

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/114012 A2

(43) Date de la publication internationale
22 septembre 2011 (22.09.2011)

PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
F25J 1/02 (2006.01) C09K 5/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/000111
- (22) Date de dépôt international :
25 février 2011 (25.02.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1001030 15 mars 2010 (15.03.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FERRERO, Sébastien** [FR/FR]; 11 Avenue Sainte Marie, F-92370 Chaville (FR). **PIGOURIER, Jérôme** [FR/FR]; 60 route des Gardes, F-92190 Meudon (FR). **MARTIN, Pierre-Yves** [FR/FR]; 67 rue du Docteur Guionis, F-92500 Rueil Malmaison (FR). **FISCHER, Béatrice** [FR/FR]; 8 Mte des Genovefains, F-69005 Lyon (FR). **FERSCHNEIDER, Gilles** [FR/FR]; 43 Mte de Rognard, F-69970 Chaponnay (FR).
- (74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR LIQUEFYING A NATURAL GAS WITH REFRIGERANT MIXTURES CONTAINING AT LEAST ONE UNSATURATED HYDROCARBON

(54) Titre : PROCÉDÉ DE LIQUEFACTION D'UN GAZ NATUREL AVEC DES MELANGES REFRIGERANTS CONTENANT AU MOINS UN HYDROCARBURE INSATURE

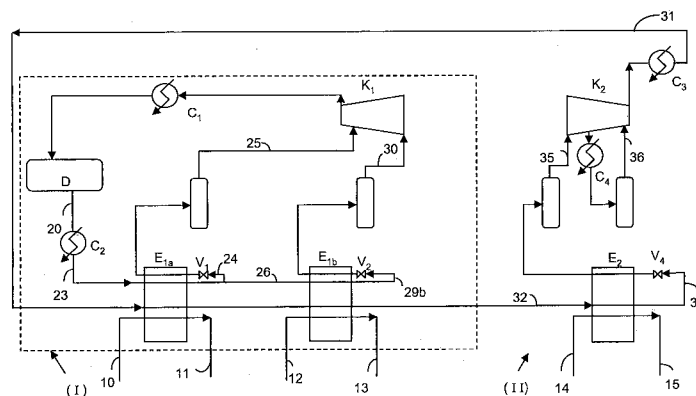


FIG: 3

(57) Abstract : The invention relates to a process for liquefying natural gas, in which the natural gas is cooled, condensed and subcooled by indirect heat exchange with two refrigerant mixtures circulating in the circuits (I) and (II). A first refrigerant mixture is compressed, cooled and at least partially condensed by heat exchange in C₁ with an external fluid. The first refrigerant mixture is then subcooled by heat exchange in C₂ before being partially or completely expanded so as to cool the natural gas and a second refrigerant mixture by heat exchange. The second refrigerant mixture is compressed, cooled and at least partially condensed by heat exchange in C₃ with an external fluid before being cooled in the first circuit (I) by heat exchange with the first refrigerant mixture so as to be subsequently expanded and to allow the natural gas to be cooled, by heat exchange, until it is liquefied. The first and second refrigerant mixtures comprise at least ethylene.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/114012 A2

Publiée :

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

L'invention concerne un procédé de liquéfaction du gaz naturel dans lequel le gaz naturel est refroidi, condensé et sous refroidi par échange de chaleur indirect avec deux mélanges réfrigérants circulant dans les circuits (I) et (II). Un premier mélange réfrigérant est comprimé, refroidi et condensé au moins partiellement par échange de chaleur dans C_1 avec un fluide extérieur. Le premier mélange réfrigérant est ensuite sous-refroidi par échange de chaleur dans C_2 , détendu puis partiellement ou totalement pour refroidir par échange de chaleur le gaz naturel et un deuxième mélange réfrigérant. Le deuxième mélange réfrigérant est comprimé, refroidi et condensé au moins partiellement par échange de chaleur dans C_3 avec un fluide extérieur, puis refroidi dans le premier circuit (I) par échange de chaleur avec le premier mélange réfrigérant pour être ensuite détendu et permettre le refroidissement du gaz naturel, par échange de chaleur, jusqu'à sa liquéfaction. Le premier et le deuxième mélange réfrigérant comprennent au moins de l'éthylène.

**PROCÉDÉ DE LIQUEFACTION D'UN GAZ NATUREL AVEC DES MELANGES
REFRIGERANTS CONTENANT AU MOINS UN HYDROCARBURE INSATURE.**

L'invention concerne un procédé optimisé de liquéfaction de gaz naturel dans lequel le gaz naturel est refroidi, condensé et sous-refroidi par échange de chaleur indirect avec un ou plusieurs mélanges réfrigérants contenant au moins un hydrocarbure insaturé.

La liquéfaction du gaz naturel consiste à condenser le gaz naturel et à le sous-refroidir jusqu'à une température suffisamment basse pour qu'il puisse rester liquide à la pression atmosphérique afin d'être transporté plus facilement.

Le document WO2009/153427 propose un procédé de liquéfaction comportant deux mélanges réfrigérants, MR1 et MR2, circulant dans deux circuits fermés et indépendants. Chacun de ces circuits fonctionne grâce à un compresseur communicant au mélange réfrigérant la puissance nécessaire pour refroidir le gaz naturel. Le premier liquide réfrigérant est sous-refroidi sous forme liquide dans un échangeur de chaleur avant d'être utilisé pour le refroidissement du gaz naturel et du mélange réfrigérant MR2.

Ce procédé, nécessite une installation complexe avec de nombreux étages de compression dans les circuits des liquides réfrigérants. L'implantation et les coûts d'installations sont élevés et nécessitent des investissements coûteux.

Il existe donc un besoin réel d'optimiser un procédé de liquéfaction de gaz naturel notamment en réduisant la complexité des installations et leurs coûts. Il existe aussi un besoin réel d'optimiser le rendement de ces procédés et d'augmenter leur efficacité afin de réduire la facture énergétique liée à la production de gaz naturel.

La présente invention a notamment pour but d'apporter une solution simple, efficace et économique à ce problème.

L'invention a pour objet un procédé de liquéfaction du gaz naturel qui permet une diminution des équipements industriels, donc une implantation plus simple et moins coûteuse.

Le procédé selon l'invention permet également d'augmenter l'efficacité de l'installation par rapport à celles de l'art antérieur.

L'invention propose à cet effet un procédé de liquéfaction d'un gaz naturel dans une installation constituée de deux circuits de réfrigération dans lequel on effectue les étapes suivantes:

- a. on refroidit ledit gaz naturel par échange de chaleur avec un premier mélange réfrigérant circulant dans un premier circuit de réfrigération mettant en œuvre les étapes suivantes:
 - 1a) on comprime ledit premier mélange réfrigérant MR1,
 - 2a) on condense, par échange de chaleur, le premier mélange réfrigérant comprimé,
 - 3a) on sous-refroidit par échange de chaleur le gaz naturel et le premier mélange réfrigérant comprimé et condensé par échange de chaleur avec une première fraction détendue obtenue à l'étape 4a),
 - 4a) on sépare le premier mélange réfrigérant sous-refroidi obtenu à l'étape 3a en une première fraction et une deuxième fraction et on détend la première fraction à un premier niveau de pression,
 - 5a) on refroidit le gaz naturel et la deuxième fraction obtenue à l'étape 4a par échange de chaleur avec la deuxième fraction détendue à un deuxième niveau de pression,
- b. on liquéfie ledit gaz naturel issu de l'étape 5a) par échange de chaleur avec un deuxième mélange réfrigérant circulant dans un deuxième circuit de réfrigération mettant en œuvre les étapes suivantes:
 - 1b) on comprime ledit deuxième mélange réfrigérant MR2,
 - 2b) on condense, par échange de chaleur, le deuxième mélange réfrigérant comprimé,
 - 3b) on refroidit le deuxième mélange réfrigérant comprimé et condensé par échange de chaleur avec la première fraction et la deuxième fraction,
 - 4b) on détend le deuxième mélange réfrigérant refroidi de l'étape 3b) à un troisième niveau de pression,
 - 5b) on refroidit le gaz naturel par échange de chaleur avec le deuxième mélange réfrigérant détendu obtenu à l'étape 4b) jusqu'à obtenir un gaz naturel liquéfié, procédé dans lequel le premier et le deuxième mélange réfrigérant comprend au moins un hydrocarbure saturé et de l'éthylène.

Selon l'invention, le premier niveau de pression peut être compris entre 0,5 MPa et 1,5 MPa, le deuxième niveau de pression peut être compris entre 0,1 MPa et 0,5 MPa et le troisième niveau de pression peut être compris entre 0,1 MPa et 0,5 MPa.

Le premier mélange réfrigérant peut comporter, en pourcentage molaire, entre 30 et 70 % d'éthylène et entre 30 et 70 % de propane.

Le premier mélange réfrigérant peut contenir, en pourcentage molaire, entre 30 et 70 % d'éthylène, entre 30 et 70 % de propane, entre 0 et 5 % de méthane, entre 0 et 20 % de butanes et entre 0 et 20 % de butènes.

Le deuxième mélange réfrigérant peut comporter, en pourcentage molaire, entre 0 et 15 % d'azote, entre 20 et 80 % de méthane et 20 et 80 % d'éthylène.

Le deuxième mélange réfrigérant peut contenir, en pourcentage molaire, entre 0 et 15 % d'azote, entre 20 et 80 % de méthane, 20 et 80 % d'éthylène, entre 0 et 10 % de propane et entre 0 et 10% de propylène.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit, faite à titre d'exemple en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente un procédé selon l'art antérieur.
- la figure 2 représente une variante d'un procédé selon l'art antérieur.
- la figure 3 représente le procédé selon l'invention.
- la figure 4A représente un diagramme d'échange au sein de l'échangeur E2 du procédé de la figure 1. En abscisse (X) est représenté la quantité de chaleur en MW et en ordonnées (Y) la température en °C. La courbe en pointillé représente la courbe composite des fluides chauds (gaz naturel, deuxième mélange réfrigérant). La courbe noire en trait plein correspond au réchauffement et à la vaporisation du deuxième mélange réfrigérant.
- la figure 4B représente un diagramme d'échange au sein de l'échangeur E2 du procédé de la figure 3. En abscisse (X) est représenté la quantité de chaleur en MW et en ordonnées (Y) la température en °C. La courbe en pointillé représente la courbe composite des fluides chauds (gaz naturel, deuxième mélange réfrigérant). La courbe noire en trait plein correspond au réchauffement et à la vaporisation du deuxième mélange réfrigérant.
- La figure 5A représente un diagramme d'échange au sein de l'échangeur E1 du procédé de la figure 1. En abscisse (X) est représenté la quantité de chaleur en MW et en ordonnées (Y) la température en °C. La courbe en pointillé représente la courbe composite des fluides chauds (gaz naturel, premier et deuxième mélanges réfrigérants). La courbe noire en trait plein correspond au réchauffement et à la vaporisation du premier mélange réfrigérant.
- La figure 5B représente un diagramme d'échange au sein de l'échangeur E1 du procédé de la figure 3. En abscisse (X) est représenté la quantité de chaleur en MW et en

ordonnées (Y) la température en °C. La courbe en pointillé représente la courbe composite des fluides chauds (gaz naturel, premier et deuxième mélanges réfrigérants). La courbe noire en trait plein correspond au réchauffement et à la vaporisation du premier mélange réfrigérant.

La figure 1 représente un procédé de liquéfaction selon l'art antérieur. Ce procédé met en œuvre un premier circuit réfrigérant figurant dans le cadre en trait pointillé référencé (I) et un deuxième circuit réfrigérant indiqué par la référence (II).

Le premier circuit réfrigérant (I) met en œuvre un premier mélange réfrigérant, nommé ci-après MR1, qui est composé exclusivement d'un mélange d'hydrocarbures saturés tels que par exemple l'éthane et de propane. Mais le mélange réfrigérant peut également contenir du méthane et/ou du butane. Les proportions en pourcentages molaires des composants du mélange réfrigérant MR1 peuvent être :

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

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

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

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

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

Le gaz naturel arrive par le conduit 10 en général à une pression comprise entre 4 MPa et 7 MPa et à une température qui peut être comprise entre 0°C et 60°C. Le gaz naturel circulant dans le conduit 10, le premier mélange réfrigérant MR1 circulant dans le conduit 23, et le deuxième mélange réfrigérant MR2 circulant dans le conduit 31 entrent successivement dans les échangeurs E_{1a} , E_{1b} et E_{1c} pour y circuler selon des directions parallèles et à co-courant. Le gaz naturel sort de l'échangeur de chaleur E_{1a} par le conduit 11 à une température qui peut être comprise entre +10°C et -10°C.

Le gaz naturel issu de l'échangeur de chaleur E_{1a} par le conduit 11 peut être fractionné c'est-à-dire qu'une partie des hydrocarbures $C2+$ contenant au moins deux atomes de carbone est séparée du gaz naturel, suivant un dispositif connu de l'homme de l'art. Le gaz naturel enrichi en méthane entre dans l'échangeur E_{1b} par le conduit 12, il traverse ensuite l'échangeur E_{1c} et sort par le conduit 13 à une température qui peut être comprise entre -30°C et -75°C . Le fractionnement du gaz naturel peut être effectué au niveau du premier circuit de réfrigération (I) et/ou au niveau du deuxième circuit de réfrigération (II) ou bien entre ces deux circuits. Au niveau du premier circuit de réfrigération (I), le fractionnement peut se faire avant l'entrée du gaz naturel dans l'échangeur E_{1a} ou bien entre les deux échangeurs E_{1a} et E_{1b} ou encore entre les deux échangeurs E_{1b} et E_{1c} .

Le deuxième mélange réfrigérant MR2 arrivant par le conduit 31 traverse successivement les échangeurs de chaleur E_{1a} , E_{1b} et E_{1c} et est évacué par le conduit 32 totalement condensé et de préférence sous-refroidi à une température qui peut être comprise entre -30°C et -75°C .

Dans le train d'échangeurs de chaleur E_{1a} - E_{1b} - E_{1c} , trois fractions du premier mélange réfrigérant MR1 en phase liquide sont successivement soutirées. Le MR1 issu de E_{1a} est divisé en deux fractions, une fraction envoyée par le conduit 24 à la vanne V_1 et une fraction envoyée par le conduit 26 à l'échangeur E_{1b} . Le MR1 issu de E_{1b} est séparé en deux fractions, une fraction envoyée par le conduit 27 à la vanne V_2 et une fraction envoyée par le conduit 29 à l'échangeur E_{1c} . Le MR1 issu de E_{1c} est envoyé par le conduit 29b à la vanne V_3 . Les fractions de MR1 sont respectivement détendues à travers des vannes de détente V_1 , V_2 , V_3 à trois niveaux de pression différents respectivement inférieurs à 2,0 MPa, inférieurs à 1,0 MPa et inférieurs 0,5 MPa. Les fractions du mélange réfrigérant MR1 sont ensuite vaporisées respectivement dans les échangeurs E_{1a} , E_{1b} , E_{1c} par échange de chaleur avec le gaz naturel, le deuxième mélange réfrigérant MR2 et une partie du premier mélange réfrigérant MR1. Les trois fractions vaporisées sont respectivement envoyées par les conduits 25, 28 et 30 dans le compresseur K_1 pour être comprimées. Le premier mélange réfrigérant MR1 comprimé est condensé dans le condenseur C_1 par échange de chaleur avec un fluide extérieur de refroidissement, par exemple de l'eau ou de l'air. Puis le MR1 est introduit dans le ballon de recette D. Le ballon de recette D joue un rôle de stockage tampon pour équilibrer le mélange réfrigérant MR1 dans le circuit de réfrigération (I) notamment en termes de pression, température et volume. Le ballon D contient en équilibre une portion de MR1 en phase liquide et une portion de MR1 en phase gazeuse. Le mélange réfrigérant MR1 est soutiré en phase liquide du ballon de recette D et est sous-refroidi de quelques degrés (une baisse de température pouvant aller de 2°C jusqu'à 10°C) par l'échangeur C_2 de façon à garantir que le mélange réfrigérant MR1 entre

dans l'échangeur E_{1a} sous forme complètement liquide à une température bien inférieure à la température du point de bulle du MR1.

Le gaz naturel éventuellement fractionné est envoyé par la conduite 14 dans l'échangeur E_2 , où le MR2 arrivant par le conduit 32 circule en parallèle et à co-courant. Le MR2 sortant de l'échangeur E_2 par le conduit 33 est détendu dans la vanne V_4 à une pression inférieure à 0,5 MPa. A noter qu'il est possible d'utiliser en amont de la vanne V_4 , ou en remplacement de celle-ci, une turbine de détente. Le MR2 détendu issu de V_4 est renvoyé dans E_2 à contre-courant pour être vaporisé en réfrigérant à contre-courant le gaz naturel et le MR2. Le gaz naturel sous-refroidi est évacué de l'échangeur E_2 par le conduit 15. En sortie de E_2 , le MR2 vaporisé est envoyé par le conduit 35 dans le compresseur K_2 puis refroidi dans l'échangeur C_3 par échange de chaleur avec un fluide extérieur de refroidissement, par exemple de l'eau ou de l'air. La pression du MR2 en sortie de K_2 peut être comprise entre 4 MPa et 7 MPa. Si nécessaire, le mélange réfrigérant MR2 peut être soutiré du compresseur K_2 pour être refroidi dans l'échangeur C_4 , puis introduit par le conduit 36 dans K_2 pour être comprimé. Selon un mode de réalisation, l'organe K_2 peut être constitué de plusieurs compresseurs arrangés en série ou en parallèle.

La figure 2 représente une variante du procédé de l'art antérieur décrit ci-dessus dans lequel un compresseur de charge K_0 est ajouté de façon à remonter la pression du gaz naturel entrant dans E_{1a} . Le gaz naturel dans le procédé schématisé à la figure 2 entre dans l'échangeur de chaleur E_{1a} à une pression comprise entre 5 MPa et 7 MPa. La présence de ce compresseur de charge permet d'augmenter l'efficacité du procédé de liquéfaction mais augmente également la complexité de l'installation. L'implantation est plus importante et un investissement plus élevé.

La figure 3 représente un procédé de liquéfaction de gaz naturel selon l'invention. Les références identiques dans les figures 1 et 2 désignent les mêmes éléments. Le demandeur a constaté que l'utilisation de l'éthylène dans les mélanges réfrigérants permet une simplification de l'installation nécessaire pour la mise en œuvre du procédé de liquéfaction et permet également d'obtenir une meilleure efficacité thermique du procédé.

Le gaz naturel entre dans le premier circuit de réfrigération (I) par un conduit 10 et en ressort par un conduit 13. Puis, il est envoyé via le conduit 14 à un deuxième circuit de réfrigération (II) d'où il ressort par le conduit 15 sous forme liquéfié.

Le premier circuit réfrigérant opère avec un premier mélange réfrigérant, MR1, qui est comprimé dans le compresseur K_1 , puis refroidi et condensé dans l'échangeur $C1$ à l'aide d'un fluide externe de refroidissement. Puis le MR1 est introduit dans le ballon de recette D avant d'être sous refroidi par l'échangeur $C2$ à l'aide d'un fluide externe de

refroidissement. Les liquides de refroidissement utilisés dans C1 et C2 peuvent être de l'eau ou de l'air. Le premier mélange réfrigérant MR1 refroidi entre ensuite dans l'échangeur E_{1a} via le conduit 23.

Le gaz naturel arrive par le conduit 10 à une pression comprise entre 4 MPa et 7 MPa et à une température comprise entre 0°C et 60°C. Le gaz naturel circulant dans le conduit 10, le premier mélange réfrigérant MR1 circulant dans le conduit 23, et le deuxième mélange réfrigérant MR2 circulant dans le conduit 31 entrent successivement dans deux échangeurs E_{1a} et E_{1b} pour y circuler selon des directions parallèles et à co-courant. Le gaz naturel sort du train d'échangeurs de chaleur formé par E_{1a} et E_{1b} par le conduit 13 à une température qui peut être comprise entre -30°C et -75°C.

Le gaz naturel peut être fractionné, c'est à dire qu'une partie des hydrocarbures C2+ contenant au moins deux atomes de carbone peut être séparée du gaz naturel, selon des techniques bien connues de l'homme de l'art. Le fractionnement peut être effectué en amont du circuit de réfrigération (I) ou bien entre le circuit de réfrigération (I) et le circuit de réfrigération (II) ou bien pendant le circuit de réfrigération (I) (par exemple entre les échangeurs E_{1a} et E_{1b}). Le deuxième mélange réfrigérant MR2 arrivant par le conduit 31 traverse successivement les deux échangeurs de chaleur E_{1a} et E_{1b} dans lesquels il est refroidi à une température qui peut être comprise entre -30°C et -75°C. Le deuxième liquide réfrigérant MR2 est évacué par le conduit 32.

Une fraction du premier mélange réfrigérant MR1 en phase liquide est soutirée et est envoyée par le conduit 24 à la vanne V_1 et une autre fraction est envoyée par le conduit 26 à l'échangeur E_{1b} . Le MR1 issu de E_{1b} est envoyé par le conduit 29b à la vanne V_2 . Les fractions de MR1 sont respectivement détendues à travers une vanne de détente V_1 à un premier niveau de pression inférieure à 3 MPa, de préférence inférieure à 2 MPa et de manière encore plus préférée compris entre 0,5 et 1,5 MPa et une vanne de détente V_2 , à un deuxième niveau de pression inférieure à 2 MPa, de préférence inférieure à 1 MPa et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 0,5 MPa. Le premier niveau de pression est strictement supérieur au deuxième niveau de pression. Puis, le mélange réfrigérant est vaporisé respectivement dans les échangeurs E_{1a} et E_{1b} . Cette vaporisation assure la réfrigération, par échange de chaleur, du gaz naturel, du deuxième mélange de réfrigération MR2 et d'une partie du premier mélange réfrigérant MR1 dans les échangeurs E_{1a} et E_{1b} . Les deux fractions vaporisées sont respectivement envoyées par les conduits 25 et 30 dans le compresseur K_1 pour être comprimées.

Ainsi, l'utilisation de l'éthylène dans les mélanges réfrigérants permet de supprimer un échangeur de chaleur (E_{1c}) et un étage de compression dans le cycle MR1. Cela permet de simplifier le schéma du procédé ainsi que son implantation et les coûts d'installation.

Le deuxième circuit de réfrigération (II) opère avec un deuxième mélange réfrigérant MR2 qui est comprimé dans le compresseur K_2 , puis refroidi dans l'échangeur C_3 à l'aide d'un fluide externe de refroidissement. Le fluide externe peut être de l'eau ou de l'air. La pression du MR2 en sortie de K_2 peut être comprise entre 2 MPa et 9 MPa. Si nécessaire, le mélange réfrigérant MR2 peut être soutiré du compresseur K_2 pour être refroidi dans l'échangeur C_4 , puis introduit par le conduit 36 dans K_2 pour être comprimé. Selon un mode de réalisation, l'organe K_2 peut être constitué de plusieurs compresseurs arrangés en série ou en parallèle. Le mélange MR2 est envoyé par un conduit 31 dans le train d'échangeur E_{1a} et E_{1b} dans lesquels il est refroidi. Il est ensuite transmis au deuxième circuit de réfrigération par le conduit 32. Le gaz naturel refroidi est envoyé par la conduite 14 dans l'échangeur E_2 et circule en parallèle et à co-courant du mélange réfrigérant MR2 arrivant par le conduit 32. Le mélange réfrigérant MR2 est condensé et sous-refroidi dans l'échangeur de chaleur E_2 du deuxième circuit. Le mélange réfrigérant MR2 sortant de l'échangeur E_2 par le conduit 33 est détendu dans la vanne V_4 à un troisième niveau de pression inférieure à 2 MPa, de préférence inférieure à 1 MPa, de manière encore plus préférée entre 0,1 et 0,5 MPa. A noter qu'il est possible d'utiliser en amont de la vanne V_4 , ou en remplacement de celle-ci, une turbine de détente. Le mélange réfrigérant MR2 détendu issu de V_4 est renvoyé dans E_2 à contre-courant pour être vaporisé dans l'échangeur E_2 . Cette vaporisation permet de réfrigérer et liquéfier le gaz naturel et de refroidir le mélange MR2. Le gaz naturel liquéfié est évacué de l'échangeur E_2 par le conduit 15. En sortie de E_2 , le MR2 vaporisé est envoyé par le conduit 35 dans le compresseur K_2 .

Dans le procédé décrit par la figure 3, le mélange réfrigérant MR2 n'est pas scindé en fractions séparées, mais, pour optimiser l'efficacité énergétique dans l'échangeur E_2 , le mélange réfrigérant MR2 peut également être scindé en deux ou trois fractions, chaque fraction étant détendue à un niveau de pression différent puis envoyée à différents étages du compresseur K_2 .

Selon l'invention, le premier mélange réfrigérant MR1 est formé par un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés. Le deuxième mélange réfrigérant MR2 est formé par un mélange d'azote et de d'hydrocarbures saturés et insaturés. Les hydrocarbures saturés sont choisis parmi le groupe constitué par le méthane, l'éthane, le propane, le n-butane et l'i-butane. Les hydrocarbures insaturés sont choisis parmi le groupe constitué par l'éthylène, le propylène et le butène.

A titre d'exemple non limitatif, le premier mélange réfrigérant, MR1, peut avoir la composition suivante (exprimée en pourcentage molaire), la somme des pourcentages molaires des différents composants étant égale à 100%:

- Ethylène : 30 à 70 %

- Propane : 30 à 70 %
- et éventuellement, en outre, du
- Méthane : 0 à 5 %
 - Butanes : 0 à 20 %
 - Butènes : 0 à 20 %

et la composition du deuxième mélange réfrigérant MR2 peut être (exprimée en pourcentage molaire) la somme des pourcentages molaires des différents composants étant égale à 100 % :

- Azote : 0 à 15 %
 - Méthane : 20 à 80 %
 - Ethylène : 20 à 80 %
- et éventuellement, en outre, du
- Propane : 0 à 10 %
 - Propylène : 0 à 10 %

Le procédé selon l'invention a la même efficacité thermique que le procédé de l'art antérieur décrit à la figure 2. Cependant, le procédé selon l'invention est une installation beaucoup plus simple puisque l'utilisation des hydrocarbures insaturés dans au moins des mélanges réfrigérants permet de supprimer le compresseur de charge K_0 et de supprimer un échangeur de chaleur dans le premier circuit de réfrigération.

Exemple :

Les procédés décrits par les figures 1 et 3 sont illustrés par l'exemple numérique suivant. Cet exemple permet d'appréhender le bénéfice apporté par le procédé de la figure 3 par rapport au procédé de la figure 1 et/ou de la figure 2.

Le gaz naturel arrive par la ligne 10 à un débit de 708 000 kg/h, à une pression de 3.5 MPa et à une température de 40°C. La composition de ce gaz naturel en pourcentages molaires est la suivante :

- azote : 1,08 %
- méthane : 94,00 %
- éthane : 3,28 %
- propane : 1,23 %
- i-butane : 0,25 %
- n-butane : 0,16 %

Dans le procédé de la figure 1, le train d'échange de chaleur $E_{1a}E_{1b}E_{1c}$ met en œuvre un premier mélange réfrigérant MR1 dont la composition est en pourcentages molaires :

- méthane : 0,5 %
- éthane : 62,0 %
- propane : 37,0 %
- i-butane : 0,5 %

L'échangeur E_2 met en œuvre le deuxième mélange réfrigérant MR2 dont la composition en pourcentages molaires est la suivante :

- méthane : 43,0 %
- éthane : 49,0 %
- propane : 0,5 %
- azote : 7,5 %

Dans le procédé de la figure 1, le premier mélange réfrigérant MR1 est comprimé en phase gazeuse dans le compresseur K1 jusqu'à une pression de 3,8 MPa. Le MR1 comprimé est condensé à une température de 40°C par l'échangeur de chaleur avec de l'air à 25°C dans C1. Après le passage dans le ballon recette D, le MR1 est sous-refroidi jusqu'à une température de 35°C par échange de chaleur avec de l'air à 25°C dans C2. La température du gaz naturel sortant du train d'échange $E_{1a}E_{1b}E_{1c}$ par le conduit 13 est de -64°C. Le deuxième mélange réfrigérant MR2 est comprimé en phase gazeuse dans le compresseur K2 jusqu'à une pression de 5,4 MPa. Le MR2 comprimé est condensé à une température de 40°C par l'échangeur de chaleur avec de l'air à 25°C dans C3. La température du deuxième mélange réfrigérant MR2 sortant du train d'échange $E_{1a}E_{1b}E_{1c}$ par le conduit 32 est -64°C. Sa température à la sortie de l'échangeur E_2 par le conduit 33 est de -151,4°C. En sortie de l'échangeur E_2 , le gaz naturel est liquéfié à une température de -151,4°C.

Dans les conditions mentionnées ci-dessus, selon le procédé décrit en référence à la figure 1, les consommations énergétiques des compresseurs sont les suivantes:

K_1 : 105,8 MW

K_2 : 111,8 MW

La production de gaz naturel liquéfié en sortie de l'échangeur E_2 est de 5.8 MTPA (millions de tonnes par an). L'efficacité des circuits réfrigérants est donc de 14,3 kW/(tonnes/jour).

Dans le procédé de la figure 3, le train d'échange de chaleur $E_{1a}E_{1b}$ met en œuvre un premier mélange réfrigérant MR1 dont la composition est en pourcentages molaires :

- méthane : 0,5 %
- éthylène : 47,0 %
- propane : 52,0 %
- i-butane : 0,5 %

L'échangeur E_2 met en œuvre le deuxième mélange réfrigérant MR2 dont la composition en pourcentages molaires est la suivante :

- méthane : 45,0 %
- éthylène : 40,5 %
- propane : 2,0 %
- azote : 12,5 %

Dans le procédé de la figure 3, le premier mélange réfrigérant MR1 est comprimé en phase gazeuse dans le compresseur K1 jusqu'à une pression de 4,1 MPa. Le mélange réfrigérant MR1 comprimé est condensé à une température de 40°C par l'échangeur de chaleur avec de l'air à 25°C dans C1. Après le passage dans le ballon recette D, le MR1 est sous-refroidi jusqu'à une température de 35°C par échange de chaleur avec de l'air à 25°C dans C2. La température du deuxième mélange réfrigérant MR2 sortant du train d'échange $E_{1a}E_{1b}$ par le conduit 32 est de -60°C. La température du gaz naturel sortant du train d'échange E_{1b} par le conduit 13 est de -60°C. Le deuxième mélange réfrigérant MR2 est comprimé en phase gazeuse dans le compresseur K2 jusqu'à une pression de 6,9 MPa. Le mélange réfrigérant MR2 comprimé est condensé à une température de 40°C par l'échangeur de chaleur avec de l'air à 25°C dans C3. La température du deuxième mélange réfrigérant MR2 sortant du train d'échange E_2 par le conduit 33 est de -151,4°C. En sortie de l'échangeur E_2 , le gaz naturel est liquéfié à une température de -151,4°C.

Dans les conditions mentionnées ci-dessus, selon le procédé décrit en référence à la figure 3, les consommations énergétiques des compresseurs sont les suivantes:

K_1 : 105,1 MW

K_2 : 104,4 MW

La production de gaz naturel liquéfié en sortie de l'échangeur E_2 est de 5,8 MTPA (millions de tonnes par an). L'efficacité des circuits réfrigérants est donc de 13,8 kW/(tonnes/jour).

Le tableau ci-dessous résume les différences de puissance utilisées par le procédé de l'art antérieur et celui de l'invention.

	Procédé selon la figure 1 (art antérieur)	Procédé selon la figure 3 (invention)
Puissance totale de compression	217,6 MW	209,5 MW
Différence de puissance	Référence	-8,1 MW
Différence de puissance relative	Référence	-3,7 %
Puissance compresseur MR1	105,8 MW	105,1 MW
Puissance compresseur MR2	111,8 MW	104,4 MW
Efficacité des circuits	14,3 kW/(tonnes/jour)	13,8 kW/(tonnes/jour)
Efficacité relative des circuits	Référence	-3,5 %

Le procédé selon l'invention (figure 3) consomme 3,7 % de moins de puissance que le procédé de l'art antérieur (figure 1); l'invention permet un gain d'efficacité de 3,5 %.

Le procédé selon l'invention permet également une liquéfaction du gaz naturel avec un échange de chaleur mieux optimisé au niveau de l'approche thermique telle que montré sur la figure 4. En effet, l'approche thermique minimale (pincement) dans le procédé de l'art antérieur (figure 1) se fait au niveau du plateau de liquéfaction alors que pour le procédé selon l'invention (figure 3) l'approche thermique minimale se fait à une température beaucoup plus basse, c'est à dire dans une zone où le gaz naturel est déjà entièrement liquéfié.

En cas d'instabilité opératoire, notamment sur la composition de la charge, le pincement thermique présenté dans le procédé selon l'art antérieur peut s'avérer dommageable (figure 4A) : les courbes froid/chaud peuvent assez vite se croiser dans une zone où le gaz naturel n'est pas encore liquéfié. Dans le procédé selon l'invention, si un croisement est observé (figure 4B), les conséquences potentielles sont limitées à une légère dégradation de la température de sous-refroidissement du gaz naturel, et les actions à mener pour restaurer un fonctionnement adéquat sont plus aisées. Ceci s'explique par le fait que, dans le cas de la liquéfaction d'un gaz naturel à basse pression, le plateau de liquéfaction du gaz naturel est à une très basse température qui devient difficile à rendre compatible avec la température de vaporisation de l'éthane. Dans le cas de l'éthylène par rapport à l'éthane, la température de vaporisation plus basse entraîne un pincement en dehors de la zone de liquéfaction du gaz naturel. Ceci implique par ailleurs une pression minimale de vaporisation du deuxième mélange réfrigérant plus élevée dans le cas de l'éthylène et donc un débit volumique de deuxième mélange réfrigérant MR2 plus faible. Ainsi, dans le procédé selon l'art antérieur, la pression à l'aspiration du compresseur K2 est

de 0,23 MPa et le débit d'aspiration est de 315 400 m³/h contre 151 532 m³/h dans le procédé selon l'invention pour lequel la pression à l'aspiration du compresseur K2 est 0,62 MPa. Ceci entraîne, pour procédé de l'art antérieur, la nécessité de l'ajout d'un compresseur de deuxième mélange réfrigérant MR2 supplémentaire en parallèle non représenté sur la figure 1, avec la tuyauterie et l'espace nécessaire pour son implantation.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention, en plus d'avoir une meilleure efficacité que celui de l'art antérieur, permet, dans les conditions citées dans l'exemple, de supprimer un étage de compression dans le premier circuit de réfrigération fonctionnant avec le premier mélange réfrigérant MR1 ce qui simplifie le schéma, l'implantation et les coûts d'installation liés.

Sur les figures 5A et 5B, il est montré que grâce à une différence plus grande de point d'ébullition du couple éthylène/propane que pour le couple éthane/propane, la plage de température couverte par la vaporisation du premier mélange réfrigérant permet de conserver des courbes de vaporisation optimale de celui-ci vis-à-vis de la courbe composite des fluides chauds tout en nécessitant une cascade d'un seul niveau de pression au lieu de deux.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de liquéfaction d'un gaz naturel dans une installation constituée de deux circuits de réfrigération dans lequel on effectue les étapes suivantes:
 - a. on refroidit ledit gaz naturel par échange de chaleur avec un premier mélange réfrigérant circulant dans un premier circuit de réfrigération mettant en œuvre les étapes suivantes:
 - 1a) on comprime ledit premier mélange réfrigérant MR1,
 - 2a) on condense, par échange de chaleur, le premier mélange réfrigérant comprimé,
 - 3a) on sous-refroidit par échange de chaleur le gaz naturel et le premier mélange réfrigérant comprimé et condensé par échange de chaleur avec une première fraction détendue obtenue à l'étape 4a),
 - 4a) on sépare le premier mélange réfrigérant sous-refroidi obtenu à l'étape 3a en une première fraction et une deuxième fraction et on détend la première fraction à un premier niveau de pression,
 - 5a) on refroidit le gaz naturel et la deuxième fraction obtenue à l'étape 4a par échange de chaleur avec la deuxième fraction détendue à un deuxième niveau de pression,
 - b. on liquéfie ledit gaz naturel issu de l'étape 5a) par échange de chaleur avec un deuxième mélange réfrigérant circulant dans un deuxième circuit de réfrigération mettant en œuvre les étapes suivantes:
 - 1b) on comprime ledit deuxième mélange réfrigérant MR2,
 - 2b) on condense, par échange de chaleur, le deuxième mélange réfrigérant comprimé,
 - 3b) on refroidit le deuxième mélange réfrigérant comprimé et condensé par échange de chaleur avec la première fraction et la deuxième fraction,
 - 4b) on détend le deuxième mélange réfrigérant refroidi de l'étape 3b) à un troisième niveau de pression,
 - 5b) on refroidit le gaz naturel par échange de chaleur avec le deuxième mélange réfrigérant détendu obtenu à l'étape 4b) jusqu'à obtenir un gaz naturel liquéfié, procédé dans lequel le premier et le deuxième mélange réfrigérant comprend au moins un hydrocarbure saturé et de l'éthylène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier niveau de pression est compris entre 0,5 MPa et 1,5 MPa, le deuxième niveau de pression est compris entre 0,1 MPa et 0,5 MPa et le troisième niveau de pression est compris entre 0,1 MPa et 0,5 MPa.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit premier mélange réfrigérant comprend, en pourcentage molaire, entre 30 et 70 % d'éthylène et entre 30 et 70 % de propane.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit premier mélange réfrigérant contient, en pourcentage molaire, entre 30 et 70 % d'éthylène, entre 30 et 70 % de propane, entre 0 et 5 % de méthane, entre 0 et 20 % de butanes et entre 0 et 20 % de butènes.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit deuxième mélange réfrigérant comprend, en pourcentage molaire, entre 0 et 15 % d'azote, entre 20 et 80 % de méthane et 20 et 80 % d'éthylène.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit deuxième mélange réfrigérant contient, en pourcentage molaire, entre 0 et 15 % d'azote, entre 20 et 80 % de méthane, 20 et 80 % d'éthylène, entre 0 et 10 % de propane et entre 0 et 10% de propylène.

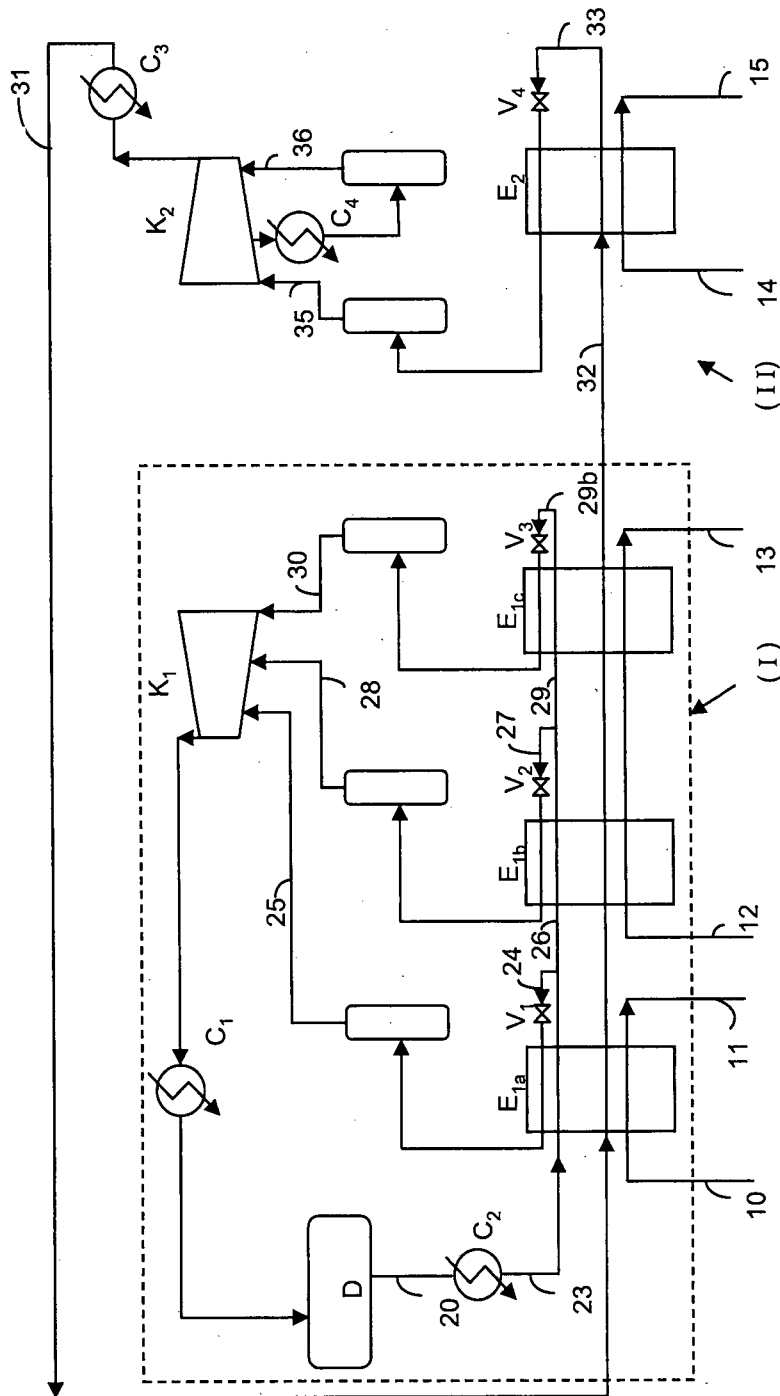


Fig. 1

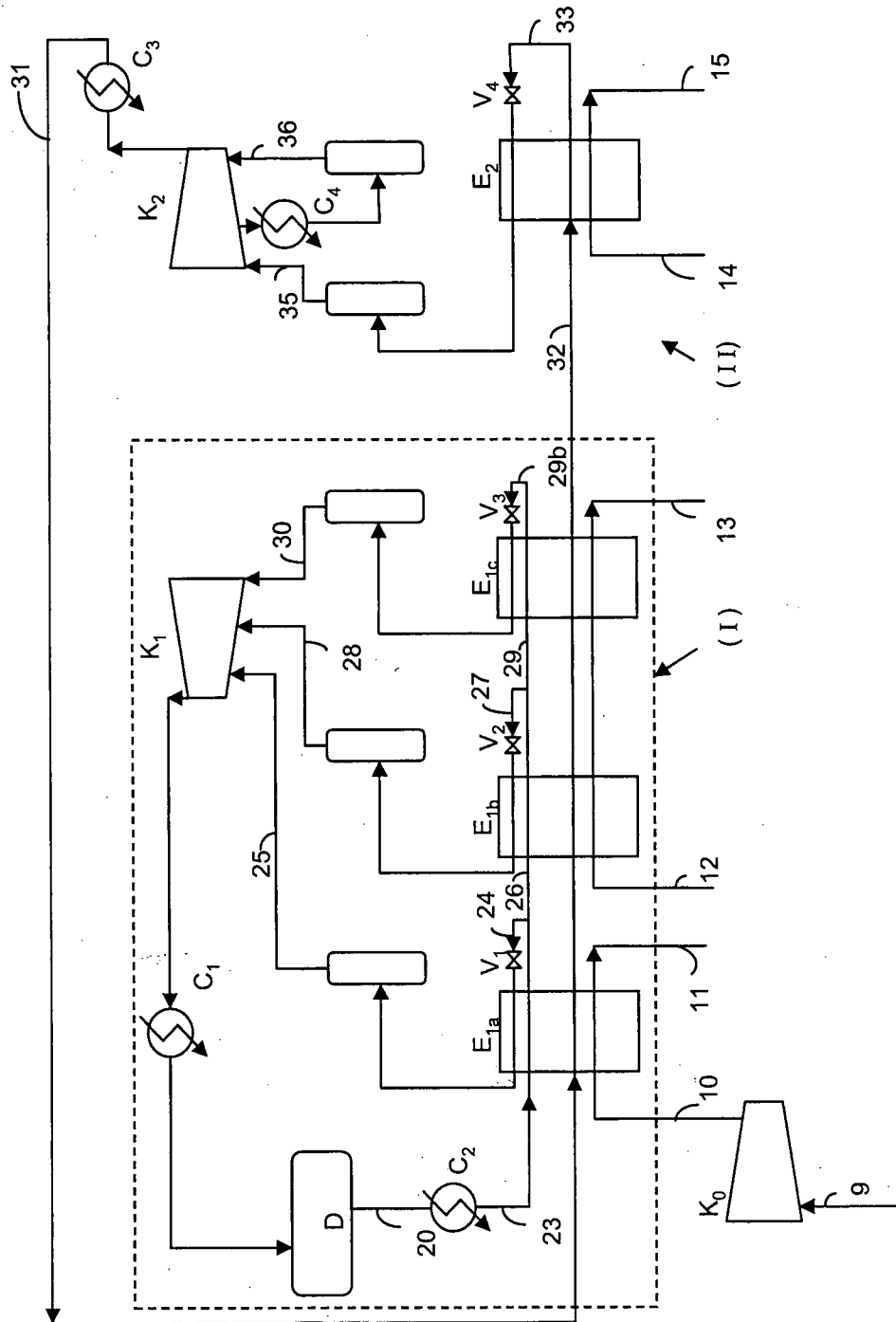
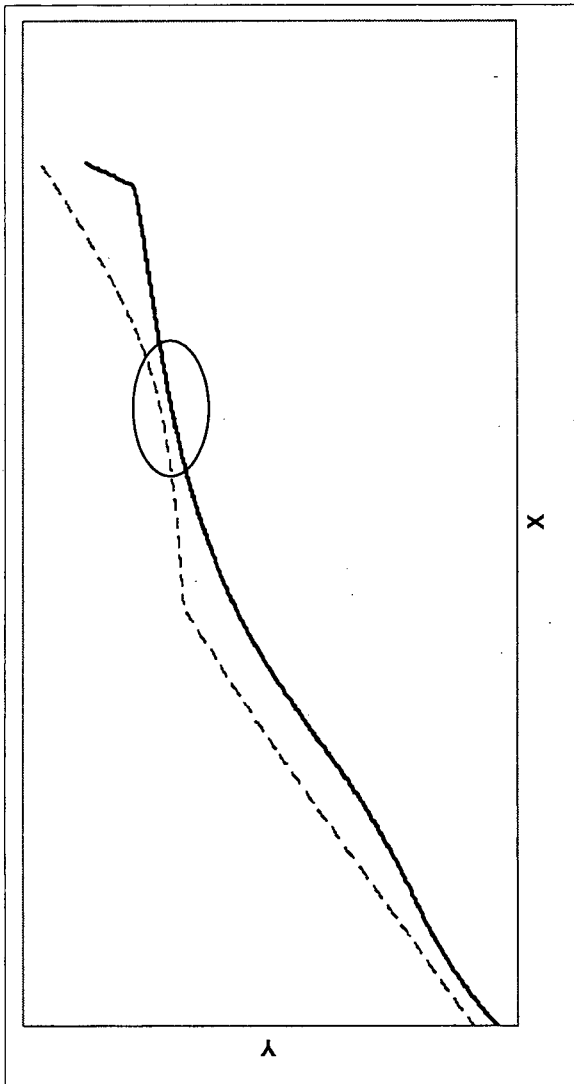
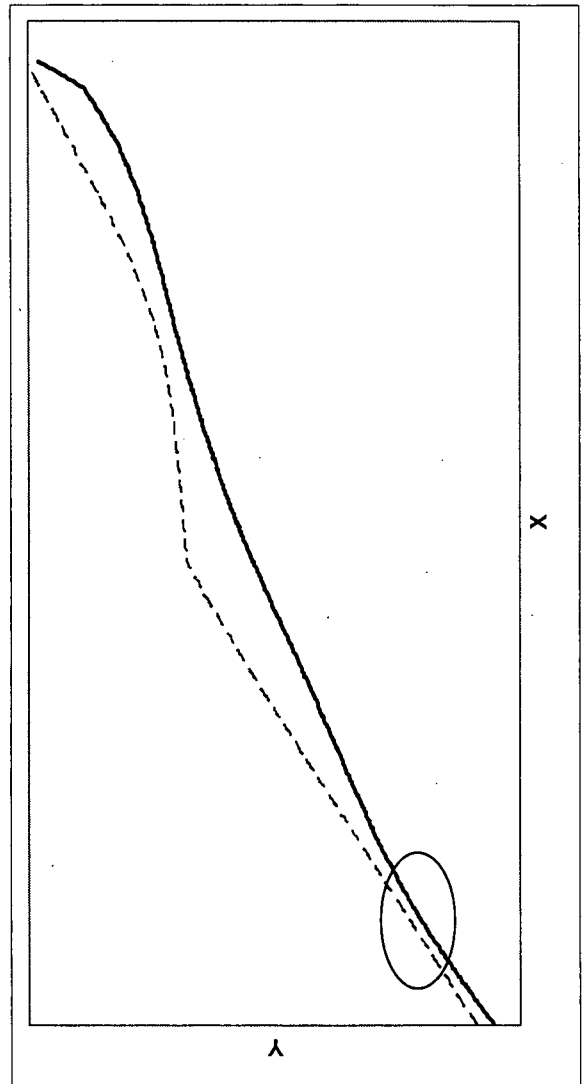


Fig. 2

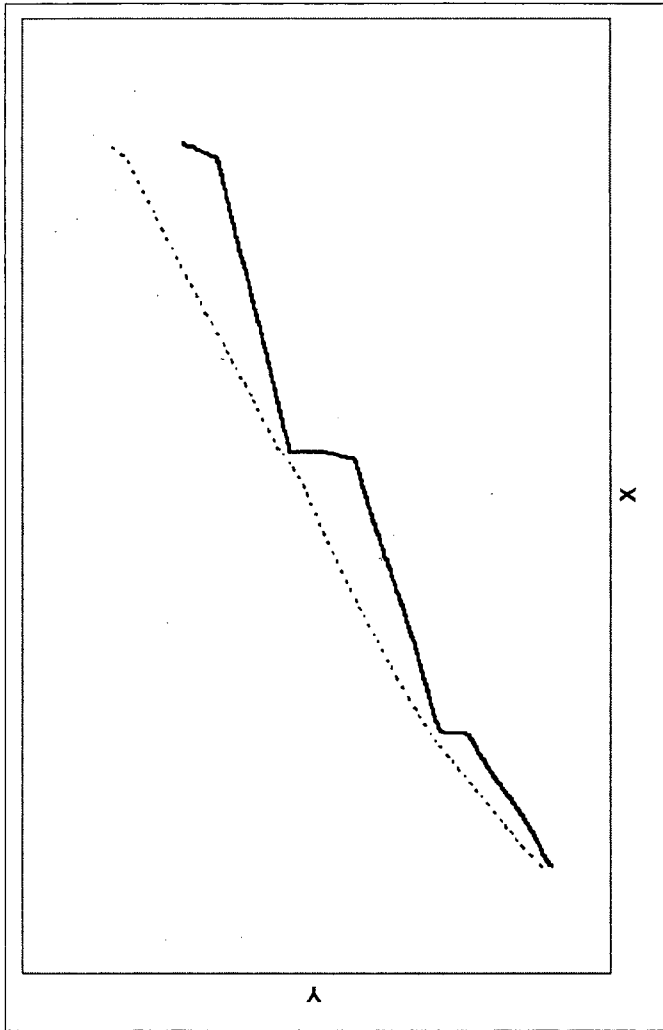


4A

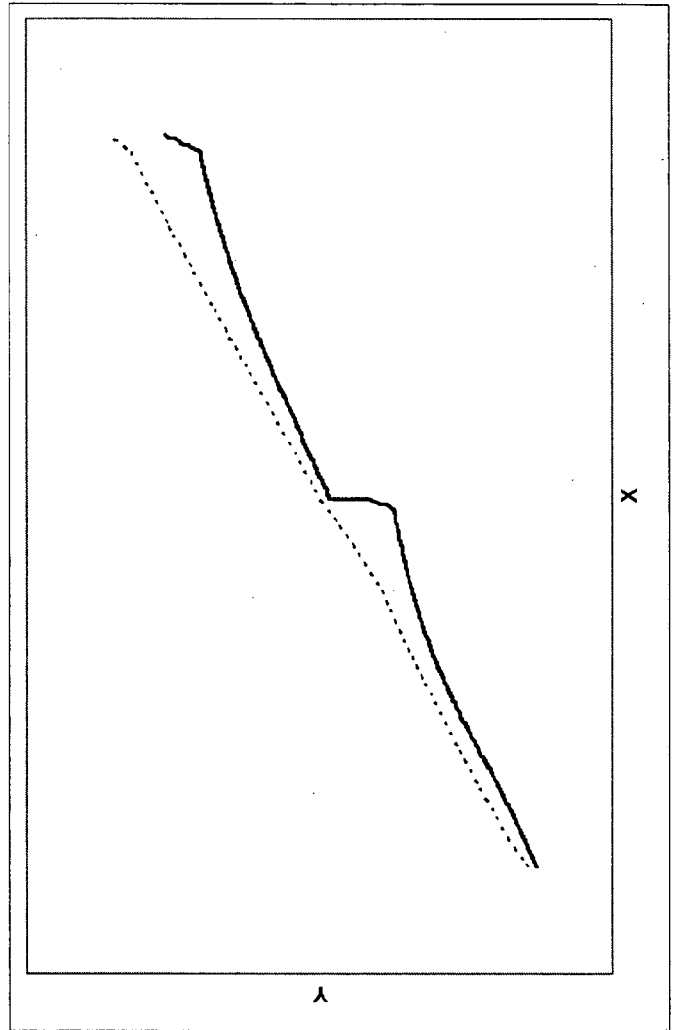


4B

Fig. 4



5A



5B

Fig. 5