 10 atmosphères, l'eau est séparée de la phase gazeuse; cette eau contient encore en solution, en équilibre avec la phase gazeuse, une quantité importante d' H^2S (2300 m³/h) — gaz le plus soluble — une quantité moins importante de CO^2 (170 m³/h), et une quantité très faible d'hydrocarbures dissous.

Le gaz libéré dans le séparateur 8, sous 10 atmosphères, et contenant 1200 m³ H^2S , 630 m³ CO^2 et 289 m³ $CH^4 + C^2H^6$ est évacué en 9 pour être soumis, dans le laveur 10, sous la pression de 14 atmosphères, à un nouveau lavage au moyen de 120 m³/h d'eau refoulée par la pompe 11, lavage qui dissout la quasi totalité de l' H^2S , et une fraction notable du CO^2 , de sorte que le gaz sortant du laveur 10, en 12, ne contient plus que H^2S = 2 m³/h, CO^2 = 382 m³/h, CH^4 = 280 m³/h.

Les eaux chargées d' H^2S , rassemblées dans le séparateur 8 (180 m³/h) et au bas du laveur 10 (120 m³/h) sont recueillies conjointement et déten-

dries dans le dégazeur 13 travaillant au voisinage de la pression atmosphérique. Cette détente provoque la libération d'un important volume gazeux (3.430 m³/h) contenant environ 82 % d'H₂S et 0,3 % seulement d'hydrocarbures.

Les eaux dégazées en 13 sont dirigées finalement vers un dégazeur sous vide 14, tandis que les gaz sont évacués en 19. L'action du vide obtenu au moyen d'un éjecteur 18 a pour effet d'extraire une nouvelle quantité d'H₂S à très haute teneur (environ 750 m³/h à 93 % H₂S et 0,1 % d'hydrocarbures) se prêtant à de multiples utilisations.

L'eau dégazée sous vide en 15 est retournée par des canalisations 16 et 17 vers les pompes 4 et 11, tandis que les gaz sont évacués en 20 pour être le cas échéant, recomprimés en 21 à la pression atmosphérique en vue d'être remélangés au courant gazeux venant de 19. Éventuellement l'eau envoyée vers 4 est réchauffée vers 20° par passage dans le condenseur 22 chargé d'éliminer la vapeur introduite par l'éjecteur 18 du dégazeur 14.

Naturellement le gaz sortant en 5, aussi bien que le gaz sortant en 12, peuvent également être traités ultérieurement pour élimination et récupération du CO₂ de sorte qu'il est possible de séparer 99,8 % des hydrocarbures gazeux du gaz naturel initial sous forme de gaz désulfuré et décarbonaté, tandis qu'on isole d'une part l'H₂S sous forme concentrée et d'autre part la majeure partie du CO₂. Les séparations successives d'H₂S puis de CO₂ peuvent être réalisées, soit dans deux colonnes successives (non représentées), soit dans deux tronçons successifs d'une même colonne, une fraction du liquide laveur étant alors extraite du circuit entre les deux tronçons.

Voici en résumé la composition en pourcentage des gaz entrant en 2 et sortant en 5, en 9, en 12, en 19 et en 20 :

Gaz entrant en 2 20.830 m ³ /h.	[H ₂ S.....	17,1 %
		CO ₂	8,0 %
		CH ₄ + C ₂ H ₆	74,3 %
Gaz sortant en 5 16.220 m ³ /h.	[H ₂ S.....	0,3 %
		CO ₂	9,3 %
		CH ₄ + C ₂ H ₆	90,4 %
Gaz sortant en 9 2.129 m ³ /h.	[H ₂ S.....	56,8 %
		CO ₂	29,6 %
		CH ₄ + C ₂ H ₆	13,6 %
Gaz sortant en 12 661 m ³ /h.	[H ₂ S.....	0,3 %
		CO ₂	57,5 %
		CH ₄ + C ₂ H ₆	42,2 %

Gaz sortant en 19 3.430 m ³ /h.	[H ₂ S.....	81,9 %
		CO ₂	17,8 %
		CH ₄ +	0,3 %
Gaz sortant en 20 750 m ³ /h.	[H ₂ S.....	93,0 %
		CO ₂	6,0 %
		CH ₄ +	0,1 %

Les exemples qui viennent d'être décrits concernent des lavages à l'eau; la même technique de récupération de gaz et de séparation de constituants ayant des solubilités différentes est évidemment applicable quelle que soit la nature du solvant mis en oeuvre.

De même on ne sortira pas du cadre de l'invention en opérant à une température nettement différente de la température ambiante; en particulier la méthode peut être utilisée lors de l'emploi de solvants travaillant à basse température.

RÉSUMÉ

Perfectionnements aux procédés et installations pour la purification des gaz par lavage sous pression permettant notamment de séparer avec une grande efficacité, les constituants solubles, tels que C₂H₆, CO₂, H₂S, etc., d'avec les constituants moins solubles H₂, N₂, CH₄, C₂H₄, etc., ladite invention pouvant comporter, notamment, séparément ou en combinaison, les caractéristiques suivantes :

1° La détente du liquide solvant est effectuée en deux ou plusieurs étapes successives à des pressions différentes de plus en plus faibles;

2° Les gaz libérés lors de la première ou des premières détentes, sont soumis à un lavage auxiliaire qui redissout les constituants les plus solubles qui avaient été libérés, le liquide utilisé à ce lavage rejoignant le flux liquide principal lors des détentes ultérieures à plus basse pression;

3° Le relavage de gaz provenant de la première détente est réalisé, soit à la pression à laquelle il sort de cette première détente, soit après compression jusqu'à une pression égale à celle du flux gazeux principal.

Société dite :
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE
(AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES).

Par procuration :

A. CHARVEL.

N° 1.123.777

Société dite :
Société Chimique de la Grande Paroisse
(Azote et Produits Chimiques)

Pl. unique

