

DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE LIQUÉFACTION D'UN GAZ

Domaine technique de l'invention

La présente invention vise un dispositif de liquéfaction d'un gaz et un procédé de liquéfaction d'un gaz. Elle s'applique, notamment, au domaine de la liquéfaction d'un flux de dihydrogène.

5

État de la technique

La liquéfaction du dihydrogène est un procédé énergivore avec une consommation énergétique minimale théorique de 3,9 kWh par kilogramme d'hydrogène liquide produit. Les cycles industriels en fonctionnement aujourd'hui consomment entre 11 et 13 kWh/kgLH₂. Lorsque le dihydrogène est utilisé en tant que fluide réfrigérant ou frigorigène, plus de la moitié de la consommation peut être attribuée à sa compression. Améliorer la consommation énergétique des compresseurs d'hydrogène est donc essentielle pour réduire le coût final de la liquéfaction d'hydrogène.

Le dihydrogène existe naturellement sous deux formes selon le nombre de spin de ses deux protons : l'orthohydrogène (« o-H₂ ») et le parahydrogène (« p-H₂ »). La composition d'équilibre du dihydrogène évolue avec la température, telle que représentée en figure 1. Dans la figure 1, l'axe des abscisses 110 a pour dimension une température en degrés Kelvin et l'axe des ordonnées 105 a pour dimension le pourcentage de parahydrogène dans le l'hydrogène. A température ambiante, le dihydrogène est composé de 75 % d'orthohydrogène et de 25 % de parahydrogène (cette composition est par la suite appelée normal-hydrogène) tandis qu'aux alentours de 20 K, la température de liquéfaction, il est presque à 100 % de parahydrogène. Si du normal-hydrogène est liquéfié et stocké, une lente conversion vers la forme parahydrogène se manifeste (sur plusieurs jours). La chaleur engendrée par cette conversion vaporise une partie du liquide stocké et donc engendrera une perte.

Dans le cas où le dihydrogène sert de frigorigène, la température du fluide frigorigène varie le long du cycle de réfrigération et la composition évolue lentement du fait de la conversion naturelle. De plus, bien que les propriétés volumétriques de l'orthohydrogène et du parahydrogène soient semblables, les propriétés calorimétriques sont sensiblement différentes. Ainsi la conversion naturelle exothermique (orthohydrogène vers parahydrogène) et les différences de propriétés physiques entre les deux formes affectent les performances du cycle de réfrigération et génèrent une surconsommation au niveau des compresseurs d'un cycle fermé de réfrigération. Cet effet est d'autant plus important que la compression est effectuée à basse température et/ou que le dihydrogène est conservé à basse température (dans un stockage intermédiaire par exemple).

Pour des cycles de liquéfaction d'hydrogène ouverts, tels, par exemple, celui décrit dans le brevet US7559213, la composition du dihydrogène lorsqu'il est utilisé en tant que frigorigène

35

dépend directement de l'état de la conversion du flux d'hydrogène à liquéfier et cette composition ne varie pas au cours du temps. En effet, l'hydrogène recyclé dans le cycle présente une composition de 99% parahydrogène et se mélange dans une proportion fixe dans le temps avec le dihydrogène à liquéfier dont la composition est normale.

5 Certains cycles de liquéfaction fermés utilisent le dihydrogène en tant que frigorigène. Au-dessus de 184 K (-89°C) la composition d'équilibre varie peu, de ce fait l'évolution de la composition et son impact sont largement négligeables.

Les récents développements ont mis en lumière des cycles de liquéfaction où la température moyenne de l'hydrogène utilisé comme frigorigène est inférieure à 184 K (-89°C). Dans « Advanced
10 precooling for optimized hydrogen liquefaction », H2Tech, Mars 2021, Howe, Skinner et Finn présentent un cycle fermé comprimant l'hydrogène à basse température, c'est-à-dire aux alentours de 120 K (-153 °C). La demande de brevet FR2105720 propose un cycle fermé où l'hydrogène utilisé comme frigorigène ne dépasse pas une température de 150 K (-123 °C). De ce fait, l'hydrogène est sujet à une conversion lente vers un état différent du normal-hydrogène. Dans «
15 Large scale hydrogen liquefaction in combination with LNG re-gasification », 2006, Kuendig mentionne que le frigorigène comportera entre 30% et 50% de parahydrogène après un long temps d'opération sans donner d'ordre de grandeur.

À titre informatif, d'autres utilisations de la conversion ont été proposées dans la littérature, comme la demande de brevet FR2006278, qui présente un système convertissant le
20 parahydrogène du gaz d'évaporation (« boil-off gas », en anglais) issu du stockage d'hydrogène liquide en aval du liquéfacteur afin d'utiliser les frigories générées pour refroidir le débit d'hydrogène à liquéfier, ou encore la publication « Enhanced dormancy due to para-to-ortho hydrogen conversion in insulated cryogenic pressure vessels for automotive applications » dans laquelle J.K. Peng utilise la conversion du parahydrogène en orthohydrogène pour ralentir la montée en
25 pression d'un stockage d'hydrogène cryo-comprimé.

Les cycles ouverts de liquéfaction d'hydrogène résolvent la problématique de l'évolution de la composition de l'hydrogène grâce à l'étape de conversion de l'hydrogène à liquéfier. Néanmoins ces cycles présentent une faible efficacité énergétique.

La littérature ne propose aucune solution pour le contrôle de la composition de l'hydrogène
30 frigorigène pour un cycle de réfrigération fermé. De ce fait, la composition du frigorigène évolue lentement, ce qui a des effets imprévus et indésirables sur les échanges de chaleur et les performances des étapes de compression et de détente.

De plus, cette évolution dépend fortement des procédés considérés, des conditions extérieures et du facteur de charge de l'installation.

35

Présentation de l'invention

La présente invention vise à remédier à tout ou partie de ces inconvénients.

À cet effet, selon un premier aspect, la présente invention vise un dispositif selon la revendication 1.

5 Grâce à ces dispositions, le cycle de liquéfaction d'hydrogène contrôle la composition de l'hydrogène utilisé en tant que frigorigène, par exemple en faisant intervenir au moins un réacteur catalytique dans le cycle de réfrigération placé à une température choisie, afin d'optimiser les propriétés du frigorigène et diminuer la consommation énergétique du dispositif en ayant une composition d'équilibre de fonctionnement différente de la composition d'équilibre naturelle.

10 Ces dispositions permettent de convertir le normal-hydrogène jusqu'à une composition cible lors de l'initialisation du cycle de réfrigération et de contrer la conversion naturelle ayant lieu tout au long de la durée de vie de l'installation. De ce fait, les propriétés physiques du frigorigène restent inchangées et les pertes sont diminuées, évitant une surconsommation des équipements. Dans des modes de réalisation optionnels, le circuit fermé de réfrigération est configuré pour que
15 le dihydrogène frigorigène présente, en entrée du réacteur catalytique, une température essentiellement égale à la température moyenne du dihydrogène frigorigène dans le circuit fermé.

Ces modes de réalisation permettent de minimiser l'impact thermique de la conversion de l'orthohydrogène en parahydrogène. Dans des modes de réalisation optionnels, le réacteur catalytique est positionné sur une branche chaude du circuit fermé de réfrigération.

20 Ces modes de réalisation permettent d'optimiser la teneur en parahydrogène en convertissant la majorité de l'hydrogène frigorigène à chaque passage dans le réacteur. Ces modes de réalisation permettent de réduire l'impact thermique de la conversion si la conversion a lieu sur la branche chaude au lieu de la branche froide qui sert de réfrigérant.

Dans des modes de réalisation optionnels, le réacteur catalytique est configuré pour opérer
25 selon une température comprise entre 31 K et 184 K. Ces modes de réalisation permettent une efficacité énergétique optimale du dispositif.

Dans des modes de réalisation optionnels, le moyen de maintien est configuré pour maintenir la part de parahydrogène dans la composition interne du flux de dihydrogène frigorigène entre 27 % et 96 %. Ces modes de réalisation permettent une efficacité énergétique optimale du
30 dispositif.

Dans des modes de réalisation optionnels, le moyen de maintien comporte un bypass du réacteur catalytique configuré pour opérer un rapport de débit prédéterminé entre le flux traversant le réacteur et le flux traversant le bypass. Ces modes de réalisation permettent un ajustement dynamique, proportionnel aux débits bipassés et traversant le réacteur, de la composition du
35 dihydrogène.

Dans des modes de réalisation optionnels, le circuit fermé de dihydrogène frigorigène est configuré pour maintenir une température moyenne du dihydrogène

frigorigène comprise entre 31 K et 184 K. Ces modes de réalisation permettent une efficacité énergétique optimale du dispositif.

Dans des modes de réalisation optionnels, le dispositif objet de la présente invention comporte un circuit de pré-refroidissement du gaz à liquéfier, ledit circuit de pré-refroidissement comportant un échangeur de chaleur entre un flux de fluide de pré-refroidissement et le flux de dihydrogène frigorigène. Ces modes de réalisation permettent une efficacité énergétique optimale du dispositif.

Dans des modes de réalisation optionnels, le gaz à liquéfier est un flux comportant essentiellement du dihydrogène.

Dans des modes de réalisation optionnels, au moins un réacteur catalytique est intégré à un échangeur de chaleur. Intégrer le catalyseur dans un échangeur de chaleur permet d'obtenir une conversion continue lors de la descente en température de l'hydrogène à liquéfier ce qui réduit la consommation énergétique globale du procédé de liquéfaction.

De plus, cet échangeur catalytique pour le flux de dihydrogène frigorigène permet d'enlever un réacteur catalytique, ce qui réduit le coût et la complexité du procédé global.

Dans des modes de réalisation optionnels, le circuit fermé de réfrigération comporte un étage de compression à inter-refroidissement et au moins un étage de compression à température inférieure à -40°C du dihydrogène frigorigène. Ces dispositions permettent de limiter la montée en température du dihydrogène frigorigène et donc d'abaisser la température moyenne dans le circuit de refroidissement.

Dans des modes de réalisation optionnels, le réacteur catalytique est positionné sur une branche froide du circuit fermé de réfrigération. Ces modes de réalisation permettent d'abaisser la température moyenne globale du flux frigorigène dans le circuit fermé de transport.

Dans des modes de réalisation optionnels, le circuit fermé de réfrigération comporte au moins un compresseur du dihydrogène frigorigène à température ambiante et un ballon de stockage du dihydrogène frigorigène liquide.

Dans des modes de réalisation optionnels, le réacteur catalytique met en œuvre un catalyseur comportant un membre de la famille des oxydes de fer et préférentiellement Fe_2O_3 .

Selon un deuxième aspect, la présente invention vise un procédé de liquéfaction d'un gaz, qui comporte :

- une étape de transport de gaz à liquéfier comportant au moins une étape d'échange de chaleur entre le gaz à liquéfier et un flux de dihydrogène frigorigène,
- une étape de transport, en circuit fermé de réfrigération, du flux de dihydrogène frigorigène, l'étape de transport comportant une étape de maintien d'une composition interne du dihydrogène frigorigène selon un rapport de parahydrogène sur orthohydrogène inférieur ou supérieur au dit rapport correspondant à une composition naturelle d'équilibre dans le circuit fermé de flux frigorigène, ledit moyen de maintien comportant une étape de réaction catalytique pour

convertir une partie de l'orthohydrogène du dihydrogène frigorigène en parahydrogène ou inversement.

Les avantages du procédé objet de la présente invention sont similaires à ceux du dispositif objet de la présente invention.

5

Brève description des figures

D'autres avantages, buts et caractéristiques particulières de l'invention ressortiront de la description non limitative qui suit d'au moins un mode de réalisation particulier du dispositif et du procédé objets de la présente invention, en regard des dessins annexés, dans lesquels :

10 La figure 1 représente, schématiquement, l'évolution de la part de parahydrogène dans la composition interne du dihydrogène en fonction de la température,

La figure 2 représente, schématiquement, un premier mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention,

15 La figure 3 représente, schématiquement, un deuxième mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention,

La figure 4 représente, schématiquement, un troisième mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention,

La figure 5 représente, schématiquement, un quatrième mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention,

20 La figure 6 représente, schématiquement, un cinquième mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention,

La figure 7 représente, schématiquement, un sixième mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention,

25 La figure 8 représente, schématiquement, un septième mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention,

La figure 9 représente, schématiquement et sous forme d'un logigramme, une succession d'étapes d'un mode de réalisation particulier du procédé objet de l'invention et

La figure 10 représente, schématiquement, un huitième mode de réalisation particulier du dispositif objet de l'invention.

30

Description des modes de réalisation

La présente description est donnée à titre non limitatif, chaque caractéristique d'un mode de réalisation pouvant être combinée à toute autre caractéristique de tout autre mode de réalisation de manière avantageuse.

35 Comme on le comprend à la lecture de la présente description, divers concepts inventifs peuvent être mis en œuvre par une ou plusieurs méthodes ou dispositifs décrits ci-après, dont plusieurs exemples sont ici fournis. Les actions ou étapes réalisées dans le cadre de la réalisation du procédé ou du dispositif peuvent être ordonnées de toute manière appropriée. En conséquence,

il est possible de construire des modes de réalisation dans lesquels les actions ou étapes sont exécutées dans un ordre différent de celui illustré, ce qui peut inclure l'exécution de certains actes simultanément, même s'ils sont présentés comme des actes séquentiels dans les modes de réalisation illustrés.

5 Les articles indéfinis "un" et "une", tels qu'ils sont utilisés dans la description et dans les revendications, doivent être compris comme signifiant "au moins un", sauf indication claire du contraire.

L'expression "et/ou", telle qu'elle est utilisée dans le présent document et dans les revendications, doit être comprise comme signifiant "l'un ou l'autre ou les deux" des éléments ainsi
10 conjoints, c'est-à-dire des éléments qui sont présents de manière conjonctive dans certains cas et de manière disjonctive dans d'autres cas. Les éléments multiples énumérés avec "et/ou" doivent être interprétés de la même manière, c'est-à-dire "un ou plusieurs" des éléments ainsi conjoints. D'autres éléments peuvent éventuellement être présents, autres que les éléments spécifiquement identifiés par la clause "et/ou", qu'ils soient liés ou non à ces éléments spécifiquement identifiés.
15 Ainsi, à titre d'exemple non limitatif, une référence à "A et/ou B", lorsqu'elle est utilisée conjointement avec un langage ouvert tel que "comprenant" peut se référer, dans un mode de réalisation, à A seulement (incluant éventuellement des éléments autres que B) ; dans un autre mode de réalisation, à B seulement (incluant éventuellement des éléments autres que A) ; dans un autre mode de réalisation encore, à A et B (incluant éventuellement d'autres éléments) ; etc.

20 Tel qu'utilisé ici dans la description et dans les revendications, "ou" doit être compris comme ayant la même signification que "et/ou" tel que défini ci-dessus. Par exemple, lorsqu'on sépare des éléments dans une liste, "ou" ou "et/ou" doit être interprété comme étant inclusif, c'est-à-dire l'inclusion d'au moins un, mais aussi de plus d'un, d'un nombre ou d'une liste d'éléments, et, facultativement, d'éléments supplémentaires non listés. Seuls les termes indiquant clairement le
25 contraire, tels que "un seul des" ou "exactement un des", ou, lorsqu'ils sont utilisés dans les revendications, "consistant en", font référence à l'inclusion d'un seul élément d'un nombre ou d'une liste d'éléments. En général, le terme "ou" tel qu'il est utilisé ici ne doit être interprété comme indiquant des alternatives exclusives (c'est-à-dire "l'un ou l'autre mais pas les deux") que lorsqu'il est précédé de termes d'exclusivité, tels que "soit", "l'un de", "un seul de" ou "exactement un de".

30 Telle qu'elle est utilisée dans la présente description et dans les revendications, l'expression "au moins un", en référence à une liste d'un ou de plusieurs éléments, doit être comprise comme signifiant au moins un élément choisi parmi un ou plusieurs éléments de la liste d'éléments, mais n'incluant pas nécessairement au moins un de chaque élément spécifiquement énuméré dans la liste d'éléments et n'excluant pas toute combinaison d'éléments dans la liste
35 d'éléments. Cette définition permet également la présence facultative d'éléments autres que les éléments spécifiquement identifiés dans la liste des éléments auxquels l'expression "au moins un" fait référence, qu'ils soient liés ou non à ces éléments spécifiquement identifiés. Ainsi, à titre d'exemple non limitatif, "au moins l'un de A et B" (ou, de manière équivalente, "au moins l'un de A

ou B", ou, de manière équivalente, "au moins l'un de A et/ou B") peut se référer, dans un mode de réalisation, à au moins un, incluant éventuellement plus d'un, A, sans B présent (et incluant éventuellement des éléments autres que B) ; dans un autre mode de réalisation, à au moins un, comprenant éventuellement plus d'un, B, sans A présent (et comprenant éventuellement des
5 éléments autres que A) ; dans encore un autre mode de réalisation, à au moins un, comprenant éventuellement plus d'un, A, et au moins un, comprenant éventuellement plus d'un, B (et comprenant éventuellement d'autres éléments) ; etc.

Dans les revendications, ainsi que dans la description ci-dessous, toutes les expressions transitaires telles que "comprenant", "incluant", "portant", "ayant", "contenant", "impliquant",
10 "tenant", "composé de", et autres, doivent être comprises comme étant ouvertes, c'est-à-dire comme signifiant incluant mais non limité à. Seules les expressions transitaires "consistant en" et "consistant essentiellement en" doivent être comprises comme des expressions transitaires fermées ou semi-fermées, respectivement.

On note dès à présent que les figures ne sont pas à l'échelle.

15 Le gaz 51 à liquéfier peut-être de tout type ordinairement liquéfié. Préférentiellement, ce gaz 51 est du dihydrogène.

Le flux frigorigène est défini comme comportant au moins du dihydrogène frigorigène. La proportion de dihydrogène frigorigène dépend du cas d'usage particulier de la présente invention. Dans des variantes, la proportion de dihydrogène frigorigène dans le flux frigorigène est au moins
20 de 30 %. Dans des variantes, la proportion de dihydrogène frigorigène dans le flux frigorigène est au moins de 50 %. Dans des variantes, la proportion de dihydrogène frigorigène dans le flux frigorigène est au moins de 70 %. Dans des variantes, la proportion de dihydrogène frigorigène dans le flux frigorigène est au moins de 90 %. Dans des variantes, la proportion de dihydrogène frigorigène dans le flux frigorigène est au moins de 99 %. Dans la description qui suit, les termes
25 « flux frigorigène » et « dihydrogène frigorigène » sont utilisés de manière interchangeable.

Le dihydrogène frigorigène 52 peut avoir comme origine le dihydrogène liquéfié 51 ou provenir d'une source tierce.

On appelle « branche chaude » d'un circuit fermé au moins une partie dudit circuit dans laquelle la température du fluide transporté diminue.

30 On appelle « branche froide » d'un circuit fermé au moins une partie dudit circuit dans laquelle la température du fluide transporté augmente.

On observe, sur la figure 2, qui n'est pas à l'échelle, une vue schématique d'un mode de réalisation du dispositif 200 objet de la présente invention. Ce dispositif 200 de liquéfaction d'un gaz 51, comporte :

35 - un circuit 55 de transport de gaz à liquéfier comportant au moins un échangeur 204 de chaleur entre le gaz 51 à liquéfier et un flux 52 frigorigène comportant au moins du dihydrogène frigorigène,

- un circuit 210 fermé de réfrigération configuré pour transporter essentiellement le flux frigorigène,

le circuit fermé de réfrigération comportant un moyen 215 de maintien d'une composition interne du dihydrogène frigorigène selon un rapport de parahydrogène sur orthohydrogène inférieur ou supérieur au dit rapport correspondant à une composition naturelle d'équilibre dans le circuit fermé de flux frigorigène, ledit moyen de maintien comportant un réacteur 220 catalytique configuré pour convertir une partie de l'orthohydrogène du flux de dihydrogène frigorigène en parahydrogène ou inversement.

Le circuit 55 de transport, est par exemple, formé d'un ensemble de conduites configurées pour transporter le gaz 51 à liquéfier, le gaz 51 provenant d'une source (non représentée) et étant transporté jusqu'à un stockage 56 fixe ou mobile. Ce circuit 55 de transport est configuré pour transporter le gaz 51 à travers au moins un échangeur de chaleur, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 et/ou 209. Chaque échangeur, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 et/ou 209, peut appartenir à un circuit de pré-refroidissement (« pre-cooling », en anglais) et/ou de refroidissement (« cooling », en anglais). Le nombre et l'agencement d'échangeurs de chaleur, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 et/ou 209, dépend de la configuration souhaitée pour le dispositif 200, des spécifications souhaitées pour le gaz 51 en sortie de ce dispositif 200 et des performances énergétiques souhaitées pour le dispositif 200.

Dans des modes de réalisations, le gaz 51 à liquéfier est du dihydrogène sous forme gazeuse, présentant un débit massique de 0,116 kg/s, une pression de 21 bar et une température de 298 K.

Les modes de réalisations, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 1100, représentés en figures 2 à 7 et 10 comportent, chacun, neuf échangeurs de chaleur en succession. Dans ces figures 2 à 7 et 10, les échangeurs de chaleur sont organisés de la manière suivante :

- 25 - le flux de gaz 51 traverse d'abord une section de pré-refroidissement, comportant :
 - un premier échangeur, 201, 301, 401, 501, 601, 701,
 - un deuxième échangeur, 202, 302, 402, 502, 602, 702 et
 - un troisième échangeur, 203, 303, 403, 503, 603, 703,
- 30 - le flux de gaz 51 traverse ensuite section de refroidissement, comportant :
 - un quatrième échangeur, 204, 304, 404, 504, 604, 704,
 - un cinquième échangeur, 205, 305, 405, 505, 605, 705,
 - un sixième échangeur, 206, 306, 406, 506, 606, 706,
 - un septième échangeur, 207, 307, 407, 507, 607, 707,
 - un huitième échangeur, 208, 308, 408, 508, 608, 708 et
 - 35 - un neuvième échangeur, 209, 309, 409, 509, 609, 709,
- le flux de gaz 51 liquéfié étant ensuite acheminé vers le stockage 56, optionnellement en traversant préalablement une vanne 53 de détente, dite « Joule-Thomson ».

Le stockage 56 peut être un stockage temporaire de séparation du gaz d'évaporation et du gaz 51 liquéfié.

Comme on le comprend, par exemple, le flux d'alimentation est composé d'hydrogène normal (25 % de parahydrogène et 75 % d'orthohydrogène) présentant une pression de 21 bar, une température de 298 K (25 °C) et un débit massique de 0,116 kg/s. Le flux 51 est d'abord refroidi à 83 K (-190 °C) par l'action de deux échangeurs de chaleur. Ce flux 51 entre ensuite dans un échangeur de chaleur catalytique réalisant la première étape de la conversion ortho-para. Le flux 51 sort de la partie de pré-refroidissement à une température de 80 K (-193 °C) et une composition formée de 49 % de parahydrogène.

Dans la partie de refroidissement, le flux 51 d'alimentation atteint une température de 22 K (-251 °C) et une composition de 99 % de parahydrogène à travers une succession de six échangeurs de chaleur catalytiques en série. L'étape finale de la liquéfaction est effectuée avec une vanne de détente qui abaisse la pression à 2 bars. La partie liquide du flux (98 %) sort du dispositif et la partie gazeuse restante est transportée vers un système de gestion des gaz d'échappement.

La figure 8 représente une variante du circuit 55 de transport de gaz 51, qui comporte huit échangeurs de chaleur. Dans cette variante, les échangeurs de chaleur sont organisés de la manière suivante :

- le flux de gaz 51 traverse d'abord une section de pré-refroidissement, comportant :
 - un premier échangeur 801 et
 - un deuxième échangeur 802,
- le flux de gaz 51 traverse ensuite section de refroidissement, comportant :
 - un troisième échangeur 803,
 - un quatrième échangeur 804,
 - un cinquième échangeur 805,
 - un sixième échangeur 806,
 - un septième échangeur 807 et
 - un huitième échangeur 808,
- le flux de gaz 51 liquéfié étant ensuite acheminé vers le stockage 56.

En ce qui concerne les modes de réalisation illustrés en figures 2 à 8 et 10, chaque échangeur de chaleur est, par exemple, un échangeur à plaque entre un fluide dit « chaud » et un fluide dit « froid ». Dans chaque tel échangeur de chaleur, le gaz 51 à liquéfier agit en tant que fluide chaud. Le fluide froid dépend des variantes d'implémentation. Par exemple, dans les figures 2 à 8 et 10, les échangeurs de la section de refroidissement mettent en œuvre le dihydrogène frigorigène en tant que fluide froid, tandis que les échangeurs de la section de pré-refroidissement mettent en œuvre le dihydrogène frigorigène et un fluide de pré-refroidissement.

Ainsi, comme on le comprend, tout ou partie des échangeurs de chaleur est traversé par le circuit 210 fermé de réfrigération. Le circuit 210 de réfrigération, est par exemple, formé d'un

ensemble de conduites configurées pour transporter le dihydrogène 52 frigorigène. Ce circuit 210 de transport est configuré pour transporter le dihydrogène 52 frigorigène à travers au moins un échangeur de chaleur, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 et/ou 209. La configuration du circuit 210 de réfrigération dépend des performances souhaitées pour le dispositif 200 et des conditions opératoires prévues pour ce dispositif 200.

Dans des modes de réalisation, le dihydrogène 52 frigorigène est configuré pour présenter une température comprise entre 171 K et 22 K, ce dihydrogène 52 frigorigène étant configuré pour refroidir le gaz 51 à liquéfier.

Dans le mode de réalisation du dispositif 200 représenté en figure 2, le circuit 210 de réfrigération est un circuit fermé qui comporte :

- une branche dite « chaude », dans laquelle le circuit 210 de réfrigération traverse successivement :
 - le deuxième échangeur 202 de chaleur,
 - le troisième échangeur 203 de chaleur,
 - le quatrième échangeur 204 de chaleur,
 - le moyen 215 de maintien d'une composition interne du dihydrogène,
 - le cinquième échangeur 205 de chaleur,
 - le sixième échangeur 206 de chaleur,
 - le septième échangeur 207 de chaleur,
 - le huitième échangeur 208 de chaleur et
- une vanne 211 de détente,
- une branche dite « froide », formée de deux parties :
 - une première partie, ayant pour origine la sortie de la vanne 211 de détente, dans laquelle le circuit 210 de réfrigération traverse successivement :
 - le neuvième échangeur 209 de chaleur,
 - le huitième échangeur 208 de chaleur
 - le septième échangeur 207 de chaleur,
 - le sixième échangeur 206 de chaleur,
 - le cinquième échangeur 205 de chaleur,
 - le quatrième échangeur 204 de chaleur,
 - un premier compresseur 212,
 - un deuxième compresseur 213, le dihydrogène frigorigène en sortie du deuxième compresseur 213 étant fourni au deuxième échangeur 202 de chaleur et
 - une deuxième partie, ayant pour origine une déviation située en sortie du moyen 215 de maintien, dans laquelle le circuit 210 de réfrigération traverse successivement :
 - un premier détendeur 214,
 - le sixième échangeur 206 de chaleur,

- un deuxième détendeur 216,
- le septième échangeur 207 de chaleur,
- le sixième échangeur 206 de chaleur,
- le cinquième échangeur 205 de chaleur,
- 5 – le quatrième échangeur 204 de chaleur, le dihydrogène frigorigène en sortie du quatrième échangeur 204 étant fourni au deuxième compresseur 213.

10 Dans le mode de réalisation du dispositif 300 représenté en figure 3, le circuit 310 de réfrigération est un circuit fermé, similaire au circuit 210 de réfrigération tel que représenté en figure 2, qui présente les variantes suivantes :

- le moyen 315 de maintien est positionné sur la première partie de la branche froide, entre le sixième échangeur 306 de chaleur et le cinquième échangeur 305 de chaleur et
- la deuxième partie de la branche froide a pour origine une déviation en sortie du quatrième échangeur 304 de chaleur le long de la branche chaude.

15 Dans le mode de réalisation du dispositif 400 représenté en figure 4, le circuit 410 de réfrigération est un circuit fermé, similaire au circuit 210 de réfrigération tel que représenté en figure 2, dans lequel le moyen 415 de maintien comporte deux réacteurs, 420 et 421, catalytiques, situés de part et d'autre du quatrième échangeur 404 de chaleur le long de la branche chaude.

20 Dans le mode de réalisation du dispositif 500 représenté en figure 5, le circuit 510 de réfrigération est un circuit fermé, similaire au circuit 210 de réfrigération tel que représenté en figure 2, qui présente les variantes suivantes :

- le moyen 515 de maintien est positionné sur branche chaude, entre le cinquième échangeur 505 de chaleur et le sixième échangeur 506 de chaleur et
- la deuxième partie de la branche froide a pour origine une déviation en sortie du quatrième échangeur 304 de chaleur le long de la branche chaude.

25 Dans le mode de réalisation du dispositif 700 représenté en figure 7, le circuit 710 de réfrigération est un circuit fermé, similaire au circuit 210 de réfrigération tel que représenté en figure 2, qui présente les variantes indépendantes suivantes :

- sur la deuxième partie de la branche froide, le flux 52 de dihydrogène en sortie du deuxième détendeur 216 est fourni à un cinquième détendeur 717, le flux issu de ce cinquième détendeur 717 étant fourni au septième échangeur 707 de chaleur,
- le premier compresseur 212 est remplacé par un premier compresseur 712,
- le deuxième compresseur 213 est remplacé par un étage de compression 713 à inter-refroidissement, formé ici d'une succession d'échangeurs 719 de chaleur et de compresseurs 718,
- 35 – le flux 52 de dihydrogène en sortie de l'étage de compression 713 à inter-refroidissement étant fourni au quatrième échangeur 704 de chaleur.

Dans le mode de réalisation du dispositif 800 représenté en figure 8, le circuit 810 de réfrigération est un circuit fermé, similaire au circuit 210 de réfrigération tel que représenté en figure 2, qui présente les variantes suivantes :

- le moyen 815 de maintien est positionné sur la deuxième partie de la branche froide, entre le sixième échangeur 806 de chaleur et le cinquième échangeur 805 de chaleur,
- 5 – la deuxième partie de la branche froide a pour origine une déviation en sortie du troisième échangeur 803 de chaleur le long de la branche chaude,
- le flux de dihydrogène sortant du troisième détendeur 214 est fourni au cinquième échangeur 805 de chaleur,
- le flux de dihydrogène sortant du cinquième échangeur 805 de chaleur est fourni au
- 10 quatrième détendeur 216,
- le premier compresseur 212 est remplacé par une succession formée d'un premier compresseur 812 et d'un échangeur 813 de chaleur et
- le deuxième compresseur 213 est remplacé par une succession formée d'un deuxième compresseur 817 et d'un échangeur 818 de chaleur.

15 Dans des modes de réalisation du dispositif 800, tel que celui représenté en figure 8, le réacteur 820 catalytique est positionné sur une branche froide du circuit fermé 810 de réfrigération.

Dans des modes de réalisation du dispositif 800, tel que celui représenté en figure 8, le circuit 810 fermé de réfrigération comportant au moins un compresseur 817 du dihydrogène frigorigène à température ambiante et un ballon 819 de stockage du dihydrogène

20 frigorigène liquide.

Dans des modes de réalisations particuliers, tels que ceux illustrés en figures 2 à 8 et 10, le circuit, 210, 310, 410, 510, 610, 710 et/ou 810, fermé de dihydrogène frigorigène est configuré pour maintenir une température moyenne du dihydrogène frigorigène comprise entre 31 K et 184 K.

25 Comme on le comprend, le circuit 210 fermé comporte un moyen 215 de maintien de la composition interne du dihydrogène. Un tel moyen 215 de maintien comporte, par exemple, au moins un réacteur 220 catalytique configuré pour favoriser un rapport prédéterminé de parahydrogène sur orthohydrogène. Ce rapport est sélectionné de sorte à être inférieur ou supérieur au même rapport dans un état d'équilibre naturel d'un circuit 210 fermé ne comportant

30 pas de moyen 215 de maintien. L'augmentation de la part relative de parahydrogène dans la composition du dihydrogène améliore les performances du dihydrogène dans les échanges de chaleur ayant lieu au sein du dispositif 100.

Dans des modes 200 de réalisation particulier, tel que représenté en figure 2, le réacteur 220 catalytique est positionné sur une branche chaude du circuit 210 fermé.

35 Dans des modes 300 de réalisation particulier, tel que représenté en figure 3, le réacteur 320 catalytique est positionné sur une branche froide du circuit 310 fermé.

Dans des modes 400 de réalisations particuliers, tel que représenté en figure 4, le moyen 415 de maintien comporte deux réacteurs, 420 et 421, catalytiques, positionnés sur une branche chaude du circuit 210 fermé. Ces deux réacteurs, 420 et 421, catalytiques sont positionnés, par exemple, de part et d'autre d'un échangeur de chaleur avec le flux 51 de gaz à liquéfier. Cet
5 échangeur de chaleur est, par exemple, le quatrième échangeur 404 de chaleur dans une succession générale d'une section de pré-refroidissement à trois échangeurs de chaleur, ce qui correspond au premier échangeur de chaleur de la section de refroidissement.

Dans des modes 500 de réalisations particuliers, tel que représenté en figure 5, le réacteur 520 catalytique est un réacteur dit « court » positionné sur une branche chaude du circuit 510
10 fermé.

Dans des modes 600 de réalisations particulières, tel que représenté en figure 6, le moyen 615 de maintien comporte un réacteur 620 catalytique et un bipasse 616 du réacteur 620, positionnés sur une branche chaude du circuit 610 fermé.

Le bipasse 616 est, par exemple, une vanne montée sur une conduite dont l'entrée est
15 située en amont du réacteur 620 et la sortie est située en aval du réacteur 620. Cette vanne peut être asservie en débit au débit traversant le réacteur 620.

Dans des variantes, le bipasse 616 est associé à un organe de contrôle, tel un automate par exemple, configuré pour émettre des commandes d'activation ou de désactivation au bipasse 616 en fonction de critères d'activations déterminés.

Dans des modes de réalisation, tel que celui représenté en figure 10, présentée de manière non limitative en tant que variante de la figure 2, le moyen 1115 de maintien comporte au moins un réacteur 1120 catalytique intégré à un échangeur 204 de chaleur. Le réacteur 1120 catalytique peut être intégré à n'importe quel échangeur, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 ou 209, de chaleur
20 du circuit fermé 52.

Dans des modes de réalisations particuliers, tels que ceux représentés en figures 2 à 8, le réacteur, 220, 320, 420, 520, 620, 720 et/ou 820, catalytique est configuré pour opérer selon une température comprise entre 31 K et 184 K.

Tout catalyseur hétérogène ayant une activité paramagnétique, compatible chimiquement avec le dihydrogène et compatible physiquement avec des températures cryogéniques peut être
30 mis en œuvre. Un exemple d'un tel catalyseur est l'IONEX (Marque déposée), c'est-à-dire une formulation contenant Fe_2O_3 de la famille des oxydes de fer. Un autre exemple fonctionnel est, par exemple, l'OXYSORB (Marque déposée) c'est-à-dire une formulation contenant du CrO_4 . Une liste non exhaustive de catalyseurs connus de la littérature et compatibles est donnée ci-dessous :

- Cr_2O_3 ,
- 35 – $\text{Cr}(\text{OH})_3$,
- $\text{Mn}(\text{OH})_4$,
- $\text{Fe}(\text{OH})_4$,

- $\text{Co}(\text{OH})_3$ et
- $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Dans des modes de réalisations préférentiels, le moyen, 215, 315, 415, 515, 615, 715 et/ou 815, de maintien est configuré pour maintenir la part de parahydrogène dans la composition interne du flux de dihydrogène frigorigène entre 27 % et 96 %.

Comme on le comprend, par exemple, la boucle de refroidissement est une boucle, dite « de Claude », à double pression et le frigorigène utilisé est l'hydrogène. Le fluide 52 frigorigène est d'abord comprimé à 29 bars par un compresseur 213 multi-étages. La température du fluide 52 à la sortie du compresseur 213 est d'environ 171 K (-102 °C). Le fluide 52 est refroidi à 80 K (-193 °C) avec deux échangeurs de chaleur, 202 et 203, par échange contre un fluide de pré-refroidissement, tel de l'azote par exemple. Le fluide 52 entre ensuite dans une section de refroidissement et est refroidi à 69 K (-204 °C) dans le premier échangeur 204 de chaleur de refroidissement. Le flux 52 d'hydrogène traverse un réacteur 220 de conversion catalytique où l'hydrogène atteint une composition d'équilibre pour la température opératoire considérée. Dans ce cas, l'hydrogène est par exemple composé de 58 % de parahydrogène et de 42 % d'orthohydrogène. L'hydrogène est ainsi légèrement chauffé entre 0,1 K et 0,5 K en régime permanent. Le frigorigène est alors séparé, 89% du débit total est détendu, par un détendeur 214, à 18,5 bars et atteint 60 K (-213 °C). Le flux 52 est ensuite refroidi à 51 K (-222 °C) dans un échangeur 206 de chaleur, puis détendu avec un détendeur 216 à deux étages à 4,5 bars pour atteindre 31,5 K (-241,5 °C). À partir de ce point, le flux 52 est utilisé en tant que frigorigène dans les échangeurs, 207, 206, 205 et 204, de chaleur de refroidissement. La partie restante (11 %) est refroidie à 26 K à travers quatre échangeurs de chaleur, 205, 206, 207 et 208. Cette partie est ensuite détendue avec une vanne 211 de détente à 1,5 bar pour atteindre 22 K. Le frigorigène liquide refroidit le flux d'alimentation à 22 K dans deux échangeurs, 209 et 208, de chaleur biphasique et quatre échangeurs, 207, 206, 205 et 204, de chaleur multi-flux. Les deux flux de frigorigène à 4,5 et 1,5 bar sortent de la section de refroidissement à 78 K (-195 °C). Le flux à basse pression est comprimé à 4,5 dans un premier compresseur 212. Le flux issu du premier compresseur 212 est ensuite mélangé au flux à moyenne pression avant d'entrer dans le deuxième compresseur 213.

Dans des modes de réalisations préférentiels, le circuit fermé, 210, 310, 410, 510, 610, 710 et/ou 810, de réfrigération est configuré pour que le flux 52 de dihydrogène frigorigène présente, en entrée du réacteur, 220, 320, 420, 520, 620, 720 et/ou 820, catalytique, une température essentiellement égale à la température moyenne du dihydrogène 52 frigorigène dans le circuit fermé, 210, 310, 410, 510, 610, 710 et/ou 810.

Dans des modes de réalisations particuliers, tels que ceux représentés en figures 2 à 8 et 10, le dispositif, 200, 300, 400, 500, 600, 700 et/ou 800, comporte un circuit 54 de pré-refroidissement du gaz à liquéfier, ledit circuit de pré-refroidissement comportant au moins un

échangeur, 203, 303, 403, 503, 603, 703 et/ou 802, de chaleur entre un flux de fluide de pré-refroidissement et le flux 52 de dihydrogène frigorigène.

Dans des modes de réalisation, le circuit 54 de pré-refroidissement est configuré pour transporter de l'azote présentant une température comprise entre 298 K et 80 K. L'objectif d'un tel circuit 54 de pré-refroidissement est de refroidir le gaz 51 à liquéfier et le dihydrogène frigorigène de 90 K à 80 K.

Dans les modes de réalisation du dispositif, 200, 300, 400, 500 et/ou 600, représentés en figure 2 à 6, le circuit 54 de pré-refroidissement est un circuit fermé qui comporte :

- une branche dite « chaude », dans laquelle le circuit 54 de pré-refroidissement traverse successivement :
 - le premier échangeur, 201, 301, 401, 501 et/ou 601, de chaleur,
 - le deuxième échangeur, 202, 302, 402, 502 et/ou 602, de chaleur et
 - une vanne 56 de détente,
- une branche dite « froide », formée de deux parties :
 - une première partie, ayant pour origine la sortie de la vanne 56 de détente, dans laquelle le circuit 54 de pré-refroidissement traverse successivement :
 - le troisième échangeur, 203, 303, 403, 503 et/ou 603, de chaleur,
 - le deuxième échangeur, 202, 302, 402, 502 et/ou 602, de chaleur,
 - le premier échangeur, 201, 301, 401, 501 et/ou 601, de chaleur,
 - un compresseur 57 et
 - un échangeur 58 de chaleur dédié,le fluide de pré-refroidissement en sortie de l'échangeur 58 de chaleur dédié étant fourni au premier échangeur, 201, 301, 401, 501 et/ou 601, de chaleur et
 - une deuxième partie, ayant pour origine une déviation située en sortie du premier échangeur, 201, 301, 401, 501 et/ou 601, de chaleur, dans laquelle le circuit 54 de pré-refroidissement traverse un détendeur 59, le fluide de pré-refroidissement en sortie du détendeur 59 étant fourni au deuxième échangeur, 202, 302, 402, 502 et/ou 602, de chaleur.

Dans un mode de réalisation particulier du dispositif 700, représenté en figure 7, le circuit 54 de pré-refroidissement est similaire au circuit 54 de refroidissement représenté en figures 2 à 6, le compresseur 57 étant formé d'une succession de compresseurs. Dans ce mode de réalisation, le flux 54 de fluide frigorigène est mis en œuvre dans au moins un échangeur de chaleur 719 de l'étage de compression 713 à inter-refroidissement et dans au moins un étage 718 de compression à température inférieure à -40°C.

Dans un mode de réalisation particulier du dispositif 800, représenté en figure 8, le circuit 54 de pré-refroidissement est un circuit ouvert.

Comme on le comprend, par exemple, le pré-refroidissement de 300 K (27 °C) à 80 K (-193 °C) est effectué par une boucle d'azote fermée. L'azote est d'abord comprimé de 1 bar à 50 bar par un compresseur 57 à plusieurs étages. Cet azote est ensuite refroidi à 200 K (-73 °C) dans un échangeur 201 de chaleur. L'azote est ensuite séparé, 97 % du débit total est détendu à 1,1 bar dans un détendeur 59 et atteint 81 K (-192°C). Cet azote retourne sous forme de réfrigérant dans le premier échangeur 201 de chaleur de pré-refroidissement. La partie restante (3 %) est refroidie à 83 K (-190 °C). Cette partie est ensuite partiellement liquéfiée par une vanne 56 de détente atteignant 78 K (-195°C) et fonctionne dans le troisième échangeur 203 de chaleur en tant que réfrigérant principal. La puissance froide restante de l'azote est utilisée dans les échangeurs de chaleur, 202 et 201, de pré-refroidissement.

On observe, en figure 10, une succession d'étapes particulières du procédé 1000 objet de la présente invention. Ce procédé 1000 de liquéfaction d'un gaz, comporte :

- une étape 1005 de transport de gaz à liquéfier comportant au moins une étape 1010 d'échange de chaleur entre le gaz à liquéfier et un flux frigorigène comportant au moins du dihydrogène frigorigène,
- une étape 1015 de transport, en circuit fermé de réfrigération du flux frigorigène, l'étape de transport comportant une étape 1020 de maintien d'une composition interne du dihydrogène frigorigène selon un rapport de parahydrogène sur orthohydrogène inférieur ou supérieur au dit rapport correspondant à une composition naturelle d'équilibre dans le circuit fermé de flux frigorigène, ledit moyen de maintien comportant une étape 1025 de réaction catalytique pour convertir une partie de l'orthohydrogène du dihydrogène frigorigène en parahydrogène ou inversement.

Des modes de réalisations des étapes de ce procédé 1000 sont décrits en regard des figures 2 à 8 et 10.

Comme on le comprend, une composition particulière du dihydrogène frigorigène objet de la présente invention comporte 58 % de parahydrogène et 42 % de orthohydrogène, cette composition n'étant pas la composition naturelle d'équilibre. Ceci constitue un compromis pour obtenir la meilleure adéquation des propriétés thermiques du gaz à la fois au cours de sa compression et en tant que réfrigérant.

En effet, l'augmentation de la teneur en parahydrogène a pour principal effet d'induire une augmentation de la capacité calorifique thermique de l'hydrogène. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'énergie à fournir ou à dissiper pour modifier sa température. Dans la compression, cela a pour effet de réduire l'augmentation en température entre l'entrée et la sortie, la densité de l'hydrogène diminuant ainsi moins. Or plus un gaz est dense, plus il est facile de le comprimer. La puissance de compression de l'hydrogène est donc d'autant plus réduite que ce dernier est comprimé sous une forme la plus convertie en parahydrogène.

Comme on le comprend, la présente invention présente des performances élevées de fonctionnement dans les conditions opératoires suivantes, en ce qui concerne le dispositif 200 représenté en figure 2 :

Tableau 1

Paramètres	Borne inférieure	Borne supérieure
Température de pré-refroidissement (K/°C)	60 / -213	150 / -123
Température d'entrée de compression (K/°C)	31 / -242	250 / -23
Fraction de parahydrogène (%)	27 %	96 %
Température de catalyse (K/°C)	31 / -232	184 / -89
Température moyenne du réfrigérant (K)	31 / -232	184 / -89
Temps de fonctionnement minimal (j)	30	-

5

Dans le mode de réalisation du dispositif 300 représenté en figure 3, le réacteur 320 catalytique est positionné sur une branche retour de la boucle de refroidissement, ce qui déplace l'équilibre du cycle en fonction de la température qui lui est associée. Un positionnement intéressant du réacteur 320 se situe entre le cinquième échangeur 305 de chaleur et le sixième échangeur 306 de chaleur. Dans un tel mode de réalisation, la température de catalyse est de 54 K (-219 °C) (pour une composition de 74 % p-H₂ et 26 % o-H₂).

Dans un autre mode de réalisation du dispositif 400, tel que représenté en figure 4, la conversion catalytique est effectuée en plusieurs réacteurs, 420 et 421, catalytiques disposés à des températures différentes et visant ainsi à une conversion par étapes de l'hydrogène réfrigérant. Ceci présente un intérêt en ce que la chaleur générée lors de la conversion est inversement croissante avec la température. Dans un tel mode de réalisation, une première conversion est effectuée à 80 K (-193 °C) portant l'hydrogène à une composition de 52 % p-H₂, puis une deuxième conversion est effectuée à 69 K (-204 °C), portant l'hydrogène à la composition cible de 58 % p-H₂.

Dans un autre mode de réalisation du dispositif 500, tel que représenté en figure 5, une conversion partielle à une autre température que la température cible associée à la composition d'équilibre cible est réalisée. Ceci est réalisable dans la mesure où le réacteur 520 est dimensionné de sorte que le temps de passage ou la réactivité du catalyseur ne permettent pas d'atteindre

l'équilibre thermodynamique. Par exemple, le réacteur 520 est placé à une température de catalyse de 56 K (-217 °C), mais le raccourcissement de la longueur du réacteur 520 permet d'atteindre la composition cible de 58 % p-H₂ au lieu de la composition d'équilibre de 70 % p-H₂ associée à la température de 56 K (-217 °C).

5 Dans un autre mode de réalisation du dispositif 600, tel que représenté en figure 6, la composition cible peut être sélectionnée à l'aide d'un dispositif de bipasse partiel du réacteur 620. Ainsi la composition finale correspond à la moyenne des compositions de sortie du réacteur 620 et du bipasse 616 pondérée par les débits respectifs les traversant.

10 Dans un autre mode de réalisation du dispositif 700, tel que représenté en figure 7, la présente invention est appliquée dans le cadre d'une compression cryogénique dite avec refroidissement intermédiaire (dite « intercooler »), c'est-à-dire refroidissant le fluide réfrigérant entre chaque étage.

15 Dans un autre mode de réalisation du dispositif 800, tel que représenté en figure 8, le placement du réacteur 820 catalytique est configuré pour que la compression s'effectue à température ambiante. Si la température moyenne du dihydrogène frigorigène demeure inférieure à 184 K (-89 °C), ce qui est par exemple le cas si un stockage tampon d'hydrogène liquide est utilisé après la vanne 53. Ainsi, dans ce mode de réalisation, l'augmentation de la teneur en parahydrogène permet de réduire la conversion naturelle dans le stockage liquide tampon, permettant de réduire et déplacer une partie des pertes associées à un emplacement du procédé

20 moins sensible aux dégagements de chaleur.

La présente invention est particulièrement adaptée dans le cas de production d'hydrogène liquide supérieure à cinq tonnes par jour car la réduction du besoin d'investissement et la stabilité du procédé en opération permettent un gain sur le coût final de la liquéfaction de l'hydrogène.

REVENDICATIONS

1. Dispositif (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1100) de liquéfaction d'un gaz (51), caractérisé en ce qu'il comporte :

- un circuit (55) de transport de gaz à liquéfier comportant au moins un échangeur (204, 304, 404, 504, 604, 704, 804) de chaleur entre le gaz (51) à liquéfier et un flux (52) frigorigène comportant au moins du dihydrogène frigorigène,
- un circuit (210, 310, 410, 510, 610, 710, 810) fermé de réfrigération configuré pour transporter le flux frigorigène,

le circuit fermé de réfrigération comportant un moyen (215, 315, 415, 515, 615, 715, 815, 1115) de maintien d'une composition interne du dihydrogène frigorigène selon un rapport de parahydrogène sur orthohydrogène inférieur ou supérieur au dit rapport correspondant à une composition naturelle d'équilibre dans le circuit fermé de flux frigorigène, ledit moyen de maintien comportant un réacteur (220, 320, 420, 520, 620, 720, 820, 1120) catalytique configuré pour convertir une partie de l'orthohydrogène du flux de dihydrogène frigorigène en parahydrogène ou inversement.

2. Dispositif (200, 400, 500, 600, 700, 800, 1100) selon la revendication 1, dans lequel le circuit fermé (210, 310, 410, 510, 610, 710, 810) de réfrigération est configuré pour que le dihydrogène frigorigène présente, en entrée du réacteur (220, 320, 420, 520, 620, 720, 820) catalytique, une température essentiellement égale à la température moyenne du dihydrogène frigorigène dans le circuit fermé.

3. Dispositif (200, 400, 500, 600, 1100) selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le réacteur (220, 420, 520, 620) catalytique est positionné sur une branche chaude du circuit fermé (210, 410, 510, 610) de réfrigération.

4. Dispositif (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1100) selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le réacteur (220, 320, 420, 520, 620, 720, 820) catalytique est configuré pour opérer selon une température comprise entre 31 K et 184 K.

5. Dispositif (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1100) selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le moyen (215, 315, 415, 515, 615, 715, 815) de maintien est configuré pour maintenir la part de parahydrogène dans la composition interne du dihydrogène frigorigène entre 27 % et 96 %.

6. Dispositif (600) selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le moyen (615) de maintien comporte un bipasse (616) du réacteur catalytique configuré pour opérer un rapport de débit prédéterminé entre le flux traversant le réacteur (620) et le flux traversant le bipasse.

7. Dispositif (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1100) selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le circuit (210, 310, 410, 510, 610, 710, 810) fermé frigorigène est configuré pour maintenir une température moyenne du dihydrogène frigorigène comprise entre 31 K et 184 K.
- 5 8. Dispositif (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1100) selon l'une des revendications 1 à 7, qui comporte un circuit (54) de pré-refroidissement du gaz à liquéfier, ledit circuit de pré-refroidissement comportant un échangeur (203, 303, 403, 503, 603, 703, 802) de chaleur entre un flux de fluide de pré-refroidissement et le flux (52) de dihydrogène frigorigène.
- 10 9. Dispositif (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1100) selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le gaz à liquéfier est un flux comportant essentiellement du dihydrogène.
10. Dispositif (1100) selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel au moins un réacteur (1120) catalytique est intégré à un échangeur (204) de chaleur.
- 15 11. Dispositif (700) selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le circuit (710) fermé de réfrigération comporte un étage de compression (713) à inter-refroidissement et au moins un étage (718) de compression à température inférieure à -40 °C du dihydrogène frigorigène.
- 20 12. Dispositif (800) selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le réacteur (820) catalytique est positionné sur une branche froide du circuit fermé (810) de réfrigération.
13. Dispositif (800) selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel le circuit (810) fermé de réfrigération comporte au moins un compresseur (817) du dihydrogène frigorigène à température ambiante et un ballon (819) de stockage du dihydrogène frigorigène liquide.
- 25 14. Dispositif (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1100) selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel le réacteur (220, 320, 420, 520, 620, 720, 820) catalytique met en œuvre un catalyseur comportant un membre de la famille des oxydes de fer et préférentiellement Fe_2O_3 .
- 30 15. Procédé (1000) de liquéfaction d'un gaz, caractérisé en ce qu'il comporte :
- une étape (1005) de transport de gaz à liquéfier comportant au moins une étape (1010) d'échange de chaleur entre le gaz à liquéfier et un flux frigorigène comportant au moins du dihydrogène frigorigène,
 - une étape (1015) de transport, en circuit fermé de réfrigération du flux frigorigène,
- 35 l'étape de transport comportant une étape (1020) de maintien d'une composition interne du dihydrogène frigorigène selon un rapport de parahydrogène sur orthohydrogène inférieur ou supérieur au dit rapport correspondant à une composition naturelle d'équilibre dans le circuit fermé

de flux frigorigène, ledit moyen de maintien comportant une étape (1025) de réaction catalytique pour convertir une partie de l'orthohydrogène du dihydrogène frigorigène en parahydrogène ou inversement.