



(11) **EP 4 407 266 A2**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
31.07.2024 Bulletin 2024/31

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
F25J 1/00 ^(2006.01) **F25J 1/02** ^(2006.01)
F25B 9/06 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **24151848.9**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
F25B 9/06; F25J 1/001; F25J 1/0015; F25J 1/0017;
F25J 1/0035; F25J 1/004; F25J 1/005;
F25J 1/0052; F25J 1/007; F25J 1/0072;
F25J 1/0204; F25J 1/0212; F25J 1/0224;
F25J 1/0236; F25J 1/0244; (Cont.)

(22) Date de dépôt: **15.01.2024**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
GE KH MA MD TN

(30) Priorité: **27.01.2023 FR 2300811**
10.03.2023 FR 2302260

(71) Demandeur: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME**
POUR L'ETUDE ET
L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE
75007 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **PAGES, Baptiste**
94503 Champigny sur Marne (FR)
• **CARAFA, Antony**
94503 Champigny sur Marne (FR)
• **CHAIX, Jean-Baptiste**
94503 Champigny sur Marne (FR)
• **GRANADOS, Ludovic**
94503 Champigny sur Marne (FR)
• **PRASAD, Bhadri**
94503 Champigny sur Marne (FR)

(74) Mandataire: **Air Liquide**
L'Air Liquide S.A.
Direction de la Propriété Intellectuelle
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(54) **PROCÉDÉ ET APPAREIL DE REFROIDISSEMENT D'UN GAZ AU MOYEN D'UN CYCLE DE RÉFRIGÉRATION**

(57) Dans un procédé de refroidissement d'hydrogène au moyen d'un cycle de réfrigération, un fluide de cycle (4), qui est de l'azote, est refroidi jusqu'à une température inférieure à -100°C, au moins une partie (8-1) du fluide de cycle refroidi est détendue dans une turbine (T1) pour refroidir l'au moins une partie du fluide de cycle en produisant un fluide diphasique (6) à la sortie de la turbine, le fluide diphasique est séparé dans un sépara-

teur de phase (V1) et au moins une partie du gaz (8) produit dans le séparateur de phase est envoyé à un premier échangeur de chaleur (E1) pour échanger de la chaleur indirectement avec le gaz d'alimentation à refroidir (1) en produisant un gaz d'alimentation refroidi (2) et un gaz de cycle réchauffé (9), qui est comprimé dans un compresseur (C1) et ensuite refroidi en cycle.

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(Cont.)

F25J 1/0264; F25J 1/0268; F25J 2210/62;
F25J 2240/02; F25J 2250/02; F25J 2270/904

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé de refroidissement d'un gaz, voire de liquéfaction d'un gaz, au moyen d'un cycle de réfrigération.

[0002] Il est fréquent de refroidir un gaz au moyen d'un cycle fermé de réfrigération, en produisant du froid avec une turbine qui détend le gaz de cycle, cette turbine étant couplée à un compresseur qui comprime le gaz de cycle (généralement l'air ou l'azote).

[0003] Le gaz à la sortie de la turbine est généralement sous forme gazeuse, avec 0% de liquide, mais parfois le procédé requiert une production de liquide, par exemple pour alimenter un thermosiphon. Ainsi une phase liquide peut être formée, constituant jusqu'à typiquement 10% mol ou plus du débit détendu total. Afin de produire une telle augmentation de la fraction liquide à la sortie de la turbine, le rapport de détente de la turbine est maintenu constant (ou au moins en dessous de 11) mais la température d'entrée de la turbine est réduite, typiquement inférieure à -115°C (de préférence en dessous de -130°C pour un cycle azote).

[0004] Un objectif de la présente invention est de présenter un procédé qui permette de produire la fraction liquide requise à la sortie de la turbine, sans réduire la température à l'entrée de la turbine mais éventuellement en augmentant le rapport entre la pression de sortie de la turbine et la pression d'entrée de la turbine à 11 ou au-delà de 11 (de préférence au-delà de 12, voire de 16), les deux pressions étant en bars absolus.

[0005] Un autre objectif est simplifier la conception de l'échangeur de chaleur.

[0006] Un autre objectif est de réduire l'énergie spécifique du cycle.

[0007] Un autre objectif est de produire une partie du fluide de cycle comme produit liquide. L'invention s'applique aux procédés tels que la récupération du froid du gaz naturel liquéfié, où la température d'entrée du gaz passant dans la turbine est fixée par les conditions externes (par exemple si le gaz à détendre a été refroidi par vaporisation de gaz naturel liquéfié à travers une unité de récupération de chaleur, la température d'entrée du gaz passant dans la turbine est fixée en fonction de température du gaz naturel liquéfié à vaporiser (typiquement -120°C).

[0008] Des unités de refroidissement et éventuellement de liquéfaction, par exemple les unités produisant du GNL, de l'azote, de l'oxygène ou de l'hydrogène, sont refroidies par un cycle fermé d'un fluide intermédiaire (typiquement de l'azote avec une pureté supérieure à 90%mol, de préférence supérieure à 99% mol, voire à 99,9% mol) comprenant au moins un compresseur, au moins un surpresseur, au moins une turbine et au moins une vanne de détente Joule-Thomson. Les turbines fournissent une grande partie des frigories en extrayant de l'énergie du cycle (en extrayant de l'enthalpie du fluide intermédiaire).

[0009] Dans certains cas, en plus de la production de

gaz froid, le procédé requiert la production de gaz liquéfié, soit pour l'export soit pour la fourniture de frigories nécessaires pour le refroidissement et/ou la liquéfaction au moins partielle du débit d'alimentation, par exemple pour alimenter un thermosiphon.

[0010] Le liquide est produit soit avec une vanne de détente Joule-Thomson soit par la turbine. Cette production de liquide est plus efficace si elle est effectuée dans la turbine mais ceci nécessite une turbine avec un grand rapport de détente.

[0011] Il est bien connu en séparation d'air de produire jusqu'à 10% de liquide à la sortie d'une turbine d'air. Cette production est réalisée en baissant la température de l'entrée et avec un rapport de détente inférieur à 11.

[0012] Le problème résolu par la présente invention est de produire une fraction de liquide à la sortie de la turbine en augmentant le rapport entre la pression de sortie et la pression d'entrée de la turbine. Ceci donne un paramètre additionnel à ajuster et permet que le cycle soit bien efficace.

[0013] JP2002 164389, WO2014/019698A2 et « Performance and Optimisation of Hydrogen Liquification Cycles » de Nandi et al, International Journal of Hydrogen Energy, vol 18, no 2, 1993 décrivent l'usage d'un cycle de réfrigération impliquant le gaz à refroidir lui-même, il est donc implicite que les gaz d'alimentation a la même composition que le fluide de cycle.

[0014] Dans CN112361713A, le fluide de cycle est de l'hydrogène et le gaz d'alimentation aussi. On peut constater que le cycle sert à amener le gaz d'alimentation jusqu'à sa température de liquéfaction. Dans le cas présent, l'azote ne peut amener l'hydrogène à son point de liquéfaction puisque l'azote se gèlerait à une température plus élevée.

[0015] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de refroidissement d'un gaz d'alimentation, qui est de l'hydrogène, au moyen d'un cycle de réfrigération dans lequel :

a) Un fluide de cycle, qui est de l'azote, est refroidi jusqu'à une température inférieure à -100°C, voire inférieure à -120°C

b) Au moins une partie du fluide de cycle refroidi est détendue dans une turbine pour refroidir l'au moins une partie du fluide de cycle en produisant un fluide diphasique à la sortie de la turbine

Et soit

c) Le fluide diphasique est séparé dans un séparateur de phase et

d) Au moins une partie du gaz produit dans le séparateur de phase est envoyé à un premier échangeur de chaleur pour échanger de la chaleur indirectement avec le gaz d'alimentation à refroidir en produisant un gaz d'alimentation refroidi et un gaz de cycle réchauffé, qui est comprimé dans un compresseur et ensuite refroidi en cycle selon l'étape a) et

e) Au moins une fraction du liquide du séparateur de phases se vaporise dans un deuxième échangeur

de chaleur par échange de chaleur indirecte avec le gaz d'alimentation refroidi pour refroidir le gaz d'alimentation encore plus voire de le liquéfier
Soit

f) le fluide diphasique se réchauffe directement dans un premier échangeur par échange de chaleur avec le gaz d'alimentation à refroidir en produisant un gaz d'alimentation refroidi et un gaz de cycle réchauffé qui est envoyé à un compresseur comme fluide de cycle avant d'être refroidi selon l'étape a).

[0016] Selon d'autres caractéristiques optionnelles :

- le rapport entre la pression d'entrée et la pression de sortie en bars absolus de la turbine est égal ou supérieur à 11, de préférence supérieur à 12, voire supérieure à 16.
- le fluide diphasique contient une proportion de liquide entre 5 et 20% mol de liquide.
- le fluide diphasique contient une proportion de liquide, supérieure à 5% mol sinon supérieure à 7% mol, sinon supérieure à 9% mol de préférence jusqu'à 15% mol de liquide.
- la quantité de liquide produit dans la turbine est ajustée en ajustant la pression de sortie du compresseur de cycle et donc la pression d'entrée de la turbine, modifiant ainsi le taux de détente de la turbine.
- une partie du fluide refroidi est détendue dans la turbine et une autre partie du fluide de cycle refroidi se refroidit dans le premier échangeur jusqu'à être totalement liquéfiée formant un liquide, ce liquide est ensuite détendu dans une vanne, le liquide détendu et le fluide diphasique à la sortie de la turbine sont soit mélangés dans le séparateur de phase soit mélangés avant d'être directement envoyés vers le premier échangeur de chaleur pour se réchauffer.
- tout le liquide du fluide diphasique envoyé au séparateur de phases ou directement à l'échangeur de chaleur provient de la turbine.
- le fluide de cycle contient au moins 90% mol, voire au moins 99% mol d'azote.
- -au cours de l'étape a) le fluide de cycle est refroidi par une source externe de froid dans un troisième échangeur de chaleur, par exemple par la vaporisation de gaz naturel liquéfié à moins de -100°C ou le réchauffement de gaz naturel à moins de -100°C, et est envoyé directement à la turbine sans passer par le premier échangeur de chaleur.
- une partie du liquide formé dans le séparateur de phases sert de produit liquide du procédé.
- on rajoute du gaz d'une source extérieure au cycle en aval du compresseur, ce gaz ayant la même composition que le fluide de cycle, afin d'augmenter la pression d'entrée du compresseur afin d'augmenter la proportion de liquide produit par la turbine.
- le refroidissement de l'étape a) a lieu dans un échangeur de chaleur par échange de chaleur indirect, autre que le premier échangeur de chaleur (ou le

deuxième échangeur de chaleur si présent).

- le fluide de cycle est refroidi dans l'étape a) jusqu'à une température supérieure à -192°C.
- le fluide de cycle n'est pas refroidi est refroidi dans l'étape a) jusqu'à une température inférieure à -192°C.
- le gaz d'alimentation refroidi est ensuite liquéfié.
- le gaz d'alimentation refroidi est ensuite liquéfié par un cycle de réfrigération dans lequel circule de l'hydrogène ou de l'hélium.

[0017] Selon l'invention, un cycle de réfrigération comprenant un fluide de cycle (qui est de l'azote) est comprimé dans un compresseur de cycle, refroidi par échange de chaleur avec une source de frigories externe (tel que du gaz naturel liquéfié) et introduit à moins que -100°C, de préférence moins que -120°C, dans une turbine de détente pour extraire du travail du fluide de cycle. Le taux de détente de la turbine peut être égal ou supérieur à 11 (de préférence supérieur à 12, voire supérieur à 16) et donc le fluide détendu comprend au moins 5% mol jusqu'à 10% voire même jusqu'à 20% mol de liquide. Le taux de détente est le rapport entre la pression d'entrée et la pression de sortie, les deux pressions étant en bars absolus.

[0018] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure.

[0019] [FIG. 1] montre un procédé selon l'invention.

[0020] Dans cette figure, un gaz 1, qui est de l'hydrogène, est refroidi dans un premier échangeur de chaleur E1 par échange de chaleur indirect avec un cycle fermé de réfrigération 8.

[0021] Ensuite le gaz est éventuellement refroidi dans un deuxième échangeur de chaleur E2 pour former un fluide 3 à -190°C (gaz ou liquide) contre une fraction liquide 8-1 du fluide de cycle.

[0022] Le compresseur de cycle C1 comprime le fluide de cycle, qui est de l'azote, depuis une première pression à une deuxième pression. Le gaz comprimé 4 à typiquement une température ambiante est refroidi dans un troisième échangeur de chaleur E3 par échange de chaleur avec du gaz naturel liquéfié 10 ou un autre fluide à -120°C. Le gaz naturel liquéfié 10 se réchauffe, voire se vaporise, dans l'échangeur de chaleur E3 formant un fluide réchauffé 11. Le fluide de cycle sort de l'échangeur E3 à -115°C comme gaz 5.

[0023] Sinon le gaz 4 peut se refroidir dans l'échangeur de chaleur E1.

[0024] Le gaz 5 est éventuellement divisé en deux parties, dont une 5-1 est détendue dans une turbine T1, le rapport entre la pression de sortie et la pression d'entrée dépassant 11. Une fraction liquide est produite à la sortie de la turbine, représentant de 5 à 20% mol du débit détendu 6. La fraction est de préférence supérieure à 5% mol sinon supérieure à 7% mol, sinon supérieure à 9% mol.

[0025] L'autre partie 5-2 du gaz se refroidit dans le premier échangeur de chaleur E1 étant envoyée à l'échan-

geur à une température intermédiaire de celui-ci. A la sortie du premier échangeur E1, elle est détendue comme fluide 7 dans une vanne JT1. Ensuite les deux débits détendus 6,7 sont mélangés et envoyés à un séparateur de phases V1 formant un gaz 8 et un liquide. Le liquide est éventuellement divisé en deux, une partie 8-1 étant envoyée à un échangeur de chaleur E2 où elle se vaporise. Le reste 8-2 sert de produit secondaire. Le liquide vaporisé en vaporisant la partie 8-1 est renvoyé au séparateur V1. Le gaz 8 se réchauffe dans l'échangeur de chaleur E1 formant le gaz 9 qui est envoyé au compresseur C1 à la première pression.

[0026] Tout le liquide du séparateur de phases V1 provient de préférence de la turbine T1. La quantité de liquide produit par la turbine est régulée par la pression du cycle : le niveau de liquide dans le séparateur de phases V1 (thermosiphon) situé en aval de la turbine T1 est détecté par le régulateur de niveau LC1 (en anglais « Level Control ») qui va agir en cascade sur le régulateur de pression PC1 (en anglais « Pressure Control ») en aval du compresseur C1 qui, en cas de niveau bas de liquide dans le séparateur V1, va ouvrir la vanne d'appoint JT2 de l'inventaire du cycle 12 pour faire venir un débit gazeux d'appoint d'une source extérieure, par exemple un appareil de séparation d'air, ayant la même composition que le fluide de cycle. L'appoint d'inventaire de cycle supplémentaire va permettre de vaporiser plus de liquide 8, donc augmenter la pression en entrée compresseur C1. Les aubes directrices d'admission (en anglais IGV Inlet Guide Vanes) du compresseur C1 vont s'ouvrir et augmenter la pression du cycle jusqu'à atteindre l'équilibre du niveau liquide dans le séparateur de phases V1. Il sera noté que la présence du débit 5-2 et de la vanne JT1 n'est pas essentielle à l'invention. Cependant, si l'augmentation de la pression du cycle décrite ci-dessus ne suffit pas atteindre l'équilibre du niveau liquide du séparateur V1, un second point de consigne du LC1 (niveau liquide inférieur au point de consigne précédent) peut réguler cette vanne JT1 pour augmenter encore la production liquide vers le séparateur de phases V1.

[0027] La vanne JT1 remplit donc deux fonctions : tout d'abord, assurer un ajustement pouvant être plus réactif de la quantité de liquide dans le séparateur de phases V1 et d'autre part, assurer une partie de la production de liquide alimentant le séparateur de phases V1 sans dépendre des performances de la turbine T1 ou des conditions de pression et de température à l'aspiration de la turbine (fluide 5, 5-1). Enfin, cette vanne JT1 permet d'augmenter la flexibilité de l'unité pour la production de liquide, notamment pour les cas de marche réduite.

[0028] Ce passage du débit 5-2 dans le premier échangeur E1 et la vanne JT1 permettent donc chacun d'augmenter la fiabilité et la flexibilité du système de production de liquide.

[0029] Il est également possible d'envoyer le fluide diphasique 6 ou le mélange des fluides 6,7 directement à l'échangeur de chaleur E1 pour se réchauffer, sans passer par le séparateur de phases.

[0030] L'invention permet d'une part de simplifier la conception de l'échangeur de chaleur en s'affranchissant d'un passage de liquéfaction dédié à la production de liquide et d'autre part de réduire l'énergie spécifique du cycle de jusqu'à 5%, voire de jusqu'à 10%, selon les arrangements.

Revendications

1. Procédé de refroidissement d'un gaz d'alimentation qui est de l'hydrogène au moyen d'un cycle de réfrigération dans lequel :

a) Un fluide de cycle (4), qui est de l'azote, est refroidi jusqu'à une température inférieure à -100°C, voire inférieure à -120°C

b) Au moins une partie (8-1) du fluide de cycle refroidi est détendue dans une turbine (T1) pour refroidir l'au moins une partie du fluide de cycle en produisant un fluide diphasique (6) à la sortie de la turbine

Et soit

c) Le fluide diphasique est séparé dans un séparateur de phase (V1) et

d) Au moins une partie du gaz (8) produit dans le séparateur de phase est envoyée à un premier échangeur de chaleur (E1) pour échanger de la chaleur indirectement avec le gaz d'alimentation à refroidir (1) en produisant un gaz d'alimentation refroidi (2) et un gaz de cycle réchauffé (9), qui est comprimé dans un compresseur (C1) et ensuite refroidi en cycle selon l'étape a) et

e) Au moins une fraction (8-1) du liquide du séparateur de phases se vaporise dans un deuxième échangeur de chaleur (E2) par échange de chaleur indirect avec le gaz d'alimentation refroidi pour refroidir le gaz d'alimentation encore plus voire de le liquéfier (3)

soit

f) le fluide diphasique (6) se réchauffe directement dans un premier échangeur (E1) par échange de chaleur avec le gaz d'alimentation (1) à refroidir en produisant un gaz d'alimentation refroidi et un gaz de cycle réchauffé (9) qui est envoyé à un compresseur (C1) comme fluide de cycle avant d'être refroidi selon l'étape a).

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le rapport entre la pression d'entrée et la pression de sortie en bars absolus de la turbine (T1) est égal ou supérieur à 11, de préférence supérieur à 12, voire supérieure à 16.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fluide diphasique (6) contient une proportion de liquide, entre 5 et 20% mol de liquide.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel la quantité de liquide produit dans la turbine (T1) est ajustée en ajustant la pression de sortie du compresseur de cycle (C1) et donc la pression d'entrée de la turbine, modifiant ainsi le taux de détente de la turbine.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie (5-1) du fluide refroidi est détendue dans la turbine (T1) et une autre partie (5-2) du fluide de cycle refroidi se refroidit dans le premier échangeur (E1) jusqu'à être totalement liquéfiée formant un liquide, ce liquide est ensuite détendu dans une vanne (JT1), le liquide détendu et le fluide diphasique à la sortie de la turbine sont soit mélangés dans le séparateur de phase soit mélangés avant d'être directement envoyés vers le premier échangeur de chaleur pour se réchauffer.
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le débit de la partie (5-2) refroidi dans le premier échangeur (E1) est variable pour régler le niveau de liquide dans le séparateur de phases (V1).
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel tout le liquide du fluide diphasique envoyé au séparateur de phases (V1) ou directement à l'échangeur de chaleur (E1) provient de la turbine (T1).
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fluide de cycle (4) contient au moins 90% mol, voire au moins 99% mol d'azote.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au cours de l'étape a) le fluide de cycle est refroidi par une source externe de froid (10) dans un troisième échangeur de chaleur (E3), par exemple par la vaporisation de gaz naturel liquéfié à moins de -100°C ou le réchauffement de gaz naturel à moins de -100°C, et est envoyé directement à la turbine (T1) sans passer par le premier échangeur de chaleur (E1).
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie (8-2) du liquide formé dans le séparateur de phases (V1) sert de produit liquide du procédé.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on rajoute du gaz (12) d'une source extérieure au cycle en aval du compresseur (C1), ce gaz ayant la même composition que le fluide de cycle (4), afin d'augmenter la pression d'entrée du compresseur afin d'augmenter la proportion de liquide produit par la turbine (T1).
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fluide de cycle est refroidi est refroidi dans l'étape a) jusqu'à une température supérieure à - 192°C.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le gaz d'alimentation refroidi (3) est ensuite liquéfié.
14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le gaz d'alimentation refroidi est ensuite liquéfié par un cycle de réfrigération dans lequel circule de l'hydrogène ou de l'hélium

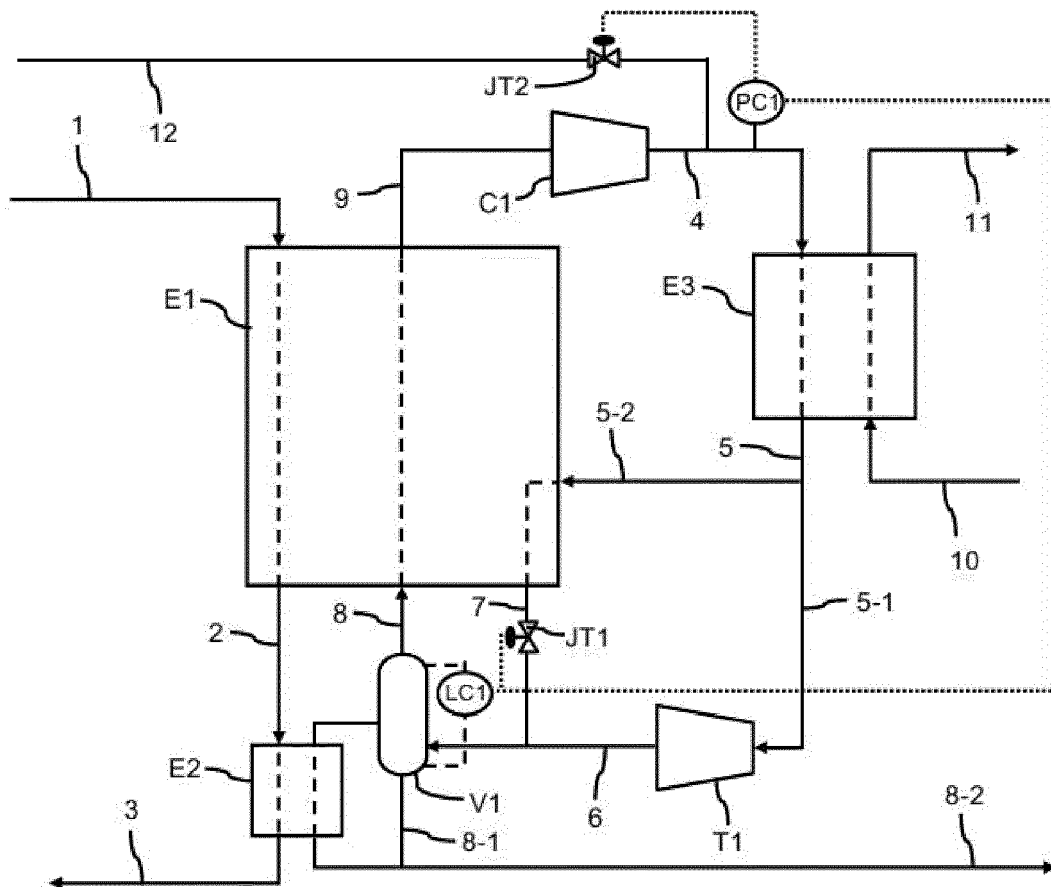


Figure 1

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 2002164389 A [0013]
- WO 2014019698 A2 [0013]
- CN 112361713 A [0014]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **NANDI et al.** Performance and Optimisation of Hydrogen Liquifaction Cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1993, vol. 18 (2 [0013]