

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 133 664

②① N° d'enregistrement national : **22 02427**

⑤① Int Cl⁸ : **F 25 J 1/02 (2022.01)**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé et appareil de refroidissement d'hydrogène.

②② Date de dépôt : 18.03.22.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 22.09.23 Bulletin 23/38.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.02.24 Bulletin 24/05.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑦ 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 PROCEDES GEORGES CLAUDE Société
Anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : PAGES Baptiste et TURMEL
Vanessa.

⑦③ Titulaire(s) : *L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES
PROCEDES GEORGES CLAUDE Société Anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *L'AIR LIQUIDE SOCIETE
ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION
DES PROCEDES GEORGES CLAUDE.*

FR 3 133 664 - B1



Description

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

- [0001] La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de refroidissement d'hydrogène.
- [0002] Il est connu d'optimiser un procédé de refroidissement d'hydrogène en récupérant des frigories de la vaporisation de gaz naturel liquéfié (LNG).
- [0003] Il est connu de liquéfier l'hydrogène en deux étapes :
- [0004] • Une première étape de prérefroidissement utilisant un cycle d'azote ou un cycle de réfrigérants mixtes suivie de
- Une deuxième étape de liquéfaction de l'hydrogène refroidi avec un cycle d'hydrogène, d'hélium ou de réfrigérants mixtes y compris des gaz rares.
- [0005] La présente invention propose une solution pour la première étape de prérefroidissement de l'hydrogène en utilisant les frigories d'un débit de gaz naturel liquéfié qui se vaporise.
- [0006] En particulier le procédé utilise un cycle pour transférer la chaleur de vaporisation du gaz naturel liquéfié vers l'hydrogène qui se refroidit, ce cycle comprenant un compresseur à température d'entrée de préférence inférieure à -90°C et éventuellement une turbine de détente.
- [0007] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de refroidissement d'hydrogène dans lequel
- [0008] i) Soit du gaz naturel liquéfié soit du gaz naturel vaporisé, le gaz naturel vaporisé se trouvant à une température inférieure à -50°C, se réchauffe par échange de chaleur indirect dans un premier échangeur de chaleur avec un débit de fluide intermédiaire à une pression entre 3 et 70 bars abs qui se refroidit jusqu'à une température égale ou supérieure à -145°C
- [0009] ii) Le débit de fluide intermédiaire à une température égale ou supérieure à -145°C est refroidi
- [0010] a) en l'introduisant à cette température dans un deuxième échangeur de chaleur où il se refroidit par échange de chaleur indirect et/ou
- [0011] b) par détente dans une turbine, éventuellement entraînant un compresseur du procédé, ou une vanne
- [0012] iii) un débit d'hydrogène gazeux se refroidit dans le deuxième échangeur de chaleur sans se condenser
- [0013] iv) un débit gazeux dérivé du fluide intermédiaire refroidi dans l'étape a) et/ou b) se réchauffe dans le deuxième échangeur de chaleur jusqu'à une température entre -

150°C et -90°C, est soutiré du deuxième échangeur de chaleur à cette température et comprimé dans un compresseur avec une température d'entrée entre -150°C et -90°C et au moins une partie du fluide intermédiaire comprimé est refroidi d'abord dans le premier échangeur de chaleur et ensuite se réchauffe dans le deuxième échangeur de chaleur à partir d'une température d'au plus -110°C et

[0014] v) au moins une partie du fluide intermédiaire réchauffé dans le deuxième échangeur de chaleur constitue le débit de fluide intermédiaire de l'étape i).

[0015] Selon d'autres aspects facultatifs de l'invention :

- [0016]
- l'écart de température maximal dans le premier échangeur est inférieure à 25°C, de préférence inférieure à 20°C, voire inférieure à 15°C.
 - le fluide intermédiaire contient plus que 50% mol d'azote, de préférence au moins 90% mol d'azote, voire au moins 99% mol d'azote.
 - le gaz naturel liquéfié se vaporise dans le premier échangeur de chaleur et de préférence s'y réchauffe jusqu'à une température supérieure à 0°C.
 - le débit d'hydrogène gazeux refroidi dans le deuxième échangeur de chaleur se condense dans un autre échangeur de chaleur suite à un refroidissement jusqu'à sa température de liquéfaction.
 - -du gaz naturel liquéfié vaporisé ou du gaz naturel réchauffé dans le premier échangeur de chaleur est envoyé dans une unité de conversion pour être converti en hydrogène.
 - pour le démarrage le gaz naturel liquéfié se vaporise dans un échangeur de chaleur par échange de chaleur avec de l'eau, par exemple de l'eau de mer.
 - une partie du fluide intermédiaire comprimé est refroidie d'abord dans le premier échangeur de chaleur jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur, par exemple entre -40°C et -90°C, de préférence entre -45°C et -70°C, et est envoyée refroidir un échangeur de chaleur auxiliaire et ensuite est envoyée après être réchauffée dans l'échangeur de chaleur auxiliaire se refroidir dans le premier échangeur de chaleur.
 - l'échangeur de chaleur auxiliaire sert à refroidir un débit de gaz contenant du dioxyde de carbone et au moins un autre composant dans un appareil de séparation et/ou de liquéfaction de dioxyde de carbone.
 - on réchauffe la partie du fluide intermédiaire comprimé avec des moyens de réchauffage connectés en parallèle avec l'échangeur de chaleur auxiliaire.
 - une partie du froid généré par du gaz naturel liquéfié soit du gaz naturel vaporisé sert à refroidir de l'eau de refroidissement d'un compresseur du procédé et/ou refroidir le débit d'hydrogène gazeux en amont d'une étape de séchage et/ou du deuxième échangeur de chaleur.

- le débit d'hydrogène est d'abord refroidi selon un procédé selon une des revendications précédentes et ensuite liquéfié par échange de chaleur avec un cycle de réfrigération.
- le débit d'hydrogène se refroidit dans le deuxième échangeur de chaleur par échange de chaleur avec un débit de fluide intermédiaire qui se réchauffe en amont de la compression froide et un débit de fluide intermédiaire qui se réchauffe en aval de la compression froide
- seuls le gaz naturel liquéfié et le fluide intermédiaire échangent de la chaleur dans le premier échangeur de chaleur.
- seuls le débit d'hydrogène et le fluide intermédiaire échangent de la chaleur dans le deuxième échangeur de chaleur
- la température d'approche entre le gaz naturel liquéfié et le fluide intermédiaire est inférieure à 7°C.
- le débit de fluide intermédiaire à une température égale ou supérieure à -145°C est refroidi en l'introduisant à cette température dans un deuxième échangeur de chaleur où il se refroidit par échange de chaleur indirect et/ou
- le débit de fluide intermédiaire à une température égale ou supérieure à -145°C est refroidi par détente dans une turbine, éventuellement entraînant un compresseur du procédé, ou une vanne
- le débit de fluide intermédiaire à une température égale ou supérieure à -145°C est refroidi uniquement par détente dans une turbine, éventuellement entraînant un compresseur du procédé, ou une vanne.

[0017] L'utilisation d'un fluide intermédiaire permet de mieux contrôler l'intégration en différenciant les réseaux d'hydrogène et de LNG.

[0018] Ainsi le risque de fuite vers le H₂ est réduit.

[0019] Il est possible de modifier les paramètres (pression, débit) du cycle de fluide intermédiaire pour pallier les fluctuations du LNG.

[0020] La régulation précise des conditions de sortie du LNG vaporisé / de l'H₂ refroidi de façon indépendante est possible.

[0021] On peut valoriser du froid d'un terminal LNG éloigné de l'unité de liquéfaction H₂ via un fluide intermédiaire (pour éviter d'importer / exporter du gaz naturel depuis le terminal LNG).

[0022] La vaporisation du LNG se fait dans un unique échangeur et le fluide intermédiaire distribue le froid vers les différents consommateurs.

[0023] Le cycle intermédiaire permet de produire un fluide froid plus bas en température que le LNG.

[0024] [Fig.1] illustre un procédé de liquéfaction selon l'invention.

[0025] [Fig.2] illustre un autre procédé de liquéfaction selon l'invention.

- [0026] Un échangeur de chaleur dédié E1 sert à récupérer les frigories du gaz naturel liquéfié 1 à -150°C en utilisant un fluide intermédiaire qui est refroidi par le liquide 1 dans l'échangeur E1. L'échangeur E1 peut être un échangeur brasé à plaques et à ailettes en acier inoxydable ou en acier. Sinon l'échangeur E1 peut être un échangeur à tubes et à calandre.
- [0027] Le liquide 1 est réchauffé, par exemple jusqu'à 15°C et éventuellement vaporisé pour refroidir le fluide 5 jusqu'à une température inférieure à -50°C , de préférence inférieure à -120°C . Dans l'exemple il est refroidi jusqu'à -140°C .
- [0028] Le gaz 1 rentre au bout froid de l'échangeur E1 et sort au bout chaud comme fluide 3.
- [0029] Dans l'exemple, le fluide 5 est de l'azote. Il peut, par exemple, être du gaz naturel ou du méthane. De préférence le fluide 5 est inerte. Le fluide 5 se trouve de préférence à une pression entre 3 et 70 bars abs.
- [0030] L'azote 13 sort de l'échangeur E2 à une température inférieure à -90°C , par exemple à -120°C , voire entre -150°C et -110°C , et est comprimé dans un compresseur C, par exemple un compresseur centrifuge, jusqu'à environ 20 bars. Ensuite l'azote à 20 bars est optionnellement divisé en deux parties 15, 17, la partie 17 n'étant pas nécessairement présente. La partie 17 peut se refroidir partiellement dans l'échangeur E1 puis est envoyé à un élément à refroidir 31. Ainsi la partie 19 réchauffée est envoyée au bout chaud de l'échangeur E1. La partie 15, 21 est envoyée à 20°C au bout chaud de l'échangeur E1 et s'y refroidit jusqu'à -140°C formant un gaz 5 qui est envoyé à l'échangeur E2 à une température de -140°C , donc plus froide que la température à laquelle le gaz 13 est soutiré de l'échangeur E2. Le gaz 5 se réchauffe dans l'échangeur E2 jusqu'à 20°C puis est refroidi contre le LNG dans l'échangeur E1. Le gaz refroidi à -140°C est envoyé se refroidir, dans cet exemple d'abord en passant dans l'échangeur E2 et ensuite par détente dans une turbine T ayant une température d'entrée inférieure à -100°C , par exemple -120°C . Le fluide détendu 7 à 1,5 bars dans la turbine T est diphasique et est envoyé à un séparateur de phases où il forme un liquide 9 et un gaz 11. Le liquide est vaporisé dans un échangeur de chaleur E3 et rejoint le gaz 11 pour se réchauffer dans l'échangeur E2 constituant le débit 13 à envoyer au compresseur froid C.
- [0031] Ainsi l'azote, ou un autre fluide par exemple de l'hélium ou un réfrigérant mixte, circule dans un cycle fermé, prenant des frigories du LNG.
- [0032] L'hydrogène gazeux 23 à température ambiante, par exemple 20°C rentre au bout chaud de l'échangeur de chaleur E2 qu'il parcourt d'un bout à l'autre pour se refroidir jusqu'à -180°C Il est ensuite refroidi dans l'échangeur de chaleur E3 contre le liquide du séparateur de phases pour former de l'hydrogène gazeux 25 à -190°C .
- [0033] L'hydrogène 25 est ensuite refroidi et liquéfié dans un autre échangeur de chaleur de manière connue. Un cycle d'hydrogène, d'hélium ou de réfrigérants mixtes y compris

des gaz rares fournit les frigorifiques nécessaires.

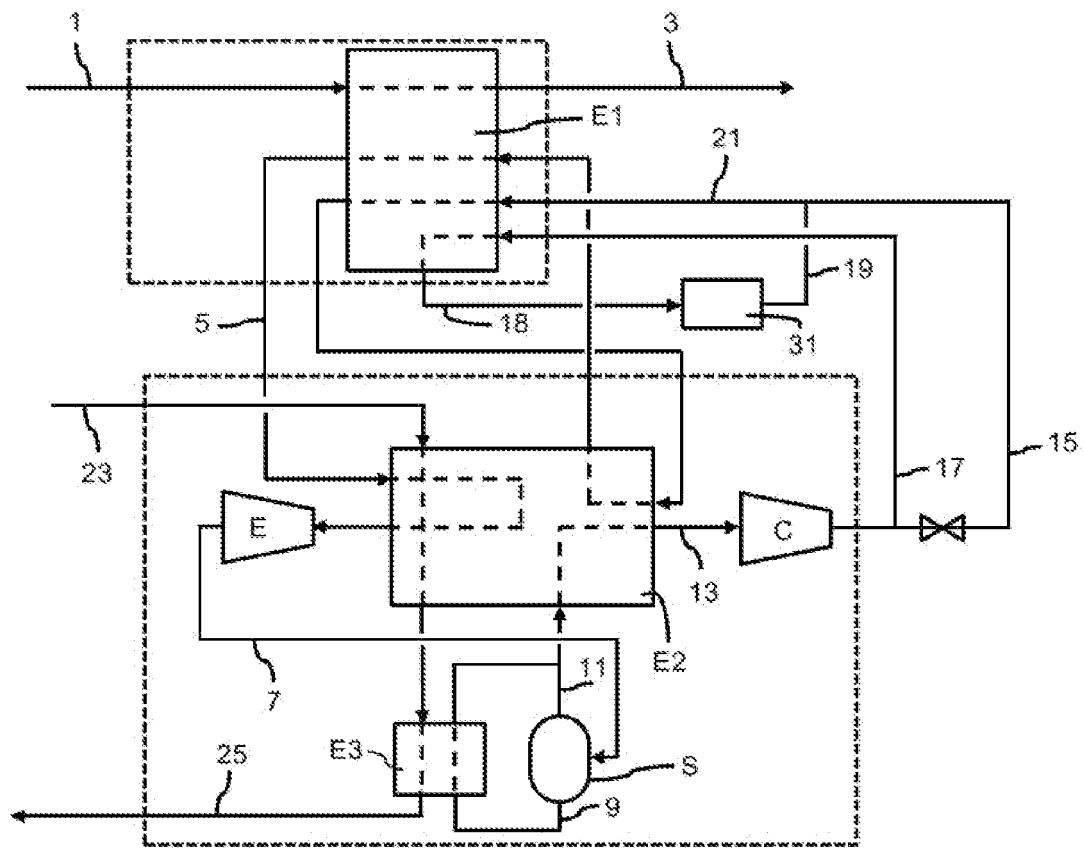
- [0034] Ainsi le LNG fournit au moins une partie des frigorifiques nécessaires pour le prérefroidissement de l'hydrogène gazeux jusqu'à -190°C . Cette fraction peut être au moins 50%, au moins 75% ou au moins 99% des frigorifiques nécessaires pour le refroidissement de l'hydrogène gazeux jusqu'à -190°C . Le LNG peut même fournir toutes les frigorifiques nécessaires à part celles provenant de la turbine T.
- [0035] Pendant le démarrage de l'appareil, le LNG peut être vaporisé dans un vaporiseur indépendant par exemple du type « Open Rack Vaporizer » par échange de chaleur avec de l'eau, éventuellement de l'eau de mer. Ce vaporiseur comprend une série de tubes verticaux dans lequel circule le LNG qui se vaporise, l'eau coulant sur l'extérieur des tubes. D'autres types d'échangeur peuvent évidemment être envisagés.
- [0036] Le procédé peut également fournir du froid à un autre élément 31, refroidi par le cycle. Dans la figure, on voit qu'une partie 17 du gaz comprimé dans le compresseur C est refroidie dans l'échangeur de chaleur jusqu'à une température intermédiaire, ici -50°C , est soutirée de l'échangeur dans une zone centrale de l'échangeur de chaleur et sert à refroidir l'élément 31 en étant soi-même réchauffée pour former le gaz 19 qui rejoint le débit 15 comprimé dans le compresseur C pour former le débit 21 qui rentre dans l'échangeur E1 à 20°C . Comme les pertes de charge pour le débit 18, 19 sont limitées, une petite détente du débit 15 dans une vanne suffira pour permettre aux débits 15, 19 de se mélanger.
- [0037] L'élément 31 peut par exemple être un liquéfacteur d'un autre gaz ou un appareil de séparation par distillation et/ou condensation partielle à une température inférieure à 0°C , par exemple un liquéfacteur de dioxyde de carbone.
- [0038] Si la fraction 17 est présente mais l'élément 31 ne fonctionne pas, un réchauffeur, par exemple un chauffage électrique ou un échangeur de chaleur réchauffé par de l'eau chaude, servira à chauffer la fraction 17 pour former le débit 19.
- [0039] [Fig.2] montre une variante de la [Fig.1] où le gaz 5 n'est pas refroidi dans l'échangeur E2 mais seulement dans la turbine E. Ainsi le gaz 5 rentre dans la turbine E à la température à laquelle il sort de l'échangeur de chaleur E1. Le gaz 13 est comprimé dans le compresseur froid 1 et ensuite dans un surpresseur C1 couplé à la turbine E. C'est le gaz comprimé dans le surpresseur C1 qui est envoyé à l'échangeur E1 pour récupérer le froid du LNG 1.
- [0040] Le gaz naturel 3 produit peut être envoyé à une unité de conversion d'hydrocarbures pour être converti et/ou comme carburant. L'unité peut être du type POX, ATR ou SMR.
- [0041] L'hydrogène à liquéfier peut évidemment provenir de cette unité.

Revendications

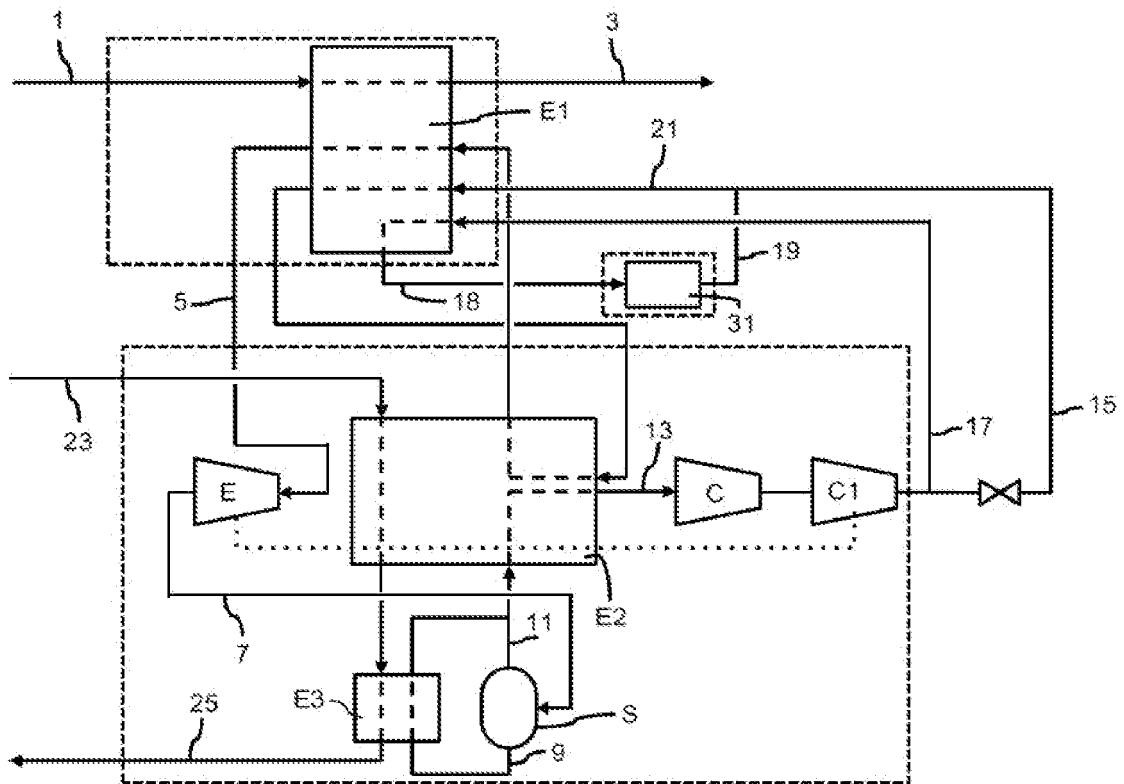
- [Revendication 1] Procédé de refroidissement d'hydrogène dans lequel
- i) Soit du gaz naturel liquéfié (1) soit du gaz naturel vaporisé, le gaz naturel vaporisé se trouvant à une température inférieure à -50°C , se réchauffe par échange de chaleur indirect dans un premier échangeur de chaleur (E1) avec un débit de fluide intermédiaire (5) à une pression entre 3 et 70 bars abs qui se refroidit jusqu'à une température égale ou supérieure à -145°C ,
 - ii) Le débit de fluide intermédiaire à une température égale ou supérieure à -145°C est refroidi
 - a) en l'introduisant à cette température dans un deuxième échangeur de chaleur (E2) où il se refroidit par échange de chaleur indirect et/ou
 - b) par détente dans une turbine (E) éventuellement entraînant un compresseur du procédé (C, C1), ou une vanne,
 - iii) un débit d'hydrogène gazeux (23) se refroidit dans le deuxième échangeur de chaleur sans se condenser,
 - iv) un débit gazeux (11, 13) dérivé du fluide intermédiaire refroidi dans l'étape a) et/ou b) se réchauffe dans le deuxième échangeur de chaleur (E2) jusqu'à une température entre -150°C et -90°C , est soutiré du deuxième échangeur de chaleur à cette température et comprimé dans un compresseur (C) avec une température d'entrée entre -150°C et -90°C et au moins une partie (15, 17) du fluide intermédiaire comprimé est refroidie d'abord dans le premier échangeur de chaleur et ensuite se réchauffe dans le deuxième échangeur de chaleur à partir d'une température d'au plus -110°C et
 - v) au moins une partie (15) du fluide intermédiaire réchauffé dans le deuxième échangeur de chaleur constitue le débit de fluide intermédiaire de l'étape i).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'écart de température maximal dans le premier échangeur (E1) est inférieure à 25°C , de préférence inférieure à 20°C , voire inférieure à 15°C .
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fluide intermédiaire (5) contient plus que 50% mol d'azote, de préférence au moins 90% mol d'azote, voire au moins 99% mol d'azote.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le gaz naturel liquéfié (1) se vaporise dans le premier échangeur de chaleur (E1) et de préférence s'y réchauffe jusqu'à une température supérieure à

- 0°C.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit d'hydrogène gazeux refroidi dans le deuxième échangeur de chaleur (E2) se condense dans un autre échangeur de chaleur suite à un refroidissement jusqu'à sa température de liquéfaction.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel du gaz naturel liquéfié vaporisé ou du gaz naturel réchauffé dans le premier échangeur de chaleur (E1) est envoyé dans une unité de conversion pour être converti en hydrogène.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel pour le démarrage le gaz naturel liquéfié (1) se vaporise dans un échangeur de chaleur par échange de chaleur avec de l'eau, par exemple de l'eau de mer.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie du fluide intermédiaire comprimé (17) est refroidie d'abord dans le premier échangeur de chaleur jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur, par exemple entre -40°C et -90°C, de préférence entre 45°C et -70°C, et est envoyée refroidir un échangeur de chaleur auxiliaire (31) et ensuite est envoyée après être réchauffée dans l'échangeur de chaleur auxiliaire se refroidir dans le premier échangeur de chaleur.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8 dans lequel l'échangeur de chaleur auxiliaire (31) sert à refroidir un débit de gaz contenant du dioxyde de carbone et au moins un autre composant dans un appareil de séparation et/ou de liquéfaction de dioxyde de carbone.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel on réchauffe la partie du fluide intermédiaire comprimé (18) avec des moyens de réchauffage connectés en parallèle avec l'échangeur de chaleur auxiliaire (31).
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie du froid généré par du gaz naturel liquéfié (1) soit du gaz naturel vaporisé sert à refroidir de l'eau de refroidissement d'un compresseur du procédé et/ou refroidir le débit d'hydrogène gazeux (23) en amont d'une étape de séchage et/ou du deuxième échangeur de chaleur.
- [Revendication 12] Procédé de liquéfaction d'hydrogène dans lequel le débit d'hydrogène (23) est d'abord refroidi selon un procédé selon une des revendications précédentes et ensuite liquéfié par échange de chaleur avec un cycle de réfrigération.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



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

KUENDIG ANDRES ET AL: "Large scale hydrogen liquefaction in combination with LNG re-gasification",
16TH WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE
2006, WHEC 2006,
vol. 23, 1 juin 2006 (2006-06-01), pages
3326-3333, XP055886984,
Extrait de l'Internet:
URL: [https://www.cder.dz/A2H2/Medias/Download/Proc%20PDF/posters/\[GIV\]%20Liquid%20&%20gaseous%20storage,%20delidevy,%20safety,%20RCS/713.pdf](https://www.cder.dz/A2H2/Medias/Download/Proc%20PDF/posters/[GIV]%20Liquid%20&%20gaseous%20storage,%20delidevy,%20safety,%20RCS/713.pdf)

WO 2005/080892 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; ASSINK GERRIT JAN BAREND [NL] ET AL.) 1 septembre 2005 (2005-09-01)

JP 2021 169872 A (KAWASAKI HEAVY IND LTD)
28 octobre 2021 (2021-10-28)

US 3 398 545 A (NELSON WARREN L ET AL)
27 août 1968 (1968-08-27)

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

NEANT