

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26.01.16.

30 Priorité : 17.12.15 FR 1562705.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.

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, FAURE-BRAC
DENIS, TORRES-MANSILLA ANNA et DROUET EME-
LINE.

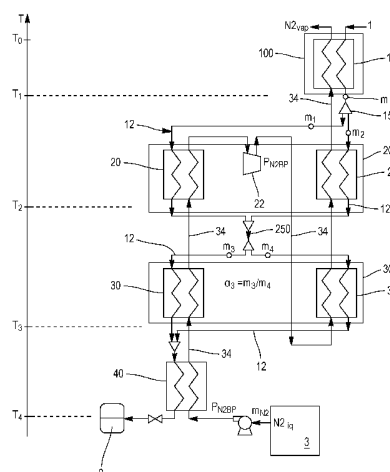
73 Titulaire(s) : ENGIE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

54 PROCEDE HYBRIDE DE LIQUEFACTION D'UN GAZ COMBUSTIBLE ET INSTALLATION POUR SA MISE EN
OEUVRE.

57 La présente invention concerne un procédé de liqué-
faction d'un gaz combustible à forte teneur en méthane, qui
est un procédé hybride entre un procédé à détente et un
procédé à cycle ouvert classique. Plus précisément, le pro-
cédé selon l'invention comprime en premier lieu le medium
de froid puis, dans un premier temps, utilise sa vaporisation
comme pouvoir refroidissant, et le détend dans un deu-
xième temps pour générer du froid supplémentaire.

La présente invention concerne également un procédé
permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.



**Procédé hybride de liquéfaction d'un gaz combustible
et installation pour sa mise en œuvre**

La présente invention se rapporte de manière
5 générale à un procédé et une installation de liquéfaction
d'un gaz combustible à forte teneur en méthane.

Le problème global que cherche à résoudre la
présente invention est de liquéfier du gaz à forte teneur
en méthane (au moins 80% molaire), typiquement du gaz
10 naturel issu du réseau gazier de transport ou de
distribution, du biométhane ou encore des évaporations de
gaz naturel liquéfié (usuellement désigné par l'acronyme
GNL).

Pour cela, on cherche à réduire les coûts de mise en
15 œuvre du processus de liquéfaction du gaz combustible en
particulier pour des installations de petite taille
(notamment inférieures à 10 tonnes de GNL produites par
heure), tout en conservant des coûts opérationnels
modérés (notamment en termes de consommables).

20 Pour résoudre un tel problème, il est connu de
l'homme de l'art différentes solutions, que l'on peut
regrouper en trois catégories :

1. les procédés à cycle fermé avec changement de
phase du réfrigérant, ce dernier pouvant être
25 un corps pur ou un mélange réfrigérant afin
d'améliorer l'efficacité. On les utilise
principalement pour une production de GNL à
grande échelle (dite "*baseload*"), soit
plusieurs dizaines à plusieurs centaines de
30 tonnes/heure (t/h) de GNL produit, en station
fixe. il s'agit notamment des procédés

industriels suivants : le procédé TEALARC de Technip et Air Liquide, les procédés de l'APCI et notamment le C3-MR et l'APX, le procédé à cascade optimisée (en anglais « *optimized cascade* ») de Conoco Phillips, le procédé MFC de Statoil-Linde, les procédés de Linde, le procédé PRICO de Black and Veatch, et le procédé OSMR de LNG limited. Toutefois, ce type de procédés est désormais aussi proposé à plus petite échelle (c'est-à-dire des procédés produisant seulement quelques dizaines voire quelques tonnes/heure (t/h) de de GNL produit. C'est notamment le cas pour les procédés industriels suivants : le procédé BOC du groupe industriel Linde) pour la liquéfaction du biogaz, les procédés SCMR et PCMR de Kryopak, le procédé MRC de GTI, le procédé NewMR de Waertsila, le procédé SGTs pour la liquéfaction du biogaz, le procédé d'Erié pour la liquéfaction du biogaz, et enfin le procédé MiniLNG de SINTEF pour la liquéfaction des évaporations de GNL ;

2. les procédés à cycle fermé de Brayton ou à détente, c'est à dire sans changement de phase mais avec détente du réfrigérant pour créer le froid. En raison de leur simplicité technique, ces procédés sont utilisés :

- soit pour des productions de GNL de petite capacité. C'est le cas notamment pour le procédé d'Air Liquide pour la liquéfaction du biogaz, le procédé EXP de Kryopak, le procédé de Cryostar proposé à la fois pour

la liquéfaction du biogaz et des évaporations de GNL,

- soit pour des situations techniquement difficiles où simplicité et robustesse l'emportent sur la performance énergétique (production « *offshore* » notamment, ou pour la reliquéfaction des évaporations de GNL). C'est le cas notamment pour le procédé de Mustang, le procédé APX d'APCI, le procédé à plusieurs étapes de détente de SAIPEM et le procédé ZR-LNG de Gasconsult ;

3. les procédés à cycle ouvert, dans lequel le froid n'est pas créé mais apporté par un médium extérieur, typiquement de l'azote liquide, et où la liquéfaction du gaz naturel résulte d'un simple échange de chaleur (direct) avec le médium de froid qui se vaporise. Ce type de procédé est généralement utilisé en laboratoire ou pour des applications très ponctuelles ne nécessitant que très peu de performance et beaucoup de simplicité. C'est le cas notamment pour le procédé de Chart utilisant de l'azote liquide comme réfrigérant, actuellement utilisé en Asie du Sud-Est (notamment en Indonésie), et pour le procédé direct d'Hamworthy-Wärtsilä actuellement mis en œuvre dans la petite installation de liquéfaction de Sköldvik en Finlande produisant 55 tonnes par jour de GNL.

Toutefois, ces dispositifs connus de l'art antérieur présentent de nombreux inconvénients.

Ainsi, les procédés à cycle fermé complet avec changement de phase du réfrigérant présentent les

inconvénients suivants :

- des coûts de développement ou de fourniture des pièces non-consommables (couts généralement désignés par l'acronyme CAPEX) élevés, en raison du nombre élevé d'équipements et de la complexité que nécessitent de tels procédés,
- il en est de même pour les couts d'exploitation (généralement désignés par l'acronyme OPEX),
- la complexité de tels procédés et les risques encourus (le réfrigérant est généralement inflammable),
- la taille et l'encombrement importants des équipements pour la mise en œuvre de tels procédés, qui les rendent difficilement compacts : en effet, en plus du fluide à refroidir (typiquement du gaz naturel), le procédé doit intégrer une grande quantité de fluides de refroidissement dans des cycles intermédiaires pour obtenir le refroidissement souhaité (au final, le débit massique total des mélanges réfrigérants utilisé étant d'environ 8 fois celui du fluide à refroidir), et
- les émissions de CO₂ liés à la consommation de gaz lorsque celui-ci est utilisé pour l'appoint en énergie du procédé.

Par ailleurs, les procédés à cycle fermé complet de Brayton ou à détente présentent également des inconvénients, en partie identique avec ceux mentionnés ci-dessus pour les procédés avec changement de phase :

- des coûts élevés de développement ou de fourniture des pièces non-consommables (couts

CAPEX) et des couts élevés d'exploitation (couts OPEX),

- une performance énergétique faible, en d'autres termes une consommation d'énergie importante,
- 5 • la taille et l'encombrement importants des équipements pour la mise en œuvre de tels procédés, qui les rendent difficilement compacts : ici également, en plus du fluide à refroidir (typiquement du gaz naturel), le
10 procédé doit intégrer une grande quantité de fluides de refroidissement dans des cycles intermédiaires pour obtenir le refroidissement souhaité. Compte-tenu de l'absence d'évaporation, la quantité de réfrigérant est encore plus grande
15 que dans le cas précédent (relatif aux procédés à cycle fermé complet avec changement de phase du réfrigérant), le débit massique de réfrigérant équivaut cette fois à plusieurs dizaines de fois le débit massique de fluide à refroidir.
- 20 • les émissions de CO₂ liées à la consommation de gaz lorsque celui-ci est utilisé pour l'appoint en énergie du procédé.

Enfin, les procédés à cycle ouvert présentent des inconvénients liés principalement à leur rusticité et au
25 cout d'approvisionnement du réfrigérant (qui est consommé du fait du cycle ouvert).

Le but de la présente invention vise donc à pallier tout ou partie des inconvénients de l'art antérieur, par la mise en place d'un procédé hybride entre d'une part un
30 procédé selon le cycle de Brayton (ou dit à détente) et d'autre part un procédé à cycle ouvert classique. Plus précisément, au lieu d'utiliser un cycle ouvert classique

qui utilise le seul pouvoir frigorifique de la vaporisation du medium de froid (typiquement l'azote liquide), le procédé selon l'invention propose d'abord de comprimer le medium de froid puis, dans un premier
5 temps, d'utiliser sa vaporisation comme pouvoir refroidissant, et enfin dans un deuxième temps, de le détendre pour générer du froid supplémentaire.

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet un procédé de liquéfaction d'un gaz combustible
10 comprenant majoritairement du méthane, dans lequel le gaz combustible circule dans un circuit primaire depuis une source de gaz combustible vers un réservoir pour gaz liquéfié, et un mélange réfrigérant constitué d'azote liquide ou au moins partiellement vaporisé circule dans
15 un circuit secondaire ouvert depuis un réservoir d'azote pour être relâché vers l'atmosphère, le procédé comprenant les phases suivantes :

- une phase de pré-refroidissement au cours de laquelle le gaz combustible de débit initial m est refroidi de
20 la température ambiante T_0 à une température de pré-refroidissement T_1 supérieure à la température de rosée T_2 du gaz combustible, cette phase de pré-refroidissement étant réalisée par échange thermique avec un flux d'azote au moins partiellement vaporisé
25 à basse pression circulant à contre-courant du flux de gaz combustible dans au moins un échangeur thermique d'une zone d'échange thermique de pré-refroidissement ;
- une première phase de redistribution du gaz combustible à la sortie de la zone d'échange thermique de pré-refroidissement, en deux sous-flux de débits respectifs m_1 et $m_2=m-m_1$, cette première
30

phase de redistribution étant réalisée dans une première zone de distribution intermédiaire, puis

- une phase de refroidissement au cours de laquelle le gaz combustible est refroidi depuis la température de pré-refroidissement T_1 jusqu'à la température de rosée T_2 du gaz combustible (avec une marge de plus ou moins 10°C autour de cette température de rosée selon la composition du gaz combustible), cette phase de liquéfaction étant réalisée dans une zone d'échange thermique de refroidissement comprenant un échangeur thermique et un échangeur annexe, selon les étapes suivantes :
 - o injecter le sous-flux de débit m_1 dans l'échangeur thermique et le sous-flux de gaz de débit m_2 dans l'échangeur annexe, un flux d'azote au moins partiellement vaporisé circulant à contre-courant du flux de gaz combustible dans chacun des échangeurs de la zone d'échange thermique de refroidissement ;
 - o à la température de rosée T_2 du gaz combustible, réunir en un seul flux de débit m les deux sous-flux de gaz combustible de débits respectifs m_1 et m_2 sortant respectivement de chacun des échangeurs de la zone d'échange thermique de refroidissement ;
- une phase de liquéfaction complète au cours de laquelle le flux unique de gaz combustible sortant de la zone d'échange thermique de refroidissement est complètement liquéfié par refroidissement jusqu'à une température T_3 au moins aussi basse que la

température bulle du gaz combustible ; cette phase de liquéfaction complète étant réalisée dans une zone d'échange thermique de liquéfaction comprenant au moins un échangeur thermique ;

- 5 • une phase de sous-refroidissement au cours de laquelle le gaz combustible liquéfié sortant de la zone d'échange thermique de liquéfaction est sous-refroidi de la température T_3 jusqu'à une température de sous-refroidissement T_4 , cette phase de sous-refroidissement étant réalisée dans une zone d'échange thermique de sous-refroidissement comprenant au moins un échangeur thermique par échange thermique avec un flux d'azote gazeux initialement complètement liquide provenant du
- 10 réservoir d'azote liquide et circulant à contre-courant du flux de gaz combustible.
- 15

Selon l'invention, le procédé comporte en outre :

- entre les phases de refroidissement et de liquéfaction complète, une deuxième phase de redistribution du flux de gaz combustible de débit m sortant de la zone d'échange thermique de refroidissement, en deux sous-flux de débits respectifs m_3 et $m_4 = m - m_3$; cette deuxième phase de redistribution (2050) étant réalisée dans une
- 20 deuxième zone de distribution intermédiaire (250) ;
- 25 • une étape supplémentaire consistant à détendre dans une turbine (de préférence une turbine à détente) le flux d'azote au moins partiellement vaporisé à la sortie de l'échangeur thermique de la zone d'échange thermique de refroidissement ; et
- 30

- des étapes intermédiaires supplémentaires entre la température de rosée T_2 du gaz combustible et la température T_3 , se déroulant comme suit :
 - o on injecte le sous-flux de débit m_3 dans l'échangeur thermique de la zone d'échange thermique de liquéfaction pour le liquéfier complètement et le refroidir jusqu'à la température T_3 , en y faisant circuler à contre-courant le flux d'azote au moins partiellement vaporisé sortant de la zone d'échange thermique de sous-refroidissement ;
 - o on injecte le sous-flux de débit m_4 dans un échangeur thermique annexe de la zone d'échange thermique de liquéfaction pour le liquéfier complètement et le refroidir jusqu'à la température T_3 , en y faisant circuler, à contre-courant du gaz combustible, le flux d'azote sortant de la turbine ; et
 - o à la température T_3 du gaz combustible, on réunit les deux sous-flux de gaz combustible de débits respectifs m_3 et m_4 sortant respectivement de chacun des échangeurs thermiques de la zone d'échange thermique de liquéfaction, pour les réinjecter dans la zone d'échange thermique de sous-refroidissement.

Par azote, on entend, au sens de la présente invention, un fluide comportant au moins 97% molaire d'azote.

Par échangeur thermique, on entend, au sens de la présente invention un sous-ensemble ou une partie d'une zone d'échange thermique intégrant la totalité de la ligne d'échange thermique de la phase considérée du
5 procédé de l'invention.

Par zone d'échange thermique, on entend, au sens de la présente invention, un ensemble d'échangeurs thermiques dans laquelle se déroule l'ensemble des échanges thermiques d'une phase donnée du procédé de
10 l'invention, à savoir, le pré-refroidissement, la liquéfaction ou le sous-refroidissement.

Par ligne d'échange thermique, on entend, au sens de la présente invention, la succession de fluides échangeant de la chaleur entre eux dans la phase
15 considérée.

Le principe global du procédé selon l'invention est donc de tirer parti à la fois du refroidissement par évaporation de l'azote liquide et de sa détente. Par conséquent, cela signifie, d'un point de vue conceptuel,
20 que le réfrigérant (c'est-à-dire l'azote liquide ou vaporisé va être utilisé deux fois sur une partie de la zone d'échange thermique (c'est-à-dire sur une même gamme de température). Mais l'azote ne sera pas dans le même état lors de ces deux passages :

- 25 • une fois, il sera partiellement liquide et à haute pression,
- l'autre fois, il sera vaporisé et à basse pression.

En outre, à chaque fois, seule une partie du gaz
30 naturel à traiter sera refroidi.

De manière avantageuse, les deux phases de redistribution du gaz combustible pourront être réalisées dans les conditions suivantes :

- 5 - le débit m_1 du sous-flux de gaz combustible injecté dans l'échangeur thermique de la zone d'échange thermique de refroidissement représentant au moins 80%, et de préférence au moins 85% du débit initial m de gaz ; et
- 10 - le débit m_3 du sous-flux de gaz combustible injecté dans l'échangeur thermique de la zone d'échange thermique de liquéfaction représentant au moins 60% du débit initial m de gaz combustible, et au plus la valeur de m_1 .

De manière avantageuse, l'azote liquide provenant du
15 réservoir d'azote liquide pourra être pompé à une pression d'au moins 1,2 MPa, en fonction de la nature du gaz combustible à liquéfier.

De manière avantageuse, le flux d'azote au moins partiellement vaporisé à la sortie de l'échangeur
20 thermique de la zone d'échange thermique de refroidissement peut être détendu, dans la turbine (de préférence une turbine à détente), à une pression égale ou inférieure à 0,2 MPa (c'est à dire approximativement à 2 bars).

25 De manière avantageuse, dans le cadre de la présente invention le gaz à liquéfier pourra contenir du méthane en une proportion molaire d'au moins 80%.

Le procédé selon l'invention permet de garder les avantages d'un cycle ouvert classique en limitant son
30 principal inconvénient, à savoir sa consommation de d'azote liquide, et par conséquent le coût associé à cette consommation.

Enfin, on observe, dans le procédé selon l'invention, une absence totale de phénomènes de type « évaporation brusque » (usuellement désignés en anglais par l'expression « *flash gas* ») lors de la détente finale
5 du GNL car le GNL est sous-refroidi suffisamment pour qu'il ne génère pas de vapeur (« flash ») lors de cette détente finale. Cela permet de faire ainsi l'économie d'une recompression du gaz.

Par évaporation brusque, on entend, au sens de la
10 présente invention une vaporisation partielle dans la ligne liquide (durant la détente), qui survient lorsque le GNL sous pression (pour faciliter sa liquéfaction) est détendu soit à l'aide d'une vanne Joule-Thomson, soit une turbine liquide ou même diphasique.

15 Par ailleurs, les couts de développement ou de fourniture des pièces non-consommables (couts CAPEX) sont modérés : en l'absence de froid à créer par des cycles intermédiaires (comme dans le cas de cycles fermés), le nombre de machines tournantes à mettre en œuvre pour
20 faire fonctionner le procédé selon l'invention (compresseur, turbine) est drastiquement réduit par rapport aux procédés à cycle fermé classiques, ainsi que la taille de la ligne d'échange.

Il en est de même pour les couts d'exploitation
25 (généralement désignés par l'acronyme OPEX). Les couts OPX sont modérés car la mise en œuvre du procédé selon l'invention ne nécessite qu'un nombre peu élevé de machines tournantes de type compresseurs ou turbines. Les coûts de maintenance associés sont donc « mécaniquement »
30 réduits : la consommation d'azote liquide par le procédé selon l'invention est réduite de 10% environ par rapport

à un cycle ouvert classique, d'où une réduction similaire de l'OPEX associé.

La présente invention a également pour objet une installation de liquéfaction d'un gaz combustible pour la
5 mise en œuvre du procédé selon l'invention, cette installation comprenant un circuit primaire relié à une source de gaz combustible et à un réservoir pour gaz liquéfié, un circuit secondaire ouvert relié à un réservoir d'azote liquide, et quatre zones d'échange
10 thermiques disposées en cascade pour refroidir et liquéfier le gaz combustible circulant dans le circuit primaire, chacune des zones thermiques étant traversée par les circuits primaire et secondaire disposés de manière que le gaz combustible et l'azote y circulent à
15 contre-courant selon la configuration suivante :

- une zone d'échange thermique de pré-refroidissement comprenant au moins un échangeur thermique,
- une zone d'échange thermique de refroidissement
20 comprenant un échangeur thermique et un échangeur annexe, la zone d'échange thermique de refroidissement étant reliée, dans le circuit primaire, à la zone d'échange thermique (100) de pré-refroidissement par
- une première zone de distribution intermédiaire
25 apte à distribuer, à la sortie de la zone d'échange thermique de pré-refroidissement, le gaz combustible en deux sous-flux de débits respectifs m_1 et $m_2=m-m_1$, et à les injecter
30 respectivement dans l'échangeur thermique (20) et l'échangeur annexe de la zone d'échange thermique de refroidissement,

- une zone d'échange thermique de liquéfaction comprenant au moins un échangeur thermique, et
 - une zone d'échange thermique de sous-refroidissement comprenant au moins un
- 5 échangeur thermique,

l'installation étant caractérisée en ce qu'elle comporte en outre :

- un échangeur thermique annexe dans la zone d'échange thermique de liquéfaction,
- 10 - une turbine disposée, dans le circuit secondaire, entre la sortie de l'échangeur thermique de la zone d'échange thermique de refroidissement et l'entrée de l' échangeur thermique annexe de la zone d'échange thermique
- 15 de liquéfaction, pour y détendre et refroidir l'azote au moins partiellement vaporisé sortant de l'échangeur thermique de la zone d'échange thermique de refroidissement avant de
- 20 la zone d'échange thermique de liquéfaction ,
- une deuxième zone de distribution intermédiaire reliant, dans le circuit primaire, les zones d'échange thermique de refroidissement et de liquéfaction, la deuxième zone de distribution
- 25 intermédiaire étant apte à réunir en un seul flux les deux sous-flux de gaz combustible sortant des échangeurs thermiques de la zone d'échange thermique de refroidissement et à les redistribuer en deux autres sous-flux de gaz combustible de débits
- 30 respectifs m_3 et $m_4=m-m_3$ pour les injecter respectivement dans l'échangeur thermique et l'échangeur thermique annexe de la zone d'échange

thermique de liquéfaction, l'azote détendu et refroidi provenant de la turbine circulant dans l'échangeur thermique annexe à contre-courant du sous-flux de gaz de débit m_4 .

5 L'installation selon l'invention présente l'avantage d'être très compacte grâce à la réduction de l'inventaire des fluides de refroidissement (c'est-à-dire la quantité et le débit massique de fluide réfrigérant) et de la taille et du nombre de machines tournantes ; cette
10 compacité permettant donc sa mobilité (sur camion, barge, bateau, train, etc.).

D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en
15 référence aux figures annexées :

- la figure 1 représente un schéma de principe général d'un mode de réalisation préférentiel de l'installation selon l'invention, sur lequel on a représenté l'agencement des différents
20 échangeurs thermiques et des zones de distribution du gaz combustibles ;
- la figure 2 représente le même schéma de principe général que celui représenté sur la figure 1, montrant en particulier les
25 différentes phases du procédé de l'invention,
- la figure 3 représente un schéma de principe général d'une installation selon l'art antérieur comportant un cycle ouvert à l'azote liquide.

30 Les éléments identiques représentés sur les figures 1 et 2 sont identifiés par des références numériques identiques.

La figure 3 est un dispositif selon l'art antérieur permettant la mise en œuvre d'un procédé de liquéfaction d'un gaz combustible connu de l'art antérieur fonctionnant avec un cycle ouvert à l'azote liquide. Ce
5 procédé sert de point de comparaison pour les simulations numériques présentées ci-après dans les exemples.

Sur la figure 1, on a représenté un schéma de principe général d'un mode de réalisation préférentiel de l'installation selon l'invention. Cette installation
10 comprend : un circuit primaire 1 relié à une source 1 de gaz combustible et à un réservoir pour gaz liquéfié),

- un circuit secondaire 34 ouvert relié à un réservoir d'azote liquide 3, et quatre zones d'échange thermiques 100, 200, 300, 400 disposées
15 en cascade pour refroidir et liquéfier le gaz combustible circulant dans le circuit primaire 12, chacune des zones thermiques 100, 200, 300, 400 étant traversée par les circuits primaire 12 et secondaire 34 disposés de manière que le gaz
20 combustible et l'azote y circulent à contre-courant.

Les zones d'échange thermique 100, 200, 300, 400 sont réparties selon la configuration suivante :

- une zone d'échange thermique 100 de pré-refroidissement comprenant au moins un échangeur thermique 10, une zone d'échange thermique 200 de refroidissement comprenant un échangeur thermique 20 et un échangeur annexe 21, la zone d'échange thermique 200 de refroidissement étant reliée,
25 dans le circuit primaire 12, à la zone d'échange thermique 100 de pré-refroidissement par une première zone de distribution intermédiaire 150

apte à distribuer, à la sortie de la zone d'échange thermique 100 de pré-refroidissement, le gaz combustible en deux sous-flux de débits respectifs m_1 et $m_2=m-m_1$, et à les injecter respectivement dans l'échangeur thermique 20 et l'échangeur annexe 21 de la zone d'échange thermique 200 de refroidissement, une zone d'échange thermique 300 de liquéfaction comprenant au moins un échangeur thermique 30 et un échangeur thermique annexe 31, et une deuxième zone de distribution intermédiaire 250 reliant, dans le circuit primaire 12, les zones d'échange thermique 200 de refroidissement et 300 de liquéfaction. Cette deuxième zone de distribution intermédiaire 250 est apte à réunir en un seul flux les deux sous-flux de gaz combustible sortant des échangeurs thermiques 20, 21 de la zone d'échange thermique 200 de refroidissement et à les redistribuer en deux autres sous-flux de gaz combustible de débits respectifs m_3 et $m_4=m-m_3$ pour les injecter respectivement dans l'échangeur thermique 30 et l'échangeur thermique annexe 31 de la zone d'échange thermique 300 de liquéfaction, l'azote détendu et refroidi provenant de la turbine 22 circulant dans l'échangeur thermique annexe 31 à contre-courant du sous-flux de gaz de débit m_4 .

La figure 1 montre en outre qu'une turbine 22 (de préférence à détente) est disposée, dans le circuit secondaire 34, reliant la sortie de l'échangeur thermique 20 de la zone d'échange thermique 200 de refroidissement et l'entrée de l'échangeur thermique annexe 31 de la zone

d'échange thermique 300 de liquéfaction. cette turbine 33 permet de détendre et refroidir l'azote vaporisé sortant de l'échangeur thermique 20 de la zone d'échange thermique 200 de refroidissement, avant son injection
5 dans l'échangeur thermique annexe 31 de la zone d'échange thermique 300 de liquéfaction.

La figure 2 montre la mise en œuvre du procédé selon l'invention sur l'installation selon l'invention représentée sur la figure 1. Pour cela, on a indiqué les
10 différentes phases du procédé de l'invention au niveau des échangeurs thermiques où elles sont réalisées.

La figure 2 montre en particulier que le procédé selon l'invention consiste à liquéfier un gaz combustible comprenant majoritairement du méthane, en le faisant
15 circuler dans un circuit primaire I ouvert depuis une source de gaz combustible vers un réservoir pour gaz liquéfié 2, tandis qu' un mélange réfrigérant constitué d'azote liquide ou au moins partiellement vaporisé circule dans un circuit secondaire 34 ouvert depuis un
20 réservoir d'azote 3 pour être relâché vers l'atmosphère.

Les différentes étapes du procédé selon l'invention sont détaillées ci-après, selon que l'on examine la circulation de l'azote dans le circuit secondaire 34 ou la circulation du gaz combustible à traiter dans le
25 circuit primaire 12 :

A. Circulation de l'azote dans le circuit secondaire 34.

30 • **étape préliminaire** (avant échange thermique) : on pompe l'azote liquide contenu dans le réservoir d'azote liquide 3 à une pression typiquement de 1,2 MPa (12 bars)

(mais une pression plus élevée est possible, par exemple 20 voire 30 bars, en fonction de la nature du gaz naturel à liquéfier).

5 • **Vaporisation de l'azote liquide :**

L'azote initialement complètement liquide, en provenance du réservoir 3, est injecté dans l'échangeur thermique 40 de la zone d'échange thermique 400 de sous-refroidissement, dans lequel il circule à contre-courant
10 du flux de gaz combustible. Puis, dans la zone 400 de sous-refroidissement, le flux d'azote se vaporise partiellement. A la sortie de la zone 400, l'azote partiellement vaporisé est injecté dans l'échangeur 30 de la zone d'échange thermique 300 de liquéfaction pour
15 liquéfier une partie du flux de gaz combustible, entre T_3 et T_2 . Cette étape permet d'ajuster au mieux le débit de gaz combustible à liquéfier pour optimiser le procédé selon l'invention, et faciliter sa mise en œuvre technique car alors à T_2 , l'azote est totalement vaporisé
20 si bien que les échangeurs impliqués (échangeurs 30 et 40) ont des entrées-sorties purement monophasiques.

Puis, l'azote complètement vaporisé est, à la température T_2 , injecté dans l'échangeur thermique 20 de la zone d'échange thermique de refroidissement 200, dans
25 lequel il circule à contre-courant d'une partie du gaz combustible qui y est refroidi entre la température T_1 de pré-refroidissement jusqu'à la température T_2 de rosée. A la sortie de l'échangeur thermique 20, l'azote, à une température proche de T_1 , est totalement vaporisé, mais
30 toujours à haute pression.

- **Détente de l'azote liquide vaporisé :**

On détend ensuite l'azote vaporisé dans la turbine de détente 22 (typiquement d'une pression de 1,2 MPa à moins de 0,2 MPa, les valeurs précises dépendant du gaz combustible à refroidir). Cela permet d'obtenir un flux d'azote certes vaporisé, mais à une température cryogénique typiquement de l'ordre de -160°C (là encore les valeurs précises dépendent du cas étudié). Autrement dit, l'azote obtenu est à une température bien inférieure à T_3 (qui est la température bulle du gaz à liquéfier). Ainsi, on obtient de l'azote froid, complètement vaporisé et à basse pression, que l'on utilise pour liquéfier le reste du flux de combustible qui n'a pas été liquéfié. D'un point de vue conceptuel : c'est cette étape (qu'on peut qualifier de "soulagement" du seul refroidissement du gaz combustible par vaporisation d'azote liquide) qui permet d'économiser la quantité d'azote liquide globale.

B. Circulation du gaz combustible à traiter dans le circuit primaire 12.

- **phase de pré-refroidissement 1000**

Au cours de cette phase 1000 de pré-refroidissement, le gaz combustible (de débit initial m) est refroidi de la température ambiante T_0 à une température de pré-refroidissement T_1 supérieure à la température de rosée T_2 du gaz combustible, cette phase de pré-refroidissement étant réalisée par échange thermique avec un flux d'azote vaporisé et à basse pression circulant à contre-courant du flux de gaz combustible dans l'échangeur thermique 10 de la zone d'échange thermique 100 de pré-

refroidissement.

- **première phase de redistribution 1050**

5 A la sortie de la zone d'échange thermique 10 de pré-refroidissement, le gaz combustible à liquéfier est réparti en deux sous-flux de débits respectifs m_1 et $m_2=m-m_1$, cette première phase de redistribution 1050 étant réalisée dans une première zone de distribution intermédiaire 150.

10

- **phase de refroidissement 2000**

15 Au cours de cette phase de refroidissement 2000, le gaz combustible, une fois réparti en deux sous-flux de débits m_1 et m_2 , est refroidi depuis la température de pré-refroidissement T_1 jusqu'à la température de rosée T_2 du gaz combustible, cette phase de refroidissement étant réalisée dans la zone d'échange thermique 200 de refroidissement comprenant l'échangeur thermique 20 et l'échangeur annexe 21, selon les étapes suivantes :

- 20 o injection 2001 du sous-flux de gaz combustible de débit m_1 dans l'échangeur thermique 20 et injection 2002 du sous-flux de gaz de débit m_2 dans l'échangeur annexe 21, un flux vaporisé circulant à contre-
- 25 courant du flux de gaz combustible dans chacun des échangeurs (20, 21) de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement ;
- 30 o à la température de rosée T_2 du gaz combustible, réunion 2003 en un seul flux de débit m des deux sous-flux de gaz combustible de débits respectifs m_1 et m_2

sortant respectivement de chacun des échangeurs 20, 21 de la zone d'échange thermique 200 de refroidissement.

5 • **deuxième phase de redistribution 2050**

Au cours de cette phase, le flux de gaz combustible de débit m sortant de la zone d'échange thermique 200 de refroidissement, est redistribué en deux sous-flux de débits respectifs m_3 et $m_4=m-m_3$, cette deuxième phase de
10 redistribution 2050 étant réalisée dans une deuxième zone de distribution intermédiaire 250.

• **phase de liquéfaction complète 3000**

Au cours de cette phase de liquéfaction 3000, le
15 gaz combustible réparti en deux sous-flux de débits respectifs m_3 et m_4 est complètement liquéfié par refroidissement jusqu'à une température T_3 au moins aussi basse que la température bulle du gaz combustible. Cette phase de liquéfaction complète 3000 est réalisée dans la
20 zone d'échange thermique 300 comme suit :

- on injecte 3004 le sous-flux de débit m_3 dans l'échangeur thermique 30 de la zone d'échange thermique 300 de liquéfaction pour le liquéfier complètement et le refroidir jusqu'à la
25 température T_3 , en y faisant circuler à contre-courant le flux d'azote au moins partiellement vaporisé sortant de la zone d'échange thermique 400 de sous-refroidissement ;
- on injecte 3005 le sous-flux de débit m_4 dans
30 l'échangeur thermique annexe 31 de la zone d'échange thermique 300 de liquéfaction pour le liquéfier complètement et le refroidir jusqu'à

la température T_3 , en y faisant circuler, à contre-courant du gaz combustible, le flux d'azote sortant de la turbine 22 ; à la température T_3 du gaz combustible ;

- 5 • on réunit 3006 les deux sous-flux de gaz combustible de débits respectifs m_3 et m_4 sortant respectivement de chacun des échangeurs thermiques 30, 31 de la zone d'échange thermique 300 de liquéfaction, pour les
- 10 réinjecter dans la zone d'échange thermique 400 de sous-refroidissement.

• **Détente 2004 de l'azote liquide vaporisé :**

Puis, on détend 2004 dans une turbine 22 le flux

15 d'azote au moins partiellement vaporisé à la sortie de l'échangeur thermique 20 de la zone d'échange thermique 200 de refroidissement ; et on réinjecte l'azote vaporisé et détendu dans l'échangeur thermique annexe 31.

20 • **Phase de sous-refroidissement 4000**

Au cours de cette phase 4000, le gaz combustible liquéfié, sortant de la zone d'échange thermique 300 de liquéfaction, est sous-refroidi de la température T_3 jusqu'à une température de sous-refroidissement T_4 , cette

25 phase de sous-refroidissement 4000 étant réalisée dans la zone d'échange thermique 400 de sous-refroidissement comprenant au moins un échangeur thermique 40 par échange thermique avec le flux d'azote gazeux initialement complètement liquide circulant à contre-courant du flux

30 de gaz combustible.

Sur cette étape, tout le gaz combustible est, par définition déjà liquéfié, et on cherche à le sous -

refroidir encore ; sur cette étape la totalité du flux de GNL est sous-refroidi par le flux d'azote liquide haute pression qui se vaporise partiellement pour réaliser sa tâche.

5 Au final, le procédé selon l'invention comporte 5 grands paramètres de pilotage du procédé :

- le débit d'azote liquide m_{N_2} ,
- la pression de pompage de l'azote liquide P_{N_2HP} , la détente de l'azote totalement vaporisé et donc sa
- 10 pression en fin de détente P_{N_2BP} , et les deux phases de répartition 1050 et 2050 du débit de gaz combustible d'une part entre les phases de pré-refroidissement et d'autre part entre les phases de refroidissement et de liquéfaction.

15

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Il s'agit de simulations

20 numériques réalisée à l'aide de l'outil de simulation aspen hysys V7.3 sur la base du modèle thermodynamique SRK LK -1 (Soave Redlich-Kwong Lee Kesler 1). Ces simulations ont permis de calculer les paramètres suivants :

- 25 • la puissance mécanique utilisée par le procédé en kW ;
- la consommation spécifique en kWh/t de GNL produit (ratio de la puissance mécanique et du débit massique de GNL produit) ;
- 30 • le ratio massique d'azote liquide utilisé par rapport au GNL produit d'azote liquide ;
- le gain de consommation d'énergie par rapport

au procédé connu de l'art antérieur avec un cycle ouvert à l'azote liquide ;
par comparaison avec les résultats que l'on obtiendrait avec un procédé connu selon l'art antérieur comportant un cycle ouvert à l'azote liquide tel qu'illustré à la figure 3 :

Ces simulations numériques ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Gaz d'entrée (gaz combustible à refroidir) :
 - 10 o Pression : 48 bar
 - o Température : 30°C
 - o Débit massique : 10,18 t/h
 - o Composition (% molaire) :
 - 15 ■ N_2 : 0,79%
 - C_1 : 91,21%
 - C_2 : 7,89%
 - C_3 : 0,11%
 - C_{4+} : 0
- Température minimale de refroidissement du réfrigérant avec le milieu ambiant : 30°C
- 20 • Hypothèses de rendement polytropique de compresseur : 85%
- Température de sous-refroidissement du GNL : -158°C.

25 Les résultats des simulations sont présentés dans le tableau 1 ci-après :

Tableau 1

	Procédé connu avec un cycle ouvert à l'azote liquide (tel qu'illustré sur la figure 2)	Procédé selon l'invention
consommation d'énergie mécanique en kW	0	0
la consommation spécifique en kWh/t de GNL produit	0	0
le ratio massique d'azote liquide utilisé par rapport au GNL produit d'azote liquide	2,05	1,85
le gain en consommation d'énergie par rapport au procédé connue de l'art antérieur avec un cycle ouvert à l'azote liquide	-	-9,8 %

5 Ces résultats montrent que, par rapport à un procédé
à cycle ouvert simple à l'azote liquide, le procédé selon
l'invention permet de réduire la consommation d'azote
liquide de presque 10%, ce qui constitue la principale
source de coûts opérationnels d'un procédé à cycle
10 ouvert.

REVENDICATIONS

1. Procédé de liquéfaction d'un gaz combustible comprenant majoritairement du méthane, dans lequel ledit
5 gaz combustible circule dans un circuit primaire (12) depuis une source de gaz combustible (1) vers un réservoir pour gaz liquéfié (2), et un mélange réfrigérant constitué d'azote liquide ou au moins partiellement vaporisé circule dans un circuit secondaire
10 (34) ouvert depuis un réservoir d'azote (3) pour être relâché vers l'atmosphère (4), ledit procédé comprenant les phases suivantes :
- une phase de pré-refroidissement (1000) au cours de laquelle le gaz combustible de débit initial m est
15 refroidi de la température ambiante T_0 à une température de pré-refroidissement T_1 supérieure à la température de rosée T_2 du gaz combustible, cette phase de pré-refroidissement étant réalisée par échange thermique avec un flux d'azote vaporisé à
20 basse pression circulant à contre-courant du flux de gaz combustible dans au moins un échangeur thermique (10) d'une zone d'échange thermique (100) de pré-refroidissement ;
 - une première phase de redistribution (1050) du gaz
25 combustible à la sortie de la zone d'échange thermique (100) de pré-refroidissement, en deux sous-flux de débits respectifs m_1 et $m_2 = m - m_1$, cette première phase de redistribution (1050) étant réalisée dans une première zone de distribution
30 intermédiaire (150), puis
 - une phase de refroidissement (2000) au cours de laquelle le gaz combustible est refroidi depuis la

- température de pré-refroidissement T_1 jusqu'à la température de rosée T_2 du gaz combustible, cette phase de refroidissement étant réalisée dans une zone d'échange thermique (200) de refroidissement
- 5 comprenant un échangeur thermique (20) et un échangeur annexe (21), selon les étapes suivantes :
- o injecter (2001) le sous-flux de débit m_1 dans l'échangeur thermique (20) et injecter (2002) le sous-flux de gaz de débit m_2 dans
 - 10 l'échangeur annexe (21), un flux d'azote au moins partiellement vaporisé circulant à contre-courant du flux de gaz combustible dans chacun des échangeurs (20, 21) de la zone d'échange thermique (200) de
 - 15 refroidissement ;
 - o à la température de rosée T_2 du gaz combustible, réunir (2003) en un seul flux de débit m les deux sous-flux de gaz combustible de débits respectifs m_1 et m_2
 - 20 sortant respectivement de chacun des échangeurs (20, 21) de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement ;
- une phase de liquéfaction complète (3000) au cours de laquelle le flux unique de gaz combustible sortant de
 - 25 la zone d'échange thermique (200) de refroidissement est complètement liquéfié par refroidissement jusqu'à une température T_3 au moins aussi basse que la température bulle du gaz combustible ; cette phase de liquéfaction complète (3000) étant réalisée dans une
 - 30 zone d'échange thermique (300) de liquéfaction comprenant au moins un échangeur thermique (30) ;

- une phase de sous-refroidissement (4000) au cours de laquelle le gaz combustible liquéfié sortant de la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction est sous-refroidi de la température T_3 jusqu'à une température de sous-refroidissement T_4 , cette phase de sous-refroidissement (4000) étant réalisée dans une zone d'échange thermique (400) de sous-refroidissement comprenant au moins un échangeur thermique (40) par échange thermique avec un flux d'azote gazeux initialement complètement liquide provenant du réservoir d'azote liquide (3) et circulant à contre-courant du flux de gaz combustible ;

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte en outre, entre les phases de refroidissement (2000) et de liquéfaction complète (3000), une deuxième phase de redistribution (2050) du flux de gaz combustible de débit m sortant de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement, en deux sous-flux de débits respectifs m_3 et $m_4 = m - m_3$; cette deuxième phase de redistribution (2050) étant réalisée dans une deuxième zone de distribution intermédiaire (250) ; et

en ce que ledit procédé comporte une étape supplémentaire consistant à détendre (2004) dans une turbine (22) le flux d'azote vaporisé à la sortie de l'échangeur thermique (20) de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement ; puis on réinjecte l'azote vaporisé et détendu dans l'échangeur thermique annexe 31 ; et

en ce que la phase de liquéfaction complète (3000) comprend en outre des étapes intermédiaires supplémentaires (3004, 3005, 3006, 3007) entre la

température de rosée T_2 du gaz combustible et la température T_3 :

- 5 • on injecte (3004) le sous-flux de débit m_3 dans l'échangeur thermique (30) de la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction pour le liquéfier complètement et le refroidir jusqu'à la température T_3 , en y faisant circuler à contre-courant le flux d'azote au moins partiellement vaporisé sortant de la zone d'échange thermique (400) de sous-refroidissement ;
 - 10 • on injecte (3005) le sous-flux de débit m_4 dans un échangeur thermique annexe (31) de la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction pour le liquéfier complètement et le refroidir jusqu'à la température
 - 15 T_3 , en y faisant circuler, à contre-courant du gaz combustible, le flux d'azote sortant de la turbine (22) ;
 - 20 • à la température T_3 du gaz combustible, on réunit (3006) les deux sous-flux de gaz combustible de débits respectifs m_3 et m_4 sortant respectivement de chacun des échangeurs thermiques (30, 31) de la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction, pour les réinjecter dans la zone d'échange thermique (400) de sous-refroidissement.
 - 25
2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel :
- le débit m_1 du sous-flux de gaz combustible injecté dans l'échangeur thermique (20) de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement représente au
 - 30 moins 80%, et de préférence au moins 85% du débit initial m de gaz combustible ; et

- le débit m_3 du sous-flux de gaz combustible injecté dans l'échangeur thermique (30) de la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction représente au moins 60% du débit initial m de gaz combustible, et au plus la valeur de m_1 .

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, selon lequel l'azote liquide provenant du réservoir d'azote liquide (3) est pompé à une pression d'au moins 1,2 MPa.

10

4. Procédé selon la revendication 1, selon lequel le flux d'azote au moins partiellement vaporisé à la sortie de l'échangeur thermique (20) de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement est détendu, dans la turbine (22), à une pression égale ou inférieure à 0,2 MPa.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le gaz à liquéfier contient du méthane en une proportion molaire d'au moins 80%.

6. Installation de liquéfaction d'un gaz combustible pour la mise en œuvre du procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ladite installation comprenant un circuit primaire (12) relié à une source (1) de gaz combustible et à un réservoir pour gaz liquéfié (2), un circuit secondaire (34) ouvert relié à un réservoir d'azote liquide (3), et quatre zones d'échange thermiques (100, 200, 300, 400) disposées en cascade pour refroidir et liquéfier le gaz combustible circulant dans le circuit primaire (12), chacune desdites zones thermiques (100, 200, 300, 400) étant traversée par les circuits primaire (12) et secondaire (34) disposés de

manière que le gaz combustible et l'azote y circulent à contre-courant selon la configuration suivante :

- 5 - une zone d'échange thermique (100) de pré-refroidissement comprenant au moins un échangeur thermique (10),
- 10 - une zone d'échange thermique (200) de refroidissement comprenant un échangeur thermique (20) et un échangeur annexe (21), la zone d'échange thermique (200) de refroidissement étant reliée, dans le circuit primaire (12), à la zone d'échange thermique (100) de pré-refroidissement par
- 15 - une première zone de distribution intermédiaire (150) apte à distribuer, à la sortie de la zone d'échange thermique (100) de pré-refroidissement, le gaz combustible en deux sous-flux de débits respectifs m_1 et $m_2=m-m_1$, et à les injecter respectivement dans l'échangeur thermique (20) et l'échangeur annexe (21) de la
- 20 zone d'échange thermique (200) de refroidissement,
- une zone d'échange thermique (300) de liquéfaction comprenant au moins un échangeur thermique (30), et
- 25 - une zone d'échange thermique (400) de sous-refroidissement comprenant au moins un échangeur thermique (40),

ladite installation étant caractérisée en ce qu'elle comporte en outre :

- 30 - un échangeur thermique annexe (31) dans la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction,

- une turbine (22) disposée, dans le circuit secondaire (34), entre la sortie de l'échangeur thermique (20) de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement et l'entrée de l'échangeur thermique annexe (31) de la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction, pour y détendre et refroidir l'azote au moins partiellement vaporisé sortant de l'échangeur thermique (20) de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement avant de l'injecter dans l'échangeur thermique annexe (31) de la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction,
- une deuxième zone de distribution intermédiaire (250) reliant, dans le circuit primaire (12), les zones d'échange thermique (200) de refroidissement et (300) de liquéfaction, la deuxième zone de distribution intermédiaire (250) étant apte à réunir en un seul flux les deux sous-flux de gaz combustible sortant des échangeurs thermiques (20, 21) de la zone d'échange thermique (200) de refroidissement et à les redistribuer en deux autres sous-flux de gaz combustible de débits respectifs m_3 et $m_4 = m - m_3$ pour les injecter respectivement dans l'échangeur thermique (30) et l'échangeur thermique annexe (31) de la zone d'échange thermique (300) de liquéfaction, l'azote détendu et refroidi provenant de la turbine (22) circulant dans l'échangeur thermique annexe (31) à contre-courant du sous-flux de gaz de débit m_4 .

1 / 3

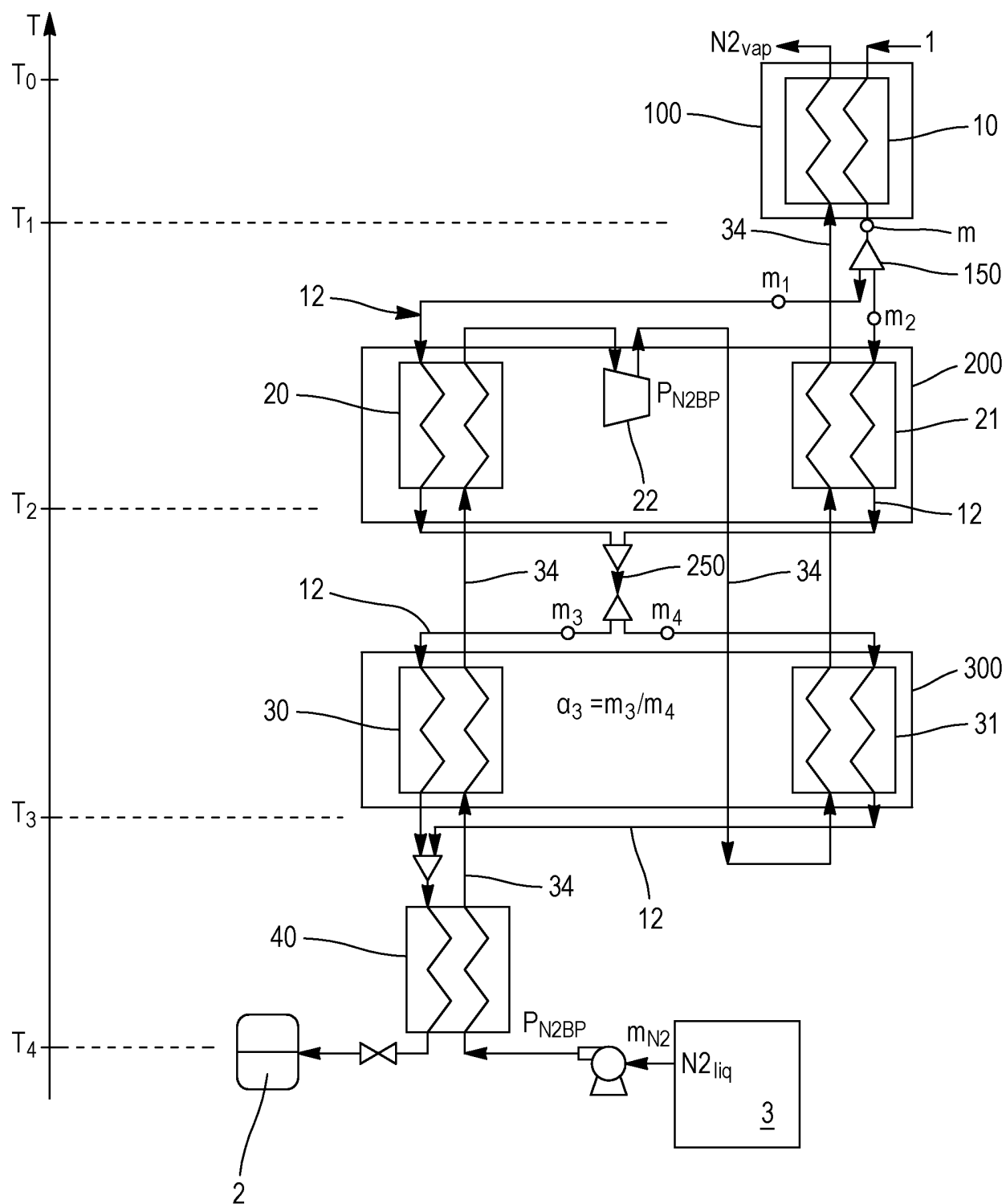


FIG. 1

2 / 3

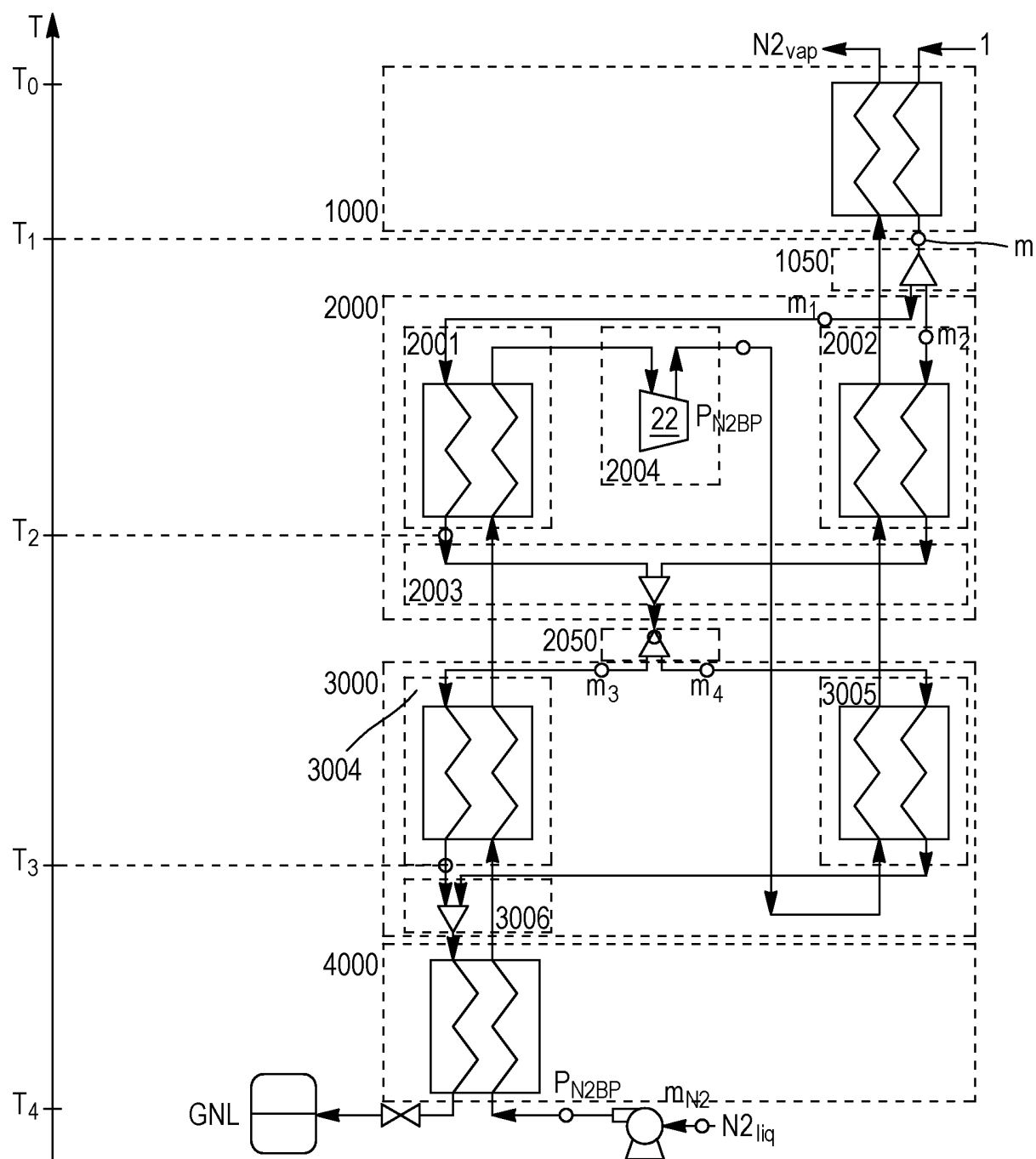


FIG. 2

3 / 3

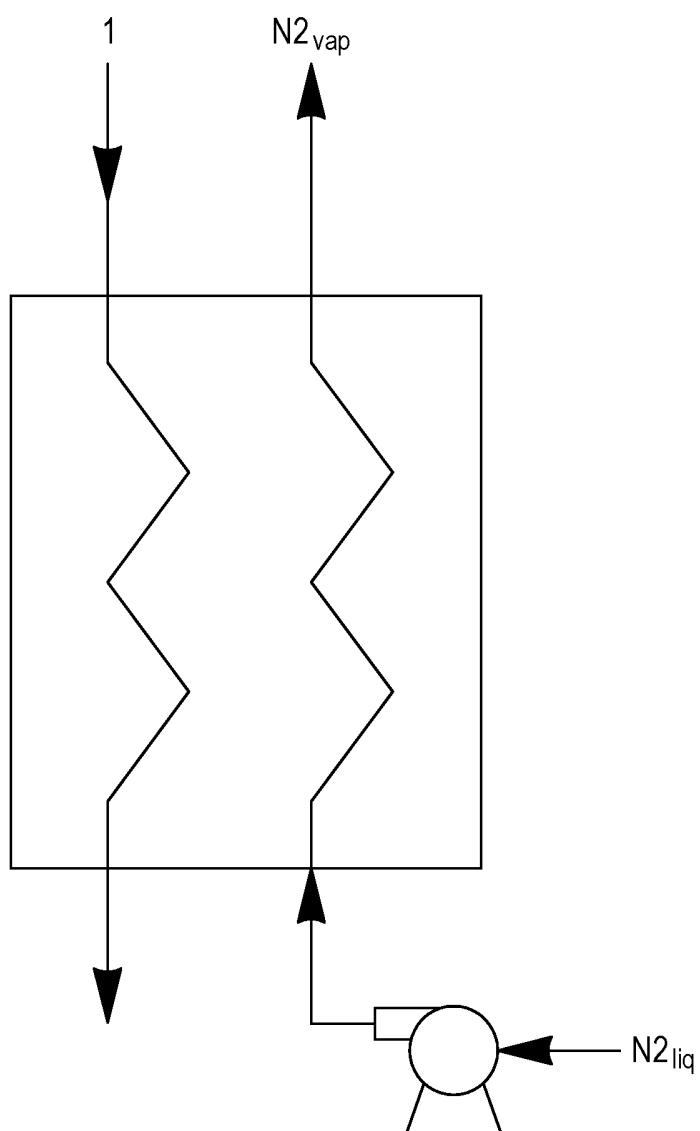


FIG. 3



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 821015
FR 1650632

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		
A	FR 1 335 277 A (CONCH INT METHANE LTD) 16 août 1963 (1963-08-16) * figure 1 * * page 1, ligne 1 - ligne 4 * * page 1, ligne 71 - page 2, ligne 4 * * page 2, ligne 27 - page 3, ligne 22 * -----	1-6	F25J1/00 F25J1/02
A	US 3 224 207 A (FEIST ELI M ET AL) 21 décembre 1965 (1965-12-21) * colonne 2, ligne 2 - colonne 4, ligne 75; figures 1, 2 * -----	1-6	
A	WO 2009/007439 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]; CHANTANT FRANCOIS [NL]) 15 janvier 2009 (2009-01-15) * figure 2 * * page 15, ligne 31 - page 20, ligne 5 * -----	1-6	
A	DE 19 60 515 B1 (LINDE AG) 27 mai 1971 (1971-05-27) * figures 1-3 * * colonne 5, ligne 3 - colonne 7, ligne 3 * -----	1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) F25J
A	BACH W: "OFFSHORE ERDGASVERFLUSSIGUNG MIT STICKSTOFFKALTE - PROZESSAUSLEGUNGUND VERGLEICH VON GEWICKELTEN ROHR- UND PLATTENWARMETAUSCHERN", BERICHTE AUS TECHNIK UND WISSENSCHAFT, LINDE AG. WIESBADEN, DE, no. 64, 1 janvier 1990 (1990-01-01), pages 31-37, XP000114322, ISSN: 0942-332X * figures 1, 2 * * page 2, colonne 3, ligne 16 - page 3, colonne 3, ligne 31 * -----	1-6	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 mars 2017		Karspeck, Sabine	
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 1650632 FA 821015**

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 **22-03-2017**

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
FR 1335277	A	16-08-1963	AUCUN	

US 3224207	A	21-12-1965	NL 287922 A	22-03-2017
			US 3224207 A	21-12-1965

WO 2009007439	A2	15-01-2009	BR PI0813965 A2	06-01-2015
			DK 178654 B1	17-10-2016
			EG 25352 A	15-12-2011
			EP 2165139 A2	24-03-2010
			US 2010192626 A1	05-08-2010
			WO 2009007439 A2	15-01-2009

DE 1960515	B1	27-05-1971	AUCUN	
