

12 BREVET D'INVENTION B1

54 Procédé de liquéfaction d'un débit riche en dioxyde de carbone.

22 Date de dépôt : 19.01.23.

30 Priorité :

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ
ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION
DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE Société
Anonyme — FR.

43 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 26.07.24 Bulletin 24/30.

45 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 31.01.25 Bulletin 25/05.

72 Inventeur(s) : MOREL Thomas.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES
PROCÉDES GEORGES CLAUDE Société Anonyme.

74 Mandataire(s) :



Description

Titre de l'invention : Procédé de liquéfaction d'un débit riche en dioxyde de carbone

- [0001] La présente invention est relative à un procédé de liquéfaction d'un débit riche en dioxyde de carbone. Un débit riche en dioxyde de carbone contient au moins 50% mol de dioxyde de carbone, voire au moins 90% mol de dioxyde de carbone.
- [0002] Dans le contexte du réchauffement climatique, l'industrie est incitée à diminuer ses émissions de CO₂. Une des solutions consiste à stocker le CO₂ sous terre. Les stockages souterrains de CO₂ peuvent être situés loin des émetteurs de CO₂, ce qui peut justifier d'envoyer du CO₂ sous forme liquide dans des bateaux plutôt que par canalisation sous forme gazeuse (ou supercritique). Aujourd'hui, deux procédés sont évalués pour la liquéfaction du CO₂, le premier est un procédé à cycle de CO₂ simple, tel que décrit dans FR2975478, qui utilise du CO₂ pur comme réfrigérant et un second plus complexe et plus efficace dans certains cas où il y a deux cycles de composants purs, le premier cycle avec de l'ammoniac, et le deuxième cycle avec du CO₂.
- [0003] Les deux procédés présentent quelques inconvénients :
- Cycle CO₂ : haute pression pour permettre la condensation du CO₂ contre le fluide de refroidissement à température ambiante
 - Cycles en cascade de l'ammoniac et du CO₂ : la toxicité élevée et l'explosivité de l'ammoniac présentent certains risques en fonctionnement.
- [0004] Il est un but de la présente invention de proposer un procédé présentant au moins un des avantages suivants: plus d'efficacité, moins de danger et moins de risque de provoquer le réchauffement de la planète.
- [0005] La plupart des procédés de liquéfaction de gaz naturel utilisent des cycles de réfrigérants mixtes. Un réfrigérant mixte comprend au moins deux composants.
- [0006] Comparant avec un procédé à cascade où chaque réfrigérant a un seul composant et son propre cycle comprenant un compresseur, les procédés à réfrigérants mixtes utilisent moins de compresseurs de réfrigérant et réduisent la pression de sortie des compresseurs.
- [0007] Dans le domaine du gaz naturel liquéfié, les réfrigérants mixtes sont composés d'azote et d'hydrocarbures (méthane, éthane ou éthylène, propane, propylène, iso butane ou n-butane,...). Pour la liquéfaction de CO₂, ces composants sont à éviter pour minimiser les risques industriels et les zones de sécurité. De plus pour réduire les effets néfastes pour l'environnement, des gaz ayant un potentiel de réchauffement global (PRG) bas, c'est-à-dire présentant peu de risque de provoquer le réchauffement de la planète. D'ailleurs, les réfrigérants doivent avoir un point d'ébullition entre 40°C et -

50°C à une gamme de pressions entre 5 et 50bar.

[0008] Afin de liquéfier le CO₂, les réfrigérants suivants respectant les critères ci-dessus :

- Fluorométhane (R41) avec un point d'ébullition normal à – 78°C et un PRG de 92
- Propane (R290) avec un point d'ébullition normal à – 44°C et un PRG en dessous de 25
- 2,3,3,3-tetrafluoropropène (R1234-yf) avec un point d'ébullition normal à – 29°C et un PRG de 4
- 1,3,3,3-tetrafluoropropène (R1234-ze) avec un point d'ébullition normal à – 19°C et un PRG de 6
- Dioxyde de carbone (R744) avec un point de fonte normal à -78°C et un PRG de 1

[0009] peuvent être utilisés.

[0010] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de liquéfaction d'un débit contenant au moins 50% mol de CO₂, voire au moins 90% mol de CO₂ dans lequel le gaz liquéfié sort du procédé de liquéfaction à une température entre -45 et -55°C, utilisant un seul cycle de refroidissement dont le réfrigérant est le CO₂ ou le CO₂ ainsi qu'au moins un autre réfrigérant choisi dans la liste : propane,

2,3,3,3-tetrafluoropropène, 1,3,3,3-tetrafluoropropène et fluorométhane

- et dans lequel
 - Le débit à liquéfier est envoyé à un échangeur de chaleur où il se liquéfie.
 - Le réfrigérant est introduit dans l'échangeur de chaleur à une température T1, à une pression P1 entre 40 et 90 bars et une densité supérieure à 500 kg/m³ et sousrefroidi jusqu'à une température intermédiaire entre -20 et 10°C
 - Une partie du réfrigérant sousrefroidi à la pression P1 sort de l'échangeur à une température T5, est détendue jusqu'à une pression intermédiaire P5 et introduite dans l'échangeur de chaleur où elle se vaporise par échange de chaleur indirect avec le débit à liquéfier et le réfrigérant à la pression P1
 - Une autre partie du réfrigérant est sousrefroidie dans l'échangeur de chaleur à une température T10 entre -45 to -55°C, où T10>T5>T1, détendu jusqu'à une pression P10 où P10<P5<P1 et introduit dans l'échangeur de chaleur où elle se vaporise par échange de chaleur indirect avec le débit à liquéfier et le réfrigérant à la pression P1
 - Le réfrigérant vaporisé à la pression P10 se réchauffe dans l'échangeur de chaleur et est envoyé à au moins un premier étage de

compression où il est comprimé jusqu'à la pression P5,

- Le réfrigérant vaporisé à la pression P5 se réchauffe dans l'échangeur de chaleur et est envoyé à au moins un deuxième étage de compression où il est comprimé jusqu'à la pression P1, après avoir été mélangé avec le réfrigérant comprimé dans l'au moins un premier étage de compression
- Le réfrigérant comprimé à la pression P1 est refroidi pour augmenter sa densité jusqu'à au moins 500kg/m³ par échange de chaleur indirect avec un débit frigorigène.

[0011] Selon d'autres aspects facultatifs :

- au moins une autre partie du réfrigérant sousrefroidi à la pression P1 sort de l'échangeur à une température entre T1 et T10, est détendue jusqu'à une pression intermédiaire inférieure à P1 et supérieure à P10 et introduite dans l'échangeur de chaleur où elle se vaporise par échange de chaleur indirect avec le débit à liquéfier et le réfrigérant à la pression P1.
- l'au moins une autre partie du réfrigérant sousrefroidi à la pression P1 sort de l'échangeur à une température entre T1 et T10 et est détendue jusqu'à une pression intermédiaire inférieure à P5.
- l'au moins une autre partie du réfrigérant sousrefroidi à la pression P1 sort de l'échangeur à une température entre T1 et T10 et est détendue jusqu'à une pression intermédiaire supérieure à P5.
- l'au moins un premier étage de compression et l'au moins un deuxième étage de compression font partie d'un compresseur centrifuge.
- l'échangeur de chaleur est un échangeur à plaques et à ailettes en aluminium brasé.
- au moins une partie du réfrigérant est détendue dans une vanne.
- au moins une partie du réfrigérant est détendue dans une turbine.
- le cycle est un cycle fermé

[0012] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux figures où :

[0013] [Fig.1] illustre un procédé de liquéfaction d'un gaz riche en CO₂ où deux parties du réfrigérant de cycle sont chacune détendue à une pression différente, vaporisée à cette pression et envoyée au compresseur de cycle pour être comprimée

[0014] [Fig.2] illustre un procédé de liquéfaction d'un gaz riche en CO₂ où trois parties du réfrigérant de cycle sont chacune détendue à une pression différente, vaporisée à cette pression et envoyée au compresseur de cycle pour être comprimée

[0015] [Fig.3] illustre un procédé de liquéfaction d'un gaz riche en CO₂ où quatre parties du réfrigérant de cycle sont chacune détendue à une pression différente, vaporisée à cette pression et envoyée au compresseur de cycle pour être comprimée

- [0016] Dans la [Fig.1] un débit gazeux 1 contenant au moins 50% mol CO₂, voire au moins 90% mol CO₂ se liquéfie dans un échangeur de chaleur E51 qui peut être un échangeur à plaques et à ailettes en aluminium brasé. Le procédé utilise un seul cycle de réfrigération pour liquéfier le CO₂, ce cycle étant de préférence fermé.
- [0017] Un réfrigérant 5 à haute pression P1 (entre 40 et 90 bar) comprenant au moins du CO₂ et optionnellement au moins un autre réfrigérant pouvant être choisi dans la liste : R1234-yf, R1234-ze, R290, R41 à une température ambiante T1 est envoyé à un échangeur de chaleur E1. Une partie 9 de ce réfrigérant est refroidie dans l'échangeur E51 jusqu'au bout froid à une température T10 où $-55^{\circ}\text{C} < T10 < -45^{\circ}\text{C}$. Le réfrigérant 9 est détendu dans une vanne ou une turbine jusqu'à une pression P10 où $4.2 \text{ barg} < P10 < 4.6 \text{ barg}$.
- [0018] Le réfrigérant 9 est ensuite vaporisé dans un passage à basse pression de l'échangeur de chaleur E51 et surchauffé. Ensuite il est envoyé à au moins un premier étage d'un compresseur C10.
- [0019] Entre l'entrée chaude du réfrigérant à la pression P1 et la température ambiante T1 et la sortie froide à T10, une autre partie du réfrigérant 7 sort de l'échangeur à une température T5 où $T10 < T5 < T1$ et est détendue par une vanne ou une turbine jusqu'à une pression intermédiaire P5.
- [0020] Le réfrigérant 7 est ensuite vaporisé dans un passage à moyenne pression de l'échangeur de chaleur E51. Ensuite il est envoyé à au moins un deuxième étage d'un compresseur C10, après d'être mélangé avec le débit de réfrigérant 9 comprimé dans le compresseur C10 jusqu'à P5.
- [0021] Le mélange est comprimé dans le compresseur C10 jusqu'à la pression P1 et ensuite est refroidi pour augmenter sa densité jusqu'à au moins 500 kg/m³ à la température ambiante T1 par échange de chaleur indirect avec un débit frigorigène (par exemple de l'eau ou de l'air) dans un échangeur de chaleur E10. Le réfrigérant après cette densification peut être sous forme liquide ou supercritique.
- [0022] Le procédé selon l'invention peut comprendre une détente d'une partie du réfrigérant refroidie jusqu'à une température intermédiaire jusqu'à entre deux et quatre niveaux de pression. A chaque niveau, le réfrigérant est vaporisé et renvoyé à un étage de compresseur à une température au moins 10°C au-dessus de son point de rosée.
- [0023] Chaque étage de compression comprime le débit de réfrigérant arrivant directement de l'échangeur à la pression de l'entrée de l'étage et en plus le réfrigérant comprimé dans le ou les étages précédents.
- [0024] Au lieu d'envoyer le débit de réfrigérant détendu dans la vanne directement dans l'échangeur de chaleur, il est possible d'utiliser une séparation de phases en amont de l'échangeur et en aval de la vanne (pots V54, V56) et de réunir les phases gazeuse et liquide provenant du pot en amont de l'échangeur.

- [0025] Dans la [Fig.2], par rapport à la [Fig.1], une partie additionnelle 6 du réfrigérant 5 sort de l'échangeur à une température supérieure à T5 et inférieure à T1, est détendue à une pression supérieure à P5 et inférieure à P1 et se vaporise dans l'échangeur de chaleur avant d'être envoyée au compresseur C10 à la pression à laquelle elle a été détendue.
- [0026] Au lieu d'envoyer le débit de réfrigérant détendu dans la vanne directement dans l'échangeur de chaleur, il est possible d'utiliser une séparation de phases en amont de l'échangeur et en aval de la vanne (pots V54, V56, V57) et de réunir les phases gazeuse et liquide provenant du pot en amont de l'échangeur.
- [0027] Dans la [Fig.3], par rapport à la [Fig.2], une partie additionnelle 7 du réfrigérant 5 sort de l'échangeur à une température supérieure à T10, inférieure à T5 et inférieure à T1, est détendue à une pression supérieure à P10 et inférieure à P5 et se vaporise dans l'échangeur de chaleur avant d'être envoyée au compresseur C10 à la pression à laquelle elle a été détendue.
- [0028] Au lieu d'envoyer le débit de réfrigérant détendu dans le vanne directement dans l'échangeur de chaleur, il est possible d'utiliser une séparation de phases en amont de l'échangeur et en aval de la vanne (pots V54, V55, V56, V57) et de réunir les phases gazeuse et liquide provenant du pot en amont de l'échangeur.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de liquéfaction d'un débit (1) contenant au moins 50% mol de CO₂, voire au moins 90% mol de CO₂ dans lequel le gaz liquéfié (3) sort du procédé de liquéfaction à une température entre -45 et -55°C, utilisant un seul cycle de refroidissement dont le réfrigérant est le CO₂ ou le CO₂ ainsi qu'au moins un autre réfrigérant choisi dans la liste : propane, 2,3,3,3-tetrafluoropropène, 1,3,3,3-tetrafluoropropène et fluorométhane

- et dans lequel
 - Le débit à liquéfier est envoyé à un échangeur de chaleur (51) où il se liquéfie.
 - Le réfrigérant (5) est introduit dans l'échangeur de chaleur à une température T1, à une pression P1 entre 40 et 90 bars et une densité supérieure à 500 kg/m³ et sousrefroidi jusqu'à une température intermédiaire entre -20 et 10°C
 - Une partie (7) du réfrigérant sousrefroidi à la pression P1 sort de l'échangeur à une température T5, est détendue jusqu'à une pression intermédiaire P5 et introduite dans l'échangeur de chaleur où elle se vaporise par échange de chaleur indirect avec le débit à liquéfier et le réfrigérant à la pression P1
 - Une autre partie (9) du réfrigérant est sousrefroidie dans l'échangeur de chaleur à une température T10 entre -45 to -55°C, où T10>T5>T1, détendu jusqu'à une pression P10 où P10<P5<P1 et introduite dans l'échangeur de chaleur où elle se vaporise par échange de chaleur indirect avec le débit à liquéfier et le réfrigérant à la pression P1
 - Le réfrigérant vaporisé à la pression P10 se réchauffe dans l'échangeur de chaleur et est envoyé à au moins un premier étage de compression (C10) où il est comprimé jusqu'à la pression P5,
 - Le réfrigérant vaporisé à la pression P5 se réchauffe dans l'échangeur de chaleur et est envoyé à au moins un deuxième étage de compression où il est comprimé jusqu'à la pression P1, après avoir été

mélangé avec le réfrigérant comprimé dans l'au moins un premier étage de compression

- Le réfrigérant comprimé à la pression P1 est refroidi (E10) pour augmenter sa densité jusqu'à au moins 500kg/m³ par échange de chaleur indirect avec un débit frigorigène.

- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel au moins une autre partie (7,8) du réfrigérant sousrefroidi à la pression P1 sort de l'échangeur (E51) à une température entre T1 et T10, est détendue jusqu'à une pression intermédiaire inférieure à P1 et supérieure à P10 et introduite dans l'échangeur de chaleur où elle se vaporise par échange de chaleur indirect avec le débit à liquéfier et le réfrigérant à la pression P1.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'au moins une autre partie (6) du réfrigérant sousrefroidi à la pression P1 sort de l'échangeur à une température entre T1 et T10 et est détendue jusqu'à une pression intermédiaire inférieure à P5.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 2 ou 3 dans lequel l'au moins une autre partie (8) du réfrigérant sousrefroidi à la pression P1 sort de l'échangeur à une température entre T1 et T10 et est détendue jusqu'à une pression intermédiaire supérieure à P5.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'au moins un premier étage de compression et l'au moins un deuxième étage de compression font partie d'un compresseur centrifuge (C10).
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'échangeur de chaleur (E51) est un échangeur à plaques et à ailettes en aluminium brasé.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie (6,7,8,9) du réfrigérant est détendue dans une vanne.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie (6,7,8,9) du réfrigérant est détendue dans une turbine.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le réfrigérant est le CO₂.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes 1 à 8 dans lequel le réfrigérant est le CO₂ ainsi qu'au moins un autre réfrigérant choisi dans la liste : propane, 2,3,3,3-tetrafluoropropène, 1,3,3,3-tetrafluoropropène et fluorométhane

[Fig. 1]

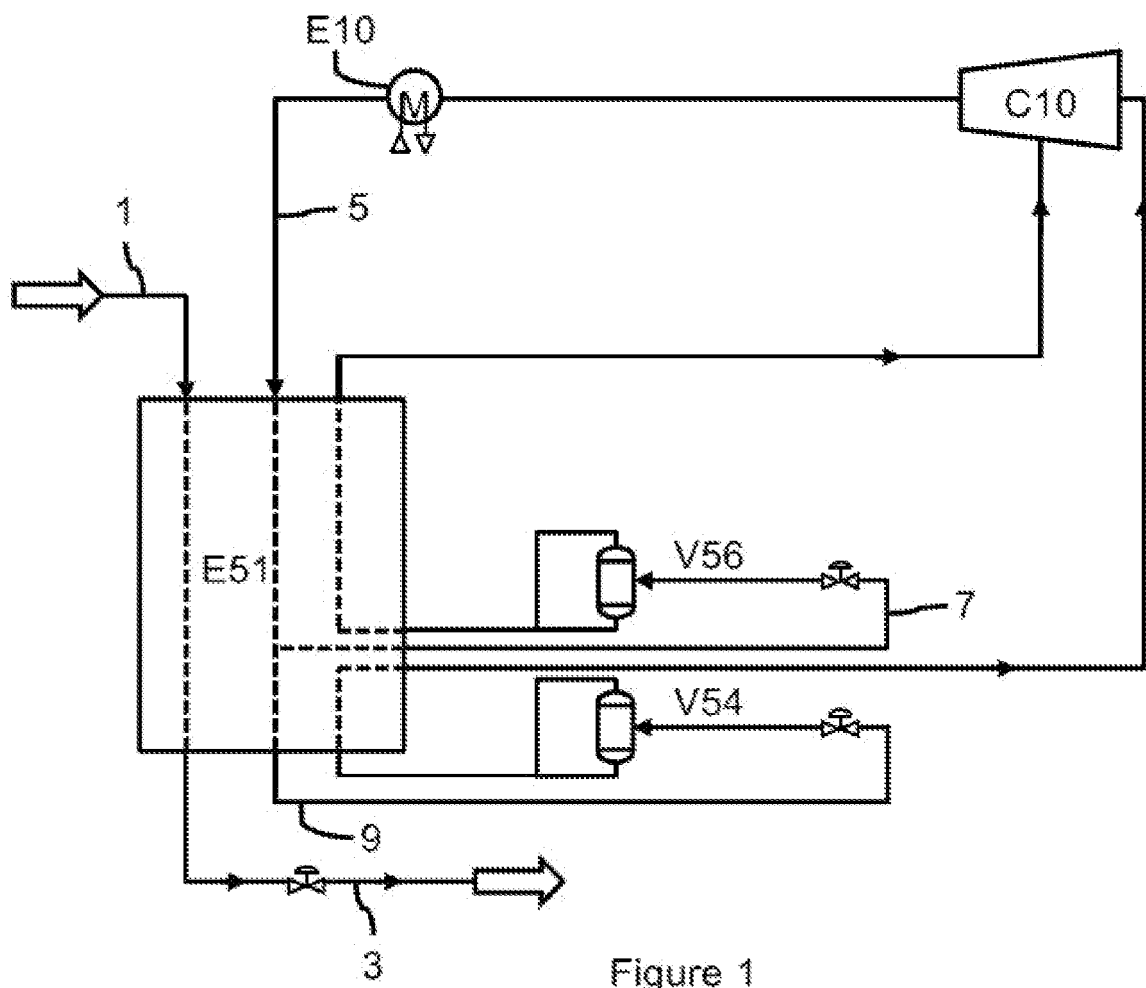


Figure 1

[Fig. 2]

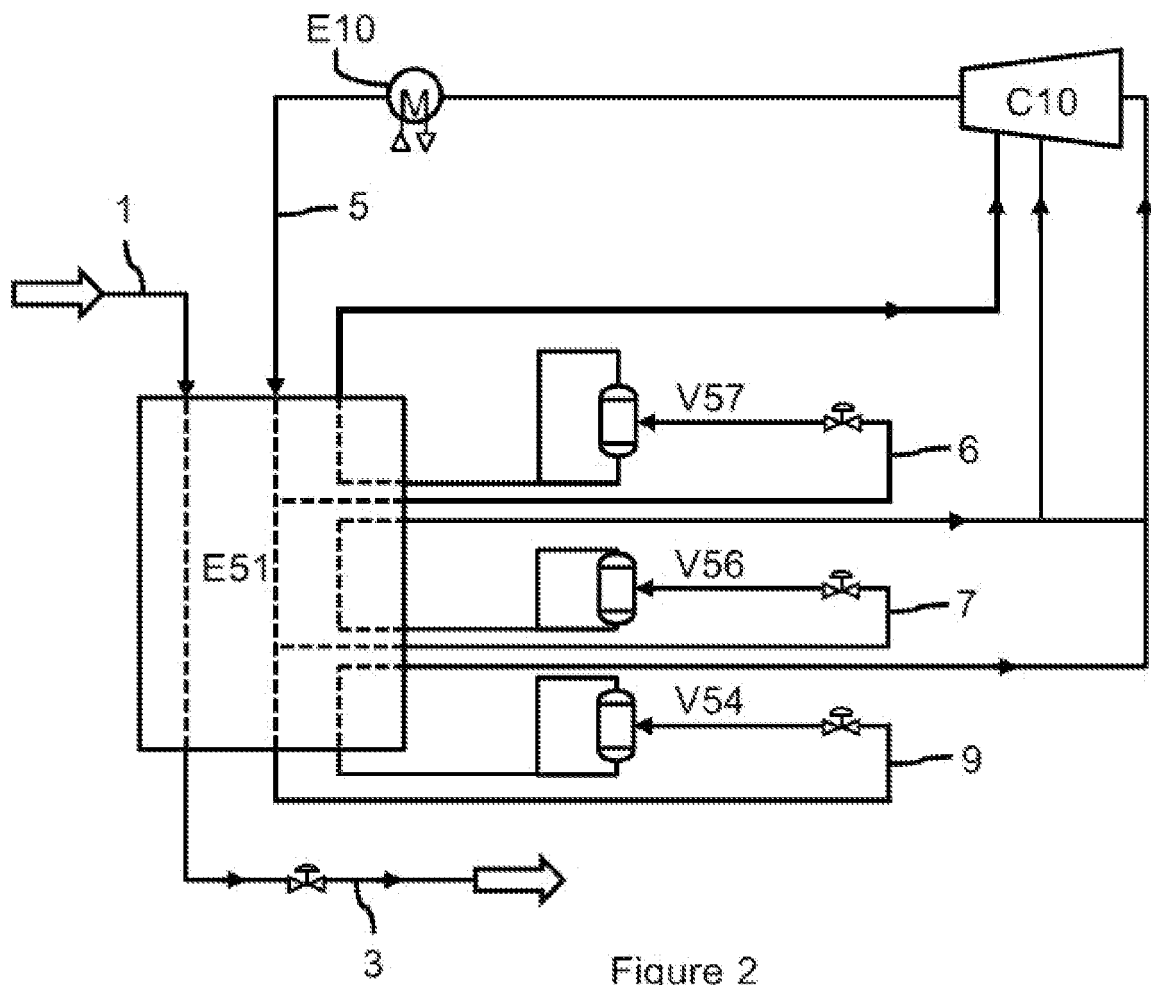


Figure 2

[Fig. 3]

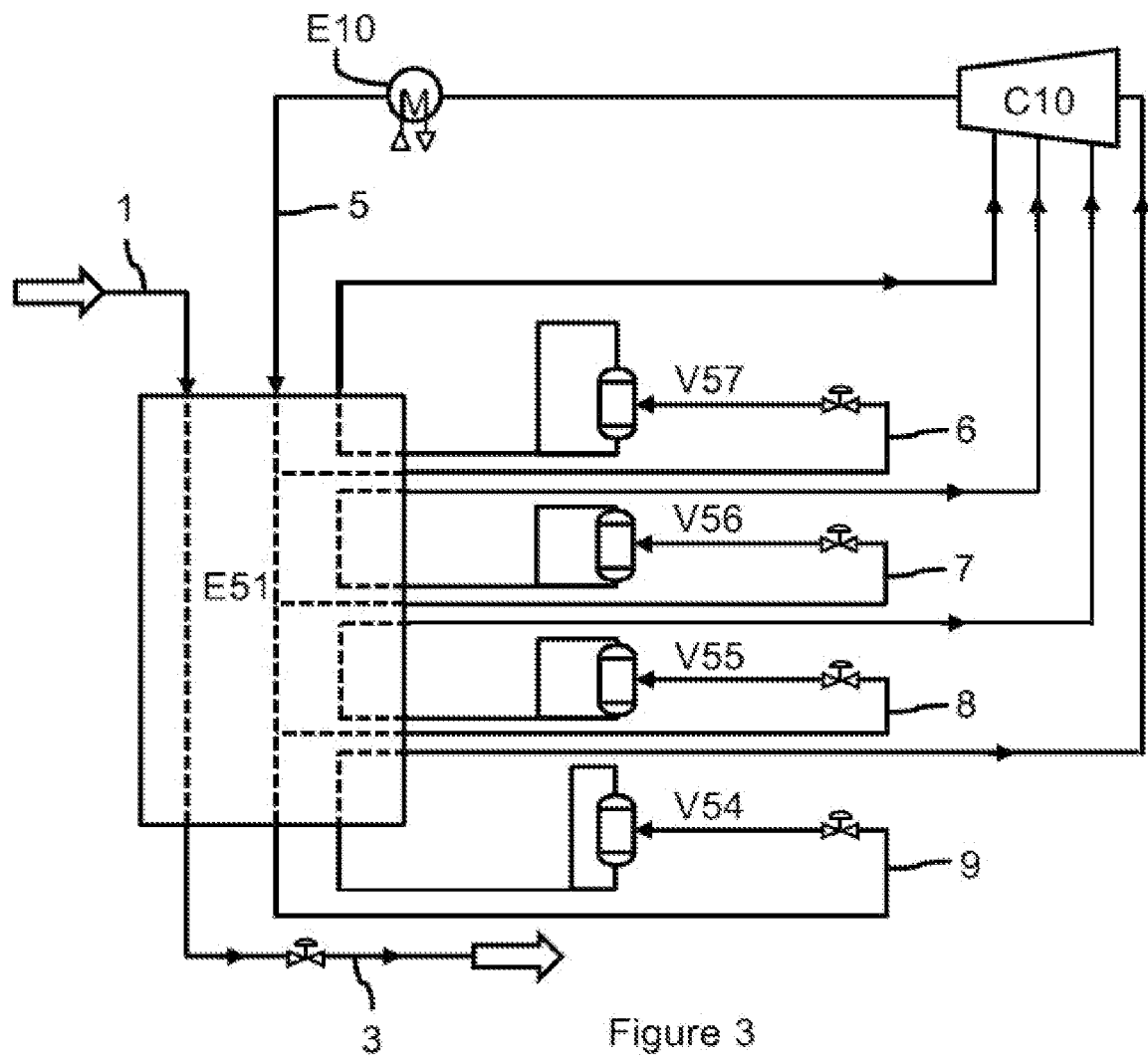


Figure 3

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 2 975 478 A1 (AIR LIQUIDE [FR])
23 novembre 2012 (2012-11-23)

US 2008/006053 A1 (BAUER HEINZ [DE] ET AL)
10 janvier 2008 (2008-01-10)

WO 2019/008268 A1 (ENGIE [FR])
10 janvier 2019 (2019-01-10)

FR 2 884 305 A1 (AIR LIQUIDE [FR])
13 octobre 2006 (2006-10-13)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT