



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2016 (09.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/139425 A1

(51) Classification internationale des brevets :
F25J 3/00 (2006.01) F25J 3/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/050480

(22) Date de dépôt international :
3 mars 2016 (03.03.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1551870 5 mars 2015 (05.03.2015) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; Département de
la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, 75007 Paris
(FR).

(72) Inventeur : DAVIDIAN, Benoît; 2 rue Jean Bart, 94100
Saint Maur Des Fosses (FR).

(74) Mandataire : MERCEY, Fiona; 75, Quai d'Orsay, 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.

(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), eurasien (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, LI, 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).

[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

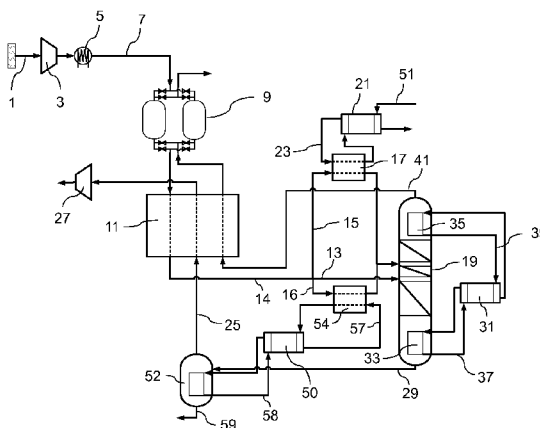


FIGURE 2

(57) Abstract : In a process for separating a gaseous mixture by separation at sub-ambient temperature, a first heat pump (31), using the magnetocaloric effect, exchanges heat between a cold source at sub-ambient temperature and a hot source at sub-ambient temperature, thus contributing at least a portion of the separation energy, a second heat pump (21), using the magnetocaloric effect, exchanges heat between a cold source (23) at sub-ambient temperature and a hot source at ambient temperature, thus contributing at least a portion of the cold required to maintain the refrigerating balance of the process, a liquid (29) is withdrawn from a separation column, then vaporised to form a gaseous product (25), a third heat pump (50), using the magnetocaloric effect, referred to as the product vaporisation heat pump, exchanges heat between a third cold source at sub-ambient temperature and a third hot source at sub-ambient temperature, thus contributing at least a portion of the energy of vaporisation for at least a portion of the liquid (29) coming from the separation process, the third cold source of the third heat pump (50), using the magnetocaloric effect, exchanges heat with at least a portion of the gaseous mixture, which cools, the third hot source of the third heat pump (50), using the magnetocaloric effect, exchanges heat with at least a portion of the liquid (29), which vaporises.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

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

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

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Dans un procédé de séparation d'un mélange gazeux par séparation à température subambiante, une première pompe à chaleur (31), utilisant l'effet magnétocalorique échange de la chaleur entre une source froide à température subambiante et une source chaude à température subambiante, apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation, une deuxième pompe à chaleur (21), utilisant l'effet magnétocalorique échange de la chaleur entre une source froide (23) à température subambiante et une source chaude à température ambiante apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé, un liquide (29) est soutiré d'une colonne de séparation, puis est vaporisé pour former un produit gazeux (25), une troisième pompe à chaleur (50), utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de vaporisation produit, échange de la chaleur entre une troisième source froide à température subambiante et une troisième source chaude à température subambiante, apportant ainsi au moins en partie l'énergie de vaporisation d'au moins une partie du liquide (29) issu du procédé de séparation, la troisième source froide de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (50) échange de la chaleur avec au moins une partie du mélange gazeux qui se refroidit, la troisième source chaude de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (50) échange de la chaleur avec au moins une partie du liquide (29) qui se vaporise.

Procédé et appareil de séparation à température subambiante

La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de séparation à
5 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 sa plus simple expression, elle peut
être un séparateur de phases. Sinon une colonne peut également être un appareil où
10 s'effectue une déflegmation.

La réfrigération magnétique repose sur l'utilisation de matériaux magnétiques
présentant un effet magnétocalorique. Réversible, cet effet se traduit par une 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
15 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 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
20 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. 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
25 refroidir et iv) à chauffer le matériau à champ magnétique constant (en général, nul)
pour capter la chaleur.

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
30 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.

Il est connu d'utiliser l'effet magnétocalorique pour fournir du froid à un procédé de séparation à température subambiante dans EP-A-2551005.

US-A- 6502404 décrit l'usage de l'effet magnétocalorique (à la place de l'utilisation classique d'une turbine de détente) pour fournir du froid (nécessaire pour
5 assurer le bilan frigorifique du procédé) à un procédé cryogénique de séparation de gaz de l'air, l'énergie de séparation étant classiquement apportée 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 séparation (distillation) se fait en partie sous pression, typiquement entre 5
10 et 6 bara dans la colonne moyenne pression.

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 frigories au condenseur de cette même colonne. US-A-2916888 montre un exemple pour une distillation d'hydrocarbures.

FR-A-3010509 décrit une séparation entièrement à très basse pression dans une unique colonne, le fluide à séparer ne véhiculant pas l'énergie (sous forme de pression) utilisée pour la séparation et pour la tenue en froid du procédé. L'énergie pour la séparation et l'énergie pour la tenue en froid sont apportées par des pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique, indépendamment du fluide à séparer et de sa
20 pression. La pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique dite de séparation assure à la fois de rebouillage de la colonne unique, mais aussi la vaporisation du liquide en cuve de la colonne qui est extrait sous forme de produit gazeux.

US-A-4987744 décrit un procédé utilisant plusieurs pompes à chaleur mais qui ne vaporise pas de liquide provenant d'une colonne de distillation.

La présente invention adresse le problème de réduire la consommation énergétique de la séparation, en dédiant une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique à la vaporisation du produit et en conservant une pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique dite de séparation uniquement pour assurer le rebouillage en cuve et le reflux en tête de la colonne unique.

30 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 une température plus froide que la source chaude.

5 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, par exemple inférieure à 0°C.

Une température cryogénique est inférieure à -50°C.

10 Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'un mélange gazeux, par exemple de gaz de l'air, par séparation à température subambiante, voire cryogénique dans lequel

a. au moins une première pompe à chaleur, utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de séparation, échange de la chaleur directement ou
15 indirectement entre une première source froide à température subambiante, voire cryogénique et une première source chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation

b. au moins une deuxième pompe à chaleur, utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, échange de la chaleur directement ou
20 indirectement entre une deuxième source froide à une première température subambiante, voire cryogénique et une deuxième source chaude à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé

25 c. la séparation s'effectue dans une colonne unique ou un ensemble de colonnes, la première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne unique ou à une colonne de l'ensemble,

d. un liquide est soutiré de la colonne ou de l'ensemble de colonnes, puis au
30 moins une partie est vaporisé pour former un produit gazeux, éventuellement après

pressurisation à une pression supérieure ou après dépressurisation à une pression inférieure à la pression à laquelle il est soutiré

e. au moins une troisième pompe à chaleur, utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de vaporisation produit, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une troisième source froide à température subambiante, voire cryogénique et une troisième source chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de vaporisation d'au moins une partie du liquide issu du procédé de séparation

caractérisé par le fait que la troisième source froide de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique échange de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie du mélange gazeux et/ou d'un gaz issu du procédé de séparation qui se refroidit, voire se condense au moins partiellement et que la troisième source chaude de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique échange de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie du liquide soutiré de la colonne ou de l'ensemble de colonnes qui se vaporise.

Selon d'autres caractéristiques facultatives :

- la deuxième source froide est identique à la troisième source froide ;

- au moins deux des pompes à chaleurs utilisant l'effet magnétocalorique sont combinées en une seule machine ;

- la première pompe à chaleur dite de séparation transfère de la chaleur directement ou indirectement de la tête de colonne, préférentiellement par condensation de gaz de la colonne, vers la cuve de colonne, préférentiellement par vaporisation de liquide de la colonne unique ;

- la première pompe à chaleur dite de séparation transfère de la chaleur directement ou indirectement dans une colonne de l'ensemble, préférentiellement par condensation de gaz dans une colonne de l'ensemble, vers une colonne de l'ensemble, préférentiellement par vaporisation de liquide dans une colonne de l'ensemble ;

- un échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la séparation de la colonne ou d'une colonne de l'ensemble et un fluide caloporteur ayant été en contact avec le matériau magnétocalorique de la deuxième pompe à chaleur à travers un échangeur de chaleur, intégré à la colonne ou à une colonne de l'ensemble ;

- un échange thermique est au moins en partie réalisé entre un fluide issu de la séparation de la colonne ou d'une colonne de l'ensemble et un fluide caloporteur ayant été en contact avec le matériau magnétocalorique de la troisième pompe à chaleur à travers un échangeur de chaleur, intégré à la colonne ou à une colonne de l'ensemble ;

5 - la séparation s'effectue dans une colonne unique ou un ensemble de colonnes, la pression de la colonne unique ou des colonnes de l'ensemble étant inférieure à 2 bara, préférentiellement inférieure à 1,5 bara, préférentiellement à au moins une pression qui ne diffère de la pression atmosphérique que par les pertes de charges des éléments reliant la ou les colonnes avec l'atmosphère ;

10 - le mélange est de l'air ;

- le procédé produit comme produit final au moins un gaz enrichi en un composant du mélange ;

- le procédé produit comme produit final au moins un liquide enrichi en un composant du mélange ;

15 - le liquide soutiré est un fluide enrichi en oxygène ;

- le liquide soutiré est comprimé par hauteur hydrostatique avant envoi vers le vaporiseur produit ;

- le rebouilleur en cuve est un rebouilleur à film.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation d'un
20 mélange gazeux, par exemple de gaz de l'air, par un procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique comprenant une colonne unique ou un ensemble de colonnes où s'effectue la séparation subambiante, voire cryogénique, des moyens pour envoyer un mélange, par exemple de gaz de l'air, vers la colonne ou une colonne de ensemble, des moyens pour soutirer au moins un fluide enrichi en un
25 composant du mélange de la colonne ou une colonne de ensemble, au moins une première pompe à chaleur, utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de séparation, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une première source froide à température subambiante, voire cryogénique et une première source chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins
30 en partie l'énergie de séparation, la première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne unique ou à

une colonne de l'ensemble, au moins une deuxième pompe à chaleur, utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une deuxième source froide à une première température subambiante, voire cryogénique et une deuxième source chaude à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé, des moyens pour soutirer de la colonne ou de l'ensemble de colonnes, puis des moyens pour au moins en partie le vaporiser et former un produit gazeux, éventuellement après pressurisation à une pression supérieure ou après dépressurisation à une pression inférieure à la pression à laquelle il est soutiré, au moins une troisième pompe à chaleur, utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de vaporisation produit, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une troisième source froide à température subambiante, voire cryogénique et une troisième source chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de vaporisation d'au moins une partie du liquide soutiré de la colonne ou de l'ensemble de colonnes, la troisième source froide de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique échangeant de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie du mélange de gaz de l'air et/ou d'un gaz issu du procédé de séparation qui se refroidit, voire se condense au moins partiellement et la troisième source chaude de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique échangeant de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie du liquide issu du procédé de séparation qui se vaporise.

Selon d'autres objets facultatifs :

- la deuxième pompe à chaleur, dite de bilan frigorifique condense directement ou indirectement un fluide issu de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble à travers un échangeur de chaleur intégré à la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble ;

- la troisième pompe à chaleur, dite de vaporisation produit condense directement ou indirectement un fluide issu de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble à travers un échangeur de chaleur intégré à la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble ;

- la pression de la colonne unique ou des colonnes de l'ensemble étant inférieure à 2 bara, préférentiellement inférieure à 1.5 bara, de sorte que la colonne est ou les colonnes sont reliée(s) à l'atmosphère par au moins un conduit ne comprenant pas de moyens de détente ;

5 - l'appareil comprend des moyens pour soutirer un produit liquide en tête ou cuve de colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble ;

- l'appareil comprend des moyens pour soutirer un produit gazeux en tête ou en cuve de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble.

La Figure 1 décrit un procédé de FR-A-3010509 .

10 L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure 2.

Dans la Figure 1, un débit d'air gazeux 1 est comprimé dans un compresseur 3 et refroidi dans un refroidisseur 5 pour former de l'air comprimé et refroidi 7. Cet air refroidi 7 est épuré dans une unité d'épuration 9 pour enlever de l'eau et du dioxyde de carbone et d'autres impuretés. L'air épuré est ensuite refroidi dans un échangeur de chaleur 11 à
15 plaques et à ailettes. L'air refroidi 14 dans l'échangeur 11 est divisé en deux parties 13,15. La partie 13 est envoyée au milieu d'une simple colonne de distillation 19 où elle se sépare pour former du gaz enrichi en azote 41 en haut de la colonne 19 et un liquide enrichi en oxygène 29 en cuve de la colonne 19.

La partie 15 de l'air (source froide indirecte de la deuxième pompe à chaleur) est
20 condensée au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 17 par échange de chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. Un fluide 51 de refroidissement (source chaude de la deuxième pompe à chaleur), typiquement de l'air ambiant ou de l'eau de refroidissement est envoyé à la deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet
25 magnétocalorique 21. La colonne comprend un rebouilleur de cuve 33 et un condenseur de tête 35. Le rebouilleur (le liquide rebouilli dans le rebouilleur est la source chaude indirecte de la première pompe à chaleur) est chauffé au moyen d'un circuit de fluide 37 en lien avec une première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31. Cette première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 sert également à refroidir
30 un fluide 39 qui réchauffe le condenseur de tête 35 (le gaz condensé dans le condenseur est la source froide indirecte de la première pompe à chaleur). Les fluides

37 et 39 peuvent être identiques ou différents. Un liquide 29 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19 et un gaz 41 enrichi en azote se réchauffe dans l'échangeur 11 et sert, au moins en partie, ensuite à régénérer l'unité d'épuration 9. Un gaz 25 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19, se réchauffe dans l'échangeur 11 et est comprimé par un compresseur 27.

Dans la Figure 2, un débit d'air gazeux 1 est comprimé dans un compresseur 3 et refroidi dans un refroidisseur 5 pour former de l'air comprimé et refroidi 7. Cet air refroidi 7 est épuré dans une unité d'épuration 9 pour enlever de l'eau et du dioxyde de carbone et d'autres impuretés. L'air épuré est ensuite refroidi dans un échangeur de chaleur 11 à plaques et à ailettes. L'air refroidi 14 dans l'échangeur 11 est divisé en trois parties 13, 15 et 16. La partie 13 est envoyée au milieu d'une simple colonne de distillation 19 où elle se sépare pour former du gaz enrichi en azote 41 en haut de la colonne 19 et un liquide enrichi en oxygène 29 en cuve de la colonne 19.

La partie 15 de l'air (source froide indirecte de la deuxième pompe à chaleur) est condensée au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 17 par échange de chaleur avec un débit de fluide 23 qui se refroidit au moyen d'une deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21, puis envoyée dans la colonne 19. Un fluide 51 de refroidissement (source chaude de la deuxième pompe à chaleur), typiquement de l'air ambiant ou de l'eau de refroidissement est envoyé à la deuxième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 21. La partie 16 de l'air (source froide indirecte de la troisième pompe à chaleur) est condensée au moins partiellement dans un échangeur de chaleur 54 par échange de chaleur avec un débit de fluide 57 qui se refroidit au moyen d'une troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 50, puis envoyée dans la colonne 19, éventuellement mélangée à la partie 15. La colonne 19 comprend un rebouilleur de cuve 33 et un condenseur de tête 35. Le rebouilleur (le liquide rebouilli dans le rebouilleur est la source chaude indirecte de la première pompe à chaleur) est chauffé au moyen d'un circuit de fluide 37 en lien avec une première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31. Cette première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 sert également à refroidir un fluide 39 qui réchauffe le condenseur de tête 35 (le gaz condensé dans le condenseur est la source froide indirecte de la première pompe à chaleur). Les fluides 37 et 39 peuvent être identiques

ou différents. Un liquide 29 enrichi en oxygène est soutiré en cuve de la colonne 19 et un gaz 41 enrichi en azote se réchauffe dans l'échangeur 11 et sert, au moins en partie, ensuite à régénérer l'unité d'épuration 9. Le liquide 29 enrichi en oxygène est envoyé, après éventuelle compression par pompe ou hauteur hydrostatique, vers un vaporiseur
5 de produit 52 où il est vaporisé, au moins partiellement, en un gaz 25 enrichi en oxygène par échange de chaleur avec un débit de fluide 58. Un liquide enrichi en oxygène 59 est soutiré du vaporiseur de produit 52. Le fluide 58 se réchauffe au moyen de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 50. Les fluides 57 et 58 peuvent être identiques ou différents. Le gaz 25 enrichi en oxygène se réchauffe
10 dans l'échangeur 11 et est comprimé par un compresseur 27.

La troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 50 dédiée à la vaporisation du gaz 25 enrichi en oxygène fonctionne avec un écart de température entre source froide et source chaude réduit par rapport à l'état de l'art de la figure 1, la source froide de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 50 en
15 lien avec la partie 16 de l'air étant plus chaude que la source froide de la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31 en lien avec le gaz enrichi en azote en tête de la colonne 19. Ceci permet de réduire la consommation énergétique de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 50.

De plus, le rebouilleur de cuve 33 de la colonne 19 étant très purgé, le taux de
20 concentration en impuretés est faible, ce qui permet d'utiliser une technologie de rebouilleur à film à faible écart, réduisant l'écart de température entre source froide et source chaude de la première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31, et donc réduisant encore l'énergie de première pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 31, dédiée à la distillation.

25 La troisième source froide de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique 50, au lieu de ou en plus d'échanger de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie 16 du mélange gazeux, peut échanger de la chaleur avec un gaz issu du procédé de séparation. Ce gaz va ainsi se refroidir, voire se condense au moins partiellement. Le gaz peut, par exemple, être un gaz enrichi en
30 azote ou en oxygène provenant de la colonne 19, le gaz condensé pouvant être renvoyé à la colonne pour fournir du reflux.

Revendications

1. Procédé de séparation d'un mélange gazeux, par exemple de gaz de l'air, par séparation à température subambiante, voire cryogénique dans lequel

5 a) au moins une première pompe à chaleur (31), utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de séparation, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une première source froide (39) à température subambiante, voire cryogénique et une première source chaude (37) à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de
10 séparation

b) au moins une deuxième pompe à chaleur (21), utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une deuxième source froide (23) à une première
15 température subambiante, voire cryogénique et une deuxième source chaude (51) à une température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé

c) la séparation s'effectue dans une colonne unique (19) ou un ensemble de colonnes, la première source froide et la première source chaude étant reliées
20 thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne unique (19) ou à la même colonne de l'ensemble,

d) un liquide (29) est soutiré de la colonne unique (19) ou l'ensemble de colonnes, puis au moins en partie est vaporisé pour former un produit gazeux (25), éventuellement après pressurisation à une pression supérieure ou après
25 dépressurisation à une pression inférieure à la pression à laquelle il est soutiré

e) au moins une troisième pompe à chaleur (50), utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de vaporisation produit, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une troisième source froide (57) à température subambiante, voire cryogénique et une troisième source chaude (58) à température
30 subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de vaporisation d'au moins une partie du liquide (29) soutiré de la colonne unique (19) ou

l'ensemble de colonnes caractérisé par le fait que la troisième source froide de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (50) échange de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie (16) du mélange gazeux et/ou d'un gaz issu du procédé de séparation qui se refroidit, voire se condense au moins partiellement et que la troisième source chaude de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (50) échange de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie du liquide (29) issu du procédé de séparation qui se vaporise .

10 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la deuxième source froide est identique à la troisième source froide

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel au moins deux des pompes à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (21, 31, 50) sont combinées en une seule machine.

20 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pression de la colonne unique ou des colonnes de l'ensemble étant inférieure à 2 bara, préférentiellement inférieure à 1,5 bara, préférentiellement à au moins une pression qui ne diffère de la pression atmosphérique que par les pertes de charges des éléments reliant la ou les colonnes avec l'atmosphère,

25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le mélange est de l'air.

30 6. Appareil de séparation d'un mélange de gaz de l'air par un procédé de séparation à température subambiante, voire cryogénique comprenant une colonne unique (19) ou un ensemble de colonnes où s'effectue la séparation subambiante, voire cryogénique, des moyens pour envoyer un mélange de gaz de l'air vers la colonne ou une colonne de ensemble, des moyens pour soutirer au moins un fluide enrichi en un composant du mélange de la colonne, au moins une première pompe à chaleur (31),

utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de séparation, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une source froide à température subambiante, voire cryogénique et une source chaude à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de séparation, la

5 première source froide et la première source chaude étant reliées thermiquement, directement ou indirectement, à la colonne unique ou à une colonne de l'ensemble, au moins une deuxième pompe à chaleur (21), utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de bilan frigorifique, pour échanger de la chaleur directement ou indirectement entre une source froide à une première température subambiante, voire

10 cryogénique et une source chaude à température supérieure à la première température, par exemple à la température ambiante, apportant ainsi au moins une partie du froid nécessaire au maintien du bilan frigorifique du procédé, des moyens pour soutirer un liquide (29) de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble, puis des moyens (52) pour au moins en partie le vaporiser et former un produit gazeux (25), éventuellement

15 après pressurisation à une pression supérieure ou après dépressurisation à une pression inférieure à la pression à laquelle il est soutiré, au moins une troisième pompe à chaleur (50), utilisant l'effet magnétocalorique, dite pompe à chaleur de vaporisation produit, échange de la chaleur directement ou indirectement entre une troisième source froide (57) à température subambiante, voire cryogénique et une troisième source

20 chaude (58) à température subambiante, voire cryogénique apportant ainsi au moins en partie l'énergie de vaporisation d'au moins une partie du liquide (29) soutiré de la colonne unique ou d'une colonne de l'ensemble, la troisième source froide de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (50) échangeant de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie (16) du mélange de gaz

25 de l'air et/ou d'un gaz issu du procédé de séparation qui se refroidit, voire se condense au moins partiellement et la troisième source chaude de la troisième pompe à chaleur utilisant l'effet magnétocalorique (50) échangeant de la chaleur directement ou indirectement avec au moins une partie du liquide (29) issu du procédé de séparation qui se vaporise.

1/2

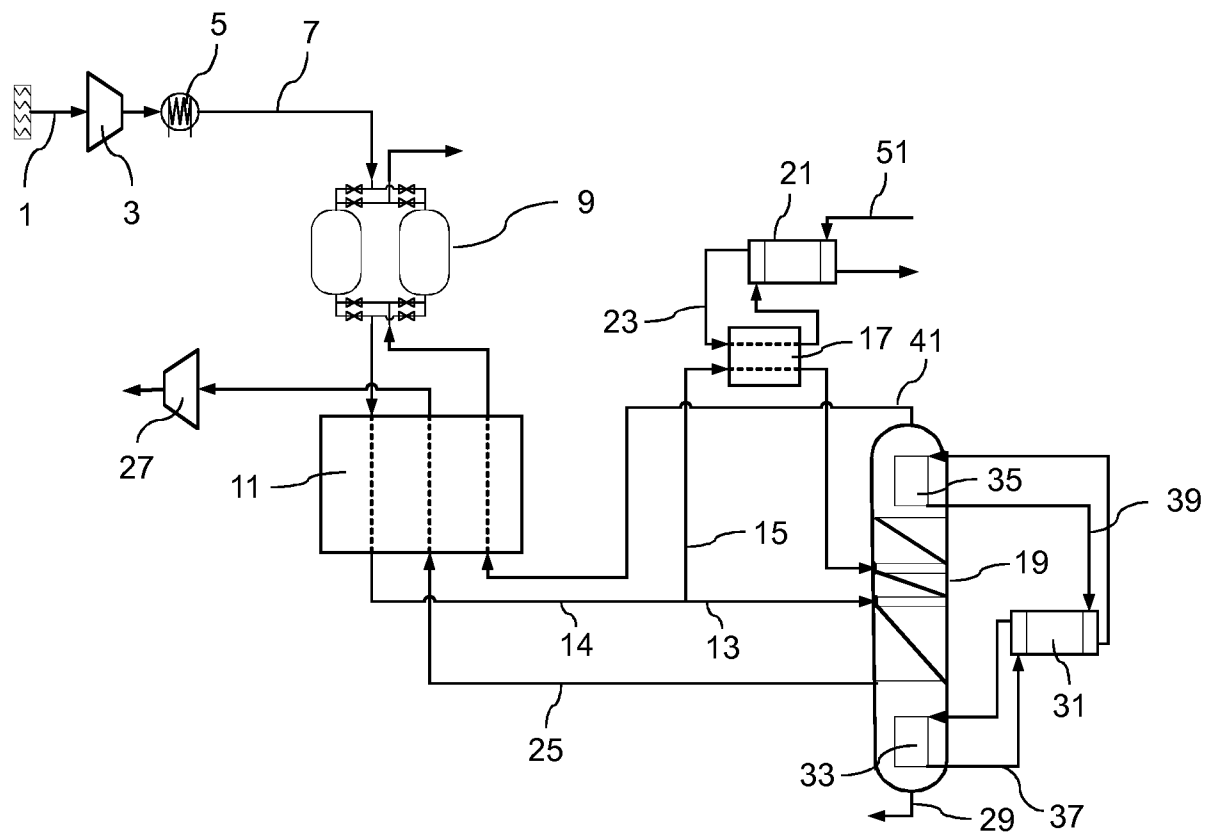


FIGURE 1

2/2

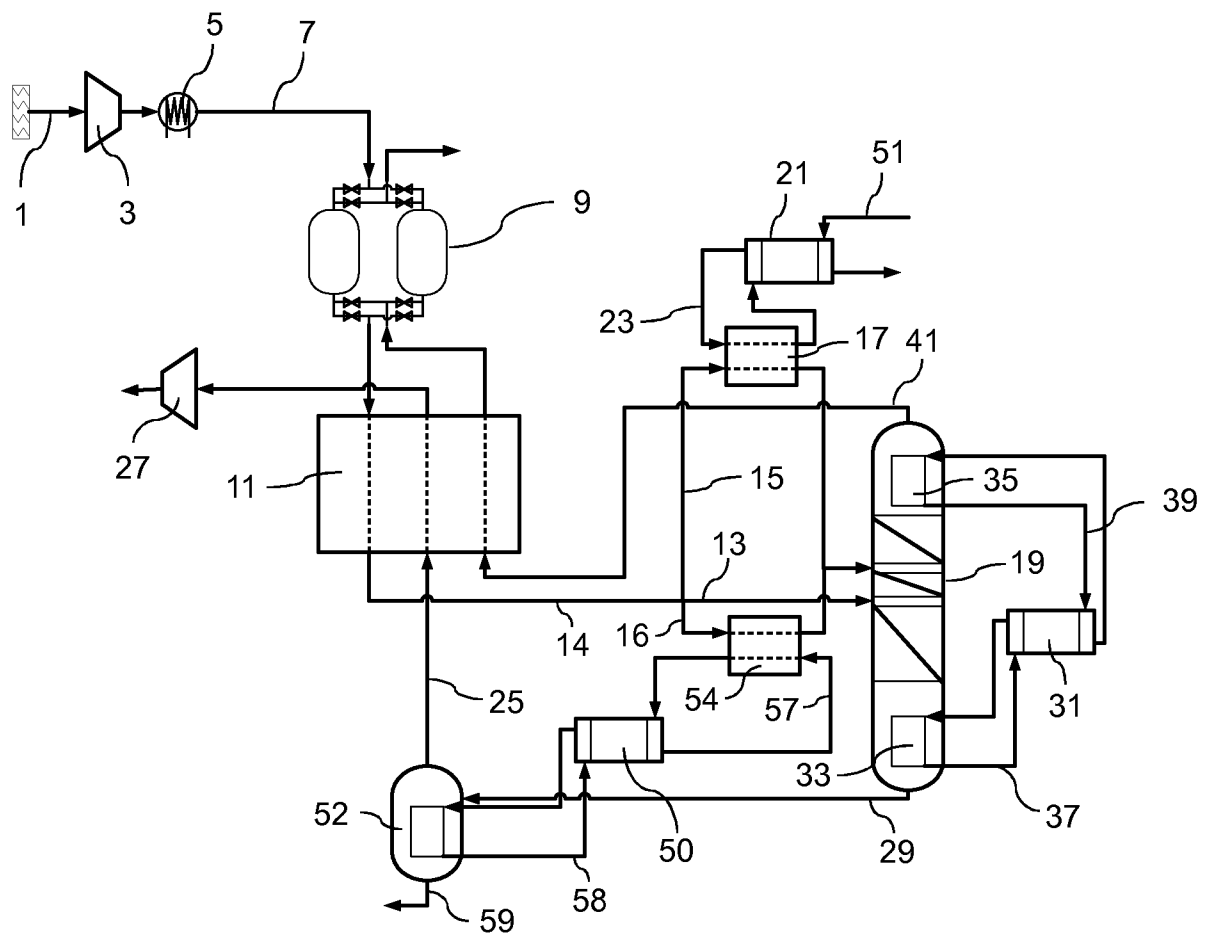


FIGURE 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/050480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. F25J3/00 F25J3/04
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 F25J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 987 744 A (HANDLEY JAMES R [US] ET AL) 29 January 1991 (1991-01-29) figures 1,2	1-6
A	US 2008/016907 A1 (BARCLAY JOHN ARTHUR [US] ET AL) 24 January 2008 (2008-01-24) paragraphs [0006] - [0027]; figure 2	1-6
A	US 6 336 331 B1 (WHITE NORMAN HENRY [US] ET AL) 8 January 2002 (2002-01-08) figures 1-3	1-6
A	US 6 502 404 B1 (ARMAN BAYRAM [US] ET AL) 7 January 2003 (2003-01-07) figures 6,7	1-6
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2016

Date of mailing of the international search report

02/06/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schopfer, Georg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/050480

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/011810 A1 (MAK JOHN [US] ET AL) 21 January 2010 (2010-01-21) figures 1,2 -----	1-6
A	US 4 345 925 A (CHEUNG HARRY) 24 August 1982 (1982-08-24) figure 4 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/050480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4987744	A	29-01-1991	CA 2034945 A1 27-07-1991 US 4987744 A 29-01-1991
US 2008016907	A1	24-01-2008	NONE
US 6336331	B1	08-01-2002	BR 0103073 A 09-04-2002 CN 1336530 A 20-02-2002 EP 1178272 A1 06-02-2002 KR 20020011333 A 08-02-2002 US 6336331 B1 08-01-2002
US 6502404	B1	07-01-2003	NONE
US 2010011810	A1	21-01-2010	AU 2006269696 A1 18-01-2007 CA 2614414 A1 18-01-2007 EA 200800270 A1 28-04-2008 EP 1904800 A1 02-04-2008 PE 04082007 A1 25-04-2007 US 2010011810 A1 21-01-2010 WO 2007008254 A1 18-01-2007
US 4345925	A	24-08-1982	AU 545677 B2 25-07-1985 AU 7785681 A 03-06-1982 BR 8107591 A 17-08-1982 CA 1156924 A 15-11-1983 DE 3146335 A1 09-06-1982 FR 2494824 A1 28-05-1982 GB 2088542 A 09-06-1982 US 4345925 A 24-08-1982 ZA 8107616 A 27-10-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050480

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. F25J3/00 F25J3/04
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
F25J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 987 744 A (HANDLEY JAMES R [US] ET AL) 29 janvier 1991 (1991-01-29) figures 1,2 -----	1-6
A	US 2008/016907 A1 (BARCLAY JOHN ARTHUR [US] ET AL) 24 janvier 2008 (2008-01-24) alinéas [0006] - [0027]; figure 2 -----	1-6
A	US 6 336 331 B1 (WHITE NORMAN HENRY [US] ET AL) 8 janvier 2002 (2002-01-08) figures 1-3 -----	1-6
A	US 6 502 404 B1 (ARMAN BAYRAM [US] ET AL) 7 janvier 2003 (2003-01-07) figures 6,7 ----- -/-	1-6



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 mai 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/06/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schopfer, Georg

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2010/011810 A1 (MAK JOHN [US] ET AL) 21 janvier 2010 (2010-01-21) figures 1,2 -----	1-6
A	US 4 345 925 A (CHEUNG HARRY) 24 août 1982 (1982-08-24) figure 4 -----	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050480

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4987744	A	29-01-1991	CA 2034945 A1	27-07-1991
			US 4987744 A	29-01-1991

US 2008016907	A1	24-01-2008	AUCUN	

US 6336331	B1	08-01-2002	BR 0103073 A	09-04-2002
			CN 1336530 A	20-02-2002
			EP 1178272 A1	06-02-2002
			KR 20020011333 A	08-02-2002
			US 6336331 B1	08-01-2002

US 6502404	B1	07-01-2003	AUCUN	

US 2010011810	A1	21-01-2010	AU 2006269696 A1	18-01-2007
			CA 2614414 A1	18-01-2007
			EA 200800270 A1	28-04-2008
			EP 1904800 A1	02-04-2008
			PE 04082007 A1	25-04-2007
			US 2010011810 A1	21-01-2010
			WO 2007008254 A1	18-01-2007

US 4345925	A	24-08-1982	AU 545677 B2	25-07-1985
			AU 7785681 A	03-06-1982
			BR 8107591 A	17-08-1982
			CA 1156924 A	15-11-1983
			DE 3146335 A1	09-06-1982
			FR 2494824 A1	28-05-1982
			GB 2088542 A	09-06-1982
			US 4345925 A	24-08-1982
			ZA 8107616 A	27-10-1982
