

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 133 908

21 N° d'enregistrement national : 22 02570

51 Int Cl⁸ : F 25 J 1/02 (2022.01)

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.03.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.09.23 Bulletin 23/39.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ENGIE Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : BENOIT Laurent et MENARD Gabrielle.

73 Titulaire(s) : ENGIE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : Lavoix.

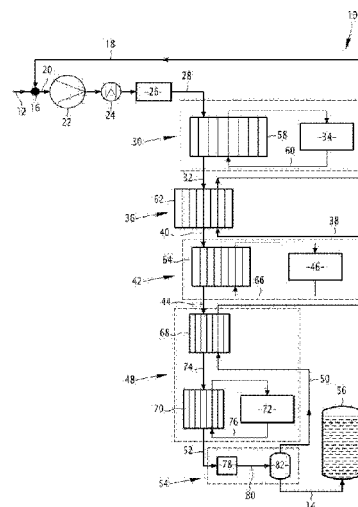
54 Procédé de liquéfaction d'un gaz d'alimentation riche en méthane, et installation correspondante.

57 Procédé de liquéfaction d'un gaz d'alimentation riche en méthane, et installation correspondante

Procédé de liquéfaction d'un gaz d'alimentation (12) riche en méthane, comprenant les étapes suivantes :

- mélange du gaz d'alimentation avec un gaz recyclé (18), compression entre 19 et 70 bars absolus, et épuration,
- premier pré-refroidissement entre -40°C et -15°C, et deuxième pré-refroidissement par échange de chaleur avec le gaz recyclé,
- liquéfaction par échange de chaleur uniquement avec un cycle frigorifique de liquéfaction (46),
- sous-refroidissement par échange de chaleur avec au moins le gaz recyclé, et
- détente du liquide sous-refroidi (52) pour obtenir un gaz liquéfié (14) et le gaz recyclé représentant une fraction molaire inférieure à 35%.

Figure pour l'abrégé : Figure 1



FR 3 133 908 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de liquéfaction d'un gaz d'alimentation riche en méthane, et installation correspondante

- [0001] La présente invention concerne un procédé de liquéfaction d'un gaz d'alimentation (en anglais *feed gas*) riche en méthane, comprenant une épuration du gaz d'alimentation pour obtenir un gaz épuré, un pré-refroidissement du gaz épuré pour obtenir un gaz pré-refroidi, une liquéfaction du gaz pré-refroidi pour obtenir un courant de liquide, un sous-refroidissement du courant de liquide pour obtenir un courant de liquide sous-refroidi, et une détente du courant de liquide sous-refroidi pour obtenir un gaz liquéfié.
- [0002] L'invention concerne également une installation adaptée pour mettre en œuvre un tel procédé.
- [0003] Le gaz à traiter est par exemple du biogaz (issu de la fermentation de matières organiques). Le marché concerné est par exemple celui du GNL (Gaz Naturel Liquéfié) de détail, avec un stockage final du GNL produit à une pression inférieure à 3 bars (10^5 Pa) absolus. Ce marché requiert des capacités de production de gaz liquéfié relativement faibles, typiquement inférieures à 20 tonnes de gaz à liquéfier par jour, ou une puissance mécanique consommée inférieure à 1 MW.
- [0004] La liquéfaction du gaz d'alimentation consiste à le refroidir jusqu'à une température suffisamment froide pour qu'il puisse demeurer sous forme liquide à l'équilibre thermodynamique pour des pressions le rendant transportable par des techniques de stockage de l'état de l'art, c'est-à-dire à des pressions inférieures à 20 bars absolus et plus souvent inférieures à 3 bars absolus. A ces pressions, l'équilibre thermodynamique d'un gaz riche en méthane est atteint à des températures inférieures à -100°C et plus souvent inférieures à -140°C .
- [0005] Pour refroidir le gaz d'alimentation à ces températures, celui-ci est généralement prétraité pour éliminer tout composé susceptible de cristalliser à ces températures cryogéniques. Puis, le gaz d'alimentation peut également être comprimé à une pression supérieure à sa pression initiale. Ensuite, le refroidissement est généralement réalisé en trois étapes principales résumées ci-après.
- [0006] Le gaz est d'abord pré-refroidi, mais pas suffisamment pour se condenser à la pression considérée. Cette pression est, aux pertes de charge près, la pression en sortie du prétraitement et est généralement supérieure à la pression de stockage finale du gaz liquéfié.
- [0007] Le gaz subit ensuite une étape de condensation ou de liquéfaction proprement dite, pendant laquelle il se liquéfie effectivement et reste, aux pertes de charge près, à la

pression d'entrée de refroidissement.

- [0008] Le gaz subit enfin une étape de sous-refroidissement (en anglais *subcooling*) qui poursuit le refroidissement du liquide et, après une détente finale permettant d'atteindre la pression de stockage, le liquide qui subsiste est recueilli et stocké.
- [0009] Les deux dernières étapes sont réalisées à des températures cryogéniques, typiquement inférieures à -80°C , et sont très coûteuses. En effet, d'une part, la chaleur extraite, autrement dit le refroidissement apporté, à ces températures basses requiert beaucoup d'énergie et, d'autre part, les équipements adaptés à ces températures cryogéniques sont nettement plus spécifiques et onéreux que ceux conçus pour des températures moins basses, comme celle du pré-refroidissement.
- [0010] Il serait possible d'augmenter la température du liquide en sortie de l'échangeur de sous-refroidissement, juste avant la détente finale. Malheureusement, lorsque le liquide est moins sous-refroidi, la détente produit une grande quantité de vapeur finale (en anglais *end-flash gas*). Tout ou partie de cette vapeur finale est le plus souvent réinjectée en entrée du procédé de liquéfaction, mais ceci impose de recomprimer la vapeur. Ainsi, élever la température du liquide sous-refroidi augmente notablement le débit de gaz à liquéfier et les besoins du procédé en compression.
- [0011] Pour des installations de grande capacité, supérieure à 20 tonnes par jour, la plupart du temps, le gaz d'alimentation est déjà à haute pression, supérieure à 40 bars absolus, car le gaz est issu soit directement d'un réservoir géologique, soit d'un réseau. Généralement, le sous-refroidissement est poursuivi jusqu'à des températures très basses, d'environ $\diamond 150^{\circ}\text{C}$, afin de générer moins de 10% en volume de vapeur lors de la détente finale.
- [0012] Pour les installations de plus petite capacité, inférieure à 20 tonnes par jour, par exemple les applications biogaz-biométhane et reliquéfaction de vapeurs de GNL stocké ou « BOG » (de l'anglais *Boil-Off Gas*), il est connu de réaliser une compression du gaz d'alimentation à plus haute pression, au-delà de 80, voire 120, bars absolus, combinée à un refroidissement plus modéré qui s'arrête à -80°C , voire -50°C . L'avantage de relever la température finale de sous-refroidissement est de limiter le coût des équipements de liquéfaction et de sous-refroidissement, mais au prix, d'une part, de la production d'une grande quantité de vapeur lors de la détente finale (plus de 45% en volume) et, d'autre part, d'une compression initiale du gaz d'alimentation qui requiert des compresseurs onéreux et impose des équipements spécifiquement adaptés aux très hautes pressions.
- [0013] En outre, dans les procédés actuels, le froid de la vapeur éventuellement produite est en général récupéré et utilisé pour refroidir le gaz d'alimentation sur la totalité de la plage de refroidissement, i.e. lors du pré-refroidissement, de la liquéfaction et du sous-refroidissement, afin de réduire la consommation d'énergie globale du cycle ou des

cycles frigorifiques de refroidissement. Toutefois, cela ne réduit pas le coût des équipements les plus onéreux, dont la contribution est importante dans les installations de petite capacité.

- [0014] Ainsi, le coût de la liquéfaction d'un gaz riche en méthane reste élevé, notamment à petite échelle.
- [0015] Un but de l'invention est donc de proposer un procédé de liquéfaction permettant de réduire le coût de production global, en particulier pour des capacités inférieures à 20 tonnes par jour.
- [0016] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de liquéfaction d'un gaz d'alimentation comprenant au moins 40% en volume de méthane, le procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0017] - mélange du gaz d'alimentation avec un premier flux de gaz recyclé pour obtenir un gaz à traiter, et compression du gaz à traiter à une pression de traitement comprise entre 19 et 70 bars absolus,
- [0018] - épuration du gaz à traiter pour obtenir un gaz épuré,
- [0019] - premier pré-refroidissement du gaz épuré pour obtenir un premier gaz pré-refroidi ayant une température inférieure ou égale à -15°C et supérieure ou égale à -40°C ,
- [0020] - deuxième pré-refroidissement du premier gaz pré-refroidi par échange de chaleur avec au moins un deuxième flux de gaz recyclé pour obtenir un deuxième gaz pré-refroidi et le premier flux de gaz recyclé,
- [0021] - liquéfaction du deuxième gaz pré-refroidi pour obtenir un courant de liquide, par échange de chaleur uniquement avec un cycle frigorifique de liquéfaction,
- [0022] - sous-refroidissement du courant de liquide par échange de chaleur avec au moins un troisième flux de gaz recyclé pour obtenir un courant de liquide sous-refroidi et le deuxième flux de gaz recyclé, le courant de liquide sous-refroidi étant à une température de sous-refroidissement, et
- [0023] - détente du courant de liquide sous-refroidi pour obtenir un gaz liquéfié et le troisième flux de gaz recyclé, ladite détente et la température de sous-refroidissement étant adaptées pour que le troisième flux de gaz recyclé représente une fraction, par rapport au courant de liquide sous-refroidi, inférieure à 35% molaire.
- [0024] Selon des modes particuliers de réalisation, le procédé comprend l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :
- [0025] - le sous-refroidissement du courant de liquide comprend : un premier sous-refroidissement du courant de liquide par échange de chaleur avec le troisième flux de gaz recyclé, pour obtenir un courant de liquide sous-refroidi intermédiaire et le deuxième flux de gaz recyclé ; et un deuxième sous-refroidissement du courant de liquide sous-refroidi intermédiaire pour obtenir le courant de liquide sous-refroidi ;

- [0026] - le deuxième sous-refroidissement du courant de liquide sous-refroidi intermédiaire est réalisé par échange avec un flux d'azote liquide, le deuxième sous-refroidissement produisant le courant de liquide sous-refroidi et un flux d'azote vaporisé, le deuxième pré-refroidissement du premier gaz pré-refroidi étant réalisé en outre par échange de chaleur le flux d'azote vaporisé ;
- [0027] - le cycle frigorifique de pré-refroidissement et le cycle frigorifique de liquéfaction sont disjoints ;
- [0028] - la pression de traitement est inférieure à 45 bars absolus ;
- [0029] - le courant de liquide en sortie de l'unité de liquéfaction a une température comprise entre -113°C et -90°C ;
- [0030] - le deuxième gaz pré-refroidi est liquéfié par l'unité de liquéfaction avec un sous-refroidissement inférieur ou égal à 5°C ;
- [0031] - le cycle frigorifique de liquéfaction est un cycle de Stirling ou un cycle de Brayton inverse ; et
- [0032] - la détente du courant de liquide sous-refroidi est réalisée dans au moins une vanne Joule-Thomson ou par turbine à détente.
- [0033] L'invention a aussi pour objet une installation adaptée pour mettre en œuvre un procédé tel que décrit ci-dessus, comprenant :
- [0034] - un mélangeur pour mélanger le gaz d'alimentation avec le premier flux de gaz recyclé et obtenir le gaz à traiter, et au moins un compresseur adapté pour comprimer le gaz à traiter à la pression de traitement,
- [0035] - une unité d'épuration adaptée pour épurer le gaz à traiter et obtenir le gaz épuré,
- [0036] - une première unité de pré-refroidissement adaptée pour pré-refroidir le gaz épuré et obtenir le premier gaz pré-refroidi,
- [0037] - une deuxième unité de pré-refroidissement adaptée pour pré-refroidir le premier gaz pré-refroidi par échange de chaleur avec au moins le deuxième flux de gaz recyclé et pour obtenir le deuxième gaz pré-refroidi et le premier flux de gaz recyclé,
- [0038] - une unité de liquéfaction pour liquéfier le deuxième gaz pré-refroidi et obtenir le courant de liquide, l'unité de liquéfaction incluant le cycle frigorifique de liquéfaction,
- [0039] - une unité de sous-refroidissement adaptée pour sous-refroidir le courant de liquide à la température de sous-refroidissement par échange de chaleur avec au moins le troisième flux de gaz recyclé et pour obtenir le courant de liquide sous-refroidi et le deuxième flux de gaz recyclé, et
- [0040] - une unité de détente pour détendre le courant de liquide sous-refroidi et obtenir le gaz liquéfié et le troisième flux de gaz recyclé, l'unité de sous-refroidissement et l'unité de détente étant configurées pour que le troisième flux de gaz recyclé représente une fraction, par rapport au courant de liquide sous-refroidi, inférieure à 35% molaire.
- [0041] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée

uniquement à titre d'exemple et faite en se référant au dessin annexé, sur lequel :

- [0042] [Fig.1] la [Fig.1] est une vue schématique d'une installation selon l'invention adaptée pour mettre en œuvre un procédé selon l'invention ; et
- [0043] [Fig.2] la [Fig.2] est une vue schématique d'une installation selon l'invention constituant une variante de l'installation représentée sur la [Fig.1].
- [0044] Dans tout ce qui suit, on désignera par les mêmes références un courant circulant dans une conduite et la conduite qui le transporte. Les termes « amont » et « aval » s'étendent généralement par rapport au sens normal de circulation d'un fluide.
- [0045] 1 Nm³/h signifie dans le présent document un mètre cube par heure à une pression de 101325 Pa et une température de 0°C.
- [0046] En référence à la [Fig.1], on décrit une installation 10 selon l'invention. L'installation est adaptée pour liquéfier un gaz d'alimentation 12 comprenant au moins 40% en volume de méthane et obtenir un gaz liquéfié 14 (c'est-à-dire un liquide), par exemple en vue de sa commercialisation sur le marché du GNL (Gaz Naturel Liquéfié) de détail.
- [0047] Le gaz d'alimentation 12 est par exemple à basse pression, proche de la pression atmosphérique. Le gaz d'alimentation 12 est à une température proche de la température ambiante, c'est-à-dire largement plus chaude que sa température de bulle à pression atmosphérique (101325 Pa).
- [0048] Le gaz d'alimentation 12 est par exemple un biogaz.
- [0049] Le gaz liquéfié 14 est avantageusement stocké à une pression inférieure à 3 bars absolus (300 kPa).
- [0050] Dans l'exemple, l'installation 10 comprend un mélangeur 16 pour mélanger le gaz d'alimentation 12 avec un premier flux de gaz recyclé 18 et obtenir un gaz à traiter 20. L'installation 10 comprend au moins un compresseur 22 pour comprimer le gaz à traiter 20, par exemple suivi d'un refroidisseur 24 et d'une unité d'épuration 26 adaptée pour épurer le gaz à traiter 20 et obtenir un gaz épuré 28.
- [0051] L'installation 10 comprend une première unité de pré-refroidissement 30 adaptée pour pré-refroidir le gaz épuré 28 et obtenir un premier gaz pré-refroidi 32, la première unité de pré-refroidissement incluant dans l'exemple un cycle frigorifique de pré-refroidissement 34.
- [0052] Par « cycle frigorifique », on entend un ensemble de canalisations et d'éléments (non représentés), tels que des compresseurs ou des turbines, adaptés pour faire subir à un fluide une série de transformations dans le but de générer du froid à un endroit du cycle, de manière connue en elle-même.
- [0053] L'installation 10 comprend une deuxième unité de pré-refroidissement 36 adaptée pour pré-refroidir le premier gaz pré-refroidi 32 par échange de chaleur avec un deuxième flux de gaz recyclé 38 et pour obtenir un deuxième gaz pré-refroidi 40 et le

premier flux de gaz recyclé 18.

- [0054] L'installation 10 comprend une unité de liquéfaction 42 pour liquéfier le deuxième gaz pré-refroidi 40 et obtenir un courant de liquide 44, l'unité de liquéfaction incluant un cycle frigorifique de liquéfaction 46.
- [0055] L'installation 10 comprend une unité de sous-refroidissement 48 adaptée pour sous-refroidir le courant de liquide 44 à une température de sous-refroidissement par échange de chaleur avec au moins un troisième flux de gaz recyclé 50 et pour obtenir un courant de liquide sous-refroidi 52 et le deuxième flux de gaz recyclé 38.
- [0056] L'installation 10 comprend une unité de détente 54 pour détendre le courant de liquide sous-refroidi 52 et obtenir le gaz liquéfié 14, par exemple reçu dans un stockage 56, et le troisième flux de gaz recyclé 50.
- [0057] Le compresseur 22 est adapté pour comprimer le gaz à traiter 20 à une pression de traitement comprise entre 19 et 70 bars absolus, qui rend le gaz à traiter 20, après épuration, liquéfiable à des températures cryogéniques, restant néanmoins supérieures à -113°C .
- [0058] La pression de traitement est avantageusement inférieure à 45 bars absolus.
- [0059] L'unité d'épuration 26 est adaptée pour retirer du gaz à traiter 20 les composés susceptibles de cristalliser en aval. L'unité d'épuration 26 est classiquement adaptée pour éliminer les composés volatils et les hydrocarbures lourds (dits « C6+ »), par exemple grâce à des charbons actifs (non représentés et connus en eux-mêmes). Pour abaisser le taux d'eau jusqu'à quelques milliers de ppmv (partie par million, en volume), l'unité d'épuration 26 comprend par exemple un système de condensation (non-représenté). Pour abaisser le taux de CO₂ à moins de 2,5%mol, un système membranaire (non représenté) est par exemple utilisé. Pour abaisser le taux de CO₂ en dessous de 50 ppmv et le taux d'eau en dessous de 2 ppmv, des tamis moléculaires peuvent être utilisés (non représentés).
- [0060] Le gaz épuré 28 comporte au moins 90%, voire 99%, de méthane en volume.
- [0061] La première unité de pré-refroidissement 30 comprend par exemple un échangeur thermique 58 adapté pour réaliser un échange de chaleur entre le gaz épuré 28 et un fluide frigorifique 60 produit par le cycle frigorifique de pré-refroidissement 34, sans échange de chaleur avec le premier flux de gaz recyclé 18.
- [0062] Dans cet exemple, le cycle frigorifique de pré-refroidissement 34 est disjoint du cycle frigorifique de liquéfaction 46. Par « disjoint », on entend que les deux cycles frigorifiques ne partagent pas un fluide frigorifique qui leur serait commun.
- [0063] Le cycle frigorifique de pré-refroidissement 34 utilisé est par exemple un cycle à eau glycolée, un cycle au CO₂, un cycle à ammoniac, un cycle au fréon, ou un cycle au propane, connus en eux-mêmes et qui ne seront pas décrits en détail.
- [0064] La température du premier gaz pré-refroidi 32 est comprise entre -40°C et -15°C .

- [0065] La deuxième unité de pré-refroidissement 36 comprend par exemple un échangeur thermique 62 pour réaliser l'échange de chaleur avec le deuxième flux de gaz recyclé 38.
- [0066] L'unité de liquéfaction 42 comprend par exemple un échangeur thermique 64 adapté pour réaliser un échange de chaleur entre le deuxième gaz pré-refroidi 40 et un fluide frigorigène 66 produit par le cycle frigorigène de liquéfaction 46, sans échange de chaleur avec le deuxième flux de gaz recyclé 38.
- [0067] Dans l'exemple, le cycle frigorigène de liquéfaction 46 est adapté pour apporter tout le froid nécessaire à l'unité de liquéfaction 42.
- [0068] Le cycle frigorigène de liquéfaction 46 est par exemple un cycle de Stirling.
- [0069] Par « cycle de Stirling », on entend ici un cycle frigorigène mis en œuvre par une machine de Stirling connue en elle-même de l'homme du métier.
- [0070] En variante, le cycle frigorigène de liquéfaction 46 est par exemple un cycle Brayton inverse, également connu en lui-même de l'homme du métier.
- [0071] L'unité de sous-refroidissement 48 et l'unité de détente 54 sont configurées pour que le troisième flux de gaz recyclé 50 représente une fraction, par rapport au courant de liquide sous-refroidi 52, inférieure à 35% molaire, et de préférence comprise entre 10% et 30% molaire. Ceci est notamment possible en abaissant suffisamment la température du courant de liquide sous-refroidi 52.
- [0072] Toujours dans l'exemple représenté sur la [Fig.1], l'unité de sous-refroidissement 48 comprend un premier échangeur thermique 68, un deuxième échangeur thermique 70 et un cycle frigorigène de sous-refroidissement 72.
- [0073] Le premier échangeur thermique 68 est adapté pour réaliser un premier sous-refroidissement du courant de liquide 44 par échange de chaleur avec le troisième flux de gaz recyclé 50, et pour obtenir un courant de liquide sous-refroidi intermédiaire 74 et le deuxième flux de gaz recyclé 38.
- [0074] Le deuxième échangeur thermique 70 est adapté pour réaliser un deuxième sous-refroidissement du courant de liquide sous-refroidi intermédiaire 74 pour obtenir le courant de liquide sous-refroidi 52, par échange de chaleur avec un fluide frigorigène 76 produit par le cycle frigorigène de sous-refroidissement 72, sans échange de chaleur avec le troisième flux de gaz recyclé 50.
- [0075] L'unité de détente 54 comprend avantageusement un organe de détente 78 pour détendre le courant de liquide sous-refroidi 52 et obtenir un courant sous-refroidi détendu 80, par exemple à une pression inférieure à 3 bars absolus. L'unité de détente 54 comprend par exemple un ballon de flash 82 pour séparer le courant sous-refroidi détendu 80 en le gaz liquéfié 14 et une vapeur formant le troisième flux de gaz recyclé 50.
- [0076] L'organe de détente 78 est par exemple une vanne de Joule-Thomson ou une turbine

à détente.

- [0077] Un procédé selon l'invention, mis en œuvre par l'installation 10, va maintenant être décrit rapidement.
- [0078] Le gaz d'alimentation 12 et le premier flux de gaz recyclé 18 (i.e. la vapeur issue du ballon de flash 82, après réchauffages successifs dans l'unité de sous-refroidissement 48 puis dans la deuxième unité de pré-refroidissement 36) sont mélangés par le mélangeur 16 pour former le gaz à traiter 20.
- [0079] Le gaz à traiter 20 est comprimé dans le compresseur 22, puis refroidi environ à la température ambiante, par exemple 20°C, dans le refroidisseur 24. Puis le gaz à traiter 20 est épuré dans l'unité d'épuration 26 pour former le gaz épuré 28.
- [0080] Le gaz épuré 28 subit un premier pré-refroidissement dans la première unité de pré-refroidissement 30, par échange de chaleur avec le fluide réfrigérant 60, pour former le premier gaz pré-refroidi 32.
- [0081] Le premier gaz pré-refroidi 32 subit un deuxième pré-refroidissement dans la deuxième unité de pré-refroidissement 36, par échange de chaleur avec le deuxième flux de gaz recyclé 38, pour former le deuxième gaz pré-refroidi 40. Le deuxième flux de gaz recyclé 38 se réchauffe et devient le premier flux de gaz recyclé 18.
- [0082] Le deuxième gaz pré-refroidi 40 est liquéfié dans l'unité de liquéfaction 42 et forme le courant de liquide 44.
- [0083] Le deuxième gaz pré-refroidi 40 est liquéfié par l'unité de liquéfaction 42, avec un sous-refroidissement avantageusement inférieur ou égal à 5°C, par exemple d'environ 3°C. Dit autrement, la température du courant de liquide 44 en sortie de l'unité de liquéfaction 42 est par exemple de 3°C en dessous de la température de bulle du deuxième gaz pré-refroidi 40. La température du courant de liquide 44 en sortie de l'unité de liquéfaction 42 est de préférence comprise entre -90°C et -113°C.
- [0084] Le cycle frigorifique de liquéfaction 46 apporte avantageusement tout le froid permettant la liquéfaction du deuxième gaz pré-refroidi 40.
- [0085] Le courant de liquide 44 est ensuite sous-refroidi dans l'unité de sous-refroidissement 48 pour former le courant de liquide sous-refroidi 52, par échange de chaleur avec au moins le troisième flux de gaz recyclé 50, c'est-à-dire la vapeur issue du ballon de flash 82. Le troisième flux de gaz recyclé 50 se réchauffe et devient le deuxième flux de gaz recyclé 38.
- [0086] Dans l'exemple, le courant de liquide 44 subit un premier sous-refroidissement dans le premier échangeur thermique 68 par échange de chaleur avec le troisième flux de gaz recyclé 50, puis un deuxième sous-refroidissement dans le deuxième échangeur thermique 70 par échange de chaleur avec le fluide réfrigérant 76 pour former le courant de liquide sous-refroidi 52.
- [0087] Le sous-refroidissement appliqué permet de réduire le taux d'évaporation en sortie du

ballon de flash 82 à une valeur inférieure à 35% molaire. Avantagement, le taux d'évaporation reste supérieur ou égal à 20% molaire.

- [0088] Le courant de liquide sous-refroidi 52 est détendu dans l'organe de détente 78 pour former le courant sous-refroidi détendu 80, qui est reçu dans le ballon de flash 82. Le gaz liquéfié 14 est par exemple récupéré en pied du ballon de flash 82 et envoyé dans le stockage 56.
- [0089] La vapeur issue du ballon de flash 82 est recyclée dans le gaz à traiter 20. Cette vapeur forme le troisième flux de gaz recyclé 50, qui devient d'abord le deuxième flux de gaz recyclé 38 après son passage dans l'unité de sous-refroidissement 48, puis devient le premier flux de gaz recyclé 18 après son passage dans la deuxième unité de pré-refroidissement 36.
- [0090] Cette vapeur ne passe pas dans l'unité de liquéfaction 42, ou en tous cas cette vapeur ne cède pas de froid à l'unité de liquéfaction 42.
- [0091] Dans l'exemple représenté sur la [Fig.1], cette vapeur ne passe pas non plus dans la première unité de pré-refroidissement 30, ou en tous cas ne cède pas de froid à la première unité de pré-refroidissement 30.
- [0092] Selon une variante non représentée, cette vapeur peut céder une partie de son froid dans l'unité de pré-refroidissement 30, notamment en fonction de la taille de l'installation 10.
- [0093] Par exemple, si la production de gaz liquéfié 14 est inférieure à 20 tonnes par jour, la récupération de froid dans la première unité de pré-refroidissement 30 en provenance du premier flux de gaz recyclé 18 sera évitée, comme représenté sur la [Fig.1].
- [0094] En revanche, si la production de gaz liquéfié 14 est supérieure ou égale à 20 tonnes par jour par exemple, cette récupération sera préférée. Pour la réaliser, on fait par exemple passer le premier flux de gaz recyclé 18 dans la première unité de pré-refroidissement 30.
- [0095] En référence à la [Fig.2], on décrit une installation 100 selon l'invention constituant une variante de l'installation 10. L'installation 100 est analogue à l'installation 10 représentée sur la [Fig.1]. Les éléments similaires portent les mêmes références numériques et ne seront pas décrits à nouveau. Seules les différences seront décrites en détail ci-après.
- [0096] Dans l'installation 100, le premier pré-refroidissement du gaz épuré 28 est réalisé par échange de chaleur avec un cycle frigorifique de liquéfaction 146. Dit autrement, l'unité de liquéfaction 42 et la première unité de pré-refroidissement 30 partagent un même cycle frigorifique 146, qui apporte le froid utilisé pour le premier pré-refroidissement et pour la liquéfaction.
- [0097] Le fluide frigorifique 66 cède du froid au deuxième gaz pré-refroidi 40 dans l'échangeur thermique 64 de l'unité de liquéfaction 42, et devient le fluide frigorifique

60. Le fluide frigorigène 60 cède du froid au gaz épuré 28 dans l'échangeur thermique 58 de la première unité de pré-refroidissement 30.
- [0098] Comme dans l'installation 10, la deuxième unité de pré-refroidissement 36 de l'installation 100 ne reçoit pas de froid du cycle frigorigène 146.
- [0099] En variante ou en complément, dans l'unité de sous-refroidissement 48, le deuxième échangeur thermique 70 ne reçoit pas de froid d'un cycle frigorigène dédié au sous-refroidissement, mais d'une boucle ouverte 172 à l'azote liquide.
- [0100] Dans la boucle ouverte 172, un flux d'azote liquide 174 (provenant d'une source non représentée, telle qu'un stockage d'azote liquide) cède du froid au courant de liquide sous-refroidi intermédiaire 74 dans le deuxième échangeur thermique 70 de l'unité de sous-refroidissement 48, et se vaporise pour devenir un flux d'azote gazeux 176.
- [0101] Avantagusement, le flux d'azote gazeux 176 cède ensuite du froid au premier gaz pré-refroidi 32 dans l'échangeur thermique 62, et devient un flux d'azote 178.
- [0102] Selon un mode de réalisation particulier, un appoint 180 d'azote est réalisé dans le flux d'azote gazeux 176 avant l'entrée de ce dernier dans la deuxième unité de pré-refroidissement 36. Cet appoint 180 a une température inférieure à celle du flux d'azote gazeux 176 avant l'appoint. L'appoint 180 est avantagusement réalisée sous forme liquide.
- [0103] Ainsi, le deuxième pré-refroidissement est réalisé par échange de chaleur, d'une part, avec le deuxième flux de gaz recyclé 38 et, d'autre part, avantagusement avec le flux d'azote gazeux 176, éventuellement augmenté par l'appoint 180.
- [0104] Le fonctionnement de l'installation 100 est analogue à celui de l'installation 10.
- [0105] Selon une autre variante encore (non représentée), le deuxième échangeur thermique 70 de l'unité de sous-refroidissement 48 est absent, ainsi que le cycle frigorigène de sous-refroidissement 72 ([Fig.1]) ou la boucle ouverte 172 ([Fig.2]). Le sous-refroidissement réalisé par l'unité de sous-refroidissement 48 se fait alors uniquement dans le premier échangeur 68, par échange de chaleur avec le troisième flux de gaz recyclé 50.

Exemples

- [0106] Ces exemples comprennent l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, selon toutes les combinaisons possibles.
- [0107] La pression de traitement est de 40 bars absolus (pression du gaz à traiter après compression par le compresseur 22).
- [0108] Le deuxième gaz pré-refroidi 40 a une température de $-53,5^{\circ}\text{C}$.
- [0109] Le courant de liquide 44, en sortie de l'unité de liquéfaction 42, a une température de -90°C .
- [0110] L'unité de sous-refroidissement 48 et l'unité de détente 54 sont configurées pour obtenir un taux d'évaporation compris entre 20% et 30% molaire.

			liquéfié 14		gaz recyclé 50)		
	kW	bar absolu	-	bar absolu	-	%	%
Cas 1	0		0	2	0,548	0%	
Cas 2	2,67		0		0,439	-29%	
Cas 3	4,83	6	0,66		0,294	-35%	0%
Cas 4	4,83	6	0,46		0,294	-44%	-30%

- [0118] Le cas 1 représente un procédé simple, à savoir juste une liquéfaction sans sous-refroidissement et sans récupération de froid sur le flash. On cherche ensuite à évaluer les gains énergétiques issus de l'ajout progressif de systèmes de récupération du froid sur le gaz de flash et de système de sous-refroidissement à l'azote liquide.
- [0119] Pour évaluer ce gain, en première approche, on considère la seule charge thermique de l'unité de liquéfaction 42, car cette partie est la plus coûteuse du procédé. De plus, on utilise la charge thermique plutôt que la puissance mécanique consommée par le cycle de liquéfaction, car la puissance mécanique dépend du type de cycle utilisé (Brayton inverse, MR, Stirling, ... etc.), or on s'intéresse au gain énergétique indépendamment du type de cycle de liquéfaction.
- [0120] En conclusion, le cas 4 permet de réduire la taille de l'unité de liquéfaction de 44%, d'où une réduction significative du coût de production global du gaz liquéfié.
- [0121] Grâce aux caractéristiques décrites ci-dessus, le procédé permet de réduire le coût de production global du gaz liquéfié 14, en particulier pour des capacités de production inférieures à 20 tonnes par jour.
- [0122] En effet, la pression de traitement, comprise entre 19 et 70 bars absolus, est suffisamment élevée pour que la température de liquéfaction ne soit pas trop basse, i.e. de préférence supérieure à -90°C. Ainsi, les équipements mis en œuvre sont moins spécifiques et moins onéreux. Le poids de l'investissement étant important pour les petites capacités, ceci a un impact favorable sur le coût de production unitaire. De plus, l'énergie dépensée pour apporter du froid est également plus faible lorsque la température du fluide à refroidir est moins basse.
- [0123] Toutefois, la pression de traitement reste relativement basse et autorise une température de sous-refroidissement suffisamment basse, qui maintient la fraction volumique de gaz de flash recyclé en amont du compresseur dans une proportion raisonnable, ce qui réduit l'énergie dépensée pour la compression du gaz à traiter 20. De plus, la pression moins élevée permet aussi des économies sur les équipements, qui

n'ont pas à résister à de très hautes pressions.

- [0124] En outre, le froid présent dans le gaz de flash recyclé (troisième flux de gaz recyclé 50) est utilisé spécifiquement pour amplifier le pré-refroidissement du gaz à traiter et son sous-refroidissement. Ce froid n'est pas utilisé dans l'unité de liquéfaction 42. Ceci réduit la plage de refroidissement de l'unité de liquéfaction 42, et réduit la taille des cycles frigorifiques de liquéfaction 46, 146. De plus, ceci évite d'avoir à modifier les cycles frigorifiques de liquéfaction eux-mêmes pour intégrer un flux de gaz recyclé.
- [0125] Le sous-refroidissement est avantageusement réalisé à l'azote liquide, dont le froid est par exemple utilisé aussi pour amplifier le pré-refroidissement.
- [0126] L'utilisation du froid du gaz de flash, et éventuellement de l'azote liquide, n'est pas « étalée » tout au long de la plage de refroidissement comme dans certaines solutions de l'art antérieur, mais au contraire concentrée sur le pré-refroidissement et le sous-refroidissement, ce qui permet de réduire spécifiquement les parties les plus coûteuses du procédé de refroidissement, notamment l'unité de liquéfaction 42.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de liquéfaction d'un gaz d'alimentation (12) comprenant au moins 40% en volume de méthane, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- mélange du gaz d'alimentation (12) avec un premier flux de gaz recyclé (18) pour obtenir un gaz à traiter (20), et compression du gaz à traiter (20) à une pression de traitement comprise entre 19 et 70 bars absolus,
- épuration du gaz à traiter (20) pour obtenir un gaz épuré (28),
- premier pré-refroidissement du gaz épuré (28) pour obtenir un premier gaz pré-refroidi (32) ayant une température inférieure ou égale à -15°C et supérieure ou égale à -40°C ,
- deuxième pré-refroidissement du premier gaz pré-refroidi (32) par échange de chaleur avec au moins un deuxième flux de gaz recyclé (38) pour obtenir un deuxième gaz pré-refroidi (40) et le premier flux de gaz recyclé (18),
- liquéfaction du deuxième gaz pré-refroidi (40) pour obtenir un courant de liquide, (44) par échange de chaleur uniquement avec un cycle frigorifique de liquéfaction (46 ; 146),
- sous-refroidissement du courant de liquide (44) par échange de chaleur avec au moins un troisième flux de gaz recyclé (50) pour obtenir un courant de liquide sous-refroidi (52) et le deuxième flux de gaz recyclé (38), le courant de liquide sous-refroidi (52) étant à une température de sous-refroidissement, et
- détente du courant de liquide sous-refroidi (52) pour obtenir un gaz liquéfié (14) et le troisième flux de gaz recyclé (50), ladite détente et la température de sous-refroidissement étant adaptées pour que le troisième flux de gaz recyclé (50) représente une fraction, par rapport au courant de liquide sous-refroidi (52), inférieure à 35% molaire.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sous-refroidissement du courant de liquide (44) comprend :

- un premier sous-refroidissement du courant de liquide (44) par échange de chaleur avec le troisième flux de gaz recyclé (50), pour obtenir un courant de liquide sous-refroidi intermédiaire (74) et le deuxième flux de gaz recyclé (38), et
- un deuxième sous-refroidissement du courant de liquide sous-refroidi intermédiaire (74) pour obtenir le courant de liquide sous-refroidi (52).

- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, dans lequel le deuxième sous-refroidissement du courant de liquide sous-refroidi intermédiaire (74) est réalisé par échange avec un flux d'azote liquide (174), le deuxième sous-refroidissement produisant le courant de liquide sous-refroidi (52) et un flux d'azote vaporisé (176), le deuxième pré-refroidissement du premier gaz pré-refroidi (32) étant réalisé en outre par échange de chaleur le flux d'azote vaporisé. (176)
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le cycle frigorifique de pré-refroidissement (34) et le cycle frigorifique de liquéfaction (46) sont disjoints.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la pression de traitement est inférieure à 45 bars absolus.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le courant de liquide (44) en sortie de l'unité de liquéfaction (42) a une température comprise entre -113°C et -90°C .
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le deuxième gaz pré-refroidi (40) est liquéfié par l'unité de liquéfaction (42) avec un sous-refroidissement inférieur ou égal à 5°C .
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le cycle frigorifique de liquéfaction (46 ; 146) est un cycle de Stirling ou un cycle de Brayton inverse.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la détente du courant de liquide sous-refroidi (52) est réalisée dans au moins une vanne Joule-Thomson ou par turbine à détente.
- [Revendication 10] Installation (10 ; 100) adaptée pour mettre en œuvre un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant :
- un mélangeur (16) pour mélanger le gaz d'alimentation (12) avec le premier flux de gaz recyclé (18) et obtenir le gaz à traiter (20), et au moins un compresseur (22) adapté pour comprimer le gaz à traiter (20) à la pression de traitement,
 - une unité d'épuration (26) adaptée pour épurer le gaz à traiter (20) et obtenir le gaz épuré (28),
 - une première unité de pré-refroidissement (30) adaptée pour pré-refroidir le gaz épuré (28) et obtenir le premier gaz pré-refroidi (32),
 - une deuxième unité de pré-refroidissement (36) adaptée pour pré-refroidir le premier gaz pré-refroidi (32) par échange de chaleur avec au moins le deuxième flux de gaz recyclé (38) et pour obtenir le deuxième gaz pré-refroidi (40) et le premier flux de gaz recyclé (18),

- une unité de liquéfaction (42) pour liquéfier le deuxième gaz pré-refroidi (40) et obtenir le courant de liquide (44), l'unité de liquéfaction (42) incluant le cycle frigorifique de liquéfaction (46 ; 146),
- une unité de sous-refroidissement (48) adaptée pour sous-refroidir le courant de liquide (44) à la température de sous-refroidissement par échange de chaleur avec au moins le troisième flux de gaz recyclé (50) et pour obtenir le courant de liquide sous-refroidi (52) et le deuxième flux de gaz recyclé (38), et
- une unité de détente (54) pour détendre le courant de liquide sous-refroidi (52) et obtenir le gaz liquéfié (14) et le troisième flux de gaz recyclé (50), l'unité de sous-refroidissement et l'unité de détente étant configurées pour que le troisième flux de gaz recyclé (50) représente une fraction, par rapport au courant de liquide sous-refroidi (52), inférieure à 35% molaire.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 904537
FR 2202570**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 3 418 819 A (FRED GRUNBERG JACQUES ET AL) 31 décembre 1968 (1968-12-31)	1-7, 9, 10	F25J1/02
A	* colonne 2, ligne 56 - colonne 3, ligne 24; figure *	8	
Y	RU 2 715 806 C1 (BELOUSOV YURIJ VASILEVICH [RU]) 3 mars 2020 (2020-03-03)	1-3, 5-10	
A	* alinéas [0013] - [0017]; figure *	4	
Y	US 2020/208910 A1 (PARK JANG-IK [KR] ET AL) 2 juillet 2020 (2020-07-02)	1-10	
Y	FR 1 270 953 A (SHELL INT RESEARCH) 1 septembre 1961 (1961-09-01)	2, 3	
Y	US 2016/138861 A1 (OHART DANIEL [US] ET AL) 19 mai 2016 (2016-05-19)	8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	EP 3 628 951 A1 (HYSYTECH SRL [IT]) 1 avril 2020 (2020-04-01)	8	F25J
A	US 2016/327335 A1 (BROSTOW ADAM ADRIAN [US] ET AL) 10 novembre 2016 (2016-11-10)	1, 6, 7, 10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 novembre 2022		Görritz, Dirk	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2202570 FA 904537**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-11-2022**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3418819	A	31-12-1968	BE 683120 A	27-12-1966
			DE 1501695 A1	29-01-1970
			FR 1481924 A	26-05-1967
			GB 1153484 A	29-05-1969
			NL 6608522 A	27-12-1966
			US 3418819 A	31-12-1968

RU 2715806	C1	03-03-2020	AUCUN	

US 2020208910	A1	02-07-2020	AUCUN	

FR 1270953	A	01-09-1961	AUCUN	

US 2016138861	A1	19-05-2016	AU 2015350401 A1	15-06-2017
			CA 2968228 A1	26-05-2016
			US 2016138861 A1	19-05-2016
			WO 2016081204 A1	26-05-2016

EP 3628951	A1	01-04-2020	AUCUN	

US 2016327335	A1	10-11-2016	CN 106123485 A	16-11-2016
			CN 205957595 U	15-02-2017
			DE 102016005632 A1	10-11-2016
			US 2016327335 A1	10-11-2016
