

(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 2012/004138 A1

(43) Date de la publication internationale
12 janvier 2012 (12.01.2012)

PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
F17C 6/00 (2006.01) *F17C 9/02* (2006.01)
F17C 5/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP20 11/060594
- (22) Date de dépôt international :
24 juin 2011 (24.06.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
10 55476 6 juillet 2010 (06.07.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75 Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **DARDE, Arthur** [FR/FR]; 32 boulevard Saint-Marcel, F-75005 Paris (FR).
- (74) Mandataire : **MERCEY, Fiona**; L'air Liquide Sa, Département Propriété Intellectuelle, 75 Quai d'Orsay, F-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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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 :**
- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : INTEGRATED APPARATUS FOR LIQUEFYING CARBON DIOXIDE AND FOR STORING LIQUID CARBON DIOXIDE AND METHOD FOR PRESSURE REGULATING THE STORAGE FACILITY OF SUCH AN APPARATUS

(54) Titre : APPAREIL INTEGRE DE LIQUEFACTION DE DIOXYDE DE CARBONE ET DE STOCKAGE DE DIOXYDE DE CARBONE LIQUIDE ET PROCEDE DE REGULATION EN PRESSION DE STOCKAGE D'UN TEL APPAREIL

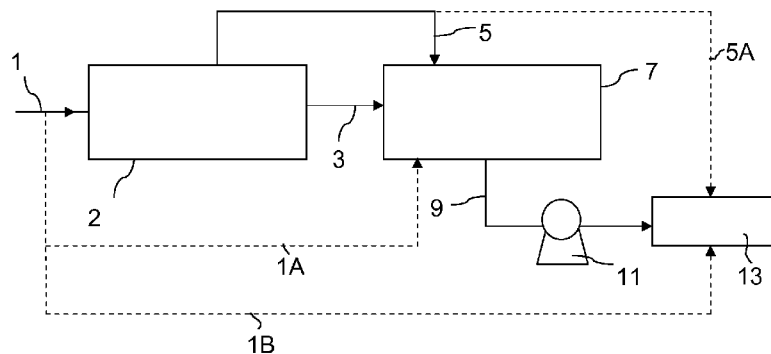


FIG. 1

(57) Abstract : An integrated apparatus for liquefying carbon dioxide and for storing liquid carbon dioxide comprises at least one storage facility (7, 13), a liquefaction unit (2) in which a flow of gaseous carbon dioxide is liquefied and sent to a storage facility (7) and a pipe for sending at least part of the flow of gaseous carbon dioxide or a gas derived from this flow to a or the storage facility (7, 13) without its having been liquefied in the liquefaction unit.

(57) Abrégé : Un appareil intégré de liquéfaction de dioxyde de carbone et de stockage de dioxyde de carbone liquide comprend au moins un stockage (7, 13), une unité de liquéfaction (2) où un débit

[Suite sur la page suivante]



WO 2012/004138 A1

de dioxyde de carbone gazeux est liquéfié et envoyé à un stockage (7) et une conduite pour envoyer au moins une partie du débit de dioxyde de carbone gazeux ou un gaz dérivé de ce débit à un ou au stockage (7, 13) sans l'avoir liquéfié dans l'unité de liquéfaction.

Appareil intégré de liquéfaction de dioxyde de carbone et de stockage de dioxyde de carbone liquide et procédé de régulation en pression de stockage d'un tel appareil

5 La présente invention concerne un appareil intégré de liquéfaction de dioxyde de carbone liquide et de stockage de dioxyde de carbone liquide et un procédé de maintien en pression de stockage d'un tel appareil.

 Lorsque le dioxyde de carbone capturé sur un site industriel doit être évacué par navire-citerne, il faut prévoir d'importantes capacités de stockage en
10 vue d'assurer une rotation des navires sur plusieurs jours.

 Le temps passé à quai pour un gros navire-citerne devant être limité au maximum pour réduire les frais d'exploitation de celui-ci, il s'agit de vider les stockages très rapidement.

 L'invention vise à proposer un procédé innovant et économique pour
15 maintenir la pression des stockages de dioxyde de carbone liquide.

 Prenons l'exemple d'une centrale au charbon de 400 MWe net où l'on capture 10 000 tonnes par jour de CO₂, soit environ 200 000Nm³/h de CO₂. Un stockage de 4 jours représente 40 000 tonnes de CO₂ liquide, à 7 bars et -50°C environ par exemple. Le volume du stockage sera d'environ 40 000m³.

20 Si le chargement s'effectue en 3 heures sur un navire-citerne emportant 30 000 m³ de liquide, il faut remplacer 10 000 m³ de liquide par heure par un CO₂ gazeux et froid à la même pression. Si l'on remplace ainsi du CO₂ liquide à 7bars absolus par du CO₂ gazeux à la même pression, le rapport des masses est d'environ 60. Il faut donc injecter 60 fois moins de gaz que le liquide soutiré,
25 soit environ, pour 10 000m³/h de liquide, 190 tonnes/h de gaz, soit près de 100 000Nm³/h, pendant 3 heures. Notons que l'usine produit 200 000 Nm³/h de CO₂, normalement sous forme liquide.

 La pratique courante, qui ne forme pas nécessairement partie de l'art
30 antérieur pour maintenir en pression un stockage de liquide en équilibre liquide/vapeur, est double. Le cas le plus courant est un soutirage de liquide vers un conteneur dont on peut récupérer le ciel gazeux, auquel cas, ce ciel gazeux est transféré au stockage et remplace le liquide, la solution est alors optimisée et ne peut être améliorée par cette invention. En revanche, lorsque du liquide est soutiré sans pouvoir être remplacé par un ciel gazeux (conteneur

trop éloigné, fuite de CO₂, chargement d'un conteneur initialement vide...), la solution de l'état de l'art consiste à vaporiser une partie du liquide pour le réinjecter dans le stockage pendant que l'on soutire le liquide. On peut aussi injecter ce liquide vaporisé dans le conteneur avant l'opération de chargement, pour revenir au cas précédent. Dans tous les cas, on réinjecte le même volume sous forme gazeuse que ce qui est prélevé sous forme liquide. Le rapport entre les densités liquide et gaz étant situé entre 500 et 1000, le débit de liquide à vaporiser par rapport au liquide soutiré est faible, ce qui représente tout de même dans le cas actuel un débit très important.

10 L'invention consiste à remplir directement le stockage avec le CO₂ produit par l'unité de capture sous forme gazeuse, en éteignant ou réduisant la charge de l'unité de liquéfaction le temps du chargement d'un navire-citerne. On évitera ainsi de dépenser de l'énergie pour vaporiser le CO₂.

15 Une variante de l'invention consiste à envoyer, lorsqu'un navire-citerne arrive à vide ou qu'il faut le purger et le charger de CO₂ gazeux sous pression, le CO₂ gazeux éventuellement froid directement aux stockages du navire-citerne plutôt qu'au liquéfacteur.

Cela suppose d'être sûr de pouvoir disposer des molécules de CO₂ pendant le chargement du navire-citerne, sous peine de tirer au vide les capacités de stockage. Il sera éventuellement opportun de conserver un organe de vaporisation du liquide de secours.

20 US-A-5505232 décrit un appareil de liquéfaction de dioxyde de gaz naturel comprenant des moyens pour envoyer le gaz liquéfié vers un stockage. Le gaz formé dans le stockage sert à mettre en pression un autre stockage.

25 Selon un objet de l'invention, il est prévu un appareil intégré de liquéfaction de dioxyde de carbone et de stockage de dioxyde de carbone liquide comprenant au moins un stockage, une unité de liquéfaction dans lequel un débit de dioxyde de carbone gazeux est liquéfié et envoyé au ou à un des stockages et une conduite pour envoyer au moins une partie du débit de dioxyde de carbone gazeux au stockage ou à un des stockages sans l'avoir liquéfié dans l'unité de liquéfaction.

30 Eventuellement la conduite n'est pas reliée à l'unité de liquéfaction ou la conduite est reliée à l'unité de liquéfaction uniquement par l'entrée d'un

compresseur de gaz ou d'un échangeur de refroidissement de gaz de l'unité de liquéfaction.

Eventuellement l'appareil comprend des moyens pour envoyer tout le débit de dioxyde de carbone gazeux au stockage.

5 Le stockage auquel est reliée la conduite de dioxyde de carbone gazeux peut être une citerne d'un navire-citerne et/ou le stockage rempli par le liquide provenant du liquéfacteur.

L'appareil peut comprendre une conduite reliant la tête d'un stockage avec l'unité de liquéfaction.

10 La conduite pour envoyer le gaz dérivé du débit de dioxyde de carbone gazeux au stockage ou à un des stockages peut être une conduite reliant la tête d'un stockage avec l'entrée d'un compresseur ou d'un échangeur de l'unité de liquéfaction.

Préférentiellement la même conduite sert à amener du dioxyde de carbone gazeux d'un liquéfacteur ou en amont d'un liquéfacteur vers un
15 stockage et à amener du dioxyde de carbone gazeux, vers ce liquéfacteur pour y être liquéfié. L'unité de liquéfaction comprenant un compresseur, un échangeur pour refroidir le gaz comprimé et le liquéfier et un récipient pour accumuler le liquide formé, le dioxyde de carbone gazeux provenant du
20 stockage peut être envoyé en amont du compresseur ou de l'échangeur selon la pression à laquelle il se trouve.

Selon un autre objet de l'invention il est prévu un procédé de régulation en pression de stockage de dioxyde de carbone liquide dans lequel un débit de dioxyde de carbone gazeux est liquéfié dans une unité de liquéfaction puis
25 envoyé au stockage et caractérisé en ce qu'au moins une partie du débit de dioxyde de carbone gazeux ou un gaz dérivé de ce débit est envoyé à un ou au stockage, sans avoir été liquéfié, comme gaz de pressurisation ou pour conserver la pression du stockage lorsque l'on soutire du liquide.

Eventuellement du dioxyde de carbone gazeux est envoyé du stockage
30 vers l'unité de liquéfaction.

Selon d'autres caractéristiques facultatives :

- on arrête ou réduit significativement la charge de l'étape de liquéfaction et on envoie le débit de dioxyde de carbone gazeux vers le stockage ;

- on envoie le gaz de pressurisation au stockage si on envoie du liquide du stockage à un autre récipient ;

- on envoie le gaz de pressurisation au stockage uniquement si on envoie du liquide du stockage à un autre récipient ou pour la première
5 pressurisation du stockage ;

- on vaporise une partie du liquide stocké dans le stockage et on la renvoie sous forme gazeuse au stockage comme deuxième gaz de pressurisation.

La vaporisation de 100 OONm³ de CO₂ à 7bars correspond à la chaleur
10 de condensation de 30 tonnes de vapeur basse pression.

L'invention sera décrite en plus de détail en se référant à la figure qui montre un appareil selon l'invention.

Un débit de dioxyde de carbone gazeux 1 est envoyé à un liquéfacteur 2. Le liquéfacteur 2 comprend un compresseur, un échangeur pour refroidir le gaz
15 comprimé et le liquéfier et un récipient pour accumuler le liquide formé. Ces éléments ne sont pas illustrés.

Le dioxyde de carbone liquide produit 3 est envoyé à un stockage 7. De temps en temps le liquide contenu dans le stockage 7 est soutiré au moyen d'une pompe 11 et une conduite 9 pour être envoyé à un navire-citerne ou autre
20 récipient.

Pour pressuriser le stockage 7 ou pour maintenir la pression lors d'un soutirage de liquide 9, un débit de gaz 5 est envoyé du liquéfacteur 3 à la tête du stockage 7. Ce gaz peut être une partie 1A du gaz d'alimentation 1. Dans ce cas, la liquéfaction est arrêtée ou fonctionne à charge réduite pendant l'envoi
25 de gaz 1 vers le stockage. Sinon le gaz 5 peut être un gaz dérivé du gaz d'alimentation 1 par une étape de purification, par exemple.

Il est également possible d'envoyer le gaz 5 à un autre stockage tel qu'un navire-citerne 13. La citerne du navire 13 peut recevoir une partie 1B du gaz d'alimentation 1A ou une partie 5A du gaz 5 traité dans le liquéfacteur 2.

30 Eventuellement on envoie le gaz de pressurisation 1A, 1B au stockage 7, 13 uniquement si on envoie du liquide 9 du stockage à un autre récipient, par exemple le navire 13, ou pour la première pressurisation du stockage.

Les conduites d'envoi de dioxyde de carbone gazeux vers les stockages 7, 13 peuvent également permettre ponctuellement le renvoi de dioxyde de

carbone gazeux vers l'unité de liquéfaction 2. Ceci permet par exemple d'éviter une surpression. De même, lorsqu'un navire-citerne doit être purgé pour maintenance, plutôt que de mettre à l'air le CO₂ qu'il contient, on transfère le CO₂ gazeux vers le liquéfacteur à travers la conduite qui sert à mettre en

5 pression la citerne du navire-citerne. Il faut noter que la pression du CO₂ dans le navire-citerne va chuter à mesure qu'on le vide et qu'il faut donc à un moment donné de la procédure envoyer le CO₂ à l'aspiration du compresseur du liquéfacteur plutôt que directement au niveau de l'échangeur de liquéfaction.

REVENDICATIONS

1. Appareil intégré de liquéfaction de dioxyde de carbone et de stockage de dioxyde de carbone liquide comprenant au moins un stockage (7, 13), une unité de liquéfaction (2) dans lequel un débit de dioxyde de carbone gazeux est liquéfié et envoyé au ou à un des stockages (7) et une conduite pour envoyer au moins une partie du débit de dioxyde de carbone gazeux au stockage (7) ou à un des stockages (7, 13), sans l'avoir liquéfié dans l'unité de liquéfaction.
2. Appareil selon la revendication 1 dans lequel la conduite n'est pas reliée à l'unité de liquéfaction.
3. Appareil selon la revendication 1 dans lequel la conduite est reliée à l'unité de liquéfaction uniquement par l'entrée d'un compresseur de gaz ou d'un échangeur de refroidissement de gaz de l'unité de liquéfaction.
4. Appareil selon la revendication 3 dans lequel la conduite relie la tête d'un stockage avec l'entrée d'un compresseur ou d'un échangeur de l'unité de liquéfaction.
5. Appareil selon l'une des revendications précédentes dans lequel le stockage auquel est reliée la conduite de dioxyde de carbone gazeux est une citerne d'un navire-citerne (13).
6. Procédé de régulation en pression de stockage de dioxyde de carbone liquide dans lequel un débit de dioxyde de carbone gazeux est liquéfié dans une unité de liquéfaction puis envoyé à un stockage (7) et caractérisé en ce qu'au moins une partie du débit de dioxyde de carbone gazeux est envoyé à un ou au stockage (7, 13), sans avoir été liquéfiée, comme gaz de pressurisation ou pour conserver la pression du stockage (7) lorsque l'on soutire du liquide du stockage.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel du dioxyde de carbone gazeux est envoyé du stockage vers l'unité de liquéfaction

5 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7 dans lequel on arrête ou réduit significativement la charge de l'étape de liquéfaction et on envoie le débit de dioxyde de carbone gazeux vers le stockage (7, 13).

10 9. Procédé selon les revendications 6,7 ou 8 dans lequel on envoie le gaz de pressurisation au stockage (7) si on envoie du liquide (9) du stockage à un autre récipient (13).

15 10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel on envoie le gaz de pressurisation au stockage (7) uniquement si on envoie du liquide (9) du stockage à un autre récipient (13) ou pour la première pressurisation du stockage.

20 11. Procédé selon la revendication 6 à 10 dans lequel on vaporise une partie du liquide stocké dans le stockage (7) et on la renvoie sous forme gazeuse au stockage comme deuxième gaz de pressurisation.

12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11 dans lequel du dioxyde de carbone gazeux est envoyé du stockage (7, 13) vers l'unité de liquéfaction (2).

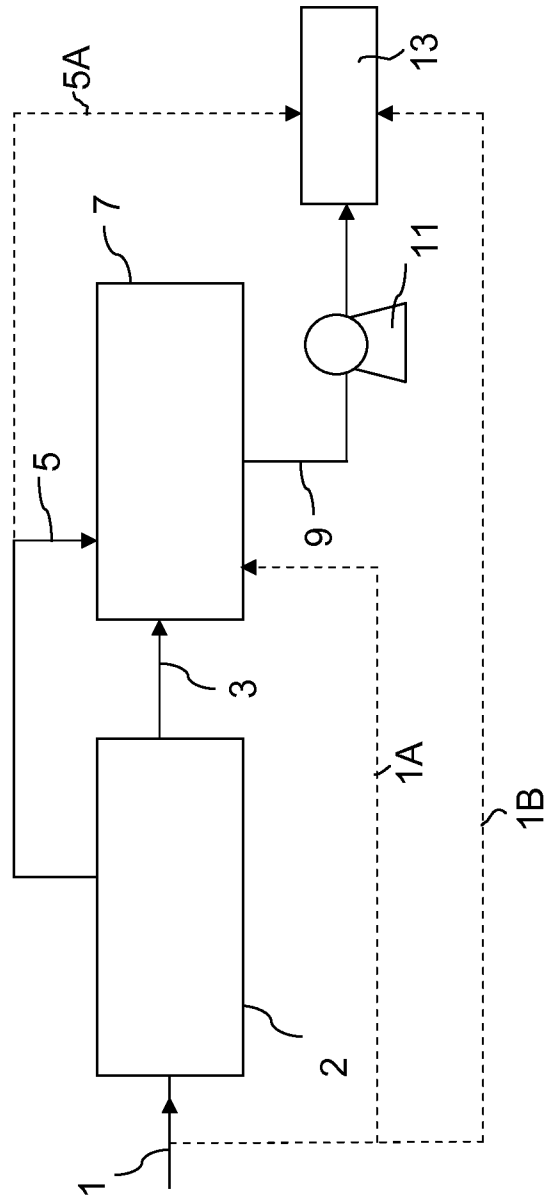


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/060594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F17C6/00 F17C5/04 F17C9/02
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification **System** followed by classification **symbols**)
F17C F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 505 232 A (BARCLAY JOHN A [CA]) 9 April 1996 (1996-04-09) the whole document	1-12
X	US 2008/245101 AI (DUBETTI ER-GRENI ER RICHARD [FR] ET AL) 9 October 2008 (2008-10-09) the whole document	1,6
A	FR 2 865 018 AI (AI R LIQUIDE [FR]) 15 July 2005 (2005-07-15) the whole document	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the général state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 August 2011	Date of mailing of the international search report 26/08/2011
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ni col , Bori s
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/060594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5505232	A	09-04-1996 CA 2117718 A1	21-04-1995
US 2008245101	A1	09-10-2008 EP 2056051 A1	06-05-2009
FR 2865018	A1	15-07-2005 EP 1725806 A1	29-11-2006
		WO 2005075882 A1	18-08-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/060594

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 5505232	A	09-04-1996	CA	2117718	A1	21-04-1995

US 2008245101	A1	09-10-2008	EP	2056051	A1	06-05-2009

FR 2865018	A1	15-07-2005	EP	1725806	A1	29-11-2006
			WO	2005075882	A1	18-08-2005
