



(11) **EP 3 092 453 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
13.06.2018 Bulletin 2018/24

(51) Int Cl.:
F25J 1/00 ^(2006.01) **F25J 1/02** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15701557.9**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2015/050049

(22) Date de dépôt: **09.01.2015**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2015/104510 (16.07.2015 Gazette 2015/28)

(54) **PROCÉDÉ ET APPAREIL DE LIQUÉFACTION D'UN COURANT DE CO2 GAZEUX**
VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR VERFLÜSSIGUNG EINES GASFÖRMIGEN
CO2-STROMS
METHOD AND DEVICE FOR THE LIQUEFACTION OF A GASEOUS CO2 STREAM

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **10.01.2014 FR 1450201**

(43) Date de publication de la demande:
16.11.2016 Bulletin 2016/46

(73) Titulaire: **L'Air Liquide Société Anonyme pour**
l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75007 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **CHAMBRON, Nicolas**
F-94130 Nogent sur Marne (FR)
• **DAVIDIAN, Benoît**
F-94100 Saint Maur des Fosses (FR)
• **DARDE, Arthur**
F-75005 Paris (FR)

• **LECLERC, Mathieu**
F-75020 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Mercey, Fiona Susan**
L'Air Liquide SA
Direction de la Propriété Intellectuelle
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
WO-A2-2012/140369 US-A- 5 974 829
US-A1- 2008 173 585 US-A1- 2013 340 472
US-B1- 6 301 927

• **THONON ET AL: "Advanced and high**
performances heat exchangers for the gas
processing industry", PROCEEDINGS GAS
PROCESSORS ASSOCIATION. GPA
MEETING/ANNUALCONVENTION, XX, XX, 1
février 2003 (2003-02-01), page Complete,
XP007908433,

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé de liquéfaction d'un courant de CO₂ gazeux. Le courant contient au moins 95% mol de CO₂, voire au moins 99% mol de CO₂.

[0002] L'invention consiste en un procédé permettant de liquéfier un courant de CO₂ contenant des impuretés (par exemple H₂, N₂).

[0003] Il est connu de JP-A-64084087 de liquéfier un débit contenant majoritairement du CO₂ en séchant le débit à liquéfier dans un sécheur, en le refroidissant pour le liquéfier partiellement, en l'envoyant dans un premier séparateur de phases, en envoyant le liquide du premier séparateur de phases à un deuxième séparateur de phases et en extrayant le débit liquéfié du deuxième séparateur de phases. Le gaz du deuxième séparateur de phases est réchauffé et envoyé en amont du sécheur.

[0004] Ce procédé ne permet pas de sous-refroidir le liquide produit, ce qui se révèle utile quand le liquide doit être utilisé à une pression plus basse que la pression de liquéfaction.

[0005] US2008/173585, US6301927 et US2013/340472 décrivent des procédés selon le préambule de la revendication 1.

[0006] Un but de la présente invention est de pallier les défauts de l'art antérieur.

[0007] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé selon la revendication 1..

[0008] Selon d'autres aspects facultatifs :

- un gaz du premier séparateur de phases est mélangé avec le débit gazeux d'alimentation à une première pression.
- un gaz du deuxième séparateur de phases est mélangé avec le débit gazeux d'alimentation.
- le gaz du deuxième séparateur de phases est mélangé avec le débit gazeux d'alimentation à une deuxième pression plus basse que la première pression.
- le gaz du deuxième séparateur de phases est mélangé avec le débit gazeux d'alimentation en amont du premier étage de compression.
- le liquide du premier séparateur de phases n'est pas refroidi en amont de la détente
- le deuxième échangeur est un sous-refroidisseur final.
- le produit final n'est pas refroidi en aval du deuxième échangeur.
- aucune fraction du produit liquide n'est recyclée au premier étage de compression
- la deuxième partie du liquide refroidi dans le deuxième échangeur est détendue dans une vanne et se réchauffe uniquement dans le deuxième échangeur de chaleur pour former un débit vaporisé

[0009] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure.

[0010] Dans la figure 1, le procédé de liquéfaction d'un débit 1 contenant au moins 95% mol, voire au moins 99% mol de dioxyde de carbone s'effectue par refroidissement par échange de chaleur indirect avec une source froide. L'alimentation en CO₂, en fonction de sa pression, est faite en inter-étage d'un compresseur de cycle 3, entre les étages 3B et 3C.

[0011] Les deux derniers étages 3C, 3D de ce compresseur 3 compriment le débit 1 jusqu'à atteindre une pression suffisante permettant de condenser le courant gazeux en face de la source froide 5 disponible sur site (par exemple de l'eau glacée) dans un échangeur de chaleur 7.

[0012] Le CO₂ ainsi condensé à haute pression va subir une succession de détentes dans des vannes V1, V2, afin de s'auto-refroidir par génération d'un gaz.

[0013] La première détente dans la vanne V1 se fera préférentiellement à la pression d'entrée de la dernière roue 3D du compresseur de cycle 3. Ainsi, le gaz généré 4 suite à la détente du liquide à l'équilibre détendu provenant du séparateur de phases S1 peut être recyclé en amont de la dernière roue du compresseur de cycle.

[0014] Une seconde étape de détente du liquide 14 du séparateur de phases S1 dans une seconde vanne V2 est préférentiellement envisagée afin de réduire la pression du CO₂ liquéfié, avant d'entrée dans l'échangeur principal 9, permettant ainsi un gain CAPEX sur ce même échangeur. Là encore, la pression de détente est choisie afin de permettre le recyclage d'un gaz 6 d'un deuxième séparateur de phases S2 en amont de l'avant dernière roue 3C de compression.

[0015] Cette succession de détentes dans les vannes V1, V2 permet de refroidir le CO₂ liquéfié 18 tout en limitant l'impact OPEX en recyclant le plus possible dans les derniers étages de compressions.

[0016] Une fois partiellement détendu et refroidi, le courant de CO₂ liquide 18 va entrer dans un échangeur de chaleur 9 afin d'y être fortement sous-refroidi. Après sous-refroidissement le liquide 18 est divisé en deux parties. La partie 11 est détendue dans une vanne V3 pour former un produit liquide à la pression requise par le client, typiquement 7 bara. Une partie 13 se vaporise contre le liquide 18 dans l'échangeur de chaleur 9, après détente dans une vanne V4. La détente dans la vanne V4 amène le liquide jusqu'à atteindre une température la plus proche possible de celle du point triple (-56.5°C).

[0017] Le CO₂ basse pression vaporisé 15 est ensuite recyclé aux premiers étages 3A, 3B du compresseur de cycle 3 afin d'assurer un rendement de liquéfaction de 100%. Entre les étages 3B et 3C, il est mélangé avec le débit 1.

[0018] L'échangeur de chaleur 9 mentionné ci-dessus sera un échangeur de type à tubes et à calandre (en anglais « Shell and Tubes »), avec le débit 18 à refroidir dans les tubes et le liquide détendu 13 à une pression proche de celle du point triple dans la calandre, afin d'éviter tout risque d'accident, suite à une éventuelle prise en glace de ce même courant (notamment dans le cas où

le compresseur de cycle 3, dans lequel va retourner le liquide vaporisé 15, aspire trop et fasse chuter la pression en dessous de celle du point triple du CO₂).

Revendications

1. Procédé de liquéfaction d'un débit gazeux contenant au moins 95% mol., voire au moins 99% mol. de dioxyde de carbone dans lequel :

- a) le débit gazeux d'alimentation (1) est comprimé dans au moins un premier étage (3C, 3D) de compression,
- b) le débit comprimé est refroidi pour le condenser partiellement pour produire un débit liquide, en étant refroidi dans un premier échangeur de chaleur (7) autre qu'un deuxième échangeur de chaleur pour le condenser partiellement, le débit partiellement condensé est détendu et envoyé à un premier séparateur de phases (S1), un liquide du premier séparateur de phases est détendu puis envoyé à un deuxième séparateur de phases (S2) et le débit liquide est soutiré du deuxième séparateur de phases **caractérisé en ce que** :
- c) au moins une partie du débit liquide est refroidie dans les tubes du deuxième échangeur de chaleur (9) qui est un échangeur de chaleur à tubes et à calandre
- d) une première partie (11) du liquide refroidi dans le deuxième échangeur, est ensuite détendue et sert de produit liquide
- e) une deuxième partie (13) du liquide refroidi dans le deuxième échangeur est détendue dans une vanne (V4, V10) pour amener le liquide à une température et une pression proches du point triple du liquide refroidi et se vaporise dans la calandre du deuxième échangeur pour former un débit vaporisé (15) et
- f) au moins une partie du débit vaporisé est comprimée et mélangée avec le débit gazeux d'alimentation.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel un gaz (4) du premier séparateur de phases (S1) est mélangé avec le débit gazeux d'alimentation à une première pression.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel un gaz (6) du deuxième séparateur de phases (S2) est mélangé avec le débit gazeux d'alimentation.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le gaz (6) du deuxième séparateur de phases (S2) est mélangé avec le débit gazeux d'alimentation à une deuxième pression plus basse que la première pression.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le gaz (6) du deuxième séparateur de phases (S2) est mélangé avec le débit gazeux d'alimentation en amont du premier étage de compression (3C).

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide (14) du premier séparateur de phases (S1) n'est pas refroidi en amont de la détente.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le deuxième échangeur de chaleur (9) est un sous-refroidisseur final.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le produit final n'est pas refroidi en aval du deuxième échangeur (9).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verflüssigung eines gasförmigen Stroms, der mindestens 95 Mol-%, oder sogar mindestens 99 Mol-% Kohlendioxid enthält, wobei:

- a) der gasförmige Beschickungsstrom (1) in mindestens einer ersten Verdichtungsstufe (3C, 3D) verdichtet wird,
- b) der verdichtete Strom gekühlt wird, um ihn teilweise zu kondensieren, um einen flüssigen Strom zu erzeugen, indem er in einem ersten Wärmetauscher (7) gekühlt wird, der ein anderer ist als ein zweiter Wärmetauscher, um ihn teilweise zu kondensieren, der teilweise kondensierte Strom entspannt und zu einem ersten Phasentrenner (S1) geleitet wird, eine Flüssigkeit des ersten Phasentrenners entspannt und danach zu einem zweiten Phasentrenner (S2) geleitet wird, und der flüssige Strom aus dem zweiten Phasentrenner abgezogen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass:**
- c) mindestens ein Teil des flüssigen Stroms in den Röhren des zweiten Wärmetauschers (9) gekühlt wird, der ein Röhren- und Rohrbündel-Wärmetauscher ist,
- d) ein erster Teil (11) der im zweiten Tauscher gekühlten Flüssigkeit anschließend entspannt wird und als flüssiges Produkt dient,
- e) ein zweiter Teil (13) der im zweiten Tauscher gekühlten Flüssigkeit in einem Ventil (V4, V10) entspannt wird, um die Flüssigkeit auf eine Temperatur und einen Druck nahe dem Tripelpunkt der gekühlten Flüssigkeit zu bringen, und im Kalanders des zweiten Tauschers verdampft, um einen verdampften Strom (15) zu bilden, und
- f) mindestens ein Teil des verdampften Stroms verdichtet und mit dem gasförmigen Beschickungsstrom gemischt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein Gas (4) des ersten Phasentrenners (S1) bei einem ersten Druck mit dem gasförmigen Beschickungsstrom gemischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein Gas (6) des zweiten Phasentrenners (S2) mit dem gasförmigen Beschickungsstrom gemischt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Gas (6) des zweiten Phasentrenners (S2) bei einem zweiten Druck, der niedriger ist als der erste Druck, mit dem gasförmigen Beschickungsstrom gemischt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Gas (6) des zweiten Phasentrenners (S2) stromaufwärts der ersten Verdichtungsstufe (3C) mit dem gasförmigen Beschickungsstrom gemischt wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Flüssigkeit (14) des ersten Phasentrenners (S1) stromaufwärts der Entspannung nicht gekühlt wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der zweite Wärmetauscher (9) ein finaler Unterkühler ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das finale Produkt stromabwärts des zweiten Tauschers (9) nicht gekühlt wird.

Claims

1. Method for liquefaction of a gas flow containing at least 95% mol., even at least 99% mol. of carbon dioxide wherein:

- a) the supply gas flow (1) is compressed in at least one first compression stage (3C, 3D),
- b) the compressed flow is cooled to partially condense it to produce a liquid flow, by being cooled in a first heat exchanger (7) other than a second heat exchanger to partially condense it, the partially condensed flow is expanded and sent to a first phase separator (S1), a liquid from the first phase separator is expanded then sent to a second phase separator (S2) and the liquid flow is extracted from the second phase separator,
- characterised in that:**
- c) at least one part of the liquid flow is cooled in the tubes of the second heat exchanger (9) which is a heat exchanger with tubes and a grille
- d) a first part (11) of the liquid cooled in the second exchanger, is then expanded and is used as a liquid product
- e) a second part (13) of the liquid cooled in the

second exchanger is expanded in a valve (V4, V10) to bring the liquid to a temperature and a pressure close to the triple point of the cooled liquid and is vaporised in the grille of the second exchanger to form a vaporised flow (15) and f) at least one part of the vaporised flow is compressed and mixed with the supply gas flow.

2. Method according to claim 1, wherein the gas (4) from the first phase separator (S1) is mixed with the supply gas flow at a first pressure.
3. Method according to claim 1 or 2, wherein a gas (6) from the second phase separator (S2) is mixed with the supply gas flow.
4. Method according to claim 3, wherein a gas (6) from the second phase separator (S2) is mixed with the supply gas flow at a second pressure, lower than the first pressure.
5. Method according to claim 4 wherein the gas (6) from the second phase separator (S2) is mixed with the supply gas flow upstream of the first compression stage (3C).
6. Method according to one of the preceding claims, wherein the liquid (14) from the first phase separator (S1) is not cooled upstream of it being expanded.
7. Method according to one of the preceding claims, wherein the second heat exchanger (9) is a final sub-cooler.
8. Method according to claim 7, wherein the final product is not cooled downstream of the second exchanger (9).

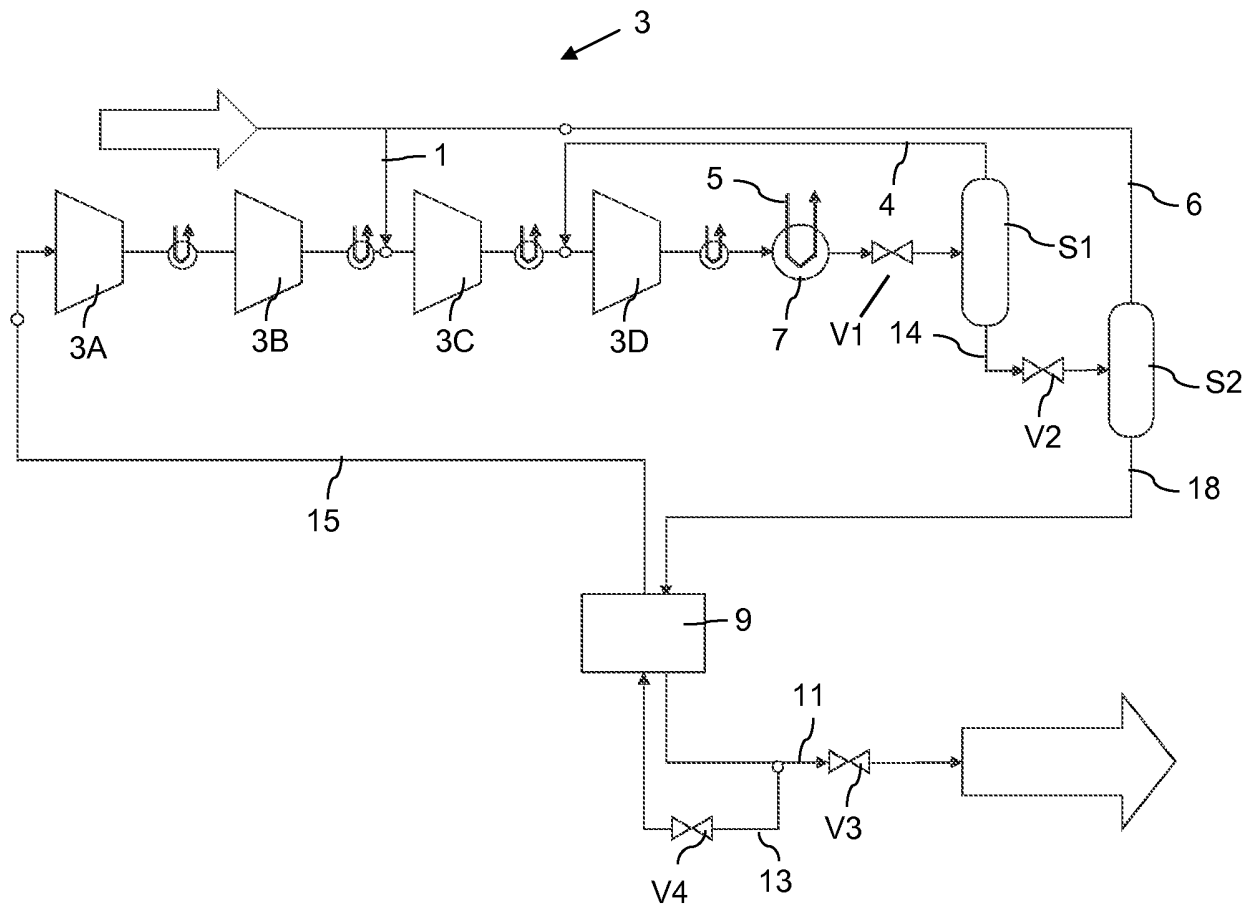


FIG 1

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- JP 64084087 A [0003]
- US 2008173585 A [0005]
- US 6301927 B [0005]
- US 2013340472 A [0005]