



La présente invention concerne le domaine technique de la liquéfaction du gaz naturel. Plus précisément, la présente invention est relative à un procédé de liquéfaction du gaz naturel dans lequel la composition d'au moins un mélange réfrigérant circulant dans un circuit de réfrigération est ajustée en fonction des variations de la température extérieure par l'injection d'au moins un constituant issu d'une étape de séparation du gaz naturel et d'au moins un mélange réfrigérant.

La liquéfaction du gaz naturel consiste à condenser le gaz naturel et à le sous-refroidir jusqu'à une température suffisamment basse pour qu'il puisse rester liquide à la pression atmosphérique. Il peut ensuite être facilement transporté par les méthaniers.

Le document US 4,033,735 décrit un procédé de liquéfaction du gaz naturel dans lequel le gaz naturel est refroidi et liquéfié par un mélange réfrigérant circulant dans un circuit de réfrigération. Ce circuit fonctionne avec un compresseur qui communique au mélange réfrigérant la puissance nécessaire pour refroidir le gaz naturel. Le mélange réfrigérant est sous refroidi par un échangeur thermique qui fonctionne avec un fluide externe tel que de l'eau ou de l'air qui sont à température ambiante.

Le document US 6,105,389 décrit un procédé de liquéfaction comportant deux mélanges réfrigérants, MR1 et MR2, circulant dans deux circuits fermés et indépendants. Chacun de ces circuits fonctionne grâce à un compresseur communiquant au mélange réfrigérant la puissance nécessaire pour refroidir le gaz naturel et grâce à un échangeur thermique avec de l'eau et de l'air à température ambiante. Le premier liquide réfrigérant est sous-refroidi sous forme liquide dans un échangeur de chaleur avant d'être utilisé pour le refroidissement du gaz naturel et du mélange réfrigérant MR2.

Ces procédés possèdent une bonne efficacité lorsque les compositions des mélanges réfrigérants sont optimisées pour des conditions de fonctionnement fixées. Or, les installations sont soumises aux variations de la température extérieure, c'est à dire aux variations de la température de l'air. Ces variations sont importantes notamment entre l'été et l'hiver. Le changement de température entre ces deux saisons nécessite une modification de la composition du ou des mélanges réfrigérants pour maintenir les rendements de production constants. Actuellement, les variations saisonnières de température sont compensées par des appoints normaux de gaz naturel dans les mélanges réfrigérants.

Cependant, la température de l'air varie également entre le jour et la nuit. Ces variations circadiennes peuvent être très importantes dans certaines régions du monde. Elles se caractérisent par des oscillations de température sur une courte période (12 heures). Actuellement, le seul moyen connu pour compenser ces variations circadiennes de température est d'envoyer à la torche une fraction du ou des mélanges réfrigérants. Or, ces

envois à la torche présentent de trop nombreux inconvénients pour être réalisés. En effet, ils libèrent du CO₂ dans l'atmosphère dû à la combustion des constituants des mélanges réfrigérants. La libération du CO₂ dans l'atmosphère est de plus en plus réglementée car ce gaz est un gaz à effet de serre. De plus, ces envois à la torche ne sont également pas envisageables d'un point de vue économique. En effet, il faudrait envoyer des quantités trop importantes de mélanges réfrigérants (de l'ordre de plusieurs centaines de tonnes par jour) pour maintenir l'efficacité du procédé de liquéfaction constante entre le jour et la nuit. Ces pertes en matières premières sont trop coûteuses. L'efficacité des procédés de liquéfaction n'est actuellement optimisée que pour des changements de température saisonniers.

Il existe toujours un besoin de disposer d'un procédé de liquéfaction du gaz naturel qui soit peu onéreux, peu polluant pour l'environnement et dont l'efficacité reste pratiquement constante malgré les variations circadiennes de la température extérieure.

La présente invention répond à ce besoin en proposant un procédé de liquéfaction du gaz naturel dans lequel la composition du ou des mélanges réfrigérants circulants dans un ou des circuit(s) de réfrigération est ajustée en temps réel en fonction des variations rapides de la température extérieure par des appoints de constituants provenant du gaz naturel et d'au moins un mélange réfrigérant.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de liquéfaction d'un gaz naturel dans lequel :

- on refroidit au cours d'au moins une étape de réfrigération le gaz naturel par échange de chaleur avec au moins un mélange réfrigérant circulant dans un circuit de réfrigération (I),
- on injecte dans un système de séparation au moins une fraction du gaz naturel,
- on soutire dudit circuit de réfrigération au moins une fraction dudit mélange réfrigérant,
- on injecte ladite fraction soutirée du mélange réfrigérant dans ledit système de séparation,
- on sépare dans ledit système de séparation ladite fraction du gaz naturel et ladite fraction soutirée du mélange réfrigérant pour obtenir au moins deux constituants,
- on injecte dans ledit circuit de réfrigération au moins un constituant obtenu à l'étape de séparation précédente pour modifier la composition dudit mélange réfrigérant.

Selon l'invention, ledit mélange réfrigérant circulant dans ledit circuit de réfrigération peut être comprimé, puis condensé par refroidissement, puis peut être détendu et vaporisé pour refroidir le gaz naturel.

Avantageusement, on peut injecter dans un système de séparation au moins une fraction dudit gaz naturel refroidi.

Par ailleurs, ladite fraction soutirée du mélange réfrigérant peut être mélangée à ladite fraction du gaz naturel refroidi avant d'être injectées dans le système de séparation.

5 Avantageusement, ledit mélange réfrigérant peut être stocké dans un moyen de stockage avant d'être détendu et vaporisé pour refroidir le gaz naturel.

Par ailleurs, on peut soutirer du moyen de stockage ladite fraction du mélange réfrigérant avant son injection dans le système de séparation.

Selon l'invention, on peut refroidir le gaz naturel jusqu'à obtenir un gaz naturel liquide.

10 Dans un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention peut comprendre en outre les étapes suivantes

- on refroidit au cours d'une seconde étape de réfrigération jusqu'à sa liquéfaction le gaz naturel refroidi au cours de l'étape de réfrigération précédente par échange de chaleur avec un second mélange réfrigérant circulant dans un second circuit de réfrigération (II),
- 15 -
- on refroidit ledit second mélange réfrigérant circulant dans ledit second circuit de réfrigération (II) par échange de chaleur avec le mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I).

20 Avantageusement on peut comprimer et refroidir à l'aide d'un fluide externe de refroidissement ledit second mélange réfrigérant avant qu'il soit refroidi par échange de chaleur avec le mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I).

L'étape de soutirage d'au moins une fraction de mélange réfrigérant peut s'effectuer dans le circuit de réfrigération (I) et/ou le second circuit de réfrigération (II).

25 Lorsque l'étape de soutirage d'au moins une fraction de mélange réfrigérant s'effectue dans le circuit de réfrigération (I), on soutire dudit moyen de stockage ladite fraction du mélange réfrigérant.

30 Lorsque l'étape de soutirage d'au moins une fraction de mélange réfrigérant s'effectue dans le second circuit de réfrigération (II), on peut soutirer ladite fraction du second mélange réfrigérant après son refroidissement par échange de chaleur avec le mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I).

35 Par ailleurs, l'étape d'injection d'au moins un constituant obtenu à l'étape de séparation peut s'effectuer dans le premier circuit de réfrigération (I) et/ou dans le second circuit de réfrigération (II) pour modifier la composition du mélange réfrigérant circulant dans le circuit de réfrigération (I) et/ou la composition du second mélange réfrigérant circulant dans le second circuit de réfrigération (II).

Avantageusement, on peut sous-refroidir par échange de chaleur au moins une fraction soutirée du ou des mélanges réfrigérants avant son (leurs) injection(s) dans ledit système de séparation.

5 Plus particulièrement, l'étape d'injection d'au moins un constituant peut s'effectuer avant l'étape de compression dudit mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I) et/ou avant l'étape de compression dudit second mélange réfrigérant circulant dans le second circuit de réfrigération (II) .

10 Dans un mode de réalisation de l'invention, ledit gaz naturel liquéfié peut être déazoté dans une unité de déazotation pour obtenir une fraction riche en azote et un gaz naturel liquéfié pauvre en azote et dans lequel une partie de ladite fraction riche en azote est injectée dans au moins un circuit de réfrigération. De préférence, ladite fraction riche en azote est injectée dans le second circuit de réfrigération lorsque le procédé de liquéfaction comprend deux étapes de réfrigération.

15 En outre, la fraction du gaz naturel injectée dans le système de séparation est préalablement refroidi et/ou liquéfié par échange de chaleur avec au moins un mélange réfrigérant.

20 Le procédé de liquéfaction du gaz naturel selon l'invention présente l'avantage d'être plus économique et moins polluant que les procédés de l'art antérieur. Les émissions de CO₂ sont supprimées et la composition des mélanges réfrigérants est en permanence ajustée en fonction des variations de la température extérieure. Le procédé selon l'invention présente donc des rendements optimisés quelle que soit la température extérieure et quelles qu'en soient ses variations. La composition des mélanges réfrigérants peut être également ajustée de manière continue en fonction de la qualité de la charge en gaz naturel. Enfin, 25 dans une variante de l'invention le gaz naturel liquéfié qui sert de combustible est déazoté dans une unité de déazotation. La fraction enrichie en azote de ce gaz est recyclée dans au moins un mélange réfrigérant, minimisant le recours à un d'appoint externe d'azote.

30 L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit, faite à titre d'exemple non limitatif en référence et aux figures annexées :

- la figure 1 représente de façon schématique un procédé de liquéfaction selon l'invention,
- la figure 2 représente de façon schématique une variante du procédé selon l'invention,
- la figure 3 représente en détail une variante du procédé selon l'invention,
- la figure 4 représente en détail un procédé de liquéfaction de l'art antérieur.

Les références des figures 1 à 4 identiques désignent les mêmes éléments.

Le demandeur a constaté qu'il est possible de modifier en continu et en temps réel la composition du ou des mélanges réfrigérants servant à la liquéfaction du gaz naturel dans le but de maintenir constant et/ou d'améliorer le rendement du procédé de liquéfaction lorsque la température extérieure varie rapidement. Cette modification s'effectue par un ajustement en continu et en temps réel de la composition du ou des mélanges réfrigérants à partir d'au moins un constituant du gaz naturel et/ou d'au moins un mélange réfrigérant obtenu après une étape de séparation du gaz naturel et d'au moins un mélange réfrigérant. Ainsi, au moins un constituant du mélange réfrigérant circule en boucle dans une installation comprenant au moins un circuit de réfrigération et un système de séparation. Le maintien et/ou l'optimisation du rendement du procédé de liquéfaction selon l'invention s'effectue en minimisant les pertes de matières premières.

Ainsi selon l'invention (référence à la figure 1), le procédé de liquéfaction du gaz naturel est mis en œuvre dans une installation comprenant un système de séparation 2000 et au moins un circuit de réfrigération (I) dans lequel circule un mélange réfrigérant qui peut être constitué d'un mélange d'hydrocarbures et d'azote.

Le gaz naturel circulant dans le conduit 10, le mélange réfrigérant circulant dans le conduit 21 entrent dans l'échangeur de chaleur 1001 (potentiellement constitué de un ou plusieurs échangeurs de chaleur) pour y circuler selon des directions parallèles et à co-courant. Le gaz naturel sort refroidi de l'échangeur 1001 par le conduit 11. Ce gaz naturel refroidi est envoyé vers le système de séparation décrit ci-après. Une partie des hydrocarbures C2+ contenant au moins deux atomes de carbone est séparée du gaz naturel refroidi et le gaz naturel enrichi en méthane est envoyé dans l'échangeur 1001 via le conduit 12. Le gaz naturel sort refroidi et liquéfié de l'échangeur 1001 par le conduit 13. Le mélange réfrigérant issu de l'échangeur 1001 est envoyé par le conduit 22 à la vanne 43 pour être détendu à un niveau de pression, puis vaporisé dans l'échangeur 1001 par échange de chaleur avec le gaz naturel. Le mélange réfrigérant vaporisé est envoyé par le conduit 25 dans le compresseur 101 pour être comprimé. Le mélange réfrigérant comprimé est condensé dans le condenseur 102 par échange de chaleur avec un fluide externe de refroidissement, par exemple de l'eau ou de l'air; puis est envoyé par le conduit 21 à l'échangeur de chaleur 1001. Selon l'invention, une fraction du mélange réfrigérant peut être soutirée du circuit de réfrigération (I) via le conduit 28 pour être envoyée vers le système de séparation 2000 avec une fraction du gaz naturel circulant dans le conduit 11.

Dans une variante de l'invention, le mélange réfrigérant condensé peut être stocké dans des moyens de stockage 103 avant d'être envoyé dans l'échangeur 1001.

Dans une autre variante de l'invention, la fraction du mélange réfrigérant soutirée peut être sous-refroidie par échange de chaleur avant être injectée dans le système de séparation. La fraction soutirée de mélange réfrigérant peut être prélevée à n'importe quel point du circuit de réfrigération, et injectée à n'importe quel point du système de séparation. Les niveaux de pression/température les plus appropriés seront retenus par l'homme de l'art dans un souci d'efficacité et de moindre investissement.

Le système de séparation permet de séparer individuellement les constituants du gaz naturel et du mélange réfrigérant. Au moins de ces constituants sont ensuite injectés dans le circuit de réfrigération (I) pour modifier la composition du mélange réfrigérant et maintenir constant les rendements de production quelles qu'en soient les variations de la température extérieure. Ainsi lorsque le gaz naturel et le mélange réfrigérant sont composés par exemple d'un mélange de méthane, d'éthane et de propane, on peut envoyer du méthane via le conduit 17-2 et/ou de l'éthane via le conduit 18-2 et le conduit 18-3 et/ou du propane via le conduit 19-2 en n'importe quel point du circuit de réfrigération (I) via le conduit 20-1.

Dans une variante de l'invention non représentée, l'injection d'au moins un des constituants se fait sur les capacités de garde des compresseurs les plus basses en pression. Les excès de méthane, éthane et propane peuvent être envoyés aux stockages ou unités de valorisation via les conduits respectifs 17-1, 18-1 et 19-1.

Dans une variante de l'invention du procédé de l'invention, le gaz naturel liquéfié sortant du train d'échange principal par le conduit 13 peut subir une déazotation ou une détente produisant du gaz combustible selon la teneur en azote du gaz naturel de charge. Le gaz naturel liquéfié est envoyé par le conduit 13 vers une colonne de déazotation ou un système d'un ou plusieurs flashes dans le système 1003. Le produit sortant par le conduit 50 représente le gaz naturel liquéfié final appauvri en azote; la fraction du gaz naturel riche en azote est comprimée et constitue le fuel gaz (conduit 51-1). Selon l'invention, une partie de cette fraction riche en azote alimente, via le conduit 51-2 et le conduit 20-2, n'importe quel point du circuit réfrigérant (I) dans lequel circule le mélange réfrigérant. Le niveau de pression/température le plus approprié sera retenu par l'homme de l'art dans un souci d'efficacité et de moindre investissement.

Dans une autre variante du procédé selon l'invention, le gaz naturel circulant dans le conduit 11 peut être au préalable refroidi dans l'échange de chaleur 1001 avant son injection dans le système de séparation.

Les figures 2 et 3 représentent d'autres variantes du procédé de liquéfaction du gaz naturel selon l'invention. Dans ces variantes, le procédé met en œuvre un premier circuit de

réfrigération figurant dans le trait en pointillé référencé (I), un deuxième circuit de réfrigération indiqué par la référence (II) et un système de séparation (2000) dans lequel sont séparés au moins un constituant du gaz naturel et d'au moins un mélange réfrigérant. Le ou les constituants sont ensuite recyclés dans le premier circuit de réfrigération (I) et/ou dans le second circuit de réfrigération (II) pour modifier la composition du ou des mélanges réfrigérants.

Le premier circuit de réfrigération (I) met en œuvre un premier mélange réfrigérant, nommé ci-après MR1, qui peut être constitué d'un mélange d'hydrocarbures tel qu'un mélange d'éthane et de propane, mais peut également contenir du méthane et/ou du butane.

10 Les proportions en pourcentages molaires des constituants de MR1 peuvent être :

- Méthane : 0 à 5%
- Éthane : 30 à 70%
- Propane : 30 à 70%
- Butane : 0 à 20%

15 La somme des pourcentages molaires des constituants du MR1 est égale à 100%.

Le deuxième circuit de réfrigération (II) met en œuvre un deuxième mélange réfrigérant, nommé ci-après MR2, qui peut être constitué par exemple par un mélange d'hydrocarbures et d'azote tel qu'un mélange de méthane, éthane, propane et azote, mais peut également contenir du butane. Les proportions en pourcentages molaires des constituants de MR2 peuvent être :

20

- Azote : 0 à 12%
- Méthane : 20 à 80%
- Éthane : 20 à 80 %
- Propane : 0 à 10 %

25 - Butane: 0 à 5 %

La somme des pourcentages molaires des constituants du MR2 est égale à 100%.

Dans la présente invention, on entend par "mélange réfrigérant lourd" un mélange réfrigérant dont les proportions en constituants lourds (tels que l'éthane, le propane et le butane) sont supérieures aux proportions des constituants légers (tels que le méthane).

30 On entend par "mélange réfrigérant léger", un mélange réfrigérant dont les proportions en constituants lourds (tels que l'éthane, le propane et le butane) sont inférieures aux proportions des constituants légers (tels que le méthane et l'azote).

Ainsi, le premier mélange réfrigérant MR1 est dit mélange réfrigérant lourd par opposition au second mélange réfrigérant MR2 dit mélange réfrigérant léger.

35 Par "alourdir" au sens de la présente invention, on entend changer la composition d'un mélange réfrigérant en modifiant la concentration d'un ou plusieurs de ses constituants pour augmenter du point d'ébullition dudit mélange réfrigérant.

Par "alléger" au sens de la présente invention, on entend changer la composition d'un mélange réfrigérant en modifiant la concentration d'un ou plusieurs de ses constituants pour diminuer du point d'ébullition dudit mélange réfrigérant.

Ainsi selon l'invention (références aux figures 2 et 3), le gaz naturel arrive par le conduit 10 à une pression comprise entre 4 et 7 MPa et à une température comprise entre 0°C et 60°C. Le gaz naturel circulant dans le conduit 10, le mélange réfrigérant lourd MR1 circulant dans le conduit 21, et le mélange réfrigérant léger MR2 circulant dans le conduit 31 entrent dans l'échangeur de chaleur 1001 (potentiellement constitué de un ou plusieurs échangeurs de chaleur 1001-1, 1001-2, 1001-3; on parlera alors de train d'échangeurs) pour y circuler selon des directions parallèles et à co-courant. Le gaz naturel sort refroidi de l'échangeur 1001 par le conduit 11 à une température qui peut être comprise entre 20°C et -70°C. Ce gaz naturel refroidi est envoyé vers le système de séparation (2000). Le fonctionnement du système de séparation est décrit ci-après. Le deuxième mélange réfrigérant MR2 arrivant par le conduit 31 traverse l'échangeur 1001 et est évacué par le conduit 32 totalement condensé et de préférence sous-refroidi à une température qui peut être comprise entre -30°C et -70°C.

Dans l'échangeur 1001 ou le train d'échangeur (1001-1, 1001-2, 1001-3), une à trois fractions du premier mélange réfrigérant MR1 en phase liquide sont successivement soutirées. Par exemple, selon la figure 3, le MR1 issu de 1001-1 est séparé en deux fractions, une fraction envoyée par le conduit 24 à la vanne 41 et une fraction envoyée par le conduit 29 à l'échangeur 1001-2. Le MR1 issu de l'échangeur 1001-2 est séparé en deux fractions, une envoyée par le conduit 23 à la vanne 42 et une fraction envoyée par le conduit 30 à l'échangeur 1001-3. Le MR1 issu de l'échangeur 1001-3 est envoyé par le conduit 22 à la vanne 43. Les fractions de MR1 sont respectivement détendues à travers les vannes de détente 41, 42, 43 à trois niveaux de pression différents, puis vaporisées respectivement dans les échangeurs 1001-1, 1001-2, 1001-3 par échange de chaleur avec le gaz naturel, le deuxième mélange réfrigérant MR2 et une partie du premier mélange réfrigérant MR1. Les trois fractions vaporisées sont respectivement envoyées par les conduits 27, 26 et 25 dans le compresseur 101 pour être comprimées. Le premier mélange réfrigérant MR1 comprimé est condensé dans le condenseur 102 par échange de chaleur avec un fluide externe de refroidissement, par exemple de l'eau ou de l'air. Puis le MR1 est introduit dans un moyen de stockage, tel qu'un ballon de recette 103.

Le procédé selon l'invention est schématisé dans la figure 2 avec un échangeur de chaleur (1001) et dans la figure 3 avec un train d'échangeurs composé de trois échangeurs (1001-1, 1001-2 et 1001-3) et une séparation du mélange réfrigérant lourd MR1 en une ou trois fractions. L'invention ne se limite pas à ces deux représentations. Dans un souci d'optimisation de l'approche thermique de l'installation, il est bien évident que ces schémas

pourront être adaptés par l'homme du métier avec un, deux, trois ou quatre échangeurs et avec une, deux, trois ou quatre fractions de MR1 détendues à des niveaux de pressions différents.

Après passage par le ballon de recette 103, le mélange réfrigérant lourd MR1 est éventuellement sous-refroidi de quelques degrés (2°C à 10°C) par l'échangeur 104 (représenté en figure 3) de façon à garantir que le mélange réfrigérant MR1 entre dans l'échangeur 1001 ou le train d'échangeurs sous forme complètement liquide. Cette étape facultative permet d'optimiser la distribution du MR1 dans les différentes passes du ou des échangeurs.

Au cours de son refroidissement dans l'échangeur 1001 ou le train d'échangeurs 1001-1, 1001-2 et 1001-3, le gaz naturel est soutiré dans le conduit 11 pour être fractionné. Une partie des hydrocarbures C2+ contenant au moins deux atomes de carbone est séparée du gaz naturel dans un système de séparation (2000) connu de l'homme de l'art. Le gaz naturel enrichi en méthane est envoyé vers le train d'échange 1002 via le conduit 12

Le mélange réfrigérant léger MR2 arrive dans 1002 par le conduit 32 et circule en parallèle et à co-courant avec le gaz naturel enrichi en méthane qui circule dans le conduit 12. Le mélange réfrigérant léger MR2 sortant de l'échangeur 1002 par le conduit 33 est détendu dans la vanne 44. A noter qu'il est possible d'utiliser en amont de la vanne 44, ou en remplacement de celle-ci, une turbine liquide. Le mélange réfrigérant léger MR2 détendu issu de la vanne 44 est renvoyé dans l'échangeur 1002 à contre-courant pour être vaporisé en réfrigérant et liquéfiant à contre-courant le gaz naturel et en réfrigérant à contre-courant le mélange réfrigérant léger MR2. Le gaz naturel sous-refroidi et liquéfié est évacué de l'échangeur 1002 par le conduit 13 et est envoyé vers une unité de déazotation 1003. En sortie de l'échangeur 1002, le mélange réfrigérant léger MR2 vaporisé est envoyé par le conduit 34 dans le compresseur 202 puis refroidi par l'échangeur 203 par échange de chaleur avec un fluide externe de refroidissement, par exemple de l'eau ou de l'air. La pression du mélange réfrigérant léger MR2 en sortie du compresseur 202 peut être comprise entre 2 MPa et 7 MPa. Si nécessaire, le mélange réfrigérant MR2 peut être soutiré du compresseur 202 pour être refroidi dans l'échangeur 204, puis être réintroduit par le conduit 35 dans le compresseur 202 pour être comprimé. La figure 3 illustre cette possibilité.

Dans le procédé décrit par les figures 2 et 3 le mélange réfrigérant léger MR2 n'est pas scindé en fractions séparées, mais, pour optimiser l'approche thermique dans l'échangeur 1002, le mélange réfrigérant léger MR2 peut également être scindé en deux ou trois fractions, chaque fraction étant détendue à un niveau de pression différent puis envoyée à différents étages du compresseur 202. Selon un mode de réalisation, l'élément 202 peut être constitué de plusieurs compresseurs arrangés en série ou en parallèle.

Dans une variante de l'invention du procédé de l'invention, le gaz naturel liquéfié sortant du train d'échange principal peut subir une déazotation ou une détente produisant du gaz combustible selon la teneur en azote du gaz naturel de charge. Le gaz naturel liquéfié est envoyé par le conduit 13 vers une colonne de déazotation ou un système d'un ou plusieurs flashes dans l'unité 1003. Le produit sortant par le conduit 50 représente le gaz naturel liquéfié final appauvri en azote; la fraction du gaz naturel riche en azote est comprimée et constitue le fuel gaz (conduit 51-1). Selon l'invention, une partie de cette fraction riche en azote alimente via le conduit 51-2 et le conduit 20-2 n'importe quel point du second circuit réfrigérant dans lequel circule le second mélange réfrigérant MR2. Néanmoins, le niveau de pression/température le plus approprié sera retenu par l'homme de l'art dans un souci d'efficacité et de moindre investissement. Dans le procédé représenté de manière non limitatif à la figure 3, l'injection de la fraction azotée se fait sur la capacité de garde de l'étage intermédiaire du compresseur 202.

Dans le procédé selon l'invention, le système de séparation 2000 permet la séparation des constituants du gaz naturel et/ou des constituants du premier mélange réfrigérant MR1 et/ou des constituants du second mélange réfrigérant MR2. Par soucis de simplifier la description du système de séparation représenté dans la figure 3, on considère que le gaz naturel entrant par le conduit 11 dans le système est exempt de constituants plus lourds que le propane. Le système de séparation représenté figure 2 et 3 est un dispositif de fractionnement qui comprend une colonne de séparation 2000-1, d'un déméthaniseur 2000-2, d'un dééthaniseur 2000-3 et un ballon de reflux 2000-4. L'homme de l'art sait adapter ce schéma en fonction de la composition du gaz naturel et du premier mélange MR1 et/ou du second mélange MR2. Il peut par exemple ajouter un débutaniseur si le gaz naturel comprend du butane. Le dispositif et le schéma de fractionnement décrits ci-dessous sont donnés à titre d'exemple non limitatif. Tout système et procédé de séparation connu par l'homme de l'art peut être utilisé dans le cadre de la présente invention.

Le gaz naturel partiellement sous-refroidi est envoyé dans la colonne 2000-1 où il est séparé en un flux de tête de colonne constitué de gaz naturel enrichi en méthane et un flux de queue de colonne constitué de gaz naturel enrichi en éthane et composés plus lourds que l'éthane. Le flux de tête de colonne est envoyé par le conduit 11-1 dans l'échangeur 1001 ou le train d'échangeurs 1001-1, 1001-2 et 1001-3. Le gaz naturel enrichi en méthane ainsi refroidi et partiellement liquéfié est envoyé via le conduit 11-2 dans le ballon de reflux 2000-4. Le flux de queue de colonne enrichi en éthane et composés plus lourds que l'éthane est envoyé via le conduit 14 vers le déméthaniseur 2002-2.

Le ballon de reflux 2000-4 permet de séparer la phase liquide (plus riche en méthane) et la phase vapeur (plus riche en azote). La fraction gazeuse est envoyée par le

conduit 12 dans l'échangeur 1002 du deuxième circuit réfrigérant pour y être liquéfiée. Une fraction de cette phase liquide est envoyée du fond de ballon 2000-4 via le conduit 15a vers la colonne de séparation 2000-1 comme reflux. L'autre fraction de cette phase liquide est envoyée vers le déméthaniseur 2000-2 via le conduit 15b comme reflux.

- 5 En tête de déméthaniseur, une première fraction du méthane est extraite via le conduit 17-1 et est optionnellement envoyée via ce conduit vers une unité de valorisation. Une seconde fraction du méthane peut être envoyée via le conduit 17b vers l'échangeur 1002 pour être liquéfiée. Le méthane sous-refroidi est envoyé vers une unité de stockage, éventuellement en mélange avec le gaz naturel liquéfié, ou de valorisation via le conduit 17c.
- 10 Selon l'invention, une troisième fraction du méthane peut être envoyée via le conduit 17-2, puis via le conduit 20-2 dans le second circuit réfrigérant (II) dans lequel circule le mélange réfrigérant MR2. Cette étape permet de faire évoluer sa composition en modifiant sa concentration en méthane.

- Le flux de queue du déméthaniseur 2000-2 alimente le dééthaniseur via le conduit
- 15 16. Le flux de tête du dééthaniseur comprenant essentiellement de l'éthane est optionnellement envoyé via le conduit 18-1 vers une unité de stockage et/ou de valorisation. Selon l'invention, une fraction de l'éthane peut être envoyée via le conduit 18-2 et le conduit 20-2 dans le second circuit de réfrigération (II) dans lequel circule le second mélange réfrigérant MR2. Dans une variante de l'invention, une fraction d'éthane peut aussi être
- 20 envoyée via le conduit 18-3 et le conduit 20-1 dans le premier circuit réfrigérant (I) dans lequel circule le mélange réfrigérant MR1. Ces étapes permettent respectivement d'alourdir la composition du MR2 et/ou d'alléger celle du MR1 en modifiant leurs concentrations en éthane.

- Le flux de queue du dééthaniseur contenant essentiellement du propane est
- 25 optionnellement envoyé via le conduit 19-1 vers une unité de stockage et/ou de valorisation. Selon l'invention, une fraction du propane peut être envoyée via les conduits 19-2 et 20-1 dans le premier circuit réfrigérant (I) dans lequel circule le premier mélange réfrigérant MR1. Cette étape permet d'alourdir la composition du premier mélange réfrigérant MR1 en modifiant sa concentration en propane.

- 30 Selon l'invention (références aux figure 2 et 3), une fraction du mélange réfrigérant lourd MR1 peut être soutirée du premier circuit de réfrigération (I) via le conduit 28 et/ou une fraction de mélange réfrigérant léger MR2 est soutirée du second circuit de réfrigération (II) via le conduit 36 pour les envoyer vers le dispositif de fractionnement 2000 avec le gaz naturel circulant dans le conduit 11. Dans une variante de l'invention, la fraction du mélange
- 35 réfrigérant lourd MR1 soutirée peut être sous-refroidie par échange de chaleur avant être injectée dans le dispositif de fractionnement. Les fractions soutirées de mélanges réfrigérants lourd MR1 et/ou léger MR2 peuvent être prélevées à n'importe quel point des

boucles de réfrigération, et injectées à n'importe quel point du fractionnement, comme illustré par la figure 2. Néanmoins, les niveaux de pression/température les plus appropriés seront retenus par l'homme de l'art dans un souci d'efficacité et de moindre investissement. Dans le procédé représenté de manière non limitatif à la figure 3, la fraction de mélange réfrigérant
5 lourd MR1 est envoyée depuis la phase liquide du ballon de recette 103 vers le dééthaniseur (colonne 2000-3) ; la fraction de mélange réfrigérant léger MR2 est envoyée depuis la sortie du train d'échange 1001 vers le déméthaniseur (colonne 2000-2).

Le méthane via le conduit 17-2, l'éthane via le conduit 18-2 et le conduit 18-3 et le propane via le conduit 19-2 séparés dans le dispositif de fractionnement 2000 sont envoyés
10 vers les boucles (ou circuits) de mélange réfrigérant lourd MR1 via le conduit 20-1 et/ou de mélange réfrigérant léger MR2 via le conduit 20-2 en n'importe quel point des circuits réfrigérants (I) et (II), comme illustré par la figure 2. Néanmoins, le niveau de pression/température le plus approprié sera retenu par l'homme de l'art dans un souci d'efficacité et de moindre investissement. Dans le procédé représenté de manière non
15 limitatif à la figure 3,, l'injection se fait sur les capacités de garde des compresseurs les plus basses en pression. Les excès de méthane, éthane et propane peuvent être envoyés aux stockages ou unités de valorisation via les conduits respectifs 17-1, 18-1 et 19-1, comme dans l'art antérieur.

20 Une variante de l'invention représentée par la figure 3, consiste à soutirer la fraction de mélange réfrigérant lourd MR1 depuis le ballon via une pompe 110 pour l'envoyer dans le système de séparation 2000 vers le dééthaniseur (colonne 2000-3). Cette variante permet de bénéficier de l'invention pendant les phases de démarrage, ce qui permet à la fois d'éviter de perdre d'éthane ou des GPL à la torche et d'accélérer la procédure de démarrage, dans
25 des conditions optimales de mise en froid pour les échangeurs.

Des capteurs de température extérieure, des vannes sur les différents conduits et des moyens de contrôle automatiques de ces vannes en fonction de la température extérieure sont disposés sur l'ensemble des circuits réfrigérants et sur le système de
30 séparation de façon à ce que la modification de la composition du ou des mélanges réfrigérants se fasse de manière automatique en fonction des variations de la température extérieure. Ces capteurs, vannes et moyens de contrôle sont dirigés via un ordinateur et un programme. Ainsi, l'optimisation des mélanges réfrigérants peut être réalisée de façon automatisée via un programme de contrôle avancé.

EXEMPLE

Les procédés selon l'invention décrits par les figures 2 et 3 sont illustrés par l'exemple numérique suivant.

- 5 Cet exemple permet d'appréhender le bénéfice apporté par le procédé de la figure 3 (selon l'invention) par rapport au procédé de la figure 4 (selon l'art antérieur).

10 Le gaz naturel arrive par la ligne 10 à une pression de 6,6 MPa à une température de 10°C et à un débit de 9007 m³.h⁻¹. La composition de ce gaz en pourcentages molaires est la suivante : azote : 1,8 % ; méthane : 93,3 % ; éthane : 3,3 % ; propane : 1,2 % ; mélange d'i-butane et n-butane : 0,4 %.

Le refroidissement des mélanges réfrigérants après leur compression s'effectue avec de l'air dont la température est de 30°C la nuit et de 40°C le jour.

15

Les circuits fonctionnent avec 160 tonnes de mélange réfrigérant lourd MR1 et 50 tonnes de mélange réfrigérant léger MR2. Le dééthaniseur 2003 est alimenté par 10,9 tonnes/h de mélange éthane/propane. Le déméthaniseur 2001 est alimenté par 16,2 tonnes/h de mélange éthane/propane.

20

Procédé selon la figure 4 (non conforme à l'invention):

Selon le procédé de l'art antérieur décrit à la figure 4, le gaz naturel arrive par le conduit 10, le premier mélange réfrigérant MR1 circulant dans le conduit 21 et le second mélange réfrigérant circulant dans le conduit 31 entrent dans l'échangeur de chaleur 1001 (potentiellement constitué de un ou plusieurs échangeurs de chaleur 1001-1, 1001-2 et 1001-3 ; figure 4) pour y circuler selon des directions parallèles et à co-courant. Le gaz naturel sort de l'échangeur de chaleur 1001 par le conduit 11 et est envoyé vers un dispositif de fractionnement 2000 dans lequel sont extraits les hydrocarbures constituant le gaz de pétrole liquéfié. L'éthane et les gaz de pétrole liquéfié (GPL) c'est-à-dire le propane et le butane sont envoyés vers des unités de valorisation ou vers des unités de stockage respectivement par les conduits 17a, 18a et 19a. Le gaz naturel enrichi en méthane sort de l'unité de fractionnement par le conduit 12 et est envoyé vers l'échangeur de chaleur 1002 (potentiellement constitué de un ou plusieurs échangeurs de chaleur) pour être liquéfié. Le second mélange réfrigérant MR2 sort par le conduit 32 de l'échangeur 1001 totalement condensé et de préférence sous-refroidi à une température comprise entre -30°C et -70°C. Ce second mélange réfrigérant arrivant dans l'échangeur 1002, circule en parallèle et à co-

courant avec le gaz naturel enrichi en méthane. Le second mélange réfrigérant sortant de l'échangeur 1002 par le conduit 33 est détendu par la vanne 44, puis envoyé à contre-courant pour être vaporisé en réfrigérant à contre courant le gaz naturel enrichi en méthane et le second mélange réfrigérant. Le gaz naturel sous-refroidi et liquéfié est évacué par le conduit 13 vers une unité de déazotation 1003 d'où sortent le gaz naturel liquéfié et déazoté via le conduit 50 et un gaz combustible riche en azote via le conduit 51.

- La nuit :

Le train d'échange de chaleur 1001 met en œuvre un premier mélange réfrigérant MR1 dont la composition est en pourcentages molaires : méthane : 0,5% ; éthane : 48,5% ; propane : 50,5% et i-butane : 0,5%.

Le train d'échange de chaleur 1002 met en œuvre un deuxième mélange réfrigérant MR2 dont la composition est en pourcentages molaires : azote : 6% ; méthane : 39% ; éthane : 54% et propane : 1%.

La température du gaz naturel rentrant dans le train d'échange 1002 par le conduit 12 est de -65°C. La température du gaz naturel liquéfié sortant du train d'échange 1002 par le conduit 13 est de -153,5°C.

Les consommations énergétiques sont les suivantes :

- Compresseur 101 : 78 461 kW
- Compresseur 202 : 82 326 kW

La nuit, la production de gaz naturel liquéfié en sortie du train d'échange 1002 est de 529 353 kg/h soit équivalent à 4,24 MTPA (million de tonnes par an).

La nuit, la consommation énergétique des cycles réfrigérants est de 40,24 MW/(MTPA).

- Le jour :

Selon le procédé de l'art antérieur de la figure 4, il n'y a pas d'ajustement de la composition du ou des mélanges réfrigérants lors du passage jour/nuit. La liquéfaction sera donc réalisée de jour avec les compositions optimisées pour la production en « cas nuit » et rappelée ci-dessous.

Le train d'échange de chaleur 1001 met en œuvre un premier mélange réfrigérant MR1 dont la composition est en pourcentages molaires : méthane : 0,5% ; éthane : 48,5% ; propane : 50,5% et i-butane : 0,5%.

Le train d'échange de chaleur 1002 met en œuvre un deuxième mélange réfrigérant MR2 dont la composition est en pourcentages molaires : azote : 6% ; méthane : 39% ; éthane : 54% et propane : 1%.

Le débit de gaz naturel liquéfié produit le jour est diminué en fonction des puissances des compresseurs. Les mélanges réfrigérants arrivant plus chaud dans le train d'échange 1001, c'est la puissance sur le compresseur 101 qui sera limitante :

- 5 – Compresseur 101: 78 539 kW
 – Compresseur 202: 72 273 kW

Le jour, la production de gaz naturel en sortie du train d'échange 1002 est de 443 689 kg/h soit équivalent à 3,55 MTPA (million de tonnes par an).

10 Le jour, la consommation énergétique des cycles réfrigérants est de 44,49 MW/(MTPA). Elle est donc sensiblement augmentée par rapport à celle des cycles réfrigérants fonctionnant la nuit.

Procédé selon la figure 3 (conforme à l'invention):

- 15 • La nuit :

Le train d'échange de chaleur 1001 met en œuvre un premier mélange réfrigérant MR1 dont la composition est en pourcentages molaires : méthane : 0,5% ; éthane : 48,5% ; propane : 50,5% ; i-butane : 0,5%.

20 Le train d'échange de chaleur 1002 met en œuvre un deuxième mélange réfrigérant MR2 dont la composition est en pourcentages molaires : azote : 6% ; méthane : 39% ; éthane : 54% ; propane : 1%.

La température du gaz naturel rentrant dans le train d'échange 1002 par le conduit 12 est de -65°C. La température du gaz naturel liquéfié sortant du train d'échange 1002 par le conduit 13 est de -153,5°C.

25

Les consommations énergétiques sont les suivantes :

- Compresseur 101 : 78 461 kW
 – Compresseur 202: 82 326 kW

30 La nuit, la production de gaz naturel liquéfié en sortie du train d'échangeurs 1002 est de 529 353 kg/h soit équivalent à 4,24 MTPA (million de tonnes par an).

La nuit, la consommation des cycles réfrigérants est de 40,24 MW/(MTPA).

- Le jour :

35 Selon le procédé de l'invention illustré à la figure 3, les compositions des mélanges réfrigérants MR1 et MR2 ont été modifiées lors du passage jour/nuit. La liquéfaction est donc

réalisée de jour avec les compositions optimisées pour la production en « cas jour » et sont données ci-dessous.

Le train d'échange de chaleur 1001 met en œuvre un premier mélange réfrigérant MR1 dont la composition est en pourcentages molaires : méthane : 0,5% ; éthane : 44,5% ; propane : 54,5% et i-butane : 0,5%.

Le train d'échange de chaleur 1002 met en œuvre un deuxième mélange réfrigérant MR2 dont la composition est en pourcentages molaires : azote : 6%, méthane : 36% ; éthane : 57% et propane : 1%.

La puissance sur le compresseur 101 est toujours sera limitante :

- Compresseur 101 : 78 442 MW
- Compresseur 202 : 73 410 MW

Le jour, la production de gaz naturel liquéfié en sortie du train d'échange 1002 est de 461 170 kg/h soit 3,69 MTPA (million de tonnes par an).

Le jour, la consommation des cycles réfrigérants est de 43,35 MW/(MTPA). Elle est légèrement supérieure à la consommation énergétique nocturne, mais elle est inférieure à celle de l'art antérieur qui est de 44,49 MW/(MTPA).

Cet exemple illustre l'intérêt de modifier rapidement la composition du ou des mélanges réfrigérants lorsque la température varie sur une courte période de temps ($\leq$ à 12 heures). Le procédé conforme à l'invention présente une efficacité améliorée au procédé non conforme.

Comparaison des coûts opératoires du procédé selon l'invention et du procédé selon l'art antérieur.

Entre le jour et la nuit, la composition du mélange réfrigérant lourd MR1 est modifiée par un ajout de 4% propane et un retrait de 4% d'éthane; la composition du mélange réfrigérant léger MR2 est modifiée par un ajout de 1,5% d'éthane et d'un retrait 1,5 tonne de méthane.

Dans le procédé selon l'art antérieur, cela reviendrait à soutirer des circuits réfrigérants 1 tonne/h de mélange MR1 et 0,32 tonne/h de mélange MR2 sur une période de 12 heures, puis à injecter dans le premier circuit réfrigérant 6,4 tonnes de propane pur et dans le second circuit réfrigérant 1,5 tonnes d'éthane pur.

Dans le procédé selon l'invention, on soutire 1 tonne/h de mélange réfrigérant MR1 sur une période de 12 heures que l'on envoie dans le dééthaniseur pour le fractionner. La colonne du dééthaniseur doit être surdimensionnée de 10% pour traiter la fraction du mélange réfrigérant MR1 qui est soutirée. La quantité de MR2 devant être fractionnée par le
5 déméthaniseur (0,32 tonne/h de mélange MR2 soutirée sur une période de 12h) est négligeable par rapport à la quantité de mélange éthane/propane traitée par le déméthaniseur (16,2 tonnes/h).

Le surdimensionnement du dééthaniseur est moins coûteux que l'injection journalière
10 d'au moins 6,4 tonnes propane pur et de 1,5 tonne de éthane pur.

Cet exemple démontre que le procédé selon l'invention est plus économique que le procédé de l'art antérieur.

REVENDECATIONS MODIFIEES

1. Procédé de liquéfaction d'un gaz naturel dans lequel :

- 5 - on refroidit au cours d'au moins une étape de réfrigération le gaz naturel par échange de chaleur avec au moins un mélange réfrigérant circulant dans un circuit de réfrigération (I),
- on injecte dans un système de séparation au moins une fraction du gaz naturel,
- on soutire dudit circuit de réfrigération au moins une fraction dudit mélange réfrigérant,
- 10 - on injecte ladite fraction soutirée du mélange réfrigérant dans ledit système de séparation,
- on sépare dans ledit système de séparation ladite fraction du gaz naturel et ladite fraction soutirée du mélange réfrigérant pour obtenir au moins deux constituants,
- on injecte dans ledit circuit réfrigérant au moins un constituant obtenu à l'étape de
- 15 séparation précédente pour modifier la composition dudit mélange réfrigérant.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit mélange réfrigérant circulant dans ledit circuit de réfrigération est comprimé, puis condensé par refroidissement, puis est détendu et vaporisé pour refroidir le gaz naturel.

20

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel ledit mélange réfrigérant est stocké dans un moyen de stockage avant d'être détendu et vaporisé pour refroidir le gaz naturel.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel on soutire du moyen de stockage ladite

25 fraction du mélange réfrigérant avant son injection dans le système de séparation.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on refroidit le gaz naturel jusqu'à obtenir un gaz naturel liquide.

30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant en outre les étapes suivantes:

- on refroidit au cours d'une seconde étape de réfrigération jusqu'à sa liquéfaction le gaz naturel refroidi au cours de l'étape de réfrigération précédente par échange de chaleur avec un second mélange réfrigérant circulant dans un second circuit de
- 35 réfrigération (II),

- on refroidit ledit second mélange réfrigérant circulant dans ledit second circuit de réfrigération (II) par échange de chaleur avec le mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I).

- 5 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel on comprime et refroidit à l'aide d'un fluide externe de refroidissement ledit second mélange réfrigérant avant qu'il soit refroidit par échange de chaleur avec le mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I).
- 10 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel l'étape de soutirage d'au moins une fraction de mélange réfrigérant s'effectue dans le premier circuit de réfrigération (I) et/ou le second circuit de réfrigération (II).
- 15 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel lorsque l'étape de soutirage d'au moins une fraction de mélange réfrigérant s'effectue dans le premier circuit de réfrigération (I), on soutire dudit moyen de stockage ladite fraction du mélange réfrigérant.
- 20 10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel lorsque l'étape de soutirage d'au moins une fraction de mélange réfrigérant s'effectue dans le second circuit de réfrigération (II), on soutire ladite fraction du second mélange réfrigérant après son refroidissement par échange de chaleur avec le mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I).
- 25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel l'étape d'injection d'au moins un constituant obtenu à l'étape de séparation s'effectue dans le premier circuit de réfrigération (I) et/ou dans le second circuit réfrigérant (II) pour modifier la composition du mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I) et/ou la composition du second mélange réfrigérant circulant dans le second circuit de réfrigération (II).
- 30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, dans lequel on sous-refroidit par échange de chaleur au moins une fraction soutirée du ou des mélanges réfrigérants avant son (leurs) injection(s) dans ledit système de séparation.
- 35 13. Procédé selon l'une quelconques des revendications 7 à 12, dans lequel l'étape d'injection d'au moins un constituant s'effectue avant l'étape de compression dudit mélange réfrigérant circulant dans le premier circuit de réfrigération (I) et/ou avant l'étape de compression dudit second mélange réfrigérant circulant dans le second circuit de réfrigération (II).

14. Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 13, dans lequel ledit gaz naturel liquéfié est déazoté dans une unité de déazotation pour obtenir une fraction riche en azote et un gaz naturel liquéfié pauvre en azote et dans lequel une partie de ladite fraction riche en azote est injectée dans au moins un circuit de réfrigération.

5

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction du gaz naturel injectée dans le système de séparation est préalablement refroidi et/ou liquéfié par échange de chaleur avec au moins un mélange réfrigérant.

10

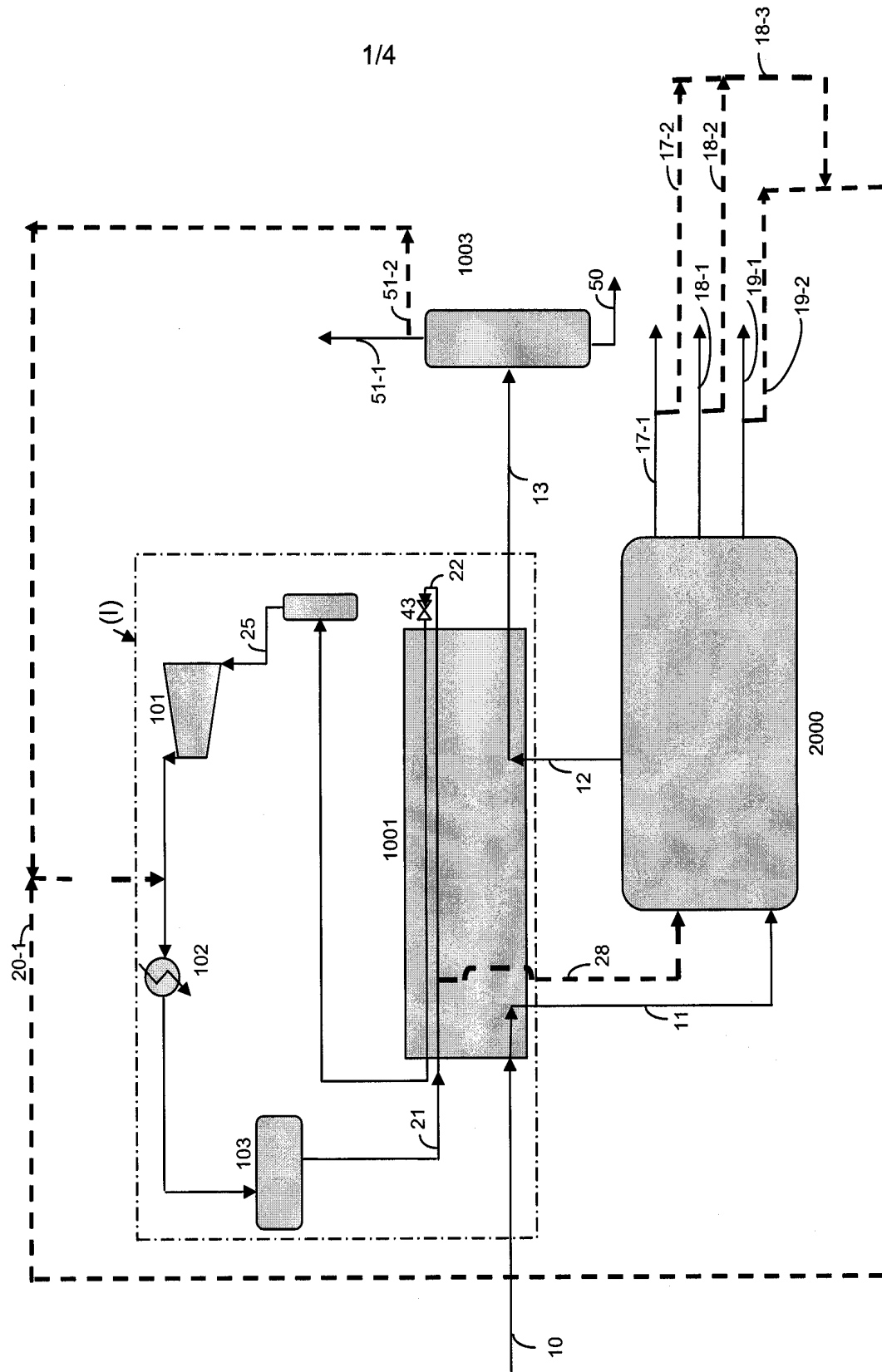


Fig. 1

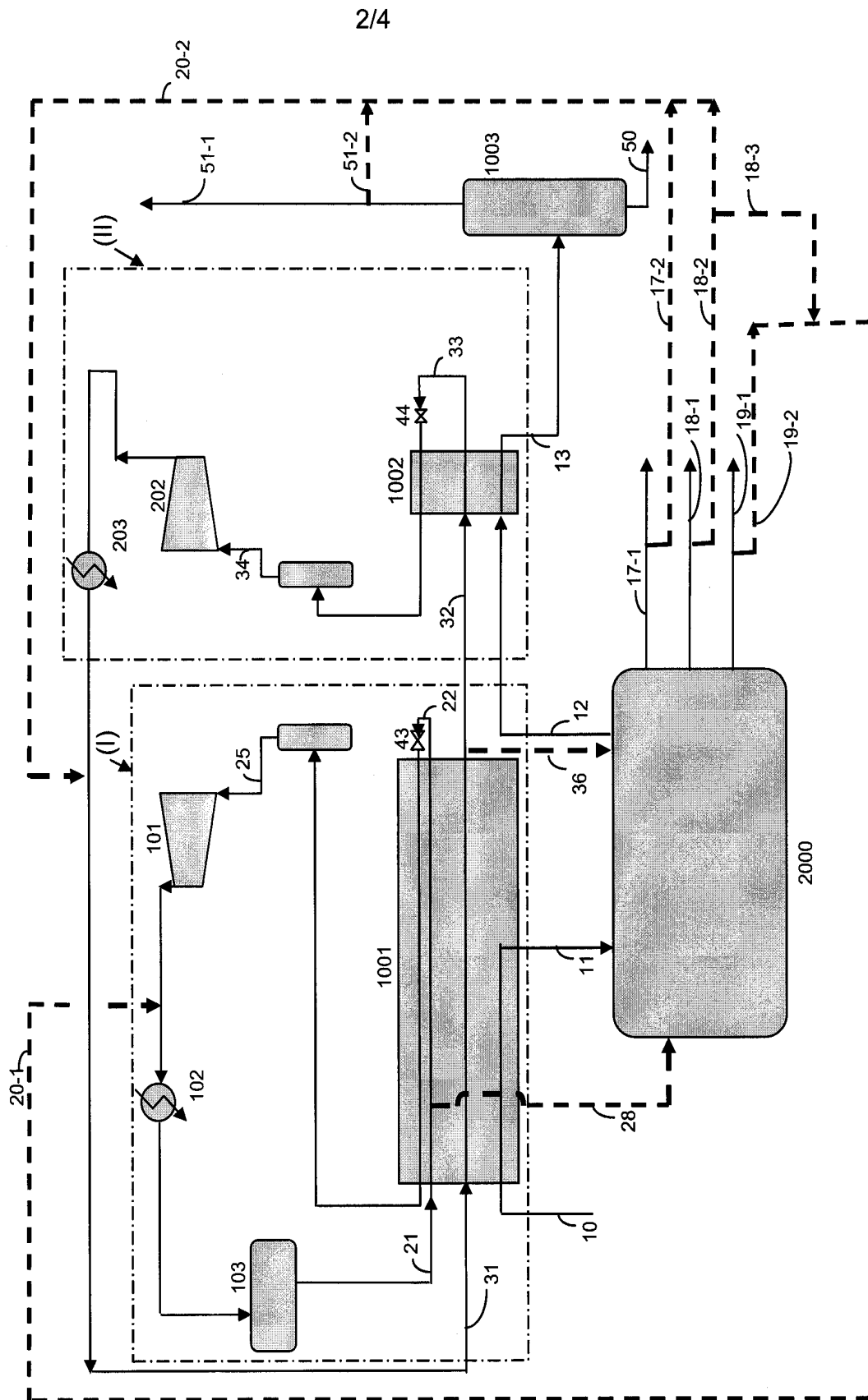


Fig. 2

3/4

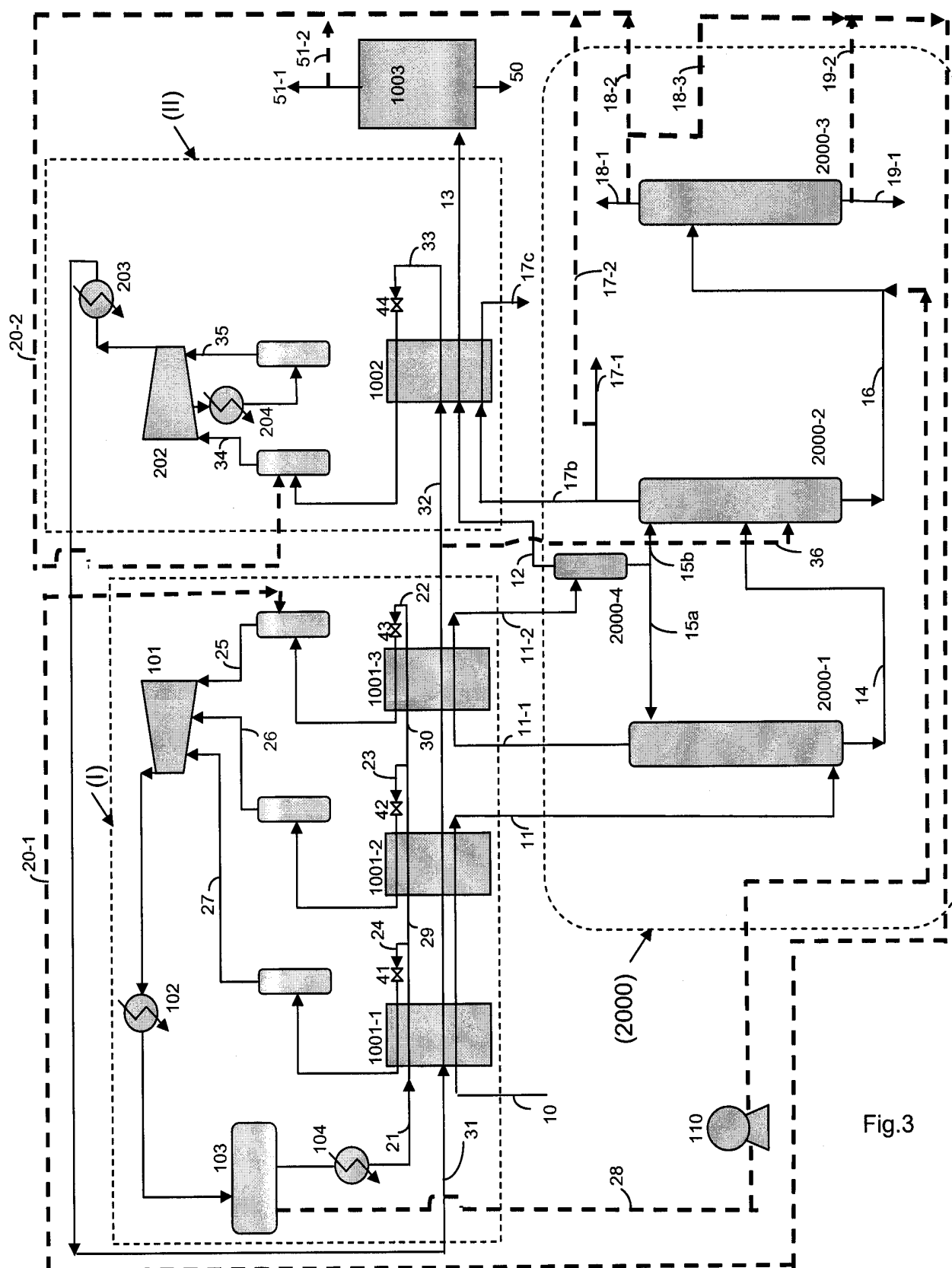


Fig.3

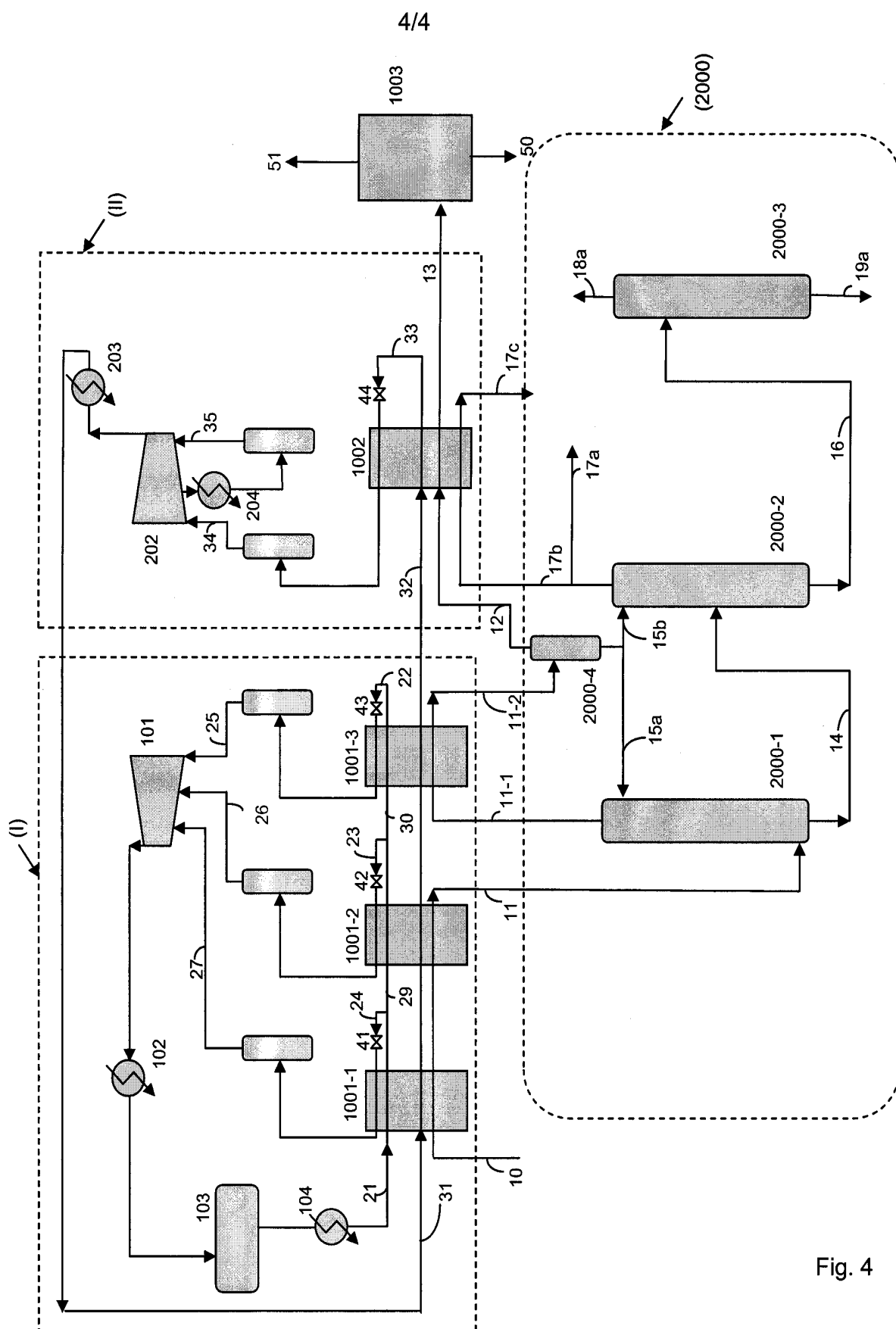


Fig. 4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 742925
FR 1003885

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		
X	US 3 274 787 A (MAURICE GRENIER ET AL) 27 septembre 1966 (1966-09-27)	1-5,14, 15	F25J1/02 F25J3/02
Y	* colonne 2, ligne 16-21; figure 2 * * colonne 5, ligne 26-50 * * colonne 6, ligne 3-10 * * colonne 6, ligne 74 - colonne 7, ligne 3 *	6-13	C09K5/04
X	----- US 3 729 945 A (LINNETT D) 1 mai 1973 (1973-05-01)	1-5,14, 15	
Y	* colonne 2, ligne 21-27; figures * * colonne 3, ligne 1-43 *	6-13	
Y	----- GB 1 572 898 A (SHELL INT RESEARCH) 6 août 1980 (1980-08-06) * page 2, ligne 125 - page 3, ligne 17; figure * * page 3, ligne 129 - page 4, ligne 2 * * page 5, ligne 61-64 *	6-13	
A	----- US 5 139 548 A (LIU YU-NAN [US] ET AL) 18 août 1992 (1992-08-18) * colonne 8, ligne 5-17 * * colonne 11, ligne 3-23; figure 3; exemples; tableaux *	3,4,6,7, 10,11,13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) F25J
A	----- WO 2009/063092 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]; VAN AKEN MICHEL GIJSBERT [NL]; VAN DAM JORDA) 22 mai 2009 (2009-05-22) * page 12, ligne 7-26; figure 2 * * page 13, ligne 29 - page 14, ligne 8 * * page 28, ligne 21 - page 29, ligne 21 *	3,4,9, 11,13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mai 2011		Göritz, 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 1003885 FA 742925**

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 **25-05-2011**

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 3274787	A	27-09-1966	DE	1501690 A1	03-04-1969
			DE	1776248 A1	10-10-1974
			FR	86485 E	18-02-1966
			GB	1125182 A	28-08-1968
			NL	6512165 A	21-03-1966
			US	RE30140 E	06-11-1979

US 3729945	A	01-05-1973	GB	1279088 A	21-06-1972

GB 1572898	A	06-08-1980	AU	506919 B2	31-01-1980
			AU	2442177 A	26-10-1978
			CA	1053568 A1	01-05-1979

US 5139548	A	18-08-1992	AU	643906 B2	25-11-1993
			AU	2058892 A	04-02-1993
			CA	2074654 A1	01-02-1993
			CN	1069117 A	17-02-1993
			DZ	1601 A1	17-02-2002
			EP	0529307 A1	03-03-1993
			JP	2081617 C	23-08-1996
			JP	5196349 A	06-08-1993
			JP	7092322 B	09-10-1995
NO	923009 A	01-02-1993			

WO 2009063092	A2	22-05-2009	AU	2008322798 A1	22-05-2009
			GB	2465952 A	09-06-2010
			US	2010293996 A1	25-11-2010
