

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/132087 A2**

(43) Date de la publication internationale  
25 août 2016 (25.08.2016)

(51) Classification internationale des brevets :  
F25J 3/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2016/050394

(22) Date de dépôt international :  
19 février 2016 (19.02.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1551475 20 février 2015 (20.02.2015) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME  
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-  
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-  
say, 75007 Paris (FR).

(72) Inventeur : DAVIDIAN, Benoît; 2 rue Jean Bart, 94100  
Saint Maur Des Fosses (FR).

(74) Mandataire : MERCEY, Fiona; L'air Liquide S.A., Di-  
rection de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay,  
75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : METHOD AND APPARATUS FOR SEPARATION AT SUB-AMBIENT TEMPERATURE

(54) Titre : PROCÉDE ET APPAREIL DE SEPARATION A TEMPERATURE SUBAMBIANTE

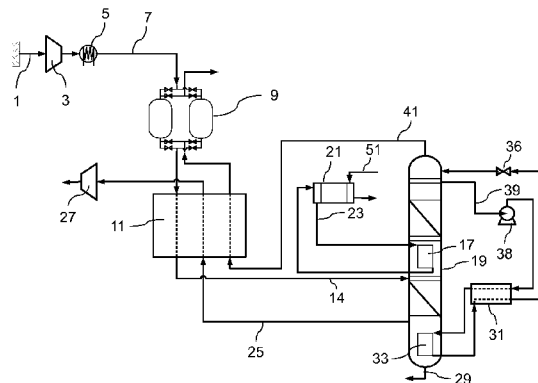


FIGURE 2

(57) Abstract : The invention relates to a method for separating a mixture via separation at sub-ambient temperature. According to the method, a first heat pump (31), using the magnetocaloric effect, exchanges heat between a cold source at sub-ambient temperature and a hot source at sub-ambient temperature, thus at least partially providing the separation energy, and a second heat pump (21), using the magnetocaloric effect, exchanges heat between a cold source at sub-ambient temperature and a hot source at ambient temperature, thus at least partially providing the cold needed to maintain the refrigeration balance of the method. The separation is carried out in a single column (19), and the heat-transfer fluid (37, 39), which passes through the first heat pump (31) in contact with at least one magnetocaloric material, comes from the first cold source or the first hot source.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/132087 A2

---

Dans un procédé de séparation d'un mélange par séparation à température subambiante, une première pompe à chaleur (31), utilisant l'effet magnétocalorique échange de la chaleur entre une source froide à température subambiante et une source chaude à température subambiante, apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation et une deuxième pompe à chaleur (21), utilisant l'effet magnétocalorique échange de la chaleur entre une source froide (15) à température subambiante et une source chaude à température ambiante apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé, la séparation s'effectuant dans une colonne unique (19) et le fluide caloporteur (37,39) traversant la première pompe à chaleur (31) au contact d'au moins un matériau magnétocalorique est issu de la première source froide ou de la première source chaude.

## PROCEDE ET APPAREIL DE SEPARATION A TEMPERATURE SUBAMBIANTE

5 La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de séparation à température subambiante, voire cryogénique. La séparation peut être une séparation par distillation et/ou par déflegmation et/ou par absorption. L'équipement utilisé pour cette séparation sera appelé « colonne ». Ainsi une colonne peut par exemple être une colonne de distillation ou d'absorption. Réduite à sa plus simple expression, elle peut  
10 être un séparateur de phases. Sinon une colonne peut également être un appareil où s'effectue une déflegmation.

La réfrigération magnétique repose sur l'utilisation de matériaux magnétiques présentant un effet magnétocalorique. Réversible, cet effet se traduit par une variation de leur température lorsqu'ils sont soumis à l'application d'un champ magnétique  
15 externe. Les plages optimales d'utilisation de ces matériaux se situent au voisinage de leur température de Curie ( $T_c$ ). En effet, plus les variations d'aimantation, et par conséquent les changements d'entropie magnétique, sont élevés, plus les changements de leur température sont élevés. L'effet magnétocalorique est dit direct lorsque la température du matériau augmente quand il est mis dans un champ magnétique,  
20 indirect lorsqu'il se refroidit quand il est mis dans un champ magnétique. La suite de la description sera faite pour le cas direct, mais la transposition au cas indirect est évidente pour l'homme de l'art. Il existe plusieurs cycles thermodynamiques basés sur ce principe. Un cycle classique de réfrigération magnétique consiste :

- 25 i) à magnétiser le matériau pour en augmenter la température,
- ii) à refroidir le matériau à champ magnétique constant pour rejeter de la chaleur,
- iii) à démagnétiser le matériau pour le refroidir, et
- iv) à chauffer le matériau à champ magnétique constant (en général, nul) pour capter la chaleur.

30 Un dispositif de réfrigération magnétique met en œuvre des éléments en matériau magnétocalorique, qui génèrent de la chaleur lorsqu'ils sont magnétisés et absorbent de la chaleur lorsqu'ils sont démagnétisés.

Il peut mettre en œuvre un régénérateur à matériau magnétocalorique pour amplifier la différence de température entre la « source chaude » et la « source froide » : on parle alors de réfrigération magnétique à régénération active.

Il est connu d'utiliser l'effet magnétocalorique pour fournir du froid à un procédé de séparation à température subambiante dans EP-A-2551005.

US-A-6502404 décrit l'usage de l'effet magnétocalorique (à la place de l'utilisation classique d'une turbine de détente) pour fournir du froid (nécessaire pour assurer le bilan frigorifique du procédé) à un procédé cryogénique de séparation de gaz de l'air, l'énergie de séparation étant classiquement apportée par l'air sous pression qui permet de faire fonctionner le vaporiseur-condenseur de la double colonne (la colonne basse pression pouvant être réduite à un simple vaporiseur dans le cas d'un générateur d'azote). La séparation (distillation) se fait en partie sous pression, typiquement entre 5 et 6 bara dans la colonne moyenne pression.

Il est connu depuis longtemps d'utiliser un même circuit pour fournir à la fois de la chaleur au rebouilleur d'une colonne de distillation et des frigories au condenseur de cette même colonne. US-A-2916888 montre un exemple pour une distillation d'hydrocarbures.

FR-A-3010509 décrit une séparation entièrement à très basse pression, le fluide à séparer ne véhiculant pas l'énergie (sous forme de pression) utilisée pour la séparation et pour la tenue en froid du procédé. L'énergie pour la séparation et l'énergie pour la tenue en froid sont apportées par des pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique, indépendamment du fluide à séparer et de sa pression. Le fluide caloporteur utilisé dans la pompe à chaleur magnétocalorique dite de séparation circule dans un circuit fermé. Dans le cas où on utilise un fluide qui ne reste liquide qu'en fonctionnement normal, mais qui devient gazeux à température plus élevée, voire ambiante, par exemple lors de phases transitoire ou de démarrage (typiquement de l'azote, de l'air ou de l'oxygène pour un appareil de séparation d'air), cela complique le système pour gérer ces phases : par exemple, il est nécessaire d'avoir un système de maintien en pression, un système d'injection du fluide caloporteur une fois le bon niveau de température atteint.

« Recuperative vapor recompression heat pumps in cryogenic air separation processes » de Fu et al, Energy 59, 2013, p 708-718 décrit un procédé selon le préambule de la revendication 1. C'est une turbine d'azote comprimé qui apporte les frigories nécessaires au bilan frigorifique pour le procédé et les pompes à chaleur apportent uniquement de l'énergie de séparation. Cette compression d'azote consomme évidemment de l'énergie.

US-A-6199403 décrit une seule pompe à chaleur avec une fonction d'apport d'énergie de séparation et une fonction de maintien de bilan frigorifique.

US-A-20130219958 décrit deux pompes à chaleur, aucune desquelles ne participe au bilan frigorifique.

La présente invention adresse le problème de simplifier la mise en œuvre en utilisant un fluide issu du procédé comme fluide caloporteur, celui-ci étant mis en contact avec un matériau magnétocalorique, dans un circuit semi-ouvert. Cela permet de supprimer l'échangeur (condenseur ou vaporiseur) du côté de la pompe à chaleur d'où provient le fluide procédé. Ainsi, on n'a plus besoin de gérer le fluide caloporteur en fonction des différents niveaux de température : lorsque le fluide procédés est disponible sous forme liquide car le niveau de température est adéquat dans le procédé, on l'utilise ; lorsqu'il n'est pas disponible (gazeux par exemple), c'est le « procédé qui le gère ». Cela devient « naturel ».

Une pompe à chaleur est un dispositif thermodynamique permettant de transférer une quantité de chaleur d'un milieu considéré comme « émetteur » dit « source froide » d'où l'on extrait la chaleur vers un milieu considéré comme « récepteur » dit « source chaude » où l'on fournit la chaleur, la source froide étant à une température plus froide que la source chaude.

Une température ambiante est la température de l'air ambiant dans lequel se situe le procédé, ou encore une température d'un circuit d'eau de refroidissement en lien avec la température d'air.

Une température subambiante est au moins 10°C inférieure à la température ambiante.

Une température cryogénique est inférieure à -50°C.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'un mélange, par exemple de gaz de l'air, par séparation à température subambiante, voire cryogénique dans lequel :

5 a. au moins une première pompe à chaleur, utilisant l'effet magnéto-calorique, dite pompe à chaleur de séparation, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une première source froide à température subambiante, voire cryogénique et une première source chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation, et

10 b. au moins une deuxième pompe à chaleur, utilisant l'effet magnéto-calorique, dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une deuxième source froide à une première température subambiante, voire cryogénique et une deuxième source chaude à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante,

15 la séparation s'effectue dans une colonne unique ou un ensemble de colonnes, la première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne unique ou à une colonne de l'ensemble et le fluide caloporteur traversant la première pompe à chaleur, dite de séparation, est issu de la première source froide ou de la première source chaude

20 caractérisé par le fait que l'au moins une première et deuxième pompes à chaleur utilisent l'effet magnéto-calorique, le fluide caloporteur traversant la première pompe à chaleur, est au contact d'au moins un matériau magnéto-calorique et l'au moins une deuxième pompe à chaleur apporte au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé.

Selon d'autres caractéristiques facultatives :

25 - le fluide caloporteur issu de la première source froide ou chaude est un liquide.

30 - la première pompe à chaleur dite de séparation transfère de la chaleur directement ou indirectement de la tête de colonne, préférentiellement par condensation de gaz de la colonne, vers la cuve de colonne, préférentiellement par vaporisation de liquide de la colonne unique.

- la première pompe à chaleur dite de séparation transfère de la chaleur directement ou indirectement dans une colonne de l'ensemble, préférentiellement par condensation de gaz dans une colonne de l'ensemble, vers une colonne de l'ensemble, préférentiellement par vaporisation de liquide dans une colonne de l'ensemble.

5 - la deuxième pompe à chaleur, dite de bilan frigorifique condensant directement ou indirectement un fluide issu de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble.

- un échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la séparation de la colonne ou d'une colonne de l'ensemble et un fluide caloporteur ayant  
10 été en contact avec le matériau magnétocalorique de la deuxième pompe à chaleur à travers un échangeur de chaleur, intégré à la colonne ou à une colonne de l'ensemble.

- l'échangeur de chaleur est placé quelques plateaux théoriques de distillation au dessus de l'introduction du mélange dans la colonne ou d'une colonne de l'ensemble.

15 - un liquide est issu de la première source froide, est comprimé, puis envoyé comme fluide caloporteur à travers la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique où il se réchauffe au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, puis cède sa chaleur à la première source chaude où il se refroidit, est ensuite de nouveau envoyé dans la première pompe à chaleur utilisant l'effet  
20 magnétocalorique où il se refroidit de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, est ensuite détendu, et envoyé à la première source froide pour céder ses frigories.

- un liquide est issu de la première source chaude, est comprimé, puis envoyé comme fluide caloporteur à travers la première pompe à chaleur utilisant l'effet  
25 magnétocalorique où il se refroidit au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, puis cède ses frigories à la première source froide où il se réchauffe, est ensuite de nouveau envoyé dans la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique où il se réchauffe de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, est ensuite détendu, et envoyé à la première source froide pour céder sa chaleur.

30 - le liquide issu de la première source froide est du liquide de la tête de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble, caractérisé en ce que la pression au

refoulement de la pompe est suffisante pour maintenir sous forme liquide le liquide ainsi réchauffé au contact d'au moins un matériau magnétocalorique de la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique, en ce qu'il est détendu dans une vanne et/ou une turbine, pour former un liquide sous-refroidi, en ce que ce liquide sous-refroidi est  
5 ensuite envoyé en tête de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble, où il condense par contact direct une partie du gaz montant dans la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble, assurant le reflux de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble.

- le liquide issu de la première source chaude est du liquide de la cuve de la  
10 colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble, caractérisé en ce que la pression au refoulement de la pompe est suffisante pour maintenir sous forme liquide le liquide de nouveau réchauffé au contact d'au moins un matériau magnétocalorique de la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique, en ce qu'il est détendu dans une vanne et/ou une turbine, pour former un fluide diphasique, en ce que ce fluide  
15 diphasique est ensuite envoyé en cuve de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble, où sa partie gazeuse monte dans la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble, assurant le rebouillage de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble.

- la séparation s'effectue dans une colonne unique ou un ensemble de  
20 colonnes, la pression de la colonne unique ou des colonnes de l'ensemble étant inférieure à 2 bara, préférentiellement inférieure à 1,5 bara, préférentiellement à au moins une pression qui ne diffère de la pression atmosphérique que par les pertes de charges des éléments reliant la ou les colonnes avec l'atmosphère.

- un échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide à séparer  
25 et/ou issu de la séparation de la colonne ou d'une colonne de l'ensemble et un fluide caloporteur ayant été en contact avec le matériau magnétocalorique de la première pompe à chaleur à travers un échangeur.

- un échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide à séparer  
30 et/ou issu de la séparation de la colonne ou d'une colonne de l'ensemble et un fluide caloporteur ayant été en contact avec le matériau magnétocalorique de la première pompe à chaleur à travers un circuit caloporteur intermédiaire.

- le mélange est de l'air.
- la deuxième pompe à chaleur condense directement ou indirectement au moins partiellement l'air avant introduction de l'air dans la colonne unique ou dans une colonne de l'ensemble.

5           - la deuxième pompe à chaleur condense totalement directement ou indirectement une partie de l'air avant introduction la partie de l'air totalement condensée dans la colonne unique ou dans une colonne de l'ensemble, préférentiellement au dessus de l'alimentation du reste de l'air.

10           - le procédé produit comme produit final au moins un gaz enrichi en un composant du mélange.

- le procédé produit comme produit final au moins un liquide enrichi en un composant du mélange.

- l'au moins une première pompe à chaleur n'apporte pas de froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique.

15           - l'au moins une deuxième pompe à chaleur n'apporte pas d'énergie de séparation.

- l'au moins une deuxième pompe à chaleur apporte tout le froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique.

20           - la première source chaude opère à une température inférieure à celle de la deuxième source chaude.

- la première source froide opère à une température inférieure à celle de la deuxième source froide.

25           Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation d'un mélange, par exemple de gaz de l'air, par un procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique comprenant une colonne unique ou un ensemble de colonnes où s'effectue la séparation subambiante, voire cryogénique, des moyens pour envoyer un mélange, par exemple de gaz de l'air, vers la colonne ou une colonne de ensemble, des moyens pour soutirer au moins un fluide enrichi en un composant du mélange de la colonne ou une colonne de ensemble, au moins une première pompe à

30           chaleur, dite pompe à chaleur de séparation, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une première source froide à température subambiante, voire

cryogénique et une première source chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation et au moins une deuxième pompe à chaleur, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une deuxième source froide à une première température subambiante, voire cryogénique et une deuxième source chaude à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, la première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne unique ou à une colonne de l'ensemble, des moyens pour qu'un fluide caloporteur traversant la première pompe à chaleur, dite de séparation, soit issu de la première source froide ou de la première source chaude caractérisé en ce que l'au moins une première et l'au moins une deuxième pompes à chaleur utilisent l'effet magnétocalorique, le fluide caloporteur est au contact d'au moins un matériau magnétocalorique et la deuxième pompe à chaleur est une pompe à chaleur de bilan frigorifique et est agencée pour apporter ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé..

Selon d'autres objets facultatifs :

- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un liquide de la tête d'une colonne unique ou un ensemble de colonnes, le comprimer puis l'envoyer comme fluide caloporteur à travers la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique où il se réchauffe au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, le refroidir à la première source chaude, le renvoyer dans la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique où il se refroidit de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, le détendre, et le renvoyer en tête de la colonne unique ou de l'ensemble de colonnes.

- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un liquide de la cuve d'une colonne unique ou un ensemble de colonnes, le comprimer puis l'envoyer comme fluide caloporteur à travers la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique où il se refroidit au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, le réchauffer à la première source froide, le renvoyer dans la première pompe à chaleur utilisant l'effet

magnétocalorique où il se réchauffe de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, le détendre, et le renvoyer en cuve de la colonne unique.

- la pression de la colonne unique ou des colonnes de l'ensemble étant inférieure à 2 bara, préférentiellement inférieure à 1.5 bara, de sorte que la colonne est  
5 ou les colonnes sont reliée(s) à l'atmosphère par au moins un conduit ne comprenant pas de moyens de détente.

- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un produit liquide en tête ou cuve de colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble

- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un produit gazeux en tête ou  
10 en cuve de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble.

- l'appareil ne comprend pas de turbine de détente d'un fluide provenant de ou destiné à la colonne unique ou l'ensemble de colonnes

La Figure 1 illustre un procédé tel que décrit dans FR-A-3010509.

L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux Figures 2  
15 et 3.

Dans la Figure 1, un débit d'air gazeux 1 est comprimé dans un compresseur 3 et refroidi dans un refroidisseur 5 pour former de l'air comprimé et refroidi 7. Cet air refroidi 7 est épuré dans une unité d'épuration 9 pour enlever de l'eau et du dioxyde de carbone et d'autres impuretés. L'air épuré est ensuite refroidi dans un échangeur de chaleur 11 à  
20 plaques et à ailettes. L'air refroidi 14 dans l'échangeur 11 est divisé en deux parties 13,15. La partie 13 est envoyée au milieu d'une simple colonne de distillation 19 où elle se sépare pour former du gaz enrichi en azote 41 en haut de la colonne 19 et un liquide enrichi en oxygène 29 en cuve de la colonne 19.

La partie 15 de l'air (source froide indirecte de la deuxième pompe à chaleur) est  
25 condensée au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 17 par échange de chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. Un fluide 51 de refroidissement (source chaude de la deuxième pompe à chaleur), typiquement de l'air ambiant ou de l'eau de refroidissement est envoyé à la deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet  
30 magnétocalorique 21.

La colonne comprend un rebouilleur de cuve 33 et un condenseur de tête 35. Le rebouilleur (le liquide rebouilli dans le rebouilleur est la source chaude indirecte de la première pompe à chaleur) est chauffé au moyen d'un circuit de fluide 37 en lien avec une première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31. Cette première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 sert également à refroidir un fluide 39 qui refroidit le condenseur de tête 35 (le gaz condensé dans le condenseur est la source froide indirecte de la première pompe à chaleur). Les fluides 37 et 39 peuvent être identiques ou différents. Un liquide 29 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19 et un gaz 41 enrichi en azote se réchauffe dans l'échangeur 11 et sert, au moins en partie, ensuite à régénérer l'unité d'épuration 9. Un gaz 25 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19, se réchauffe dans l'échangeur 11 et est comprimé par un compresseur 27.

La Figure 2 propose une première mise en œuvre selon l'invention. Un débit d'air gazeux 1 est comprimé dans un compresseur 3 et refroidi dans un refroidisseur 5 pour former de l'air comprimé et refroidi 7. Cet air refroidi 7 est épuré dans une unité d'épuration 9 pour enlever de l'eau et du dioxyde de carbone et d'autres impuretés. L'air épuré est ensuite refroidi dans un échangeur de chaleur 11 à plaques et à ailettes. Tout l'air refroidi 14 dans l'échangeur 11 est envoyé directement au milieu de la simple colonne 19 où il se sépare pour former du gaz enrichi en azote 41 en haut de la colonne 19 et un liquide enrichi en oxygène 29 en cuve de la colonne 19. L'échangeur de chaleur 17 est intégré à la colonne 19, soit au niveau de l'entrée d'air refroidi 14, soit préférentiellement quelques plateaux théoriques de distillation au dessus de l'introduction de l'air refroidi 14. L'échangeur de chaleur 17 permet de condenser en partie du gaz montant dans la colonne 19 (source froide indirecte de la deuxième pompe à chaleur) par échange de chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. Un fluide 51 de refroidissement (source chaude de la deuxième pompe à chaleur), typiquement de l'air ambiant ou de l'eau de refroidissement est envoyé à la deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. La colonne comprend un rebouilleur de cuve 33 et ne comprend pas de condenseur de tête. Un liquide 39 est soutiré en tête de la colonne 19, comprimé dans la pompe 38, puis envoyé comme fluide caloporteur à

travers une première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 où il se réchauffe au contact d'au moins un matériau magnétocalorique. La pression au refoulement de la pompe 38 doit être suffisante pour maintenir sous forme liquide le liquide 39 ainsi réchauffé. Le liquide 39 ainsi réchauffé cède sa chaleur au rebouilleur de cuve 33 où il se refroidit. Il est ensuite de nouveau envoyé dans la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 où il se refroidit de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, pour former un liquide sous-refroidi. Il est ensuite détendu dans une vanne de détente 36, pour former un liquide sous-refroidi. Le liquide sous-refroidi est ensuite envoyé en tête de colonne 19, où il condense par contact direct une partie du gaz montant dans la colonne, assurant le reflux de la colonne 19. La condensation par contact direct peut être faite grâce à une pulvérisation fine du liquide, ou encore à l'aide d'une surface de contact, par exemple des garnissages. La vanne de détente 36 peut être remplacée par une turbine et être éventuellement couplée avec la pompe 38 ou encore à une génératrice, pour réduire la consommation électrique de la pompe 38. Un liquide 29 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19 et un gaz 41 enrichi en azote se réchauffe dans l'échangeur 11 et sert, au moins en partie, ensuite à régénérer l'unité d'épuration 9. Un gaz 25 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19, se réchauffe dans l'échangeur 11 et est comprimé par un compresseur 27.

La Figure 3 propose une deuxième mise en œuvre selon l'invention. La figure diffère de la Figure 2, en ce que le fluide caloporteur de la seconde pompe à chaleur provient de la cuve de la colonne 19 et la colonne ne comprend pas un rebouilleur de cuve, mais comprend un condenseur de tête 35. Un liquide 37 est soutiré en cuve de la colonne 19, comprimé dans la pompe 38, puis envoyé comme fluide caloporteur à travers une première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 où il se refroidit au contact d'au moins un matériau magnétocalorique. Le liquide 37 ainsi refroidi cède son froid au condenseur de tête 35 où il se réchauffe. Il est ensuite de nouveau envoyé dans la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 où il se réchauffe de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, pour former un liquide surchauffé. La pression au refoulement de la pompe doit être suffisante pour maintenir sous forme liquide le liquide 37 ainsi surchauffé. Il est ensuite

détendu dans une vanne 36, pour former un fluide diphasique. Le fluide diphasique est ensuite envoyé en cuve de colonne 19, où sa partie gazeuse monte dans la colonne 19, assurant le rebouillage de la colonne 19. La vanne de détente peut être remplacée par une turbine et être éventuellement couplée avec la pompe ou encore à une génératrice, 5 pour réduire la consommation électrique de la pompe.

L'arrangement proposé dans la Figure 3 permet d'avoir une pression de refoulement de la pompe 38 plus faible que dans l'arrangement de la Figure 2, réduisant ainsi la consommation énergétique de la pompe 38.

L'invention est décrite ici dans l'application de séparation de l'air à température 10 cryogénique. Il est évident que l'invention s'applique également à d'autres séparations à températures subambiante par exemple à la séparation d'un mélange contenant du monoxyde de carbone et/ou d'hydrogène et/ou de l'azote et/ou du méthane.

### Revendications

- 5           1. Procédé de séparation d'un mélange, par exemple de gaz de l'air, par séparation à température subambiante, voire cryogénique dans lequel :
- a) au moins une première pompe à chaleur (31), dite pompe à chaleur de séparation, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une première source froide (39) à température subambiante, voire cryogénique et une première
- 10       source chaude (37) à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation, et
- b) au moins une deuxième pompe à chaleur (21), dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une
- 15       deuxième source froide (23) à une première température subambiante, voire cryogénique et une deuxième source chaude (51) à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante,
- la séparation s'effectue dans une colonne unique (19) ou un ensemble de colonnes, la première source froide et la première source chaude étant reliées
- 20       thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne unique ou à une colonne de l'ensemble et le fluide caloporteur (37,39) traversant la première pompe à chaleur (31), dite de séparation, au contact d'au moins un matériau magnétocalorique est issu de la première source froide ou de la première source chaude,
- caractérisé par le fait que l'au moins une première et l'au moins une deuxième pompes à chaleur utilisent l'effet magnétocalorique, le fluide caloporteur (37,39)
- 25       traversant la première pompe à chaleur (31), dite de séparation, est au contact d'au moins un matériau magnétocalorique et l'au moins une deuxième pompe à chaleur apporte au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé.
- 30           2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la première pompe à chaleur (31), dite de séparation transfère de la chaleur directement ou indirectement de la tête

de la colonne unique (19) ou d'une colonne de l'ensemble, préférentiellement par condensation de gaz de la colonne ou d'une colonne de l'ensemble, vers la cuve de la colonne ou d'une colonne de l'ensemble, préférentiellement par vaporisation de liquide de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble.

5

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel un liquide (39) est issu de la première source froide, est comprimé, puis envoyé comme fluide caloporteur à travers la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31) où il se réchauffe au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, puis cède sa chaleur à la première source chaude où il se refroidit, est ensuite de nouveau envoyé dans la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31) où il se refroidit de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, est ensuite détendu, et envoyé à la première source froide pour céder ses frigories.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel un liquide (37) est issu de la première source chaude, est comprimé, puis envoyé comme fluide caloporteur à travers la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31) où il se refroidit au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, puis cède ses frigories à la première source froide où il se réchauffe, est ensuite de nouveau envoyé dans la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31) où il se réchauffe de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, est ensuite détendu, et envoyé à la première source froide pour céder sa chaleur.

5. Procédé selon la revendication 3 dans lequel un liquide (39) issu de la première source froide est du liquide de la tête de la colonne unique (19) ou d'une colonne de l'ensemble, caractérisé en ce que la pression au refoulement de la pompe (38) est suffisante pour maintenir sous forme liquide le liquide (39) ainsi réchauffé au contact d'au moins un matériau magnétocalorique de la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31), en ce qu'il est détendu dans une vanne (36) et/ou une turbine, pour former un liquide sous-refroidi, en ce que ce liquide sous-refroidi est ensuite envoyé en tête de la colonne unique (19) ou d'une colonne de l'ensemble, où il

condense par contact direct une partie du gaz montant dans la colonne unique (19) ou d'une colonne de l'ensemble, assurant le reflux de la colonne unique (19) ou d'une colonne de l'ensemble.

5           6. Procédé selon la revendication 4 dans lequel un liquide (37) issu de la première source chaude est du liquide de la cuve de la colonne unique (19) ou d'une colonne de l'ensemble, caractérisé en ce que la pression au refoulement de la pompe (38) est suffisante pour maintenir sous forme liquide le liquide (37) de nouveau réchauffé au contact d'au moins un matériau magnétocalorique de la première pompe à  
10 chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31), en ce qu'il est détendu dans une vanne (36) et/ou une turbine, pour former un fluide diphasique, en ce que ce fluide diphasique est ensuite envoyé en cuve de la colonne unique (19) ou d'une colonne de l'ensemble, où sa partie gazeuse monte dans la colonne unique (19) ou d'une colonne de l'ensemble, assurant le rebouillage de la colonne unique (19) ou d'une colonne de  
15 l'ensemble.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le mélange est de l'air.

20           8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'au moins une première pompe à chaleur n'apporte pas de froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique.

25           9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'au moins une deuxième pompe à chaleur n'apporte pas d'énergie de séparation.

30           10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'au moins une deuxième pompe à chaleur apporte tout le froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la première source chaude opère à une température inférieure à celle de la deuxième source chaude.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la première source froide opère à une température inférieure à celle de la deuxième source froide.

13. Appareil de séparation d'un mélange de gaz de l'air par un procédé de  
5 séparation à température subambiante, voire cryogénique comprenant une colonne  
unique (19) ou un ensemble de colonnes où s'effectue la séparation subambiante, voire  
cryogénique, des moyens pour envoyer un mélange de gaz de l'air vers la colonne ou  
une colonne de ensemble, des moyens pour soutirer au moins un fluide enrichi en un  
10 composant du mélange de la colonne, au moins une première pompe à chaleur (31),  
utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de séparation, pour échanger de  
la chaleur directement ou indirectement entre une source froide à température  
subambiante, voire cryogénique et une source chaude à température subambiante,  
voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation et au moins  
15 une deuxième pompe à chaleur (21), pour échanger de la chaleur directement ou  
indirectement entre une source froide à une première température subambiante, voire  
cryogénique et une source chaude à température supérieure à la première température,  
par exemple à la température ambiante, la première source froide et la première source  
chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne unique  
ou à une colonne de l'ensemble, des moyens pour qu'un fluide caloporteur (37,39)  
20 traversant la première pompe à chaleur (31), dite de séparation, soit issu de la première  
source froide ou de la première source chaude caractérisé en ce que la première et la  
deuxième pompes à chaleur utilisent l'effet magnétocalorique, le fluide caloporteur est  
au contact d'au moins un matériau magnétocalorique et la deuxième pompe à chaleur  
est une pompe à chaleur de bilan frigorifique et est agencée pour apporter ainsi au  
25 moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé.

14. Appareil selon la revendication 13 comprenant des moyens pour soutirer un  
liquide de la tête d'une colonne unique (19) ou un ensemble de colonnes, le comprimer  
puis l'envoyer comme fluide caloporteur à travers la première pompe à chaleur utilisant  
30 l'effet magnétocalorique (31) où il se réchauffe au contact d'au moins un matériau  
magnétocalorique, le refroidir à la première source chaude, le renvoyer dans la première

pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31) où il se refroidit de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, le détendre, et le renvoyer en tête de la colonne unique (19) ou de l'ensemble de colonnes.

- 5            15. Appareil selon la revendication 13 comprenant des moyens pour soutirer un liquide de la cuve d'une colonne unique (19) ou un ensemble de colonnes, le comprimer puis l'envoyer comme fluide caloporteur à travers la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31) où il se refroidit au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, le réchauffer à la première source froide, le renvoyer dans la
- 10 première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (31) où il se réchauffe de nouveau au contact d'au moins un matériau magnétocalorique, le détendre, et le renvoyer en cuve de la colonne unique (19).

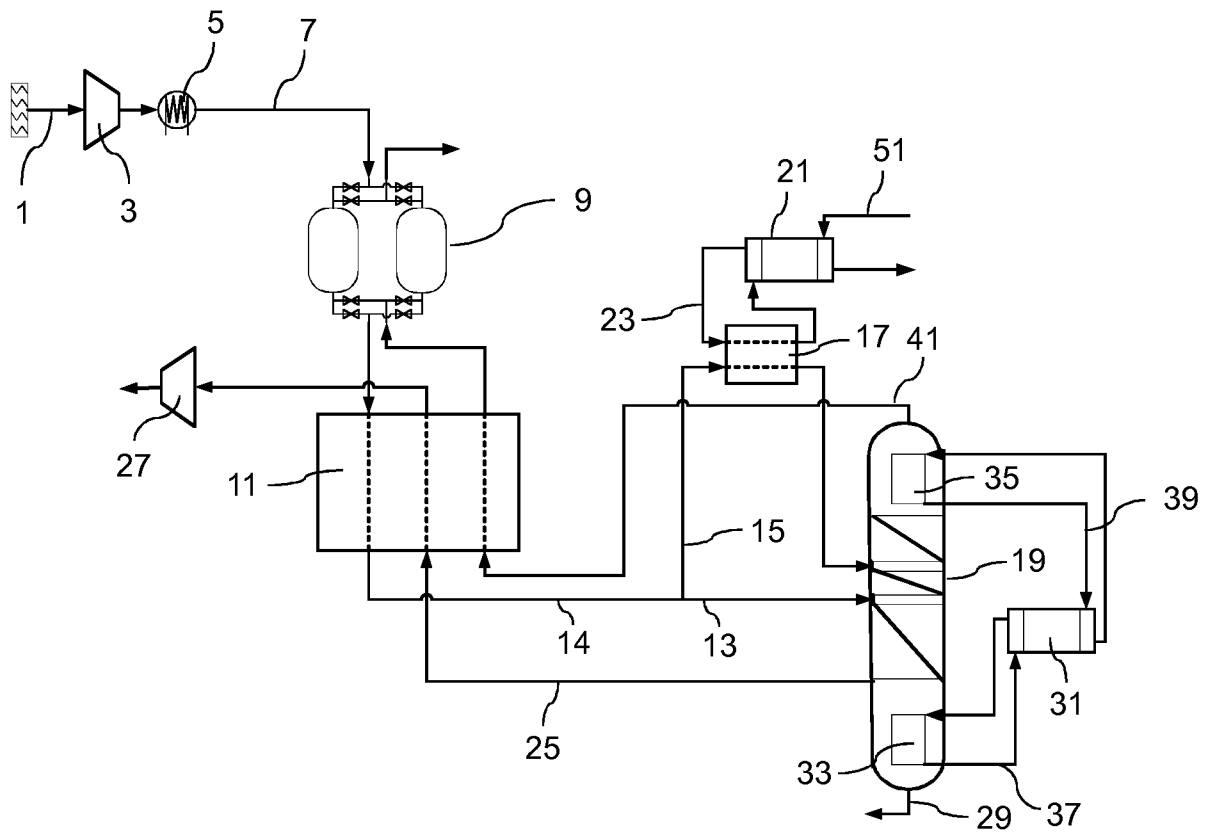


FIGURE 1

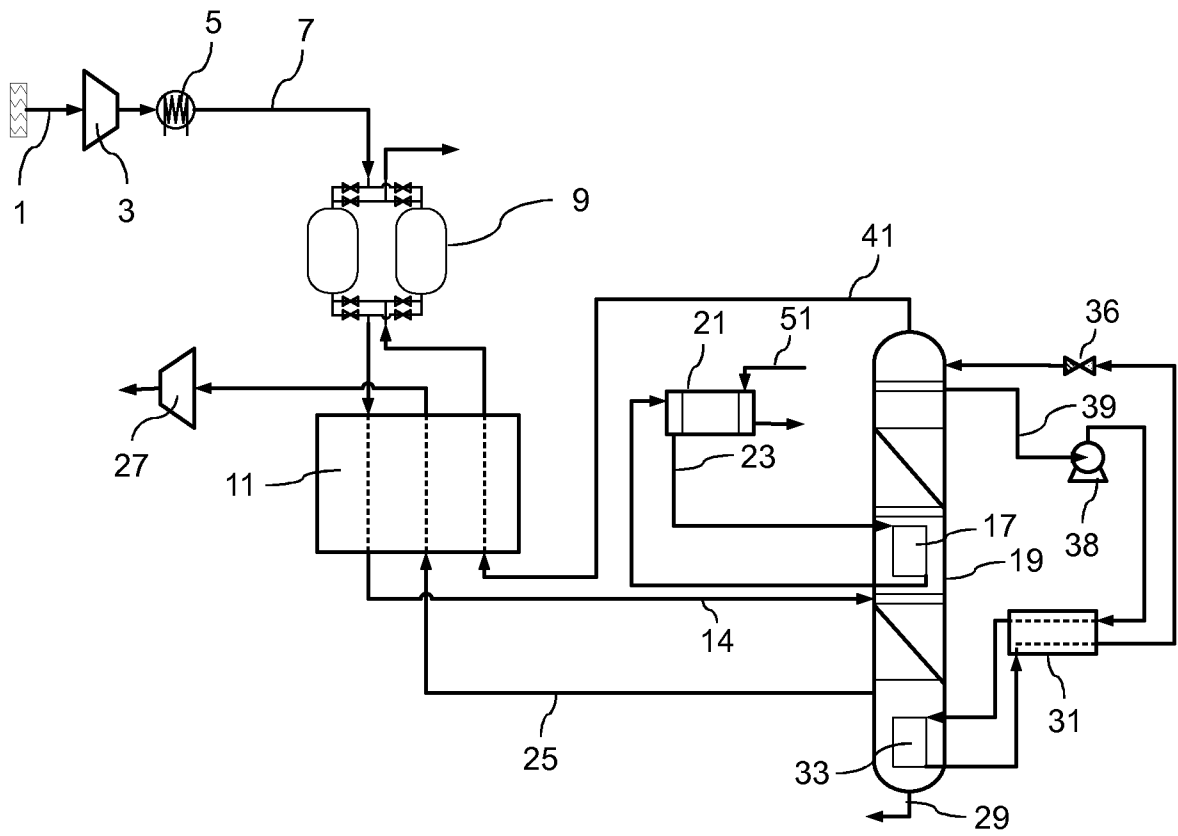


FIGURE 2

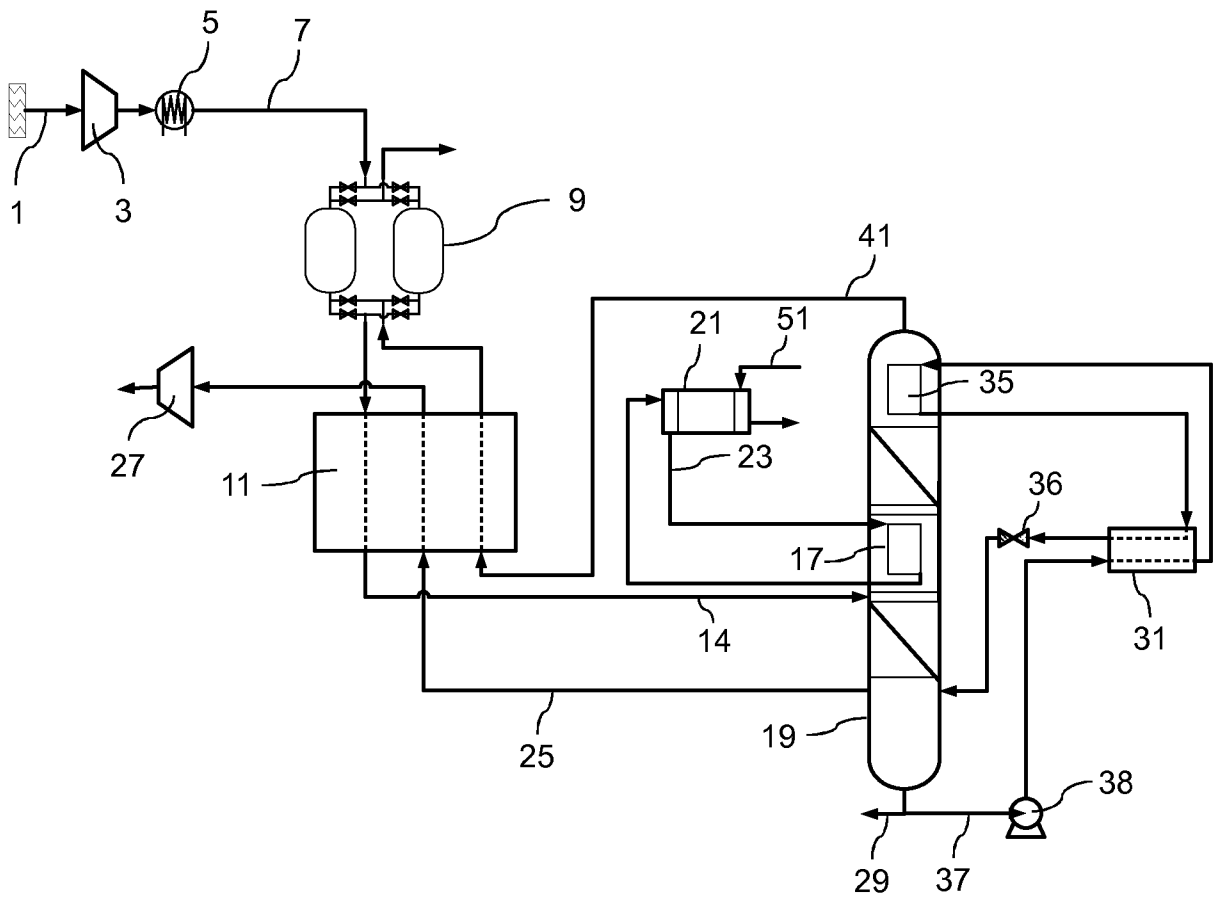


FIGURE 3