

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/091903 A2

(43) Date de la publication internationale
16 juin 2016 (16.06.2016)

- (51) Classification internationale des brevets :
F25J 1/02 (2006.01) F25J 1/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/079022
- (22) Date de dépôt international :
8 décembre 2015 (08.12.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1462079 8 décembre 2014 (08.12.2014) FR
1551511 23 février 2015 (23.02.2015) FR
- (71) Déposant : EOSGEN TECHNOLOGIES [FR/FR]; 3 bis,
rue des Landes, 69290 Craponne (FR).
- (72) Inventeur : VERNET, Jean-Philippe; 3 bis, rue des
Landes, 69290 Craponne (FR).
- (74) Mandataire : CABINET NONY; 3 rue de Penthièvre,
75008 Paris (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), 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).

Publiée :

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

(54) Title : GAS LIQUEFACTION SYSTEM WITH ABSORPTION MACHINE AND STIRLING HEAT PUMP

(54) Titre : SYSTEME DE LIQUEFACTION DE GAZ A MACHINE A ABSORPTION ET POMPE A CHALEUR STIRLING

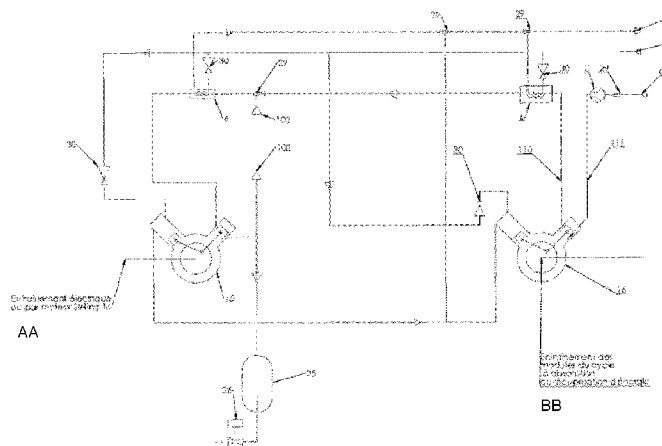


Fig.4

AA Driven electrically or by a stirling engine 16
BB Drive of modules of the absorption cycle or energy recuperation

(57) Abstract : The invention relates to a gas liquefaction system comprising an absorption machine (1, 2, 3, 4, 5) having at least one stage, which is intended to produce cryogenic cold by implementing an absorption cycle, the stage comprising an evaporator (5) of which the outlet (24) is connected from upstream to downstream firstly to at least one exchanger (6) for cooling the gas that is to be liquefied so as to lower the temperature thereof from ambient temperature down to a given temperature and, on the other hand, a compression-type or stirling-cycle heat pump (15), intended to operate a stirling cycle, to supplement the cooling of the gas that is to be liquefied so as to bring the temperature thereof down from the given temperature to at least the temperature at which the gas condenses.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/091903 A2

L'invention concerne un système de liquéfaction de gaz comprenant une machine à absorption (1, 2, 3, 4, 5) à au moins un étage, destinée à produire du froid cryogénique par mise en œuvre d'un cycle à absorption, l'étage comprenant un évaporateur (5) dont la sortie (24) est reliée d'amont en aval d'une part à au moins un échangeur (6) pour refroidir le gaz à liquéfier de sorte à abaisser sa température depuis celle ambiante jusqu'à une température donnée, et d'autre part à une pompe à chaleur à compression ou Stirling (15), destinée à mettre en œuvre un cycle de Stirling, pour compléter le refroidissement du gaz à liquéfier de sorte à amener sa température depuis celle donnée jusqu'à au moins la température de condensation du gaz.

SYSTEME DE LIQUEFACTION DE GAZ A MACHINE A ABSORPTION ET POMPE A CHALEUR STIRLING

Domaine technique

La présente invention concerne un système de liquéfaction de gaz comprenant
5 une machine à absorption destinée à produire du froid cryogénique, c'est-à-dire à la
température de condensation des gaz simples naturels par mise en œuvre d'un cycle à
absorption.

L'invention vise plus particulièrement à l'amélioration du rendement
énergétique d'installations de liquéfaction de gaz simples ou composés selon l'état de l'art.

10 La présente invention est destinée à toutes applications de liquéfaction de gaz
par froid cryogénique, et plus particulièrement aux installations de gisement ou de
production de gaz pour lesquelles la liquéfaction est recherchée à des fins avantageuses de
stockage et/ou de transport.

Plus particulièrement encore, la présente invention permet d'envisager une
15 production de gaz liquéfié à moindre coût énergétique dans des installations locales de
production de bio-méthane ou de gisement de gaz naturel, mais aussi de l'hydrogène, de
l'hélium, ou plus généralement de gaz issus de l'atmosphère comme l'azote, l'oxygène, les
gaz rares.

Etat de la technique

20 De nombreux procédés et systèmes de liquéfaction de gaz sont connus, en
particulier pour le gaz naturel extrait de gisements.

Le principe de liquéfaction d'un gaz consiste à le refroidir pour l'amener, à
pression atmosphérique normale, à une température très basse, typiquement inférieure à
125 K, à laquelle se produit un changement d'état gazeux à liquide. Ce changement d'état
25 diminue le volume du gaz, typiquement de l'ordre de 600 fois pour le gaz naturel, ce qui
permet de transporter de plus grandes quantités de gaz à moindre coût de transport.

La liquéfaction des gaz est donc un procédé cryogénique, c'est-à-dire un
procédé fonctionnant à très basse température.

On peut classer les catégories de procédés thermodynamiques cryogéniques,
30 comme suit:

- les procédés à détente isenthalpique de Joule-Thomson ou suivant le cycle
de Linde,

- les cycles inverses de Brayton à détente isentropique.
- les procédés mixtes associant une détente isenthalpique et une détente isentropique (cycle de Claude).

- les cycles dits en cascades, classiques ou intégrées.

5 Tous ces procédés consomment beaucoup d'énergie.

Certains autres procédés connus mettent en œuvre uniquement des pompes à chaleur à haute énergie, dites pompes à chaleur Stirling, qui mettent en œuvre un cycle de Stirling. Ces procédés connus sont plus adaptés aux installations de production de froid cryogénique de faibles volumes. L'inconvénient de ce type de procédés connus est qu'ils
10 présentent un relativement faible coefficient de performance (COP), le COP étant le rapport entre l'énergie utile (froid produit) et l'énergie consommée (payée) pour faire fonctionner la pompe à chaleur. En effet, le gaz à liquéfier est initialement à une température ambiante et l'énergie consommée exclusivement par une pompe à chaleur Stirling pour atteindre la température de cryogénie recherchée ou, au moins celle de
15 température de liquéfaction du gaz est élevée, d'où un COP faible.

Par ailleurs, il existe d'autres systèmes de production de froid par compression d'un fluide frigorigène assurée lors d'une phase de compression.

En fonction du moyen utilisé pour augmenter la pression et la température de ce fluide, on peut distinguer deux types de systèmes: les machines à compression
20 mécanique et celles à absorption. Les machines à absorption ont un COP généralement moins élevé que les systèmes à compression qui sont utilisés plus classiquement dans une climatisation ou une réfrigération. Cependant, ils permettent de réutiliser les chaleurs fatales (chaleur de fin de cycle difficilement réutilisable) sans consommer plus d'énergie. Les machines à absorption sont reconnus pour leur fiabilité, car ils peuvent notamment
25 fonctionner par thermosiphon sans pompe, ni pièce mobile.

Les machines à compression mécanique, comprennent dans un circuit fermé un compresseur mécanique entraîné par un moteur électrique pour assurer la compression d'un gaz caloporteur, un refroidisseur, en aval du compresseur, pour refroidir le gaz comprimé, un condenseur dans lequel le gaz refroidi se condense et un évaporateur qui
30 produit le froid par évaporation du gaz caloporteur. Dans ces machines, le gaz caloporteur utilisé est souvent un gaz fluorocarboné, mais aussi de l'ammoniac aux meilleures caractéristiques.

Il existe aussi des systèmes de production de froid cryogénique à tube à gaz pulsé ou des systèmes thermo-acoustiques. La demande internationale de brevet WO02/090726 décrit un tel système dans lequel un moteur thermo-acoustique est mis en œuvre en combinaison avec un réfrigérateur à tube pulsé. De tels systèmes ont pour
5 inconvénients majeurs de n'être dédiés qu'à la production du froid et de présenter un rendement faible.

Dans les machines à absorption, le passage de l'évaporateur vers le condenseur est réalisé par mélange d'un fluide frigorigène à un autre fluide dit absorbant. Ce mélange va permettre le passage du fluide frigorigène d'un niveau de basse pression/basse
10 température à un niveau de haute pression/haute température sous l'effet d'un apport de chaleur.

Les propriétés de l'absorbant sont, de par son affinité très grande avec le frigorigène, d'absorber des vapeurs de frigorigène à basse pression et de s'en séparer par chauffage à haute pression.

15 Les couples de fluides frigorigène/absorbant utilisés dans les systèmes à absorption connus sont de deux types: ammoniac/eau ($\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) dilué et eau/bromure de lithium ($\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$) en solution aqueuse.

On a représenté schématiquement en figure 1 une machine à absorption de base selon l'état de l'art, fonctionnant avec un couple ammoniac/eau. Cette machine est mise en œuvre actuellement en tant que système de réfrigération de mini bars que l'on trouve dans
20 les hôtels. Cette machine comporte un seul étage avec d'amont en aval dans l'ordre du cycle d'absorption, les composants essentiels suivants reliés entre eux :

- un désorbeur 3, aussi appelé bouilleur, dans lequel est apportée la chaleur depuis l'extérieur, pour séparer l'eau de l'ammoniac,
- 25 - une colonne de rectification 2 reliée au désorbeur 3, et qui permet de séparer la vapeur d'eau de l'ammoniac,
- un condenseur 4 relié à la colonne 2 et dans lequel l'ammoniac gaz se condense en liquide et la chaleur, qui a été apportée à l'ammoniac dans le désorbeur 3, est dissipée vers l'extérieur,
- 30 - un évaporateur 5 relié au condenseur 4, et qui produit le froid et dans lequel l'ammoniac est évaporée,

- un absorbeur 1 relié à l'évaporateur 5, et dans lequel l'eau et l'ammoniac sont mélangées à nouveau.

Cette réaction de mélange est très exothermique. Ainsi, la production de chaleur d'absorption est de 2000 kJ par kg d'ammoniac absorbée. Comme montré sur cette figure 1, cette chaleur est évacuée vers l'extérieur.

Sur cette figure 1, la ligne en pointillés verticale symbolise la séparation des fluides à basse pression (BP) et ceux à haute pression (HP) dans le cycle.

En plus de ces composants essentiels, la machine représentée en figure 1 comporte un premier échangeur de chaleur 6, dit échangeur de solutions, entre l'absorbeur 1 et le désorbeur 3. Cet échangeur de solutions 6 a pour fonction de récupérer la chaleur du désorbeur 3, et d'effectuer une régénération interne entre la solution appauvrie qui sort relativement chaude du désorbeur 3 et la solution enrichie qui sort relativement froide de l'absorbeur 1. Ce premier échangeur 6 améliore ainsi déjà le rendement du système.

La machine à absorption comporte en outre un deuxième échangeur 6 qui refroidit le liquide sortant du condenseur 4 et dont le débit est régulé à l'aide du régulateur 17, et enfin un troisième échangeur 6 entre condenseur 4 et évaporateur 5, qui sert à récupérer le froid de l'évaporateur pour refroidir le liquide du condenseur et ainsi limiter le froid dans l'absorbeur afin d'éviter la congélation de l'eau pauvre entrant dans l'absorbeur.

Ainsi, un fluide frigorigène en entrée 23 à l'évaporateur 5 est évacué froid par la sortie 24.

Au fur et à mesure de l'avancée des techniques et des notions de thermodynamique, les machines de base comme celle illustrée en figure 1 ont été améliorées en y intégrant différentes pompes pour augmenter encore les échanges, puis la colonne de rectification s'est dotée de plateaux mais aussi de plusieurs étages pour mieux récupérer les chaleurs.

Une machine améliorée selon l'état de l'art est représentée en figure 2. Elle comporte une première pompe 12 entre absorbeur 1 et désorbeur 3, qui permet d'améliorer les échanges entre solution appauvrie et solution enrichie du mélange eau et ammoniac. Une deuxième pompe 12 est prévue à la sortie du condenseur 4 et augmente ainsi le débit vers l'évaporateur 5. Comment peut-on passer de HP à BP sans détente ? Il y a détente par gicleur interposé.

Tous les systèmes de production de froid connus, comme décrit ci-dessus brièvement, consomment beaucoup d'énergie, avec un COP relativement faible, pour liquéfier un gaz.

5 Cela les rend donc peu viables économiquement dans des installations de production de gaz de faibles volumes qu'on souhaite liquéfier, notamment dans les installations de faibles volumes de gisements de gaz naturel ou de bio-méthane, issu de ce qui est appelé biogaz qui est un mélange de plusieurs composants.

Il existe donc un besoin général d'améliorer les systèmes de liquéfaction de gaz, notamment afin de réduire leur consommation d'énergie.

10 Il existe un besoin particulier de trouver un système de liquéfaction de gaz qui réponde au besoin général et qui soit peu coûteux à réaliser et fiable.

Le but de l'invention est de répondre au moins partiellement à ce(s) besoin(s).

Exposé de l'invention

15 Pour ce faire, l'invention a pour objet un système de liquéfaction de gaz comprenant une machine à absorption, destinée à produire du froid cryogénique par mise en œuvre d'un cycle à absorption, l'étage comprenant un évaporateur dont la sortie est reliée d'amont en aval d'une part à au moins un échangeur pour refroidir le gaz à liquéfier de sorte à abaisser sa température depuis celle ambiante jusqu'à une température donnée, et d'autre part à une pompe à chaleur à Stirling, destinée à mettre en œuvre un cycle de
20 Stirling, pour compléter le refroidissement du gaz à liquéfier de sorte à amener sa température depuis celle donnée jusqu'à au moins la température de condensation du gaz.

Ainsi, l'invention consiste essentiellement à combiner l'efficacité d'une machine à absorption qui sert à refroidir le gaz à liquéfier et d'une pompe à chaleur Stirling en aval qui va terminer le refroidissement en liquéfiant le gaz ou chacun de ces composés
25 jusqu'à celui dont le point de condensation est le plus bas.

Comme déjà évoqué en préambule, l'inventeur a constaté qu'aucun système de liquéfaction de gaz connu ne permettait d'avoir un rendement énergétique suffisant (COP trop faible) pour être viable économiquement pour des installations de production de gaz de faibles volumes, telles que les installations locales de production de biogaz ou de gaz
30 naturel.

Aussi, l'inventeur a analysé qu'en combinant une machine à absorption et une pompe à chaleur Stirling, il était possible d'obtenir une liquéfaction d'un gaz simple ou composé à moindre coût énergétique.

5 Avec le système selon l'invention, il est envisageable de liquéfier tout gaz simple ou composé, qu'il soit à pression atmosphérique ou comprimé, dont le point de condensation est inférieur à la température la plus basse du cycle de Stirling mis en œuvre par la pompe à chaleur Stirling utilisant fluide moteur ledit gaz.

Le système selon l'invention est particulièrement destiné à la liquéfaction des biogaz ou du méthane pour la circulation dans les réseaux de distribution existants.

10 La machine à absorption selon l'invention peut-être à étage unique comportant un absorbeur, un désorbeur, une colonne de rectification, un condenseur, et un évaporateur. Elle peut être également à au moins deux étages en parallèle, chaque étage comportant un absorbeur, un désorbeur, une colonne de rectification, un condenseur, et un évaporateur. Lorsque la machine comporte au moins deux étages, cela permet avantageusement de
15 liquéfier des gaz composés dont les composés ont des températures de condensation différentes.

De plus, on peut encore récupérer une autre partie de la chaleur dégagée par le fluide frigorigène dans le cycle en sortie de colonne de rectification.

20 Ainsi, selon une première variante, la machine peut comporter avantageusement une turbine reliée entre la colonne de rectification et le condenseur. On peut ainsi récupérer l'énergie mécanique produite par la turbine.

Selon une deuxième variante, la machine peut comporter avantageusement un moteur Stirling dont la source chaude est le condenseur et la source froide est le fluide frigorigène en sortie d'évaporateur. On peut ainsi récupérer l'énergie mécanique produite
25 par le moteur Stirling.

Quelle que soit la première ou deuxième variante envisagée, on peut avantageusement entraîner une ou des pompes de circulation de fluide dans la machine à absorption par l'énergie électrique produite le moteur Stirling ou la turbine. De préférence, le moteur Stirling ou la turbine est agencé(e) pour entraîner une première pompe de
30 circulation entre absorbeur et désorbeur et/ou une deuxième pompe de circulation à la sortie du condenseur.

Le système selon l'invention peut fonctionner avec ou sans compression du gaz à liquéfier.

Ainsi, dans le cas où l'on souhaite comprimer le gaz, le système selon l'invention comporte en outre un compresseur, un détendeur et un moteur Stirling dont la source chaude est le gaz à liquéfier, préalablement comprimé dans le compresseur et la source froide est un des composés du gaz liquéfié ou le fluide frigorigène issu du détendeur. On peut ainsi diminuer encore les dépenses énergétiques de la liquéfaction selon l'invention en récupérant les chaleurs de compression issues de la compression préalable du gaz.

De préférence, le système comporte un réservoir relié en sortie de la pompe à chaleur Stirling pour stocker temporairement le composé de gaz ayant le point de condensation le plus bas. Lorsqu'il s'agit de méthane liquéfié à partir d'un biogaz issu d'une unité de méthanation, ce réservoir de stockage temporaire peut être relié directement à un réseau de transport et distribution existant.

Selon un mode de réalisation avantageux, le système comporte une pluralité de condenseurs en cascade entre l'entrée du gaz à liquéfier dans le système et la pompe à chaleur Stirling, chaque condenseur étant relié à un réservoir indépendant pour stocker individuellement au moins une partie des composés du gaz à liquéfier ayant des points de condensation à des températures supérieures à celle du composé ayant le point de condensation le plus bas. On peut ainsi obtenir à moindre coût une production séparée de plusieurs liquides issus du gaz. Ainsi, lorsqu'il s'agit de biogaz, on peut obtenir en plus de la production du méthane liquéfié, une production à la fois d'hydrogène, de dioxyde de carbone, de sulfure d'hydrogène, d'azote, d'oxygène ou d'ammoniac.

Confronté à la nécessité de diminuer encore les dépenses énergétiques d'un système de liquéfaction selon l'invention, l'inventeur a pensé à récupérer les chaleurs d'absorption dans la machine à absorption et le cas échéant, les chaleurs de compression issues de la compression préalable du gaz lorsque celle-ci a lieu.

En effet, pour ce qui concerne les chaleurs de l'absorption, l'inventeur est parti d'un constat simple : la réaction de mélange qui a lieu à l'absorbeur entre le fluide frigorigène et le fluide absorbant est très exothermique et produit beaucoup plus de chaleur qu'il est nécessaire d'apporter au désorbeur pour la séparation entre ces deux fluides. Typiquement, cette réaction produit environ 50% de plus de chaleur qu'il n'en faut pour

séparer l'eau de l'ammoniac. La production de chaleur d'absorption est de 2000 kJ par kg d'ammoniac absorbée.

Et de manière surprenante, il semble que, jusqu'à présent, personne n'ait pensé à mettre à profit ce surplus de chaleur à l'absorbeur ou au condenseur pour en réintroduire
5 au moins la partie nécessaire à la séparation dans le désorbeur.

Ainsi, l'invention a encore pour objet une machine à absorption, notamment destinée à être mise en œuvre dans un système de liquéfaction précédemment décrit, comprenant au moins un étage, chaque étage comportant un absorbeur, un désorbeur, une
10 colonne de rectification, un condenseur, un évaporateur et comportant en outre une pompe à chaleur Stirling, dite première pompe à chaleur Stirling, adaptée pour récupérer la chaleur dégagée par chaque absorbeur et la transférer à chaque désorbeur. La même fonction peut être tenue par un cycle à compression en lieu et place de la pompe à chaleur Stirling.

L'invention a encore pour objet une machine à absorption, notamment destinée
15 à être mise en œuvre dans un système de liquéfaction précédemment décrit, comprenant au moins un étage, chaque étage comportant un absorbeur, un désorbeur, une colonne de rectification, un condenseur, un évaporateur et comportant en outre une pompe à chaleur Stirling, dite deuxième pompe à chaleur Stirling, adaptée pour récupérer la chaleur dégagée par le condenseur et la transférer au désorbeur. La même fonction peut être tenue par un
20 cycle à compression en lieu et place de la pompe à chaleur Stirling.

Autrement dit, la deuxième pompe à chaleur Stirling peut soit isolément, soit conjointement à la première pompe à chaleur Stirling, récupérer la chaleur cédée au condenseur pour produire celle nécessaire au désorbeur.

Selon une variante avantageuse, la deuxième pompe à chaleur Stirling peut
25 récupérer la chaleur cédée en tête d'une colonne de distillation au condenseur pour la restituer en pied du bouilleur (désorbeur). Cela peut être avantageux dans un procédé/système d'épuration ou dans un système de liquéfaction de gaz selon l'invention. Cette mise en œuvre du cycle de Stirling n'est possible que grâce à sa réversibilité et au fort écart de température qui peut être obtenu entre la source froide et la source chaude.

30 Dans la mise en œuvre préférée dans le système de liquéfaction de gaz, l'excédent de chaleur résultant de la supériorité énergétique de l'absorbeur sur le désorbeur additionnée à celle produite soit isolément soit conjointement à celle du condenseur peut

aussi être utilisée par un autre étage de cycle ou pour faire fonctionner un moteur Stirling ou une turbine dont l'énergie mécanique entrainera les pompes de circulation.

L'invention a également pour objet l'utilisation du système qui vient d'être décrit, pour liquéfier un gaz simple ou composé.

5 Il peut s'agir d'un bio-méthane issu d'une unité de méthanisation.

Dans cette utilisation, on peut mettre en œuvre la cascade de condenseurs et de réservoirs indépendants, pour stocker temporairement et individuellement le méthane et au moins une partie de ses composés choisis parmi l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'azote, l'oxygène et l'ammoniac.

10 Le fluide moteur de la pompe à chaleur Stirling peut être de préférence choisi parmi l'azote ou l'hydrogène, pour une température de condensation du composé du gaz ayant le point de condensation le plus bas, proche et supérieure à 100K, ou être l'hélium pour une température au-dessous de 70K.

La machine à absorption peut fonctionner avec un mélange eau/ammoniac ou
15 avec un mélange eau/bromure de lithium. De manière générale, on adapte les fluides du mélange d'absorption en fonction des besoins de refroidissement désiré. De préférence, pour une température de condensation du composé du gaz ayant le point de condensation le plus bas de l'ordre de 210K, on utilise un mélange eau/ammoniac. Lorsqu'on souhaite obtenir la température la plus basse au-dessus de 273°K, alors on utilise de préférence un
20 mélange eau/bromure de lithium.

Description détaillée

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée d'exemples de mise en œuvre de l'invention faite à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures suivantes parmi lesquelles :

- 25 - la figure 1 est une représentation schématique d'une machine à absorption à un étage selon l'état de l'art,
- la figure 2 est une représentation schématique d'une machine à absorption à un étage améliorée selon l'état de l'art, avec deux pompes de circulation de fluide,
- la figure 3 est une représentation schématique d'une machine à absorption à
30 un étage selon l'invention, avec deux pompes de circulation de fluide et un moteur Stirling, qui constitue avantageusement la partie amont d'un système de liquéfaction de gaz selon l'invention,

- la figure 4 est une représentation schématique de la partie aval d'un système de liquéfaction d'un gaz simple selon l'invention,

- la figure 5 est une représentation schématique d'une première variante de la machine à absorption selon la figure 3,

5 - la figure 6 est une représentation schématique d'une deuxième variante de la machine à absorption selon la figure 2,

- la figure 7 est une représentation schématique d'une configuration mettant en œuvre à la fois la première variante selon la figure 5 et la deuxième variante selon la figure 3,

10 - les figures 8 à 10 sont des représentations schématiques de la même première variante de la machine à absorption que celle sur la figure 5 mais avec deux étages,

- la figure 11 est une représentation schématique de la partie aval d'un système de liquéfaction d'un gaz composé selon l'invention,

15 - les figures 12 et 12A sont des vues respectivement en perspective et en coupe longitudinale d'une variante de capteur de la source chaude d'un moteur ou de pompe à chaleur Stirling de type bêta, qui peut être utilisé avantageusement en amont dans une machine à absorption à deux étages selon l'invention ou dans la partie aval d'un système de liquéfaction d'un gaz selon l'invention,

20 - les figures 13 à 13B des vues respectivement en perspective et en coupe longitudinale et de dessus d'une variante d'échangeur de la source froide d'un moteur ou de pompe à chaleur Stirling de type bêta, qui peut être utilisé avantageusement dans une machine à absorption à deux étages selon l'invention ou dans la partie aval d'un système de liquéfaction d'un gaz selon l'invention. Dans la description qui va suivre ainsi que dans l'ensemble de la demande les termes « entrée », « sortie » « amont », « aval », sont utilisés
25 par référence avec le sens de circulation d'une part du fluide frigorigène dans la partie amont constituée par la machine à absorption et d'autre part du gaz à liquéfier dans la partie aval du système de liquéfaction l'invention,

30 - la figure 14 est une représentation schématique d'une variante d'une machine à absorption à un étage selon l'invention, qui constitue avantageusement la partie amont d'un système de liquéfaction de gaz selon l'invention, et dans laquelle une pompe à chaleur Stirling est implantée de sorte à récupérer la chaleur cédée au condenseur pour la restituer en pied de désorbeur.

Les figures 1 et 2 relatives à l'état de l'art ont déjà été décrites en détail en préambule. Elles ne seront pas donc pas commentées ci-après.

Par souci, à l'exception des différentes pompes à chaleur Stirling et moteurs Stirling selon l'invention, les mêmes éléments de machine à absorption selon l'état de l'art et selon l'invention ainsi que ceux de la partie aval du système selon l'invention, sont désignées par les mêmes références numériques.

Un exemple de système de liquéfaction d'un gaz simple selon l'invention est montré pour sa partie amont en figure 3 et pour sa partie aval en figure 4. Le gaz simple que l'on peut liquéfier avec un tel système est par exemple de l'hydrogène ou de l'oxygène.

Dans cet exemple, le mélange de fluides utilisé dans la machine à absorption est un mélange d'eau et d'ammoniac.

La machine à absorption illustrée en figure 3 est à un étage et comporte en plus des éléments connus comme montrés en figure 2, une pompe à chaleur Stirling 13 qui récupère la chaleur de l'absorbeur 1 pour la transférer au désorbeur 3. Cette récupération est possible du fait que l'absorption de l'ammoniac est fortement exothermique et la chaleur dégagée est environ égale à 1,5 fois la chaleur nécessaire à la désorption. Ainsi, la machine à absorption selon la figure 3 présente un bien meilleur rendement énergétique qu'une machine selon la figure 2.

La pompe 13 peut être entraînée par un moteur électrique ou un moteur thermique comme montré sur la figure 3.

Comme on peut le voir sur les figures 3 et 4, l'entrée 23 et la sortie 24 de l'évaporateur 5 sont reliées sur la partie aval du système de liquéfaction de gaz simple.

Cette partie aval comporte par ailleurs d'amont en aval une arrivée du gaz 00 et un compresseur 0.

Le gaz à liquéfier subit un refroidissement initial par le moteur Stirling 16 dont le fonctionnement est décrit ci-après.

Selon l'invention, la sortie 24 de l'évaporateur 5 est reliée en aval d'une part à un premier échangeur 6 pour refroidir le gaz à liquéfier provenant du moteur Stirling 16 de sorte à abaisser sa température depuis la température ambiante jusqu'à une température donnée et d'autre part, à une pompe à chaleur Stirling 15 pour compléter le refroidissement

du gaz à liquéfier de sorte à amener sa température depuis celle donnée jusqu'à au moins la température de condensation.

Avant d'arriver sur la pompe à chaleur Stirling 15, le fluide frigorigène est détendu au moyen d'un détendeur 30.

5 Sur cette figure 4 également, on peut voir que le gaz à liquéfier est également refroidi par un deuxième échangeur 6, en aval du premier, par échange avec le fluide frigorigène issu de la sortie 24. Une fois passé ce deuxième échangeur 6, le fluide frigorigène retourne en entrée 23 de l'évaporateur 5. Ce deuxième refroidissement peut être optionnel.

10 En sortie, le gaz simple qui est condensé est collecté dans son réservoir 25 pour être évacué individuellement au moyen d'une vanne 26.

A la sortie des échangeurs 6, le retour du fluide frigorigène vers l'évaporateur 5 de la machine à absorption, est assuré par des venturis 29.

15 Comme indiqué sur la figure 4, la pompe à chaleur Stirling 15 selon l'invention peut être entraînée électriquement ou de manière alternative par le moteur Stirling 16.

Sur cette figure 4, le moteur Stirling 16 a comme source chaude 111 le gaz comprimé chaud issu du compresseur 0 et comme source froide le fluide frigorigène issu de la sortie 24 et détendu au moyen d'un détendeur 30 en amont du moteur 16.

20 En figure 5, un moteur Stirling 14 est avantageusement agencé de telle sorte que sa source chaude soit la chaleur dégagée par le condenseur 4 et sa source froide est le fluide frigorigène de la machine qui sort de l'évaporateur 5. Ce moteur 14 peut entraîner par un même arbre à la fois la pompe à chaleur Stirling 13 et d'une part la pompe de circulation 12 entre absorbeur 1 et désorbeur 3 et d'autre part la pompe de circulation 12 entre colonne de rectification 2 et condenseur 4.

25 En lieu et place du moteur Stirling 14, on peut agencer une turbine 18 entre colonne de rectification 2 et condenseur 4, comme illustré en figure 6, l'énergie dégagée par celle-ci étant alors suffisante pour entraîner les deux pompes de circulation 12.

La machine à absorption illustrée en figure 7 comprend cette turbine 18 et la pompe à chaleur 13.

30 Les figures 8 à 10 illustrent une machine à absorption comme celle de la figure 5 mais avec deux étages en parallèle. Ainsi, une seule pompe à chaleur Stirling 13 récupère la chaleur des deux absorbeurs 1 pour la transférer aux deux désorbeurs 3. De

même, un seul moteur Stirling 14 a comme source chaude la chaleur dégagée par les deux condenseurs 4 et comme source froide les fluides frigorigènes qui sortent des deux évaporateurs 5. Ce moteur Stirling unique entraîne également les quatre pompes de circulation 12. La source froide du moteur Stirling 14 peut être issue du cycle à absorption lui-même (figure 8) ou venir vient du gaz liquéfié en aval (figure 10).

En dupliquant les étages de la machine à absorption, on peut liquéfier en aval des gaz composés dont les composés ont des températures de condensation différentes, comme dans la partie aval illustrée en figure 11.

La partie aval du système selon l'invention illustrée sur cette figure 11 permet par exemple, la liquéfaction d'un biogaz avec la condensation de ses composés principaux que sont le dioxyde de carbone (CO_2), qui est le composé dont le point de liquéfaction est le plus bas, l'ammoniac (NH_3), l'hydrogène sulfuré (H_2S), l'eau (H_2O) et les carbonés organiques volatiles.

En plus des éléments déjà décrits pour la machine de la figure 4, la machine comporte en aval du premier échangeur 6, un sécheur à adsorption optionnel 19 qui permet d'éliminer l'eau du gaz à liquéfier. Elle comporte en outre un purgeur 22 pour l'eau condensée.

Un premier condenseur 20 permet de condenser le composé qui a le point de condensation le plus bas, le CO_2 dans l'exemple du biométhane.

En aval, d'autres condenseurs en cascade 20 équipés chacun d'un échangeur 6 permettent de condenser individuellement chaque composé par échange avec le fluide frigorigène en provenance de la sortie 24 du ou des évaporateurs 5. Un détendeur 30 en amont de chaque échangeur 6, sert à régler la température de condensation de chaque condenseur 20. Chaque composé gazeux condensé est stocké au moins temporairement dans un réservoir indépendant 25 et pour être évacué individuellement au moyen d'une vanne 26. Dans l'exemple illustré de la figure 11, il est prévu de condenser (liquéfier) cinq composés d'un gaz initial en entrée 00. Il va de soi que si le gaz initial comporte plus de composés gazeux à liquéfier, on prévoit un nombre de condenseurs en cascade plus important.

Après la cascade des condenseurs 20, le gaz principal isolé, le méthane dans l'exemple du biogaz, traverse lui aussi un échangeur 6, le plus en aval, pour être refroidi.

Comme on peut le voir sur cette figure 11, le refroidissement du gaz principal est obtenu par la détente du composé gazeux immédiatement en amont obtenu par le détenteur 30 en entrée de l'échangeur 6 le plus en aval.

Un filtre 27 est avantageusement positionné en aval de ce dernier échangeur
5 pour éliminer les éventuels cristaux des gaz qui seraient solidifiés en cours de traitement. Le décolmatage est assuré par un léger réchauffement des cristaux à la température ambiante.

Le retour du fluide frigorigène se fait également à la sortie de tous les échangeurs 6 et est assuré par les venturis 29.

10 Après le filtre 27, le gaz principal isolé arrive dans la pompe à chaleur Stirling 15 qui le liquéfie.

Une fois liquéfié, le gaz principal isolé est évacué dans son réservoir indépendant 25 pour y être stocké au moins temporairement avant utilisation ultérieure.

Les figures 12 et 12A montrent une variante avantageuse d'un capteur de
15 sources chaudes d'un moteur 14, ou d'une pompe Stirling 1, de type bêta, qui permet d'échanger avec un des composants d'une machine à absorption selon l'invention à deux étages comme montré aux figures 8 à 10.

Le piston-déplaceur 60 se déplace dans sa chemise 61.

20 A la périphérie extérieure, le corps de capteur comporte des ailettes 62 d'échange séparées en deux groupes par une cloison définissant deux chambres d'échange 63, 64 chacune pour un étage.

Sur le corps de capteur sont montées des tubulures 65 d'entrée et de sortie des chacun des étages.

Les figures 13 à 13B montrent une variante avantageuse d'un échangeur de
25 sources froides d'un moteur 14, ou d'une pompe Stirling 1, de type bêta, qui permet d'échanger avec un des composants d'une machine à absorption selon l'invention à deux étages comme montré aux figures 8 à 10.

Le piston-moteur 77 se déplace dans sa chemise 71. Le piston-déplaceur 76 est monté coulissant à l'intérieur du piston moteur 77.

30 Sur le corps de cet échangeur, sont montées respectivement la tubulure d'entrée 72 et de sortie 75 du fluide frigorigène d'un des étages et la tubulure d'entrée 73 et de sortie 74 du fluide frigorigène de l'autre des étages.

Le moteur Stirling 14 décrit aux figures 12 à 13B permet de connecter les sources froides ou chaudes à deux étages différents en même temps, sachant que ces sources sont à mêmes températures. Seuls les débits individuels de ces sources respectivement chaude ou froide sont différents.

5 Ainsi, on peut utiliser un tel moteur Stirling 14 pour une connexion avec deux échangeurs 6 différents appartenant chacun à un étage de la machine à absorption.

Le système de liquéfaction qui vient d'être décrit présente un rendement énergétique excellent et peut être ainsi envisagé pour la liquéfaction de gaz issus de production de faibles volumes comme dans des installations de biogaz.

10 La figure 14 montre une variante avantageuse d'une machine à absorption comprenant une pompe à chaleur Stirling 17 mise en œuvre pour récupérer en tête de colonne 2.2, la chaleur cédée par le condenseur 4 et la restituer en pied 2.3 au bouilleur ou désorbeur 3 par l'intermédiaire des échangeurs 6.

15 D'autres améliorations et variantes peuvent être envisagées sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

20 Ainsi, par exemple, on peut très bien combiner dans une même machine à absorption la pompe à chaleur Stirling 13 de de la figure 3 avec la pompe à chaleur Stirling 17 de la figure 14. Dans une telle machine à cycle à absorption conforme à l'invention, les chaleurs de l'absorbeur et du condenseur sont chacune récupérées par une pompe à chaleur Stirling et leur somme alimente la totalité du besoin en chaleur du désorbeur. Cela est très avantageux car le cycle à absorption peut alors fonctionner sans échange avec l'air ambiant.

25 Par ailleurs, si le rendement de la machine à absorption est amélioré par la pompe à chaleur Stirling qui permet de transférer la chaleur de l'absorbeur et/ou du condenseur au désorbeur, on peut tout-à-fait mettre en œuvre une machine à absorption connue comme celle montrée aux figures 1 et 2, dans un système de liquéfaction selon l'invention.

Comme source chaude, on peut envisager en lieu et place de la chaleur dégagée par un gaz comprimé chaud issu d'un compresseur, un gaz chaud issu d'un brûleur à gaz ou d'un autre moyen.

30 Au lieu d'agencer le ou les éjecteurs 29 immédiatement après la sortie 00 du gaz à liquéfier, on peut envisager de les placer entre le sécheur 19 et le premier condenseur 20.

Dans une application où le gaz à liquéfier est un biogaz issu d'une unité de méthanisation, on peut envisager avantageusement d'agencer entre le moteur Stirling 16 et le premier condenseur 20, un échangeur récupérateur d'énergie pour échange avec les effluents de méthanisation.

REVENDICATIONS

1. Système de liquéfaction de gaz comprenant une machine à absorption (1, 2, 3, 4, 5) à au moins un étage, destinée à produire du froid cryogénique par mise en œuvre d'un cycle à absorption, l'étage comprenant un évaporateur (5) dont la sortie (24) est reliée d'amont en aval d'une part à au moins un échangeur (6) pour refroidir le gaz à liquéfier de sorte à abaisser sa température depuis celle ambiante jusqu'à une température donnée, et d'autre part à une pompe à chaleur à Stirling (15), destinée à mettre en œuvre un cycle de Stirling, pour compléter le refroidissement du gaz à liquéfier de sorte à amener sa température depuis celle donnée jusqu'à au moins la température de condensation du gaz.
5
- 10 2. Système de liquéfaction de gaz selon la revendication 1, la machine à absorption étant à étage unique comportant un absorbeur (1), un désorbeur (3), une colonne de rectification, un condenseur (4), et un évaporateur (5).
- 15 3. Système de liquéfaction de gaz selon la revendication 1, la machine à absorption étant à au moins deux étages en parallèle, chaque étage comportant un absorbeur (1), un désorbeur (3), une colonne de rectification (2), un condenseur (4), et un évaporateur (5).
- 20 4. Système de liquéfaction de gaz selon l'une des revendications 2 ou 3, la machine comportant une turbine (18) reliée entre chaque colonne de rectification (2) et chaque condenseur (4).
- 25 5. Système de liquéfaction de gaz selon l'une des revendications 2 ou 3, la machine comportant un moteur Stirling (14) dont la source chaude est chaque condenseur (4) et la source froide est le fluide frigorigène en sortie de chaque évaporateur (5).
- 30 6. Système de liquéfaction de gaz selon la revendication 4 ou 5, le moteur Stirling (14) ou la turbine (18) est agencé(e) pour entraîner une première pompe de circulation (12) entre chaque absorbeur (1) et désorbeur (3) et/ou une deuxième pompe de circulation (12) à la sortie de chaque condenseur (4).
7. Système de liquéfaction de gaz selon l'une des revendications précédentes, comportant en outre un compresseur (0), un détendeur (30) et un moteur Stirling (16) dont la source chaude est le gaz à liquéfier, préalablement comprimé (00) dans le compresseur (0) et la source froide est un des composés du gaz liquéfié ou le fluide frigorigène (24) issu du détendeur (30).
8. Système de liquéfaction de gaz selon l'une des revendications précédentes,

comportant un réservoir (25) relié en sortie de la première pompe à chaleur Stirling (15) pour stocker temporairement le composé de gaz ayant le point de condensation le plus bas.

9. Système de liquéfaction de gaz selon l'une des revendications précédentes, comportant une pluralité de condenseurs (20) en cascade entre l'entrée (00) du gaz à liquéfier dans le système et la première pompe à chaleur Stirling (15), chaque condenseur étant relié à un réservoir (25) indépendant pour stocker individuellement au moins une partie des composés du gaz à liquéfier ayant des points de condensation à des températures supérieures à celle du composé ayant le point de condensation le plus bas.

10. Machine à absorption, notamment destinée à être mise en œuvre dans un système selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant au moins un étage, chaque étage comportant un absorbeur (1), un désorbeur (3), une colonne de rectification (2), un condenseur (4), et un évaporateur (5) et comportant en outre une pompe à chaleur Stirling (13), dite première pompe à chaleur Stirling, adaptée pour récupérer la chaleur dégagée par chaque absorbeur (1) et la transférer à chaque désorbeur (2).

11. Machine à absorption, notamment destinée à être mise en œuvre dans un système selon l'une des revendications 1 à 9, le cas échéant en combinaison avec la revendication 10, comprenant au moins un étage, chaque étage comportant un absorbeur (1), un désorbeur (3), une colonne de rectification (2), un condenseur (4), et un évaporateur (5), comportant en outre une pompe à chaleur Stirling (17), dite deuxième pompe à chaleur Stirling (17), adaptée pour récupérer la chaleur dégagée par le condenseur (4) et la transférer au désorbeur (3).

12. Machine à absorption selon la revendication 11, la deuxième pompe à chaleur Stirling (17) étant adaptée pour récupérer la chaleur cédée en tête de la colonne de de rectification (2) au condenseur (4) pour la restituer au pied (2.3) du désorbeur (3).

13. Utilisation du système selon l'une des revendications 1 à 9, pour liquéfier un gaz simple ou composé.

14. Utilisation selon la revendication 13, pour liquéfier un bio-méthane issu d'une unité de méthanisation.

15. Utilisation selon la revendication 13 en combinaison avec le système selon la revendication 9, pour stocker temporairement et individuellement le méthane et au moins une partie de ses composés choisis parmi l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, l'azote, l'oxygène et l'ammoniac.

16. Utilisation selon la revendication 13 à 15, dans laquelle le fluide moteur de la pompe à chaleur Stirling (15) est choisi parmi l'azote ou l'hydrogène, pour une température de de condensation du composé du gaz ayant le point de condensation le plus bas, proche et supérieure à 100K, ou est l'hélium pour une température au-dessous de 70K.

5

17. Utilisation selon la revendication 13 à 16, dans laquelle la machine à absorption fonctionne avec un mélange eau/ammoniac ou avec un mélange eau/bromure de lithium.

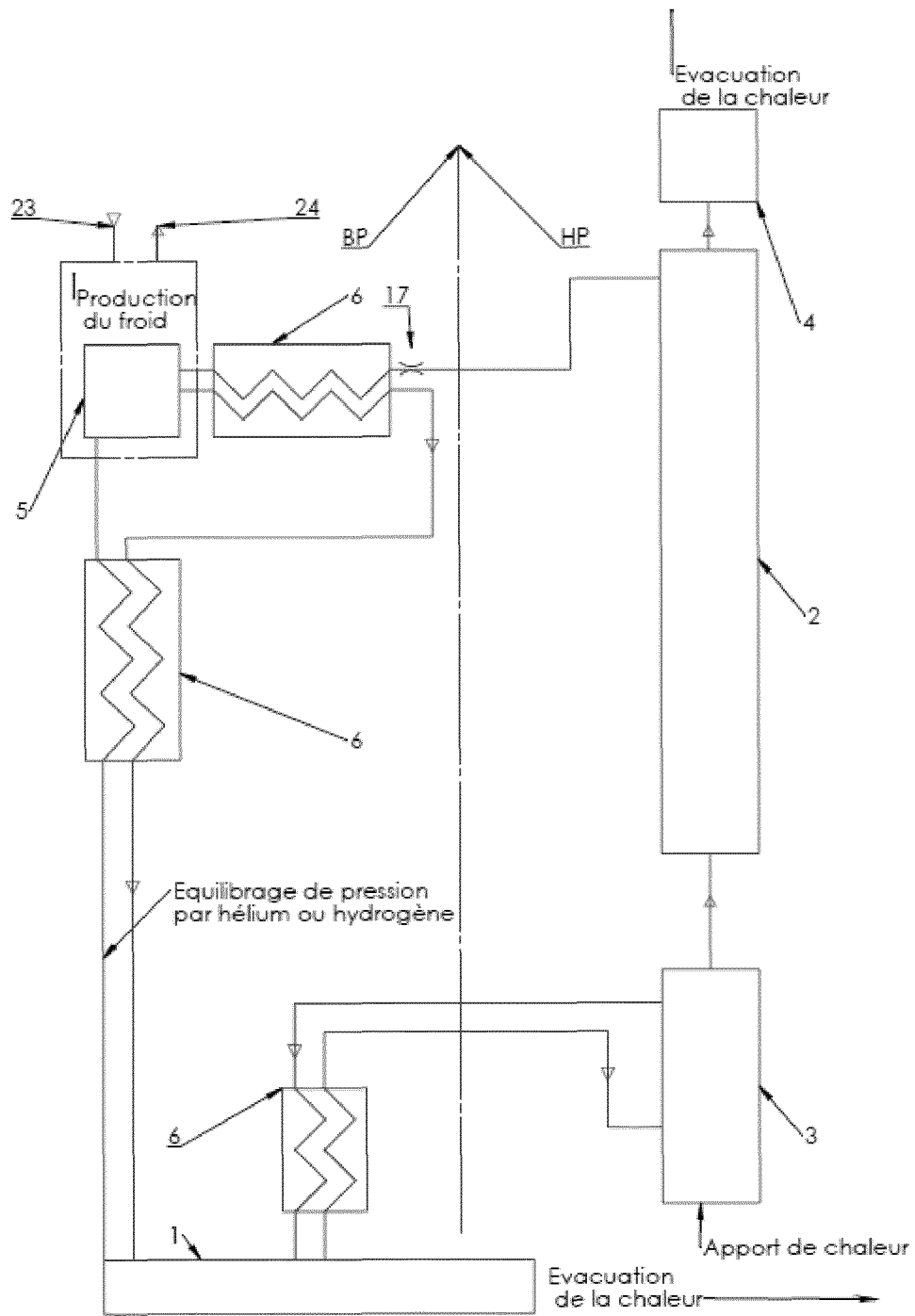


Fig.1 (ETAT DE L'ART)

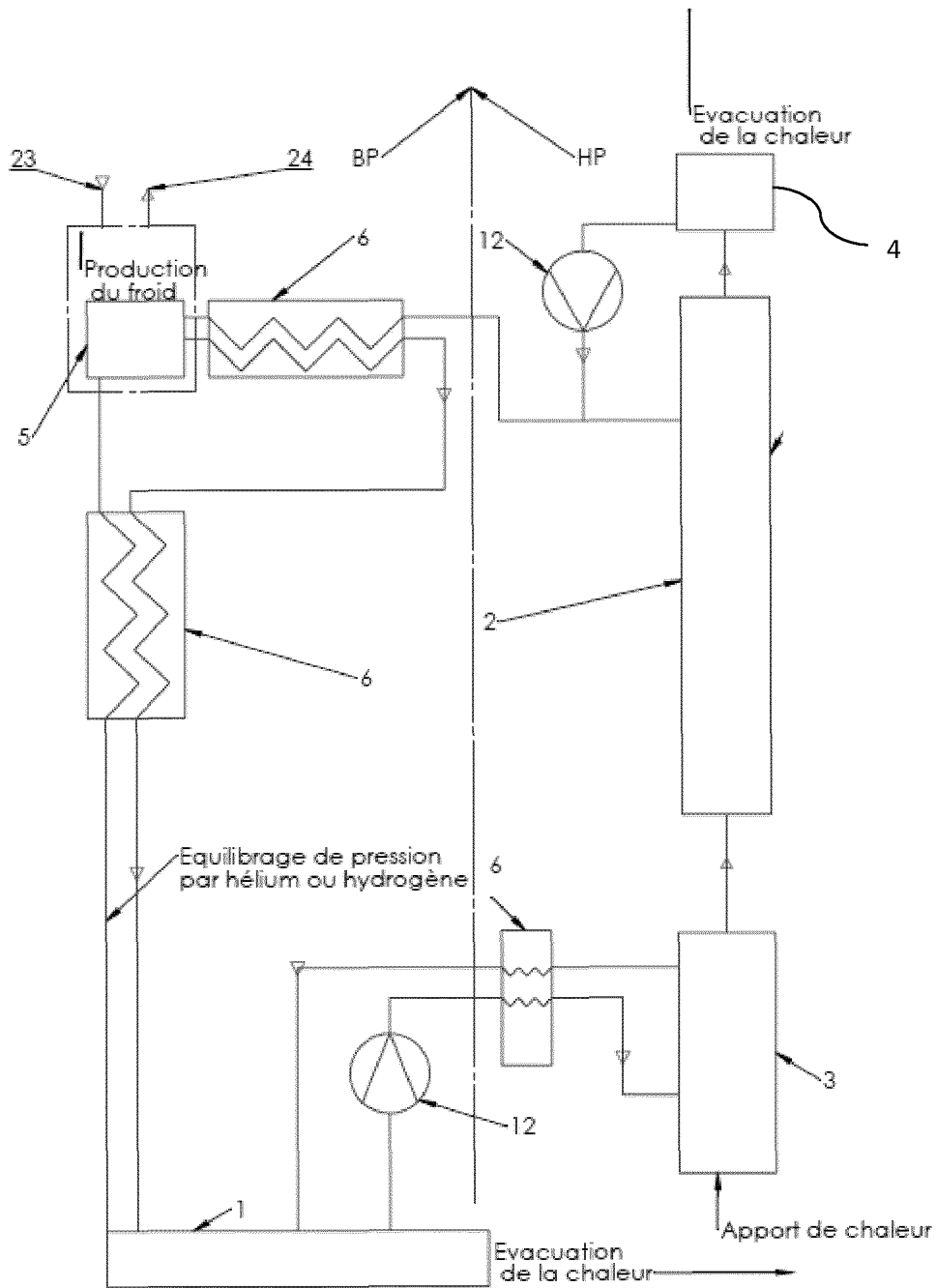


Fig.2 (ETAT DE L'ART)

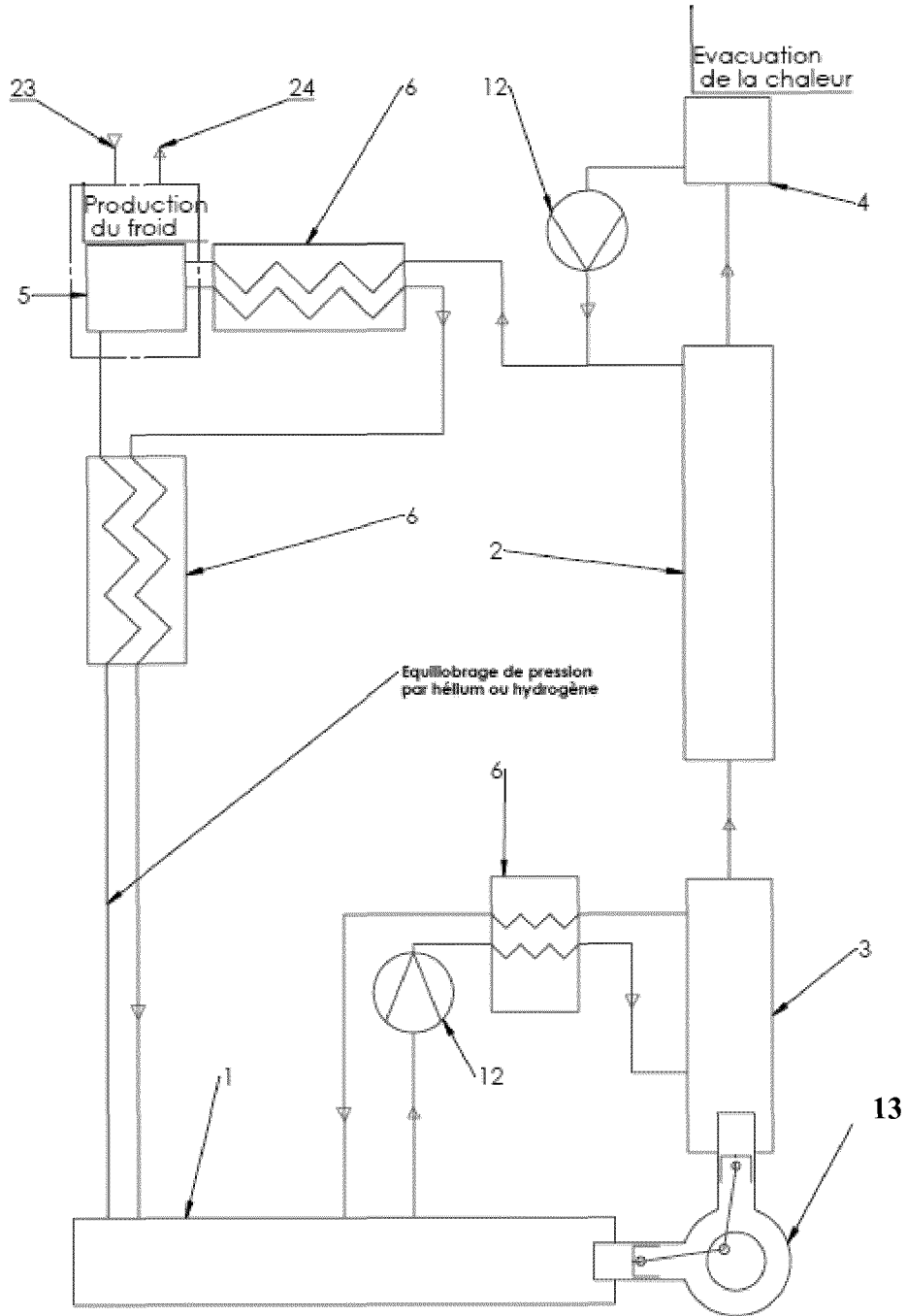


Fig.3

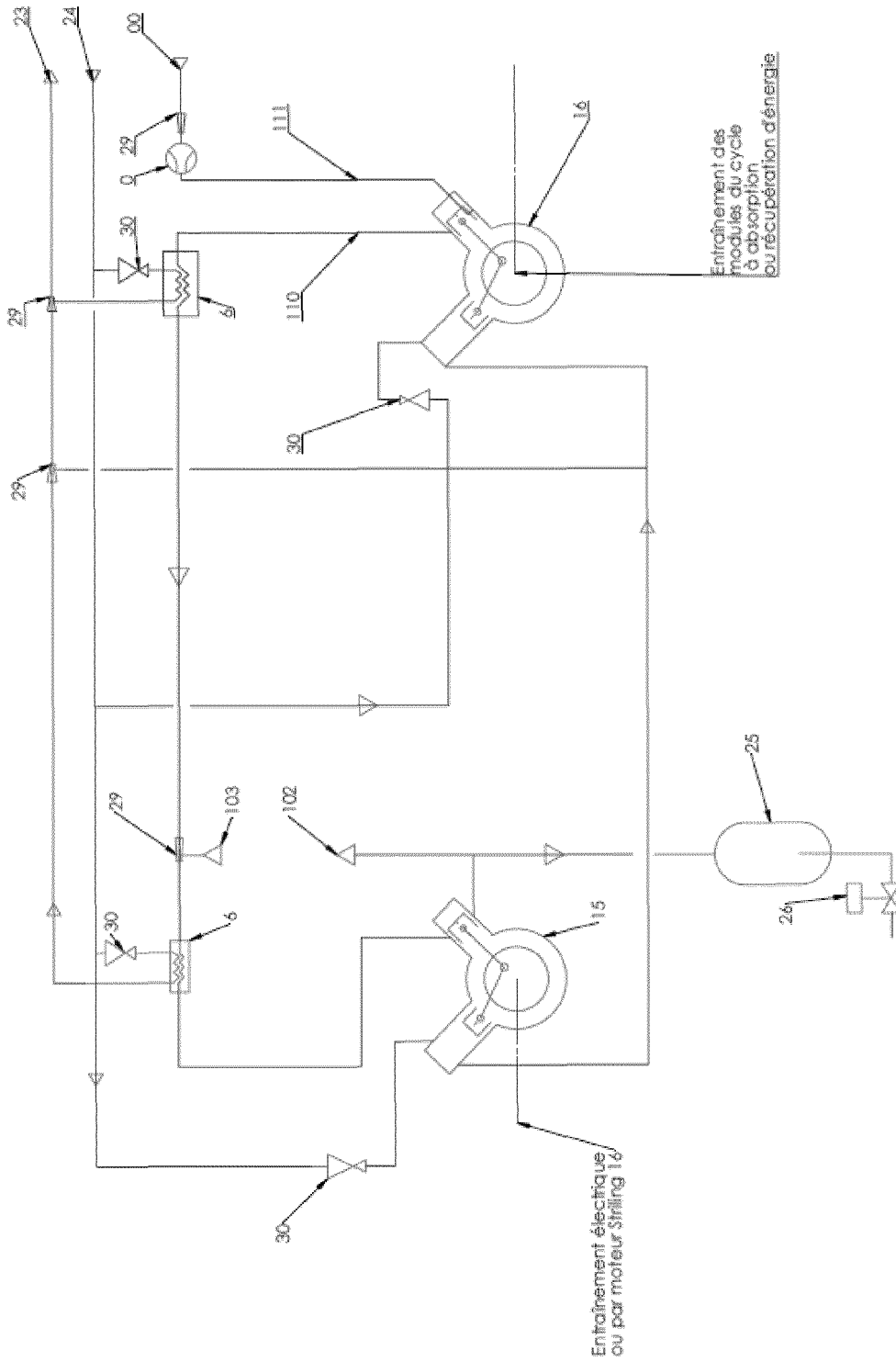


Fig.4

5/14

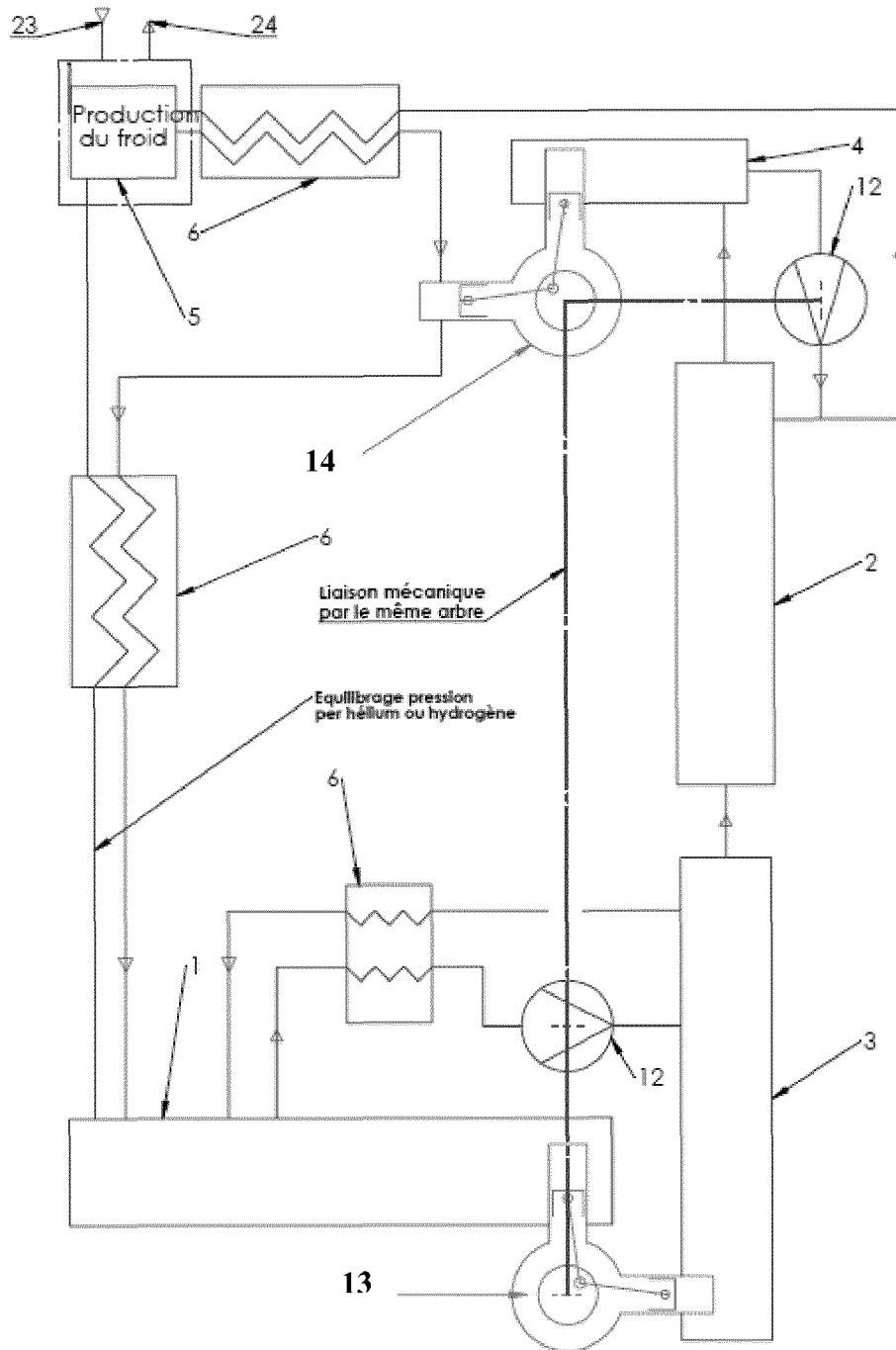


Fig.5

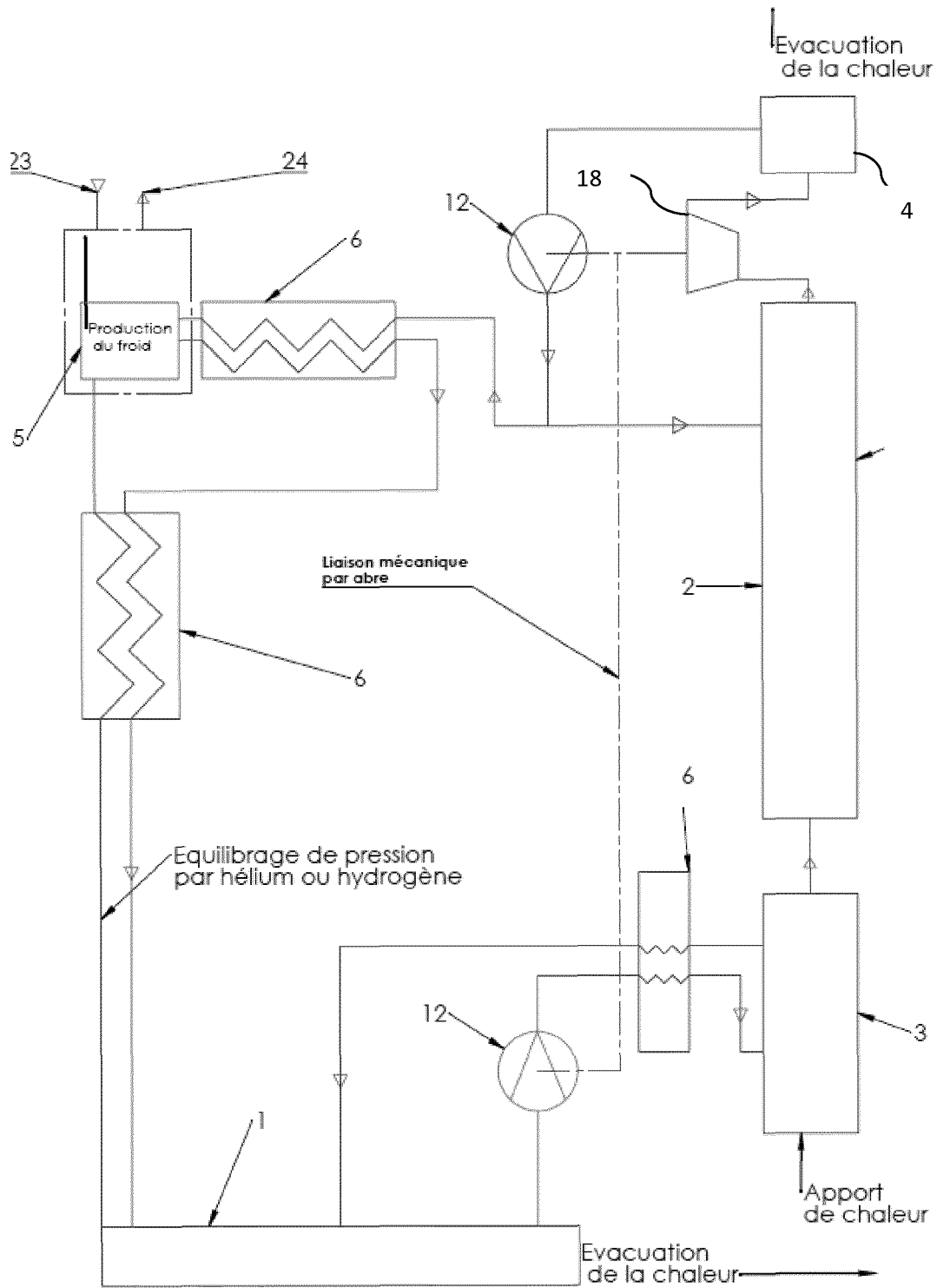


Fig.6

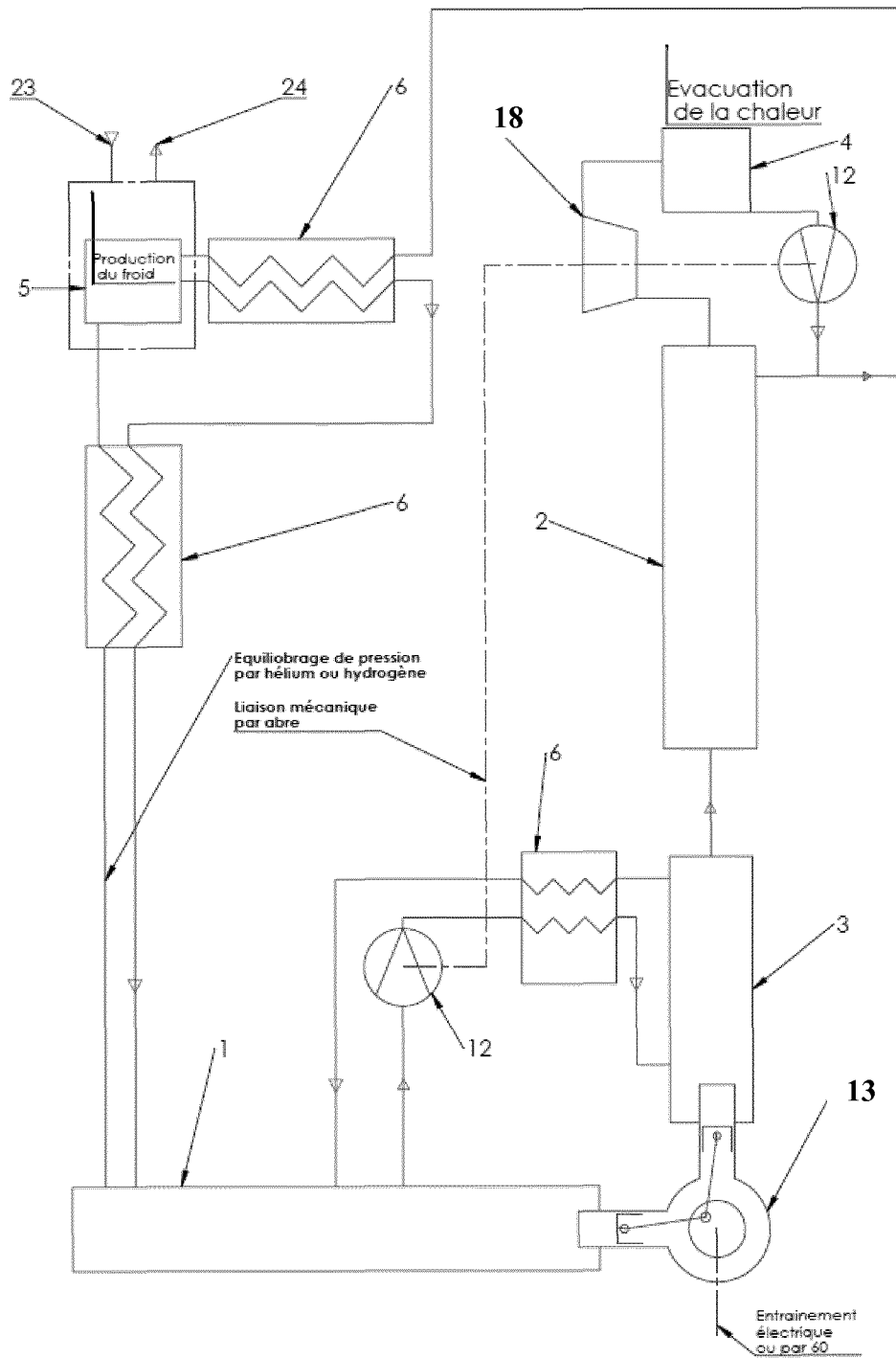


Fig.7

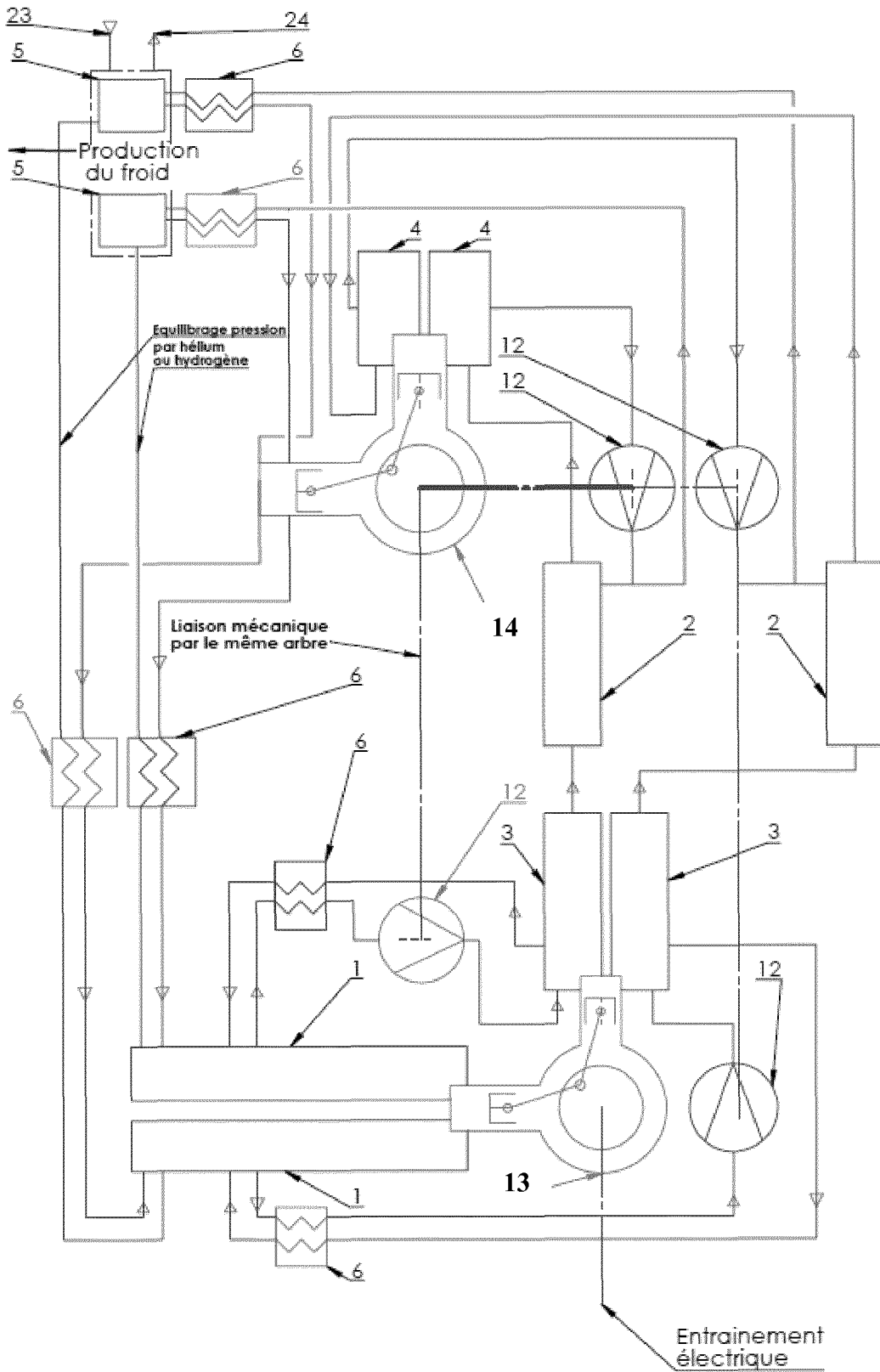


Fig.8

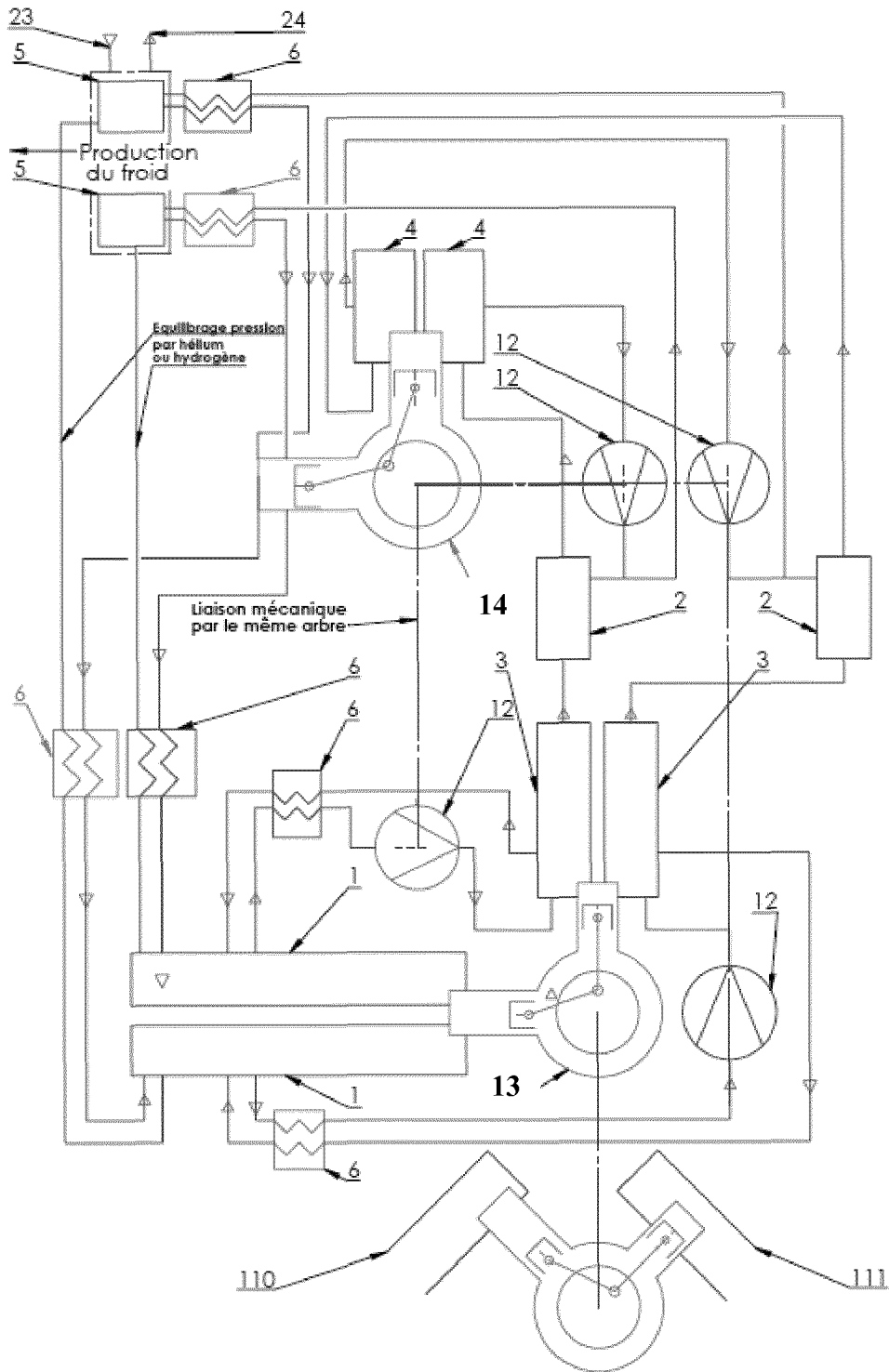


Fig.9

10/14

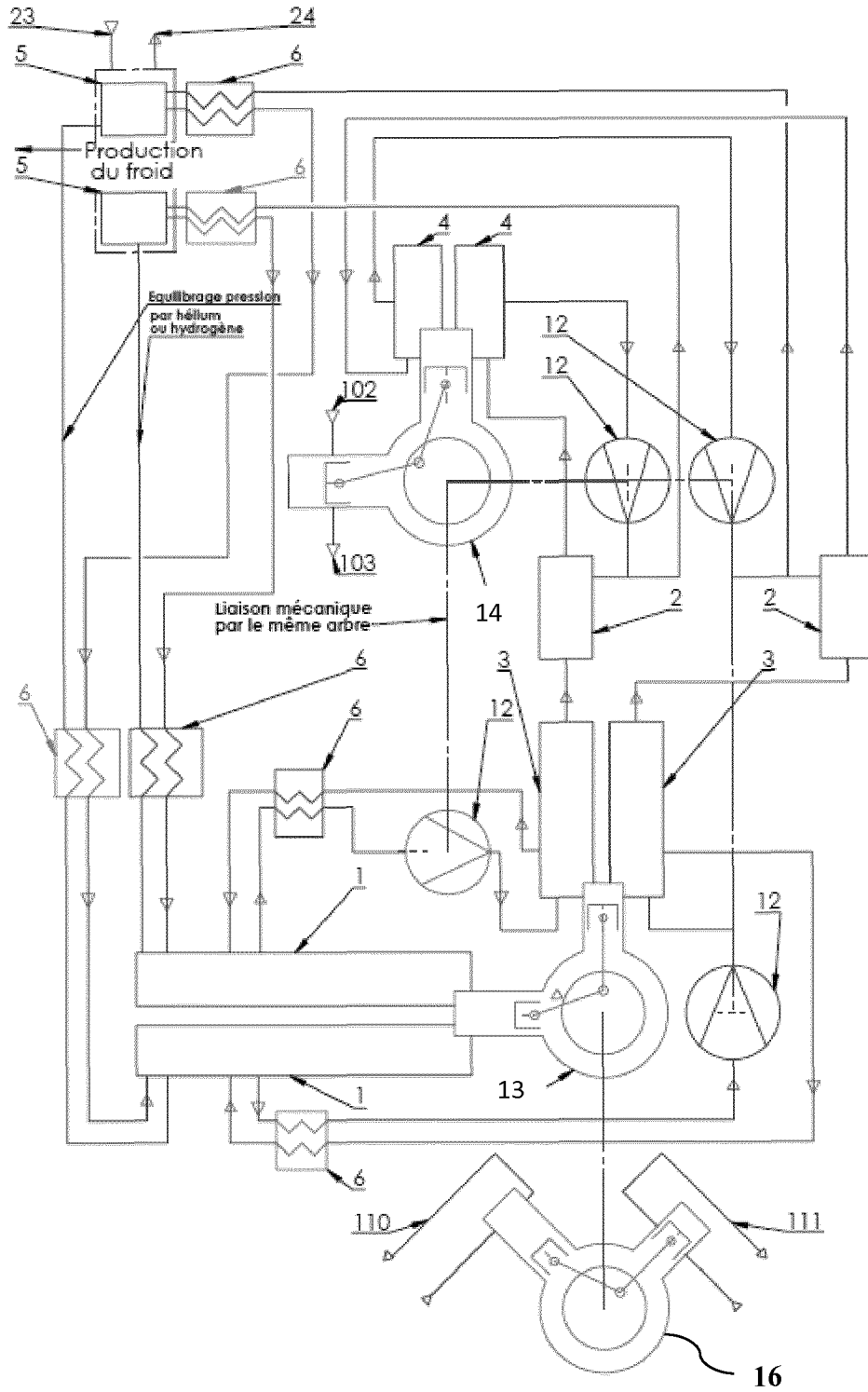


Fig.10

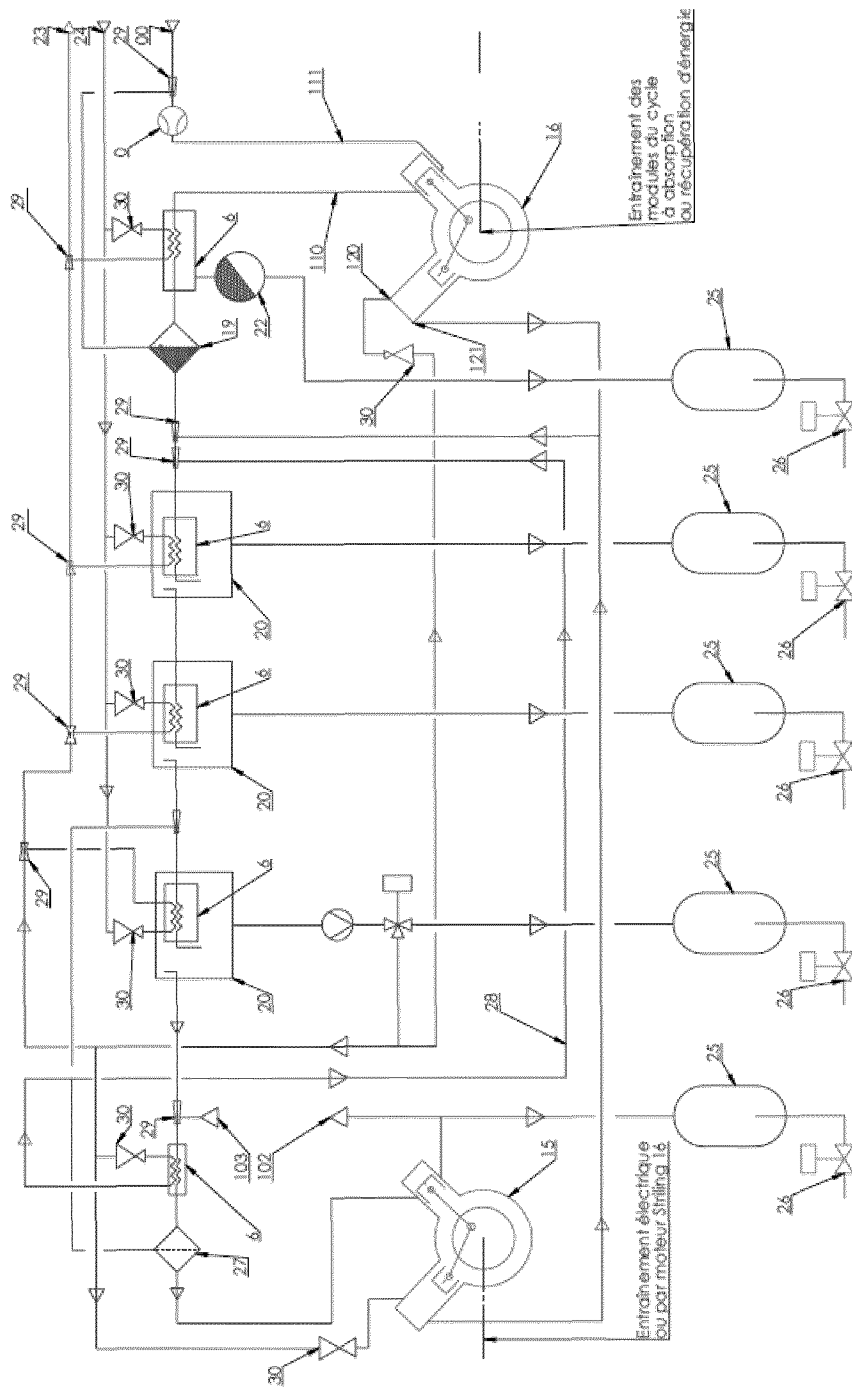


Fig.11

12/14

13 ou 14 ou 17

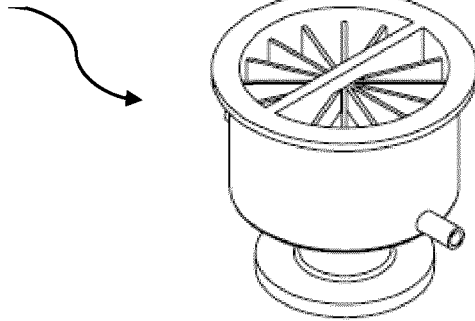


Fig.12

14

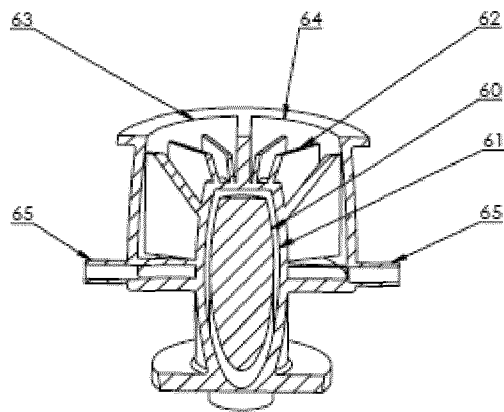


Fig.12A

13/14

13 ou 14 ou 17

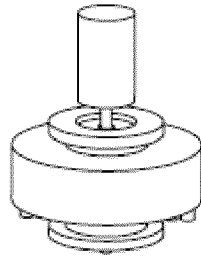


Fig.13

Coupe A-A

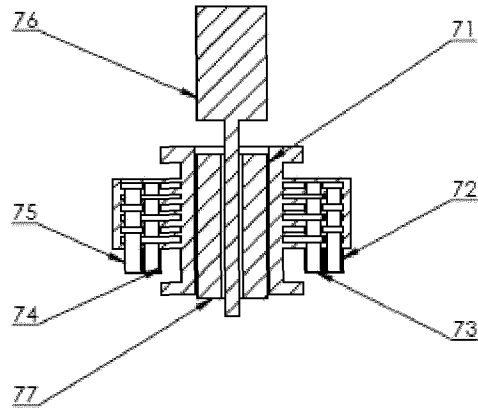


Fig.13A

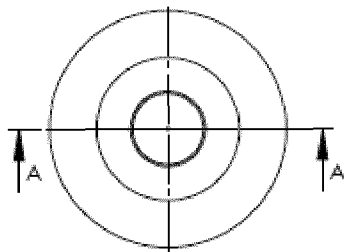


Fig.13B

14/14

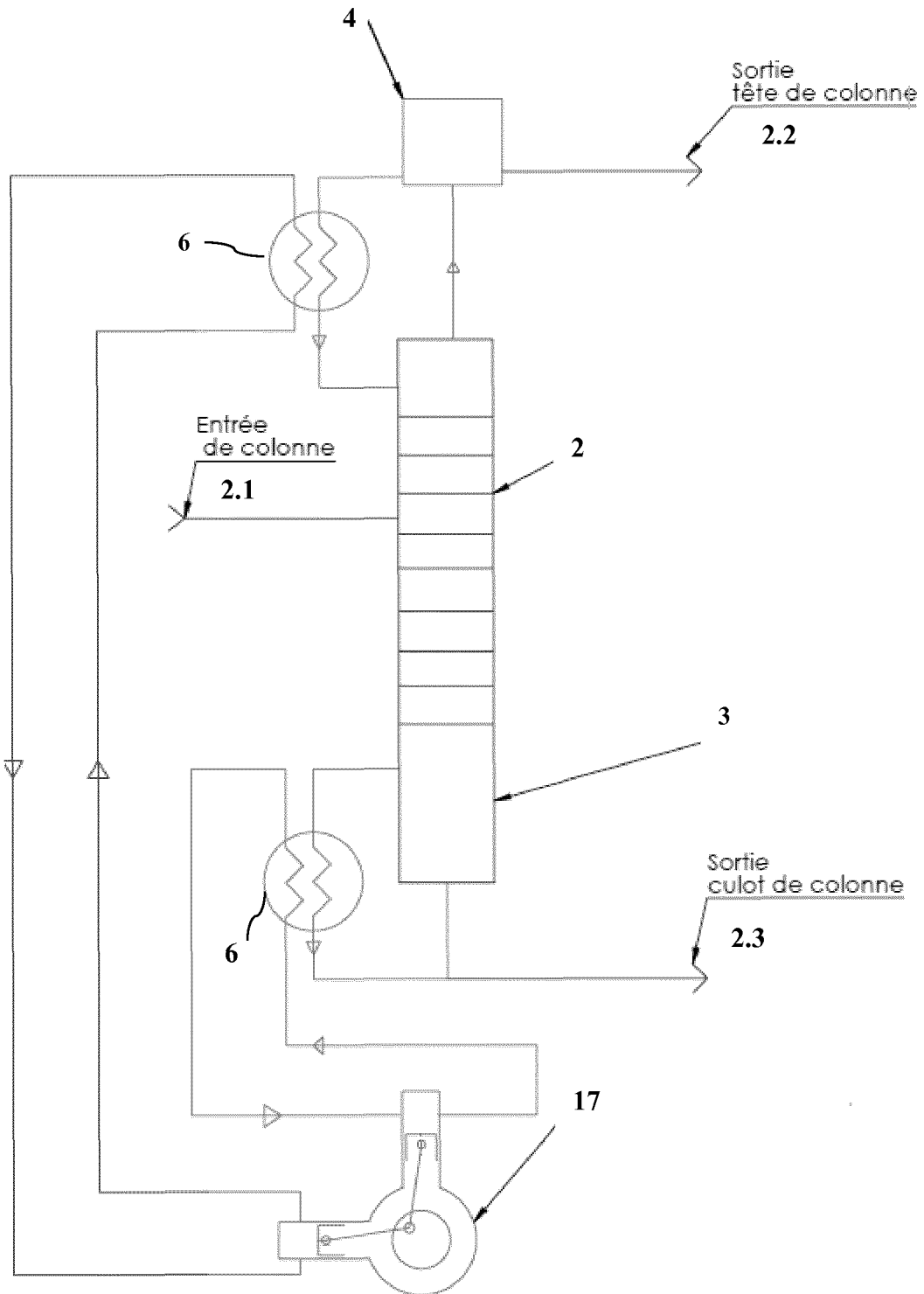


Fig.14