

12

DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITE

A3

22 Date de dépôt : 11.05.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.08.23 Bulletin 23/32.

56 Les certificats d'utilité ne sont pas soumis à la
procédure de rapport de recherche.

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE Société Anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : GUENEGO Bertille, GAERTNER
Axelle et MOREL Thomas.

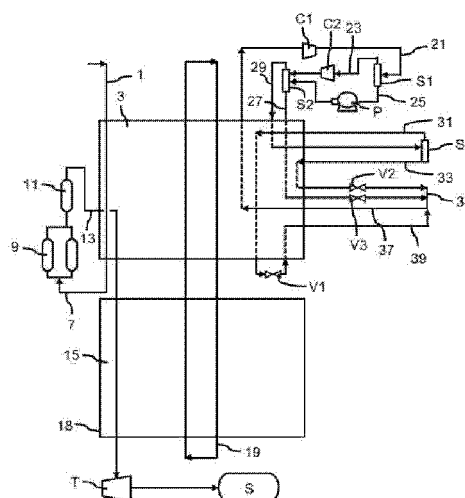
73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE Société Anonyme.

74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE.

54 Procédé et appareil de liquéfaction d'hydrogène.

57 Titre : Procédé et appareil de liquéfaction d'hydrogène
Dans un procédé de liquéfaction d'hydrogène, on refroidit un débit d'hydrogène (1) à au moins 20 bars abs et à une température initiale jusqu'à une température d'au moins 133K dans une étape de pré refroidissement dans une première ligne d'échange (3) comprenant au moins un échangeur de chaleur, au moyen d'un cycle fermé de réfrigération utilisant un fluide réfrigérant comprenant au moins trois composants dont au moins un premier composant plus volatil qu'au moins un deuxième composant, le deuxième composant étant plus volatil qu'au moins un troisième composant, le cycle de réfrigération comprenant au moins trois étapes de condensation partielle (S1, S2, S3) à des températures différentes inférieures à la température initiale et supérieures à la température d'au moins 133K.

Figure de l'abrégé : FIG.1



Description

Titre de l'invention : Procédé et appareil de liquéfaction d'hydrogène

- [0001] La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de liquéfaction d'hydrogène, du type utilisant un cycle à réfrigérants mixtes.
- [0002] L'usage de réfrigérants mixtes pour la liquéfaction d'hydrogène est connu de FR2723183, US2004/0148962, WO2017154044, WO2018/134846, EP 3368630 et EP3368845.
- [0003] "Mixed Refrigerants for High Efficiency Hydrogen Pre-cooling", poster du 19ème World Hydrogen Conference, 2012 de Walnum et al. décrit un cycle de réfrigérants mixtes dérivé du procédé de US3763658. Dans le schéma, on peut observer que le débit devant atteindre la température la plus froide de la section de prérefroidissement doit être celui qui est le plus riche en composants lourds.
- [0004] Dans ce texte:
- [0005] • Un circuit fermé est un cycle n'ayant ni sortie ni entrée régulière à part le rajout de fluide de cycle pour compenser des pertes inévitables et pour maintenir la composition désirée
- Un cycle ouvert est un cycle comprenant au moins une entrée régulière du fluide de cycle et au moins une sortie régulière du fluide de cycle.
- Un cycle semi-ouvert est un cycle comprenant au moins une entrée régulière du fluide de cycle et au moins deux sorties régulières du fluide de cycle.
- Un liquéfacteur d'hydrogène comprend une section de prérefroidissement pour amener l'hydrogène à une température intermédiaire d'environ 80K et une section finale pour refroidir l'hydrogène d'environ 80K à 30K. Après s'être refroidi dans les deux sections, l'hydrogène se liquéfie. Il est connu d'utiliser un réfrigérant comprenant plusieurs composants dont de l'azote et des hydrocarbures dans un cycle fermé pour refroidir la section de prérefroidissement.
- [0006] Il est avantageux de refroidir le plus possible dans la section de prérefroidissement afin de limiter le refroidissement à effectuer dans la section finale où le refroidissement est moins efficace car reposant majoritairement sur la chaleur sensible de l'hydrogène. Or en dessous d'une température donnée, il y a un risque de démixtion et/ou de gel pour les composants les plus lourds du cycle avec le réfrigérant multicomposant. L'invention propose de diviser le réfrigérant multicomposant en plusieurs débits ayant des compositions différentes, étant plus ou moins enrichis en composants légers et lourds. Ceci permet aux débits contenant moins de composants lourds d'atteindre les

températures les plus basses, alors que les débits contenant plus de composants lourds ne sont refroidis que jusqu'à une température plus élevée.

[0007] Ceci permet d'améliorer la sécurité et l'efficacité énergétique du procédé.

[0008] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de liquéfaction d'hydrogène comprenant les étapes de:

- [0009] i. refroidir un débit d'hydrogène à au moins 20 bars abs et à une température initiale jusqu'à une température d'au moins 133K dans une étape de pré refroidissement dans une première ligne d'échange comprenant au moins un échangeur de chaleur,
- ii. refroidir le débit d'hydrogène à partir de la température d'au moins 133K jusqu'à une température en dessous de la température critique de l'hydrogène, en particulier en dessous de 25K dans une deuxième ligne d'échange
- iii. liquéfier le débit d'hydrogène refroidi jusqu'à la température en dessous de la température critique pour obtenir un débit d'hydrogène liquide
- iv. dans lequel le débit d'hydrogène est refroidi jusqu'à la température d'au moins 133K au moyen d'un cycle fermé de réfrigération utilisant un fluide réfrigérant comprenant au moins trois composants dont au moins un premier composant plus volatil qu'au moins un deuxième composant, le deuxième composant étant plus volatil qu'au moins un troisième composant,

[0010] le cycle de réfrigération comprenant au moins trois étapes de condensation partielle à des températures différentes inférieures à la température initiale et supérieures à la température d'au moins 133K, permettant de séparer le fluide en produisant un gaz enrichi en ses composants plus volatils et un liquide enrichi en ses composant moins volatils l'enrichissant en ses composants

[0011] le cycle de réfrigération comprenant

- [0012] i. compression dans un compresseur centrifuge où le débit entier de fluide de cycle est comprimé depuis une pression d'entre 1.1 bara et 6 bara, de préférence entre 1.4 et 3 bara, jusqu'à une pression d'entre 6 bara et 20 bara, de préférence entre 8 bara et 15 bara
- ii. refroidissement du fluide de cycle comprimé dans le compresseur centrifuge pour former un fluide diphasique
- iii. séparation du fluide diphasique dans un premier séparateur de phases
- iv. compression du gaz provenant du premier séparateur de phases et pressurisation du liquide provenant du premier séparateur de phases jusqu'à une pression d'entre 50 bara et 70 bar, de préférence entre 55 bara et 65 bara
- v. envoi du gaz comprimé et du liquide pressurisé à un deuxième séparateur de phases
- vi. séparation du gaz comprimé et du liquide pressurisé dans le deuxième sé-

- parateur de phases pour former un gaz et un liquide
- vii. refroidissement du gaz dans la première ligne d'échange jusqu'à une température intermédiaire de celle-ci pour le condenser partiellement
 - viii. envoi du gaz condensé partiellement dans un troisième séparateur de phases
 - ix. refroidissement d'un gaz du troisième séparateur de phases pour amener à l'extrémité la plus froide de la première ligne d'échange pour former un liquide
 - x. détente du liquide formé dans l'étape ix) dans une vanne ou une turbine pour former un fluide détendu et renvoi du fluide détendu se réchauffer dans la première ligne d'échange pour former au moins une partie du fluide comprimé dans le compresseur centrifuge.

[0013] Selon d'autres aspects facultatifs :

- [0014] • le fluide de cycle comprend entre trois et cinq composants choisis dans le groupe: azote, méthane, éthane ou éthylène, propane ou propène, butane ou butène, isopentane.
- le fluide de cycle comprend : n-butane ou i-butane ou butylène ou but-1-ène ou Z-but-2-ène ou E-but-2-ène
 - le fluide de cycle comprend 2-méthylpropène
 - le fluide de cycle comprend au moins un composant léger choisi dans le groupe : azote, méthane, au moins un composant moyen choisi dans le groupe : éthane, éthylène, propane, propène, butane, butène et au moins un composant lourd qui est de l'isopentane ou, si le composant moyen est choisi dans le groupe : éthane, éthylène, propane, propène, du butane.
 - le fluide de cycle comprend entre 38 et 51% de composant(s) léger(s), entre 31% -39% de composant(s) moyen(s) et entre 16-24% de composant(s) lourd(s), le total étant égal à 100%.
 - le gaz provenant du deuxième séparateur de phases contient moins de 5% du composant(s) lourd(s) et éventuellement au moins 28% de composant léger ou composant légers.
 - le liquide provenant du deuxième séparateur de phases contient au moins 33% de composant(s) lourd(s) et éventuellement moins de 25% de composant léger ou composant légers.
 - le gaz du deuxième séparateur de phases est refroidi jusqu'à entre 0°C and -50°C, de préférence entre -20 and -45°C et rentre à cette température dans le troisième séparateur de phases.
 - le liquide du deuxième séparateur de phases est refroidi jusqu'à entre -30°C et -160°C, de préférence entre -110 et -150°C.
 - le gaz du troisième séparateur de phases contient moins que

- 0.4% de composant(s) lourd(s) et de préférence au moins 75% de composant(s) léger(s).
- le liquide du troisième séparateur de phases contient au moins 6 % du composant lourd et de préférence moins de 51% de composant léger ou de composants légers.
- le liquide du troisième séparateur de phases se refroidit dans la première ligne d'échange jusqu'à une température d'au plus -110°C, par exemple entre -30°C et -160°C, de préférence entre -110°C et -150°C est détendue dans une vanne ou une turbine jusqu'à une pression entre 1.5 bara et 10 bara, de préférence entre 2.2 bara et 3 bara, puis est renvoyé se réchauffer dans la ligne d'échange et ensuite est envoyé au compresseur pour être comprimé.
- le liquide du deuxième séparateur de phases se refroidit dans la première ligne d'échange jusqu'à une température d'au plus -110°C, par exemple entre -30°C et -160°C, de préférence entre -110°C et -150°C est détendue dans une vanne ou une turbine, éventuellement la vanne ou la turbine où est détendu le liquide refroidi du troisième séparateur de phases, jusqu'à une pression entre 1.5 bara et 10 bara, de préférence entre 2.2 bara et 3 bara, puis est renvoyé se réchauffer dans la première ligne d'échange et ensuite est envoyé au compresseur pour être comprimé.
- le liquide du troisième séparateur de phases se refroidit dans la première ligne d'échange jusqu'à une température d'au plus -110°C, par exemple entre -30°C et -160°C, de préférence entre -110°C et -150°C, et se condense partiellement avant d'être envoyé à un quatrième séparateur de phases.
- le débit d'hydrogène refroidi jusqu'à une température d'au moins 133K dans la première ligne d'échange comprenant au moins un échangeur de chaleur est envoyé à une unité d'adsorption opérant à une température cryogénique et ensuite à une unité de conversion catalytique avant d'être refroidi de nouveau dans la première ligne d'échange pour former un débit épuré qui est refroidi dans la deuxième ligne d'échange.

[0015] Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu un appareil de liquéfaction d'hydrogène comprenant :

- [0016] i. une première ligne d'échange comprenant au moins un échangeur de chaleur et des moyens pour envoyer un débit d'hydrogène à au moins 20 bars abs et à une température initiale se refroidir jusqu'à une température d'au moins 133K dans une étape de pré refroidissement dans la première ligne d'échange,
- ii. une deuxième ligne d'échange et des moyens pour envoyer le débit d'hydrogène à partir de la température d'au moins 133K se refroidir jusqu'à une température en dessous de la température critique de l'hydrogène, en par-

- ticulier en dessous de 25K, dans la deuxième ligne d'échange
 - iii. des moyens pour liquéfier le débit d'hydrogène refroidi jusqu'à la température en dessous de la température critique pour obtenir un débit d'hydrogène liquide
 - iv. un cycle fermé de réfrigération utilisant un fluide réfrigérant comprenant au moins trois composants dont au moins un premier composant plus volatil qu'au moins un deuxième composant, le deuxième composant étant plus volatil qu'au moins un troisième composant,, la première ligne d'échange étant reliée au cycle fermé de réfrigération
- [0017] le cycle de réfrigération comprenant au moins trois étapes de condensation partielle à des températures différentes inférieures à la température initiale et supérieures à la température d'au moins 133K, permettant de séparer le fluide en produisant un gaz enrichi en ses composants plus volatils et un liquide enrichi en ses composant moins volatils l'enrichissant en ses composants
- [0018] le cycle de réfrigération comprenant
- [0019]
 - i. un compresseur centrifuge pour comprimer le débit entier de fluide de cycle depuis une pression d'entre 1.1 bara et 6 bara, de préférence entre 1.4 et 3 bara, jusqu'à une pression d'entre 6 bara et 20 bara, de préférence entre 8 bara et 15 bara
 - ii. des moyens de refroidissement du fluide de cycle comprimé dans le compresseur centrifuge pour former un fluide diphasique
 - iii. un premier séparateur de phases pour séparation du fluide diphasique
 - iv. des moyens pour la compression du gaz provenant du premier séparateur de phases et des moyens pour la pressurisation du liquide provenant du premier séparateur de phases jusqu'à une pression d'entre 50 bara et 70 bar, de préférence entre 55 bara et 65 bara
 - v. un deuxième séparateur de phases et des moyens pour envoyer gaz comprimé et le liquide pressurisé au deuxième séparateur de phases où
 - vi. gaz comprimé et le liquide pressurisé pour former un gaz et un liquide
 - vii. des moyens pour envoyer le gaz du deuxième séparateur de phases se refroidir dans la première ligne d'échange jusqu'à une température intermédiaire de celle-ci pour le condenser partiellement
 - viii. un troisième séparateur de phases
 - ix. et des moyens pour envoi du gaz condensé partiellement dans le troisième séparateur de phases
 - x. des moyens pour envoyer le gaz du troisième séparateur de phases se refroidir dans la première ligne d'échange pour amener à l'extrémité la plus froide de la première ligne d'échange pour former un liquide et du gaz

- xi. une vanne ou une turbine de détente du liquide formé dans la caractéristique ix) pour former un fluide détendu et des moyens pour envoyer le fluide détendu dans la vanne ou la turbine se réchauffer dans la ligne d'échange pour former au moins une partie du fluide comprimé dans le compresseur centrifuge.
- [0020] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux figures.
- [0021] [Fig.1] représente un procédé selon l'invention.
- [0022] [Fig.2] représente une variante de la [Fig.1].
- [0023] [Fig.1] montre un liquéfacteur d'hydrogène comprenant une première ligne d'échange 3 et une deuxième ligne d'échange 18.
- [0024] Un débit d'hydrogène gazeux à au moins 20 bars abs et à une température initiale est refroidi dans une première ligne d'échange 1 comprenant au moins un échangeur de chaleur jusqu'à une température d'au moins 133K, les frigories nécessaires étant fournies au moins partiellement par un cycle de réfrigération utilisant un fluide à au moins trois composants comme fluide de cycle.
- [0025] Le débit 1 parcourt complètement la première ligne d'échange 3 de son extrémité la plus chaude jusqu'à son extrémité la plus froide et ensuite est épuré comme gaz 7 dans une unité d'épuration 9 par adsorption à température cryogénique. Le gaz épuré passe dans une unité de conversion catalytique pour une première étape de conversion de l'hydrogène sous forme ortho en forme para. Comme cette conversion est exothermique, il est nécessaire par la suite de refroidir l'hydrogène 13 sortant de l'unité 9 dans la première ligne d'échange 3 avant de l'envoyer poursuivre son refroidissement dans la deuxième ligne d'échange 18.
- [0026] En se refroidissant dans la deuxième ligne d'échange 18 jusqu'à une température en dessous de la température critique de l'hydrogène, en particulier en dessous de 25K, l'hydrogène 13 subit une deuxième étape de conversion de l'hydrogène sous forme ortho en forme para. L'hydrogène sortant de la deuxième ligne d'échange 18 est détendu dans une turbine T pour former le liquide et le liquide est stocké dans un stockage S.
- [0027] Le refroidissement de la deuxième ligne d'échange 18 est assuré par un cycle fermé ou partiellement ouvert de réfrigération 19 qui n'est pas illustré dans le détail. Ce cycle assure également une partie de la réfrigération de la première ligne d'échange.
- [0028] Une autre partie de la réfrigération de la première ligne d'échange est assurée par un cycle fermé de réfrigération utilisant un fluide réfrigérant comprenant au moins trois composants dont au moins un premier composant plus volatil qu'au moins un deuxième composant, le deuxième composant étant plus volatil qu'au moins un troisième composant.
- [0029] Le cycle de réfrigération comprend au moins deux étapes de condensation partielle à

des températures différentes inférieures à la température initiale et supérieures à la température d'au moins 133K, permettant de séparer le fluide en produisant un gaz enrichi en ses composants plus volatils et un liquide enrichi en ses composants moins volatils l'enrichissant en ses composants

- [0030] Le fluide est comprimé à partir d'une pression d'entre 1.1 bara et 6 bara, de préférence entre 1.4 et 3 bara dans un compresseur centrifuge C1 jusqu'à une pression, d'entre 5 bara et 15 bara, de préférence entre 9 bara et 11 bara pour former le fluide diphasique 21. Ce fluide 21 est séparé dans un premier séparateur de phase S1. Le gaz 23 du premier séparateur S1 est comprimé dans un compresseur C2 et le liquide 25 du premier séparateur S1 est pressurisé par une pompe P. Les fluides 23, 25 à une pression entre 50 et 70 bara, voire entre 55 et 65 bara, sont envoyés à un deuxième séparateur de phases S2. Le gaz 29 du séparateur de phase S2 est refroidi en l'envoyant au bout chaud de la première ligne d'échange 3 où il se refroidit jusqu'à une température intermédiaire T1 et se condense partiellement. Le fluide diphasique formé sort de la ligne d'échange 3 pour être envoyé à un troisième séparateur de phases S3. Le gaz 31 du troisième séparateur de phases S3 est renvoyé à la première ligne d'échange et se refroidit jusqu'au bout froid de celle-ci et est détendu dans une vanne V1. Le liquide ainsi formé 39 se réchauffe dans la première ligne d'échange.
- [0031] Le liquide 27 du deuxième séparateur de phases S2 se refroidit du bout froid de la première ligne d'échange 3 jusqu'à une température intermédiaire T3, sort de la ligne d'échange et est détendu dans une vanne V3.
- [0032] Le liquide 33 du troisième séparateur de phases S3 est réintroduit dans la ligne d'échange 3, se refroidit, sort de la ligne d'échange à une température T2, est détendu dans une vanne V2 et est mélangé avec le liquide détendu 27 pour former un liquide 35. Le liquide 35 est mélangé avec le liquide 39 réchauffé depuis le bout froid jusqu'à une température T5 pour former un liquide 37. Le liquide 37 est renvoyé à la première ligne d'échange à une température T4 et se réchauffe jusqu'au bout chaud en se vaporisant dans la première ligne d'échange. Ainsi ce liquide vaporisé 27 constitue le gaz alimentant le compresseur C1.
- [0033] Le fluide de cycle comprend entre trois et cinq composants choisis dans le groupe: azote, méthane, éthane ou éthylène, propane ou propène, butane ou butène, pentane.
- [0034] De préférence le fluide de cycle comprend au moins un composant léger choisi dans le groupe : azote, méthane, au moins un composant moyen choisi dans le groupe : éthane, éthylène, propane, propène, butane, butène et au moins un composant lourd qui est du pentane.
- [0035] De préférence, le fluide de cycle comprend entre 35 et 55% de composant léger, entre 25% - 45% de composant moyen et entre 10-30%, voire 16-24% de composant lourd, le total étant égal à 100%.

[0036] Cas de fluide de cycle à trois composants

[0037] Si le fluide de cycle contient exactement trois composants, sa composition sera de préférence :

- [0038] • Léger : 38 - 41%
- Moyen : 36 - 39%
- Lourd : 21 - 24%

[0039] Dans ce cas, la température à laquelle le gaz 31 sort de la première ligne d'échange est entre -140 et -146°C. La température à laquelle le gaz partiellement condensé 29 sort de la première ligne d'échange est entre -25°C et -35°C. La température à laquelle le liquide 27 sort de la première ligne d'échange est entre -125 et -140°C.

[0040] Le deuxième séparateur de phases S2 assure une première séparation des composants légers et lourds de façon à retrouver :

- [0041] • au moins 37% de composant(s) lourd(s) et/ou moins que 23% de composant(s) léger(s) dans la phase liquide 27
- moins que 5% de composant(s) lourd(s) et/ou au moins 28% de composant(s) léger(s) dans la phase gazeuse 29.

[0042] Le troisième séparateur de phases S3 assure une deuxième séparation des composants légers et lourds de façon à retrouver :

- [0043] • au moins 5% de composant lourdes et/ou moins que 51 % de composant légers dans la phase liquide 33
- moins que 0,4% de composant lourds et/ou au moins 76% de composants léger dans la phase gazeuse 31.

[0044] Cas de fluide de cycle à 4 ou 5 composants

[0045] Si le fluide de cycle contient exactement 4 ou exactement 5 composants. sa composition sera de préférence :

- [0046] • Léger(s) : 42 - 51% et de préférence entre 45% et 49%
- Moyen(s) : 32 - 37% et de préférence entre 33% et 35%
- Lourd(s) : 17 - 21% et de préférence entre 17% et 20%

[0047] Dans ce cas, la température à laquelle le gaz 31 sort de la première ligne d'échange est entre -140 et -185°C et de préférence entre -175°C et -185°C. La température à laquelle le gaz partiellement condensé 29 sort de la première ligne d'échange est entre -25°C et -45°C. La température à laquelle le liquide 27 sort de la première ligne d'échange est entre -110 et -150°C.

[0048] Le deuxième séparateur de phases S2 assure une première séparation des composants légers et lourds de façon à retrouver :

- [0049] • au moins 33% de composant lourdes et/ou moins que 25% de composant légers dans la phase liquide 27 et de préférence au moins 44% de composant lourd et/ou moins que 17% de composant légers

- moins que 5% de composant(s) lourd(s) et/ou au moins 61% de composant(s) léger(s) dans la phase gazeuse 29.

[0050] Le troisième séparateur de phases S3 assure une deuxième séparation des composants léger(s) et lourd(s) de façon à retrouver :

- [0051]
- au moins 7% de composant(s) lourd(s) et/ou moins que 51 % de composant(s) léger(s) dans la phase liquide 33 et de préférence au moins 10% de composant(s) lourd(s) et/ou moins que 35% de composant(s) léger(s)
 - moins que 0,3% de composant(s) lourd(s) et/ou au moins 76% de composant(s) léger(s) dans la phase gazeuse 31.

[0052] Dans la variante de la [Fig.2] la première ligne d'échange est composée de deux échangeurs de chaleur 3A, 3B. Le gaz du troisième séparateur de phases S3 est refroidi dans les échangeurs 3A, 3B jusqu'au bout froid puis détendu dans une vanne V1 et envoyé à un cinquième séparateur de phases S5. Le liquide 41 du cinquième séparateur de phases est envoyé se réchauffer dans l'échangeur 3B et ensuite se mélange avec le liquide d'un quatrième séparateur de phases S4 alimenté par les liquides des deuxième et troisième séparateurs de phases S2 ; S3. Le liquide formé 43 se vaporise dans l'échangeur de chaleur 3A et alimente le compresseur C1.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de liquéfaction d'hydrogène comprenant les étapes de :

- i. refroidir un débit d'hydrogène (1) à au moins 20 bars abs et à une température initiale jusqu'à une température d'au moins 133K dans une étape de pré refroidissement dans une première ligne d'échange (3) comprenant au moins un échangeur de chaleur,
- ii. refroidir le débit d'hydrogène à partir de la température d'au moins 133K jusqu'à une température en dessous de la température critique de l'hydrogène, en particulier en dessous de 25K dans une deuxième ligne d'échange (15)
- iii. liquéfier le débit d'hydrogène refroidi jusqu'à la température en dessous de la température critique pour obtenir un débit d'hydrogène liquide

dans lequel le débit d'hydrogène est refroidi jusqu'à la température d'au moins 133K au moyen d'un cycle fermé de réfrigération utilisant un fluide réfrigérant comprenant au moins trois composants dont au moins un premier composant plus volatil qu'au moins un deuxième composant, le deuxième composant étant plus volatil qu'au moins un troisième composant,

le cycle de réfrigération comprenant au moins trois étapes de condensation partielle à des températures différentes inférieures à la température initiale et supérieures à la température d'au moins 133K, permettant de séparer le fluide en produisant un gaz enrichi en ses composants plus volatils et un liquide enrichi en ses composant moins volatils l'enrichissant en ses composants

le cycle de réfrigération comprenant

- i. compression dans un compresseur centrifuge (C1) où le débit entier de fluide de cycle est comprimé depuis une pression d'entre 1.1 bara et 6 bara, de préférence entre 1.4 et 3 bara, jusqu'à une pression d'entre 6 bara et 20 bara, de préférence entre 8 bara et 15 bara
- ii. refroidissement du fluide de cycle comprimé dans le compresseur centrifuge pour former un fluide diphasique
- iii. séparation du fluide diphasique dans un premier séparateur de

- phases (S1)
- iv. compression du gaz provenant du premier séparateur de phases et pressurisation du liquide provenant du premier séparateur de phases jusqu'à une pression d'entre 50 bara et 70 bar, de préférence entre 55 bara et 65 bara
 - v. envoi du gaz comprimé et du liquide pressurisé à un deuxième séparateur de phases (S2)
 - vi. séparation du gaz comprimé et du liquide pressurisé dans le deuxième séparateur de phases pour former un gaz et un liquide
 - vii. refroidissement du gaz dans la première ligne d'échange jusqu'à une température intermédiaire de celle-ci pour le condenser partiellement
 - viii. envoi du gaz condensé partiellement dans un troisième séparateur de phases (S3)
 - ix. refroidissement d'un gaz (31) du troisième séparateur de phases pour l'amener à l'extrémité la plus froide de la première ligne d'échange pour former un liquide
 - x. détente du liquide formé dans l'étape ix) dans une vanne (V1) ou une turbine pour former un fluide détendu (39) et renvoi du fluide détendu se réchauffer dans la première ligne d'échange pour former au moins une partie du fluide comprimé dans le compresseur centrifuge.

- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 où le fluide de cycle comprend entre trois et cinq composants choisis dans le groupe: azote, méthane, éthane ou éthylène, propane ou propène, butane ou butène, isopentane.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 où le fluide de cycle comprend au moins un composant léger choisi dans le groupe : azote, méthane, au moins un composant moyen choisi dans le groupe : éthane, éthylène, propane, propène, butane, butène et au moins un composant lourd qui est de l'isopentane ou, si le composant moyen est choisi dans le groupe : éthane, éthylène, propane, propène, du butane.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3 dans lequel le fluide de cycle comprend entre 38 et 51% de composant(s) léger(s), entre 31% - 39% de composant(s) moyen(s) et entre 16-24% de composant(s) lourd(s), le total étant égal à 100%.

- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 3 et éventuellement selon la revendication 4 dans lequel le gaz provenant (29) du deuxième séparateur de phases (S2) contient moins de 5% du composant(s) lourd(s) et éventuellement au moins 28% de composant léger ou composant légers.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 3 et éventuellement selon la revendication 4 dans lequel le liquide (27) provenant du deuxième séparateur de phases (S2) contient au moins 33% de composant(s) lourd(s) et éventuellement moins de 25% de composant léger ou composant légers.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le gaz (29) du deuxième séparateur de phases (S2) est refroidi jusqu'à entre 0°C et -50°C, de préférence entre -20 et -45°C et rentre à cette température dans le troisième séparateur de phases (S3).
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide (27) du deuxième séparateur de phases (S2) est refroidi jusqu'à entre -30°C and -160°C, de préférence -110 and -150°C.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 3 et éventuellement une autre des revendications précédentes dans lequel le gaz (31) du troisième séparateur de phases (S3) contient moins que 0.4% de composant(s) lourd(s) et de préférence au moins 75% de composant(s) léger(s).
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 3 et éventuellement une autre des revendications précédentes dans lequel le liquide (33) du troisième séparateur de phases (S3) contient au moins 6 % du composant lourd et de préférence moins de 51% de composant léger ou de composants légers.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide (33) du troisième séparateur de phases (S3) se refroidit dans la première ligne d'échange (3) jusqu'à une température d'au plus -110°C puis est détendue dans une vanne (V1) ou une turbine jusqu'à une pression entre 1.5 bara et 10 bara, de préférence entre 2.2 bara et 3 bara, puis est renvoyé se réchauffer dans la première ligne d'échange et ensuite est envoyé au compresseur (C1) pour être comprimé.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide (27) du deuxième séparateur de phases (S2) se refroidit dans la première ligne d'échange jusqu'à une température d'au plus -110°C puis est détendu dans une vanne (V1) ou une turbine, éventuellement la vanne ou la turbine où est détendu le liquide refroidi (33) du troisième séparateur de phases (S3), jusqu'à une pression entre 1.5 bara et 10 bara, de préférence entre 2.2 bara et 3 bara, puis est renvoyé se réchauffer dans la ligne d'échange et ensuite est envoyé au compresseur (C1) pour

être comprimé.

[Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel le liquide du troisième séparateur de phases (S3) se refroidit dans la première ligne d'échange (3) jusqu'à une température d'au plus -110°C et se condense partiellement avant d'être envoyé à un quatrième séparateur de phases (S4).

[Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications principales dans lequel le débit d'hydrogène (1) refroidi jusqu'à une température d'au moins 133K dans la première ligne d'échange (3) comprenant au moins un échangeur de chaleur est envoyé à une unité d'adsorption (9) opérant à une température cryogénique et ensuite à une unité de conversion catalytique (11) avant d'être refroidi de nouveau dans la première ligne d'échange pour former un débit épuré qui est refroidi dans la deuxième ligne d'échange (15).

[Revendication 15] Appareil de liquéfaction d'hydrogène comprenant :

- i. une première ligne d'échange (3) comprenant au moins un échangeur de chaleur et des moyens pour envoyer un débit d'hydrogène à au moins 20 bars abs et à une température initiale se refroidir jusqu'à une température d'au moins 133K dans une étape de pré refroidissement dans la première ligne d'échange,
- ii. une deuxième ligne d'échange (15) et des moyens pour envoyer le débit d'hydrogène à partir de la température d'au moins 133K se refroidir jusqu'à une température en dessous de la température critique de l'hydrogène, en particulier en dessous de 25K, dans la deuxième ligne d'échange,
- iii. des moyens pour liquéfier le débit d'hydrogène refroidi jusqu'à la température en dessous de la température critique pour obtenir un débit d'hydrogène liquide,
- iv. un cycle fermé de réfrigération utilisant un fluide réfrigérant comprenant au moins trois composants dont au moins un premier composant plus volatil qu'au moins un deuxième composant, le deuxième composant étant plus volatil qu'au moins un troisième composant,, la première ligne d'échange étant reliée au cycle fermé de réfrigération

le cycle de réfrigération comprenant au moins trois étapes de

condensation partielle à des températures différentes inférieures à la température initiale et supérieures à la température d'au moins 133K, permettant de séparer le fluide en produisant un gaz enrichi en ses composants plus volatils et un liquide enrichi en ses composant moins volatils l'enrichissant en ses composants

le cycle de réfrigération comprenant

- i. un compresseur centrifuge pour comprimer le débit entier de fluide de cycle depuis une pression d'entre 1.1 bara et 6 bara, de préférence entre 1.4 et 3 bara, jusqu'à une pression d'entre 6 bara et 20 bara, de préférence entre 8 bara et 15 bara
- ii. des moyens de refroidissement du fluide de cycle comprimé dans le compresseur centrifuge pour former un fluide diphasique,
- iii. un premier séparateur de phases (S1) pour séparation du fluide diphasique
- iv. des moyens pour compression du gaz provenant du premier séparateur de phases et des moyens pour pressurisation du liquide provenant du premier séparateur de phases jusqu'à une pression d'entre 50 bara et 70 bar, de préférence entre 55 bara et 65 bara
- v. un deuxième séparateur de phases et des moyens pour envoyer gaz comprimé et le liquide pressurisé au deuxième séparateur de phases où
- vi. le gaz comprimé et le liquide pressurisé pour former un gaz et un liquide
- vii. des moyens pour envoyer le gaz du deuxième séparateur de phases se refroidir dans la première ligne d'échange jusqu'à une température intermédiaire de celle-ci pour le condenser partiellement
- viii. un troisième séparateur de phases
- ix. et des moyens pour envoi du gaz condensé partiellement dans le troisième séparateur de phases
- x. des moyens pour envoyer le gaz du troisième séparateur de phases se refroidir dans la première ligne d'échange pour amener à l'extrémité la plus froide de la première ligne d'échange pour former un liquide
- xi. une vanne ou une turbine de détente du liquide formé dans la

caractéristique ix) pour former un fluide détendu et des moyens pour envoyer le fluide détendu dans la vanne ou la turbine se réchauffer dans la ligne d'échange pour former au moins une partie du fluide comprimé dans le compresseur centrifuge.

[Fig. 1]

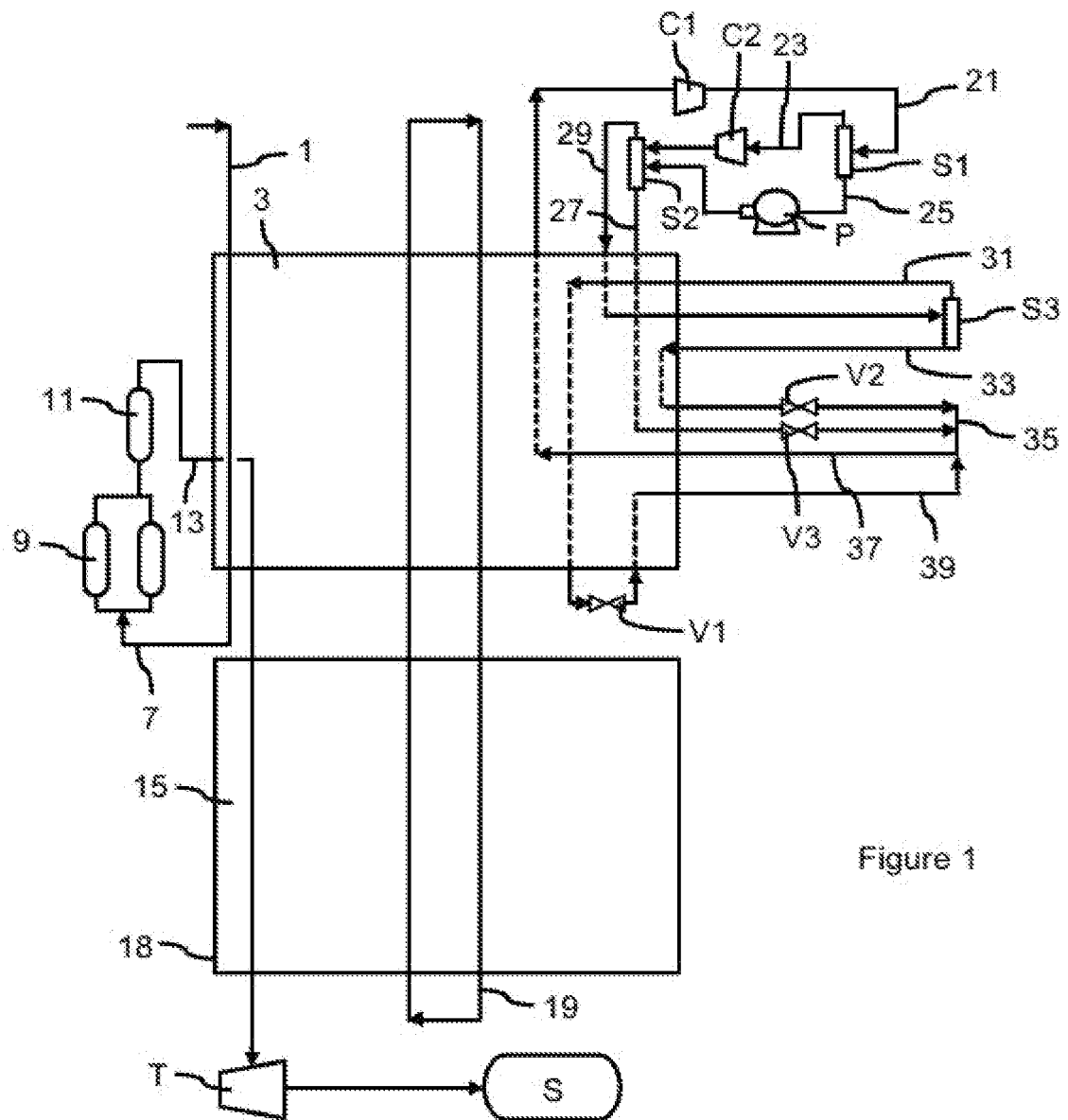


Figure 1

[Fig. 2]

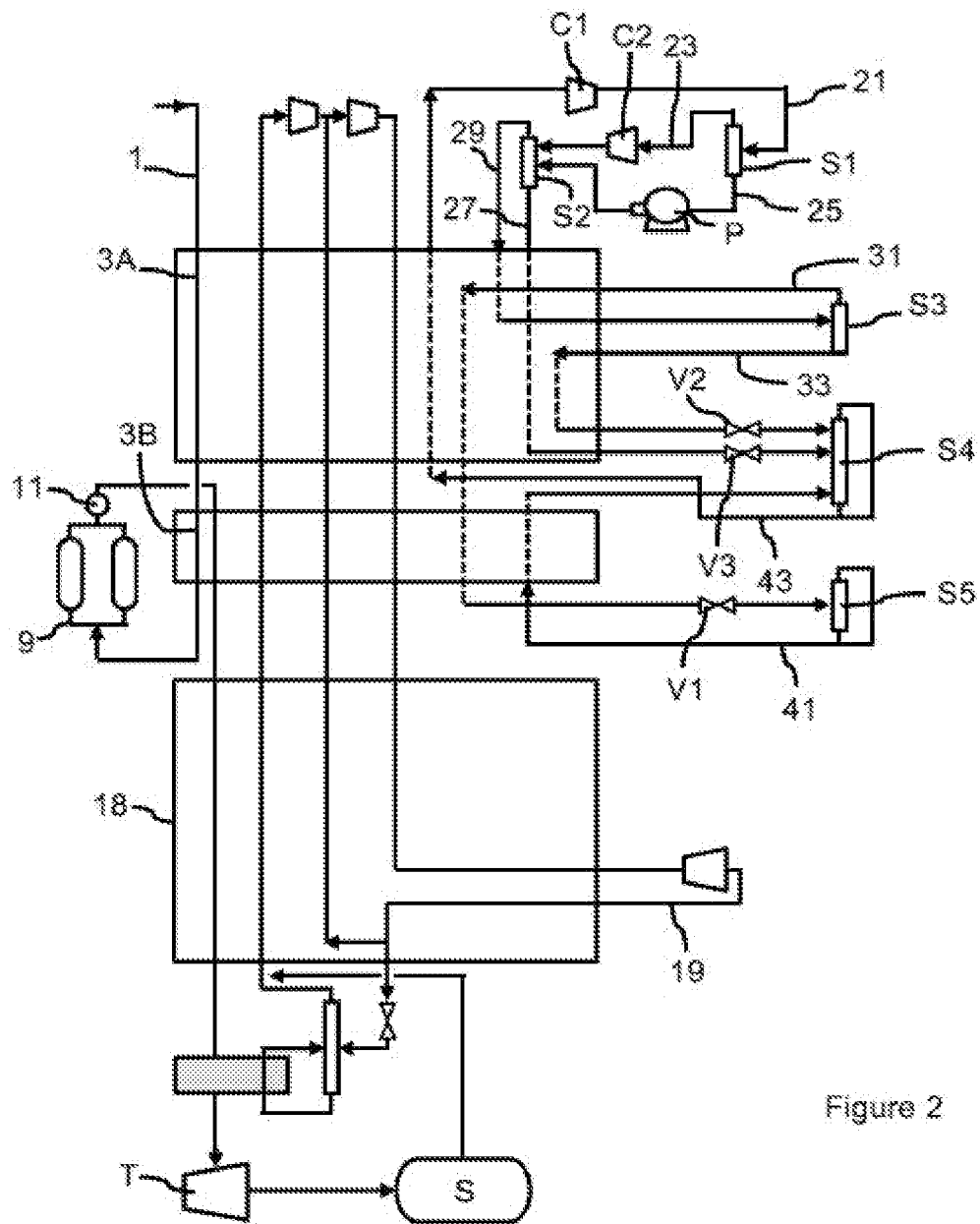


Figure 2