

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 13.09.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.03.03 Bulletin 03/11.

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 :

71) Demandeur(s) : *TECHNIP Société anonyme* — FR.

72) Inventeur(s) : PARADOWSKI HENRI.

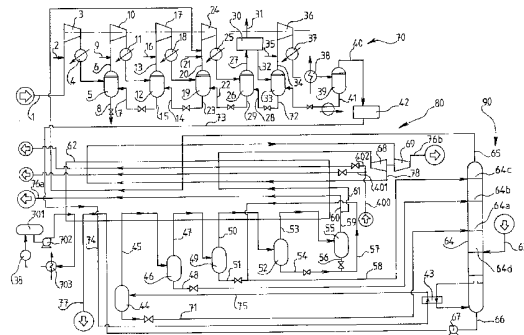
73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54) PROCÉDE ET INSTALLATION DE FRACTIONNEMENT DE GAZ DE LA PYROLYSE D'HYDROCARBURES.

57) L'invention concerne un procédé de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures (1) pour la récupération des hydrocarbures en C₂ et supérieur, en particulier l'éthylène et l'éthane, comprenant une opération (70) de compression et de séchage du gaz (1) par passage dans une série de compresseurs (3, 10, 17, 24, 36), une opération (80) de refroidissement progressif et de liquéfaction partielle du gaz issu de l'opération (70) de compression et de séchage par passages successifs dans un échangeur cryogénique (62), et une opération de distillation (90) dans une colonne (64), et l'installation correspondante.

Selon l'invention, l'échangeur cryogénique (62) est refroidi par au moins un fluide réfrigérant (400) qui est du gaz naturel liquide (GNL).



La présente invention concerne de façon générale et dans un premier aspect les méthodes de fractionnement de gaz de pyrolyse d'hydrocarbures, et dans un second aspect les installations industrielles et les équipements permettant de mettre en œuvre ces procédés.

De façon plus précise, la présente invention concerne un procédé de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures, renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, en particulier des hydrocarbures de C₁ à C₄ incluant de l'éthylène, de l'éthane et du méthane, éventuellement de l'eau et du CO₂, en au moins un premier courant enrichi en hydrogène et en méthane, éventuellement au moins un second courant composé essentiellement d'eau, et en au moins un troisième courant contenant la plus grande partie des autres hydrocarbures en C₂ et supérieur, en particulier l'éthylène et l'éthane, comprenant :

a/ une opération de compression et de séchage du gaz par passage dans une série de compresseurs associés chacun à un refroidisseur et un séparateur, et comprenant en outre une étape d'élimination du CO₂ si le gaz en contient trop, pour l'obtention d'un gaz comprimé ,

b/ une opération de refroidissement progressif et de liquéfaction partielle du gaz comprimé issu de l'opération de compression et de séchage, par passages successifs dans un échangeur cryogénique et séparation dans des séparateurs en

(i) des liquides enrichis en hydrocarbures en C₂ et supérieurs, en particulier en éthylène et en éthane, mais pauvres en hydrogène et en méthane, et en

(ii) des gaz appauvris en hydrocarbures en C₂ et supérieurs, en particulier en éthylène et en éthane, chaque passage successif dans l'échangeur cryogénique amenant le gaz à une température relativement plus basse et permettant donc de liquéfier plus complètement les hydrocarbures, le gaz issu du dernier séparateur constituant le premier courant, contenant essentiellement

de l'hydrogène et du méthane et une très faible quantité d'éthylène et d'éthane, ce gaz étant ensuite réchauffé dans l'échangeur cryogénique et collecté,

c/ une opération de distillation dans une colonne, alimentée à différents niveaux par les liquides collectés à l'opération précédente et partiellement détendus, ladite colonne permettant de séparer, dans une partie supérieure relativement plus froide, un courant de tête gazeux enrichi en méthane et appauvri en éthylène et en éthane, et dans une partie inférieure relativement moins froide un courant de pied liquide appauvri en méthane et enrichi en éthylène et en éthane, le courant de tête étant réchauffé dans l'échangeur cryogénique et recyclé à l'opération de compression et de séchage, en amont du compresseur dont la pression d'entrée est la plus proche de la pression de fonctionnement de la colonne, le courant de pied étant réchauffé dans l'échangeur cryogénique et collecté et constituant le troisième courant.

Selon un autre aspect, l'invention concerne une installation de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures, renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, en particulier des hydrocarbures de C_1 à C_4 incluant de l'éthylène, de l'éthane, et du méthane, éventuellement de l'eau et du CO_2 , en au moins un premier courant enrichi en hydrogène et en méthane, éventuellement au moins un second courant composé essentiellement d'eau, et en au moins un troisième courant contenant la plus grande partie des autres hydrocarbures en C_2 et supérieur, en particulier l'éthylène et l'éthane, comprenant :

a/ une unité de compression et de séchage du gaz par passage dans une série de compresseurs associés chacun à un refroidisseur et un séparateur, comprenant en outre une étape d'élimination du CO_2 , si le gaz en contient trop, pour l'obtention d'un gaz comprimé,

b/ une unité de refroidissement progressif et de liquéfaction partielle du gaz issu de l'unité de compression et de séchage, par passages successifs dans un échangeur cryogénique et séparation dans des
5 séparateurs en

(i) des liquides enrichis en hydrocarbures en C_2 et supérieurs, en particulier en éthylène et en éthane, mais pauvres en hydrogène et en méthane, et en

(ii) des gaz appauvris en hydrocarbures en C_2 et
10 supérieurs, en particulier en éthylène et en éthane, chaque passage successif dans l'échangeur cryogénique amenant le gaz à une température relativement plus basse et permettant donc de liquéfier plus complètement les hydrocarbures, le gaz issu du dernier séparateur
15 constituant le premier courant, contenant essentiellement de l'hydrogène et du méthane et une très faible quantité d'éthylène et d'éthane, ce gaz étant ensuite réchauffé dans l'échangeur cryogénique et collecté,

c/ une unité de distillation comprenant essentiellement
20 une colonne, alimentée à différents niveaux par les liquides collectés dans l'unité précédente et partiellement détendus, ladite colonne permettant de séparer, dans une partie supérieure relativement plus froide, un courant de tête gazeux enrichi en méthane et
25 appauvri en éthylène et en éthane, et dans une partie inférieure relativement moins froide un courant de pied liquide appauvri en méthane et enrichi en éthylène et en éthane, le courant de tête étant réchauffé dans l'échangeur cryogénique et recyclé dans l'unité de
30 compression et de séchage, en amont du compresseur dont la pression d'entrée est la plus proche de la pression de fonctionnement de la colonne, le courant de pied étant réchauffé dans l'échangeur cryogénique et collecté et constituant le troisième courant.

35 Ledit procédé met en jeu, et ladite installation comprend, un échangeur cryogénique d'une puissance thermique de plusieurs dizaine de MW pour les capacités

de fractionnement de gaz généralement considérées. L'alimentation de cet échangeur en fluide de refroidissement, par exemple de l'éthylène, nécessite des cycles secondaire et tertiaire complexes et coûteux. On
5 estime que pour une installation de fractionnement de gaz de 250 tonnes/heure de capacité, le coût total des boucles secondaire et tertiaire est environ de 8 millions d'Euros par an.

On sait également que le gaz naturel est dans
10 certains cas transporté sous forme liquide et stocké sous cette forme à l'arrivée dans des terminaux. Avant d'être injecté dans un réseau de transport et de distribution, une opération de regazéification du gaz naturel liquide (GNL) est nécessaire. Elle est notamment effectuée dans
15 des échangeurs de chaleur refroidis par circulation d'eau fluviale comme décrit dans le document "How Gaz de France optimizes LNG regasification", May 5, 1986 Oil and Gaz Journal, pp 149 - 154. Le GNL contient un potentiel frigorifique important du fait de sa température très
20 basse, de l'ordre de moins 100°C, qui dans le cas des opérations de regazéification du type citées ci-dessus n'a jamais été en Europe et en Amérique utilisé ni valorisé depuis 50 ans. Dans certains cas, lorsque la température de l'eau de réfrigération est trop basse, le
25 GNL est regazéifié par combustion d'une partie de gaz, ce qui conduit bien entendu à une surconsommation d'énergie, qui ne va pas dans le sens des exigences actuelles de réduction de la production de gaz à effet de serre.

La présente invention vise à remédier à la
30 situation décrite ci-dessus en utilisant les frigories produites pendant l'opération de regazéification du GNL pour refroidir l'échangeur cryogénique, ce qui permet de réduire très fortement le circuit secondaire de l'installation de fractionnement de gaz de pyrolyse et de
35 supprimer le circuit tertiaire. Il en résulte des économies pour l'utilisateur de cette installation et une forte diminution des quantités de fluides réfrigérants

nécessaires à l'installation et présentant une consommation énergétique importante.

A cet effet, l'invention dans un premier aspect, par ailleurs conforme à la définition générique qu'en donne le préambule, est caractérisée en ce que l'échangeur cryogénique mis en jeu dans le procédé de fractionnement de gaz de pyrolyse est alimenté en au moins un fluide réfrigérant qui est du GNL.

Selon un des aspects avantageux du procédé suivant l'invention, la température du GNL à l'entrée de l'échangeur cryogénique peut varier de moins 89°C à moins 160°C.

Selon un des aspects avantageux du procédé suivant l'invention, l'échangeur cryogénique est alimenté par deux flux de GNL, un flux haute pression à une première pression relativement plus haute et un flux moyenne pression à une seconde pression relativement plus faible.

Selon un des aspects avantageux du procédé suivant l'invention, le flux moyenne pression de GNL alimentant l'échangeur cryogénique est produit en dérivant une partie du flux haute pression et en le détendant pour abaisser sa température, le débit du flux moyenne pression dépendant de la température du GNL et étant d'autant plus grand que cette température est haute.

Dans un second aspect, l'invention, par ailleurs conforme à la définition générique qu'en donne le préambule, est caractérisée en ce que l'échangeur cryogénique de l'installation de fractionnement de gaz de pyrolyse est alimenté en au moins un fluide réfrigérant qui est du GNL.

Selon un des aspects avantageux de l'installation suivant l'invention, la température du GNL à l'entrée de l'échangeur cryogénique peut varier de moins 89°C à moins 160°C.

Selon un des aspects avantageux de l'installation suivant l'invention, l'échangeur cryogénique est alimenté par deux flux de GNL, un flux haute pression à une

première pression relativement plus haute et un flux moyenne pression à une seconde pression relativement plus faible.

Selon un des aspects avantageux de l'installation suivant l'invention, le flux moyenne pression de GNL alimentant l'échangeur cryogénique est produit en dérivant une partie du flux haute pression et en le détendant pour abaisser sa température, le débit du flux moyenne pression dépendant de la température du GNL et étant d'autant plus grand que cette température est haute.

D'autres caractéristiques avantageuses de l'invention ressortiront de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence au dessin annexé :

- la planche 1/1 est un schéma de principe d'une installation de fractionnement de gaz de pyrolyse d'hydrocarbures suivant l'invention.

L'alimentation en gaz issus de la pyrolyse d'hydrocarbures est représentée par la ligne 1 de la figure 1. Les caractéristiques de ce gaz sont typiquement les suivantes : température 40°C, pression 1.5 bars absolus, débit massique total environ 257 tonnes/heure, les débits massiques en kg/h des principaux composants de ce flux étant environ :

Eau	H ₂	CO	CO ₂	Méthane	Ethylène	Ethane
12200	9800	260	40	11700	127100	83700

Propène	1,3-Butadiène	n-Butane	Benzène
2700	3100	1400	3500

Les valeurs de débits, de températures et de pressions indiquées dans la description ci-dessous sont des valeurs obtenues par simulation numérique du procédé dans un mode de réalisation typique.

Le flux 1 subit d'abord une opération 70 comprenant 5 étapes de compression et de séchage presque identiques, et une étape d'élimination du CO₂.

Au cours de la première étape, le flux 1 reçoit un léger appoint d'eau 2, puis est comprimé par un compresseur 3 à une pression de 3 bars absolus, ce qui entraîne une élévation conjointe de la température à 93°C. Ce flux 1 est ensuite refroidi à 45°C dans un échangeur de chaleur 4 à eau, provoquant la condensation d'une partie de la vapeur d'eau. Le flux 1 alimente alors un séparateur 5 permettant de séparer un flux de tête 6 représentant sensiblement la fraction gazeuse du flux 1, et un flux de pied 8 où se retrouvent les condensats du flux 1. Le séparateur 5 est également alimenté par un flux essentiellement liquide 7, constitué des condensats des étapes suivantes de séchage, qui passent quasi intégralement dans le flux 8.

Le flux 6 subit alors une deuxième étape de traitement comprenant, comme la première étape, un appoint d'eau 9, une compression à 5,3 bars absolus et 91°C par un compresseur 10, un refroidissement à 45°C par un échangeur 11, puis une séparation dans un séparateur 12. Le séparateur 12 est également alimenté par un flux essentiellement liquide 14, constitué des condensats des étapes suivantes de séchage. Ces flux sont séparés en un flux de tête gazeux 13 et en un flux de pied liquide 15, qui, après une détente, constitue le flux 7 d'alimentation du séparateur 5.

Le flux 13 subit une troisième étape de traitement comprenant, comme la première étape, un appoint d'eau 16, une compression à 10,1 bars absolus et 91°C par un compresseur 17, un refroidissement à 45°C par un échangeur 18, puis une séparation dans un séparateur 19. Le séparateur 19 est également alimenté par un flux essentiellement liquide 22, constitué des condensats des étapes suivantes de séchage. Ces flux sont séparés en un flux de tête gazeux 20 et en un flux de pied liquide 23,

qui, après une détente, constitue le flux 14 d'alimentation du séparateur 12.

Le flux gazeux 20 reçoit un appoint d'eau 21 et est mélangé à un flux gazeux recyclé 65 venant de la tête d'une colonne de distillation 64. Ce flux 65 sera décrit plus bas. Son débit massique est d'environ 27900 kg/h, sa pression de 10 bars absolus et sa température de 40°C. Ces trois flux combinés subissent comme précédemment une compression à 19,3 bars absolus et 90°C par un compresseur 24, un refroidissement à 45°C par un échangeur 25, puis une séparation dans un séparateur 26. Le séparateur 26 est également alimenté par un flux essentiellement liquide 28, constitué des condensats des étapes suivantes de séchage. Ces flux sont séparés en un flux de tête gazeux 27 et en un flux de pied liquide 29, qui, après une détente, constitue le flux 22 d'alimentation du séparateur 19.

Le flux gazeux 27 subit alors une opération d'élimination du CO₂ par lavage par de la soude dans l'équipement 30, générant un flux 31 comprenant au moins la quasi-totalité du CO₂ initialement contenu dans le flux 27, et un flux 32 appauvri en CO₂ qui alimente ensuite un séparateur 33. Le séparateur 33 est également alimenté par un flux essentiellement liquide 41, constitué des condensats de la dernière étape de séchage. Ces flux sont séparés en un flux de tête gazeux 34 et un flux de pied liquide 72, qui, après une détente, constitue le flux 28 d'alimentation du séparateur 26.

Le flux gazeux 34 reçoit un appoint d'eau 35 et subit comme précédemment une compression à 34,3 bars absolus et 88°C par un compresseur 36, un refroidissement à 45°C par un échangeur 37, puis un second refroidissement à 15°C par un échangeur 38 refroidi par un cycle butane qui sera décrit plus bas, et enfin une séparation dans un séparateur 39. Le flux 34 est séparé en un flux de tête gazeux 40 et en un flux de pied

liquide 41, qui, après refroidissement et détente, alimente le séparateur 33.

Le flux gazeux 40 subit alors une dernière déshydratation dans le dessiccateur 42 permettant
5 d'éliminer les traces d'eau restante et donne le flux 73.

L'ensemble des condensats collectés dans les séparateurs 5, 12, 19, 26, 33 et 39 constitue donc le flux 8, qui est aussi le second courant mentionné dans le préambule de la présente demande. Ce flux, d'un débit
10 d'environ 21100 kg/h contient seulement de l'eau et quelques traces d'hydrocarbures.

Les caractéristiques du flux 73 à la fin de l'opération de compression et de séchage 70 sont les suivantes : pression environ 33 bars absolus, température
15 environ 15°C, débit environ 272600 kg/h. Il subit alors une opération 80 de refroidissement progressif et de liquéfaction partielle comprenant cinq étapes presque identiques de refroidissement dans un échangeur cryogénique 62 et de séparation gaz/liquide.

Le flux 73 est refroidi et partiellement liquéfié
20 une première fois dans l'échangeur cryogénique 62. Dans ce cas, chaque hydrocarbure est liquéfié en proportion croissante avec son poids moléculaire, le méthane étant liquéfié en très faible proportion, et l'hydrogène ne
25 l'étant quasiment pas. Le flux résultant 74 passe ensuite dans un échangeur de chaleur 43 à contre-courant, qui amène sa température à moins 36°C et contribue à liquéfier plus complètement le gaz, le fluide réfrigérant étant le liquide de pied 66 de la colonne à distiller 64
30 qui sera décrite plus bas.

Le flux refroidi 75 obtenu alimente ensuite un séparateur gaz/liquide 44 séparant le flux 40 en un flux gazeux 45 et un flux liquide 71. Le flux liquide 71 subit une détente à 11,5 bars absolus ce qui amène sa
35 température à environ moins 48°C et alimente un étage central 64a de la colonne à distiller 64. Il est composé essentiellement d'éthylène et d'éthane et contient une

forte majorité des hydrocarbures en C₃ et plus amenés par le flux 1.

Le flux gazeux 45 est refroidi et partiellement liquéfié une seconde fois dans l'échangeur cryogénique 5 62. La quantité résiduelle d'hydrocarbures en C₃ et plus entraînée avec le flux gazeux 45 est liquéfiée dans sa quasi-totalité. Une forte proportion de l'éthane et de l'éthylène contenus dans le flux 45 est liquéfiée, ainsi qu'une fraction du méthane comprise entre 10 et 15 %, 10 l'hydrogène ne l'étant quasiment pas.

Le flux 45 alimente ensuite un séparateur gaz/liquide 46 séparant le flux 45 en un flux gazeux 47 et un flux liquide 48. Le flux liquide 48 subit une détente à 11,5 bars absolus ce qui amène sa température à 15 environ moins 71°C et alimente un deuxième étage 64b de la colonne à distiller 64 situé au dessus de l'étage 64a d'alimentation par le flux 71. Il est composé essentiellement d'éthylène et d'éthane et contient du méthane et la quasi-totalité des hydrocarbures en C₃ et 20 plus non liquéfiés à la première étape de refroidissement.

Le flux gazeux 47 est refroidi et partiellement liquéfié une troisième fois dans l'échangeur cryogénique 62 à environ moins 95°C. Une forte proportion de l'éthane 25 et de l'éthylène entraînés dans le flux 47 est liquéfiée, ainsi qu'une fraction du méthane comprise entre 10 et 20 %, l'hydrogène ne l'étant quasiment pas.

Le flux 47 alimente ensuite un séparateur gaz/liquide 49 séparant le flux 47 en un flux gazeux 50 30 et un flux liquide 51. Le flux liquide 51 subit une détente à 11,5 bars absolus ce qui amène sa température à environ moins 95°C et, après mélange avec des flux liquéfiés aux deux étapes suivantes de refroidissement, alimente un étage de tête 64c de la colonne à distiller 35 64. Ce flux 51 est composé essentiellement d'éthylène et d'éthane et contient du méthane.

Le flux gazeux 50 est refroidi et partiellement liquéfié une quatrième fois dans l'échangeur cryogénique 62. ce qui amène sa température à environ moins 115°C. Une forte proportion de l'éthane et de l'éthylène entraînés dans le flux 50 est liquéfiée, ainsi fraction du méthane inférieure à 15%, l'hydrogène ne l'étant quasiment pas.

Le flux 50 alimente ensuite un séparateur gaz/liquide 52 séparant le flux 50 en un flux gazeux 53 et un flux liquide 54. Le flux liquide 54 subit une détente à 11,5 bars absolus ce qui amène sa température à environ moins 121°C et se mélange au flux 56 liquéfié à la dernière étape de refroidissement. Ce flux 54 est composé essentiellement d'éthylène et d'éthane et contient du méthane.

Le flux gazeux 53 est refroidi et partiellement liquéfié une cinquième fois dans l'échangeur cryogénique 62 à environ moins 135°C. La quasi-totalité de l'éthane et de l'éthylène entraînés dans le flux 53 est liquéfiée, ainsi qu'une fraction du méthane inférieure à 15%, l'hydrogène ne l'étant quasiment pas.

Le flux 53 alimente ensuite un séparateur gaz/liquide 55 séparant le flux 53 en un flux gazeux 59 et un flux liquide 56. Le flux liquide 56 subit une détente à 11,5 bars absolus et se mélange au flux 54 pour former le flux 57. Le flux 56 est composé essentiellement d'éthylène et d'éthane et contient du méthane. Le flux 57 est réchauffé à moins 98°C par passage dans l'échangeur cryogénique 62, mélangé au flux 51, et alimente un étage de tête 64c de la colonne à distiller 64.

Après cette cinquième étape de refroidissement, le flux 59 ne contient plus en quantité notable que de l'hydrogène et du méthane, les autres hydrocarbures étant à l'état de traces. En particulier l'éthane et l'éthylène ont été liquéfiés à plus de 99%. Son débit massique est d'environ 22000 kg/h dont 9900 kg/h d'hydrogène et 11400

kg/h de méthane. Sa pression est de 31,3 bars absolus environ et sa température de moins 135°C environ.

Ce flux 59 est divisé en deux flux 60 et 61, le flux 60 ne représentant que quelques % du débit massique total. Le flux 60 se réchauffe dans l'échangeur 62 à une température de 40°C puis est collecté, ce flux étant une partie 76a du premier courant 76 mentionné dans l'introduction. Le flux 61 passe également dans l'échangeur 62, se réchauffe à moins 104°C et se détend dans une turbine 68 à une pression de 7,7 bar et moins 150°C environ. Le flux détendu 78 se réchauffe ensuite une deuxième fois dans l'échangeur 62 à 0°C et est comprimé à 10,8 bars absolus et 41°C environ par un compresseur 69 couplé à la turbine 68. Il est ensuite collecté et constitue une autre partie 76b du premier courant 76.

Les flux de gaz 71, 48, et 58 liquéfiés pendant l'opération 80 de liquéfaction et de refroidissement subissent une opération 90 de distillation permettant essentiellement de séparer le méthane de l'éthylène et de l'éthane.

Comme indiqués ci-dessus ces flux sont injectés dans la colonne à distiller 62 à trois étages différents 64a, 64b et 64c. Un flux 63 d'un débit massique de 1000 kg/h environ contenant essentiellement de l'éthylène est injecté à un étage 64d situé en dessous de l'étage 64a où est introduit le flux 71. Ce flux 63 provient de la compression des gaz d'évaporation d'un stockage cryogénique et atmosphérique d'éthylène liquide obtenu par une séparation plus poussée du flux résultant de l'opération 90, cette étape de procédé n'étant pas couverte par le présent brevet et n'étant en conséquence pas décrite. Cette colonne permet de séparer un flux de tête 65 ayant un débit massique d'environ 27900 kg/h, une température de moins 71°C environ sous une pression de 11,3 bars absolus, et un flux de pied 66 ayant un débit massique d'environ 223700 kg/h, une température de moins

41°C environ sous une pression de 11,3 bars absolus. Le flux gazeux 65 contient la quasi-totalité du méthane et de l'hydrogène et une faible fraction de l'éthylène et de l'éthane venant des flux 71,48 et 58, et quasiment pas d'hydrocarbures en C3 et plus. Il est recyclé au quatrième étage de compression de l'opération 70. Le flux liquide 66 contient la plus grande partie de l'éthylène, de l'éthane et la quasi-totalité des hydrocarbures en C3 et plus venant des flux 71,48, et 58, et ne contient quasiment pas de méthane et d'hydrogène. Ce flux 66 est comprimé par la pompe 67 à 25 bars, réchauffé dans l'échangeur 62 à moins 11°C environ, puis collecté. Les débits massiques des principaux constituants sont les suivants.

15

Eau	H ₂	CO	CO ₂	Méthane	Ethylène	Ethane
0	0	0	0	9	127100	83700

Propène	1,3 Butadiène	n-Butane	Benzène
2700	3100	1400	3500

Il constitue le troisième courant 77 défini dans le préambule.

20 Le refroidissement de l'échangeur principal 62 est principalement assuré par un flux d'alimentation 400 de GNL sous environ 52 bar relatif. La température d'alimentation du GNL peut varier typiquement entre moins 89 et moins 160°C, le débit nécessaire pour apporter le pouvoir réfrigérant variant en conséquence 25 entre 100800 et 176600 kg/h.

Le flux 400 est ensuite séparé en un flux moyenne pression 401 et un flux haute pression 402, le flux 401 subissant une détente à 30 bars qui abaisse sa 30 température. Le débit du flux 401 dépend de la température d'alimentation du GNL, ce débit étant d'autant plus grand que la température est faible .

Dans un mode de réalisation où la température d'alimentation est de moins 89°C, le débit du flux 401 est de 17700 kg/h environ, et la température du GNL après détente à 30 bars absolus est de moins 99°C. Dans ce cas, 5 la réfrigération nécessaire au refroidissement du flux 50 à moins 115°C et du flux 53 à moins 135°C viennent du flux 61 après détente dans la turbine 68.

Dans un mode de réalisation où la température d'alimentation est de moins 160°C, le débit du flux 401 10 est nul.

Les flux 402 et/ou 401 alimentent l'échangeur cryogénique 62, et subissent une évaporation complète. La réfrigération cédée pendant cette évaporation sert au refroidissement de différents flux traversant l'échangeur 15 62. La température de sortie des flux 401 et 402 est environ de 30°C.

Un cycle de récupération de froid annexe typiquement au butane comprenant au moins une cuve de stockage 701 et une pompe de circulation 702 assure le 20 refroidissement de l'échangeur 38 et éventuellement d'autres échangeurs 703. L'échangeur cryogénique 62 joue le rôle d'échangeur apportant du froid à ce cycle.

Dans les opérations 70, 80 et 90 décrites ci-dessus, le CO contenu dans le flux 1 se comporte 25 sensiblement comme l'hydrogène, et les éventuels hydrocarbures en C2 se comportent sensiblement comme l'éthylène et l'éthane.

Dans une variante de réalisation, les compresseurs 3, 10, 17, 24 et 36 peuvent être remplacés par un 30 compresseur multi-étages unique.

Il ressort clairement de cette description que les débits massiques importants de gaz à traiter et les très basses températures nécessaires pour la liquéfaction des gaz de pyrolyse d'hydrocarbures demandent une capacité de 35 refroidissement importante. Les cycles classiques de refroidissement de cette taille sont très coûteux. L'utilisation des frigories cédés par le GNL pendant sa

regazéification permet d'éliminer presque entièrement ces cycles. Elle permet de valoriser le pouvoir frigorifique du GNL, qui serait perdu sinon. Les puissances thermiques mises en jeu dans l'art antérieur et selon l'invention 5 sont indiquées approximativement dans le tableau ci-dessous :

<u>Cas</u>		art		avec GNL selon l'invention		
		antérieur		cas 1	cas 2	cas 3
Réfrigération nécessaire						
Puissance du cycle secondaire	kW	10800		0	0	0
Puissance du cycle tertiaire	kW	9900		0	0	0
Total	kW	20700		0		0
Gaz naturel liquéfié utilisé						
Débit de GNL vaporisé	kg/h	0		176600	119600	100800
Chaleur de vaporisation du GNL	kW	0		27100	25800	24100
Température du GNL	°C			moins 89.4	moins 135	moins 158.8
Pression du GNL	bars			52	52	52
Gaz naturel produit						
Température	°C			30	30	30
Gaz à 30 bars	kg/h			17600	0	0
Gaz à 50 bars	kg/h			159000	119600	100800

REVENDICATIONS

1. Procédé de fractionnement d'un gaz (1) issu de la pyrolyse d'hydrocarbures, renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, en particulier des hydrocarbures de C₁ à C₄ incluant de l'éthylène, de l'éthane et du méthane, éventuellement de l'eau et du CO₂, en au moins un premier courant (76) enrichi en hydrogène et en méthane, éventuellement au moins un second courant (31) composé essentiellement d'eau, et en au moins un troisième courant (77) contenant la plus grande partie des autres hydrocarbures en C₂ et supérieur, en particulier l'éthylène et l'éthane, comprenant :

a/ une opération (70) de compression et de séchage du gaz (1) par passage dans une série de compresseurs (3, 10, 17, 24, 36) associés chacun à un refroidisseur respectivement (4, 11, 18, 25, 37) et un séparateur respectivement (5, 12, 19, 26, 39), et comprenant en outre une étape d'élimination du CO₂, si le gaz (1) en contient trop, pour l'obtention d'un gaz comprimé (73),

b/ une opération (80) de refroidissement progressif et de liquéfaction partielle du gaz (73) issu de l'opération (70) de compression et de séchage, par passages successifs dans un échangeur cryogénique (62) et séparation dans des séparateurs (44, 46, 49, 52, 55) en

(i) des liquides respectivement (71, 48, 51, 54, 56) enrichis en hydrocarbures en C₂ et supérieurs, en particulier en éthylène et en éthane, mais pauvres en hydrogène et en méthane, et en

(ii) des gaz respectivement (45, 47, 50, 53, 59) appauvris en hydrocarbures en C₂ et supérieurs, en particulier en éthylène et en éthane, chaque passage successif dans l'échangeur cryogénique (62) amenant les gaz (73, 45, 47, 50, 53) à une température relativement plus basse et permettant donc de liquéfier plus complètement les hydrocarbures, le gaz (59) issu du dernier séparateur (55) constituant le premier courant

(76), contenant essentiellement de l'hydrogène et du méthane et une très faible quantité d'éthylène et d'éthane, ce gaz (59) étant ensuite réchauffé dans l'échangeur cryogénique (62) et collecté,

5 c/ une opération de distillation (90) dans une colonne (64), alimentée à différents niveaux par les liquides (71, 48, 51, 54, 56) collectés à l'opération (80) et partiellement détendus, ladite colonne (64) permettant de séparer, dans une partie supérieure relativement plus
10 froide, un courant de tête gazeux (65) enrichi en méthane et appauvri en éthylène et en éthane, et dans une partie inférieure relativement moins froide un courant de pied liquide (66) appauvri en méthane et enrichi en éthylène et en éthane, le courant de tête (65) étant réchauffé
15 dans l'échangeur cryogénique (62) et recyclé à l'opération (70), en amont du compresseur dont la pression d'entrée est la plus proche de la pression de fonctionnement de la colonne (64), le courant de pied (66) étant réchauffé dans l'échangeur cryogénique (62) et
20 collecté et constituant le troisième courant (77),

caractérisé en ce que l'échangeur cryogénique (62) est refroidi par au moins un fluide réfrigérant (400) qui est du gaz naturel liquide (GNL).

2. Procédé de fractionnement d'un gaz issu de la
25 pyrolyse d'hydrocarbures selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température du GNL (400) à l'entrée de l'échangeur cryogénique (62) peut varier de moins 89°C à moins 160°C.

3. Procédé de fractionnement d'un gaz issu de la
30 pyrolyse d'hydrocarbures selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'échangeur cryogénique (62) est alimenté par deux flux de GNL, un flux haute pression (402) à une première pression relativement plus haute et un flux moyenne pression (401) à une seconde pression
35 relativement plus faible.

4. Procédé de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures selon la revendication 3,

caractérisée en ce que le flux moyenne pression (401) de GNL alimentant l'échangeur cryogénique (62) est produit en dérivant une partie du flux haute pression (402) et en le détendant pour abaisser sa température, le débit du flux moyenne pression (401) dépendant de la température du flux de GNL (400) et étant d'autant plus grand que cette température est haute.

5. Installation de fractionnement d'un gaz (1) issu de la pyrolyse d'hydrocarbures, renfermant de l'hydrogène et des hydrocarbures, en particulier des hydrocarbures de C_1 à C_4 incluant de l'éthylène, de l'éthane et du méthane, éventuellement de l'eau et du CO_2 , en au moins un premier courant (76) enrichi en hydrogène et en méthane, éventuellement au moins un second courant (31) composé essentiellement d'eau, et en au moins un troisième courant (77) contenant la plus grande partie des autres hydrocarbures en C_2 et supérieur, en particulier l'éthylène et l'éthane, comprenant :

a/ une unité (70) de compression et de séchage du gaz (1) par passage dans une série de compresseurs (3, 10, 17, 24, 36) associés chacun à un refroidisseur respectivement (4, 11, 18, 25, 37) et un séparateur respectivement (5, 12, 19, 26, 39), comprenant en outre une étape d'élimination du CO_2 si le gaz (1) en contient trop, pour l'obtention d'un gaz comprimé (73),

b/ une unité (80) de refroidissement progressif et de liquéfaction partielle du gaz (73) issu de l'unité (70) de compression et de séchage, par passages successifs dans un échangeur cryogénique (62) et séparation dans des séparateurs (44, 46, 49, 52, 55) en

(i) des liquides respectivement (71, 48, 51, 54, 56) enrichis en hydrocarbures en C_2 et supérieurs, en particulier en éthylène et en éthane, mais pauvres en hydrogène et en méthane, et

(ii) des gaz respectivement (45, 47, 50, 53, 59) appauvris en hydrocarbures en C_2 et supérieurs, en particulier en éthylène et en éthane, chaque passage

successif dans l'échangeur cryogénique (62) amenant les gaz (73, 45, 47, 50, 53) à une température relativement plus basse et permettant donc de liquéfier plus complètement les hydrocarbures, le gaz (59) issu du dernier séparateur (55) constituant le premier courant (76), contenant essentiellement de l'hydrogène et du méthane et une très faible quantité d'éthylène et d'éthane, ce gaz (59) étant ensuite réchauffé dans l'échangeur cryogénique (62) et collecté,

5

10 c/ une unité de distillation (90) comprenant essentiellement une colonne (64), alimentée à différents niveaux par les liquides (71, 48, 51, 54, 56) collectés dans l'unité (80) et partiellement détendus, ladite colonne (64) permettant de séparer, dans une partie

15 supérieure relativement plus froide, un courant de tête gazeux (65) enrichi en méthane et appauvri en éthylène et en éthane, et dans une partie inférieure relativement moins froide un courant de pied liquide (66) appauvri en méthane et enrichi en éthylène et en éthane, le courant

20 de tête (65) étant réchauffé dans l'échangeur cryogénique (62) et recyclé dans l'unité (70), en amont du compresseur dont la pression d'entrée est la plus proche de la pression de fonctionnement de la colonne (64), le courant de pied (66) étant réchauffé dans l'échangeur

25 cryogénique (62) et collecté et constituant le troisième courant (77),

caractérisée en ce que l'échangeur cryogénique (62) est refroidi par au moins un fluide réfrigérant (400) qui est du gaz naturel liquide (GNL).

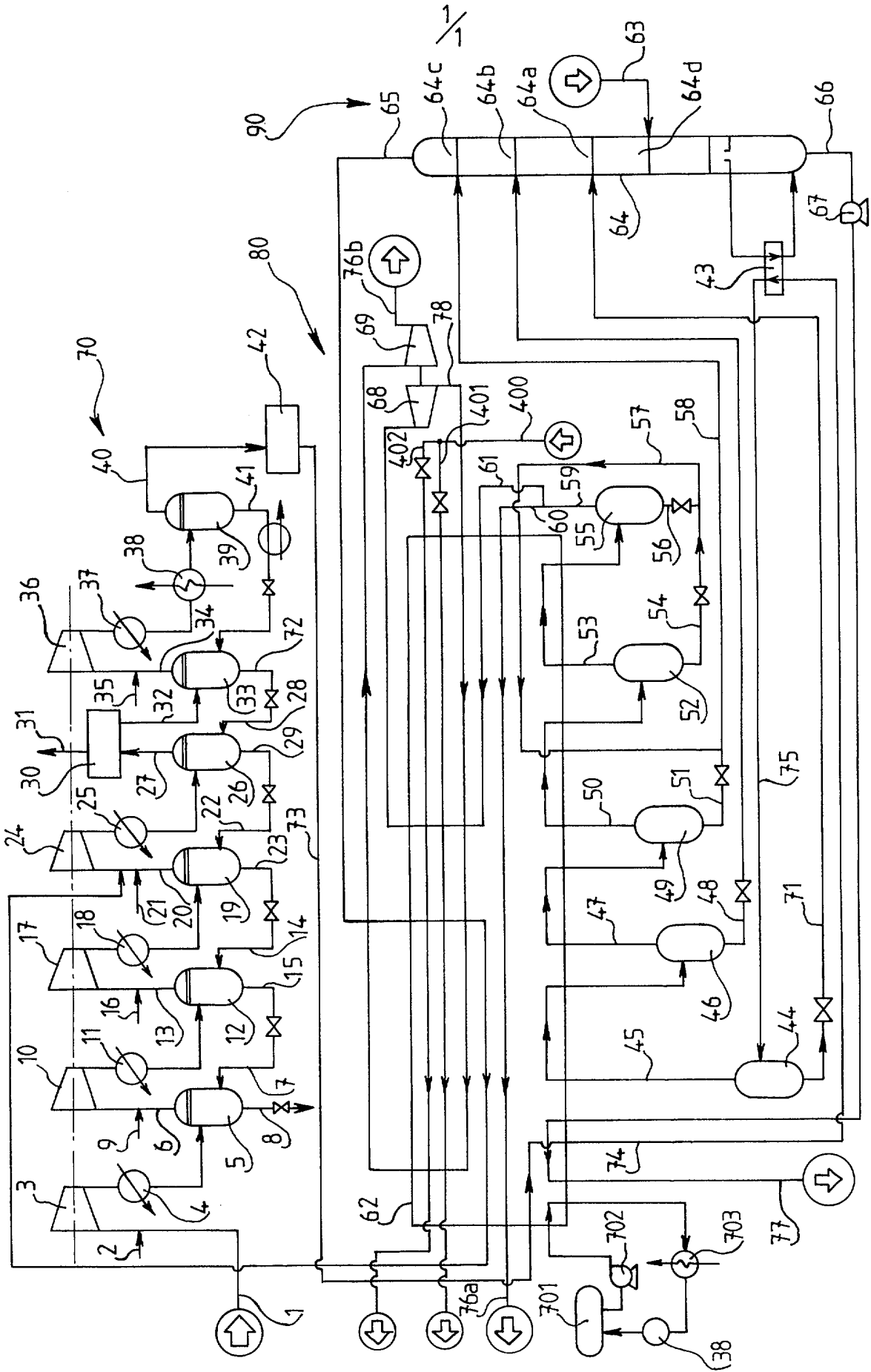
30 6. Installation de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures selon la revendication 5, caractérisée en ce que la température du GNL (400) à l'entrée de l'échangeur cryogénique (62) peut varier de moins 89°C à moins 160°C.

35 7. Installation de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que l'échangeur cryogénique (62)

est alimenté par deux flux de GNL, un flux haute pression (402) à une première pression relativement plus haute et un flux moyenne pression (401) à une seconde pression relativement plus faible.

5 8. Installation de fractionnement d'un gaz issu de la pyrolyse d'hydrocarbures selon la revendication 7, caractérisée en ce que le flux moyenne pression (401) de GNL alimentant l'échangeur cryogénique (62) est produit
10 en dérivant une partie du flux haute pression (402) et en le détendant pour abaisser sa température, le débit du flux moyenne pression (401) dépendant de la température du flux de GNL (400) et étant d'autant plus grand que cette température est haute.

15





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 612515
FR 0111867

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 121 917 A (BAKER CHARLES RICHARD ET AL) 24 octobre 1978 (1978-10-24) * colonne 7, ligne 15 - colonne 10, ligne 18 *	1,5	B01D53/00 F25J5/00 F25J3/00 C01B3/50 C07C7/00
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 197948 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H01, AN 1979-86933B XP002196109 & JP 54 136574 A (IDEMITSU PETROCHEM CO), 23 octobre 1979 (1979-10-23) * abrégé *	1	
A	--- US 4 072 485 A (BECDELIEVRE CHARLES ET AL) 7 février 1978 (1978-02-07) * colonne 1, ligne 7 - colonne 2, ligne 19 *	1	
A	--- US 5 377 490 A (HOWARD LEE JARVIS ET AL) 3 janvier 1995 (1995-01-03) * colonne 1, ligne 20 - colonne 2, ligne 62 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			F25J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 avril 2002		Clement, J-P	
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	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0111867 FA 612515**

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 15-04-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4121917	A	24-10-1978	CA	1054509 A1	15-05-1979
			DE	2640332 A1	10-03-1977
			FR	2323665 A1	08-04-1977
			IT	1066711 B	12-03-1985
			JP	52039605 A	28-03-1977
			JP	55031390 B	18-08-1980
			NL	7609972 A	11-03-1977
JP 54136574	A	23-10-1979	JP	1354261 C	24-12-1986
			JP	61018110 B	10-05-1986
US 4072485	A	07-02-1978	FR	2339826 A1	26-08-1977
			BR	7700551 A	04-10-1977
			GB	1552978 A	19-09-1979
US 5377490	A	03-01-1995	AU	664003 B2	26-10-1995
			AU	1144995 A	24-08-1995
			CA	2141385 A1	05-08-1995
			CN	1109855 A ,B	11-10-1995
			DE	69501043 D1	02-01-1998
			DE	69501043 T2	18-06-1998
			EP	0667327 A1	16-08-1995
			ES	2112569 T3	01-04-1998
			JP	2870724 B2	17-03-1999
			JP	7278020 A	24-10-1995
			KR	144701 B1	15-07-1998
			NO	950372 A	07-08-1995
			SG	38863 A1	17-04-1997
			US	5497626 A	12-03-1996
			ZA	9500872 A	05-08-1996