

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 29.07.94.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 02.02.96 Bulletin 96/05.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés : DIVISION DEMANDEE LE 20/07/95 BÉNÉFICIAIRE DE LA DATE DE DÉPÔT DU 26/07/94 DE LA DEMANDE INITIALE N° 94 09335 (ARTICLE L.612-4) DU CODE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑦① Demandeur(s) : **GRENIER MAURICE — FR.**

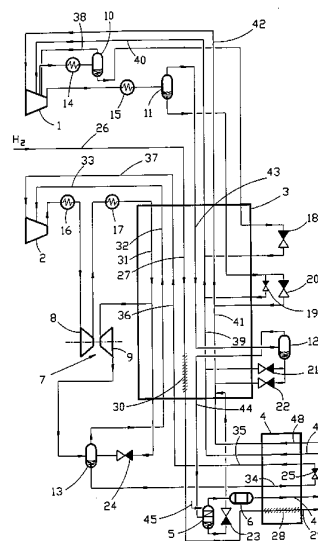
⑦② Inventeur(s) :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : **CABINET LAVOIX.**

⑤④ **PROCÉDÉ ET INSTALLATION DE LIQUEFACTION D'HYDROGÈNE.**

⑤⑦ Ce procédé utilise un cycle frigorifique à compresseur de cycle (1) centrifuge ou axial dont le fluide de cycle est un mélange comprenant majoritairement de l'hydrogène, et des moyens de réfrigération à azote liquide. Le mélange est constitué essentiellement d'hydrogène et d'un mélange d'hydrocarbures en C<sub>2</sub><sup>+</sup>, et les hydrocarbures sont liquéfiés et détendus (en 18 à 22) pour former des fluides frigorigènes qui se vaporisent de façon à peu près continue entre une température de l'ordre de -120° C et une température voisine de la température ambiante.



La présente invention est relative à un procédé de liquéfaction d'hydrogène, du type utilisant un cycle frigorifique dont le fluide de cycle comprend majoritairement de l'hydrogène, et des moyens de réfrigération à azote liquide.

Dans le présent mémoire, les pressions indiquées sont des pressions absolues.

Il est bien connu que l'hydrogène est un gaz trop léger pour être comprimé efficacement par des compresseurs du type centrifuge ou axial, économiques à réaliser et à entretenir. C'est pourquoi les liquéficateurs d'hydrogène en service actuellement, dont le cycle frigorifique est à hydrogène pur, utilisent généralement des compresseurs alternatifs à pistons pour la compression de l'hydrogène de cycle, d'où un investissement et des dépenses d'entretien élevées, d'autant plus que la taille de l'installation est importante. Par exemple, pour une installation produisant 300 tonnes par jour d'hydrogène liquide, il faut utiliser 23 compresseurs alternatifs en parallèle.

L'invention a pour but de fournir un procédé de liquéfaction d'hydrogène permettant d'utiliser un compresseur de type centrifuge ou axial pour la compression du fluide de cycle, tout en conservant une énergie spécifique globale relativement faible ainsi qu'un faible coût d'entretien.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé du type précité, caractérisée en ce que ledit fluide de cycle se compose d'hydrogène et d'un mélange constitué essentiellement d'hydrocarbures en  $C_2$ , et en ce que les hydrocarbures sont liquéfiés et détendus pour former des fluides qui se vaporisent de façon à peu près continue entre une température de l'ordre de  $-120^{\circ} C$  et

une température voisine de la température ambiante.

Ce procédé peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 5       - le mélange d'hydrocarbures est constitué d'hydrocarbures saturés en  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_5$ , et éventuellement en  $C_4$ , et des fractions liquéfiées sont détendues, notamment à des températures respectives de l'ordre de  $0^{\circ}C$  à  $-10^{\circ}C$ ,  $-40$  à  $-50^{\circ}C$  et  $-120^{\circ}C$ , pour former des fluides frigorigènes destinés à se vaporiser ;
- 10       - dans ledit cycle, on condense une fraction du fluide de cycle au voisinage de la température ambiante, à la haute pression du cycle et éventuellement à au moins une pression intermédiaire ;
- 15       - au moins une fraction liquéfiée est répartie en deux courants qui sont détendus à au moins deux pressions différentes pour former des fluides frigorigènes à chacune de ces pressions ;
- 20       - on effectue un lavage au propane liquide du mélange à un niveau de température légèrement supérieur à la température de solidification des hydrocarbures en  $C_2$  et  $C_3$ , avant d'effectuer, au même niveau de température, une épuration du mélange par adsorption de tous les corps autres que l'hydrogène ;
- 25       - le propane liquide de lavage est formé d'une partie au moins du propane d'appoint du cycle frigorifique, sous-refroidi jusqu'à la température de la colonne de lavage ;
- 30       - les moyens de réfrigération à azote liquide comprennent un second cycle frigorifique fermé à azote ;
- 35       - les moyens de réfrigération à azote liquide comprennent une source extérieure d'azote liquide, notamment un appareil de séparation d'air.

L'invention a également pour objet une installation de liquéfaction d'hydrogène destinée à la

mise en oeuvre du procédé défini ci-dessus. Cette installation, du type comprenant un cycle frigorifique à compresseur de cycle centrifuge ou axial dont le fluide de cycle comprend majoritairement de l'hydrogène, des  
5 moyens de réfrigération à azote liquide, et une ligne d'échange thermique qui comporte des passages de refroidissement d'hydrogène à traiter et des passages de réchauffement de plusieurs fluides frigorigènes, est caractérisée en ce que ledit fluide de cycle se compose  
10 d'hydrogène et d'un mélange constitué essentiellement d'hydrocarbures en  $C_2$ , et en ce que l'installation comprend des moyens pour séparer les hydrocarbures condensés, et des moyens pour détendre ces hydrocarbures condensés et les introduire dans lesdits passages de  
15 réchauffement.

De préférence, le compresseur du cycle frigorifique est de type centrifuge ou axial.

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

On a représenté au dessin le schéma d'une installation de liquéfaction d'hydrogène, à l'exception  
25 de sa partie la plus froide, qui est classique et dans laquelle l'hydrogène de cycle prérefroidi est refroidi, liquéfié et détendu pour produire le froid nécessaire à la liquéfaction de l'hydrogène traité ou "hydrogène process".

30 On voit ainsi sur le dessin un compresseur de cycle à hydrogène 1, du type centrifuge ou axial, un compresseur de cycle à azote 2, également du type centrifuge ou axial, une ligne d'échange thermique représentée sous la forme de deux échangeurs de chaleur "chaud" 3 et  
35 "froid" 4, tous deux du type à échange de chaleur

indirect et à circulation à contre-courant des fluides mis en relation d'échange thermique, et de préférence du type à plaques d'aluminium brasées, une colonne 5 de lavage au propane liquide, un appareil 6 d'épuration par adsorption, un groupe turbo-compresseur 7 comprenant une soufflante 8 et une turbine de détente 9 dont les roues sont calées sur le même arbre, des séparateurs de phases 10 à 13, des réfrigérants 14 à 17 à air ou à eau, associés respectivement aux courants de fluides comprimés issus des compresseurs 1 et 2 et de la soufflante 8, et des vannes de détente 18 à 25.

L'hydrogène à liquéfier arrive sous 20 bars via une conduite 26, est prérefroidi dans des passages 27 de l'échangeur 3 jusqu'à environ  $-178^{\circ}\text{C}$ , et est refroidi plus avant, jusqu'à environ  $-192^{\circ}\text{C}$ , dans des passages 28 de l'échangeur 4, d'où il ressort via une conduite 29 pour être envoyé dans la partie froide de l'installation. Comme représenté, la partie la plus froide des passages 27, ainsi que les passages 28, sont pourvus d'un catalyseur de transformation ortho-para de l'hydrogène, afin que cette transformation, très exothermique, soit effectuée avant la liquéfaction de l'hydrogène.

On décrira maintenant le cycle frigorifique à azote.

L'azote haute pression, sortant sous 30 bars du dernier étage du compresseur 2, est ramené en 16 au voisinage de la température ambiante, surpressé à 50 bars en 8, ramené en 17 au voisinage de la température ambiante, et introduit au bout chaud de l'échangeur 3, dans des passages 31 de celui-ci. A une température intermédiaire, de l'ordre de  $-120^{\circ}\text{C}$ , une partie de cet azote haute pression est sortie de l'échangeur et est détendue à 5 bars dans la turbine 9. Le reste de l'azote haute pression poursuit son refroidissement, est liquéfié

et sous-refroidi jusqu'au bout froid de l'échangeur 3, puis est détendu à 5 bars en 24 et introduit dans le séparateur 13.

5 L'azote issu de la turbine 9 est envoyé dans le séparateur 13, dont la phase vapeur est réchauffée du bout froid au bout chaud de l'échangeur 3 dans des passages 32, puis renvoyée via une conduite 33 à l'aspiration d'un étage intermédiaire du compresseur 2.

10 La phase liquide collectée dans le séparateur 13 est sous-refroidie dans des passages 34 de l'échangeur 4, détendue au voisinage de la pression atmosphérique en 25, vaporisée dans des passages 35 du même échangeur, puis réchauffée du bout froid au bout chaud de l'échangeur 3 dans des passages 36 avant d'être renvoyée, via  
15 une conduite 37, à l'aspiration du premier étage du compresseur 2.

On décrira maintenant le cycle à hydrogène.

Le premier étage du compresseur 1 est alimenté sous environ 1 bar par le mélange suivant :

20  $H_2 = 66,8 \%$ ,  
 $C_2 H_6 = 14,2 \%$ ,  
 $C_3 H_8 = 11,5 \%$ ,  
 $C_5 H_{12} = 7,5 \%$ ,

25 auquel s'ajoute à l'aspiration d'un premier étage intermédiaire, sous 6 bars, le mélange suivant :

$H_2 = 83,2 \%$ ,  
 $C_2 H_6 = 5,0 \%$ ,  
 $C_3 H_8 = 4,6 \%$ ,  
 $C_5 H_{12} = 7,2 \%$ .

30 Le mélange a alors la composition moyenne suivante :

35  $H_2 = 81,5 \%$ ,  
 $C_2 H_6 = 6 \%$ ,  
 $C_3 H_8 = 5,3 \%$ ,  
 $C_5 H_{12} = 7,2 \%$ .

Ce mélange est sorti à 20 bars au refoulement d'un second étage intermédiaire du compresseur 1, ramené au voisinage de la température ambiante en 14 et introduit dans le séparateur 10. La phase vapeur issue de ce  
5 séparateur est renvoyée, via une conduite 38, à l'aspiration de l'étage suivant du compresseur, tandis que la phase liquide, constituée essentiellement des hydrocarbures les plus lourds, est sous-refroidie jusqu'à -5° C environ, détendue à 6 bars environ en 18, vaporisée sous  
10 cette pression dans la partie chaude de passages 39 de l'échangeur 3, et renvoyée via une conduite 40 à l'aspiration dudit premier étage intermédiaire du compresseur 1.

Le mélange haute pression refoulé par le  
15 dernier étage du compresseur 1 est ramené au voisinage de la température ambiante en 15 et introduit dans le séparateur 11.

La phase liquide recueillie dans ce dernier est sous-refroidie jusqu'à -45°C environ et divisée en  
20 deux fractions. La première fraction, après détente à 6 bars environ en 19, est vaporisée dans les passages 39 puis réunie au mélange issu de la vanne de détente 18. L'autre fraction, après détente vers 1 bar en 20, est vaporisée et réchauffée dans des passages 41 de l'échan-  
25 geur 3, puis renvoyée à l'aspiration du premier étage du compresseur 1 via une conduite 42.

La phase vapeur issue du séparateur 11 est refroidie jusqu'à environ -120°C, en étant partiellement liquéfiée, dans des passages 43 de l'échangeur 3, puis  
30 introduite dans le séparateur 12. La phase liquide recueillie dans ce dernier est à son tour divisée en deux fractions qui, après détente respectivement à 6 bars environ et à 1 bar environ en 21 et 22, se vaporisent dans les passages 39 et 41 respectivement, puis se  
35 réunissent avec les fractions précitées introduites dans

ces passages à des niveaux de température supérieurs.

La phase vapeur issue du séparateur 12, constituée d'hydrogène contenant environ 1 pour mille de propane et 0,3 % d'éthane, est réintroduite dans l'échangeur 3, refroidie jusqu'au bout froid de cet échangeur dans des passages 44 de celui-ci, puis introduite à la base de la colonne 5, laquelle est alimentée en tête, via une conduite 45, par du propane liquide sous-refroidi, provenant de la réserve de propane d'appoint du cycle à hydrogène. La colonne 5 fonctionne à une température supérieure de quelques degrés, par exemple de 3 à 5°C, à la température de solidification de l'éthane et du propane.

Le liquide de cuve de la colonne 5, constitué d'éthane et de propane et de traces d'hydrogène, est détendu à 1 bar environ en 23 puis introduit dans les passages 41, près du bout froid de ceux-ci. Ce liquide représente une faible fraction, par exemple de l'ordre de moins de 1%, du débit du mélange de cycle.

La vapeur de tête de la colonne 5, constituée d'hydrogène contenant typiquement moins de 5 ppm (parties par million) d'hydrocarbures, subit une épuration finale par adsorption en 6, puis est refroidie dans des passages 46 de l'échangeur 4 et envoyée dans la partie froide de l'installation. On a indiqué sur le dessin des passages 47 et 48, respectivement sous 6 bars environ et sous 1 bar environ, de réchauffement de l'hydrogène de cycle revenant de cette partie froide, ces passages étant reliés au bout froid des passages 39 et 41 de l'échangeur 3.

On obtient de cette manière une vaporisation quasi-continue de liquides dans toute la gamme de températures comprise entre -120° C et la température ambiante, ce qui soulage d'autant le cycle à azote sur cette gamme de températures, et permet de supprimer tout

cycle de réfrigération auxiliaire, par exemple à + 5°C et à -40°C. La puissance du cycle à azote peut ainsi être réduite pratiquement de moitié par rapport à une installation comprenant, outre ce cycle, un cycle à hydrogène pur.

Il est à noter que l'absence de méthane et d'azote dans le mélange de cycle permet d'éliminer la quasi-totalité des corps autres que l'hydrogène par simple condensation, et d'obtenir au bout froid de l'échangeur 3 un mélange suffisamment épuré pour que l'adsorbeur 6 puisse être régénéré à de larges intervalles de temps, par exemple une fois par semaine, à la température ambiante. Cet avantage est renforcé par la présence de la colonne 5 de lavage au propane liquide, comme expliqué plus haut.

Il est à noter toutefois que le mélange de cycle pourrait éventuellement contenir d'une part de très faibles quantités de méthane et/ou d'azote, en tout cas dans des proportions inférieures à 1%, et d'autre part des hydrocarbures en  $C_6^+$ .

En variante, l'azote liquide de réfrigération peut être fourni par une source extérieure, notamment par un appareil de séparation d'air par distillation situé à proximité.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de liquéfaction d'hydrogène, du type utilisant un cycle frigorifique dont le fluide de cycle comprend majoritairement de l'hydrogène, et des moyens de réfrigération à azote liquide, caractérisé en ce que ledit fluide de cycle se compose d'hydrogène et d'un mélange constitué essentiellement d'hydrocarbures en  $C_2^+$ , et en ce que les hydrocarbures sont liquéfiés et détendus (en 18 à 22) pour former des fluides qui se vaporisent de façon à peu près continue entre une température de l'ordre de  $-120^{\circ}\text{C}$  et une température voisine de la température ambiante.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures est constitué d'hydrocarbures saturés en  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_5$ , et éventuellement en  $C_4$ , et en ce que des fractions liquéfiées sont détendues, notamment à des températures respectives avant détente de l'ordre de  $0^{\circ}\text{C}$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-40$  à  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $-110$  à  $-120^{\circ}\text{C}$  (en 18 à 22), pour former des fluides frigorigènes destinés à se vaporiser.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans ledit cycle, on condense une fraction du fluide de cycle au voisinage de la température ambiante, à la haute pression du cycle (en 11) et éventuellement à au moins une pression intermédiaire (en 10).

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'au moins une fraction liquéfiée est répartie en deux courants qui sont détendus à au moins deux pressions différentes (en 19-20, 21-22) pour former des fluides frigorigènes à chacune de ces pressions.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on effectue (en 5) un lavage au propane liquide du mélange à un

niveau de température légèrement supérieur à la température de solidification des hydrocarbures en  $C_2$  et  $C_3$ , avant d'effectuer, au même niveau de température, une épuration du mélange (en 6) par adsorption de tous les corps autres que l'hydrogène.

5  
6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le propane liquide de lavage est formé d'une partie au moins du propane d'appoint du cycle frigorifique, sous-refroidi jusqu'à la température de la colonne de lavage (5).

10  
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les moyens de réfrigération à azote liquide comprennent un second cycle frigorifique fermé à azote (2, 7, 13, 24, 25).

15  
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les moyens de réfrigération à azote liquide comprennent une source extérieure d'azote liquide, notamment un appareil de séparation d'air.

20  
9. Installation de liquéfaction d'hydrogène, du type comprenant un cycle frigorifique dont le fluide de cycle comprend majoritairement de l'hydrogène, des moyens de réfrigération à azote liquide, et une ligne d'échange thermique (3, 4) qui comporte des passages (27)  
25 de refroidissement d'hydrogène à traiter et des passages (32, 36, 39, 41) de réchauffement de plusieurs fluides frigorifiques, caractérisée en ce que ledit fluide de cycle se compose d'hydrogène et d'un mélange constitué essentiellement d'hydrocarbures en  $C_2$ , et en ce que  
30 l'installation comprend des moyens (10 à 12) pour séparer les hydrocarbures condensés, et des moyens (18 à 22) pour détendre ces hydrocarbures condensés et les introduire dans lesdits passages de réchauffement (39, 41).

35  
10. Installation suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le mélange d'hydrocarbures est

constitué d'hydrocarbures saturés en  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_5$ , et éventuellement en  $C_4$ .

11. Installation suivant la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce que le cycle comporte des  
5    moyens (10, 11, 14, 15) pour condenser une fraction du fluide de cycle, au voisinage de la température ambiante, à la haute pression du cycle et éventuellement à au moins une pression intermédiaire.

12. Installation suivant l'une quelconque des  
10    revendications 9 à 11, caractérisée en ce que les passages de réchauffement comprennent des passages (39, 41) à au moins deux pressions différentes.

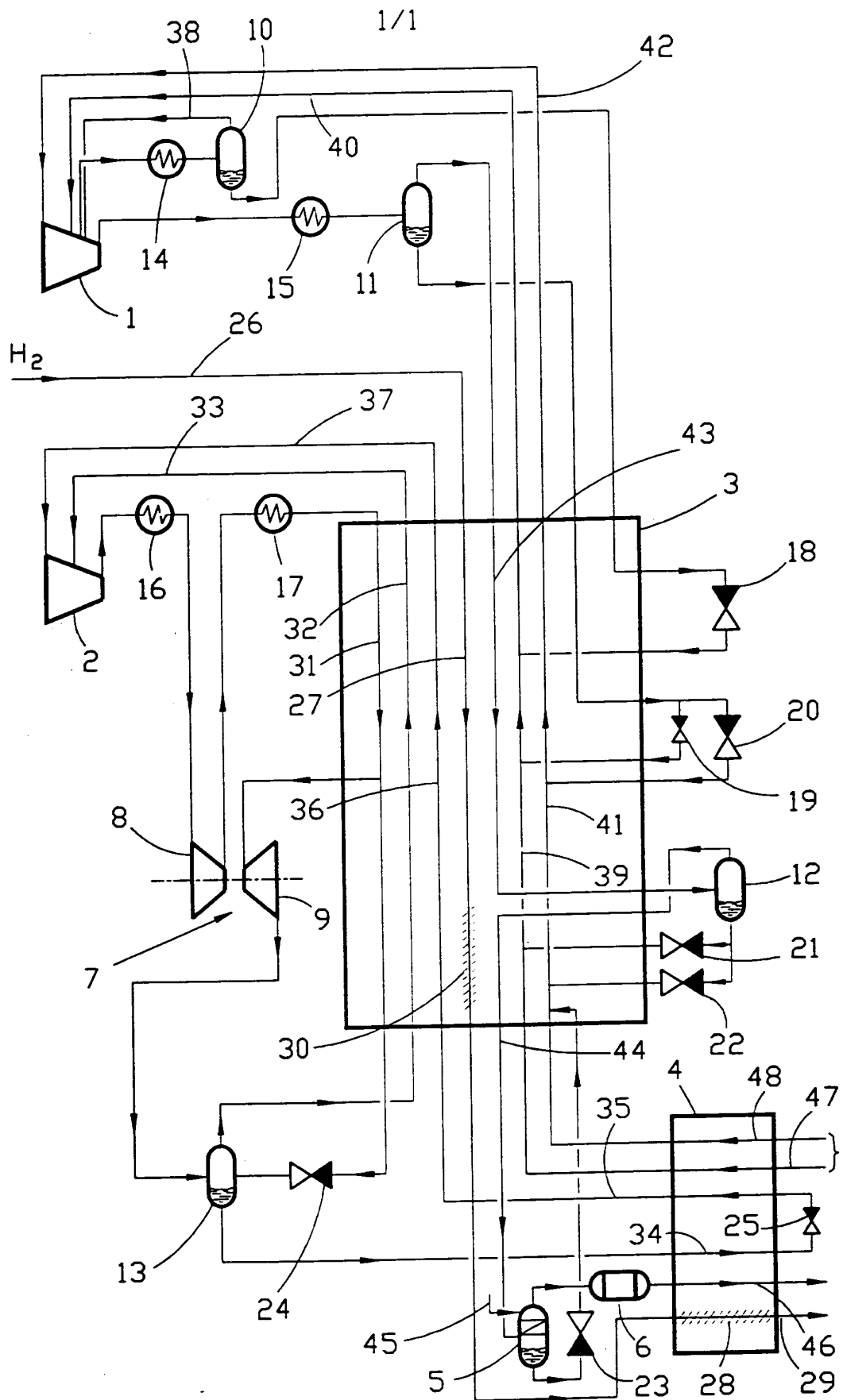
13. Installation suivant l'une quelconque des  
15    revendications 9 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend une colonne (5) de lavage au propane liquide du mélange à un niveau de température légèrement supérieur à la température de solidification des hydrocarbures en  $C_2$  et  $C_3$ , suivie par un appareil (6) d'épuration du mélange par adsorption au même niveau de température.

14. Installation suivant la revendication 13,  
20    caractérisée en ce que le propane liquide de lavage est formé d'une partie au moins du propane d'appoint du cycle frigorifique, sous-refroidi jusqu'à la température de la colonne de lavage (5).

15. Installation suivant l'une quelconque des  
25    revendications 9 à 14, caractérisée en ce que le compresseur (1) du cycle frigorifique est de type centrifuge ou axial.

16. Installation suivant l'une quelconque des  
30    revendications 9 à 15, caractérisée en ce que les moyens de réfrigération à azote liquide comprennent un second cycle frigorifique fermé à azote (2, 7, 13, 24, 25).

17. Installation suivant l'une quelconque des  
35    revendications 9 à 15, caractérisée en ce que les moyens de réfrigération à azote liquide comprennent une source extérieure d'azote liquide, notamment un appareil de séparation d'air.



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFA 504122  
FR 9409480

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                               | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                            |                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | GB-A-1 089 191 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.)<br>* page 2, ligne 42 - page 8, ligne 6 *<br>* figures 1A-1D *<br>---                                        | 1,9,15                                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 17, no. 321 (C-1072) 18 Juin 1993<br>& JP-A-05 032 401 (KAWASAKI STEEL CORP.) 9<br>Février 1993<br>* figure *<br>* abrégé * | 1,9                                                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | DE-A-24 40 215 (LINDE AG)<br>* page 1, alinéa 2 *<br>* page 3, alinéa 4 *<br>* page 11, alinéa 2 - page 12, alinéa 2 *<br>* figure 3 *<br>-----               | 1,9                                                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                               | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.CL.6)              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                               | F25J                                                      |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                               | Examineur                                                 |
| 24 Avril 1995                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               | Siem, T                                                   |
| <p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>.....<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |                                                                                                                                                               |                                                           |