

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 30.09.91.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la demande : 02.04.93 Bulletin 93/13.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite: COMPAGNIE FRANÇAISE D'ETUDES ET DE CONSTRUCTION «TECHNIP» — FR.

⑦② Inventeur(s) : Paradowski Henri.

⑦③ Titulaire(s) :

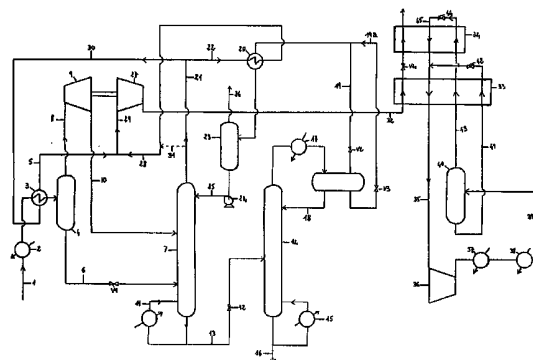
⑦④ Mandataire : Cabinet Weinstein.

⑤④ Procédé de liquéfaction de gaz naturel.

⑤⑦ Procédé de liquéfaction de gaz naturel comportant une étape préalable de fractionnement du gaz.

Le gaz (1) est refroidi et séparé en phase liquide (6) et phase gazeuse (8). Cette dernière est détendue (9) et jointe à la phase liquide dans la colonne (7). En tête on sépare le gaz enrichi en méthane (21) qui est recomprimé (27) et envoyé à la liquéfaction (32, 33, 34). La phase liquide de fond de colonne (7) est détendue et rectifiée dans la colonne (14); l'effluent de tête (19) est condensé (20) et renvoyé comme reflux (25) à la colonne (7). La pression dans la colonne (7) est supérieure à celle de la colonne (14). On sépare les hydrocarbures C₃+ en fond (16). La liquéfaction du méthane (33, 34) est conventionnelle.

Utilisation pour la production de méthane liquide à transporter par voie de terre ou de mer.



1 L'invention concerne un procédé de liquéfaction de gaz naturel
comportant la séparation d'hydrocarbures plus lourds que le
méthane.

Le gaz naturel et les autres courants gazeux riches en méthane
5 sont couramment disponibles en des sites éloignés des lieux
d'utilisation, et il est donc courant de liquéfier le gaz
naturel afin de le transporter par terre ou par mer. La
liquéfaction est largement pratiquée à l'heure actuelle et la
littérature et les brevets décrivent de nombreux procédés et
10 appareils de liquéfaction. Les brevets US-A-3945 214, 4251
247, 4274 849, 4339 253 et 4539 028 sont des exemples de tels
procédés.

Il est également connu de fractionner les courants
d'hydrocarbures légers, renfermant par exemple du méthane et
15 au moins un hydrocarbure supérieur tel que éthane à hexane ou
supérieur, par cryogénie.

Ainsi le brevet US-A-4690 702 décrit un procédé dans lequel la
charge d'hydrocarbures sous pression élevée (P_1) est
refroidie de manière à provoquer la liquéfaction d'une partie
20 des hydrocarbures, on sépare une phase gazeuse (G_1) d'une
phase liquide (L_1), on détend la phase gazeuse (G_1) pour
abaisser sa pression à une valeur (P_2) plus basse que (P_1), on
envoie la phase liquide (L_1) et la phase gazeuse (G_1) sous la

1 pression (P_2) dans une première zone de fractionnement, par
exemple une colonne de purification - réfrigération par
contact, on soutire en tête un gaz résiduaire (G_2) riche en
méthane dont on élève ensuite la pression à une valeur (P_3),
5 on soutire en fond une phase liquide (L_2), on envoie la phase
(L_2) dans une seconde zone de fractionnement, par exemple une
colonne de fractionnement, on soutire en fond une phase
liquide (L_3), enrichie en hydrocarbures supérieurs par exemple
 C_3+ , on soutire en tête une phase gazeuse (G_3), on condense au
10 moins une partie de la phase gazeuse (G_3) et on envoie au
moins une partie de la phase liquide condensée résultante (L_4)
comme alimentation supplémentaire en tête de la première zone
de fractionnement. Dans ce procédé, la seconde zone de
fractionnement fonctionne à une pression (P_4) supérieure à la
15 pression de la première zone de fractionnement, par exemple
0,5 MPa pour la première zone et 0,66 MPa pour la seconde
zone.

Avantageusement, dans le procédé précité, la détente de G_1 se
fait dans un turbodétendeur qui transmet au moins une partie
20 de l'énergie recueillie à un turbocompresseur qui élève la
pression de G_2 jusqu'à la valeur P_3 .

L'intérêt d'un tel procédé est de recueillir, avec un
rendement élevé, des condensats tels que C_3 , C_4 , essence,
etc... qui sont
25 des produits de valeur.

1 On a déjà proposé d'associer une unité de fractionnement de
gaz naturel à une unité de liquéfaction, de manière à pouvoir
recueillir à la fois du méthane liquide et des condensats tels
que C_3 , C_4 et/ou supérieurs. De telles propositions sont
5 faites par exemple dans US-A-3 763 658 et US-A-4 065 278,
l'unité de liquéfaction pouvant être d'un type conventionnel.

La difficulté à surmonter, dans ce type d'installation, est
d'obtenir un coût de fonctionnement réduit. En particulier,
il est inévitable de recueillir le gaz recomprimé sous une
10 pression (P_3) plus faible que celle (P_1) sous laquelle il se
trouvait initialement, à moins de consommer de l'énergie
supplémentaire. Or la liquéfaction ultérieure du méthane est
d'autant plus aisée que sa pression est plus élevée.

Il y a donc place dans la technique pour un procédé économique
15 de fractionnement d'hydrocarbures du gaz naturel et
liquéfaction subséquente du méthane.

Le procédé de l'invention se distingue, pour sa partie
fractionnement, du procédé de US-A-4 690 702, en ce que les
pressions mises en oeuvre dans les zones de fractionnement
20 sont plus élevées que celles précédemment utilisées et en ce
que la seconde zone de fractionnement opère sous une pression
plus faible que la première zone de fractionnement.

1 Selon l'invention, la charge gazeuse d'hydrocarbures renfermant du méthane et au moins un hydrocarbure plus lourd que le méthane, sous pression P_1 , est refroidie en une ou plusieurs étapes de manière à former au moins une phase

5 gazeuse G_1 , on détend la phase gazeuse G_1 pour abaisser sa pression de la valeur P_1 à une valeur P_2 plus basse que P_1 , on envoie le produit de la détente sous pression P_2 dans une première zone de fractionnement par contact, on soutire en tête un gaz résiduaire G_2 enrichi en méthane, on soutire en

10 fond une phase liquide L_2 , on envoie la phase liquide L_2 dans une seconde zone de fractionnement par distillation, on soutire en fond au moins une phase liquide L_3 , enrichie en hydrocarbures plus lourds que le méthane, on soutire en tête une phase gazeuse G_3 , on condense au moins une partie de la

15 phase gazeuse G_3 et on envoie au moins une partie de la phase condensée résultante L_4 à la première zone de fractionnement comme reflux, et on refroidit ensuite davantage le gaz résiduaire G_2 sous une pression au moins égale à P_2 , dans une zone de liquéfaction du méthane, de manière à obtenir un

20 liquide riche en méthane. Selon la caractéristique de l'invention, la pression P_4 dans la seconde zone de fractionnement est plus basse que celle P_2 de la première zone de fractionnement.

A titre d'exemple, le gaz est initialement disponible sous une

25 pression P_1 d'au moins 5 MPa, de préférence au moins 6 MPa.

1 Lors de la détente, on amène utilement sa pression à une
valeur P_2 telle que $P_2 = 0,3$ à $0,8 P_1$, P_2 étant choisi par
exemple entre 3,5 et 7 MPa, de préférence entre 4,5 et 6 MPa.
La pression P_4 de la seconde zone de fractionnement est
5 avantageusement telle que $P_4 = 0,3$ à $0,9 P_2$, P_4 ayant une
valeur comprise par exemple entre 0,5 et 4,5 MPa, de
préférence entre 2,5 et 3,5 MPa.

Plusieurs modes de réalisation peuvent être mis en oeuvre :

Selon un mode de réalisation préféré, la détente de G_1 se fait
10 dans un ou plusieurs turbodétendeurs accouplé(s) à un ou
plusieurs turbocompresseur(s) qui recomprime(nt) le gaz
résiduaire G_2 de la pression P_2 à une pression P_3 .

Selon un autre mode de réalisation préféré, au cours du
refroidissement initial du gaz, on forme au moins une phase
15 liquide L_1 en plus de la phase gazeuse G_1 , et on envoie la
phase liquide L_1 , après détente, dans ladite première zone de
fractionnement par contact.

Selon une autre variante, on condense en totalité la phase
gazeuse G_3 et on en envoie une partie à la seconde zone de
20 fractionnement comme reflux interne et le complément à la
première zone de fractionnement comme reflux. Pour arriver à
ce résultat, on peut agir sur le rebouilleur de la première

1 zone de fractionnement, de manière à contrôler le rapport
 C_1/C_2 de la phase liquide L_3 .

Si le refroidissement de la phase G_3 n'est pas suffisant pour
condenser totalement cette phase, ce qui est préféré, on peut
5 compléter la condensation en comprimant davantage, avec
refroidissement subséquent ladite phase G_3 .

L'invention est illustrée par la figure jointe. Le gaz naturel
de la conduite 1 traverse un ou plusieurs échangeurs 2, par
exemple du type à propane ou mélange liquide C_2/C_3 , et
10 avantageusement un ou plusieurs échangeurs utilisant des
fluides froids du procédé. De préférence, le fluide froid
provient par la ligne 5 de la première colonne de contact 7.
Le gaz, qui est ici partiellement liquéfié, est fractionné
dans le ballon 4 en liquide acheminé à la colonne 7 par la
15 ligne 6 équipée d'une vanne V_1 et en gaz acheminé par la ligne
8 au turbodétendeur 9. La détente provoque une liquéfaction
partielle du gaz et le produit de la détente est envoyé par la
ligne 10 à la colonne 7. Cette colonne est d'un type
classique, par exemple à plateaux ou à garnissage. Elle
20 comporte un circuit de rebouillage 11. L'effluent liquide du
fond de colonne est détendu par la vanne 12 et envoyé par la
ligne 13 à la colonne 14. Cette colonne, qui fonctionne à
pression plus élevée que la colonne 7, possède un rebouilleur
15. L'effluent liquide, enrichi en hydrocarbures supérieurs au

- 1 méthane, par exemple C_3+ , sort par la ligne 16. En tête, les vapeurs sont condensées en partie ou totalité dans le condenseur 17. La phase liquide résultante est renvoyée au moins en partie à la colonne 14 comme reflux par la ligne 18.
- 5 La phase gazeuse (ligne 19 et vanne V_2) est condensée ensuite, de préférence en totalité, par refroidissement de préférence dans l'échangeur 20 alimenté par au moins une partie du gaz résiduaire de tête de la colonne 7 (lignes 21 et 22).

En variante, la vanne V_2 est fermée si la totalité de la phase vapeur a été condensée dans 17. La vanne V_3 est ouverte et c'est alors la phase liquide qui est envoyée vers la colonne 7 par la ligne 19a. On peut aussi ouvrir les 2 vannes V_2 et V_3 et envoyer ainsi une phase mixte.

La phase liquide résultant du refroidissement dans l'échangeur 20 passe dans le ballon 23, la pompe de recompression 24 et retourne à la colonne 7 par la ligne 25 comme reflux. Si la condensation dans l'échangeur 20 n'est pas totale, ce qui est moins préféré, le gaz résiduel peut être évacué par la ligne 26. Le gaz résiduaire issu de la tête de la colonne 7 par la

20 ligne 21, dans la forme de réalisation précitée, passe par l'échangeur 20 avant d'être envoyé au turbocompresseur 27 par les lignes 28 et 29. Le turbocompresseur est entraîné par le turbodétendeur 9.

1 Selon une variante, une partie au moins du gaz résiduaire de la ligne 21 est envoyé par la ligne 30 à l'échangeur 3 pour refroidir le gaz naturel. Il rejoint alors le turbocompresseur 27 par les lignes 5 et 29.

5 Dans une autre variante non-représentée, le gaz résiduaire (ligne 21) passe successivement dans les échangeurs 20 et 3, ou inversement, avant de rejoindre le turbocompresseur 27.

 D'autres arrangements peuvent être prévus, ainsi que le comprendront les spécialistes, permettant d'assurer le
10 refroidissement nécessaire au gaz des lignes 1 et 19. On peut par exemple envoyer directement le gaz de la ligne 21 au compresseur 27 par la ligne 31 et assurer différemment le refroidissement des échangeurs 3 et 20.

 Après recompression dans le turbocompresseur 27, le gaz est
15 envoyé par la ligne 32, pouvant comporter un ou plusieurs échangeurs non-représentés, à une unité conventionnelle de liquéfaction du méthane, représentée ici de façon simplifiée. Il traverse un premier échangeur de refroidissement 33, puis la vanne de détente V_4 et un second échangeur de
20 refroidissement 34 où s'achèvent la liquéfaction et le sous-refroidissement. Le circuit frigorigène, de type conventionnel ou perfectionné (on peut par exemple utiliser le circuit de US-A-4 274 849) est schématisé ici par l'emploi d'un fluide multi-composants par exemple un mélange d'azote,

1 de méthane, éthane et propane, initialement à l'état gazeux
(ligne 35), qui est comprimé par un ou plusieurs compresseurs
tels que 36, refroidi par le milieu extérieur, air ou eau,
dans un ou plusieurs échangeurs tels que 37, refroidi
davantage dans
5 l'échangeur 38, par exemple par du propane ou un mélange C_2/C_3
liquide. Le mélange partiellement condensé parvient au ballon
40 par la ligne 39. La phase liquide passe par la ligne 41
dans l'échangeur 33, est détendue par la vanne 42 et retourne
vers la ligne 35 en traversant l'échangeur 33 où elle se
10 réchauffe en refroidissant les courants 32 et 41. La phase
vapeur du ballon 40 (ligne 43) traverse les échangeurs 33 et
34, où elle est condensée, puis est détendue dans la vanne 44
et traverse les échangeurs 34 et 33 par les lignes 45 et 35.

Sous forme résumée, la liquéfaction du méthane est réalisée
15 par mise en contact indirect avec une ou plusieurs fractions
d'un fluide multicomposants en cours de vaporisation et
circulant en circuit fermé comprenant une compression, un
refroidissement avec liquéfaction donnant un ou plusieurs
condensats et la vaporisation des dits condensats constituant
20 ledit fluide multicomposants.

A titre d'exemple non limitatif, on traite un gaz naturel
ayant la composition suivante, en % molaire :

Méthane	90,03
---------	-------

- 10 -

1	Ethane	5,50
---	--------	------

	Propane	2,10
--	---------	------

	C ₄ - C ₆	2,34
--	---------------------------------	------

	Mercaptans	0,03
--	------------	------

5		100,00
---	--	--------

sous une pression de 8 MPa.

Après refroidissement par du propane liquide et par l'effluent de tête de la colonne 7, le gaz parvient au ballon 4 à la température de -42°C. La phase liquide est envoyée par la ligne 6 à la colonne 7, et la phase gazeuse détendue par le turbodétendeur jusqu'à 5 MPa. La phase liquide collectée (ligne 13) à la température de + 25°C est détendue jusqu'à 3,4 MPa dans la vanne 12 puis fractionnée dans la colonne 14 qui reçoit le reflux de la ligne 18. Cette colonne 14 a une température de fond de 130°C et une température tête de -13°C.

Le gaz résiduaire sort de la colonne 7 à -63°C et il est dirigé en partie vers l'échangeur 3 et en partie vers l'échangeur 20. Après recompression dans 27 utilisant

1 uniquement l'énergie du turbodétendeur 9, la pression du gaz est de 5,93 MPa. Ce gaz, dont la température est de -28°C, présente la composition molaire % suivante :

	Méthane	93,90
5	Ethane	5,51
	Propane	0,53
	C ₄ - C ₆	0,06

Mercaptans inférieur à 10 ppm

100,00

10 Ce courant représente 95,88% molaire du courant de charge de l'installation.

On constate que l'installation a permis d'éliminer la quasi-totalité des mercaptans du gaz à liquéfier.

La liquéfaction a lieu comme suit :

15 Le gaz est refroidi et condensé jusqu'à -126°C dans un premier faisceau de l'échangeur de chaleur 33 puis détendu

1 jusqu'à 1,4 MPa et sous-refroidi dans une second faisceau de
l'échangeur de chaleur 34 jusqu'à -160°C. De là il est envoyé
au stockage.

Le fluide réfrigérant a la composition molaire suivante :

5	N ₂	7 %
	Méthane	38 %
	Ethane	41 %
	Propane	14 %

Ce fluide est comprimé jusqu'à 4,97 MPa, refroidi à 40°C dans
10 un échangeur à eau 37, puis refroidi jusqu'à -25°C dans les
échangeurs représentés schématiquement par 38 au contact
indirect d'un mélange liquide C₂/C₃, puis fractionné dans le
séparateur 40 en donnant les phases liquide 41 et gazeuse 43.
La phase gazeuse est condensée et refroidie à -126°C dans un
15 second faisceau de l'échangeur 33 puis sous-refroidie jusqu'à
-160°C dans un faisceau de l'échangeur 34. Après détente à
0,34 MPa, elle sert à refroidir le gaz naturel et revient au
compresseur 36 après avoir traversé la calandre de chacun des
échangeurs 34 et 33 et avoir reçu le courant liquide de la
20 ligne 41 qui a traversé la vanne 42 après avoir été
sous-refroidi à -126°C dans 33.

1 A l'entrée du compresseur (ligne 35), la pression est de 0,3 MPa et la température de -28°C.

 A titre de comparaison, toutes choses sensiblement égales par ailleurs, quand on fait fonctionner la colonne 7 à 3,3 MPa
5 avec une température de +1°C en fond et -64°C en tête et la colonne 14 à 3,5 MPa, avec une température de 131°C en fond et -11.7°C en tête, c'est-à-dire dans des conditions qui se déduisent de l'enseignement du brevet US-A-4 690 702, déjà nommé, la pression du gaz à la sortie du turbocompresseur 27 atteint
10 seulement 5,33 MPa, et la température -24°C, ce qui est beaucoup moins avantageux pour la liquéfaction subséquente et nécessitera une dépense d'énergie nettement plus importante.

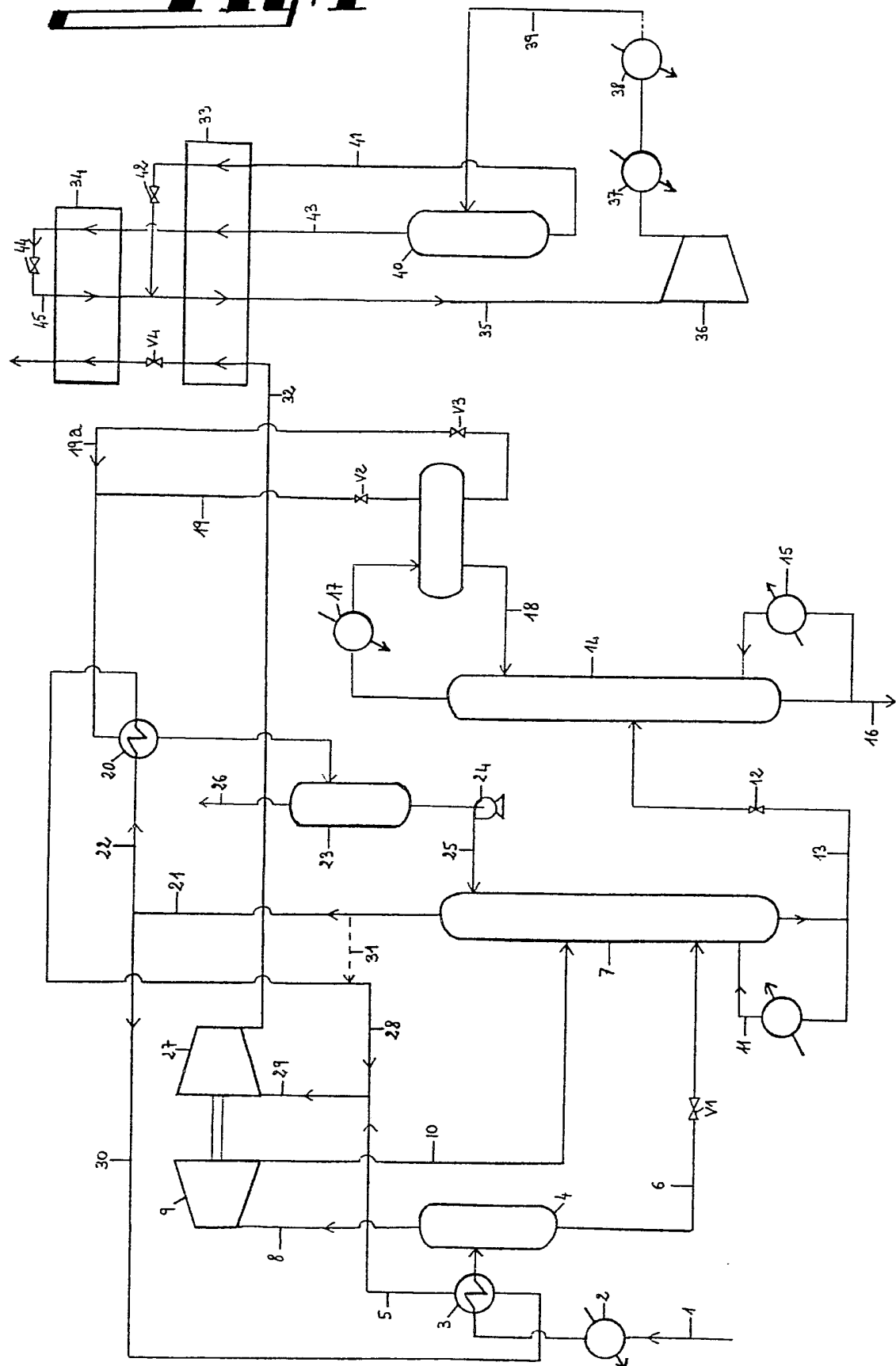
REVENDICATIONS

- 1) Procédé de liquéfaction de gaz naturel, dans lequel on refroidit ledit gaz renfermant du méthane et un hydrocarbure plus lourd que le méthane sous une pression P_1 , de manière à former au moins une phase gazeuse G_1 , on détend la phase gazeuse G_1 pour abaisser sa pression et amener celle-ci à une valeur P_2 plus basse que P_1 , on envoie le produit de la détente sous pression P_2 dans une première zone de fractionnement par contact, on soutire en tête un gaz résiduaire G_2 enrichi en méthane, on soutire en fond une phase liquide L_2 , on envoie la phase liquide L_2 dans une seconde zone de fractionnement par distillation, on soutire en fond de ladite seconde zone du fractionnement au moins une phase liquide L_3 , enrichie en hydrocarbures plus lourds que le méthane, on soutire en tête de ladite seconde zone de fractionnement une phase gazeuse G_3 , on condense au moins une partie de la phase gazeuse G_3 pour produire une phase condensée L_4 et on envoie au moins une partie de la phase condensée L_4 à la première zone de fractionnement comme reflux, et on refroidit ensuite davantage le gaz résiduaire G_2 sous une pression au moins égale à P_2 , dans une zone de liquéfaction du méthane, de manière à obtenir un liquide riche en méthane, caractérisé en ce que l'on opère, dans la seconde zone de fractionnement, sous une pression P_4 plus basse que la pression P_2 de la première zone de fractionnement.

- 1 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel on effectue
la détente de la phase gazeuse G_1 dans une turbodétendeur
et on effectue une élévation de pression du gaz résiduaire
de la valeur P_2 à une valeur P_3 dans un turbocompresseur
5 et on utilise l'énergie fournie par la détente pour
actionner le turbocompresseur.
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la
pression P_1 est d'au moins 5 MPa, la pression P_2 est telle
que $P_2 = 0,3$ à $0,8 P_1$ avec P_2 entre 3,5 et 7 MPa, et la
10 pression P_4 est telle que $P_4 = 0,3$ à $0,9 P_2$, avec P_4 entre
0,5 et 4,5 MPa.
- 4) Procédé selon la revendication 3, dans lequel P_1 est au
moins égal à 6 MPa, P_2 est entre 4,5 et 6 MPa et P_4 est
entre 2,5 et 3,5 MPa.
- 15 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
dans lequel au moins une partie du gaz résiduaire G_2
échange de la chaleur avec le gaz naturel pour contribuer
au refroidissement de celui-ci, avant élévation de la
pression dudit gaz G_2 de P_2 à P_3 .
- 20 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
dans lequel au moins une partie du gaz résiduaire G_2
échange de la chaleur avec au moins une partie de la phase
gazeuse G_3 pour refroidir celle-ci et produire la phase
condensée L_4 .

- 1 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
dans lequel la liquéfaction du méthane est réalisée par
mise en contact indirect avec une ou plusieurs fractions
d'un fluide multicomposants en cours de vaporisation et
5 circulant en circuit fermé comprenant une zone de
compression, une zone de refroidissement avec
liquéfaction donnant un ou plusieurs condensats, et une
zone de vaporisation desdits condensats pour reconstituer
ledit fluide multicomposants.
- 10 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,
dans lequel, au cours du refroidissement initial du gaz,
on forme au moins une phase liquide L_1 en plus de la
phase gazeuse G_1 , et on envoie la phase liquide L_1 ,
après détente, dans ladite première zone de
15 fractionnement.
- 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
dans lequel on condense en totalité la phase gazeuse G_3
et on en envoie une partie à la seconde zone de
fractionnement comme reflux interne et le complément à la
20 première zone de fractionnement comme reflux.
- 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
dans lequel on condense en partie la phase gazeuse G_3 et
on sépare la phase gazeuse résultante G_4 , que l'on
comprime à une pression au moins égale à P_2 avant de la
25 condenser pour former la phase condensée L_4 renvoyée à la
première colonne C_1 .

1/1

Fig. 1

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE

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

FR 9112007
FA 463074

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	EP-A-0 178 207 (COMPAGNIE FRANCAISE D'ETUDES ET DE CONSTRUCTION "TECHNIP") * page 1, ligne 1 - ligne 5 * * page 13, ligne 17 - page 17, ligne 6 * * figure 3 * -----	1-3, 5, 8, 9
A	US-A-4 657 571 (SNAMPROGETTI S.P.A.) * abrégé * * colonne 4, ligne 53 - colonne 5, ligne 40 * * figure 3; exemples 1,2 * -----	1-6, 8, 9
A	FR-A-2 128 674 (LINDE A.G.) * page 1, ligne 1 - ligne 8 * * page 2, ligne 6 - ligne 15 * * page 8, ligne 23 - page 9, ligne 30 * * figure 3 * -----	7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		F25J
Date d'achèvement de la recherche 15 JUIN 1992		Examineur STEVNSBORG N.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

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