

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
19 mars 2015 (19.03.2015)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2015/036697 A2**

- (51) Classification internationale des brevets :  
F25J 3/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2014/052241
- (22) Date de dépôt international :  
10 septembre 2014 (10.09.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1358666 10 septembre 2013 (10.09.2013) FR  
1358667 10 septembre 2013 (10.09.2013) FR  
1358668 10 septembre 2013 (10.09.2013) FR
- (71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME  
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-  
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-  
say, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : CARDON, Guillaume; 3 rue de Coulmier, F-  
75014 Paris (FR). CORREIA ANACLETO, Antony; Ré-

sidence Le Piazza, 73 Avenue François Mitterrand, F-94000 Creteil (FR). DAVIDIAN, Benoît; 2 rue Jean Bart, F-94100 Saint Maur Des Fosses (FR). LIX, Clement; 4 allée Pierre de Coubertin, F-78000 Versailles (FR). SAULNIER, Bernard; 3, Avenue Marie Louise Vincent, F-92250 La Garenne Colombes (FR).

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

[Suite sur la page suivante]

- (54) Title : METHOD AND DEVICE FOR SEPARATION AT SUB-AMBIENT TEMPERATURE
- (54) Titre : PROCÉDÉ ET APPAREIL DE SÉPARATION À TEMPÉRATURE SUBAMBIANTE

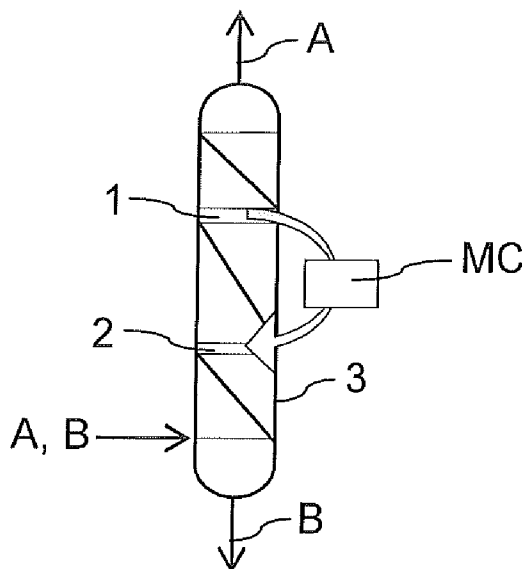


FIGURE 1

(57) Abstract : In a method for separation at sub-ambient temperature, a mixture of fluid (A, B) at a sub-ambient temperature is sent to a system of separation columns comprising at least one separation column (3, 5), a fluid enriched in a lighter component of the mixture exits from a head of the column of the system and a fluid enriched in a heavier component is withdrawn from the vessel of a column of the system, the cold source of a heat pump (MC, MC1, MC2, MC3) using the magnetocaloric effect is thermally linked to a first area (1) of a column of the system and the hot source of the same heat pump is thermally linked to a second area (2) of the same or of another column of the system.

(57) Abrégé : Dans un procédé de séparation à température subambiante, un mélange de fluide (A, B) à température subambiante, est envoyé à un système de colonnes de séparation comprenant au moins une colonne de séparation (3, 5), un fluide enrichi en un composant plus léger du mélange sort de la tête d'une colonne du système et un fluide enrichi en un composant plus lourd est soutiré de la cuve d'une colonne du système, la source froide d'une pompe à chaleur (MC,

[Suite sur la page suivante]

WO 2015/036697 A2

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

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

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

**Publiée :**

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

### **Procédé et appareil de séparation à température subambiante**

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

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

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

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

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

5 Il est connu d'utiliser l'effet magnétocalorique pour fournir du froid à un procédé de séparation d'air par distillation cryogénique.

US-A-6502404 décrit l'usage de l'effet magnétocalorique pour fournir du froid (nécessaire pour assurer le bilan frigorifique du procédé) à un procédé cryogénique de séparation de gaz de l'air, l'énergie de séparation étant classiquement apportée  
10 par l'air sous pression qui permet de faire fonctionner le vaporiseur-condenseur de la double colonne (la colonne basse pression pouvant être réduite à un simple vaporiseur dans le cas d'un générateur d'azote).

La présente invention aborde le problème du transfert de la chaleur d'un endroit d'un appareil de séparation par distillation et/ou par déflegmation et/ou par  
15 absorption à température subambiante considéré comme une source froide vers un autre endroit dudit appareil considéré comme une source chaude.

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

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

Le cycle classique utilisé dans l'état de l'art pour ce type d'application est un cycle thermodynamique de compression – refroidissement (condensation) – détente – réchauffement (vaporisation) d'un fluide frigorigène.

La figure 12 du document « TECHNIQUES DE L'INGENIEUR - Réfrigération  
30 magnétique de 2005 » montre un gain d'un facteur 2 sur le coefficient de

performance d'un système frigorifique utilisant un cycle magnétique par rapport au cycle classique.

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

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

US-A-4987744 décrit un procédé de distillation cryogénique dans lequel une pompe à chaleur transfère de la chaleur d'un point d'une colonne, se trouvant à une température cryogénique à un autre point de la colonne, se trouvant également à une température cryogénique. La pompe à chaleur comprend deux circuits fermés de fluide réfrigérant, reliés thermiquement entre eux, chacun des circuits comprenant une étape de compression et une étape de refroidissement utilisant un fluide à température ambiante (air, eau).

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique, dans lequel un mélange de fluide à température subambiante, voire cryogénique est envoyé à un système de colonnes de séparation comprenant au moins une colonne de séparation, un fluide enrichi en un composant plus léger du mélange sort de la tête d'une colonne du système et un fluide enrichi en un composant plus lourd est soutiré de la cuve d'une colonne du système, dans lequel la source froide d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnéto-calorique est reliée thermiquement, directement ou indirectement, à une première zone d'une colonne du système et la source chaude de la même pompe à chaleur est reliée thermiquement, directement ou indirectement, à une seconde zone de la même ou d'une autre colonne du système, la température minimale de la première zone étant inférieure à la température maximale de la seconde zone.

Selon d'autres objets facultatifs :

- un gaz de la première zone se condense au moins partiellement et est éventuellement renvoyé à la première zone ;
- un liquide de la deuxième zone est vaporisé au moins partiellement et est éventuellement renvoyé à la deuxième zone ;

- au moins un fluide issu de la première ou deuxième zone en mis en contact direct avec un matériau magnétocalorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique ;
- l'échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de  
5 la première ou deuxième zone et un fluide caloporteur ayant été en contact avec un matériau magnétocalorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique à travers un échangeur ;
- l'échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la première ou deuxième zone et un fluide caloporteur ayant été en contact avec un  
10 matériau magnétocalorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique à travers un circuit caloporteur intermédiaire ;
  - le fluide caloporteur est un liquide
  - le fluide caloporteur ne change pas de phase pendant le procédé
  - le fluide caloporteur reste à une pression constante pendant le procédé
  - 15 - le fluide caloporteur n'est pas comprimé par un compresseur
  - la pompe à chaleur ne transfère pas de chaleur à l'extérieur de l'appareil de séparation
  - la pompe à chaleur transfère de la chaleur uniquement de la source chaude vers la source froide
  - 20 - la source chaude reliée à la seconde zone opère à la température la plus élevée de la pompe à chaleur
    - la pompe à chaleur opère entièrement à des températures cryogéniques
    - la pompe à chaleur est disposée dans la même boîte froide que le système de colonnes
  - 25 - le mélange est de l'air ;
  - la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique condense dans la première zone un gaz enrichi en azote et vaporise dans la deuxième zone un liquide enrichi en oxygène ;
  - une pluralité de pompes à chaleur est mise en œuvre, de la chaleur étant  
30 fournie à plusieurs pompes à chaleur à partir d'une première zone et/ou de la chaleur provenant de plusieurs pompes à chaleur étant envoyée à une deuxième zone ;

- le mélange a comme composants principaux du monoxyde de carbone et/ou du dioxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou du méthane et/ou de l'azote ;

5 - pour produire un liquide en cuve de colonne contenant plus que 97% mol d'oxygène, on élimine de l'argon du liquide soutiré en cuve de la colonne en séparant un gaz intermédiaire de la colonne enrichi en argon dans une colonne de distillation pour produire un débit plus riche en argon ;

10 - on utilise plusieurs pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique dont une qui sert à condenser un gaz intermédiaire pris à un niveau supérieur de la colonne et une autre qui sert à vaporiser un liquide intermédiaire pris à un niveau inférieur de la colonne ;

- pour produire un liquide en cuve de colonne contenant moins que 96,5% mol d'oxygène dans lequel une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique sert à vaporiser un liquide intermédiaire pris à un niveau inférieur de la colonne.

15 Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation à température subambiante, voire cryogénique, comprenant un système de colonnes de séparation comprenant au moins une colonne de séparation dans laquelle un mélange de fluide à température subambiante, voire cryogénique est envoyé, une conduite pour soutirer un fluide enrichi en un composant plus léger du mélange de la  
20 tête d'une colonne du système, et une conduite pour soutirer un fluide enrichi en un composant plus lourd de la cuve d'une colonne du système, dans lequel la source froide d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique étant reliée thermiquement, directement ou indirectement, à une première zone d'une colonne du système et la source chaude de la même pompe à chaleur étant reliée  
25 thermiquement, directement ou indirectement, à une seconde zone de la même ou d'une autre colonne du système, la disposition de la première et la deuxième zones dans la colonne ou les colonnes étant telles que la température minimale de la première zone est inférieure à la température maximale de la seconde zone.

Selon d'autres aspects facultatifs, l'appareil comprend :

30 - des moyens pour envoyer un gaz de la première zone se condenser ;  
- des moyens pour envoyer le gaz condensé à la première zone ;

- des moyens pour envoyer un liquide de la deuxième zone se vaporiser au moins partiellement ;
- des moyens pour envoyer le liquide vaporisé à la deuxième zone ;
- des moyens pour mettre en contact direct au moins un fluide issu de la première ou deuxième zone avec un matériau magnétocalorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique ;
- 5 l'échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la première ou deuxième zone et un fluide caloporteur ayant été en contact avec un matériau magnétocalorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique à travers un échangeur ;
- 10 l'échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la première ou deuxième zone et un fluide caloporteur ayant été en contact avec un matériau magnétocalorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique à travers un circuit caloporteur intermédiaire ;
- 15 le mélange est de l'air ;
- la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique est capable de condenser dans la première zone un gaz enrichi en azote et vaporise dans la deuxième zone un liquide enrichi en oxygène ;
- une pluralité de pompes à chaleur, des moyens pour fournir de la chaleur à plusieurs pompes à chaleur à partir d'une première zone et/ou des moyens pour envoyer de la chaleur provenant de plusieurs pompes à chaleur à une deuxième zone ;
- 20 pour produire un liquide en cuve de colonne contenant plus que 97% mol d'oxygène, une colonne de distillation pour éliminer de l'argon du liquide soutiré en cuve de la colonne en séparant un gaz intermédiaire de la colonne enrichi en argon pour produire un débit plus riche en argon ;
- 25 plusieurs pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique dont une qui sert à condenser un gaz intermédiaire pris à un niveau supérieur de la colonne et une autre qui sert à vaporiser un liquide intermédiaire pris à un niveau inférieur de la colonne.
- 30

L'invention sera décrite en plus de détail en se référant aux figures.

Dans la Figure 1, un mélange contenant au moins des composants A, B refroidi à une température subambiante, voire cryogénique, se sépare dans une colonne 3 pour former un fluide, éventuellement gazeux, riche en composants volatils A et un fluide, éventuellement liquide, riche en composants moins volatils B. S'il est souhaité de transférer de la chaleur d'une première zone 1 entre le deuxième et le troisième tronçons de contacteurs gaz-liquides, jusqu'à une deuxième zone 2 entre le premier et le deuxième tronçons de contacteurs gaz-liquides, ceci peut être fait à l'aide d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC, la température de la première zone 1 étant sensiblement inférieure à celle de la deuxième zone 2, c'est-à-dire que l'échange de chaleur entre les deux zones à travers un simple échangeur ne peut pas se faire soit parce que l'écart de température est négatif, soit parce que l'écart de température est trop faible. La première zone 1 est reliée thermiquement, directement ou indirectement à la source froide de la pompe à chaleur MC utilisant l'effet magnétocalorique, et la seconde zone 2 est reliée thermiquement, directement ou indirectement, à la source chaude de la même pompe à chaleur MC utilisant l'effet magnétocalorique.

Dans la Figure 2, un mélange contenant au moins des composants A, B refroidi à une température subambiante, voire cryogénique se sépare dans une colonne 3 pour former un fluide, éventuellement gazeux, riche en composants volatils A et un fluide, éventuellement liquide, riche en composants moins volatils B. Un mélange contenant au moins C, D refroidi à une température subambiante, voire cryogénique se sépare dans une colonne 5 pour former un fluide, éventuellement gazeux, riche en composants volatils C et un fluide, éventuellement liquide, riche en composants moins volatils D. S'il est souhaité de transférer de la chaleur d'une première zone 1 entre le deuxième et premier tronçons de contacteurs gaz-liquides de la colonne 3 vers une seconde zone 2 entre le deuxième et troisième tronçons de contacteurs gaz-liquides de la colonne 5, ceci peut être fait à l'aide d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC. La première zone 1 est reliée thermiquement, directement ou indirectement à la source froide de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC, et la seconde zone 2 est reliée

thermiquement, directement ou indirectement, à la source chaude de la même pompe à chaleur MC utilisant l'effet magnétocalorique.

Dans la Figure 3, un compresseur 7 comprime un débit A, B (par exemple de l'air considéré comme un mélange d'oxygène et d'azote principalement). Le débit comprimé est refroidi dans un refroidisseur 9 et épuré dans une unité d'épuration 11 pour enlever des impuretés (si présentes). Le débit épuré est refroidi dans un échangeur de chaleur 13 à une température cryogénique et est divisé en deux débits 23, 25. Un débit 23 est envoyé à la colonne 3 sous forme gazeuse et le reste 25 est refroidi ou, au moins en partie liquéfié dans un échangeur 27. Le débit refroidi ou, au moins en partie liquéfié est envoyé à la colonne 3. La colonne 3 a un condenseur de tête 15 et un rebouilleur de cuve 17. Le condenseur 15 est considéré comme la première zone 1 et le rebouilleur 17 comme la deuxième zone 2, la chaleur étant transférée de la première zone 1 vers la seconde zone 2 au moyen d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC1. Le refroidissement ou la liquéfaction au moins en partie du débit 25, qui compense en partie l'énergie électrique ou mécanique introduite par le fonctionnement de pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC1 peut être réalisée directement ou indirectement au moyen d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC4 utilisant un fluide 51 de refroidissement, typiquement de l'air ambiant ou de l'eau de refroidissement ou tout autre système de réfrigération, par exemple avec un cycle thermodynamique de compression/détente.

Dans les Figures 4 et 5, de la chaleur est transférée de la tête de la colonne moyenne pression d'une double colonne de séparation d'air vers la cuve de la colonne basse pression de celle-ci. Dans la Figure 4, un compresseur 7 comprime un débit A, B (par exemple de l'air considéré comme un mélange d'oxygène et d'azote principalement). Le débit comprimé est refroidi dans un refroidisseur 9 et épuré dans une unité d'épuration 11 pour enlever des impuretés (si présentes). Le débit épuré est divisé en deux. Une partie 23 refroidie dans un échangeur de chaleur 13 à une température cryogénique est envoyée en cuve de la colonne moyenne pression 3. Le reste 123 est surpressé dans un surpresseur 41, refroidi partiellement dans l'échangeur de chaleur 13, puis détendu dans une turbine d'insufflation 43, entraînant

le surpresseur 41. L'air détendu est envoyé à la colonne basse pression 5, thermiquement reliée directement ou indirectement à la colonne moyenne pression 3 à travers d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC. D'autres moyens de production de froid, autres que la turbine d'insufflation, peuvent être envisagés.

Un débit 61 liquide enrichi en B (oxygène) et un débit 63 liquide enrichi en A (azote) sont soutirés de la colonne moyenne pression 3 et envoyés à la colonne basse pression 5.

Dans la Figure 4, la colonne 3 n'a pas de condenseur de tête dans la colonne et la colonne 5 n'a pas de rebouilleur de cuve dans la colonne. De l'azote gazeux 47 est soutiré de la colonne 3 et divisé en deux. Une partie 49 se réchauffe dans l'échangeur 13. Le reste 51 est envoyé à la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC où il se condense (éventuellement partiellement) et l'azote condensé est renvoyé en tête de la colonne 3. De l'oxygène liquide de la cuve de la colonne 5 est également envoyé à la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC où il se vaporise (éventuellement partiellement) avant d'être renvoyé à la colonne 5. Ainsi la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC remplace à la fois le condenseur de tête et le rebouilleur de cuve, permettant en particulier de réduire la hauteur totale du système de colonnes 3,5. De l'oxygène gazeux 53 est soutiré de la colonne 5 comme produit, se réchauffe dans l'échangeur 13 et est comprimé dans la compresseur 55. Il est évident pour l'homme de l'art que de l'oxygène liquide peut être soutiré de la colonne soit comme produit liquide, soit pour être pompé, puis vaporisé dans la ligne d'échange 13 contre de l'air surpressé.

De l'azote 57 est soutiré de la tête de la colonne basse pression 5, réchauffé dans le sous-refroidisseur 45 et dans l'échangeur 13 avant de servir au moins en partie à la régénération de l'unité 11.

La Figure 5 montre une variante plus classique où la colonne 3 a un condenseur de tête 15 et la colonne 5 un rebouilleur de cuve 17. Le transfert de chaleur entre les deux se fait indirectement au moyen d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC, un fluide caloporteur, par exemple un liquide, issu de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC alimentant le condenseur, un

fluide caloporteur, par exemple un liquide, issu de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC alimentant le vaporiseur, les deux fluides caloporteurs pouvant être le même.

Par rapport à la configuration classique de la double colonne, l'usage d'une  
5 pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique tel qu'illustré dans les figures 3, 4  
et 5 pour faire fonctionner la distillation permet de gagner jusqu'à environ 20%  
d'énergie, notamment en réduisant la pression du débit A, B dans le compresseur 7  
nécessaire à la séparation.

La Figure 6 montre un appareil similaire à celui de la Figure 3, sauf qu'il  
10 comprend une colonne de production d'argon 103 alimentée à partir de la colonne 3.  
Cette colonne d'argon 103 peut réellement produire un fluide enrichi en argon ou  
sinon déverser le fluide enrichi en argon dans un débit résiduaire. Le condenseur de  
la colonne d'argon 103 est alimenté par un liquide issu la colonne 3, soutiré sur des  
« plateaux équivalents distillation » autour de l'introduction d'air liquide, au dessus de  
15 l'introduction d'air 23. Ledit liquide est vaporisé (au moins partiellement) dans le  
condenseur de la colonne d'argon 103 pour assurer la réfrigération de la colonne  
d'argon 103, puis on le réintroduit dans la colonne 3 sous l'alimentation d'air 23. La  
colonne d'argon 103 est connectée à la colonne 3 sous la réintroduction dudit liquide  
vaporisé. Dans ce cas, l'oxygène 29 soutiré en cuve de la colonne 3 peut avoir une  
20 pureté de plus que 97% mol.

La Figure 7 montre un appareil similaire à celui de la Figure 6 où les pompes à  
chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC2, MC3 remplacent la colonne de  
production d'argon 103 et le condenseur de tête de celle-ci. Une partie de la chaleur  
échangée au condenseur 15 de la colonne 3 est transférée directement ou  
25 indirectement à la source froide de la pompe à chaleur utilisant l'effet  
magnétocalorique MC3. La pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC3 a  
pour source chaude un liquide soutiré entre l'entrée d'air liquide et l'entrée d'air  
gazeux 23, qui est au moins partiellement vaporisé et ré-introduit dans la colonne 3  
sous l'alimentation d'air gazeux 23. La pompe à chaleur utilisant l'effet  
30 magnétocalorique MC2 a pour source froide un gaz soutiré sous le niveau de ladite  
ré-introduction, qui est au moins partiellement condensé et ré-introduit au niveau de

ladite ré-introduction. Une partie de la chaleur échangée au vaporiseur 17 de la colonne 3 provient directement ou indirectement de la source chaude de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC2. Le complément de la chaleur échangée au condenseur 15 de la colonne 3 est transféré directement ou indirectement à la source froide de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC1. Le complément de la chaleur échangée au vaporiseur 17 de la colonne 3 provient directement ou indirectement de la source chaude de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC1. Les pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC1, MC2 et/ou MC3 peuvent être en tout ou parties combinées dans un même appareil.

Le procédé de la Figure 7 a une performance énergétique identique à la figure 6, dans le cas où le fluide enrichi en argon est rejeté dans un débit résiduaire. Elle permet un gain d'énergie d'environ 7% par rapport à la figure 3. Dans ce cas, l'oxygène 29 soutiré en cuve de la colonne 3 peut avoir une pureté de plus que 97% mol.

La Figure 8 représente un appareil similaire à celui de la Figure 3 mais comprenant un rebouilleur intermédiaire. Dans ce cas, de la chaleur est transférée indirectement du condenseur 15 à la fois aux deux rebouilleurs 17, 71, à travers deux pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC1, MC2. Une partie de la chaleur échangée au condenseur 15 de la colonne 3 est transférée directement ou indirectement à la source froide de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC2. La chaleur échangée au rebouilleur intermédiaire 71 situé sous l'entrée d'air gazeux 23 provient directement ou indirectement de la source chaude de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC2. Le complément de la chaleur échangée au condenseur 15 de la colonne 3 est transféré directement ou indirectement à la source froide de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC1. La chaleur échangée au vaporiseur 17 de la colonne 3 provient directement ou indirectement de la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique MC1. Dans ce cas, l'oxygène 29 soutiré en cuve de la colonne 3 peut avoir une pureté de moins que 96.5% mol. Les pompes à chaleur utilisant l'effet

magnétocalorique MC1 et MC2 peuvent être en tout ou partie combinées dans un même appareil.

5 Par rapport à la configuration classique de la double colonne avec double vaporiseur dans la colonne basse pression, l'usage de pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique tel qu'illustré dans la figure 8 pour faire fonctionner la distillation permet de gagner jusqu'à environ 20% d'énergie.

## Revendications

5           1.       Procédé de séparation à température subambiante , voire cryogénique, dans lequel un mélange de fluide (A, B) à température subambiante, voire cryogénique est envoyé à un système de colonnes de séparation comprenant au moins une colonne de séparation (3, 5) , un fluide enrichi en un composant plus léger du mélange sort de la tête d'une colonne du système et un fluide enrichi en un  
10 composant plus lourd est soutiré de la cuve d'une colonne du système, dans lequel la source froide d'une pompe à chaleur (MC, MC1, MC2, MC3) utilisant l'effet magnéto-calorique est reliée thermiquement, directement ou indirectement, à une première zone (1) d'une colonne du système et la source chaude de la même pompe à chaleur est reliée thermiquement, directement ou indirectement, à une seconde  
15 zone (2) de la même ou d'une autre colonne du système, la température minimale de la première zone étant inférieure à la température maximale de la seconde zone.

          2.       .Procédé selon la revendication 1, dans lequel un gaz de la première zone se condense au moins partiellement et est éventuellement renvoyé à la  
20 première zone (1).

          3.       Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel un liquide de la deuxième zone est vaporisé au moins partiellement et est éventuellement renvoyé à la deuxième zone (2).  
25

          4.       Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel au moins un fluide issu de la première ou deuxième zone (1, 2) est mis en contact direct avec un matériau magnéto-calorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnéto-calorique (MC, MC1, MC2, MC3).  
30

5. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel l'échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la première ou deuxième zone (1, 2) et un fluide caloporteur ayant été en contact avec un matériau magnétocalorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (MC, MC1, MC2, MC3) à travers un échangeur.

6 Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel l'échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la première ou deuxième zone (1, 2) et un fluide caloporteur ayant été en contact avec un matériau magnétocalorique d'une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (MC, MC1, MC2, MC3) à travers un circuit caloporteur intermédiaire.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où le mélange est de l'air.

15

8. Procédé selon la revendication 7, où la pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique condense dans la première zone un gaz enrichi en azote et vaporise dans la deuxième zone un liquide enrichi en oxygène.

9 Procédé selon l'une des revendications précédentes, où une pluralité de pompes à chaleur (MC, MC1, MC2, MC3) est mise en œuvre, de la chaleur étant fournie à plusieurs pompes à chaleur à partir d'une première zone et/ou de la chaleur provenant de plusieurs pompes à chaleur étant envoyée à une deuxième zone.

10 Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le mélange a comme composants principaux du monoxyde de carbone et/ou du dioxyde de carbone et/ou de l'hydrogène et/ou du méthane et/ou de l'azote.

11 Procédé selon l'une des revendications précédentes 1 à 9, dans lequel pour produire un liquide en cuve de colonne contenant plus que 97% mol d'oxygène, on élimine de l'argon du liquide soutiré en cuve de la colonne en séparant un gaz

30

intermédiaire de la colonne enrichi en argon dans une colonne de distillation pour produire un débit plus riche en argon.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on  
5 utilise plusieurs pompes à chaleur (MC, MC1, MC2, MC3) utilisant l'effet magnétocalorique dont une qui sert à condenser un gaz intermédiaire pris à un niveau supérieur de la colonne et une autre qui sert à vaporiser un liquide intermédiaire pris à un niveau inférieur de la colonne.

10 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes 1 à 9, 11 ou 12, pour produire un liquide en cuve de colonne contenant moins que 96,5% mol d'oxygène dans lequel une pompe à chaleur (MC, MC1, MC2, MC3) utilisant l'effet magnétocalorique sert à vaporiser un liquide intermédiaire pris à un niveau inférieur de la colonne.

15

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la source chaude opère à la température la plus élevée de la pompe à chaleur.

15. Appareil de séparation à température subambiante, voire cryogénique,  
20 comprenant un système de colonnes de séparation comprenant au moins une colonne de séparation (3, 5) dans lequel un mélange de fluide (A, B) à température subambiante, voire cryogénique est envoyé, une conduite pour soutirer un fluide enrichi en un composant plus léger du mélange de la tête d'une colonne du système et une conduite pour soutirer un fluide enrichi en un composant plus lourd de la cuve  
25 d'une colonne du système, dans lequel la source froide d'une pompe à chaleur (MC, MC1, MC2, MC3) utilisant l'effet magnétocalorique étant reliée thermiquement, directement ou indirectement, à une première zone (1) d'une colonne du système et la source chaude de la même pompe à chaleur étant reliée thermiquement, directement ou indirectement, à une seconde zone (2) de la même ou d'une autre  
30 colonne du système, la disposition de la première et la deuxième zones dans la

colonne ou les colonnes étant telle que la température minimale de la première zone étant inférieure à la température maximale de la seconde zone.

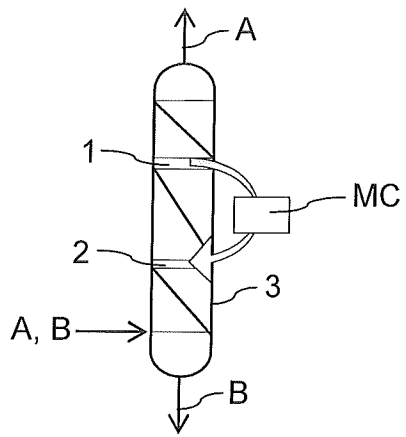


FIGURE 1

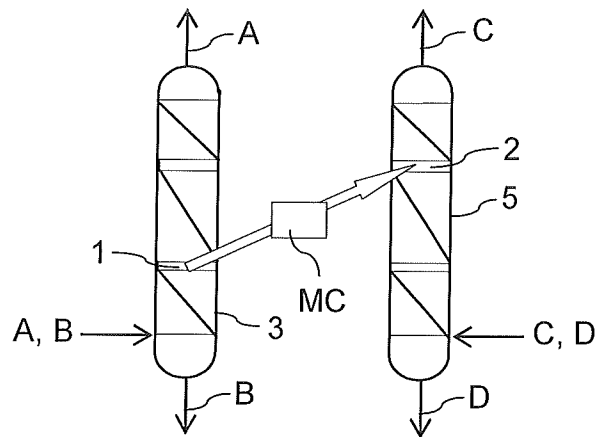


FIGURE 2

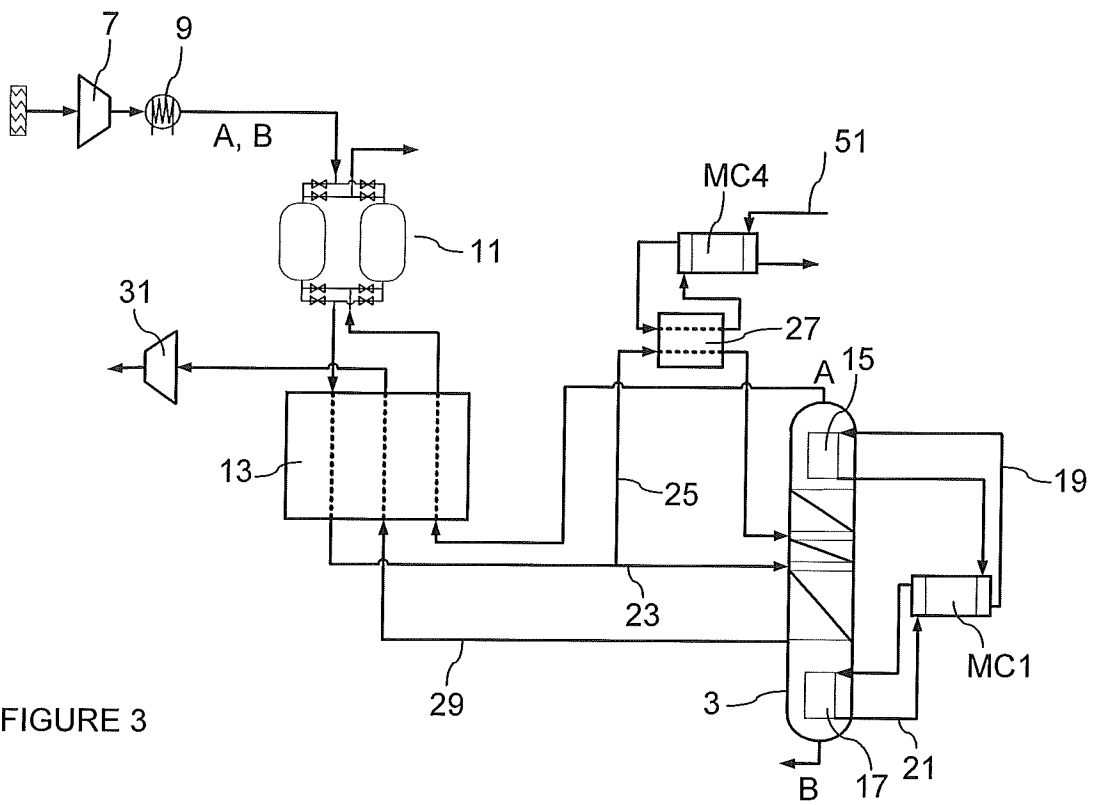


FIGURE 3

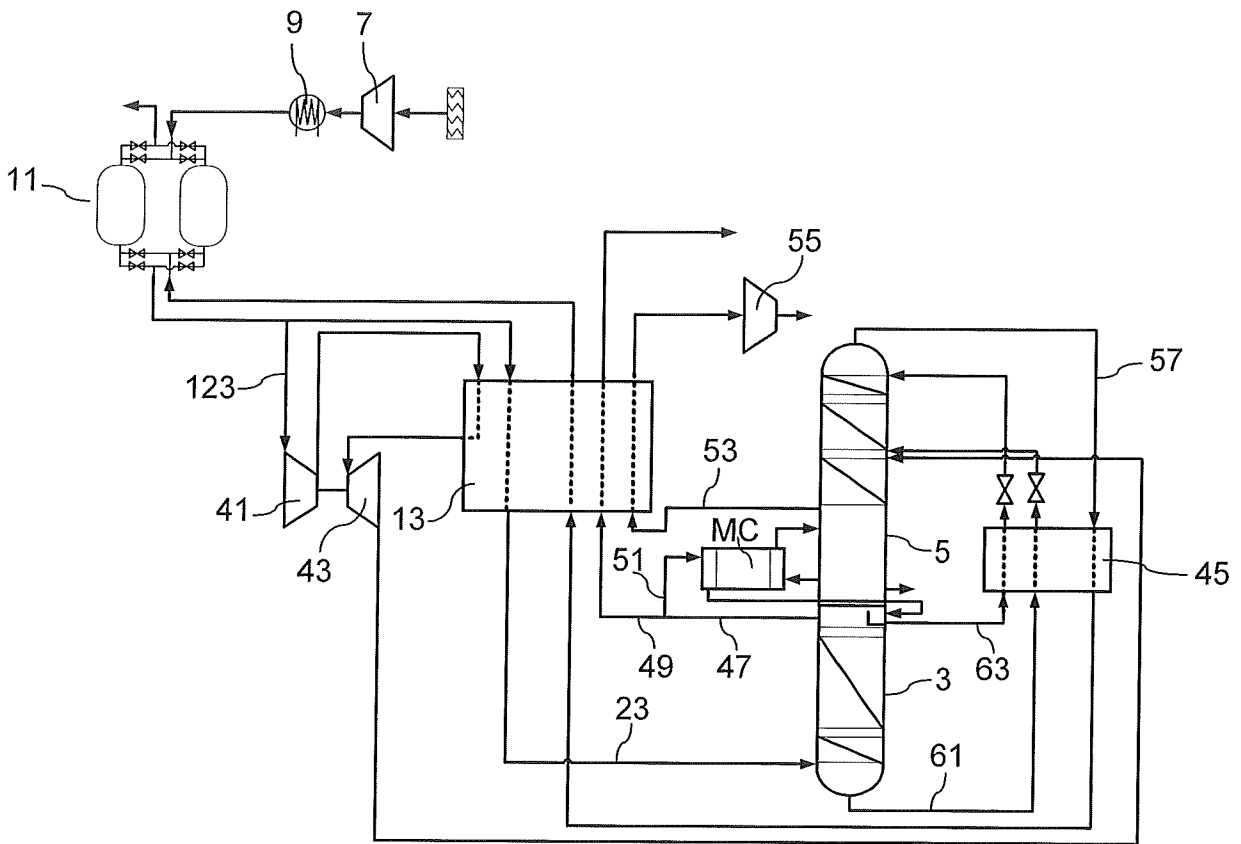


FIGURE 4

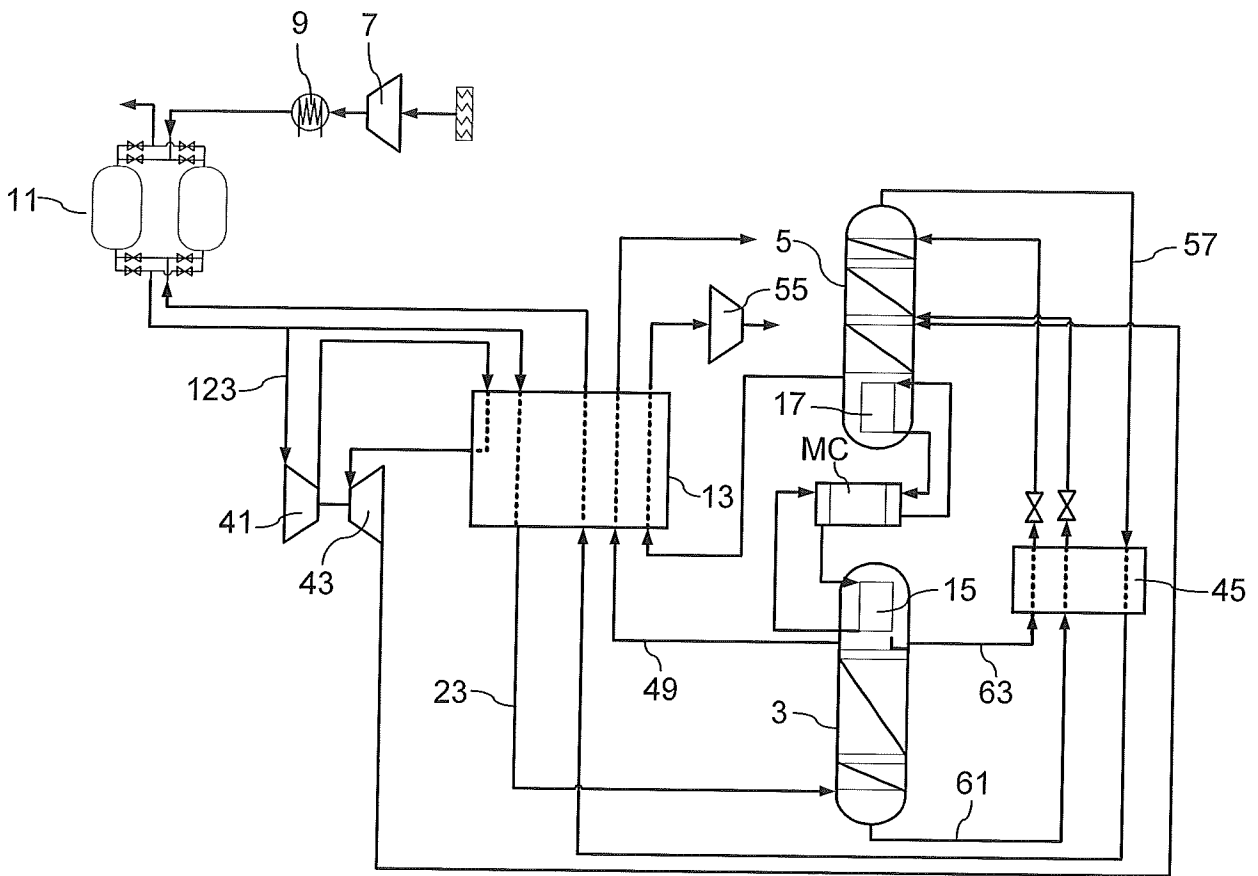


FIGURE 5

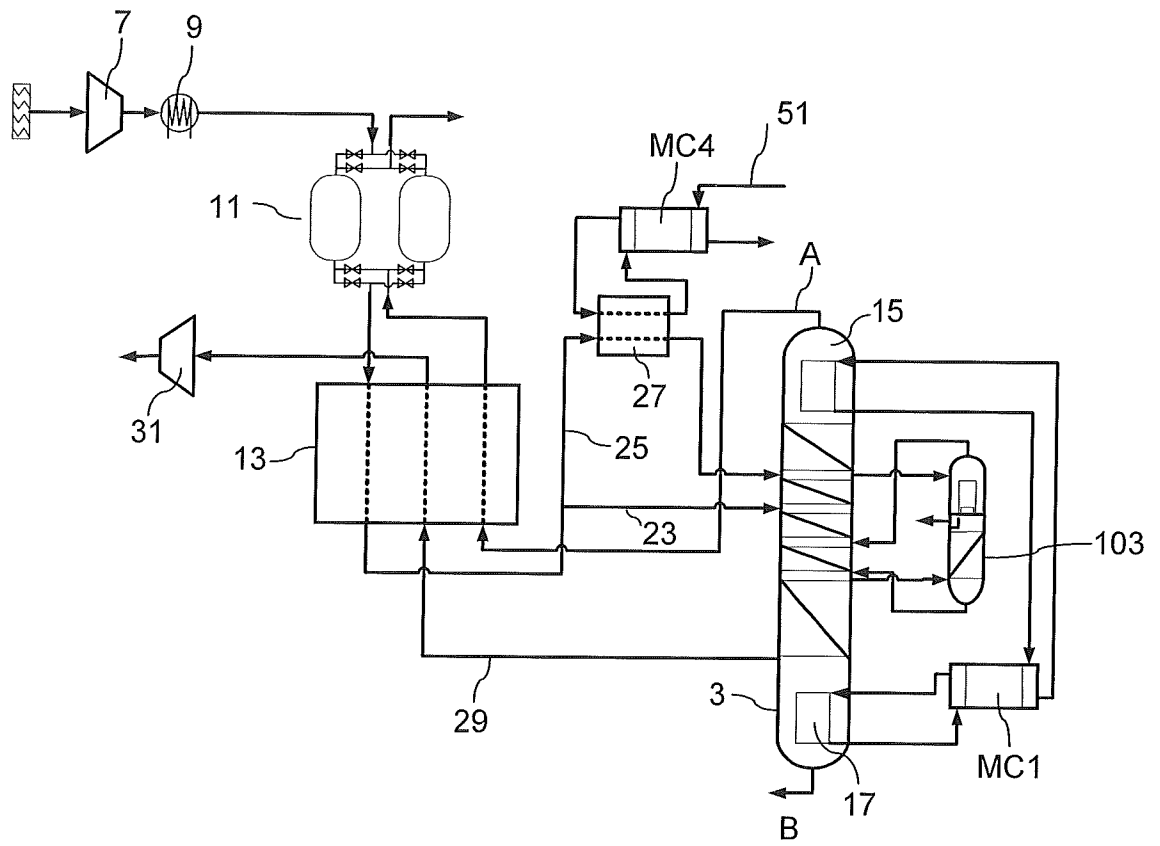


FIGURE 6

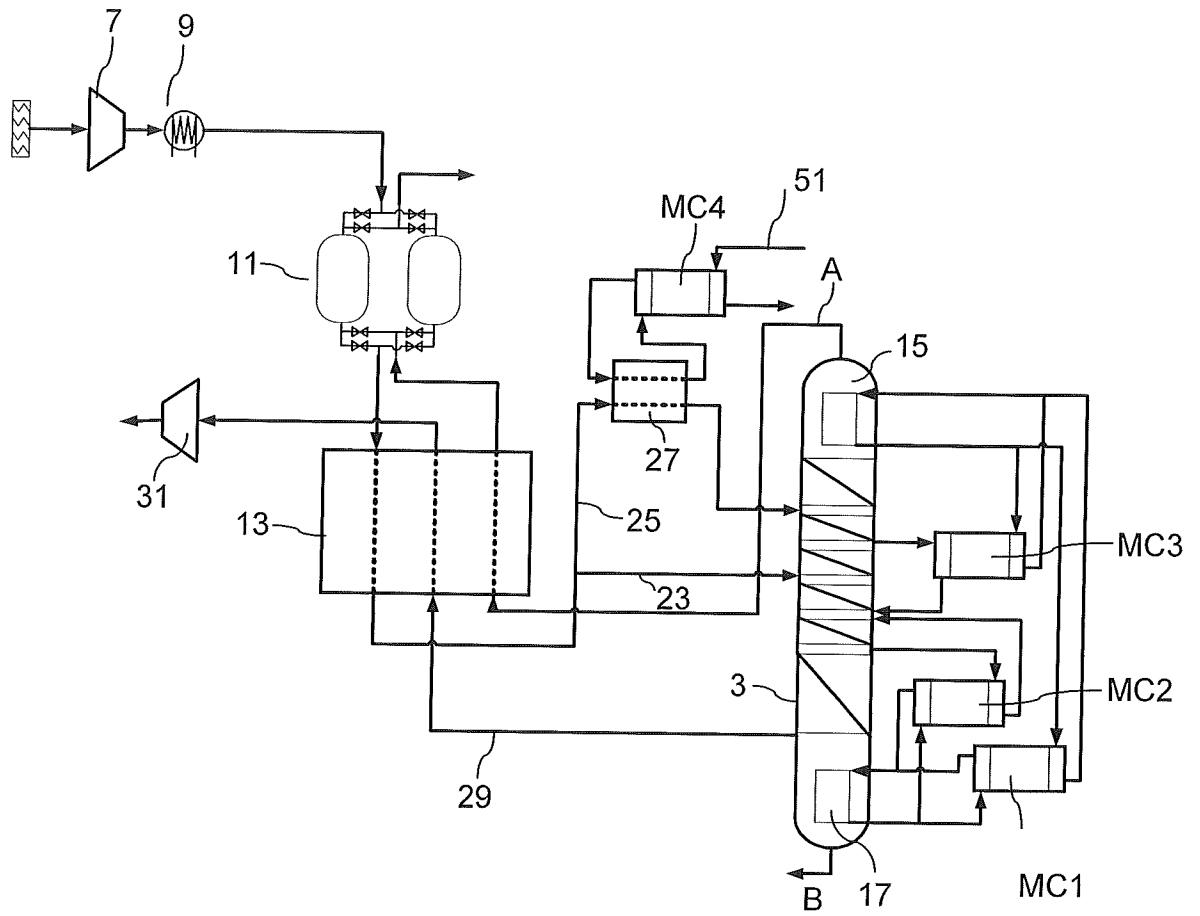


FIGURE 7

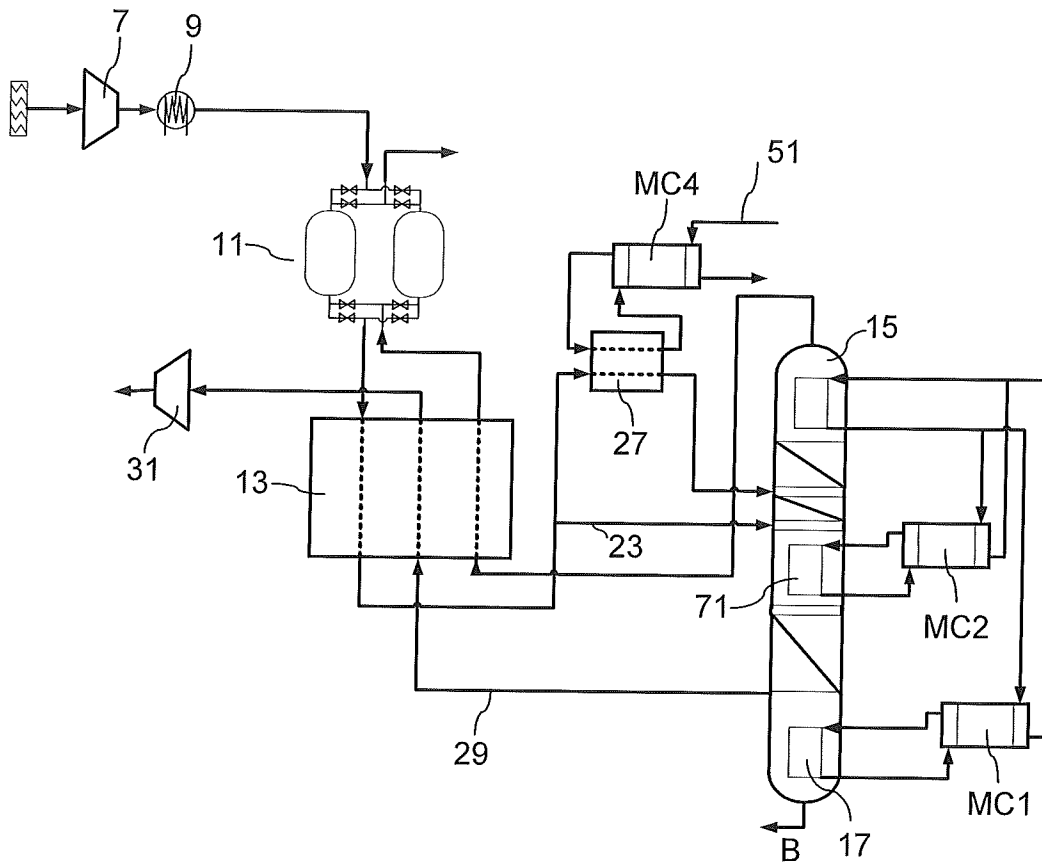


FIGURE 8