

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
3 novembre 2005 (03.11.2005)

PCT

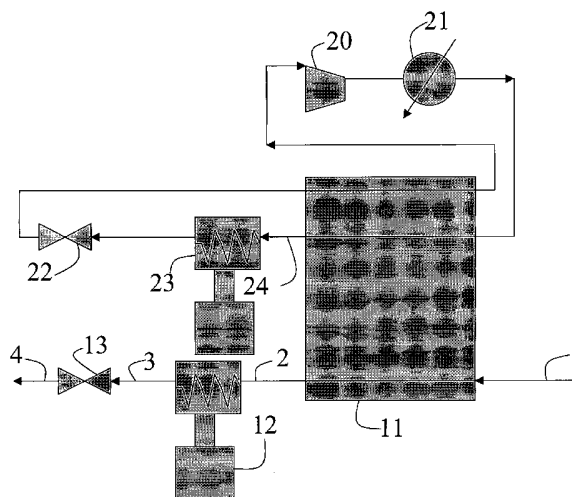
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/103583 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : F25B 9/14, F25J 1/02
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2005/000405
- (22) Date de dépôt international : 21 février 2005 (21.02.2005)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0402979 23 mars 2004 (23.03.2004) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : FISCHER, Béatrice [FR/FR]; 8, montée des Génovéfains, F-69005 Lyon (FR).
- (74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE LIQUEFACTION OF A GAS INVOLVING A THERMO-ACOUSTIC COOLING APPARATUS

(54) Titre : PROCEDE DE LIQUEFACTION D'UN GAZ INTEGRANT UN APPAREILLAGE DE REFROIDISSEMENT THERMO-ACOUSTIQUE



(57) Abstract: The gas circulating in the conduit (1) is cooled and liquefied under pressure in the heat exchanger (11). The gas emanating from the heat exchanger (11) via the conduit (2) is guided by the conduit (3) into the expansion device (13). The gas is expanded until it reaches a pressure which is close to atmospheric pressure. The fluid discharged via the conduit (4) makes up the liquefied gas, e.g. liquefied natural gas. The refrigeration cycle consists of a refrigerating fluid which circulates inside the compressor (20), condenser (21), heat exchanger (11) and expansion device (229). According to the invention, a thermo-acoustic refrigeration apparatus cools the fluid obtained at the output of the heat exchanger (11) via the conduit (3), and a thermo-acoustic refrigeration apparatus (23) cools the fluid obtained at the output of the exchanger (11) via the conduit (24).

(57) Abrégé : Le gaz circulant dans le conduit (1) est refroidi et liquéfié sous pression dans l'échangeur de chaleur (11). Le gaz issu de l'échangeur de chaleur (11) par le conduit (2) est amené par le conduit (3) dans le dispositif de détente (13). Le gaz est détendu jusqu'à une pression proche de la pression

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/103583 A1



GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

atmosphérique. Le fluide évacué par le conduit (4) constitue la gaz liquéfié, par exemple le gaz naturel liquéfié. Le cycle de réfrigération est constitué d'un fluide réfrigérant circulant dans le compresseur (20), le condenseur (21), l'échangeur de chaleur (11) et le dispositif de détente (229). Selon l'invention, un appareillage de réfrigération thermo-acoustique (12) refroidit le fluide obtenu en sortie de l'échangeur (11) par le conduit (3), et un appareillage de réfrigération thermo-acoustique (23) refroidit le fluide obtenu en sortie de l'échangeur (11) par le conduit (24).

## PROCÉDÉ DE LIQUÉFACTION D'UN GAZ INTEGRANT UN APPAREILLAGE DE REFROIDISSEMENT THERMO-ACOUSTIQUE

La présente invention a trait au domaine de la liquéfaction d'un gaz, en utilisant un appareillage de refroidissement thermo-acoustique.

Le procédé selon l'invention a pour but de liquéfier par refroidissement  
5 des gaz, par exemple du néon, de l'hydrogène, de l'hélium ou du gaz naturel.

Par gaz naturel, on comprend un mélange gazeux, liquide ou diphasique comportant au moins 50% de méthane, et éventuellement d'autres hydrocarbures et de l'azote. Le gaz naturel est généralement produit sous forme gazeuse, et à haute pression par exemple comprise entre 1 MPa et  
10 15 MPa.

La liquéfaction du gaz naturel consiste à condenser le gaz, puis à le sous-refroidir jusqu'à une température suffisamment basse pour qu'il puisse rester liquide à la pression atmosphérique. Ensuite, le gaz naturel liquide est transporté dans des méthaniers.

15

Actuellement, le commerce international du gaz naturel liquide (GNL) se développe rapidement. Cependant, l'ensemble de la chaîne de production du GNL requiert des investissements et un coût de fonctionnement considérables.

Le document FR 2 778 232 propose un procédé de liquéfaction  
20 comportant deux mélanges réfrigérants circulant dans deux circuits fermés et indépendants. Chacun des circuits fonctionne grâce à un compresseur communiquant au mélange réfrigérant la puissance nécessaire pour refroidir le gaz naturel. Chaque compresseur est entraîné par une turbine à gaz qui est choisie parmi les gammes standards proposées dans le commerce. Cependant  
25 la puissance des turbines à gaz actuellement disponibles est limitée. Donc, la

capacité de production de GNL d'une unité de liquéfaction est limitée par la puissance des turbines à gaz.

La présente invention propose de perfectionner le procédé divulgué par le document FR 2 778 232 afin d'augmenter la puissance de liquéfaction tout  
5 en gardant les compresseurs standards.

La présente invention propose de combiner un procédé de liquéfaction classique avec un refroidissement opéré par un appareillage de réfrigération thermo-acoustique.

10

De manière générale, la présente invention concerne un procédé de liquéfaction d'un gaz, le gaz étant disponible sous une pression P1.

Le gaz subit les étapes suivantes :

- on condense le gaz sous pression P1 par échange de chaleur avec un  
15 fluide réfrigérant de manière à obtenir un liquide sous pression P1,  
le fluide réfrigérant étant vaporisé durant l'échange de chaleur, et
- on détend le liquide sous pression P1 jusqu'à une pression P2,

Le fluide réfrigérant subit les étapes suivantes :

- on comprime le fluide réfrigérant vaporisé,
- 20 - on refroidit le fluide réfrigérant comprimé,
- on détend le fluide réfrigérant refroidi, le fluide réfrigérant détendu  
condense le gaz sous pression P1 par échange de chaleur,

Et, on effectue au moins l'une des deux étapes suivantes :

- avant la détente, on sous-refroidit le liquide sous pression P1 par un  
25 premier appareillage de refroidissement thermo-acoustique,
- avant la détente, on sous-refroidit le fluide réfrigérant refroidi par  
un deuxième appareillage de refroidissement thermo-acoustique.

Selon l'invention, le gaz peut être un gaz naturel sous une pression comprise entre 1 MPa et 15 MPa et à une température comprise entre 20°C et 60°C.

Le premier appareillage de refroidissement thermo-acoustique peut  
5 abaisser la température du liquide refroidi d'une valeur comprise entre 1°C à 20°C. Le deuxième appareillage de refroidissement thermo-acoustique peut abaisser la température du fluide réfrigérant refroidi d'une valeur comprise entre 1°C à 20°C.

Selon l'invention, les appareillages de refroidissement thermo-  
10 acoustique peuvent comporter :

- un moteur thermique alimenté en chaleur, qui génère une onde acoustique,
- un résonateur dans lequel s'établit l'onde thermo-acoustique,
- un réfrigérateur, disposé en aval du résonateur, utilisant l'énergie  
15 de l'onde acoustique pour produire un point froid à basse température.

Selon l'invention, le liquide sous pression P1 peut être sous-refroidi par plusieurs appareillages de refroidissement thermo-acoustique disposés en parallèle. Le fluide réfrigérant refroidi peut être sous-refroidi par plusieurs  
20 appareillages de refroidissement thermo-acoustique disposés en parallèle.

L'appareillage de réfrigération thermo-acoustique permet d'augmenter la capacité de production d'un procédé de liquéfaction classique. De plus, l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique permet de modifier la  
25 capacité de production sans modifier le fonctionnement des turbines à gaz fournissant l'énergie aux circuits réfrigérants.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris et apparaîtront clairement à la lecture de la description faite ci-après en se référant aux dessins parmi lesquels :

- les figures 1, 2 et 3 schématisent le procédé selon l'invention,
- 5       - la figure 4 représente un procédé de liquéfaction selon l'art antérieur,
- les figures 5, 6 et 7 schématisent des modes particuliers de réalisation de l'invention,
- la figure 8 représente le principe d'un appareillage de
- 10       refroidissement thermo-acoustique.

La figure 1 représente schématiquement un procédé de liquéfaction d'un gaz par compression et détente d'un fluide de réfrigération.

Le gaz arrivant par le conduit 1 est sous pression, par exemple à une  
15       pression comprise entre 1 MPa et 15 MPa. Par exemple, le gaz a été comprimé par un compresseur, ou bien, dans le cas du gaz naturel, le gaz est obtenu sous pression en sortie du puits de production.

Le gaz circulant dans le conduit 1 est refroidi et liquéfié sous pression dans l'échangeur de chaleur 11. Le gaz issu de l'échangeur de chaleur 11 par le  
20       conduit 2 est amené par le conduit 3 dans le dispositif de détente 13, par exemple une vanne et/ou une turbine de détente. Le gaz est détendu jusqu'à une pression proche de la pression atmosphérique. Le fluide évacué par le conduit 4 constitue le gaz liquéfié, par exemple le gaz naturel liquéfié.

Le cycle de réfrigération est constitué d'un fluide réfrigérant circulant  
25       dans les organes 20, 21, 11 et 22. Ce cycle est simplifié et peut être modifié et complété sans sortir du cadre de l'invention. Le compresseur 20, qui peut être entraîné par une turbine à gaz, permet de fournir la puissance de réfrigération nécessaire.

Le fluide de réfrigération est comprimé dans le compresseur 20, refroidi et partiellement ou totalement condensé dans l'échangeur de chaleur 21, par exemple par échange de chaleur avec de l'eau ou avec l'air ambiant. Ensuite, le fluide de réfrigération est sous-refroidi dans l'échangeur 11, puis évacué par le conduit 24. Avantageusement, le fluide de réfrigération obtenu en sortie de l'échangeur 11 est liquide. Ensuite, le fluide de réfrigération est détendu dans le dispositif de détente 22 pour être refroidi, puis est envoyé dans l'échangeur de chaleur 11 pour y être chauffé et vaporisé, avant d'être renvoyé dans le compresseur 20.

10 Par exemple le fluide réfrigérant peut être un mélange d'azote et d'hydrocarbures tels que du méthane, de l'éthane et du propane.

Selon l'invention, un appareillage de réfrigération thermo-acoustique 12 refroidit le fluide obtenu en sortie de l'échangeur 11 par le conduit 2. L'appareillage de réfrigération opère un abaissement de la température du fluide d'une valeur comprise entre 1°C et 20°C, de préférence entre 1°C et 5°C.

15 L'appareillage de réfrigération thermo-acoustique est décrit de manière plus complète ci-dessous, en relation avec la figure 8.

La figure 2 représente une variante du procédé selon l'invention. Les 20 références de la figure 2 identiques à celles de la figure 1 désignent les mêmes éléments.

Le procédé schématisé par la figure 2 est identique au procédé schématisé par la figure 1, mis à part que selon le procédé de la figure 2, l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique n'est pas disposé sur le conduit 3. En revanche, sur la figure 2 l'appareillage de réfrigération 23 est 25 disposé sur le conduit 24.

Sur la figure 2, l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique 23 refroidit le fluide obtenu en sortie de l'échangeur 11 par le conduit 24.

L'appareillage de réfrigération 23 opère un abaissement de la température du fluide d'une valeur comprise entre 1°C et 20°C, de préférence entre 1°C et 5°C.

La figure 3 représente une variante du procédé selon l'invention. Les  
5 références de la figure 3 identiques à celles de la figure 1 désignent les mêmes éléments.

Le procédé schématisé par la figure 3 est identique au procédé schématisé par la figure 1, mis à part que selon le procédé de la figure 3, un appareillage de réfrigération thermo-acoustique 23 supplémentaire est disposé  
10 sur le conduit 24.

Sur la figure 3, l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique 12 refroidit le fluide obtenu en sortie de l'échangeur 11 par le conduit 2, et l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique 23 refroidit le fluide obtenu en sortie de l'échangeur 11 par le conduit 24. Les appareillages 11 et 23  
15 opèrent un abaissement de température d'une valeur comprise entre 1°C et 20°C, de préférence entre 1°C et 5°C.

La figure 4 représente un procédé de liquéfaction de gaz naturel selon l'art antérieur. Ce procédé est notamment décrit par le document  
20 FR 2 778 232.

Selon le procédé de liquéfaction de gaz naturel schématisé par la figure 4, le gaz naturel arrivant par le conduit 101 est refroidi par échange de chaleur indirecte avec deux mélanges réfrigérants, chaque mélange réfrigérant circulant dans un circuit fermé et indépendant. Le gaz naturel arrive par le  
25 conduit 101, par exemple à une pression comprise entre 1 MPa et 15 MPa, de préférence entre 4 MPa et 7 MPa et à une température comprise entre 20°C et 60°C. Le gaz circulant dans le conduit 101, le premier mélange réfrigérant circulant dans le conduit 135 et le deuxième mélange réfrigérant circulant

dans le conduit 123 entrent dans l'échangeur de chaleur 111 pour y circuler selon des directions parallèles et à co-courant.

Le gaz naturel sort de l'échangeur 111 par le conduit 102, par exemple à une température comprise entre - 35°C et - 70°C. Le deuxième mélange  
5 réfrigérant sort totalement condensé de l'échangeur 111 par le conduit 124, par exemple à une température comprise entre - 35°C et - 70°C.

Dans l'échangeur 111, trois fractions du premier mélange réfrigérant en phase liquide sont successivement soutirées. Les fractions sont détendues à travers les vannes de détente 132, 133 et 134 à trois niveaux de pression  
10 différents, puis vaporisées dans l'échangeur 111 par échange de chaleur avec le gaz naturel, le deuxième mélange réfrigérant et une partie du premier mélange réfrigérant. Les trois fractions vaporisées sont envoyées à différents étages du compresseur 130. Les fractions vaporisées sont comprimées dans le compresseur 130, puis condensées dans le condenseur 131 par échange de  
15 chaleur avec un fluide extérieur de refroidissement, par exemple de l'eau ou de l'air. Le premier mélange réfrigérant issu du condenseur 131 est envoyé dans l'échangeur 111 par le conduit 135. La pression du premier mélange réfrigérant à la sortie du compresseur 130 peut être comprise entre 2 MPa et 4 MPa. La température du premier mélange réfrigérant à la sortie du  
20 condenseur 131 peut être comprise entre 30°C et 55°C.

Le premier mélange réfrigérant peut être formé par un mélange d'hydrocarbures tels qu'un mélange d'éthane et de propane, mais peut également contenir du méthane, du butane et/ou du pentane. Les proportions en fraction molaires (%) des composants du premier mélange réfrigérant  
25 peuvent être:

Ethane: 30 % à 70 %

Propane: 30 % à 70 %

Butane: 0 % à 10 %

Le gaz naturel issu de l'échangeur 111 par le conduit 102 peut être fractionné, c'est à dire qu'une partie des hydrocarbures  $C_{2+}$  contenant au moins deux atomes de carbone est séparée du gaz naturel, en utilisant un dispositif connu de l'homme de l'art. Le gaz naturel fractionné est envoyé par le conduit  
5 102 dans l'échangeur 112. Les hydrocarbures  $C_{2+}$  recueillis sont envoyés dans des colonnes de fractionnement comportant un dééthaniseur. La fraction légère recueillie en tête du dééthaniseur peut être mélangée avec le gaz naturel circulant dans le conduit 102. La fraction liquide recueillie en fond du dééthaniseur est envoyée à un dépropaniseur.

10 Le gaz circulant dans le conduit 102 et le deuxième mélange réfrigérant circulant dans le conduit 124 entrent dans l'échangeur 112 pour y circuler selon des directions parallèles et à co-courant.

Le deuxième mélange réfrigérant sortant de l'échangeur 112 par le conduit 125 est détendu par le dispositif de détente 122. Le dispositif de  
15 détente 122 peut être une turbine, une vanne ou une combinaison d'une turbine et d'une vanne. Le deuxième mélange réfrigérant détendu issu du dispositif de détente 122 est envoyé dans l'échangeur 112 pour être vaporisé en circulant à contre courant du gaz naturel et du deuxième mélange réfrigérant. En sortie de l'échangeur 112, le deuxième mélange réfrigérant vaporisé est  
20 comprimé par le compresseur 120 puis refroidit dans l'échangeur de chaleur indirecte 121 par échange de chaleur avec un fluide extérieur de refroidissement, par exemple de l'eau ou de l'air. Le deuxième mélange réfrigérant issu de l'échangeur 121 est envoyé dans l'échangeur 111 par le conduit 123. La pression du deuxième mélange réfrigérant en sortie du  
25 compresseur 120 peut être comprise entre 2 MPa et 6 MPa. La température du deuxième mélange réfrigérant à la sortie de l'échangeur 121 peut être comprise entre 30°C et 55°C.

Dans le procédé décrit en référence à la figure 4, le deuxième mélange réfrigérant n'est pas scindé en fractions séparées, mais, pour optimiser

l'approche dans l'échangeur 112, le deuxième mélange réfrigérant peut également être séparé en deux ou trois fractions, chaque fraction étant détendue à un niveau de pression différent, puis envoyée à différents étages du compresseur 120.

5           Le deuxième mélange réfrigérant est formé par exemple par un mélange d'hydrocarbures et d'azote tels qu'un mélange de méthane, d'éthane et d'azote mais peut également contenir du propane et/ou du butane. Les proportions en fraction molaires (%) des composants du deuxième mélange réfrigérant peuvent être:

10   Azote: 0 % à 10 %

     Méthane: 30 % à 70 %

     Ethane: 30 % à 70 %

     Propane: 0 % à 10 %

15           Le gaz naturel sort liquéfié de l'échangeur de chaleur 112 par le conduit 103 à une pression identique à la pression d'entrée du gaz naturel, aux pertes de charge près. Par exemple, le gaz naturel sort de l'échangeur 112 à une pression comprise entre 1 MPa et 15 MPa, de préférence entre 4 MPa et 7 MPa. Ce gaz naturel liquéfié sous pression est détendu par le dispositif de  
20   détente 113 jusqu'à une pression proche de la pression atmosphérique. Le gaz naturel liquide obtenu est évacué par le conduit 104.

     Le procédé schématisé par la figure 5 représente un mode particulier de réalisation de l'invention.

25           Le procédé schématisé par la figure 5 est identique au procédé schématisé par la figure 4, mis à part que selon le procédé de la figure 5, un appareillage de réfrigération thermo-acoustique 105 supplémentaire est disposé sur le conduit 103.

Sur la figure 5, l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique 105 refroidit le fluide obtenu en sortie de l'échangeur 112 par le conduit 103. L'appareillage de réfrigération 105 opère un refroidissement du fluide d'une valeur comprise entre 1°C et 20°C, de préférence entre 1°C et 5°C.

5

Le procédé schématisé par la figure 6 représente un mode particulier de réalisation de l'invention.

Le procédé schématisé par la figure 6 est identique au procédé schématisé par la figure 4, mis à part que selon le procédé de la figure 6, un  
10 appareillage de réfrigération thermo-acoustique 126 supplémentaire est disposé sur le conduit 125.

Sur la figure 6, l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique 126 refroidit le deuxième mélange réfrigérant obtenu en sortie de l'échangeur 112 par le conduit 125. L'appareillage de réfrigération 126 opère un  
15 refroidissement du fluide d'une valeur comprise entre 1°C et 20°C, de préférence entre 1°C et 5°C.

Le procédé schématisé par la figure 7 représente un mode particulier de réalisation de l'invention.

20 Le procédé schématisé par la figure 7 est identique au procédé schématisé par la figure 4, mis à part que selon le procédé de la figure 7, un appareillage de réfrigération thermo-acoustique 105 supplémentaire est disposé sur le conduit 103, et un appareillage de réfrigération thermo-acoustique 126 supplémentaire est disposé sur le conduit 125.

25 Sur la figure 7, l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique 105 refroidit le fluide obtenu en sortie de l'échangeur 112 par le conduit 103, l'appareillage de réfrigération thermo-acoustique 126 refroidit le deuxième mélange réfrigérant obtenu en sortie de l'échangeur 112 par le conduit 125.

Les appareillages 105 et 112 opèrent un refroidissement d'une valeur comprise entre 1°C et 20°C, de préférence entre 1°C et 5°C.

Le fonctionnement des procédés décrits en relation avec les figures 4, 5, 6 et 7 est illustré par les exemples numériques donnés ci-après.

Pour les procédés des figures 4 à 7, le gaz naturel arrive par le conduit 101 à un débit de 40 000 Kmoles/heure (695 tonnes/heure) à la température de 30°C et à la pression de 5 MPa. La composition volumique du gaz est de 92% méthane, 6% d'éthane, 1,5% de propane et 0,5% d'azote.

10

Selon le procédé schématisé par la figure 4, le gaz obtenu dans le conduit 103 est liquéfié et refroidi à la pression de 4,85 MPa et à la température de -163,5°C, de manière à être totalement liquide après détente à la pression de stockage. Les deux cycles de mélange réfrigérant en cascade permettent d'obtenir cette température. La puissance de compression totale nécessaire est de 194,4 MW (97,2 MW sur 120 et sur 130). Par exemple, pour chaque cycle de mélange réfrigérant, les compresseurs sont entraînés par une turbine à gaz de 82 MW et un moteur attelé de 15,2 MW.

Par rapport au procédé selon la figure 4, selon le procédé schématisé par la figure 5, un appareillage de refroidissement thermo-acoustique 105 est disposé sur le conduit 103 avant le dispositif de détente 113.

Cet appareillage 105 permet de fournir une puissance de réfrigération de 2 MW, donc permet de refroidir les 695 tonnes/heures de gaz naturel de -160,5°C à -163,5°C. Ainsi, si on maintient le même débit de gaz naturel que dans l'exemple relatif à la figure 4, la température du gaz naturel en sortie de l'échangeur 112 peut être augmentée à -160,5°C. Par conséquent, l'appareillage thermo-acoustique 105 permet de diminuer la puissance de compression nécessitée par les deux cycles de mélange réfrigérant à 186,4 MW.

Alternativement, si on maintient la même puissance de compression que dans l'exemple illustrant le procédé de la figure 4, le débit de gaz naturel liquéfié obtenu dans le conduit 104 est augmenté de 4,3%.

5 Par rapport au procédé selon la figure 4, selon le procédé schématisé par la figure 6, un appareillage de refroidissement thermo-acoustique 126 est disposé sur le conduit 125 avant le dispositif de détente 122.

Cet appareillage 126 permet d'abaisser la température du deuxième mélange réfrigérant d'une valeur de 2,4°C, grâce à une puissance calorifique  
10 de 2 MW. Ainsi, si on garde le même débit de gaz naturel que dans l'exemple relatif à la figure 4, la pression du deuxième fluide réfrigérant en sortie du dispositif de détente 122, c'est à dire la pression en entrée du compresseur 120, peut être augmentée de 0,03 MPa. Par conséquent, l'appareillage 126 permet de réduire la puissance de compression à 186,7 MW.

15 Alternativement, si on maintient la même puissance de compression que dans l'exemple illustrant le procédé de la figure 4, le débit de gaz naturel liquéfié obtenu dans le conduit 104 est augmenté de 4,2%.

Par rapport au procédé selon la figure 4, selon le procédé schématisé  
20 par la figure 7, un appareillage de refroidissement thermo-acoustique 126 est disposé sur le conduit 125 avant le dispositif de détente 122, et un appareillage de refroidissement thermo-acoustique 105 est disposé sur le conduit 103 avant le dispositif de détente 113.

L'appareillage 126 permet d'abaisser la température du deuxième  
25 mélange réfrigérant de 2,4°C, grâce à une puissance calorifique de 2 MW. Ainsi, si on garde le même débit de gaz naturel que dans l'exemple relatif à la figure 4, la pression du deuxième fluide réfrigérant en sortie du dispositif de détente 122, c'est à dire la pression en entrée du compresseur 120, peut être augmentée de 0,03 MPa. L'appareillage 105 permet de fournir une puissance

de réfrigération de 2 MW, donc permet de refroidir les 695 tonnes/heures de gaz naturel de -160,5°C à -163,5°C. Ainsi, la température du gaz naturel en sortie de l'échangeur 112 peut être augmentée à -160,5°C. Par conséquent, les appareillages thermo-acoustique 105 et 126 permettent de diminuer la puissance de compression nécessitée par les deux cycles de mélange réfrigérant à 178,7 MW.

Alternativement, si on maintient la même puissance de compression que dans l'exemple illustrant le procédé de la figure 4, le débit de gaz naturel liquéfié obtenu dans le conduit 104 est augmenté de 8,8%. On produit 61 tonnes/heure de GNL supplémentaire par rapport au procédé selon la figure 4.

L'exemple numérique illustrant le procédé selon la figure 7 démontre l'avantage de l'invention par rapport aux deux modes de liquéfactions qui sont la liquéfaction classique par échange de chaleur avec deux fluides réfrigérants (procédé décrit en relation avec la figure 4) et la liquéfaction thermo-acoustique. En effet, une liquéfaction thermoacoustique de 4 MW, par exemple deux modules de 2 MW, permet de produire environ 17 tonnes/heure de GNL. Par contre, la liquéfaction thermoacoustique de 4 MW (deux modules de 2 MW) combinée avec une unité de liquéfaction classique permet une production supplémentaire de 61 tonnes/heure.

Les unités de liquéfaction de gaz naturel classiques ont de bons rendements, grâce aux optimisations réalisées depuis de nombreuses années. Cependant, les tailles des turbines à gaz pouvant entraîner les compresseurs sont peu nombreuses, et la capacité de production du GNL de l'unité de liquéfaction est souvent fixée en fonction de ces turbines à gaz. De plus, les compresseurs axiaux sont peu nombreux, la taille des compresseurs centrifuges est limitée par la vitesse admissible en bout d'aube. Ces limitations

rendent les capacités de production des unités de liquéfaction très peu flexible, c'est à dire qu'il est difficile de faire varier le débit de gaz naturel produit au cours du temps. De plus, les variations de température entre l'été et l'hiver peuvent engendrer une variation de capacité de production non contrôlable, 5 qui peut poser des problèmes saisonniers d'approvisionnement des clients en GNL.

Le procédé selon l'invention permet d'ajuster aisément la capacité de production d'une unité de liquéfaction d'un gaz naturel. En effet, les appareillages de refroidissement thermo-acoustique étant installés en aval 10 d'une vanne, il est aisé d'en disposer plusieurs, par exemple en parallèle, avec des vannes également en parallèles. Par exemple, en référence à la figure 1, le fluide arrivant par le conduit 2 est scindé en plusieurs flux. Chacun de ces flux est refroidi par un appareillage de refroidissement thermo-acoustique. Chacun des flux refroidis est détendu par une vanne. Enfin les flux détendus sont 15 réunis pour former le fluide circulant dans le conduit 4, c'est à dire le gaz naturel liquéfié à pression atmosphérique.

Actuellement, les rendements des appareillages de refroidissement thermo-acoustique sont relativement faibles. Cependant, on peut penser que le 20 rendement de ces équipements, pas encore utilisés dans le domaine de la liquéfaction du gaz naturel, pourra être considérablement amélioré au fur et à mesure de leur développement au présent procédé.

Un faible rendement, donc une consommation de gaz importante sur une petite partie de l'unité de liquéfaction, par l'appareillage de 25 refroidissement thermo-acoustique, est acceptable dans un site de production où le prix du gaz est très peu élevé. Cette consommation supplémentaire de gaz est d'autant plus acceptable du fait que l'amélioration du rendement total du procédé selon l'invention par rapport à une unité de liquéfaction classique compense le faible rendement de l'appareillage thermo-acoustique.

Par ailleurs, l'investissement financier correspondant à un appareillage de réfrigération thermo-acoustique est très peu élevé comparé au prix considérable d'une unité de liquéfaction de gaz naturel. De plus, un  
5 appareillage de réfrigération thermo-acoustique est très compact, et donc augmente peu les surfaces importantes nécessitées pour l'implantation d'une unité de liquéfaction classique : par exemple, un appareillage thermo-acoustique d'une puissance de 2 MW peut tenir dans un cercle de 5 m de diamètre.

10

Le principe de fonctionnement d'un appareillage de refroidissement thermo-acoustique, tel qu'utilisé dans l'invention, est représenté schématiquement par la figure 8. Le principe d'un appareillage thermo-acoustique consiste à produire du froid à partir de « chaleur brute », en  
15 utilisant les propriétés des phénomènes dits « thermo-acoustique » qui sont des phénomènes d'échange thermique et de conversion d'énergie dans les zones de contact, également nommées couche limite thermique, entre un solide et un liquide. En général, l'appareillage thermo-acoustique comporte trois parties.

Le moteur thermique 43 est utilisé pour générer une onde acoustique.  
20 Le moteur thermique 43 est alimenté en énergie primaire sous forme de chaleur admise par le flux 51. Un gradient thermique important est créé entre une zone chauffée par le flux 51 et une zone refroidie par un fluide à température ambiante arrivant par le conduit 63 et évacué par le conduit 64. Le fluide réfrigérant peut être de l'eau. Ce gradient thermique permet de  
25 générer, par phénomène thermo-acoustique, une onde acoustique qui est transmise au réfrigérateur 41 par l'intermédiaire d'un résonateur 42.

Le résonateur 42, par exemple, est formé d'un ou plusieurs tubes fermés contenant, par exemple, de l'hélium à moyenne pression. L'onde acoustique s'établit au sein du, ou des tubes.

Un réfrigérateur 41 est disposé en aval du résonateur 42. Le réfrigérateur 41 utilise l'énergie de l'onde acoustique pour produire un point froid à basse température selon un procédé de conversion thermo-acoustique. Le fluide à refroidir à basse température est introduit dans le réfrigérateur 41 par le conduit 71, puis est évacué à une température plus basse par le conduit 72. Le réfrigérateur 41 doit évacuer de la chaleur à l'aide d'un fluide à température ambiante arrivant par le conduit 61 et évacué par le conduit 62. Ce fluide peut être de l'eau. Ce fluide peut également être avantageusement un fluide obtenu à une température voisine ou inférieure à 0°C lors de la purification du gaz naturel, ou du mélange réfrigérant du premier cycle du procédé de liquéfaction.

Les appareillages de refroidissement thermo-acoustique mis en œuvre dans la présente invention peuvent être développés à partir des prototypes décrits dans les documents cités ci-après.

- « Thermoacoustic Natural Gas Liquefier » de R.J. Hanold et G.W. Swift  
Journal US DOE et al. Natur. Gas RDD Contract. Rev. Mtg. (Baton Rouge, LA, 4/4-6/95) Proc. 2 506-511 (April 1995) Petroleum Abstracts ABSTR. NO. 637,273 V36 N.48 (11/30/96) ISSN: 0031-6423
- « Development of a thermoacoustic natural gas liquefaction » de G.W. Swift  
( Second topical conference on Natural Gas Utilization – AIChE Spring Meeting March 10-14, 2002)
- « A thermoacoustically driven pulse tube refrigerator capable of working below 120 K » de T.Jin, G.B. Chen, Y. Shen Journal of Cryogenics v41, N°8 2001, P 595-601
- US 4,953,366 .

## REVENDEICATIONS

5           1) Procédé de liquéfaction d'un gaz, le gaz étant disponible sous une pression P1,

dans lequel le gaz subit les étapes suivantes :

- on condense le gaz sous pression P1 par échange de chaleur avec un fluide réfrigérant de manière à obtenir un liquide sous pression P1,
- 10           le fluide réfrigérant étant vaporisé durant l'échange de chaleur, et
- on détend le liquide sous pression P1 jusqu'à une pression P2,

dans lequel le fluide réfrigérant subit les étapes suivantes :

- on comprime le fluide réfrigérant vaporisé,
- on refroidit le fluide réfrigérant comprimé,
- 15           - on détend le fluide réfrigérant refroidi, le fluide réfrigérant détendu condense le gaz sous pression P1 par échange de chaleur,

dans lequel on effectue au moins l'une des deux étapes suivantes :

- avant la détente, on sous-refroidit le liquide sous pression P1 par un premier appareillage de refroidissement thermo-acoustique,
- 20           - avant la détente, on sous-refroidit le fluide réfrigérant refroidi par un deuxième appareillage de refroidissement thermo-acoustique.

2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel le gaz est un gaz naturel sous une pression comprise entre 1 MPa et 15 MPa et à une température  
25   comprise entre 20°C et 60°C.

3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel le premier appareillage de refroidissement thermo-acoustique abaisse la température du liquide refroidi d'une valeur comprise entre 1°C à 20°C.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le deuxième appareillage de refroidissement thermo-acoustique abaisse la température du fluide réfrigérant refroidi d'une valeur comprise entre 1°C à 20°C.

5

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les appareillages de refroidissement thermo-acoustique comportent :

- un moteur thermique alimenté en chaleur, qui génère une onde acoustique,
- 10 - un résonateur dans lequel s'établit l'onde thermo-acoustique,
- un réfrigérateur, disposé en aval du résonateur, utilisant l'énergie de l'onde acoustique pour produire un point froid à basse température.

15

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le liquide sous pression P1 est sous-refroidi par plusieurs appareillages de refroidissement thermo-acoustique disposés en parallèle.

7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le fluide  
20 réfrigérant refroidi est sous-refroidi par plusieurs appareillages de refroidissement thermo-acoustique disposés en parallèle.

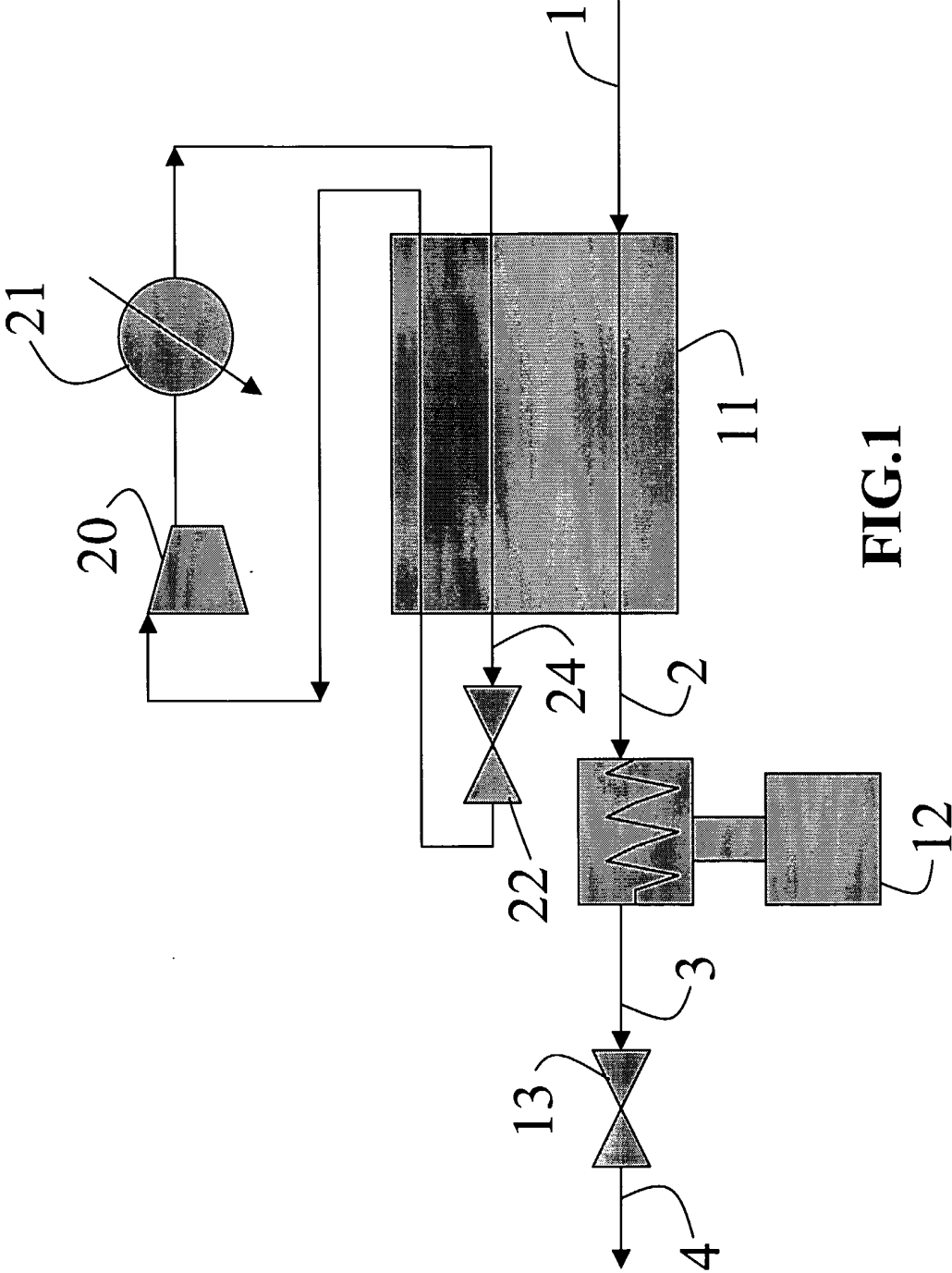


FIG.1

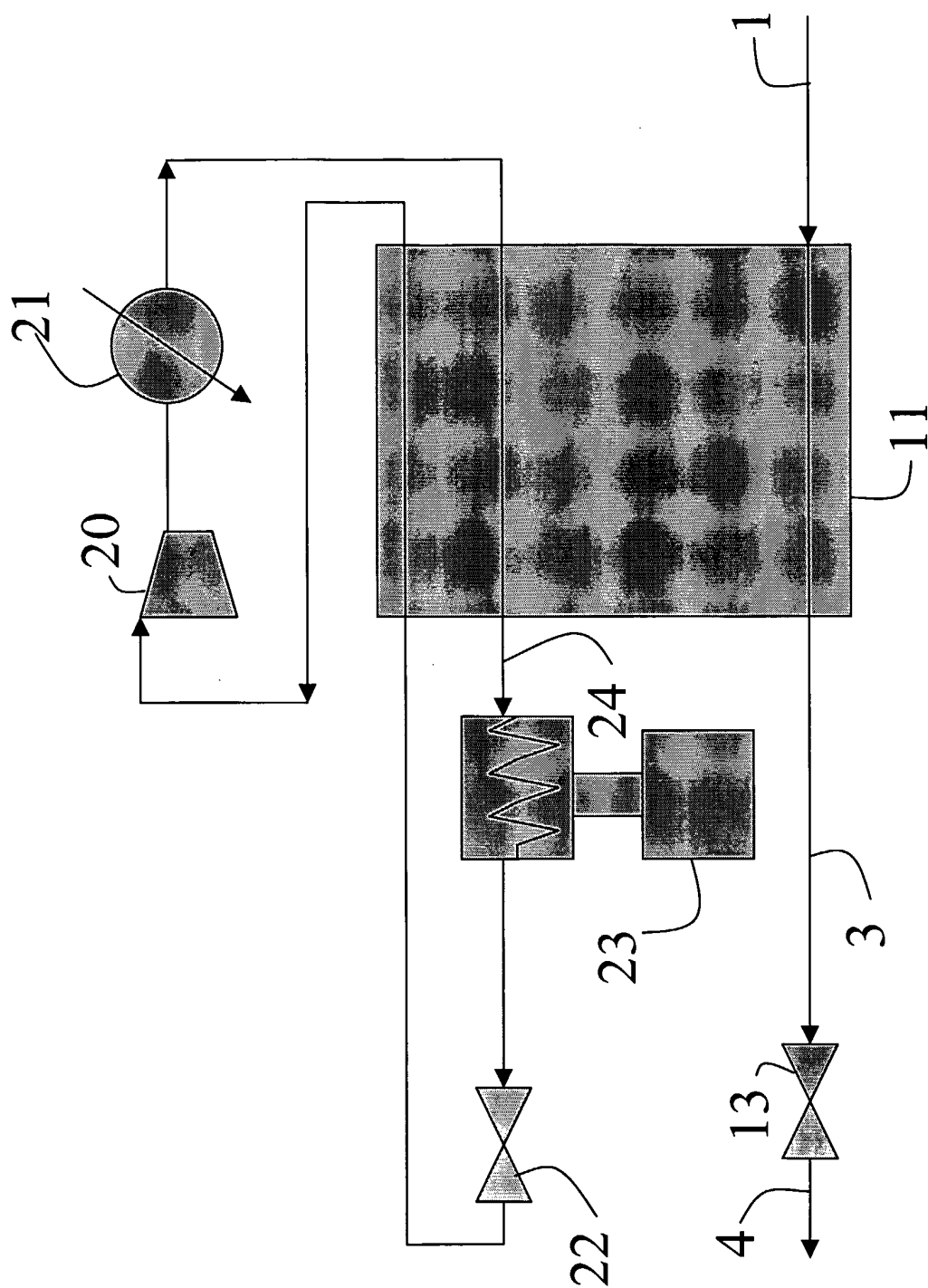
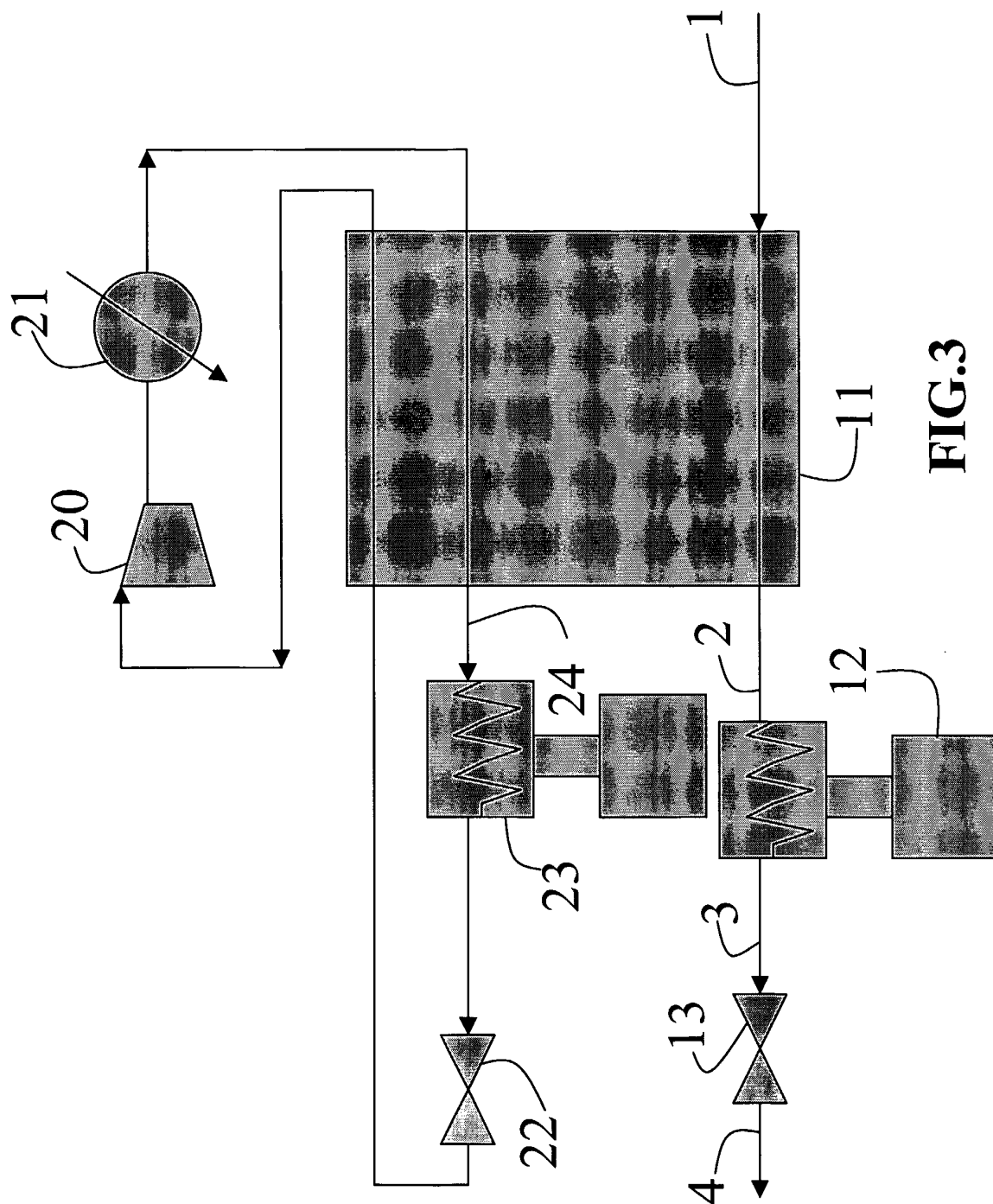
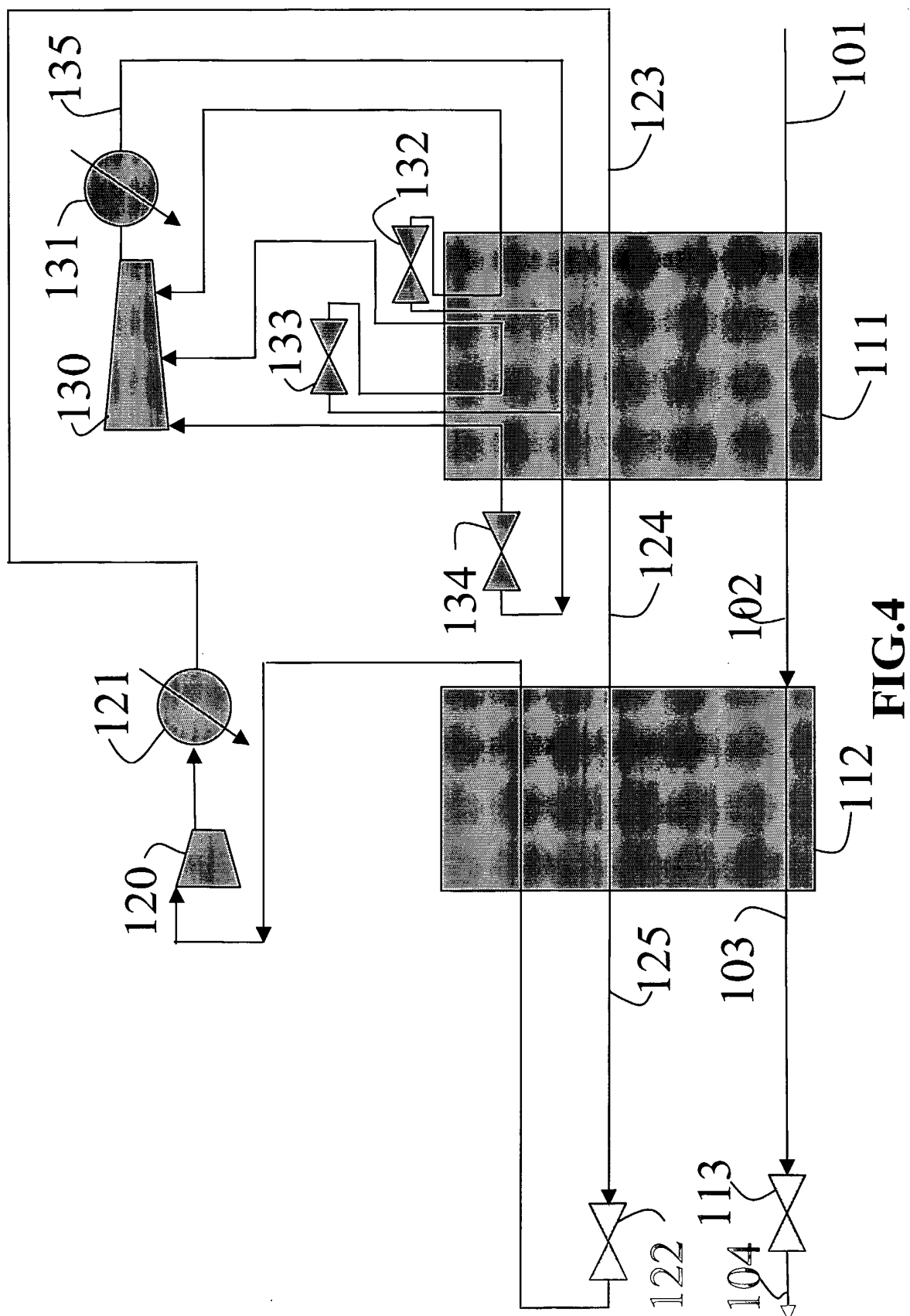


FIG.2

3/8

**FIG. 3**



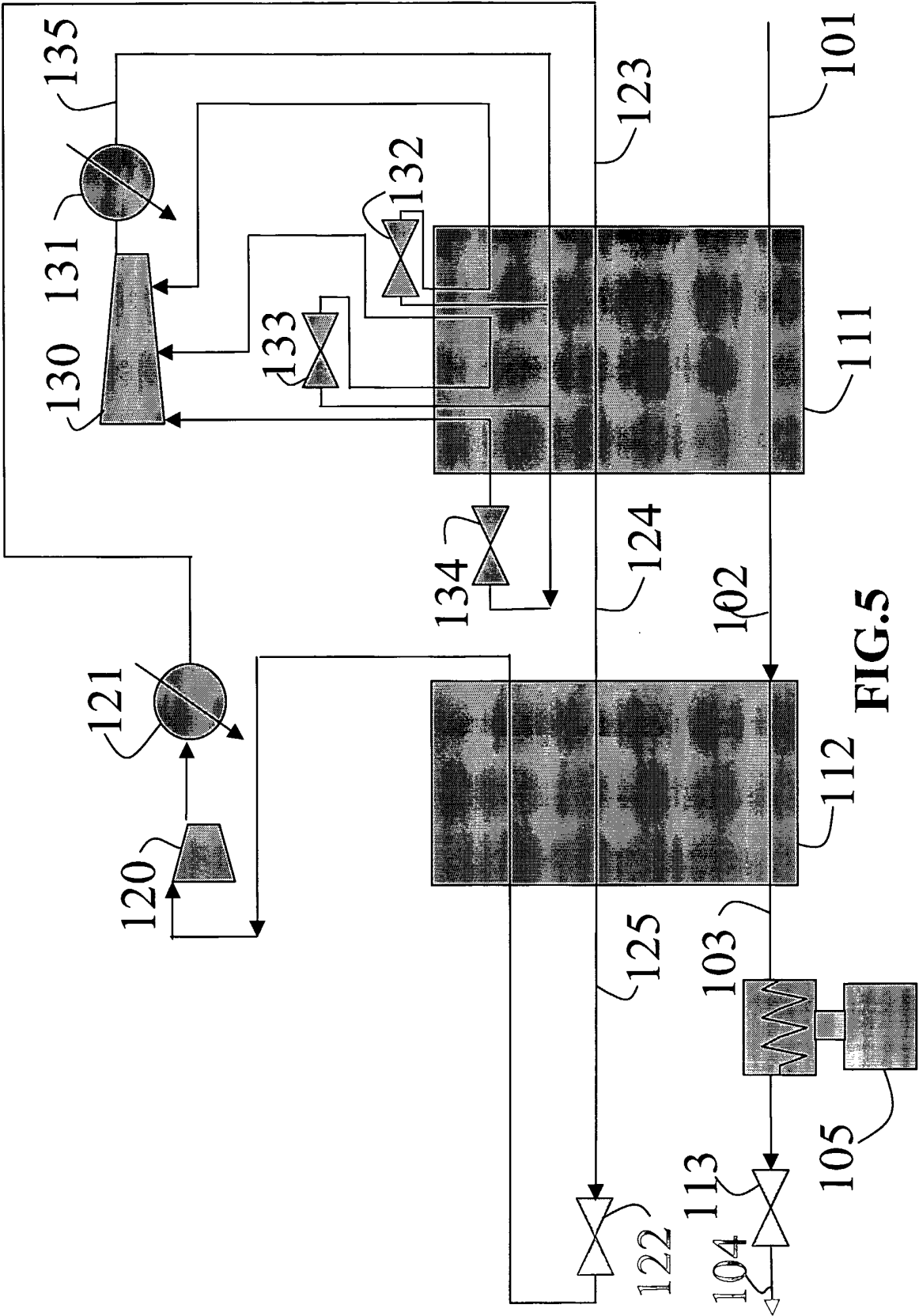


FIG.5

6/8

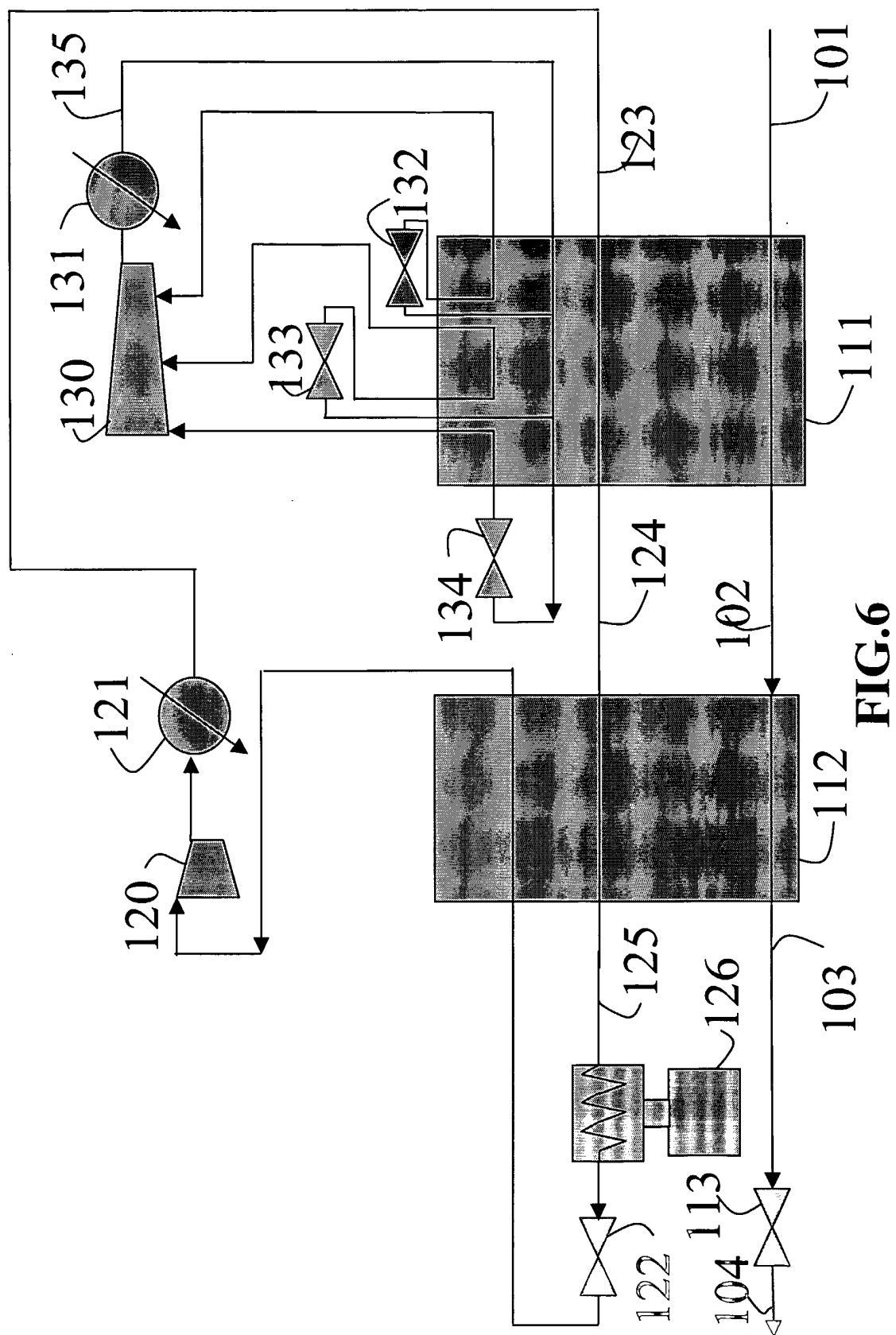


FIG. 6

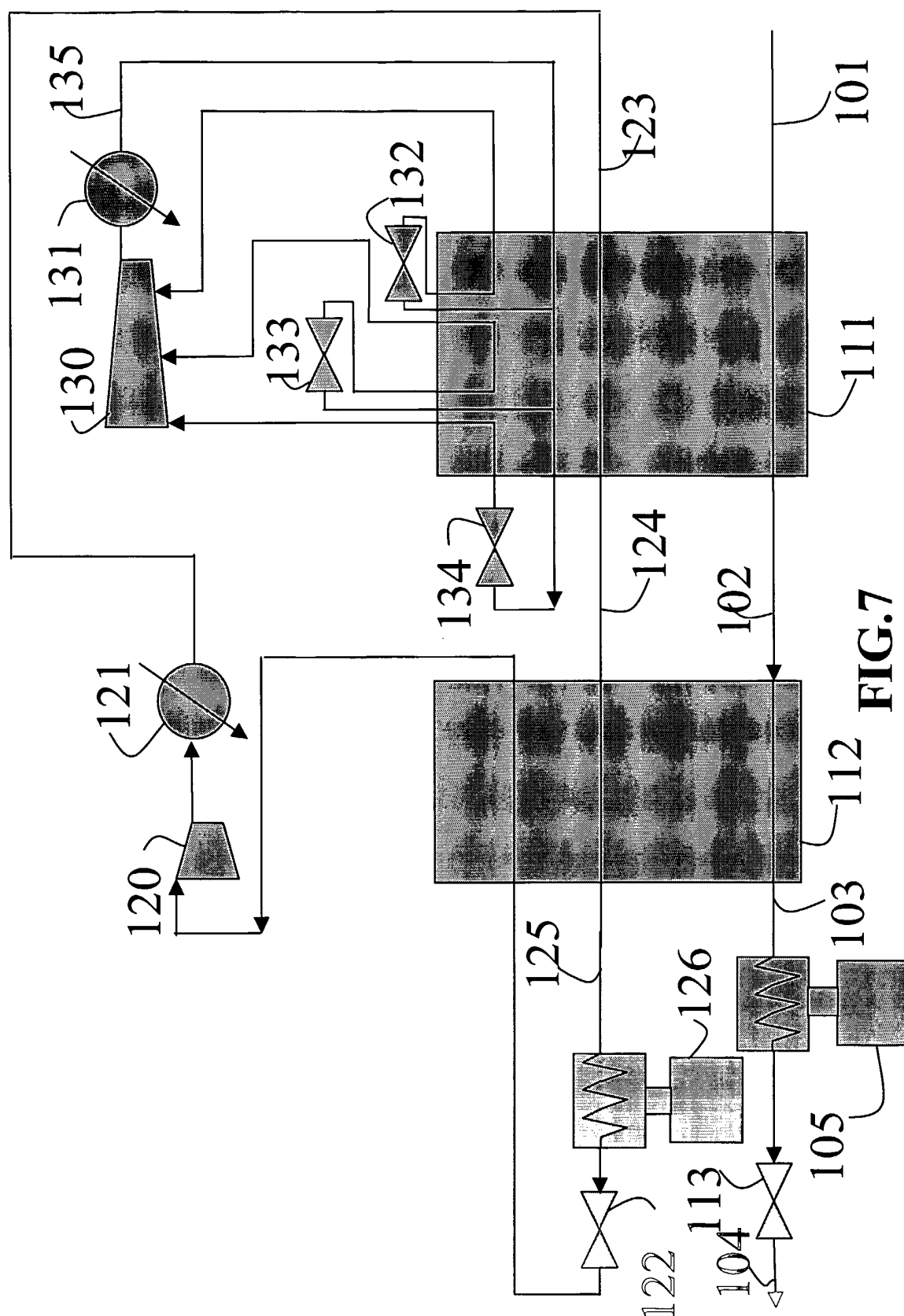
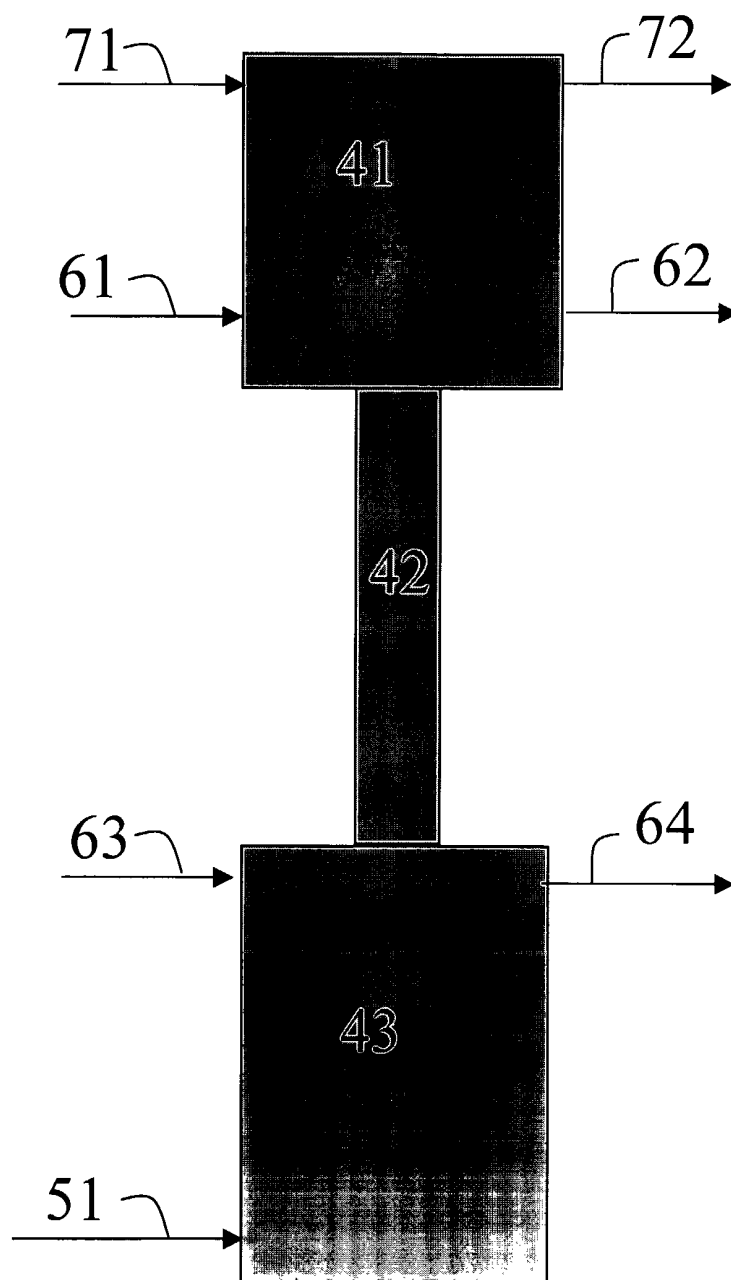


FIG. 7

8/8

**FIG.8**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000405

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 F25B9/14 F25J1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F25J F25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                 | Relevant to claim No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | FR 2 778 232 A (INST FRANCAIS DU PETROL)<br>5 November 1999 (1999-11-05)<br>cited in the application<br>the whole document         | 1,2                   |
| A          | US 3 817 046 A (KITSUKAWA Y ET AL)<br>18 June 1974 (1974-06-18)<br>figure 3                                                        | 1,2                   |
| A          | US 6 205 812 B1 (BONAQUIST DANTE PATRICK<br>ET AL) 27 March 2001 (2001-03-27)<br>column 3, line 63 - column 4, line 1;<br>figure 1 | 1-5                   |
| A          | US 6 336 331 B1 (BONAQUIST DANTE PATRICK<br>ET AL) 8 January 2002 (2002-01-08)<br>figure 2                                         | 3-5                   |
|            | -----<br>-/--                                                                                                                      |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2005

Date of mailing of the international search report

05/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Göritz, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000405

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | J.J.WOLLAN, G.W.SWIFT, S.BACKHAUS,<br>D.L.GARDNER: "Developement of a<br>thermoacoustic natural gas liquefier"<br>AICHE MEETING, 11 March 2002 (2002-03-11),<br>- 14 March 2002 (2002-03-14) pages 1-8,<br>XP009038707<br>NEW ORLEANS<br>cited in the application<br>the whole document              | 5                     |
| A          | RADEBAUGH R: "PULSE TUBE REFRIGERATION-A<br>NEW TYPE OF CRYOCOOLER"<br>JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,<br>PUBLICATION OFFICE JAPANESE JOURNAL OF<br>APPLIED PHYSICS. TOKYO, JP,<br>vol. 26, no. SUPPL 3, 1987, pages<br>2076-2081, XP001098478<br>ISSN: 0021-4922<br>page 2077, paragraph 2.2.2 | 5                     |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR2005/000405

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 2778232                                | A  | 05-11-1999          | FR 2778232 A1              | 05-11-1999          |
|                                           |    |                     | AU 756096 B2               | 02-01-2003          |
|                                           |    |                     | AU 2395399 A               | 11-11-1999          |
|                                           |    |                     | CA 2269147 A1              | 29-10-1999          |
|                                           |    |                     | ID 23457 A                 | 27-04-2000          |
|                                           |    |                     | JP 11311480 A              | 09-11-1999          |
|                                           |    |                     | NO 992046 A                | 01-11-1999          |
|                                           |    |                     | US 6105389 A               | 22-08-2000          |
| US 3817046                                | A  | 18-06-1974          | JP 49021699 B              | 03-06-1974          |
|                                           |    |                     | AU 465890 B2               | 24-05-1973          |
|                                           |    |                     | AU 3581771 A               | 24-05-1973          |
|                                           |    |                     | CA 952009 A1               | 30-07-1974          |
|                                           |    |                     | DE 2158614 A1              | 29-06-1972          |
|                                           |    |                     | FR 2116116 A5              | 07-07-1972          |
|                                           |    |                     | GB 1374478 A               | 20-11-1974          |
|                                           |    |                     | MX 3070 E                  | 13-03-1980          |
|                                           |    |                     | MY 25775 A                 | 31-12-1975          |
|                                           |    |                     | SU 427531 A3               | 05-05-1974          |
| US 6205812                                | B1 | 27-03-2001          | AT 261571 T                | 15-03-2004          |
|                                           |    |                     | BR 0005681 A               | 31-07-2001          |
|                                           |    |                     | CA 2327227 A1              | 03-06-2001          |
|                                           |    |                     | CN 1299039 A ,C            | 13-06-2001          |
|                                           |    |                     | DE 60008838 D1             | 15-04-2004          |
|                                           |    |                     | DE 60008838 T2             | 27-01-2005          |
|                                           |    |                     | EP 1106944 A1              | 13-06-2001          |
|                                           |    |                     | ES 2212957 T3              | 16-08-2004          |
|                                           |    |                     | JP 2001208437 A            | 03-08-2001          |
|                                           |    |                     | NO 20006104 A              | 05-06-2001          |
|                                           |    |                     | ZA 200007117 A             | 06-06-2001          |
| US 6336331                                | B1 | 08-01-2002          | BR 0103073 A               | 09-04-2002          |
|                                           |    |                     | CN 1336530 A               | 20-02-2002          |
|                                           |    |                     | EP 1178272 A1              | 06-02-2002          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de Internationale No  
PCT/FR2005/000405

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 F25B9/14 F25J1/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 F25J F25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                 | no. des revendications visées |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| A           | FR 2 778 232 A (INST FRANCAIS DU PETROL)<br>5 novembre 1999 (1999-11-05)<br>cité dans la demande<br>le document en entier<br>-----             | 1,2                           |
| A           | US 3 817 046 A (KITSUKAWA Y ET AL)<br>18 juin 1974 (1974-06-18)<br>figure 3<br>-----                                                           | 1,2                           |
| A           | US 6 205 812 B1 (BONAQUIST DANTE PATRICK<br>ET AL) 27 mars 2001 (2001-03-27)<br>colonne 3, ligne 63 - colonne 4, ligne 1;<br>figure 1<br>----- | 1-5                           |
| A           | US 6 336 331 B1 (BONAQUIST DANTE PATRICK<br>ET AL) 8 janvier 2002 (2002-01-08)<br>figure 2<br>-----<br>-/--                                    | 3-5                           |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/07/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Göritz, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  de Internationale No  
PCT/FR2005/000405

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                             | no. des revendications visées |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| A         | J.J.WOLLAN, G.W.SWIFT, S.BACKHAUS,<br>D.L.GARDNER: "Developement of a<br>thermoacoustic natural gas liquefier"<br>AICHE MEETING, 11 mars 2002 (2002-03-11),<br>- 14 mars 2002 (2002-03-14) pages 1-8,<br>XP009038707<br>NEW ORLEANS<br>cité dans la demande<br>le document en entier<br>-----              | 5                             |
| A         | RADEBAUGH R: "PULSE TUBE REFRIGERATION-A<br>NEW TYPE OF CRYOCOOLER"<br>JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,<br>PUBLICATION OFFICE JAPANESE JOURNAL OF<br>APPLIED PHYSICS. TOKYO, JP,<br>vol. 26, no. SUPPL 3, 1987, pages<br>2076-2081, XP001098478<br>ISSN: 0021-4922<br>page 2077, alinéa 2.2.2<br>----- | 5                             |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. de Internationale No  
PCT/FR2005/000405

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR 2778232                                      | A  | 05-11-1999             | FR 2778232 A1                           | 05-11-1999             |
|                                                 |    |                        | AU 756096 B2                            | 02-01-2003             |
|                                                 |    |                        | AU 2395399 A                            | 11-11-1999             |
|                                                 |    |                        | CA 2269147 A1                           | 29-10-1999             |
|                                                 |    |                        | ID 23457 A                              | 27-04-2000             |
|                                                 |    |                        | JP 11311480 A                           | 09-11-1999             |
|                                                 |    |                        | NO 992046 A                             | 01-11-1999             |
|                                                 |    |                        | US 6105389 A                            | 22-08-2000             |
| US 3817046                                      | A  | 18-06-1974             | JP 49021699 B                           | 03-06-1974             |
|                                                 |    |                        | AU 465890 B2                            | 24-05-1973             |
|                                                 |    |                        | AU 3581771 A                            | 24-05-1973             |
|                                                 |    |                        | CA 952009 A1                            | 30-07-1974             |
|                                                 |    |                        | DE 2158614 A1                           | 29-06-1972             |
|                                                 |    |                        | FR 2116116 A5                           | 07-07-1972             |
|                                                 |    |                        | GB 1374478 A                            | 20-11-1974             |
|                                                 |    |                        | MX 3070 E                               | 13-03-1980             |
|                                                 |    |                        | MY 25775 A                              | 31-12-1975             |
|                                                 |    |                        | SU 427531 A3                            | 05-05-1974             |
| US 6205812                                      | B1 | 27-03-2001             | AT 261571 T                             | 15-03-2004             |
|                                                 |    |                        | BR 0005681 A                            | 31-07-2001             |
|                                                 |    |                        | CA 2327227 A1                           | 03-06-2001             |
|                                                 |    |                        | CN 1299039 A ,C                         | 13-06-2001             |
|                                                 |    |                        | DE 60008838 D1                          | 15-04-2004             |
|                                                 |    |                        | DE 60008838 T2                          | 27-01-2005             |
|                                                 |    |                        | EP 1106944 A1                           | 13-06-2001             |
|                                                 |    |                        | ES 2212957 T3                           | 16-08-2004             |
|                                                 |    |                        | JP 2001208437 A                         | 03-08-2001             |
|                                                 |    |                        | NO 20006104 A                           | 05-06-2001             |
|                                                 |    |                        | ZA 200007117 A                          | 06-06-2001             |
| US 6336331                                      | B1 | 08-01-2002             | BR 0103073 A                            | 09-04-2002             |
|                                                 |    |                        | CN 1336530 A                            | 20-02-2002             |
|                                                 |    |                        | EP 1178272 A1                           | 06-02-2002             |