



⑪ Numéro de publication : **0 422 973 B1**

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
13.01.93 Bulletin 93/02

⑤① Int. Cl.⁵ : **F25B 9/00, F25B 25/00**

②① Numéro de dépôt : **90402595.4**

②② Date de dépôt : **20.09.90**

⑤④ **Procédé et installation de réfrigération utilisant un mélange réfrigérant.**

③⑩ Priorité : **09.10.89 FR 8913158**

④③ Date de publication de la demande :
17.04.91 Bulletin 91/16

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
13.01.93 Bulletin 93/02

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE DK ES FR GB IT NL SE

⑤⑥ Documents cités :
DE-A- 3 143 534
FR-A- 2 400 173
FR-A- 2 529 651
US-A- 4 062 197

⑦③ Titulaire : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES
PROCEDES GEORGES CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

⑦② Inventeur : **Gauthier, Pierre**
95 bis, bd Jean Jaurès
F-94260 Fresnes (FR)

⑦④ Mandataire : **Le Moenner, Gabriel et al**
**L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour l'étude
et l'exploitation des procédés Georges Claude**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

EP 0 422 973 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention est relative à un procédé et à une installation de réfrigération utilisant un mélange réfrigérant. Elle concerne en premier lieu un procédé de réfrigération du type dans lequel on fait subir à un mélange gazeux un cycle comprenant des étapes de compression à une pression haute du cycle, de condensation par refroidissement à la pression haute, de détente à une pression basse du cycle et de vaporisation à la pression basse.

Les cycles de réfrigération classiques utilisant comme fluide réfrigérant un corps pur font évoluer ce fluide entre deux températures, basse T1 et haut T2, et entre deux pressions, basse P1 et haute P2. Pour que le cycle soit économique et fiable, on ne choisit pas P1 au-dessous de la pression atmosphérique ; par ailleurs, P2 est limitée vers le haut par une pression maximale inférieure à la pression critique PC du corps pur. En effet, au-delà de cette pression maximale, l'irréversibilité du cycle thermodynamique augmente considérablement. D'autre part, la température haute T2 est habituellement la température ambiante pour permettre d'utiliser un condenseur à eau ou à air.

Pour atteindre des températures froides plus basses, on a proposé la technique dite à cascade classique, mettant en oeuvre une succession de cycles frigorifiques utilisant chacun un corps pur. Cette solution est efficace mais coûteuse et peu fiable, car elle met en oeuvre un grand nombre de machines de compression.

Pour conserver un compresseur unique, on a proposé les procédés du type indiqué plus haut, suivant la technique dite "à cascade incorporée". Cette solution s'est révélée compliquée à mettre en oeuvre et ne se justifie que pour les grosses installations.

L'invention a pour but de fournir une technique applicable à des installations de taille relativement petite et qui, avec un compresseur de cycle unique, permette d'abaisser de façon simple la température froide.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé du type précité, caractérisé en ce que :

- on utilise un mélange comprenant une fraction lourde et au moins un constituant léger ;
- on sépare l'essentiel dudit constituant léger de la fraction lourde par perméation entre une étape de compression et l'étape de condensation par refroidissement ;
- on ne fait subir l'étape de condensation par refroidissement et l'étape de détente qu'au résidu de la perméation ;
- on adjoint le perméat audit résidu détendu ; et
- on fait subir l'étape de vaporisation à l'ensemble du mélange.

L'invention a également pour objet une installation destinée à la mise en oeuvre d'un tel procédé.

Cette installation, du type comprenant une boucle qui comporte en série un compresseur, un condenseur, des moyens de détente et des passages de vaporisation d'un échangeur de chaleur indirect qui présente en outre des passages pour un fluide à réfrigérer, cette boucle étant parcourue par un mélange qui est gazeux à l'aspiration du compresseur, est caractérisée en ce que :

- le mélange gazeux comprend une fraction lourde et au moins un constituant léger ; et
- la boucle comporte entre le compresseur et le condenseur un perméateur nettement plus perméable audit constituant léger qu'à ladite fraction lourde, dont le côté haute pression est relié au condenseur et dont le côté basse pression est relié à la sortie des moyens de détente.

Un exemple de mise en oeuvre de l'invention va maintenant être décrit en regard du dessin annexé, sur lequel la figure unique représente schématiquement une installation de réfrigération conforme à l'invention.

L'installation représentée au dessin est destinée à refroidir un fluide circulant dans une conduite 1. Elle comprend un compresseur de cycle unique 2, un perméateur 3, un condenseur 4, un échangeur de chaleur indirect 5 et une vanne de détente 6.

Le cycle de réfrigération utilise un mélange réfrigérant constitué d'une fraction lourde et d'au moins un constituant léger facilement séparable de celle-ci par perméation, typiquement un mélange de propane et d'hydrogène et/ou hélium. Ce mélange arrive à l'état gazeux, via une conduite 7, au compresseur 2 sous une pression basse P1 à peu près égale à la pression atmosphérique, et est comprimé à la pression P2. Le mélange comprimé passe, via une conduite 8, dans l'espace haute pression 3A du perméateur 3, qui en sépare l'essentiel de l'hydrogène par perméation sélective. L'hydrogène passe ainsi dans l'espace basse pression 3B du perméateur.

Le résidu de la perméation, constitué essentiellement par le propane, est évacué de l'espace 3A via une conduite 9. Celle-ci traverse le condenseur à eau 4, d'où le propane sort à l'état liquide sous la pression P2 et à la température haute T2 voisine de la température ambiante.

Le propane liquide traverse ensuite des premiers passages de refroidissement 10 de l'échangeur 5, s'y sous-refroidit à la température basse T1 du cycle, puis est détendu dans la vanne 6 jusqu'à une pression basse P1, qui est avantageusement voisine de la pression atmosphérique.

Le perméat, c'est-à-dire l'hydrogène, est également refroidi à la température T1 dans des seconds passages de refroidissement 11 de l'échangeur 5, puis est réuni dans une conduite 12 au propane détendu.

Le mélange ainsi reconstitué sous forme diphasique passe dans des passages de vaporisation-ré-

chauffement 13 de l'échangeur 5, à contre-courant du sens de circulation dans les passages 10 et 11 et dans les passages 14 du même échangeur à travers lesquels circule le fluide à refroidir. Dans les passages 13, le propane se vaporise en présence d'hydrogène.

On voit que, la pression P1 et la température T2 étant données, respectivement égales à la pression atmosphérique et à la température ambiante pour des raisons économiques :

- la pression P2, qui est celle nécessaire pour obtenir une condensation par circulation d'eau, est la même que si le fluide réfrigérant était du propane pur, puisque l'hydrogène en est séparé en amont du condenseur 4. Cette pression P2 est donc nettement inférieure à celle qui serait nécessaire en l'absence du perméateur ; et

- la température T1 est la température de début de vaporisation du propane en présence d'hydrogène sous la pression atmosphérique. Cette température est nettement inférieure à celle que permet d'atteindre le propane seul.

En d'autres termes, le constituant léger est séparé du mélange lorsqu'il a un effet défavorable (avant l'étape de condensation), et est ré-introduit dans le mélange lorsqu'il a un effet favorable (avant l'étape de vaporisation).

Le perméateur 3 est adapté pour séparer l'hydrogène des autres constituants du mélange qui y est introduit, par exemple grâce à un faisceau de fibres creuses constituées par une membrane à perméabilité sélective. Un exemple de membrane convenant pour cette application est basé sur une technologie polyamide aromatique développée par DU PONT DE NEMOURS selon le brevet Re 30 351 (Reissue de US 3 899 309). D'autres exemples sont décrits dans les brevets US 4 180 553 et US 4 230 463. Les paramètres de la perméation sont réglés pour que l'espace basse pression 3B soit sensiblement à la pression basse P1, au voisinage de la pression atmosphérique dans l'exemple considéré.

A titre d'exemple numérique, un cycle propane classique, avec P1 = 1 bar absolu, P2 = 11 bars absolus, et T2 = + 30°C, permet d'obtenir le froid à - 42°C, qui est la température de vaporisation du propane sous 1 bar. Avec le perméateur 3 et un mélange 50 % propane, 50 % hydrogène, la vaporisation se termine vers - 57°C.

En variante, comme indiqué en trait mixte au dessin, si la perméation peut s'effectuer à une pression p inférieure à P2, il peut être avantageux de ne comprimer le mélange que jusqu'à cette pression p avant de le soumettre à la perméation, seul le résidu étant ensuite comprimé par un second compresseur 2A à la pression P2, en amont de l'échangeur 4. Le compresseur 2A peut en particulier constituer le dernier étage de l'unique compresseur de cycle.

Revendications

1. Procédé de réfrigération, du type dans lequel on fait subir à un mélange gazeux un cycle comprenant des étapes de compression à une pression haute du cycle, de condensation par refroidissement à la pression haute, de détente à une pression basse du cycle et de vaporisation à la pression basse, caractérisé en ce que :
 - on utilise un mélange comprenant une fraction lourde et au moins un constituant léger ;
 - on sépare l'essentiel dudit constituant léger de la fraction lourde par perméation (en 3) entre une étape de compression (2) et l'étape de condensation par refroidissement (4) ;
 - on ne fait subir l'étape de condensation par refroidissement (4) et l'étape de détente (6) qu'au résidu de la perméation ;
 - on adjoint le perméat audit résidu détendu ; et
 - on fait subir l'étape de vaporisation à l'ensemble du mélange.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le cycle comprend une étape de compression unique (2).
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le résidu de la perméation subit une seconde étape de compression (2A) avant de subir l'étape de condensation par refroidissement (4).
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit résidu condensé est sous-refroidi avant l'étape de détente (6).
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le perméat est refroidi avant d'être adjoint au résidu détendu.
6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit constituant léger est l'hydrogène et/ou l'hélium.
7. Installation de réfrigération à mélange réfrigérant, du type comprenant une boucle qui comporte en série un compresseur (2), un condenseur (4), des moyens de détente (6) et des passages de vaporisation (13) d'un échangeur de chaleur indirect (5) qui présente en outre des passages (14) pour un fluide à réfrigérer, cette boucle étant parcourue par un mélange qui est gazeux à l'aspiration du compresseur, caractérisé en ce que :
 - le mélange gazeux comprend une fraction lourde et au moins un constituant léger ; et
 - la boucle comporte, entre le compresseur (2) et le condenseur (4), un perméateur (3)

nettement plus perméable audit constituant léger qu'à ladite fraction lourde, dont le côté haute pression (3A) est relié au condenseur (4) et dont le côté basse pression (3B) est relié à la sortie des moyens de détente (6).

8. Installation suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le côté haute pression (3A) du perméateur (3) est directement relié au condenseur (4).

9. Installation suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le côté haute pression (3A) du perméateur (3) est relié au condenseur (4) par l'intermédiaire d'un second compresseur (2A).

10. Installation suivant l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que l'échangeur de chaleur (5) comprend des passages de sous-refroidissement (10) branchés entre le condenseur (4) et les moyens de détente (6).

11. Installation suivant l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que l'échangeur de chaleur (5) comprend des passages de refroidissement (11) branchés entre le côté basse pression (3B) du perméateur (3) et la sortie des moyens de détente (6).

12. Installation suivant l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisée en ce que ledit constituant léger est l'hydrogène et/ou l'hélium.

Patentansprüche

1. Kälteverfahren, bei dem ein Gasgemisch einem Zyklus unterworfen wird mit den Schritten der Kompression auf einen hohen Zyklusdruck, der Kondensation durch Kühlen auf den hohen Druck, der Entspannung auf einen Niederdruck des Zyklus und der Verdampfung auf den niedrigen Druck, **dadurch gekennzeichnet**, daß:

- man verwendet ein Gemisch mit einer schweren Fraktion und mindestens einem leichten Bestandteil;
- man kennt den wesentlichen Teil des leichten Bestandteils der schweren Fraktion durch Permeation (bei 3) zwischen einem Kompressionsschritt (2) und dem Schritt der Kondensation durch Kühlung (4);
- man unterwirft nur den Rückstand der Permeation dem Schritt der Kondensation durch Kühlung (4) und dem Entspannungsschritt (6);
- man fügt das Permeat dem entspannten Rückstand zu; und
- man unterwirft die Gesamtheit des Gemi-

sches dem Verdampfungsschritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zyklus einen einzigen Kompressionsschritt (2) aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Rückstand der Permeation einem zweiten Kompressionsschritt (2A) unterliegt, bevor er dem Schritt der Kondensation durch Kühlung (4) unterliegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der kondensierte Rückstand vor dem Entspannungsschritt (6) unterkühlt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Permeat gekühlt wird, bevor es dem entspannten Rückstand zugefügt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der leichte Bestandteil Wasserstoff und/oder Helium ist.

7. Anlage zum Kühlen eines Kühlgemisches mit einer Schleife, die in Reihe einen Kompressor (2), einen Kondensator (4), Entspannungsmittel (6) und Verdampfungsdurchgänge (13) eines indirekten Wärmetauschers (5), der außerdem Durchgänge (14) aufweist für ein zu kühlendes Fluid, wobei diese Schleife von einem Gemisch durchlaufen wird, welches beim Ansaugen des Kompressors gasförmig ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß:

- das Gasgemisch eine schwere Fraktion und mindestens einen leichten Bestandteil aufweist; und
- die Schleife zwischen dem Kompressor (2) und dem Kondensator (4) eine Permeationsvorrichtung (3) aufweist, die für den leichten Bestandteil erheblich durchlässiger ist als für die schwere Fraktion, dessen Hochdruckseite (3A) mit dem Kondensator (4) und dessen Niederdruckseite (3B) mit dem Ausgang der Entspannungsmittel (6) verbunden sind.

8. Anlage nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hochdruckseite (3A) der Permeationsvorrichtung (3) direkt mit dem Kondensator (4) verbunden ist.

9. Anlage nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hochdruckseite (3A) der Permeationsvorrichtung (3) mit dem Kondensator (4) mittels eines zweiten Kompressors (2A) verbunden ist.

10. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wärmetauscher (5) Unterkühlungsdurchgänge (10) aufweist, die zwischen dem Kondensator (4) und den Spannungsmitteln (6) verzweigt sind.

11. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wärmetauscher (5) Kühlungsdurchgänge (11) aufweist, die zwischen der Niederdruckseite (3B) der Permeationsvorrichtung (3) und dem Ausgang der Entspannungsmittel (3) verzweigt sind.

12. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der leichte Bestandteil Wasserstoff und/oder Helium ist.

Claims

1. Refrigeration process of the type in which a gaseous mixture is subjected to a cycle comprising stages of compression at a high pressure of the cycle, condensation by cooling at high pressure, pressure reduction at a low pressure of the cycle and evaporation at low pressure, characterised in that:

- a mixture is used which comprises a heavy portion and at least one light constituent;
- the main part of the said light constituent is separated from the heavy portion by permeation (at 3) between a compression stage (2) and the condensation stage by cooling (4);
- only the permeation residue is subjected to the condensation stage by cooling (4) and the pressure reduction stage (6);
- the permeate is added to the said expanded residue; and
- the whole of the mixture is subjected to the evaporation stage.

2. Process according to claim 1, characterised in that the cycle comprises a single compression stage (2).

3. Process according to claim 1, characterised in that the permeation residue is subjected to a second compression stage (2A) before being subjected to the condensation stage by cooling (4).

4. Process according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the said condensed residue is super-cooled before the pressure reduction stage (6).

5. Process according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the permeate is cooled before being added to the expanded residue.

6. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the said light constituent is hydrogen and/or helium.

7. Refrigeration plant with a cooling mixture, of the type comprising a loop which comprises in series a compressor (2), a condenser (4), pressure reduction means (6) and evaporation conduits (13) in an indirect heat exchanger (5) which also has conduits (14) for a fluid for refrigeration, this loop having passing through it a mixture which is gaseous at the intake of the compressor, characterised in that:

- the gaseous mixture comprises a heavy portion and at least one light constituent; and
- the loop comprises, between the compressor (2) and the condenser (4), a permeator (3) distinctly more permeable to the said light constituent than to the said heavy portion, the high pressure side (3A) of which is connected to the condenser (4) and the low pressure side (3B) of which is connected to the outlet of the pressure reduction means (6).

8. Plant according to claim 7, characterised in that the high pressure side (3A) of the permeator (3) is directly connected to the condenser (4).

9. Plant according to claim 7, characterised in that the high pressure side (3A) of the permeator (3) is connected to the condenser (4) by way of a second compressor (2A).

10. Plant according to any one of claims 7 to 9, characterised in that the heat exchanger (5) comprises super-cooling conduits (10) connected between the condenser (4) and the pressure reduction means (6).

11. Plant according to any one of claims 7 to 10, characterised in that the heat exchanger (5) comprises cooling conduits (11) connected between the low pressure side (3B) of the permeator (3) and the outlet of the pressure reduction means (6).

12. Plant according to any one of claims 7 to 11, characterised in that the said light constituent is hydrogen and/or helium.

