

Description

Titre de l'invention : Procédé de liquéfaction et/ou de solidification d'un gaz riche en dioxyde de carbone

- [0001] La présente invention est relative à un procédé de liquéfaction et/ou de solidification d'un gaz riche en dioxyde de carbone. Le gaz qui est liquéfié est un gaz riche en dioxyde de carbone contenant plus que 30 % mol de dioxyde de carbone tel qu'un gaz résiduaire d'un PSA produisant un gaz enrichi en hydrogène ou des fumées.
- [0002] Il est connu de « Integrating hydrogen liquefaction with steam methane reforming and CO₂ liquefaction processes using techno-economic perspectives » de Lee et al, Energy Conversion and Management 245 (2021) d'utiliser les frigories d'une vaporisation de gaz naturel liquéfié pour liquéfier du CO₂ et de l'hydrogène.
- [0003] La présente invention propose un procédé permettant de liquéfier et/ou de solidifier un gaz riche en dioxyde de carbone, c'est-à-dire contenant au moins 30% mol de dioxyde de carbone, voire au moins 50% mol de dioxyde de carbone, de préférence au moins 90% mol de dioxyde de carbone. Le gaz contient également au moins un des gaz suivants : de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène, du méthane, du NO_x, de l'argon, du monoxyde de carbone.
- [0004] JP H06 63699, US2019151789 et FR2969404 décrivent l'usage d'un cycle intermédiaire pour transférer le froid d'un débit de GNL à un débit de CO₂ à liquéfier. JP H06 63699 publié en 1990 décrit un cycle intermédiaire à l'éthylène dans lequel l'éthylène se vaporise avec la chaleur du débit de CO₂.
- [0005] Un objet de l'invention est d'améliorer le diagramme d'échange du procédé afin d'éviter de grosses différences de température au bout chaud d'un échangeur de chaleur utilisé pour liquéfier un gaz riche en CO₂.
- [0006] Pour rendre un procédé plus efficace d'un point de vue d'énergétique, il est nécessaire d'éviter de grosses différences de température, surtout pour le cas où l'échangeur de chaleur est un échangeur de type échangeur à plaques brasées et à ailettes.
- [0007] Il est également prévu d'utiliser un cycle de fluide intermédiaire sans changement de phase pour transférer le froid du gaz naturel, liquéfié ou non, vers le gaz à liquéfier.
- [0008] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de liquéfaction et/ou de solidification d'un gaz riche en dioxyde de carbone dans lequel au moins une partie des frigories pour la liquéfaction et/ou la solidification sont fournies par un fluide riche en méthane à basse température caractérisé en ce que :
- [0009] a) le fluide riche en méthane est un liquide riche en méthane, par exemple du gaz naturel liquéfié ou du gaz riche en méthane à une température inférieure à -50°C , le

fluide riche en méthane refroidit un fluide intermédiaire à une pression entre 5 et 40 bara jusqu'à une première température entre -30°C et -100°C

- [0010] b) le fluide intermédiaire est comprimé sous forme gazeuse avant ou après le refroidissement jusqu'à la première température et envoyé à un échangeur de chaleur à une deuxième température entre -30°C et -80°C, de préférence entre -50°C et -55°C où il se réchauffe par échange de chaleur indirect avec le gaz riche en dioxyde de carbone qui se condense au moins partiellement et/ou se solidifie
- [0011] c) le fluide intermédiaire réchauffé dans l'échangeur de chaleur est divisé en deux, une partie du fluide sortant de l'échangeur de chaleur à une température qui diffère d'au plus 10°C de la température de point de rosée du gaz riche en dioxyde de carbone à condenser au moins partiellement et qui est inférieure d'au moins 15°C à la température à laquelle le gaz riche en dioxyde de carbone rentre dans l'échangeur de chaleur à une première extrémité de celui-ci, cette partie constituant au moins 50 %, voire au moins 70%, du fluide intermédiaire rentrant dans l'échangeur de chaleur et
- [0012] d) la partie constituant au moins 50 % du fluide intermédiaire n'est pas réchauffée dans l'échangeur de chaleur et
- [0013] i) n'est pas réchauffée en dehors de l'échangeur de chaleur ou
- [0014] ii) est réchauffée en dehors de l'échangeur de chaleur en refroidissant un réfrigérant et/ou le gaz riche en dioxyde de carbone
- [0015] e) une autre partie du fluide intermédiaire se réchauffe jusqu'à la première extrémité de l'échangeur de chaleur et
- [0016] f) la partie constituant au moins 50% du fluide intermédiaire et l'autre partie sont mélangées et renvoyées être refroidies par le fluide riche en méthane de l'étape a) , le fluide intermédiaire restant gazeux pendant l'échange de chaleur avec le fluide riche en méthane et le cycle de fluide intermédiaire ne comprenant pas de changement de phase.
- [0017] Selon d'autres caractéristiques facultatives :
- au moins une partie du fluide intermédiaire comprimé et réchauffé dans l'échangeur est détendue dans une turbine jusqu'à une température entre -30°C et -80°C, de préférence entre -50°C et -55°C, et renvoyée à l'échangeur de chaleur pour être réchauffé et divisé en deux selon l'étape c).
 - du fluide intermédiaire détendu dans la turbine est réchauffé dans l'échangeur de chaleur, ensuite détendu dans une autre turbine jusqu'à une température entre -30°C et -80°C, de préférence entre -50°C et -55°C, et renvoyé à l'échangeur de chaleur pour être réchauffé et divisé en deux selon l'étape c).
 - le gaz riche en CO₂ est un gaz résiduaire d'un procédé d'adsorption par bascule de pression produisant un gaz enrichi en hydrogène par rapport au gaz alimentant le procédé d'adsorption et le gaz résiduaire appauvri en hydrogène

par rapport au gaz alimentant le procédé d'adsorption.

- le fluide intermédiaire est contient au moins 90% mol d' azote ou de méthane ou est un réfrigérant mixte comprenant de au moins l'azote, du méthane et de l'éthane et/ou de l'éthylène.
- le débit de fluide intermédiaire est entre 10D/L et 25D/L où D est le débit de gaz riche en dioxyde de carbone envoyé à l'échangeur de chaleur en Nm³/l et L est le nombre de flux de fluide intermédiaire dans l'échangeur de chaleur.
- le gaz riche en dioxyde de carbone est comprimé dans un compresseur en amont de l'échangeur de chaleur ayant au moins deux étages et un refroidisseur interétage refroidi soit par une/la partie de fluide intermédiaire soit par l'eau qui a été refroidie par la partie de fluide intermédiaire.
- la température d'entrée du compresseur de fluide intermédiaire est inférieure à 0°C.
- un refroidisseur interétage refroidi par une/la partie de fluide intermédiaire à moins de -55°C refroidit un gaz riche en dioxyde de carbone à une pression inférieure à 5,1 bar abs.
- le gaz riche en dioxyde de carbone est refroidi dans un refroidisseur puis épuré en eau en amont de l'échangeur de chaleur et la partie du fluide intermédiaire sert à refroidir le gaz riche en dioxyde de carbone.
- un débit ayant la même composition que le fluide intermédiaire est refroidie jusqu'à une température entre -120°C et -160°C et fournit du froid à une unité de liquéfaction ou de séparation opérant à une température entre -120°C et -160°C, par exemple un appareil de séparation d'air ou un liquéfacteur d'hydrogène.
- un débit ayant la même composition que le fluide intermédiaire est refroidie jusqu'à une température entre -135°C et -155°C et fournit du froid à une unité de liquéfaction ou de séparation opérant à une température entre -135°C et -155°C, pour solidifier une partie de gaz riche en dioxyde de carbone liquéfié.
- le fluide riche en méthane est un liquide riche en méthane qui est préchauffé avant de refroidir le fluide intermédiaire de l'étape a) par échange de chaleur avec au moins un autre débit de fluide intermédiaire ou de l'eau glycolée.
- la compression de l'étape b) élève la pression du fluide intermédiaire de sorte que le fluide intermédiaire qui se réchauffe dans l'échangeur de chaleur sort de l'échangeur et est divisé alors qu'il est à une pression substantiellement égale à celle du fluide en amont de la compression de l'étape b).
- le fluide intermédiaire est un gaz l'échangeur de chaleur est un échangeur à plaques brasées et à ailettes.
- l'échangeur de chaleur a une première extrémité (bout chaud) et une

deuxième extrémité (bout froid)

- l'écart de températures de l'échangeur de chaleur à la première extrémité de celui-ci, opérant à une température plus chaude que la deuxième extrémité, est entre 2 et 10°C
- l'écart de températures de l'échangeur de chaleur ne dépasse pas 25°C

[0018] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux figures où :

[0019] [Fig.1] représente un procédé de liquéfaction et/ou de solidification d'un gaz riche en dioxyde de carbone selon l'invention.

[0020] [Fig.2] représente un procédé de liquéfaction et/ou de solidification d'un gaz riche en dioxyde de carbone selon l'invention.

[0021] [Fig.3] représente un procédé de liquéfaction et/ou de solidification d'un gaz riche en dioxyde de carbone selon l'invention

[0022] [Fig.4] représente un procédé de liquéfaction et/ou de solidification d'un gaz riche en dioxyde de carbone et de liquéfaction d'hydrogène selon l'invention

[0023] Dans la [Fig.1], dans un procédé de liquéfaction et/ou la solidification d'un gaz riche en dioxyde de carbone dans lequel au moins une partie des frigories pour la liquéfaction sont fournies par un fluide riche en méthane à basse température. Le gaz contient au moins 30% mol de dioxyde de carbone, voire au moins 50% mol de dioxyde de carbone, de préférence au moins 90% mol de dioxyde de carbone. Le gaz contient également au moins un des gaz suivants : de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène, du méthane, du NOx, de l'argon, du monoxyde de carbone.

[0024] Le fluide riche en méthane est un liquide riche en méthane 1, par exemple du gaz naturel liquéfié ou sinon du gaz riche en méthane à une température inférieure à -50°C. Ici un liquide pressurisé par une pompe se réchauffe, voire se vaporise dans un échangeur de chaleur E1 par échange de chaleur indirect avec un seul fluide qui est un fluide intermédiaire 5 à une pression entre 5 et 40 bara jusqu'à une première température entre -30°C et -100°C.

[0025] Le fluide intermédiaire refroidi à la première température, par exemple -70°C, est comprimé dans un compresseur C juste suffisamment pour compenser la perte de charge dans l'échangeur de chaleur E1, cette pressurisation pouvant varier entre 200 mbar et plusieurs bars, selon la technologie de l'échangeur E1. Le fluide comprimé 7 est envoyé au bout froid d'un échangeur de chaleur E2 à une deuxième température entre -30°C et -80°C, de préférence entre -50°C et -55°C, par exemple -55°C ayant été réchauffé par la compression. Dans l'échangeur E2 il se réchauffe par échange de chaleur indirect avec le gaz riche en dioxyde de carbone 13 qui se condense au moins partiellement, sortant du bout froid dans cet exemple sous forme diphasique et étant séparé dans un séparateur S formant un liquide 17 et un gaz 15 qui se réchauffe dans l'échangeur E2.

- [0026] Le fluide intermédiaire 7 réchauffé dans l'échangeur de chaleur est divisé en deux, une partie 11 du fluide sortant de l'échangeur de chaleur à une température qui diffère d'au plus 10°C de la température de point de rosée du gaz riche en dioxyde de carbone 13 à condenser au moins partiellement et qui est inférieure d'au moins 15°C à la température à laquelle le gaz 13 riche en dioxyde de carbone rentre dans l'échangeur de chaleur E2. La partie 11 peut sortir de l'échangeur E2 à -20°C. Cette partie 11 constitue au moins 50 %, voire au moins 70%, du fluide intermédiaire 7 rentrant dans l'échangeur de chaleur E2. La partie 11 constituant au moins 50 % du fluide intermédiaire est
- [0027] i) renvoyée en circuit fermé pour être refroidie par le fluide riche en méthane en l'étape a) et/ou
- [0028] ii) utilisé pour refroidir un autre réfrigérant
- [0029] et/ou
- [0030] iii) traité d'une autre manière.
- [0031] Le reste 9 du fluide intermédiaire poursuit son réchauffement jusqu'au bout chaud de l'échangeur de chaleur E2, par exemple à 10°C puis traverse une vanne V1 et est remélangé avec le débit 11 qui n'a pas été réchauffé. Les vannes V1, V2 régulent les pourcentages des débits 9, 11.
- [0032] Le débit de fluide intermédiaire 7 est entre 10D/L et 25D/L où D est le débit de gaz riche en dioxyde de carbone 13 envoyé à l'échangeur de chaleur E2 en Nm³/l et L est le nombre de flux de fluide intermédiaire dans l'échangeur de chaleur (ici un seul).
- [0033] Le fait que seulement une partie 9 du fluide intermédiaire (au plus 50%, voire au plus 30% du débit 7) arrive au bout chaud de l'échangeur de chaleur E2 permet de réduire l'écart de température au bout chaud, ainsi permettant l'usage d'un échangeur tel qu'un échangeur à plaques brasées et à ailettes comme échangeur E2
- [0034] Évidemment le froid de la partie 11 peut être valorisé astucieusement comme illustré dans les figures 2 et 3.
- [0035] La liquéfaction peut être remplacée au moins partiellement par la solidification.
- [0036] Dans la [Fig.2] qui est une variante de la [Fig.1], le fluide intermédiaire se réchauffé dans l'échangeur E2 jusqu'à une température intermédiaire inférieure à -20°C, est envoyé se détendre dans une turbine T jusqu'à une température entre -30°C et -80°C, de préférence entre -50°C et -55°C, est envoyé à une température entre -30°C et -80°C, de préférence entre -50°C et -55°C, au bout froid de l'échangeur E2 et se réchauffe. Ensuite il est divisé en deux, une partie 11 du fluide sortant de l'échangeur de chaleur à une température qui diffère d'au plus 10°C de la température de point de rosée du gaz riche en dioxyde de carbone 13 à condenser au moins partiellement et qui est inférieure d'au moins 15°C à la température à laquelle le gaz 13 riche en dioxyde de carbone rentre dans l'échangeur de chaleur E2. La partie 11 peut sortir de l'échangeur E2 à

-20°C. Cette partie 11 constitue au moins 50 %, voire au moins 70%, du fluide intermédiaire 7 rentrant dans l'échangeur de chaleur E2. La partie 11 constituant au moins 50 % du fluide intermédiaire sert à refroidir de l'eau 19 dans l'échangeur de chaleur E3 en aval de la vanne V2. L'eau ainsi refroidie 19 peut être un produit du procédé.

- [0037] Le procédé de liquéfaction peut comprendre ou être remplacé par un procédé de solidification en solidifiant le débit 13.
- [0038] Le reste 9 du fluide intermédiaire poursuit son réchauffement jusqu'au bout chaud de l'échangeur de chaleur E2, par exemple à 10°C puis traverse une vanne V1 et est remélangé avec le débit 11 qui a été réchauffé dans l'échangeur E3.
- [0039] L'eau 19 peut servir à refroidir le gaz 13 en amont d'une étape de purification pour enlever l'eau qu'il contient. Sinon l'eau 19 peut refroidir un refroidisseur interétage d'un compresseur du gaz 13 en amont de l'échangeur de chaleur E2 ayant au moins deux étages. Par exemple, le refroidisseur interétage peut être refroidi par une/la partie 11 de fluide intermédiaire à moins de -55°C pour refroidir un gaz riche en dioxyde de carbone à une pression inférieure à 5,1 bar abs.
- [0040] Le débit de fluide intermédiaire 7 est entre 10D/L et 25D/L où D est le débit de gaz riche en dioxyde de carbone 13 envoyé à l'échangeur de chaleur E2 en Nm³/l et L est le nombre de flux de fluide intermédiaire dans l'échangeur de chaleur (ici deux, les débits avant et après détente dans la turbine T).
- [0041] Le débit 7 peut être détendu dans deux turbines T en série de sorte que le nombre de flux est de trois puisqu'un débit non détendu et deux débits détendus se réchauffent dans l'échangeur E2.
- [0042] Ceci permet d'opérer avec un débit de gaz naturel liquéfié 1 réduit par rapport à celui de la [Fig.1].
- [0043] Dans cet exemple, tout le fluide intermédiaire est envoyé à la turbine. Or on pourrait envisager de ne détendre qu'une partie du débit dans la turbine, de la réchauffer jusqu'au bout chaud de l'échangeur E2, de la passer dans l'échangeur E1 et de l'introduire en inter étage dans le compresseur C.
- [0044] Dans la [Fig.3] qui est une variante de la [Fig.2], on voit que l'échangeur E3 envoie de l'eau refroidie 19 à l'échangeur E6 pour refroidir le gaz riche en dioxyde de carbone en amont d'une sécheur P et aval de la compression dans les compresseurs V1, V2. L'eau 19 ou la partie 11 de gaz intermédiaire peut être envoyé refroidir le refroidisseur interétage E4 du compresseur V1, V2., entraîné par un moteur M.
- [0045] Cette figure montre une variante du procédé de liquéfaction utilisant un cycle de réfrigération avec un fluide 27 et deux compresseurs V3, V4.
- [0046] Le gaz riche en dioxyde de carbone 13 est comprimé dans les étages de compression V1, V2, refroidi par de l'eau dans les échangeurs E5, E6, séché dans le sécheur P et

ensuite refroidi dans l'échangeur E2 comprimé à froid dans le compresseur V5, refroidi dans l'échangeur de chaleur E2 où il se condense partiellement formant un liquide 17 et un gaz 15 dans le séparateur S, le gaz 15 étant comprimé à froid dans le compresseur V6, refroidi dans l'échangeur de chaleur E2 où il se condense partiellement formant un liquide 21 et un gaz 25 dans le séparateur S1. Le liquide 21 est détendu et envoyé au séparateur S. Le gaz 25 se réchauffe dans l'échangeur E2.

[0047] L'invention s'applique également à un cas comme illustré dans la demande de brevet FR2200982 déposée le 4 février 2022 dans lequel il est prévu un procédé de refroidissement, voire de condensation au moins partielle, de dioxyde de carbone gazeux et de refroidissement, voire de liquéfaction au moins partielle, d'hydrogène gazeux comprenant

- i. Une étape de compression d'un premier débit intermédiaire et une étape de compression d'un deuxième débit intermédiaire,
- ii. Une étape d'échange de chaleur indirect, de préférence dans un premier échangeur de chaleur, entre un premier débit de gaz naturel liquéfié ou avec un débit de gaz naturel à une température inférieure à -50°C et au moins le premier et le deuxième débits intermédiaires comprimés dans l'étape i) pour refroidir le premier débit intermédiaire jusqu'à une température T_1 entre -30°C et -100°C , voire entre -30°C et -80°C de préférence entre -25°C et -60°C et pour refroidir le deuxième débit intermédiaire jusqu'à une température inférieure à T_1 , de préférence entre -130°C et -150°C et pour former un premier débit gaz liquéfié réchauffé voire vaporisé ou un débit de gaz naturel réchauffé,
- iii. Une étape d'envoyer le premier débit intermédiaire refroidi jusqu'à une température entre -30°C et -100°C à un deuxième échangeur de chaleur indirecte où il refroidit un débit riche en dioxyde de carbone qui de préférence se condense au moins partiellement,
- iv. Une étape d'envoyer le deuxième débit intermédiaire refroidi jusqu'à entre -130°C et -150°C à un troisième échangeur de chaleur indirecte où il refroidit un débit d'hydrogène et éventuellement un fluide de cycle, et
- v. Une étape de refroidissement, voire de liquéfaction au moins partielle du débit d'hydrogène refroidi dans l'étape iv).

[0048] Selon la présente invention, le procédé décrit ci-dessus est adapté pour qu'une partie du premier débit intermédiaire se réchauffe jusqu'au bout chaud du deuxième échangeur de chaleur et une autre partie du premier débit intermédiaire ne se réchauffe pas jusqu'au bout chaud du deuxième échangeur de chaleur.

[0049] La liquéfaction peut être remplacée par une étape de solidification du CO_2 .

[0050] [Fig.4] illustre un procédé intégré de refroidissement de dioxyde de carbone gazeux,

de refroidissement d'hydrogène gazeux et de vaporisation de gaz naturel liquéfié. L'appareil de vaporisation 100 de gaz naturel liquéfié comprend optionnellement une pompe P si le gaz naturel liquéfié 1 n'est pas à la pression requise. Le gaz naturel liquéfié 1 est divisé en deux parties, une partie étant envoyée à un échangeur de chaleur E1 de type à plaques et à ailettes, par exemple en aluminium brasé. Le liquide parcourt tout l'échangeur du bout froid au bout chaud et s'y vaporise. Le reste 5 du liquide 1 est envoyé par la vanne V1 à un échangeur de chaleur E4 où il échange de la chaleur et est vaporisé par un débit 7 de gaz de cycle. Les deux gaz vaporisés dans les échangeurs E1, E4 sont mélangés pour former le gaz naturel vaporisé 45. De préférence le gaz naturel vaporisé 3 sort de l'échangeur E1 à une température supérieure à 0°C.

- [0051] Le gaz naturel liquéfié 1,3 peut être remplacé par du gaz naturel à moins de -50°C.
- [0052] Le liquéfacteur 500 de dioxyde de carbone comprend un compresseur C3 pour comprimer le dioxyde de carbone gazeux 450. Le gaz comprimé 13 est refroidi, épuré en eau et éventuellement en méthanol puis comprimé dans un compresseur C4, refroidi puis comprimé dans un compresseur C5. Le gaz comprimé dans le compresseur C5 se condense partiellement dans un échangeur de chaleur E2 de type à plaques et à ailettes, par exemple en aluminium brasé. Le gaz 13 est riche en dioxyde de carbone et contient au moins 90% mol de dioxyde de carbone, voire au moins 95% de dioxyde de carbone. Le fluide diphasique formé est envoyé à un séparateur de phases S1 qui produit un gaz 17 qui se réchauffe dans l'échangeur E2 et rejoint le gaz à comprimer dans le compresseur C5. Le liquide du séparateur de phases est renvoyé en partie comme liquide 21 qui est vaporisé dans l'échangeur E2 et rejoint le gaz à comprimer dans le compresseur C5. Le reste 17 du liquide du séparateur S1 est envoyé à une colonne de strippage R, dont le liquide de cuve 550 épuré en impuretés légères constitue le CO₂ liquéfié. Le gaz de la colonne R se réchauffe dans l'échangeur E2.
- [0053] Le gaz 13 peut être solidifié pour fournir un produit solide ou le solide peut être vaporisé pour former un gaz ou un liquide.
- [0054] Si le gaz 13 est suffisamment pur, la colonne R ne sera pas nécessaire.
- [0055] Les frigories nécessaires pour cette liquéfaction dans le liquéfacteur E2 sont récupérées au moins en partie par un cycle fermé. Le premier fluide intermédiaire gaz de cycle 11 se réchauffe dans l'échangeur de chaleur E2, est comprimé dans un compresseur C1 puis est éventuellement divisé en deux. Une partie du gaz de cycle arrive dans la partie la plus chaude de l'échangeur de chaleur E1 et se refroidit jusqu'à une température intermédiaire de l'échangeur E2. Le reste du gaz de cycle se refroidit dans l'échangeur E4 et les deux fluides refroidis sont mélangés pour former le gaz de cycle 11.
- [0056] Le compresseur C1 peut comprimer le gaz de cycle 11 juste suffisamment pour

vaincre les pertes de charge ou sinon peut être associé à une turbine qui détend le gaz de cycle.

- [0057] Le liquéfacteur 300 d'hydrogène comprend deux échangeurs de chaleur, un échangeur de chaleur de prérefroidissement E3 et un échangeur de chaleur final E5.
- [0058] L'hydrogène à liquéfier 250 se refroidit d'abord dans l'échangeur E3, ensuite dans un échangeur E6 et finalement dans l'échangeur E5 pour former l'hydrogène liquéfié 350.
- [0059] Un autre cycle fermé constitué par un deuxième fluide intermédiaire transfère des frigories du gaz naturel liquéfié vers l'échangeur de chaleur E3. Le gaz de cycle 39 est comprimé dans un compresseur C2 puis parcourt l'échangeur E1 du bout chaud au bout froid avant d'être divisé en deux. Une partie 41 du gaz 39 est détendue dans une turbine T1. Le reste 43 est envoyé au bout froid de l'échangeur E3 où il se condense partiellement, puis est envoyé à un séparateur de phases 37. Le gaz du séparateur mélangé au débit turbiné 41 devient le gaz 39 qui se réchauffe dans l'échangeur E3 en le parcourant du bout froid jusqu'au bout chaud.
- [0060] Le liquide 35 du séparateur est vaporisé dans un échangeur E6 et rejoint le séparateur 37.
- [0061] Le débit molaire D du deuxième fluide intermédiaire 39 et le débit molaire D1 de la fraction 3 du premier fluide intermédiaire échangeant de la chaleur avec le premier débit de gaz naturel liquéfié sont choisis de sorte que $0,9D < D1 < 1,3D$.
- [0062] Le premier et/ou le deuxième fluide intermédiaire 9, 39 contient au moins 50% mol d'azote, voire au moins 90% mol d'azote, ou même 99% mol d'azote.
- [0063] Le premier et/ou le deuxième fluide intermédiaire 9, 39 reste à l'état gazeux pendant tout refroidissement du procédé.
- [0064] Un débit 41, 43 ayant la même composition que le fluide intermédiaire 9, 11 est refroidi jusqu'à une température entre -120°C et -160°C et fournit du froid à une unité de liquéfaction ou de séparation opérant à une température entre -120°C et -160°C , par exemple un appareil de séparation d'air ou un liquéfacteur E3 d'hydrogène 27. un débit ayant la même composition que le fluide intermédiaire est refroidie jusqu'à une température entre -135°C et -155°C et fournit du froid à une unité de liquéfaction ou de séparation opérant à une température entre -135°C et -155°C , pour solidifier une partie de gaz riche en dioxyde de carbone liquéfié.
- [0065] Le fluide riche en méthane 1 est un liquide riche en méthane qui peut être préchauffé avant de refroidir le fluide intermédiaire 5 de l'étape a) par échange de chaleur avec au moins un autre débit de fluide intermédiaire ou de l'eau glycolée.
- [0066] Pour toutes les figures, l'écart de températures de l'échangeur de chaleur E2 au bout chaud est entre 2 et 10°C et l'écart de températures de l'échangeur de chaleur E2 de préférence ne dépasse pas 25°C .

[0067] Le cycle de fluide intermédiaire ne comprend pas de changement de phase pour transférer le froid du gaz naturel, liquéfié ou non, vers le gaz à liquéfier. Ainsi le fluide intermédiaire reste gazeux pendant tout le cycle et en particulier le fluide intermédiaire reste gazeux pendant l'échange de chaleur avec le fluide riche en méthane et ne se condense pas.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de liquéfaction et/ou de solidification d'un gaz (13) riche en dioxyde de carbone dans lequel au moins une partie des frigories pour la liquéfaction et/ou la solidification sont fournies par un fluide riche en méthane (1) à basse température dans lequel:

- a) le fluide riche en méthane est un liquide riche en méthane, par exemple du gaz naturel liquéfié ou du gaz riche en méthane à une température inférieure à -50°C , le fluide riche en méthane refroidit un fluide intermédiaire (5) à une pression entre 5 et 40 bara jusqu'à une première température entre -30°C et -100°C
- b) le fluide intermédiaire est comprimé (C, C1) sous forme gazeuse avant ou après le refroidissement jusqu'à la première température et envoyé à un échangeur de chaleur (E2) à une deuxième température entre -30°C et -80°C , de préférence entre -50°C et -55°C où il se réchauffe par échange de chaleur indirect avec le gaz riche en dioxyde de carbone qui se condense au moins partiellement et/ou se solidifie
- c) le fluide intermédiaire réchauffé dans l'échangeur de chaleur est divisé en deux, une partie (11) du fluide sortant de l'échangeur de chaleur à une température qui diffère d'au plus 10°C de la température de point de rosée du gaz riche en dioxyde de carbone à condenser au moins partiellement et qui est inférieure d'au moins 15°C à la température à laquelle le gaz riche en dioxyde de carbone rentre dans l'échangeur de chaleur à une première extrémité de celui-ci, cette partie constituant au moins 50 %, voire au moins 70%, du fluide intermédiaire rentrant dans l'échangeur de chaleur et la partie constituant au moins 50 % du fluide intermédiaire n'est pas réchauffée dans l'échangeur de chaleur et
 - i) n'est pas réchauffée en dehors de l'échangeur de chaleur ou
 - ii) est réchauffée en dehors de l'échangeur de chaleur en refroidissant un réfrigérant (19) et/ou le gaz riche en dioxyde de carbone
- e) une autre partie du fluide intermédiaire (9) se réchauffe jusqu'à la première extrémité de l'échangeur de chaleur et
- f) la partie constituant au moins 50% du fluide intermédiaire et l'autre partie sont mélangées et renvoyées être refroidies par le fluide riche en méthane de l'étape a), le fluide intermédiaire restant gazeux pendant l'échange de chaleur avec le fluide riche en méthane et le

- cycle de fluide intermédiaire ne comprenant pas de changement de phase.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel au moins une partie du fluide intermédiaire comprimé et réchauffé dans l'échangeur est détendue dans une turbine (T) jusqu'à une température entre -30°C et -80°C, de préférence entre -50°C et -55°C, et renvoyée à l'échangeur de chaleur (E2) pour être réchauffée et divisée en deux selon l'étape c).
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2 dans lequel du fluide intermédiaire détendu dans la turbine (T) est réchauffé dans l'échangeur de chaleur (E2), ensuite détendu dans une autre turbine jusqu'à une température entre -30°C et -80°C, de préférence entre -50°C et -55°C, et renvoyé à l'échangeur de chaleur pour être réchauffé et divisé en deux selon l'étape c).
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes où le gaz riche en CO₂ (13) est un gaz résiduaire d'un procédé d'adsorption par bascule de pression produisant un gaz enrichi en hydrogène par rapport au gaz alimentant le procédé d'adsorption et le gaz résiduaire appauvri en hydrogène par rapport au gaz alimentant le procédé d'adsorption.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fluide intermédiaire (9, 11) est contient au moins 90% mol d'azote ou de méthane ou est un réfrigérant mixte comprenant de au moins l'azote, du méthane et de l'éthane et/ou de l'éthylène.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit de fluide intermédiaire (5) est entre 10D/L et 25D/L où D est le débit de gaz riche en dioxyde de carbone (13) envoyé à l'échangeur de chaleur (E2) en Nm³/h et L est le nombre de flux de fluide intermédiaire dans l'échangeur de chaleur.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le gaz riche en dioxyde de carbone est comprimé dans un compresseur (V1, V2, C3, C4, C5) en amont de l'échangeur de chaleur ayant au moins deux étages et un refroidisseur interétage (E5) refroidi soit par une/la partie de fluide intermédiaire soit par l'eau (19) qui a été refroidie par la partie (11) de fluide intermédiaire.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7 dans lequel un refroidisseur interétage (E5) refroidi par une/la partie de fluide intermédiaire (11) à moins de -55°C refroidit un gaz riche en dioxyde de carbone à une pression inférieure à 5,1 bar abs.

- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le gaz riche en dioxyde de carbone (13) est refroidi dans un refroidisseur (E6) puis épuré en eau (P) en amont de l'échangeur de chaleur (E2) et la partie du fluide intermédiaire (11) sert à refroidir le gaz riche en dioxyde de carbone.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un débit ayant la même composition (41, 43) que le fluide intermédiaire est refroidie jusqu'à une température entre -120°C et -160°C et fournit du froid à une unité de liquéfaction ou de séparation (300) opérant à une température entre -120°C et -160°C, par exemple un appareil de séparation d'air ou un liquéfacteur d'hydrogène (27).
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un débit ayant la même composition (41, 43) que le fluide intermédiaire est refroidie jusqu'à une température entre -135°C et -155°C et fournit du froid à une unité de liquéfaction ou de séparation opérant à une température entre -135°C et -155°C, pour solidifier une partie de gaz (27) riche en dioxyde de carbone liquéfié.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fluide riche en méthane est un liquide (1) riche en méthane qui est préchauffé avant de refroidir le fluide intermédiaire (5) de l'étape a) par échange de chaleur avec au moins un autre débit de fluide intermédiaire ou de l'eau glycolée.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la compression (C, C1) de l'étape b) élève la pression du fluide intermédiaire de sorte que le fluide intermédiaire qui se réchauffe dans l'échangeur de chaleur (E2) sort de l'échangeur et est divisé alors qu'il est à une pression substantiellement égale à celle du fluide en amont de la compression de l'étape b).
- [Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fluide intermédiaire (5) est un gaz et n'est pas condensé par échange de chaleur avec le fluide riche en méthane (1).
- [Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'échangeur de chaleur (E2) est un échangeur à plaques brasées et à ailettes.