

⑤④ Procédé et appareil de refroidissement d'un débit riche en CO₂.

②② Date de dépôt : 20.05.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ 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 : 14.04.23 Bulletin 23/15.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 28.06.24 Bulletin 24/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : RAVENTOS Martin, DUBETTIER-
GRENIER Richard, LECLERC Mathieu et MOREL
Thomas.

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

⑦④ Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ
ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION
DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE.



Description

Titre de l'invention : Procédé et appareil de refroidissement d'un débit riche en CO₂

- [0001] La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de refroidissement d'un débit riche en CO₂. Au moins une partie des frigories requises pour le refroidissement, voire la liquéfaction, sont fournies par le réchauffement d'un fluide riche en méthane, par exemple la vaporisation d'un liquide riche en méthane, par exemple contenant au moins 80% mol de méthane ou la pseudo-vaporisation d'un fluide riche en méthane en phase dense. Un exemple d'un tel liquide est le gaz naturel liquéfié (LNG). Le transfert de frigories est réalisé en utilisant un fluide intermédiaire riche en éthane ou éthylène pour transférer les frigories du gaz liquéfié, par exemple du gaz naturel liquéfié vers la liquéfaction du débit riche en CO₂.
- [0002] Un débit riche en CO₂ comprend au moins 70% mol de dioxyde de carbone, de préférence au moins 90% mol de dioxyde de carbone, voire au moins 95% de dioxyde de carbone.
- [0003] La liquéfaction d'un débit de riche en dioxyde de carbone consomme généralement de l'électricité pour fournir la réfrigération requise. De gaz naturel liquéfié est souvent vaporisé contre de l'eau de mer ou un autre calorigène. Les deux systèmes ont des besoins complémentaires, car la vaporisation de gaz naturel liquéfié requiert de la chaleur et la liquéfaction de dioxyde de carbone nécessite d'avoir une source de froid. Il est donc intéressant d'investiguer la possibilité d'intégrer les deux systèmes.
- [0004] En principe, puisque la quantité disponible de LNG comme frigorigène est « illimitée », il devrait être possible de condenser le CO₂ à une pression assez basse afin de minimiser l'énergie de liquéfaction, comparée à celle requise par une liquéfaction où le CO₂ est comprimé à une pression supercritique, densifié et puis détendu vers une colonne d'épuisement. Par contre, le choix d'une pression de liquéfaction très basse peut limiter le rendement en CO₂ du procédé de liquéfaction puisque le profil des températures dans la colonne d'épuisement est limité.
- [0005] L'usage d'un échange de chaleur direct entre le LNG (typiquement disponible à entre -160°C et -145°C) comme frigorigène et le CO₂ ne peut être envisagé à cause du risque du gel de CO₂. Ceci veut dire qu'un fluide intermédiaire doit être utilisé pour transport les frigories du LNG vers le CO₂. Ceci peut se réaliser de deux manières :
- a. Transport des frigories du LNG uniquement sous forme de chaleur sensible du fluide intermédiaire (dans ce cas, celui-ci peut être de l'azote gazeux, un liquide HFO).
 - b. Transport des frigories du LNG à travers la chaleur sensible et la chaleur

latente du fluide intermédiaire.

- [0006] Le désavantage de l'option a) est l'incompatibilité entre les profils enthalpie-températures du CO₂ qui se condense et le fluide intermédiaire dans l'échangeur de chaleur (la plupart de la chaleur est produit par le CO₂ à température constante alors que la température du fluide intermédiaire augmente à une vitesse constante, selon son débit et sa chaleur spécifique). Cet obstacle peut être évité, par exemple, en augmentant le débit du fluide intermédiaire et/ou en augmentant la pression du CO₂ pour s'approcher de la pression critique, voire la dépasser. Les deux solutions nécessitent d'augmenter l'énergie et donc ces solutions sont moins attractives.
- [0007] Il est connu de FR2869404, JP2004069215 et JPH04148182 d'utiliser le froid d'un débit de LNG qui se vaporise pour faire condenser du dioxyde de carbone, en utilisant un cycle de réfrigérant, le réfrigérant étant l'éthane.
- [0008] JPH04-131688 décrit un cycle fermé de fluide intermédiaire qui transfère du froid d'un débit de LNG vers un débit de CO₂ à liquéfier, le cycle comprenant une pompe pour pressuriser le fluide intermédiaire. Le fluide utilisé est du Freon ®.
- [0009] FR2869404 décrit un cycle fermé de fluide intermédiaire qui transfère du froid d'un débit de LNG vers un débit de CO₂ à liquéfier, le fluide intermédiaire étant de l'éthane qui se vaporise contre le CO₂ et se liquéfie contre le LNG. La pression du fluide intermédiaire est constante.
- [0010] Puisque la plupart des frigories sont disponibles à des températures plus basses que celles de la liquéfaction de CO₂, il devrait être possible, au moins d'un point de vue de thermodynamique, d'intégrer les procédés avec un coût énergétique nul, voire même avec génération d'énergie. Dans un contexte pratique, une forme d'intégration est recherchée n'ayant qu'une consommation limitée d'énergie, (par exemple en utilisant seulement des pompes, sans compression non entraînée par une turbine) et qui est compatible avec l'usage d'échangeurs compact à multi-fluides (par exemple un échangeur à plaques et à ailettes en aluminium brasé). Idéalement le procédé doit permettre à l'LNG d'être chauffé jusqu'à la température ambiante, afin de l'injecter dans un réseau de gaz naturel ou de le fournir à des clients sans avoir à le chauffer avec un moyen de chauffage séparé.
- [0011] La présente invention vise à améliorer les procédés connus en réduisant le risque de geler le dioxyde de carbone dans le procédé de refroidissement, voire liquéfaction de dioxyde de carbone.
- [0012] Elle utilise un fluide intermédiaire pour récupérer le froid du LNG composé principalement d'éthane et/ou d'éthylène, pouvant comprendre également du méthane. Ce fluide sera désigné comme fluide C2. Ce fluide contient de préférence au moins 90% mol d'éthane ou d'éthylène.
- [0013] Ce fluide intermédiaire permet, de préférence, de récupérer du froid jusqu'à des tem-

pératures inférieures à -60°C .

[0014] Un échangeur de chaleur dédié (appelé “échangeur LNG”) est utilisé pour échanger de la chaleur entre le fluide intermédiaire et le liquide riche en méthane, par exemple du gaz naturel liquéfié LNG sous forme liquide ou en phase dense. Le LNG est réchauffé ou vaporisé (selon sa pression) contre le fluide C2 qui se condense et est refroidi à une température inférieure à -50°C dans un seul passe ou dans de multiples passes en parallèle opérant à des pressions différentes (P_{c1} , P_{c2} , P_{cN} , où N est typiquement entre 2 et 4), afin de limiter les écarts de températures entre fluides de l'échangeur. L'échangeur LNG sera typiquement un échangeur à plaques et à ailettes en aluminium brasé ou en acier inoxydable, un échangeur à calandre et à tubes ou un échangeur à circuit imprimé.

[0015] Si un échangeur à plusieurs fluides est utilisé, les débits de fluide C2 sont de préférence sousrefroidis jusqu'à une température entre 2-10 K au-dessus de la température d'entrée du LNG dans l'échangeur. Au bout froid du même échangeur, tous les fluides C2 sousrefroidis sont mélangés à une pression P_1 , éventuellement à l'aide d'au moins une pompe et réchauffés dans un autre passage du même échangeur jusqu'à une température entre 2 et 5K en dessous de la température de bulle des débits mélangés à la pression P_1 . Le sousrefroidissement du fluide C2 autour de -60°C est uniquement un moyen de limiter les écarts de températures dans l'échangeur.

[0016] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de récupération de frigories d'un fluide riche en méthane, par exemple du gaz naturel liquéfié, pour le refroidissement et éventuellement la liquéfaction, voire la séparation d'un débit riche en dioxyde de carbone dans lequel:

- i. on refroidit et éventuellement on condense au moins partiellement le débit riche en dioxyde de carbone dans un premier échangeur de chaleur à une pression supérieure à 5 bar abs, voire supérieure à 13 bar abs ;
- ii. on fournit du froid pour l'étape i) par la vaporisation d'un fluide intermédiaire contenant au moins 80% mol d'éthane ou d'éthylène à au moins un niveau de pression, de préférence à un seul niveau de pression ;
- iii. on condense au moins une partie du fluide intermédiaire vaporisé dans l'étape ii) dans un deuxième échangeur de chaleur à au moins une pression en au moins un flux, de préférence à une seule pression en un seul flux, par échange de chaleur avec le fluide riche en méthane pour former au moins un flux de fluide intermédiaire condensé ;
- iv. on pressurise l'au moins un flux de fluide intermédiaire condensé au moyen d'une pompe ;
- v. on réchauffe l'au moins un flux pressurisé par la pompe dans le deuxième échangeur de chaleur jusqu'à une température intermédiaire de celle-ci, la

température intermédiaire étant une température supérieure à celle d'un bout froid du deuxième échangeur de chaleur et inférieure à celle du bout chaud du deuxième échangeur de chaleur et on l'envoie au premier échangeur de chaleur pour se vaporiser selon l'étape ii).

[0017] Selon d'autres aspects facultatifs de l'invention :

- le fluide riche en méthane est un gaz ou un liquide.
- une partie du fluide intermédiaire se condense à une première pression dans le deuxième échangeur et au moins une autre partie du fluide intermédiaire se condense à au moins une pression inférieure à la première pression dans le deuxième échangeur.
- on pressurise jusqu'à la première pression dans une pompe l'au moins une autre partie du fluide intermédiaire condense à l'au moins une pression inférieure à la première pression.
- l'au moins une partie du fluide intermédiaire réchauffée selon l'étape iv) comprend la partie du fluide intermédiaire condensé à la première pression et au moins une partie du fluide intermédiaire pressurisée par la pompe.
- au moins une pression de condensation du fluide intermédiaire dans le deuxième échangeur de chaleur est plus élevée, de préférence d'au moins 2 bars, que la plus haute des pressions de vaporisation du fluide intermédiaire dans le premier échangeur de chaleur.
- la compression de la partie du fluide intermédiaire vaporisé qui est condense à une pression plus haute que le plus haut des pressions de vaporisation est effectué par un compresseur entraîné par une turbine qui détend une autre partie du fluide intermédiaire vaporisé.
- le cycle de fluide intermédiaire ne comprend pas de compresseur ou de ne comprend pas de compresseur entraîné par un moteur.
- les pressions de vaporisation du fluide intermédiaire dans le premier échangeur de chaleur sont entre 3 bara and 25 bara, de préférence entre 4 bara et 21 bara, et/ou les pressions de condensation du fluide intermédiaire dans le deuxième échangeur de chaleur sont entre 1.05 bara and 50 bara, de préférence entre 1.3 bara and 45 bara.
- le fluide intermédiaire contient plus que 85%vol d'éthane and de préférence plus que 90%vol d'éthane.
- le fluide intermédiaire contient plus que 85%vol d'éthylène and de préférence plus que 90%vol d'éthylène.
- le rapport entre l'au moins un débit molaire de fluide intermédiaire et le débit molaire du débit riche en dioxyde de carbone envoyés au premier échangeur de chaleur est entre 1.0 et 1.5, de préférence entre 1 et 1.4.

- le rapport entre l'au moins un débit molaire de fluide intermédiaire et le débit molaire de gaz riche en méthane, par exemple du LNG, envoyés au deuxième échangeur de chaleur est entre 0.7 et 1.0, de préférence 0.75 et 0.95.
- le gaz riche en CO₂ liquéfié est produit à une température égale ou inférieure à - 40°C and de préférence égale ou inférieure à - 50°C.
- le débit riche en dioxyde de carbone à l'entrée du premier échangeur contient plus que 30% vol de CO₂, de préférence plus que 35% vol CO₂.
- le débit riche en dioxyde de carbone à l'entrée du premier échangeur contient plus que 90% vol de CO₂, de préférence plus que 95% vol CO₂.
- au moins une partie du gaz riche en méthane chauffé ou vaporisé dans le deuxième échangeur de chaleur est envoyée comme carburant ou comme réactant à une unité de reformage de méthane à la vapeur, une unité de reformage auto thermique ou une unité d'oxydation partielle et le débit riche en CO₂ est produit par cette unité ou dérivé d'un produit de cette unité.
- un liquide riche en CO₂ produit par la liquéfaction ou la séparation par distillation ou condensation partielle du débit riche en dioxyde de carbone est sousrefroidi dans le premier échangeur par échange de chaleur avec l'au moins une partie du fluide intermédiaire réchauffé dans le deuxième échangeur de chaleur jusqu'à une température intermédiaire.
- un liquide riche en CO₂ produit par la liquéfaction ou la séparation par distillation ou condensation du débit riche en dioxyde de carbone est sousrefroidi dans le premier échangeur par échange de chaleur avec l'au moins une partie du fluide intermédiaire réchauffé dans le deuxième échangeur de chaleur jusqu'à une température intermédiaire.
- une partie du liquide riche en CO₂ prise dans la cuve de la colonne de distillation est vaporisée dans le premier échangeur de chaleur à une température supérieure à la température intermédiaire et renvoyée en cuve de la colonne de distillation.
- une partie du fluide intermédiaire réchauffé dans le premier échangeur est détendue dans une turbine pour générer de l'électricité.

[0018] Le débit résultant de fluide C2 à la pression P1 est ensuite réchauffé et vaporisé contre que le CO₂ qui se condense, le CO₂ étant idéalement à une seule pression entre 10-16 bara dans un autre échangeur de chaleur. A plusieurs fluides, le fluide C2 traversant cet échangeur soit à une seule pression, soit en parallèle à deux pressions P1 et P2 < P1. Si deux pressions de vaporisation sont utilisées, P2 devrait typiquement correspondre à la pression de bulle du fluide C2 à environ -55°C. Dans ce cas, le débit du fluide C2 vaporisé à P1 serait bien plus petit (par exemple entre 25 et 35 fois plus petit) que le débit de fluide C2 vaporisé à P2, celui-ci fournissant la plupart de la réfri-

gération associée à la condensation de CO₂ et celui-là fournissant la plupart de réfrigération associée avec le sousrefroidissement de CO₂ et la production de reflux pour la colonne de distillation de CO₂.

- [0019] Le fluide C2 à P1 vaporisé (ou les fluides vaporisés à P1 et à P2) obtenu au bout chaud de l'échangeur de chaleur où se condense le CO₂ doit être prévu pour produire les débits requis aux pressions de condensation choisies Pc1, Pc2, PcN pour l'échangeur de réchauffage de LNG. On doit, à partir de deux courants disponibles à deux pressions différentes, former N courants, à des valeurs de pression Pc1, Pc2, PcN et avec des débits spécifiés. Ceci suppose de comprimer au moins un courant et/ou de détendre au moins un courant. Il est important de valoriser la pression des courants originaux (c'est-à-dire, en minimisant la compression, particulièrement si elle ne peut pas être entraînée par la détente d'un autre courant dans une turbine).
- [0020] Idéalement seule une des pressions de condensation Pc1, Pc2, PcN est supérieure à P1. Dans ce but, une partie du fluide C2 gazeux à P1 est comprimée par un compresseur centrifuge jusqu'à la plus élevée des pressions de condensation. Le fluide C2 aux autres pressions de condensation est obtenu en détendant le restant de fluide C2 dans au moins une vanne JT et une turbine centrifuge. En choisissant les pressions et débits adaptés, il est possible que la turbine entraîne le compresseur, de sorte que la seule consommation d'énergie est celle de la pompe.
- [0021] Le nombre de débits de fluide C2 à pression différente passant dans l'échangeur de réchauffage de LNG est choisi en fonction de la composition du fluide C2 et du type d'échangeur utilisés. En termes généraux, plus le nombre de débits est élevé, plus les différences de température entre les fluides sont petites, de sorte que le réchauffage puisse par exemple être réalisé dans un échangeur à plaques et à ailettes en aluminium brasé.
- [0022] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux figures où:
- [0023] [Fig.1] représente un procédé de condensation de CO₂ par échange de chaleur avec un liquide riche en méthane, par exemple du LNG, utilisant un cycle dont le fluide est 100% éthane.
- [0024] [Fig.2] représente un procédé de condensation de CO₂ par échange de chaleur avec un liquide riche en méthane, par exemple du LNG, utilisant un cycle dont le fluide est 100% éthylène.
- [0025] [Fig.3] représente un procédé de condensation de CO₂ par échange de chaleur avec un liquide riche en méthane, par exemple du LNG, utilisant un cycle dont le fluide est 93.5%mol éthane et 6.5%mol méthane.
- [0026] [Fig.4] représente un procédé de condensation de CO₂ par échange de chaleur avec un liquide riche en méthane, par exemple du LNG, utilisant un cycle dont le fluide est de l'éthylène avec 6 à 7% de méthane.

- [0027] [Fig.1] représente un procédé de condensation de CO₂ par échange de chaleur avec un liquide riche en méthane, par exemple du LNG, utilisant un cycle dont le fluide est 100% éthane avec deux débits de fluides se condensant dans l'échangeur à deux pressions de condensation différentes. Un débit de gaz naturel liquéfié (LNG) 1 est envoyé au bout froid d'un échangeur de chaleur E2 qui peut être un échangeur à plaques et à ailettes ou un échangeur à circuit imprimé. Le gaz naturel liquéfié se vaporise et se réchauffe dans l'échangeur E2 pour produire du gaz naturel 3 sortant du bout chaud de préférence à une température au-dessus de 0°C, par exemple la température ambiante. Le fluide 1 peut être un gaz ou un liquide.
- [0028] Dans l'échangeur de chaleur E2, deux débits C2, ici d'éthane, 19, 21 sont refroidis, le débit 21 étant à plus basse pression que le débit 19. Le débit 21 traverse l'échangeur de chaleur E1 du bout chaud au bout froid en se condensant complètement. Le débit condensé est envoyé dans un ballon B. Le liquide 23 du ballon B est pressurisé par une pompe P et mélangé avec le débit 19 qui s'est condensé et qui est détendu dans une vanne. Le débit formé 11 est désousrefroidi donc chauffé dans l'échangeur de chaleur E1 jusqu'à une température intermédiaire de celui-ci, c'est-à-dire une température entre celle du bout froid et du bout chaud de l'échangeur.
- [0029] Le débit 11 est envoyé au liquéfacteur de CO₂ soit dans une conduite isolée thermiquement soit en parcourant une boîte froide isolée thermiquement commune à l'échangeur E2 et au liquéfacteur de CO₂. Le débit 11 est divisé en deux et les deux parties 13, 15 sont détendues dans des vannes respectives et réchauffées dans un échangeur de chaleur E1 en passant du bout froid vers le bout chaud. Après réchauffage, le débit 15 est divisé en deux pour former les débits 19, 17. Le débit 19 est comprimé dans un compresseur C, refroidi dans un refroidisseur (non illustré) et envoyé à la pression de sortie de celui-ci à l'échangeur E2. Le débit 17 est détendu à partir de la pression P1 dans une turbine T qui entraîne le compresseur C et est mélangé avec le débit 13 pour former le débit 21 qui entre dans l'échangeur E2.
- [0030] Le débit 5 riche en dioxyde de carbone à entre 10-16 bara est divisé en deux parties 51, 53. Le débit 53 parcourt entièrement l'échangeur E1 et est envoyé comme reflux en tête d'une colonne de distillation K1, s'étant condensé dans l'échangeur E1. L'autre partie 51 se refroidit dans l'échangeur E1 à la même pression que la partie 53 mais sort de l'échangeur E1 à une température intermédiaire entre celles du bout chaud et du bout froid. La partie 51 est ensuite envoyée à la colonne K1.
- [0031] Le rebouillage de la colonne K1 est fourni en prenant une partie 57 du liquide de cuve 55 de la colonne K1 enrichi en dioxyde de carbone. Le liquide de cuve 55 est envoyée à un niveau intermédiaire de l'échangeur E1 plus chaude que le point de sortie du débit 51. La partie 57 est vaporisée et réchauffée et renvoyée en cuve de la colonne K1 comme gaz. Le reste 7 du liquide 55 est sousrefroidi dans l'échangeur de chaleur

E1 par échange de chaleur avec le fluide intermédiaire 11 et forme le dioxyde de carbone liquide qui est le produit du procédé. Le gaz de tête 9 de la colonne K1 se réchauffe dans l'échangeur E1 du bout froid jusqu'au bout chaud et sort du système. Ce gaz 9 est enrichi en impuretés légères telle que l'azote, l'hydrogène, le monoxyde de carbone...

- [0032] La pression de condensation du débit 19 de fluide intermédiaire dans le deuxième échangeur de chaleur E2 est plus élevée, de préférence d'au moins 2 bars, que la plus haute des pressions de vaporisation du fluide intermédiaire dans le premier échangeur de chaleur E1.
- [0033] [Fig.2] représente un procédé de condensation de CO₂ par échange de chaleur avec un liquide riche en méthane, par exemple du LNG, utilisant un cycle dont le fluide C2 est 100% éthylène. Le détail du liquéfacteur de CO₂ n'est pas donné mais un procédé identique ou similaire à celui de la [Fig.1] peut être utilisé pour la liquéfaction.
- [0034] Ici le fluide C2 se vaporise à deux pressions différentes dans l'échangeur E2 pour condenser le gaz riche en dioxyde de carbone. Le gaz 15 pris au bout chaud de l'échangeur E1 est divisé en deux. Une partie 45 est comprimé dans le compresseur, refroidi dans un échangeur de chaleur E3 et ensuite condensé dans l'échangeur de chaleur E2 contre le LNG. Le reste 25 du gaz 15 est divisé en trois, une partie 29 étant mélangée au gaz 13 pour former un gaz 43 qui est détendu dans la turbine entraînant le compresseur et ensuite est envoyé à l'échangeur E2 pour se condenser complètement formant le débit liquide 47 envoyé au ballon S.
- [0035] Une autre partie 27 du gaz 25 est détendue puis envoyé à l'échangeur de chaleur E2 où elle est condensée et sousrefroidis, puis mélangée avec le liquide sousrefroidi 47.
- [0036] Une autre partie 41 du gaz 25 est détendue puis envoyée à l'échangeur de chaleur E2 où elle est condensée et sousrefroidie puis mélangée avec le gaz 47.
- [0037] Ainsi nous voyons que le fluide C2, ici l'éthylène, se condense à quatre pressions différentes dans l'échangeur E2.
- [0038] L'échangeur E2 peut être un échangeur à plaques et à ailettes, par exemple en aluminium brasé puisqu'il y a un refroidisseur en aval de la compression du débit 45. La turbine est alimentée par le débit de fluide C2 ici éthylène à la pression P2.
- [0039] L'échangeur E3 est refroidi au moyen d'un débit 1A de LNG vaporisé pris à la sortie chaude de l'échangeur E2.
- [0040] La pression de condensation du débit 45 de fluide intermédiaire dans le deuxième échangeur de chaleur est plus élevée, de préférence d'au moins 2 bars, que la plus haute des pressions de vaporisation du fluide intermédiaire dans le premier échangeur de chaleur.
- [0041] [Fig.3] représente un procédé de condensation de CO₂ par échange de chaleur avec du LNG, utilisant un cycle dont le fluide C2 est 93,5% mol éthane et 6,5% mol

méthane. Le détail du liquéfacteur de CO₂ n'est pas donné mais un procédé identique ou similaire à celui de la [Fig.1] peut être utilisé pour la liquéfaction.

- [0042] Ici le fluide C2 se vaporise à deux pressions différentes dans l'échangeur E1 pour condenser le gaz riche en dioxyde de carbone. Le gaz 15 pris au bout chaud de l'échangeur E1 est divisé en deux. Une partie 33 est comprimée dans le compresseur C, refroidie dans un échangeur de chaleur E3 et ensuite condensé dans l'échangeur de chaleur E2 contre le LNG. Le reste 25 du gaz 15 est divisé en deux, une partie 29 étant mélangée au gaz 13 pour former un gaz 43 qui est détendu dans la turbine T entraînant le compresseur C et ensuite est envoyé à l'échangeur E2 pour se condenser complètement formant le débit liquide 47 envoyé au ballon S.
- [0043] L'autre partie 27 du gaz 25 est détendue dans une vanne puis envoyée à l'échangeur de chaleur E2 où elle est condensée, puis elle est mélangée avec le débit sousrefroidi 35 en amont du ballon S.
- [0044] L'échangeur E3 est refroidi au moyen d'un débit 1A de LNG vaporisé pris à la sortie chaude de l'échangeur E2.
- [0045] L'échangeur E2 peut être un échangeur à plaques et à ailettes, par exemple en aluminium brasé puisqu'il y a un refroidisseur E3 en aval de la compression du débit 45. La turbine est alimentée par le débit de fluide C2 à la pression P2.
- [0046] La pression de condensation du débit 33 de fluide intermédiaire dans le deuxième échangeur de chaleur est plus élevée, de préférence d'au moins 2 bars, que la plus haute des pressions de vaporisation du fluide intermédiaire dans le premier échangeur de chaleur.
- [0047] [Fig.4] représente un procédé de condensation de CO₂ par échange de chaleur avec un liquide riche en méthane, par exemple du LNG, utilisant un cycle dont le fluide est 93% mol d'éthylène et 7% mol méthane avec un sel débit de fluide se condensant dans l'échangeur E2. Un débit de gaz naturel liquéfié (LNG) 1 est envoyé au bout froid d'un échangeur de chaleur E2 qui peut être un échangeur à plaques et à ailettes ou un échangeur à circuit imprimé. Le gaz naturel liquéfié se vaporise et se réchauffe dans l'échangeur E2 pour produire du gaz naturel 3 sortant du bout chaud de préférence à une température au-dessus de 0°C, par exemple la température ambiante.
- [0048] Dans l'échangeur de chaleur E2, un débit C2, 21 est refroidi. Le débit 21 traverse l'échangeur de chaleur E1 du bout chaud au bout froid en se condensant complètement et en se sousrefroidissant. Le débit sousrefroidi est séparé dans un ballon S. Le gaz 25 du ballon S rejoint le débit 21 à l'entrée de l'échangeur E1. Le liquide 23 ballon est pressurisé par une pompe P. Le débit pompé 11 est désousrefroidi donc chauffé dans l'échangeur de chaleur E2 jusqu'à une température intermédiaire de celui-ci.
- [0049] Le débit 11 est envoyé au liquéfacteur de CO₂ soit dans une conduite isolée soit en parcourant une boîte froide isolée commune à l'échangeur E2 et au liquéfacteur de

CO₂. Le débit 11 devient le débit 13 et est réchauffé dans un échangeur de chaleur E1 en passant du bout froid vers le bout chaud. Après réchauffage, le débit 13 est réchauffé encore, par exemple jusqu'à 60°C, et envoyé à la pression de sortie du réchauffeur R à l'échangeur E2. Le débit entre dans l'échangeur E2.

- [0050] Pour le démarrage un débit 12 court-circuite l'échangeur E1 pour permettre au fluide intermédiaire d'être réchauffé par un réchauffeur.
- [0051] Le débit 5 riche en dioxyde de carbone à entre 10-16 bara est divisé en deux parties 51, 53. Le débit 53 parcourt entièrement l'échangeur E2 et est envoyé comme reflux en tête d'une colonne de distillation K1, s'étant condensé dans l'échangeur E2. L'autre partie 51 se refroidit dans l'échangeur E2 à la même pression que la partie 53 mais sort de l'échangeur E2 à une température intermédiaire entre celles du bout chaud et du bout froid. La partie 51 est ensuite envoyée à la colonne K1.
- [0052] Le rebouillage de la colonne K1 est fourni en prenant une partie 57 du liquide de cuve 55 de la colonne K1 enrichi en dioxyde de carbone. Le liquide de cuve 55 est envoyée à un niveau intermédiaire de l'échangeur E2 plus chaude que le point de sortie du débit 51. La partie 57 est vaporisée et réchauffée et renvoyée en cuve de la colonne K1 comme gaz. Le reste 7 du liquide 55 est sousrefroidi dans l'échangeur de chaleur E2 par échange de chaleur avec le fluide intermédiaire 11 et forme le dioxyde de carbone liquide qui est le produit du procédé. Le gaz de tête 9 de la colonne K1 se réchauffe dans l'échangeur E2 du bout froid jusqu'au bout chaud et sort du système. Ce gaz 9 est enrichi en impuretés légères telle que l'azote, l'hydrogène, le monoxyde de carbone...
- [0053] La pression de condensation du débit 19 de fluide intermédiaire dans le deuxième échangeur de chaleur ne diffère de la plus haute des pressions de vaporisation du fluide intermédiaire dans le premier échangeur de chaleur que par les pertes de charge. Le cycle de fluide intermédiaire ne comprend ni compression (à part la pressurisation de la pompe) ni détente dans une turbine. La pompe P sert uniquement à compenser les pertes de charge.
- [0054] Les [Fig.1], [Fig.2], [Fig.3] et [Fig.4] respectivement peuvent comprendre une conduite pour amener du gaz produit dans le ballon B en amont de l'échangeur E2. Ce gaz résulte des entrées de chaleur dans le ballon, qui vaporisent une petite partie du liquide qu'il contient. Le gaz formé 25 est envoyé du ballon B et rejoint le gaz 21.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de récupération de frigories d'un fluide riche en méthane, par exemple du gaz naturel liquéfié, pour le refroidissement et éventuellement la liquéfaction, voire la séparation d'un débit riche en dioxyde de carbone (5) dans lequel :
- i. on refroidit et éventuellement on condense au moins partiellement le débit riche en dioxyde de carbone dans un premier échangeur de chaleur (E1) à une pression supérieure à 5 bar abs, voire supérieure à 13 bar abs ;
 - ii. on fournit du froid pour l'étape i) par la vaporisation d'un fluide intermédiaire contenant au moins 80% mol d'éthane ou d'éthylène à au moins un niveau de pression, de préférence à un seul niveau de pression ;
 - iii. on condense au moins une partie du fluide intermédiaire vaporisé dans l'étape ii) dans un deuxième échangeur de chaleur (E2) à au moins une pression en au moins un flux, de préférence à une seule pression en un seul flux, par échange de chaleur avec le fluide riche en méthane (1) pour former au moins un flux de fluide intermédiaire condensé ;
 - iv. on pressurise l'au moins un flux de fluide intermédiaire condensé au moyen d'une pompe (P) ;
 - v. on réchauffe l'au moins un flux (37) pressurisé par la pompe dans le deuxième échangeur de chaleur jusqu'à une température intermédiaire de celle-ci, la température intermédiaire étant une température supérieure à celle d'un bout froid du deuxième échangeur de chaleur et inférieure à celle du bout chaud du deuxième échangeur de chaleur et on l'envoie au premier échangeur de chaleur pour se vaporiser selon l'étape ii).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel une partie du fluide intermédiaire se condense à une première pression dans le deuxième échangeur (E2) et au moins une autre partie du fluide intermédiaire se condense à au moins une pression inférieure à la première pression dans le deuxième échangeur.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2 dans lequel on pressurise jusqu'à la

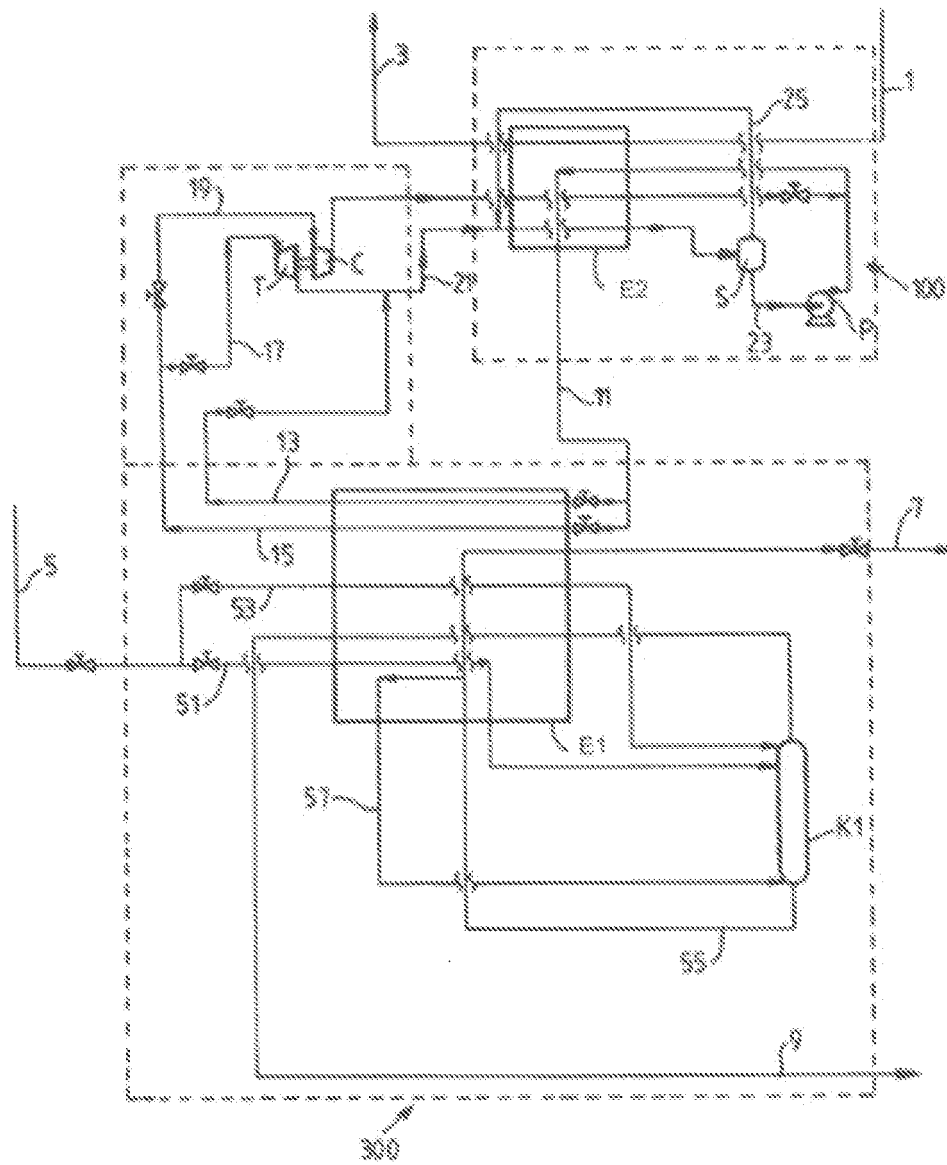
- première pression dans la pompe (P) l'au moins une autre partie du fluide intermédiaire condensé à l'au moins une pression inférieure à la première pression.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3 dans lequel l'au moins une partie du fluide intermédiaire réchauffée selon l'étape iv) comprend la partie du fluide intermédiaire condensé à la première pression et au moins une partie du fluide intermédiaire pressurisée par la pompe.
- [Revendication 5] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel au moins une pression de condensation du fluide intermédiaire dans le deuxième échangeur de chaleur (E2) est plus élevée, de préférence d'au moins 2 bars, que la plus haute des pressions de vaporisation du fluide intermédiaire dans le premier échangeur de chaleur.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5 dans lequel la compression de la partie du fluide intermédiaire vaporisé qui est condensé à une pression plus haute que la plus haute des pressions de vaporisation est effectuée par un compresseur (C) entraîné par une turbine (T) qui détend une autre partie du fluide intermédiaire vaporisé.
- [Revendication 7] Procédé selon une des revendications 1 à 5 dans lequel le cycle de fluide intermédiaire ne comprend pas de compresseur.
- [Revendication 8] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel les pressions de vaporisation du fluide intermédiaire dans le premier échangeur de chaleur (E1) sont entre 3 bara et 25 bara, de préférence entre 4 bara et 21 bara, et/ou les pressions de condensation du fluide intermédiaire dans le deuxième échangeur de chaleur (E2) sont entre 1.05 bara et 50 bara, de préférence entre 1.3 bara et 45 bara.
- [Revendication 9] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel le fluide intermédiaire (11) contient plus que 85%vol d'éthane et de préférence plus que 90%vol d'éthane.
- [Revendication 10] Procédé selon une des revendications précédentes 1 à 8 dans lequel le fluide intermédiaire (11) contient plus que 85%vol d'éthylène et de préférence plus que 90%vol d'éthylène
- [Revendication 11] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel le rapport entre l'au moins un débit molaire de fluide intermédiaire et le débit molaire du débit riche en dioxyde de carbone envoyés au premier échangeur de chaleur (E1) est entre 1.0 et 1.5, de préférence entre 1 et 1.4.
- [Revendication 12] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel le rapport entre l'au moins un débit molaire de fluide intermédiaire et le débit

molaire de gaz riche en méthane (1), par exemple du LNG, envoyés au deuxième échangeur de chaleur est entre 0.7 et 1.0, de préférence 0.75 et 0.95.

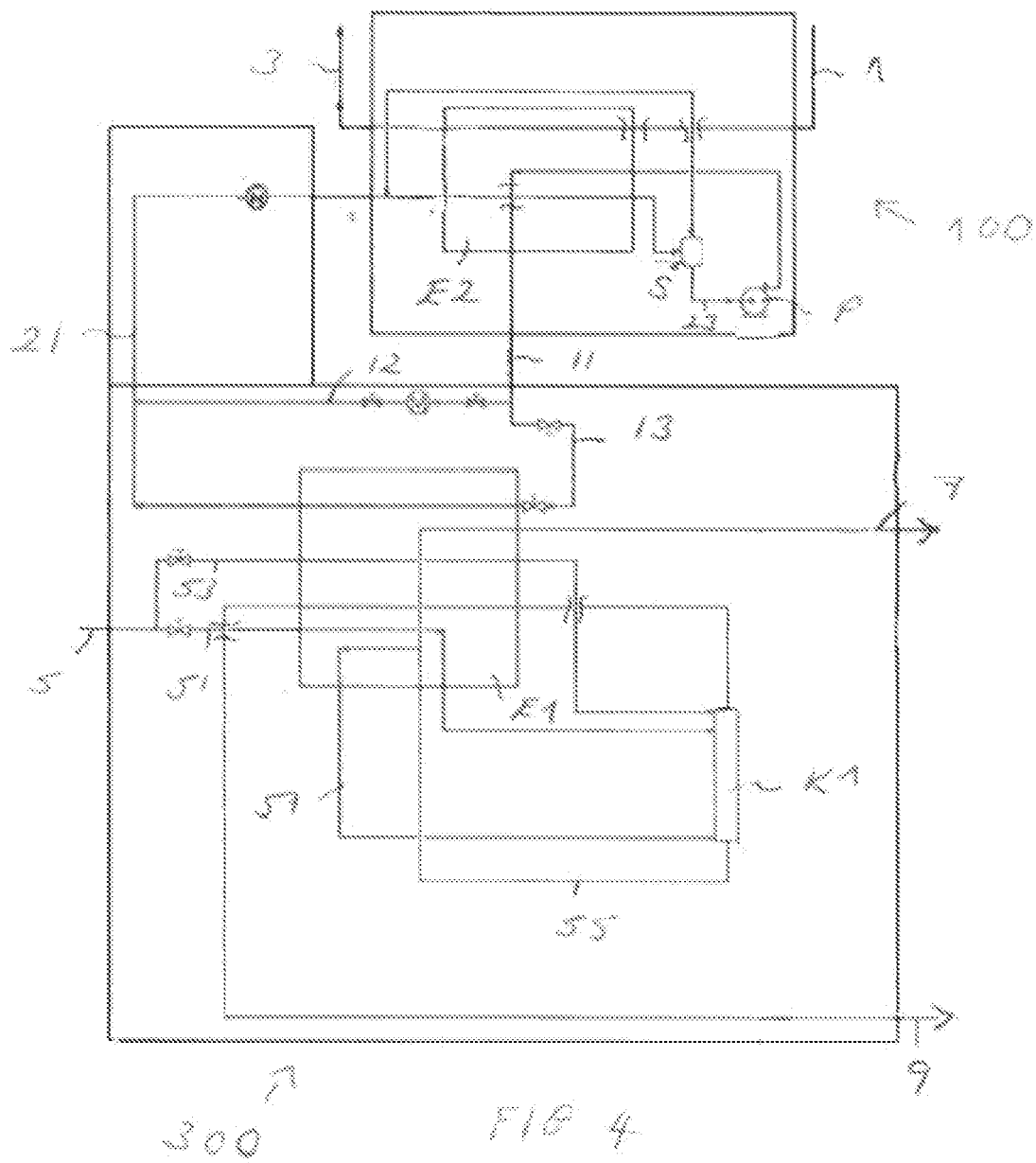
- [Revendication 13] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel le gaz riche en CO₂ liquéfié est produit à une température égale ou inférieure à - 40°C et de préférence égale ou inférieure à - 50°C.
- [Revendication 14] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel le débit riche en dioxyde de carbone (5) à l'entrée du premier échangeur (E1) contient plus que 30% vol de CO₂, de préférence plus que 35% vol CO₂.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 14 dans lequel le débit riche en dioxyde de carbone à l'entrée du premier échangeur (E1) contient plus que 90% vol de CO₂, de préférence plus que 95% vol CO₂.
- [Revendication 16] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie du gaz riche en méthane chauffé ou vaporisé dans le deuxième échangeur de chaleur (E2) est envoyée comme carburant ou comme réactant à une unité de reformage de méthane à la vapeur, une unité de reformage auto thermique ou une unité d'oxydation partielle et le débit riche en CO₂ (5) est produit par cette unité ou dérivé d'un produit de cette unité.
- [Revendication 17] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel un liquide riche en CO₂ (55) produit par la liquéfaction ou la séparation par distillation ou condensation partielle du débit riche en dioxyde de carbone est sous-refroidi dans le premier échangeur (E1) par échange de chaleur avec l'au moins une partie du fluide intermédiaire réchauffé dans le deuxième échangeur de chaleur jusqu'à la température intermédiaire.
- [Revendication 18] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel une partie (57) du liquide riche en CO₂ est prise dans la cuve d'une colonne de distillation (K1) et est vaporisée dans le premier échangeur de chaleur à une température supérieure à la température intermédiaire et renvoyée en cuve de la colonne de distillation.
- [Revendication 19] Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel une partie (17) du fluide intermédiaire réchauffé dans le premier échangeur (E1) est détendue dans une turbine (T) pour générer de l'électricité.
- [Revendication 20] Appareil de récupération de frigories d'un fluide riche en méthane (1), par exemple du gaz naturel liquéfié, pour le refroidissement et éventuellement la liquéfaction, voire la séparation d'un débit riche en dioxyde de carbone (5) comprenant un premier échangeur de chaleur

(E1), un deuxième échangeur de chaleur (E2), des moyens pour envoyer se refroidir et éventuellement se condenser au moins partiellement le débit riche en dioxyde de carbone dans un premier échangeur de chaleur (E1), un cycle fermé de fluide intermédiaire comprenant des moyens pour envoyer le fluide intermédiaire contenant au moins 80% mol d'éthane ou d'éthylène se vaporiser dans le premier échangeur à au moins un niveau de pression, de préférence à un seul niveau de pression, des moyens pour envoyer le fluide vaporisé se condenser dans le deuxième échangeur de chaleur (E2) à au moins une pression en au moins un flux, de préférence à une seule pression en un seul flux, par échange de chaleur avec le fluide riche en méthane (1) pour former au moins un flux de fluide intermédiaire condensé, une pompe pour pressuriser l'au moins un flux de fluide intermédiaire condensé, des moyens pour envoyer le flux de la pompe au deuxième échangeur de chaleur pour se réchauffer jusqu'à une température intermédiaire de celle-ci, la température intermédiaire étant une température supérieure à celle d'un bout froid du deuxième échangeur de chaleur et inférieure à celle du bout chaud du deuxième échangeur de chaleur et des moyens pour extraire le flux réchauffé du le deuxième échangeur de chaleur à la température intermédiaire étant reliés aux moyens pour envoyer le fluide intermédiaire contenant au moins 80% mol d'éthane ou d'éthylène se vaporiser dans le premier échangeur.

[Fig. 1]



[Fig. 4]



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

NEANT

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

CN 105 545 390 A (UNIV LIAONING SHIHUA)
4 mai 2016 (2016-05-04)

JP H04 121573 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD)
22 avril 1992 (1992-04-22)

JP S55 20206 A (SHOWA TANSAN KK)
13 février 1980 (1980-02-13)

JP H08 311438 A (OSAKA GAS CO LTD; LIQUID
GAS KK) 26 novembre 1996 (1996-11-26)

FR 3 099 234 A1 (AIR LIQUIDE [FR])
29 janvier 2021 (2021-01-29)

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

NEANT