

(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
22 mai 2009 (22.05.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/063142 A2

(51) Classification internationale des brevets :
F25J 1/02 (2006.01) F25B 45/00 (2006.01)
F25B 9/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/001223

(22) Date de dépôt international :
2 septembre 2008 (02.09.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 06 182 4 septembre 2007 (04.09.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : TOTAL
S.A. [FR/FR]; 2, place Jean Millier, La Défense 6, F-92400
Courbevoie (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : CHRETIEN,
Denis [FR/FR]; 8, rue Santerre, F-75012 Paris (FR).

(74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet Hirsch
& Associés, 58, avenue Marceau, F-75008 Paris (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,
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, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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: METHOD FOR INITIATING A COOLING CYCLE WITH A HYDROCARBON MIXTURE

(54) Titre : PROCEDE DE DEMARRAGE D'UN CYCLE DE REFRIGERATION A MELANGE D'HYDROCARBURES

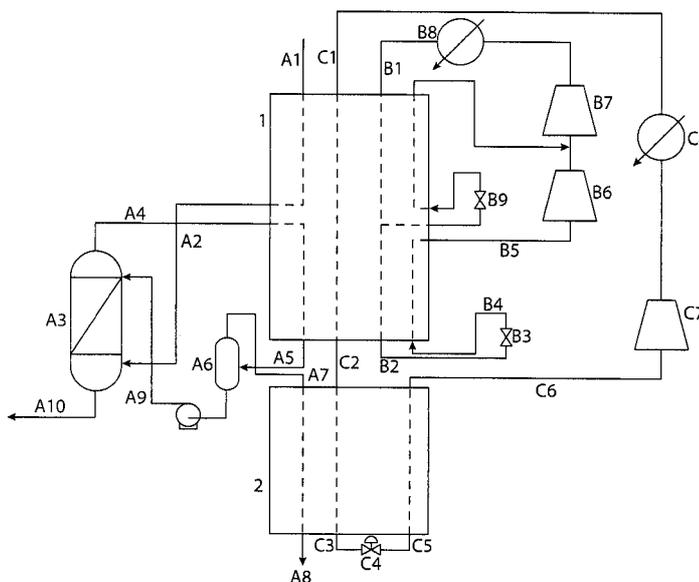


Figure 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for starting a cooling unit comprising a cooling circuit that contains a refrigerant containing a hydrocarbon mixture, wherein said method consecutively comprises: (a) injecting and purging a cleaning gas in the cooling circuit; (b) injecting a first filler gas into the cooling circuit; and (c) injecting a second filler gas into the cooling circuit; wherein the average molar mass of the first filler gas is higher than the average molar mass of the second filler gas. The invention also relates to an associated method for liquefying natural gas.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/063142 A2



Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport*

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de démarrage d'une unité de refroidissement comprenant un circuit de réfrigération contenant un fluide frigorigène qui comprend un mélange d'hydrocarbures, dans lequel le procédé comprend successivement : (a) l'injection et la purge d'un gaz de nettoyage dans le circuit de réfrigération; (b) l'injection d'un premier gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération; et (c) l'injection d'un deuxième gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération; la masse molaire moyenne du premier gaz de remplissage étant supérieure à la masse molaire moyenne du deuxième gaz de remplissage. L'invention concerne également un procédé de liquéfaction de gaz naturel associé.

Lors de la première mise en fonctionnement de l'unité de refroidissement ainsi qu'à la suite de chaque arrêt de l'unité (par exemple pour maintenance), il est nécessaire de suivre une procédure particulière de démarrage de l'unité de refroidissement. Si l'on prend l'exemple d'une
5 l'unité de refroidissement à deux cycles, c'est-à-dire un cycle de pré-réfrigération et un cycle de réfrigération, ce dernier contenant un fluide frigorigène comprenant principalement un mélange méthane / éthane, la procédure
10 classique consiste à :

- balayer l'ensemble des circuits avec un gaz de nettoyage dit « defrost gas », qui est généralement du gaz naturel propre et sec issu des unités de traitement et de séchage en amont de la
15 cryogénie, ou encore du diazote, afin notamment d'éliminer toute trace d'eau dans les circuits ;
- remplir le cycle de pré-réfrigération avec le fluide frigorigène approprié (par exemple du propane pur ou de l'éthane et du propane) et
20 mettre en fonctionnement (mettre en froid) le cycle de pré-réfrigération ;
- remplir le cycle de réfrigération avec du gaz naturel (généralement le « defrost gas ») jusqu'à obtenir la quantité de méthane souhaitée dans le
25 cycle ;
- remplir le cycle de réfrigération avec de l'éthane jusqu'à obtenir la quantité d'éthane souhaitée dans le cycle ;
- compléter éventuellement le remplissage du cycle
30 en ajoutant les autres constituants minoritaires du fluide frigorigène.

Cette procédure classique de démarrage pose un certain nombre de problèmes. Tout d'abord, la condensation du fluide frigorigène a tendance à s'établir difficilement
35 dans le cycle de réfrigération ; une augmentation de la pression dans le cycle, qui faciliterait cette condensation, n'est en outre pas envisageable à moins de modifier le compresseur spécifiquement pour l'adapter,

outre au fonctionnement nominal, à la phase de démarrage. Par conséquent, la mise en fonctionnement du cycle de réfrigération prend un temps relativement important. Un autre problème est que la différence de température entre l'entrée et la sortie du détendeur peut atteindre par exemple 50 à 60°C. Cette différence de température est trop importante pour la tenue mécanique des pièces, et en particulier pour la tenue mécanique de l'échangeur du cycle. Celui-ci est donc soumis à des risques importants de rupture mécanique.

Il existe donc un réel besoin d'améliorer le procédé de démarrage d'une unité de refroidissement, notamment en facilitant la condensation dans le cycle de manière à accélérer le processus, et en amoindrissant l'amplitude de la chute de température de part et d'autre du détendeur du cycle de réfrigération.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu un procédé de démarrage d'une unité de refroidissement comprenant un circuit de réfrigération contenant un fluide frigorigène qui comprend un mélange d'hydrocarbures, dans lequel le procédé comprend successivement :

- (a) l'injection et la purge d'un gaz de nettoyage dans le circuit de réfrigération ;
- (b) l'injection d'un premier gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération ; et
- (c) l'injection d'un deuxième gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération ;

la masse molaire moyenne du premier gaz de remplissage étant supérieure à la masse molaire moyenne du deuxième gaz de remplissage.

Selon un mode de réalisation, l'unité de refroidissement est une unité de liquéfaction de gaz naturel.

Selon un mode de réalisation, le premier gaz de remplissage comprend au moins 50 mol%, de préférence au

moins 80 mol%, de manière plus particulièrement préférée au moins 90 mol%, idéalement au moins 95 mol%, d'éthane.

Selon un mode de réalisation, le deuxième gaz de remplissage comprend de préférence au moins 50 mol% de méthane, de manière plus particulièrement préférée au moins 70 mol%, voire au moins 80 mol%, de méthane.

Selon un mode de réalisation, le gaz de nettoyage et / ou le deuxième gaz de remplissage sont du gaz naturel désacidifié et séché.

Selon un mode de réalisation, le procédé susmentionné comprend, postérieurement à l'étape (a), et de préférence postérieurement à l'étape (b), une ou plusieurs étapes d'injection de gaz de remplissage supplémentaires dans le circuit de réfrigération, chaque gaz de remplissage supplémentaire comprenant de préférence du diazote, du propane, de l'isobutane, du n-butane, de l'isopentane, du n-pentane, de l'éthylène, du propylène ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, le premier et le deuxième gaz de remplissage apportent au moins 50 %, de préférence au moins 60 %, de manière plus particulièrement préférée au moins 70 %, voire au moins 80 %, des molécules du fluide frigorigène présentes dans le circuit de réfrigération à l'issue du procédé de démarrage.

Selon un mode de réalisation, le circuit de réfrigération comprend un échangeur de chaleur comprenant une entrée chaude et une entrée froide et la température du fluide frigorigène à l'entrée froide de l'échangeur de chaleur diminue d'au moins 30°C, de préférence d'au moins 40°C, plus particulièrement d'au moins 50°C, voire d'au moins 60°C, entre le début et la fin de l'étape (b).

Selon un mode de réalisation, le circuit de réfrigération comprend une vanne de détente de Joule-Thompson comprenant une entrée et une sortie et la différence de température du fluide frigorigène entre ladite entrée et ladite sortie est inférieure à 40°C, de préférence inférieure à 30°C, idéalement inférieure à 25°C, tout au long du procédé.

Selon un mode de réalisation, l'unité de refroidissement comprend en outre un circuit de pré-réfrigération et le circuit de pré-réfrigération est mis en fonctionnement nominal avant l'étape (b).

5 Selon un mode de réalisation, l'unité de refroidissement comprend en outre un circuit de réfrigération supplémentaire.

Selon un mode de réalisation, le circuit de réfrigération supplémentaire est un circuit de réfrigération contenant un fluide frigorigène qui comprend
10 un mélange d'hydrocarbures, et le procédé comprend, à la suite de l'étape (c) :

(d) l'injection du premier gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération supplémentaire ; et

15 (e) l'injection du deuxième gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération supplémentaire.

Selon un mode de réalisation alternatif, ledit circuit de réfrigération contenant un fluide frigorigène qui comprend un mélange d'hydrocarbures est l'unique circuit de réfrigération de l'unité de refroidissement.
20

L'invention a également pour objet un procédé de liquéfaction de gaz naturel dans une unité de refroidissement comprenant un circuit de réfrigération contenant un fluide frigorigène qui comprend un mélange
25 d'hydrocarbures, dans lequel le procédé comprend :

- le démarrage de l'unité de refroidissement, selon le procédé susmentionné ; puis
- le refroidissement et la liquéfaction de gaz naturel dans ladite unité de refroidissement.

30 La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement un procédé de démarrage d'une unité de refroidissement, dans lequel la condensation dans le cycle s'effectue plus facilement que selon le procédé classique
35 sans avoir à adapter spécifiquement le compresseur. Le procédé de démarrage selon l'invention est donc plus rapide que le procédé classique. Par ailleurs, l'amplitude de la chute de température de part et d'autre du détendeur du

cycle de réfrigération est réduite, ce qui limite grandement les risques de rupture mécanique, notamment au niveau du ou des échangeurs.

Ceci est accompli en inversant l'ordre de remplissage du cycle de réfrigération par rapport au paradigme classique, c'est-à-dire en injectant plutôt les constituants lourds (en particulier l'éthane) avant les constituants légers (en particulier le méthane).

Selon certains modes de réalisation particuliers, l'invention présente également les caractéristiques avantageuses énumérées ci-dessous.

- La différence de température entre l'entrée et la sortie du détendeur reste inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 25°C, voire 20°C, pendant toute la durée du procédé de démarrage.
- Les températures de refoulement au compresseur pendant le démarrage sont plus basses que dans l'état de la technique, si bien que l'on limite ainsi les contraintes de métallurgie imposées au compresseur ou le recours à un réfrigérant intermédiaire.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **Figure 1** est un schéma d'une unité de refroidissement permettant la liquéfaction du gaz naturel, unité à laquelle l'invention peut être appliquée.

La **Figure 2** représente un diagramme d'échange au sein de l'échangeur 2 représenté à la **Figure 1**, l'unité de refroidissement étant utilisée selon le procédé de l'exemple 2. En abscisse est représentée la quantité de chaleur en MMkcal/h et en ordonnée la température en °C. La courbe 1 représente la somme des flux chauds (lignes entrantes C2 et A7), et la courbe 2 représente le flux froid (ligne entrante C5). Le diagramme correspond à l'instant t2 de l'exemple 2.

La **Figure 3** représente un diagramme d'échange au sein de l'échangeur 2 représenté à la **Figure 1** l'unité de refroidissement étant utilisée selon le procédé de

l'exemple 2. En abscisse est représentée la quantité de chaleur en MMkcal/h et en ordonnée la température en °C. La courbe 1 représente la somme des flux chauds (lignes entrantes C2 et A7), et la courbe 2 représente le flux froid (ligne entrante C5). Le diagramme correspond à l'instant t5 de l'exemple 2.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Procédé de liquéfaction de gaz naturel

De façon très simplifiée et pour la clarté de l'exposé, on décrit schématiquement ci-dessous (en faisant référence à la **Figure 1**) une unité de liquéfaction (unité de refroidissement) de gaz naturel permettant de mettre en œuvre l'invention. Cette unité de liquéfaction est une unité à deux cycles, et elle comprend un échangeur de chaleur primaire 1 pour effectuer un pré-refroidissement (ou pré-réfrigération) et un échangeur de chaleur secondaire 2 pour effectuer la liquéfaction et le sous-refroidissement. Ces échangeurs peuvent être des échangeurs bobinés ou des échangeurs à plaques en aluminium brasé.

Les signes de référence commençant par la lettre A correspondent aux éléments du circuit du gaz naturel qui est traité dans l'unité ; ceux commençant par la lettre B correspondent aux éléments du cycle de pré-réfrigération ; et ceux commençant par la lettre C correspondent aux éléments du cycle de réfrigération (responsable de la liquéfaction et du sous-refroidissement).

En fonctionnement normal, le gaz naturel, de préférence préalablement désacidifié et séché (c'est-à-dire traité de façon à en séparer l'eau et les gaz acides tels que H₂S et CO₂), est introduit dans l'unité par une conduite d'amenée de gaz naturel A1. Il est pré-refroidi en passant dans l'échangeur 1. En sortie de l'échangeur 1, le gaz naturel pré-refroidi (partiellement condensé) est soutiré par la conduite de soutirage A2 et introduit en pied dans

une colonne de séparation A3 (« scrub column ») dont l'objet est d'éliminer du gaz les constituants les plus lourds (tel que le benzène par exemple) qui pourraient ultérieurement cristalliser. Ces constituants lourds sont
5 récupérés en fond de colonne et éliminés par une conduite de prélèvement A10.

Le gaz quitte la colonne A3 en tête par la conduite de soutirage A4 et passe à nouveau dans l'échangeur primaire 1 pour être à nouveau partiellement condensé. En sortie de
10 l'échangeur 1, la conduite de soutirage A5 envoie le gaz partiellement condensé dans le ballon A6, qui permet la séparation d'une fraction liquide et d'une fraction vapeur. La fraction liquide A9 est comprimée par une pompe et est utilisée comme reflux dans la colonne A3. La fraction
15 vapeur A7 est introduite dans l'échangeur secondaire 2 où elle est liquéfiée. Le gaz naturel liquéfié est récupéré au niveau de la conduite de sortie A8, à une température typique d'environ -155°C.

Le pré-refroidissement dans l'échangeur primaire 1 est
20 effectué au moyen d'un cycle de pré-réfrigération classique doté de compresseurs (dans le mode représenté ici un premier compresseur B6 et un second compresseur B7), d'un condenseur B8 et de détendeurs (dans le mode représenté ici un premier détendeur B3 et un second détendeur B9).

25 Plus précisément, ce cycle comprend une conduite d'entrée B1 qui alimente l'échangeur primaire 1 en fluide frigorigène sous forme liquide. Le fluide frigorigène est sous-refroidi au passage de l'échangeur 1 (sa température diminuant en dessous de celle du point bulle) et il est
30 récupéré en sortie de l'échangeur 1 par une conduite de sortie B2 ; il est ensuite détendu par le détendeur B3 et le fluide frigorigène détendu est introduit dans l'échangeur 1 par une conduite d'entrée B4. Le fluide frigorigène détendu est alors vaporisé contre le sous-
35 refroidissement du fluide frigorigène comprimé issu de la conduite d'entrée B1, la condensation du fluide du circuit C et le refroidissement du gaz naturel. Le fluide frigorigène vaporisé est prélevé par une conduite de sortie

B5 et comprimé en passant par les deux compresseurs B6 et B7. Le fluide comprimé est ensuite pré-condensé par le condenseur B8 et est recyclé dans la conduite d'amenée B1.

Selon le schéma représenté ici on a prévu un deuxième
5 niveau d'évaporation, c'est-à-dire qu'une déviation est prévue au sein de l'échangeur 1 pour le fluide subissant la condensation. Cette déviation retourne pour évaporation dans l'échangeur 1 après détente par le détendeur B9 ; en
10 sortie de l'échangeur, le fluide évaporé est ramené dans le circuit principal au niveau du second compresseur B7.

Ces deux niveaux d'évaporation ont été décrits ici à titre d'exemple, mais la composition du cycle et en particulier le nombre de niveaux d'évaporation peuvent varier dans la mesure appréciée par l'homme du métier.

15 De même, le refroidissement au niveau de l'échangeur secondaire 2 est obtenu au moyen du cycle de réfrigération C, qui est un cycle classique doté d'un compresseur C7, d'un échangeur de chaleur C8 et d'un détendeur C4.

Plus précisément, ce cycle comprend une conduite
20 d'entrée C1 qui est branché en entrée de l'échangeur primaire 1 afin de permettre la condensation du fluide frigorigène. Le fluide est récupéré en sortie de l'échangeur 1 par une conduite de transfert C2, qui alimente l'échangeur secondaire 2 en fluide à l'état
25 liquide (entrée chaude). Il est sous-refroidi dans l'échangeur 2 jusqu'à la même température typique d'environ -155°C que le gaz naturel, et il est récupéré en sortie par la conduite C3 qui l'amène au détendeur C4. Le fluide à basse pression est introduit dans l'échangeur 2 par une
30 conduite d'entrée C5 (entrée froide), et il est alors vaporisé contre le sous-refroidissement du fluide issu de la conduite de transfert C2 et la liquéfaction du gaz naturel. Le fluide vaporisé est prélevé par une conduite de
35 sortie C6 et comprimé en passant par le compresseur C7. Le fluide comprimé est ensuite refroidi dans l'échangeur de chaleur C8 et est recyclé dans la conduite d'entrée C1.

Les détendeurs décrits ci-dessus sont de préférence des vannes Joule-Thompson. L'échangeur de chaleur C8 et le

condenseur B8 décrits ci-dessus peuvent être des refroidisseurs à eau ou des aéro-refroidisseurs.

Le procédé de liquéfaction de gaz naturel selon l'invention est caractérisé en ce que l'unité de
5 refroidissement / de liquéfaction est mise en route selon le procédé de démarrage de l'unité de refroidissement selon l'invention, qui est décrit plus en détail ci-après.

Le procédé de liquéfaction peut être l'objet de nombreuses variantes qui apparaîtront clairement à l'homme
10 du métier. Ainsi, de nombreuses modifications ou de nombreux ajouts connus de l'homme du métier peuvent être apportés à l'unité de refroidissement décrite ci-dessus. En particulier, le procédé de liquéfaction selon l'invention peut être à un cycle, à deux cycles (tel que décrit ci-
15 dessus) ou à trois cycles, à condition qu'au moins un fluide frigorigène utilisé comprenne un mélange d'hydrocarbures (éventuellement en association avec d'autres constituants, par exemple du diazote). En général, ce sera le fluide du cycle froid qui comprendra un mélange
20 d'hydrocarbures, sans préjuger de la nature du cycle de pré-réfrigération.

Par « mélange d'hydrocarbures », on entend un mélange d'au moins deux composés de formule C_mH_n , où m et n sont deux nombres entiers. Les hydrocarbures en question peuvent
25 être saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés. De préférence m est inférieur ou égal à 6, de préférence inférieur ou égal à 5. De préférence, le mélange d'hydrocarbures comprend de l'éthane et du méthane, qui représentent idéalement plus de 50 mol%, plus de 60 mol%,
30 plus de 70 mol% ou plus de 80 mol% de l'ensemble du mélange d'hydrocarbures.

Selon un mode de réalisation du procédé à cycle de réfrigération unique, le fluide frigorigène peut comprendre du diazote, de l'éthylène, du propylène, du méthane, de
35 l'éthane, du propane, de l'isobutane, du n-butane et éventuellement de l'isopentane et / ou du n-pentane. Le méthane et l'éthane sont de préférence les constituants majoritaires.

Selon un mode de réalisation du procédé à deux cycles de réfrigération, le fluide frigorigène du cycle de pré-réfrigération (cycle noté B ci-dessus) comprend de l'éthane et du propane, ou selon une variante du propane pur, ou
5 selon une autre variante du propylène pur ; et le fluide frigorigène du cycle de réfrigération principal (cycle noté C ci-dessus) comprend un mélange de diazote, méthane, éthane, et optionnellement de propane et / ou isobutane, n-butane, isopentane, n-pentane, éthylène, propylène. Le
10 méthane et l'éthane sont de préférence les constituants majoritaires. Par exemple la teneur en diazote peut être de 5 à 10 %, la teneur en méthane de 30 à 50 % et la teneur en éthane de 40 à 60 %.

Selon un mode de réalisation du procédé à trois cycles
15 de réfrigération, le procédé utilise trois cycles en cascade, le fluide frigorigène de chaque cycle comprenant un mélange d'hydrocarbures (et pouvant notamment comprendre les différents constituants mentionnés ci-dessus). Par exemple, le fluide frigorigène du cycle de pré-
20 réfrigération peut être un mélange d'éthane et de propane, tandis que les fluides frigorigènes des deux autres cycles de réfrigération peuvent respectivement être un mélange de méthane, éthane et propane, et un mélange de diazote, méthane et éthane. Dans ce cas, le procédé de démarrage
25 selon l'invention décrit ci-dessus peut être appliqué à ces deux derniers cycles de réfrigération.

Selon un mode de réalisation alternatif du procédé à trois cycles de réfrigération, le fluide frigorigène du premier cycle de réfrigération est du propane, le fluide
30 frigorigène du deuxième cycle de réfrigération comprend un mélange d'hydrocarbures (et peut notamment comprendre les différents constituants mentionnés ci-dessus) et le fluide frigorigène du troisième cycle de réfrigération comprend du diazote. Par exemple, le fluide frigorigène du deuxième
35 cycle peut comprendre du méthane, de l'éthane et du propane.

Procédé de démarrage de l'unité de refroidissement

Par « procédé de démarrage » on entend l'ensemble des opérations conduisant l'unité de refroidissement de l'état arrêté à l'état de fonctionnement normal, c'est-à-dire l'état dans lequel l'unité de refroidissement présente ses paramètres nominaux de fonctionnement et de traitement du gaz naturel.

Lors du premier démarrage ou lors d'un redémarrage après maintenance, de l'eau peut s'être introduite dans les différents circuits. Elle gèlerait lors de la mise en froid, notamment au niveau des échangeurs, conduisant à leur obstruction ou à leur endommagement du fait de l'augmentation de volume de la glace par rapport à l'eau liquide.

Aussi, le procédé de démarrage de l'unité de refroidissement comprend dans un premier temps le séchage des circuits, c'est dire dans le mode à deux cycles décrit ici, le séchage du circuit de gaz naturel A, du cycle de pré-réfrigération B et du cycle de réfrigération C. Pour ce faire, on peut par exemple effectuer un balayage avec du gaz naturel propre et sec, par exemple issu des unités de traitement et de séchage en amont de la cryogénie.

Ce gaz de nettoyage ou « defrost gas » est notamment mis en mouvement dans la boucle de réfrigération la plus froide par le compresseur C7. Ce gaz peut être par exemple prélevé à l'entrée A1 de l'unité de refroidissement ou à la sortie du ballon A6 (cette deuxième possibilité étant préférée pour éviter la présence de constituants lourds, notamment aromatiques). Le « defrost gas » peut être remplacé par du diazote qu'il conviendra de purger entièrement dans le cas où celui-ci n'intervient pas dans le mélange réfrigérant. Le nettoyage / séchage se fait à petit débit et avec une faible hauteur de compression : il correspond à l'étape (a) du procédé qui est mentionnée dans le résumé de l'invention. Par exemple, la pression dans les cycles peut être de 1 à 5 bara. De façon à purger l'eau, il y a un appoint permanent et une purge permanente du gaz de nettoyage pendant cette phase du procédé.

Dans le cas (décrit ici) où un circuit de pré-réfrigération B est présent, et une fois que celui-ci est sec, on procède à son remplissage avec le fluide frigorigène approprié. Les paramètres de fonctionnement du circuit de pré-réfrigération s'établissent alors progressivement à leurs valeurs nominales et l'échangeur primaire 1 est ainsi mis en froid.

Dans un second temps, il est alors possible de constituer l'inventaire du cycle de réfrigération C en ses différents constituants (c'est-à-dire d'ajouter ces constituants dans le circuit) afin de procéder à la mise en froid de l'échangeur secondaire 2.

Pour ce faire, selon la procédure de l'état de la technique, on coupe la purge du gaz naturel afin d'en arrêter le balayage et de continuer à alimenter la boucle en ce gaz comprenant en majorité du méthane. Lorsque l'inventaire méthane de la boucle est constitué, on procède à l'injection d'éthane puis, le cas échéant, à celle du propane (et éventuellement d'autres constituants) de façon à atteindre la composition du mélange réfrigérant prévue pour le procédé. En dernier lieu, si nécessaire, on ajoute le complément requis de diazote. Le méthane étant un des constituants principaux du fluide frigorigène comme du « defrost gas », il est considéré comme naturel dans l'état de la technique de procéder selon cet ordre d'introduction. Les constituants sont en partie liquéfiés dans la boucle de réfrigération à mesure de leur introduction.

Or, le « defrost gas », majoritairement constitué de méthane, est difficile à liquéfier. Pour ce faire, il faut soit atteindre des températures très basses indisponibles au début de la mise en froid de l'échangeur, soit augmenter de façon significative la pression au refoulement du compresseur C7 pour liquéfier le gaz. Or, le compresseur C7 est conçu pour comprimer un mélange d'hydrocarbures et de diazote dont la masse molaire moyenne est typiquement comprise entre 22 et 30 alors que celle du « defrost gas » se situe dans la fourchette 17 à 19. Dans le cas de compresseurs centrifuges, les rapports de compression sont

proportionnels à la masse molaire moyenne du gaz comprimé. Aussi, l'utilisation du compresseur avec une masse molaire moyenne plus faible qu'en marche normale produit nécessairement une pression de refoulement plus basse, 5 alors que la condensation du « defrost gas » nécessaire à la mise en en froid requiert précisément des pressions de condensation plus élevées. Il s'ensuit, comme mentionné en introduction, des contraintes de conception du compresseur C7, une procédure de démarrage difficile et un temps de 10 mise en froid plus long. De plus, lorsque la liquéfaction du « defrost gas » dans le circuit est obtenue, on se heurte à un autre inconvénient : de part et d'autre du détendeur C4, la différence entre la température du fluide dans la conduite C3 et celle du fluide dans la conduite C5 15 (qui est le résultat de l'équilibre liquide / vapeur en C5) est largement supérieure à la différence obtenue en fonctionnement nominal. Ceci est dû au fait que le « defrost gas » est notablement plus léger que le fluide frigorigène pour lequel sont conçus le détendeur C4 et 20 l'échangeur 2. Comme mentionné en introduction, les écarts de température entre les flux C3 et C5 peuvent alors atteindre 40, 50 voire 60°C et créer des contraintes thermiques susceptibles d'endommager les échangeurs utilisés pour la liquéfaction du gaz naturel.

25 Les inventeurs ont identifié que les différents inconvénients mentionnés ci-dessus sont liés au fait que durant les phases de mise en froid le « defrost gas » possède une masse molaire moyenne trop faible.

En revanche, selon l'invention, l'ordre dans lequel 30 les inventaires méthane et éthane s'effectuent dans la boucle réfrigérante est inversé.

Ainsi, l'étape (b) du procédé de l'invention consiste à injecter dans le circuit de réfrigération un premier gaz de remplissage et l'étape (c) consiste à injecter dans le 35 circuit de réfrigération un deuxième gaz de remplissage, le deuxième gaz de remplissage ayant une masse molaire moyenne inférieure (et non supérieure, comme dans l'état de la technique) au premier gaz de remplissage. De préférence le

premier gaz de remplissage présente une masse molaire moyenne supérieure à celle du fluide frigorigène en fonctionnement nominal. De préférence le deuxième gaz de remplissage présente une masse molaire moyenne inférieure à celle du fluide frigorigène en fonctionnement nominal. De préférence les étapes (b) et (c) apportent plus de 40 mol% (ou plus de 50 mol% ou plus de 60 mol% ou plus de 70 mol%) de l'ensemble des molécules du fluide frigorigène en fonctionnement nominal. D'autres gaz de remplissage peuvent être injectés dans une moindre proportion dans le cycle, ensemble ou séparément, pour compléter la constitution du fluide frigorigène, par exemple du propane, de l'isobutane, du n-butane, de l'isopentane, du n-pentane, de l'éthylène, du propylène, du diazote. Chaque injection supplémentaire peut être effectuée entre les étapes (a) et (b), entre les étapes (b) et (c) ou encore après l'étape (c).

Par « masse molaire moyenne », on entend la moyenne des masses molaires des différents constituants du fluide considéré, pondérée par la proportion molaire de chacun de ses constituants. Par exemple, si un gaz contient 1/3 de molécules A de masse molaire M_A et 2/3 de molécules B de masse molaire M_B , la masse molaire moyenne du gaz est égale à $(1/3)M_A + (2/3)M_B$.

De préférence le premier gaz de remplissage contient en majorité de l'éthane, et le deuxième gaz de remplissage contient en majorité du méthane (ce deuxième gaz de remplissage peut être du gaz naturel ou « defrost gas » par exemple prélevé sur la conduite A1 ou de préférence en sortie du ballon A6).

Ainsi, selon l'invention, le gaz utilisé pour la mise en froid présente d'abord une masse molaire plus élevée que celle du fluide frigorigène en fonctionnement normal puis la masse molaire moyenne dans le circuit décroît au fur et à mesure que le méthane est injecté jusqu'à atteindre la masse molaire moyenne nominale. Les inconvénients relevés précédemment sont alors supprimés.

Comme le fluide réfrigérant comprend au cours de l'étape (b) majoritairement des constituants plus lourds

que le méthane, par exemple majoritairement de l'éthane, son point de condensation est à plus basse pression. Il est donc aisément condensable et peut ainsi fournir rapidement une réfrigération accrue par évaporation à basse pression et par là-même accélérer la mise en froid de l'unité. De même, la masse molaire moyenne étant plus élevée qu'en fonctionnement normal, le compresseur, à hauteur polytropique constante, est en mesure de fournir aisément une pression élevée facilitant la condensation. Les pressions élevées au refoulement du compresseur sont donc plus faciles à atteindre que dans l'état de la technique et, conjointement, la pression requise de condensation est plus faible. Enfin, la chute de température liée à la détente du liquide réfrigérant à travers la vanne C4 est réduite et ne met plus en péril l'intégrité mécanique des échangeurs.

L'inversion de l'ordre de l'injection des constituants du fluide réfrigérant présente donc des avantages pour le fonctionnement du compresseur et des échangeurs.

La limitation du taux de compression par injection d'éthane en premier présente un autre avantage pour le compresseur. On sait que plus le taux de compression est élevé, plus l'augmentation de température au cours de la compression est importante. La procédure habituelle, par utilisation de « defrost gas » comme moyen de descente en température de l'unité de liquéfaction, impose des pressions particulièrement élevées pour parvenir à partiellement le condenser. Ces pressions élevées entraînent des températures de refoulement particulièrement hautes qui peuvent imposer des contraintes de métallurgie au compresseur ou rendre nécessaire un réfrigérant intermédiaire afin de limiter la température finale de refoulement. Quoi qu'il en soit, des surcoûts sont donc évités grâce à la procédure de démarrage selon l'invention.

Le procédé décrit ci-dessus en relation avec une unité de refroidissement à deux cycles peut être aisément adapté par l'homme du métier à une unité à un cycle ou à trois cycles. Ainsi, dans le cas d'une unité à cycle unique de

réfrigération à mélange d'hydrocarbures, le procédé consiste à mettre en œuvre les étapes (a), (b) et (c) susmentionnées sans le préalable de la mise en froid du cycle de pré-réfrigération. A l'inverse, dans le cas d'une
5 unité à trois cycles, les cycles sont mis en froid successivement selon l'ordre décroissant de leurs températures nominales ; chaque cycle comprenant un fluide frigorigène à base de mélange d'hydrocarbures (ou plus généralement à base de mélange non-azéotropique de
10 constituants de points d'ébullition différents) peut être mis en froid selon la succession d'étapes (a), (b) et (c) décrite ci-dessus.

EXEMPLES

15 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 - fluides frigorigènes comprenant un mélange d'hydrocarbures

20 On liste ci-dessous des exemples de méthodes connues de liquéfaction de gaz naturel, utilisant des fluides frigorigènes à base de mélanges d'hydrocarbures. Chacune de ces méthodes peut être mise en œuvre selon le procédé de l'invention. Les compositions ci-dessous sont naturellement
25 des compositions typiques, susceptibles de varier selon les cas concrets d'application (nature du gaz à liquéfier, conditions ambiantes...).

1) Procédé APCI. Ce procédé comprend 2 cycles : un premier cycle de pré-refroidissement au propane et un
30 second de liquéfaction et de sous-refroidissement. Le fluide frigorigène du second cycle présente la composition suivante :

- diazote : 5,83 mol% ;
- méthane : 44,28 mol% ;
- 35 - éthane : 37,30 mol% ;
- propane : 21,59 mol%.

Le second cycle du procédé peut être mis en froid selon la succession d'étapes (a) à (c) décrite ci-dessus.

2) Procédé Linde. Ce procédé comprend trois cycles, c'est-à-dire un cycle de pré-refroidissement, un cycle de liquéfaction et un cycle de sous-refroidissement. Le fluide frigorigène du cycle de sous-refroidissement présente la composition suivante :

- diazote : 8,93 mol% ;
- méthane : 54,88 mol% ;
- éthane : 36,19 mol%.

Le cycle de sous-refroidissement peut être mis en froid selon la succession d'étapes (a) à (c) décrite ci-dessus.

3) Procédé à cascade incorporée. Ce procédé comprend un unique cycle de réfrigération. Il est de la même famille que le procédé Prico™. Le fluide frigorigène présente la composition suivante :

- diazote : 4,67 mol% ;
- méthane : 29,17 mol% ;
- éthane : 34,00 mol% ;
- propane : 11,09 mol% ;
- isobutane : 4,58 mol% ;
- n-butane : 2,25 mol% ;
- isopentane : 6,01 mol% ;
- n-pentane : 8,23 mol%.

Le cycle unique peut être mis en froid selon la succession d'étapes (a) à (c) décrite ci-dessus.

Exemple 2 - exemple de démarrage d'unité de refroidissement selon l'invention

Cet exemple s'appuie sur l'unité de refroidissement représentée à la **Figure 1**.

On commence par effectuer un nettoyage de tous les circuits avec du gaz naturel ou « defrost gas », prélevé en sortie du ballon A6, dont la composition est la suivante :

- diazote : 4,4 mol% ;
- méthane : 87,8 mol% ;
- éthane : 5,3 mol% ;
- propane : 1,8 mol% ;
- butane : 0,7 mol%.

Puis le cycle B (circuit de pré-réfrigération), qui est un cycle éthane / propane, est mis en froid, jusqu'à une température d'environ -65°C .

On procède ensuite à la mise en froid du cycle C
5 (circuit de réfrigération correspondant ici à un circuit de liquéfaction et sous-refroidissement), le fluide frigorigène devant avoir la composition finale suivante :

- diazote : 7,5 mol% ;
- méthane : 42,5 mol% ;
- 10 - éthane : 45 mol% ;
- propane : 5 mol%.

Pour ce faire, on ferme la purge du « defrost gas », puis on injecte les constituants dans l'ordre suivant : éthane, propane, à nouveau gaz naturel (« defrost gas ») et
15 enfin diazote.

Le tableau 1 ci-dessous résume l'évolution des paramètres du cycle C au cours de sa mise en froid. On désigne par t_1 à t_6 six instants successifs au cours de cette mise en froid. T_1 désigne la température au bout
20 froid de l'échangeur 2. P_1 représente la pression de refoulement du compresseur C7 en bars absolus. T_2 représente la température de refoulement du compresseur C7. $\%N_2$ représente la proportion de diazote dans le circuit. $\%C_1$ représente la proportion de méthane dans le circuit. $\%C_2$
25 représente la proportion d'éthane dans le circuit. $\%C_3$ représente la proportion de propane dans le circuit. $\%C_4$ représente la proportion de butane dans le circuit. ΔT représente l'écart maximal de température dans l'échangeur 2. Enfin, à titre de comparaison, $\Delta T'$ représente l'écart
30 maximal de température dans l'échangeur 2 qui serait obtenu, pour une même température T_1 , si l'on utilisait la procédure de l'état de la technique consistant à remplir le circuit avec le « defrost gas » avant d'injecter l'éthane.

Tableau 1 - mise en froid du cycle de réfrigération

	t1	t2	t3	t4	t5	t6
T1	-55°C	-75°C	-100°C	-120°C	-140°C	-155°C
P1	3 bar	9 bar	11,9 bar	12,6 bar	13,4 bar	56 bar
T2		139°C	157°C	160°C	163°C	
%N₂	4,4 %	3,1 %	2,5 %	2,5 %	2,4 %	7,5 %
%C₁	87,8 %	60,1 %	50,5 %	48,6 %	46,6 %	42,5 %
%C₂	5,3 %	35,1%	45,5 %	47,6 %	49,7 %	45 %
%C₃	1,8 %	1,3 %	1,1 %	1,0 %	1,0 %	5 %
%C₄	0,7 %	0,5 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,0 %
ΔT		18°C	23°C	21°C	23°C	12°C
ΔT'		58°C	60°C	61°C	60°C	12°C

L'instant t1 correspond au début de la mise en froid du cycle. La composition est celle du « defrost gas » qui a servi au nettoyage de la boucle. La pression P1 du compresseur est très basse d'une part pour ne pas introduire trop de méthane initial, d'autre part parce qu'une pression trop élevée serait inutile au balayage des équipements par le gaz. On ajoute ensuite de l'éthane pour diminuer la température T1. Comme la phase de dégivrage se fait à basse pression, l'inventaire massique du « defrost gas » est faible et l'ajout d'éthane jusqu'à son inventaire total permet de rapidement augmenter la masse molaire moyenne du fluide frigorigène.

A l'instant t5, la température atteint -140°C et la composition en éthane est supérieure à celle en fonctionnement normal. Une pression de 13,4 bara est alors suffisante pour condenser le fluide réfrigérant alors que le compresseur est capable en marche normale de fournir 56,4 bara avec un gaz de masse molaire moyenne inférieure pour la même pression d'aspiration.

Il faut noter que si la mise en froid était faite au moyen du « defrost gas », la température de refoulement du compresseur T2 pourrait atteindre voire dépasser 200-250°C

en raison du fort taux de compression nécessaire pour obtenir la condensation du gaz.

Le butane présent dans la boucle est un reste du « defrost gas » et il se dilue à mesure que l'inventaire en 5 éthane, propane et diazote augmente, jusqu'à n'être plus présent qu'en quantité négligeable.

A chacune des étapes de t2 à t5, l'inventaire dans le circuit augmente par ajout d'éthane. Entre t5 et t6, on ajoute dans un premier temps un complément d'éthane, puis 10 dans un second temps le propane, à nouveau le gaz naturel (« defrost gas ») et le diazote pour atteindre l'inventaire de chaque constituant.

Les **Figures 2** et **3** représentent les diagrammes d'échange dans l'échangeur 2 respectivement pour les étapes 15 t2 et t5 mentionnées ci-dessus. On constate que les écarts de température ne dépassent pas une vingtaine de degrés, c'est-à-dire sont acceptables pour toutes les technologies d'échangeurs cryogéniques, alors qu'ils dépassent 50°C avec la procédure de l'état de la technique, le maximum 20 habituellement admis par les constructeurs étant de 30°C.

REVENDEICATIONS

- 5 **1.** Procédé de démarrage d'une unité de liquéfaction de gaz naturel comprenant un circuit de réfrigération contenant un fluide frigorigène qui comprend un mélange d'hydrocarbures, dans lequel le procédé comprend successivement :
- 10 (a) l'injection et la purge d'un gaz de nettoyage dans le circuit de réfrigération ;
- (b) l'injection d'un premier gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération ; et
- (c) l'injection d'un deuxième gaz de remplissage
- 15 dans le circuit de réfrigération ;
- la masse molaire moyenne du premier gaz de remplissage étant supérieure à la masse molaire moyenne du deuxième gaz de remplissage.
- 20 **2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel le premier gaz de remplissage comprend au moins 50 mol%, de préférence au moins 80 mol%, de manière plus particulièrement préférée au moins 90 mol%, idéalement au moins 95 mol%, d'éthane.
- 25 **3.** Procédé selon la revendications 1 ou 2, dans lequel le deuxième gaz de remplissage comprend de préférence au moins 50 mol% de méthane, de manière plus particulièrement préférée au moins
- 30 70 mol%, voire au moins 80 mol%, de méthane.
- 4.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le gaz de nettoyage et / ou le deuxième gaz de remplissage sont du gaz naturel désacidifié et séché.
- 35 **5.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant, postérieurement à l'étape (a), et de

préférence postérieurement à l'étape (b), une ou plusieurs étapes d'injection de gaz de remplissage supplémentaires dans le circuit de réfrigération, chaque gaz de remplissage supplémentaire comprenant de préférence du diazote, du propane, de l'isobutane, du n-butane, de l'isopentane, du n-pentane, de l'éthylène, du propylène ou un mélange de ceux-ci.

10

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le premier et le deuxième gaz de remplissage apportent au moins 50 %, de préférence au moins 60 %, de manière plus particulièrement préférée au moins 70 %, voire au moins 80 %, des molécules du fluide frigorigène présentes dans le circuit de réfrigération à l'issue du procédé de démarrage.

15

20

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le circuit de réfrigération comprend un échangeur de chaleur comprenant une entrée chaude et une entrée froide, et dans lequel la température du fluide frigorigène à l'entrée froide de l'échangeur de chaleur diminue d'au moins 30°C, de préférence d'au moins 40°C, plus particulièrement d'au moins 50°C, voire d'au moins 60°C, entre le début et la fin de l'étape (b).

25

30

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le circuit de réfrigération comprend une vanne de détente de Joule-Thompson comprenant une entrée et une sortie, et dans lequel la différence de température du fluide frigorigène entre ladite entrée et ladite sortie est inférieure à 40°C, de préférence inférieure

35

à 30°C, idéalement inférieure à 25°C, tout au long du procédé.

- 5 **9.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'unité de liquéfaction de gaz naturel comprend en outre un circuit de pré-réfrigération, et dans lequel le circuit de pré-réfrigération est mis en fonctionnement nominal avant l'étape (b).
- 10
- 10.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'unité de liquéfaction de gaz naturel comprend en outre un circuit de réfrigération supplémentaire.
- 15
- 11.** Procédé selon la revendication 10, dans lequel le circuit de réfrigération supplémentaire est un circuit de réfrigération contenant un fluide frigorigène qui comprend un mélange
- 20 d'hydrocarbures, et dans lequel le procédé comprend, à la suite de l'étape (c) :
- (d) l'injection du premier gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération supplémentaire ; et
- 25 (e) l'injection du deuxième gaz de remplissage dans le circuit de réfrigération supplémentaire.
- 12.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel ledit circuit de réfrigération
- 30 contenant un fluide frigorigène qui comprend un mélange d'hydrocarbures est l'unique circuit de réfrigération de l'unité de liquéfaction de gaz naturel.
- 35
- 13.** Procédé de liquéfaction de gaz naturel dans une unité de liquéfaction de gaz naturel comprenant un circuit de réfrigération contenant un fluide

frigorigène qui comprend un mélange d'hydrocarbures, dans lequel le procédé comprend :

- 5
- le démarrage de l'unité de liquéfaction de gaz naturel, selon le procédé de l'une des revendications 1 à 12 ; puis
 - le refroidissement et la liquéfaction de gaz naturel dans ladite unité de liquéfaction de gaz naturel.

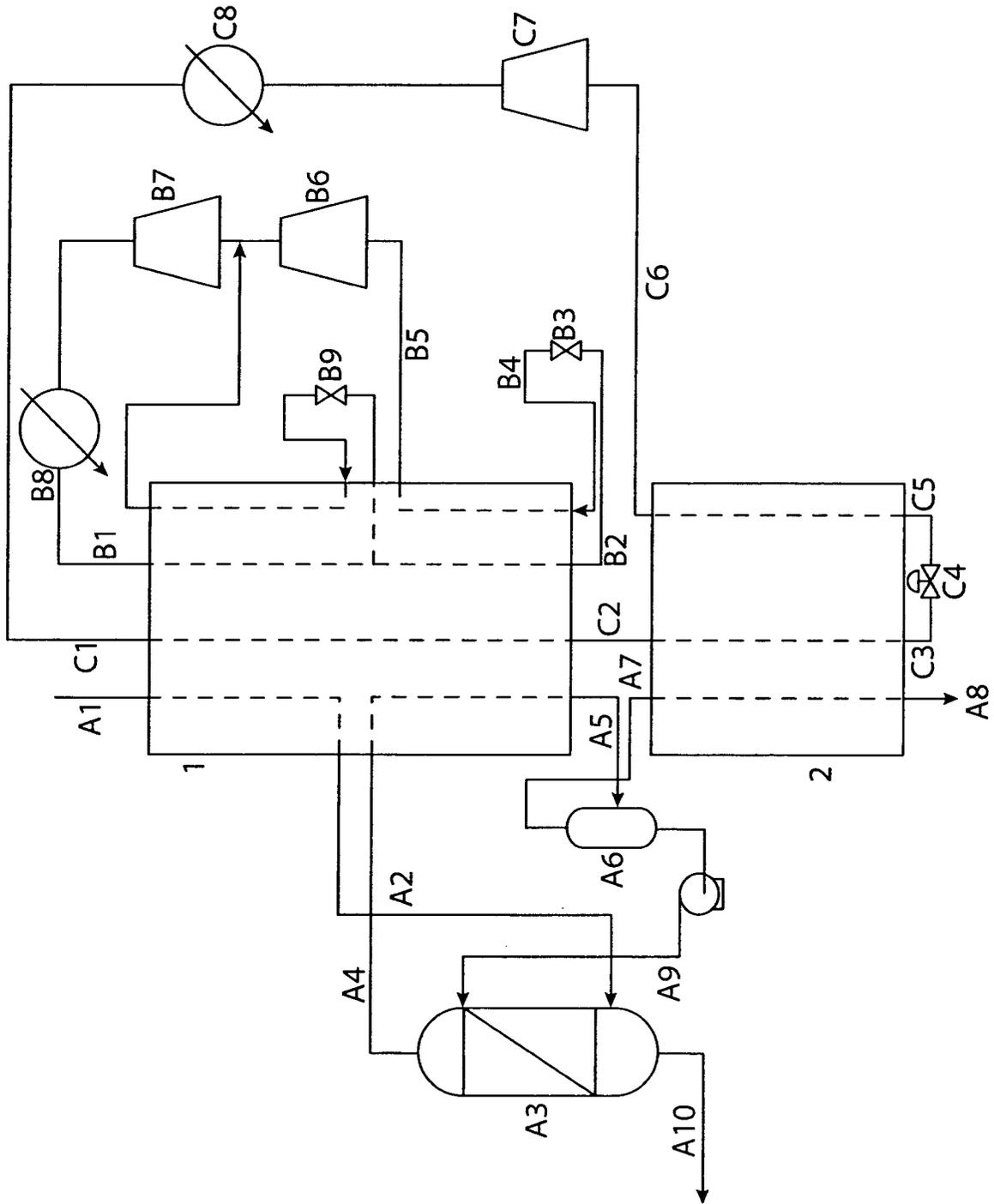


Figure 1

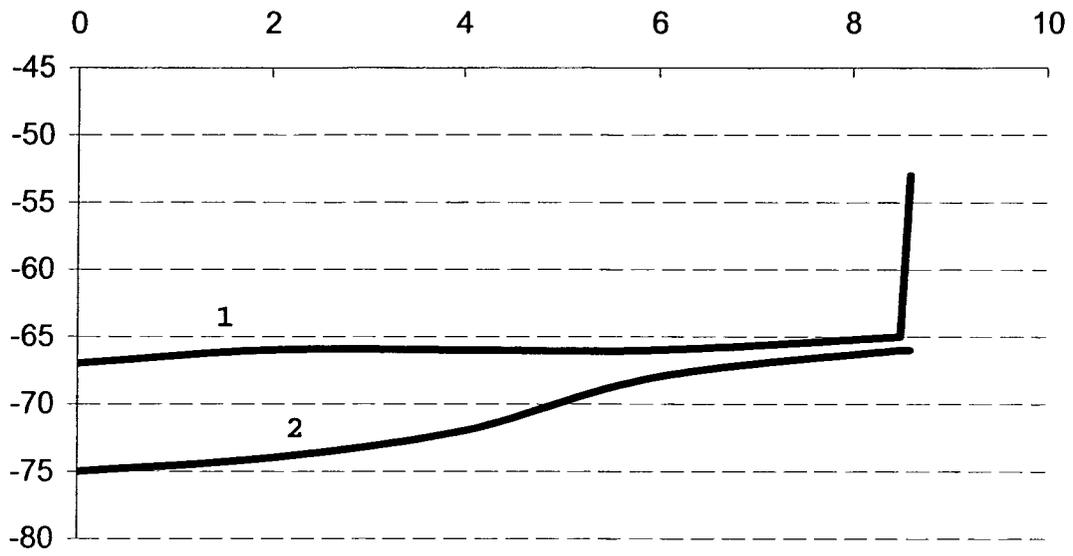


Figure 2

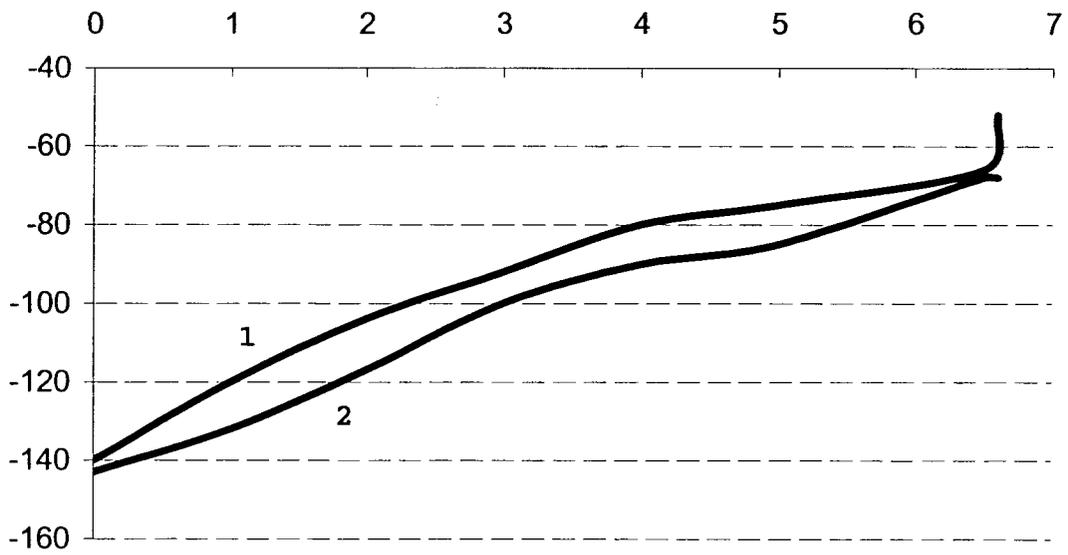


Figure 3