

DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE REFROIDISSEMENT D'UN FLUX D'UN FLUIDE CIBLE COMPORTANT MAJORITAIREMENT DU DIHYDROGÈNE ET UTILISATION ASSOCIÉE

Domaine technique de l'invention

La présente invention vise un dispositif de refroidissement d'un flux d'un fluide cible comportant majoritairement du dihydrogène, un procédé de refroidissement d'un flux d'un fluide cible comportant majoritairement du dihydrogène et une utilisation correspondante. Elle s'applique, par exemple, au domaine de la liquéfaction du dihydrogène obtenu par électrolyse de l'eau.

État de la technique

L'hydrogène est un vecteur énergétique produit majoritairement par reformage ou gazéification d'hydrocarbures et minoritairement par l'électrolyse de l'eau, la dissociation thermochimique de l'eau ou de la biomasse. Le recours croissant aux sources renouvelables d'électricité favorise le développement de l'électrolyse de l'eau pour la promotion d'un hydrogène neutre en émission de carbone. Cependant, l'hydrogène ainsi produit doit, par la suite, être conditionné afin d'être transporté. L'une de ces options consiste à le liquéfier.

Le procédé de liquéfaction de l'hydrogène se divise en trois grands blocs technologiques de température : la compression, le prérefroidissement (« pre-cooling », en anglais) et la réfrigération. Le prérefroidissement a pour but de baisser les températures d'entrée situées entre 273 K et 320 K du fluide d'hydrogène d'intérêt et du fluide servant à la réfrigération dans le bloc suivant, jusqu'à une température dite de prérefroidissement située entre 78 K et 120 K.

Le procédé d'électrolyse génère, pour chaque kilogramme d'hydrogène produit, huit kilogrammes d'oxygène. Cet oxygène est dans la plupart des cas relâché à l'atmosphère, il s'agit d'oxygène fatal.

Certains systèmes utilisent l'oxygène fatal co-généré au cours de l'électrolyse de l'eau pour le prérefroidissement de la liquéfaction de l'hydrogène en détendant l'oxygène comprimé en sortie de l'électrolyseur jusqu'à la pression atmosphérique. Cette opération permet d'abaisser sa température aux alentours de 140 K. Cet oxygène peut ainsi s'écouler à contresens dans un échangeur de chaleur d'où il ressort

à température ambiante, refroidissant ainsi l'hydrogène. L'oxygène est ensuite rejeté dans l'atmosphère.

Ces systèmes présentent comme principal inconvénient le danger de croiser un flux d'oxygène avec un flux d'hydrogène au sein d'un même échangeur de chaleur (en cas de fuite dans l'échangeur, et en cas d'explosion dans une mesure plus extrême).

Une amélioration des systèmes précédents propose d'utiliser un circuit tampon. L'oxygène refroidit ainsi, non pas l'hydrogène directement, mais un gaz inerte, de préférence l'azote, l'hélium ou le néon, qui refroidissent à leur tour l'hydrogène.

Néanmoins, cette amélioration impose l'utilisation additionnelle ou accrue de compresseurs à gaz afin de compenser les pertes de charges liées au circuit intermédiaire.

Il n'existe ainsi pas de solution économique (réduction de la taille des compresseurs) et à efficacité énergétique accrue pour la liquéfaction du dihydrogène et en particulier pour son cycle de prérefroidissement.

On connaît la demande de brevet GB 2 142 423 qui divulgue un dispositif de refroidissement d'un flux utilisant un fluide réfrigérant intermédiaire. Le fluide réfrigérant intermédiaire est sous forme gazeuse à température ambiante en entrée d'un compresseur et sous forme supercritique en sortie dudit compresseur après son refroidissement à température ambiante.

20

Objet 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 de refroidissement d'un flux d'un fluide cible comportant majoritairement du dihydrogène, qui comporte :

- un premier échangeur de chaleur configuré pour refroidir un fluide réfrigérant intermédiaire par échange thermique avec un flux de dioxygène détendu,
- un circuit fermé intermédiaire de transport du fluide réfrigérant intermédiaire depuis le premier échangeur de chaleur vers un deuxième échangeur de chaleur,
- un moyen de compression du fluide réfrigérant intermédiaire le long du circuit fermé intermédiaire,
- le fluide réfrigérant intermédiaire, configuré pour rester à l'état liquide ou supercritique au moins lors de la traversée du moyen de compression et

- le deuxième échangeur de chaleur configuré pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant intermédiaire refroidi dans le premier échangeur de chaleur.

Grâce à ces dispositions, il est possible de mettre en place un circuit tampon de refroidissement entre le flux de dioxygène et le flux de dihydrogène pour éviter des risques de sécurité sans toutefois nécessiter de compresseur à gaz pour comprimer le fluide réfrigérant intermédiaire. Ces dispositions permettent également de fournir une solution économique (réduction de la taille des compresseurs) et à efficacité énergétique accrue pour la liquéfaction du dihydrogène et en particulier pour son cycle de prérefroidissement par une valorisation optimisée de l'oxygène fatal co-produit au cours de l'électrolyse de l'eau. De plus, ces dispositions permettent une mise en œuvre opérationnelle simplifiée par rapport aux solutions existantes.

Dans des modes de réalisation, le fluide réfrigérant intermédiaire est majoritairement :

- un n-pentane,
- un i-butane,
- un n-hexane,
- un n-heptane,
- un n-octane,
- un 2-méthylpentane,
- un 2,2-diméthylbutane,
- de l'acétone,
- de l'éther,
- du méthanol,
- un n-butane ou
- de l'ammoniac.

Ces modes de réalisation permettent de mettre en œuvre un fluide réfrigérant présentant une large plage de température en état supercritique ou liquide.

L'utilisation d'un n-pentane présente l'utilisation la plus flexible, c'est-à-dire qu'aucune concession n'est à effectuer pour le garder sous forme liquide (température de fusion la plus basse).

Les utilisations d'un n-butane ou d'ammoniac sont avantageuses, mais requièrent la mise en œuvre du moyen de compression en aval du premier échangeur

ou alors de réduire d'une partie le pouvoir de refroidissement de ces fluides réfrigérants intermédiaires.

Dans des modes de réalisation, le deuxième échangeur de chaleur est configuré pour refroidir le flux de fluide cible avec, en plus du fluide réfrigérant intermédiaire, un flux de fluide réfrigérant, le dispositif comportant un circuit fermé de fluide réfrigérant, ce circuit comportant :

- un moyen de compression du fluide réfrigérant à basse pression en sortie du deuxième moyen de compression pour former un fluide réfrigérant à haute pression,
- un moyen d'insertion du fluide réfrigérant à haute pression dans le deuxième échangeur de chaleur,
- un moyen de détente du fluide réfrigérant à haute pression pour former un fluide réfrigérant à basse pression,
- un troisième échangeur de chaleur configuré pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant à basse pression et
- un moyen d'insertion du fluide réfrigérant à basse pression dans le deuxième échangeur de chaleur.

Ces modes de réalisation permettent d'améliorer la réalisation du refroidissement du fluide cible.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte un quatrième échangeur de chaleur configuré pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant à basse pression issu du moyen de détente du fluide réfrigérant à haute pression, le moyen d'insertion du fluide réfrigérant à basse pression dans le deuxième échangeur de chaleur étant configuré pour insérer le flux du fluide réfrigérant à basse pression issu du quatrième échangeur de chaleur.

Ces modes de réalisation permettent d'optimiser le processus de refroidissement du gaz fluide.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte le fluide réfrigérant, ce fluide réfrigérant étant majoritairement :

- de l'azote,
- de l'argon,
- un mélange d'azote et d'argon ou
- un mélange d'hydrocarbures et d'azote.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte un moyen de détente du dioxygène en amont du premier échangeur de chaleur.

Ces modes de réalisation permettent d'obtenir un flux de dioxygène issu d'un processus d'électrolyse susceptible de refroidir le fluide réfrigérant.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte un moyen d'électrolyse de l'eau, configuré pour produire du dioxygène et du dihydrogène, le dioxygène produit étant fourni au moyen de détente du dioxygène.

Ces modes de réalisation permettent de générer à la fois le fluide à refroidir et le dioxygène en permettant indirectement le refroidissement.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte un moyen d'injection du dihydrogène issu du moyen d'électrolyse de l'eau dans le deuxième échangeur de chaleur.

Ces modes de réalisation permettent de valoriser des sources renouvelables d'électricité afin de générer de l'hydrogène présentant un bilan carbone neutre.

Selon un deuxième aspect, la présente invention vise un procédé de refroidissement d'un flux d'un fluide cible comportant majoritairement du dihydrogène, qui comporte :

- une première étape d'échange de chaleur pour refroidir un fluide réfrigérant intermédiaire par échange thermique avec un flux de dioxygène détendu,
- une étape intermédiaire de circulation en circuit fermé du fluide réfrigérant intermédiaire depuis la première étape d'échange de chaleur vers une deuxième étape d'échange de chaleur,
- une étape de compression du fluide réfrigérant intermédiaire au cours de l'étape intermédiaire de circulation en circuit fermé et
- la deuxième étape d'échange de chaleur pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant intermédiaire refroidi au cours de la première étape d'échange de chaleur,

le fluide réfrigérant intermédiaire étant configuré pour rester à l'état liquide ou supercritique au moins lors de la réalisation de l'étape de compression.

Ce procédé présente les mêmes avantages que le dispositif objet de la présente invention.

Selon un troisième aspect, la présente invention vise l'utilisation d'un flux majoritairement de n-pentane en état supercritique ou liquide en circuit fermé pour refroidir un corps par accumulation de frigories au cours de l'échange thermique entre un flux majoritairement de n-pentane comprimé et majoritairement un flux de dioxygène.

Cette utilisation présente les mêmes avantages que le dispositif objet de la présente invention.

Dans des modes de réalisation, le corps est majoritairement un flux de dihydrogène.

10 Dans des modes de réalisation, le corps est majoritairement un corps solide.

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 :

- La figure 1 représente, schématiquement, un premier mode de réalisation particulier du dispositif objet de la présente invention et
- La figure 2 représente, schématiquement et sous forme d'un logigramme, une succession d'étapes particulière du procédé objet de la présente invention.

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.

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

On note ici que le terme « majoritairement » désigne une majorité relative parmi d'autres composés ou une majorité absolue d'un composé dans un mélange. Le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 30% du composé désigné.

Dans des variantes, le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 40% du composé désigné.

Dans des variantes, le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 50% du composé désigné.

Dans des variantes, le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 60% du composé désigné.

5 Dans des variantes, le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 70% du composé désigné.

Dans des variantes, le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 80% du composé désigné.

10 Dans des variantes, le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 85% du composé désigné.

Dans des variantes, le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 90% du composé désigné.

Dans des variantes, le terme « majoritairement » désigne une composition comportant au moins 95% du composé désigné.

15 On note ici que le fluide 101 cible à refroidir est préférentiellement majoritairement un gaz et, encore plus préférentiellement majoritairement de l'hydrogène. Un tel gaz peut également être majoritairement :

- du méthane,
- du dioxyde de carbone,
- 20 - du monoxyde de carbone,
- de l'azote ou
- de l'argon.

25 De manière générale, le fluide à réfrigérer peut viser tout fluide ou mélange de fluide dont la température d'ébullition est supérieure à 275K et la température de cristallisation est comprise entre 80K et 200K.

On observe, sur la figure 1, qui n'est pas à l'échelle, une vue schématique d'un mode de réalisation du dispositif 100 objet de la présente invention.

30 On note que ce dispositif 100 forme le dispositif de refroidissement d'un système (non référencé) plus large comportant les systèmes de transport, de refroidissement et de compression du fluide à prérefroidir. Dans la figure 1, ce système comporte :

- une entrée 1025 pour fluide à refroidir, le flux de fluide 101 traversant successivement le deuxième échangeur 125 de chaleur, le troisième échangeur 160

de chaleur et le quatrième échangeur 180 de chaleur lorsque ce quatrième échangeur 180 est présent,

- un étage de refroidissement 1010 du fluide avec deux sorties :
- une sortie pour fluide de refroidissement, pouvant être le fluide à refroidir, à

5 basse pression 1020 et

- une sortie pour fluide de refroidissement à moyenne pression 1015,

les flux de fluide de refroidissement à basse pression 1020 et à moyenne pression 1015 traversant successivement le quatrième échangeur 180 de chaleur lorsque présent, le troisième échangeur 160 de chaleur et le deuxième échangeur 125
10 de chaleur avant d'atteindre un étage 1005 de compression et

- ledit étage de compression comportant une sortie pour fluide de refroidissement à haute pression 1030,

le flux de fluide de refroidissement à haute pression traversant successivement le deuxième échangeur 125 de chaleur, le troisième échangeur 160 de chaleur et le
15 quatrième échangeur 180 de chaleur.

On note que des dispositifs d'un même type, par exemple compresseurs ou échangeurs, peuvent ne pas être des dispositifs distincts, mais des étages d'un dispositif unique pour tout ou partie des dispositifs d'un type donné. Par exemple, le deuxième échangeur 125, le troisième échangeur 160 et le quatrième échangeur 180
20 peuvent correspondre à trois étages distincts d'un échangeur unique.

On note que, dans des variantes, le quatrième échangeur 180 est absent du dispositif 100.

Le dispositif 100 de refroidissement d'un flux d'un fluide comporte :

- un premier échangeur 105 de chaleur configuré pour refroidir un fluide 110 réfrigérant intermédiaire par échange thermique avec un flux de dioxygène 115
25 détendu,

- un circuit 120 fermé intermédiaire de transport du fluide réfrigérant intermédiaire depuis le premier échangeur de chaleur vers un deuxième échangeur 125 de chaleur,

- un moyen 130 de compression du fluide réfrigérant intermédiaire le long du
30 circuit fermé intermédiaire,

- le fluide 110 réfrigérant intermédiaire, configuré pour rester à l'état liquide ou supercritique au moins lors de la traversée du moyen de compression et

- le deuxième échangeur 125 de chaleur configuré pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant intermédiaire refroidi dans le premier échangeur de chaleur.

Le premier échangeur 105 de chaleur est, par exemple, un échangeur à plaques, à spirales, à tubes, à faisceau tubulaire ou à ailettes. Ces exemples sont également applicables aux deuxième, troisième et quatrième échangeurs, 125 et 160, et 180 de chaleur.

Le fluide 110 réfrigérant intermédiaire est sélectionné pour la capacité dudit fluide 110 à demeurer dans un état liquide ou supercritique au moins sous l'action du moyen 130 de compression. Préférentiellement, ce fluide 110 réfrigérant intermédiaire demeure à l'état liquide ou supercritique tout au long du circuit 120 fermé.

Dans des modes de réalisation préférentiels, le fluide 110 réfrigérant intermédiaire est configuré pour présenter des températures d'ébullition et de fusion à pression atmosphérique de respectivement supérieure à 300 K et inférieure à au moins 200 K.

Dans des modes de réalisation préférentiels, le fluide 110 réfrigérant intermédiaire est configuré pour présenter un rapport de débit massique de $4,8 \text{ kg}_{\text{C5}}/\text{kg}_{\text{LH2}}$.

Ainsi, en fonction du dimensionnement et du type de moyen 130 de compression, la nature du fluide réfrigérant intermédiaire peut varier. Dans des variantes préférentielles, le fluide 110 réfrigérant intermédiaire est majoritairement :

- un n-pentane,
- un i-butane,
- un n-hexane,
- un n-heptane,
- un n-octane,
- un 2-méthylpentane,
- un 2,2-diméthylbutane,
- de l'acétone,
- de l'éther,
- du méthanol,
- un n-butane ou
- de l'ammoniac.

Dans d'autres variantes, le fluide 110 réfrigérant est majoritairement de l'ammoniac mis en œuvre à une pression inférieure à 8 bara utilisé sur une plage 200 K – 300 K. Ce fluide 110 réfrigérant est liquide après avoir été refroidi par l'oxygène et pourra donc être pompé et/ou comprimé. L'ammoniac est en revanche gazeux à température supérieure à 240 K environ.

Dans d'autres variantes, le fluide 110 réfrigérant est majoritairement du n-butane à pression inférieure à 1,5 bara qui peut être utilisé sur la plage 140 K – 300 K. Comme l'ammoniac, le n-butane est liquide après refroidissement par l'oxygène et donc peut être pompé, mais gazeux à température supérieure à 283 K. Il est ainsi possible d'atteindre des températures plus basses.

Ces variantes impliquent de mettre en œuvre une pompe cryogénique dont le coût est a priori plus élevé, mais demeure moindre qu'un compresseur. Ces variantes impliquent également une difficulté supplémentaire dans l'optimisation du procédé dû à la gestion du changement d'état.

Dans d'autres variantes, le fluide 110 réfrigérant intermédiaire est acheminé vers le deuxième échangeur 125 par transport du fluide 110 réfrigérant non pas par canalisation, mais par stockage mobile. Ceci pourrait être le cas pour une production insulaire d'hydrogène dont la liquéfaction se fait ailleurs. Le fluide 110 réfrigérant intermédiaire issu du deuxième échangeur 125 est alors acheminé par transport vers le premier échangeur 105 (et optionnellement le moyen 130 de compression).

Préférentiellement, le moyen 130 de compression est positionné entre en aval du deuxième échangeur 125 et en amont du premier échangeur 105 le long de l'écoulement du flux de fluide 110 réfrigérant.

Le flux majoritairement de dioxygène 115 peut provenir d'un stockage dédié ou, préférentiellement, d'un moyen 175 d'électrolyse de l'eau. Dans tous les cas, le flux majoritairement de dioxygène 115 est préférentiellement détendu avant d'être inséré dans le premier échangeur 105 de chaleur. Cette détente est assurée par un moyen 170 de détente. Un tel moyen 170 de détente peut être de tout type connu tel, par exemple, une turbine de détente, une vanne de détente ou un turbodétendeur (« turboexpander », en anglais).

Dans des variantes, le flux majoritairement de dioxygène est relâché dans l'atmosphère une fois mis en œuvre dans le premier échangeur 105 de chaleur.

Ainsi, comme on le comprend, dans certains modes de réalisation, le dispositif 100 comporte un moyen 170 de détente du dioxygène en amont du premier échangeur 105 de chaleur.

5 Dans des modes de réalisation, le moyen 170 de détente est configuré pour abaisser la pression du flux de dioxygène de 30 bara à 1,1 bara, préférentiellement à température ambiante. De tels modes de réalisation permettent d'abaisser la température du flux de dioxygène à 119 K (-154°C).

De plus, comme on le comprend, dans certains modes de réalisation, le dispositif 100 comporte un moyen 175 d'électrolyse de l'eau, configuré pour produire du 10 dioxygène et du dihydrogène, le dioxygène produit étant fourni au moyen 170 de détente du dioxygène. Un tel moyen 175 d'électrolyse de l'eau est, par exemple, un électrolyseur. Préférentiellement, le premier échangeur 105 de chaleur est positionné au plus proche du moyen 175 d'électrolyse pour diminuer les pertes de charge de l'oxygène généré au cours du processus d'électrolyse de l'eau.

15 Préférentiellement, le rapport de débit massique entre le dioxygène et le dihydrogène générés par le moyen 175 d'électrolyse est configuré pour atteindre 8 kgO₂/kgLH₂, tel que déterminé par la stœchiométrie de la réaction d'électrolyse.

Dans des modes de réalisation, tel que celui représenté en figure 1, le flux de fluide 101 cible à refroidir est majoritairement du dihydrogène, le dispositif 100 20 comportant un moyen 1025 d'injection du dihydrogène issu du moyen 175 d'électrolyse de l'eau dans le deuxième échangeur 125 de chaleur.

Le circuit 120 fermé a pour fonction d'accumuler des frigories dans le premier échangeur 105 de chaleur pour les restituer dans le deuxième échangeur 125 de chaleur. Ce circuit 120 comporte ainsi, le long du flux de fluide réfrigérant intermédiaire, 25 a minima les deux échangeurs, 105 et 125 ainsi qu'un moyen 130 de compression du fluide réfrigérant intermédiaire issu du deuxième échangeur 125 de chaleur.

Ce moyen 130 de compression est, par exemple, une pompe, préférentiellement centrifuge. Dans des variantes, le moyen 130 de compression est un turbocompresseur (« turbocompressor », en anglais), un compresseur mécanique ou 30 alternatif.

Dans des modes de réalisation préférentiels, le moyen 130 de compression est configuré pour comprimer le fluide 110 réfrigérant intermédiaire à une pression de 3 bara.

Les conditions optimales de fonctionnement de la présente invention dans le cadre de l'utilisation d'un n-pentane sont rencontrées pour les paramètres définis tels que :

Tableau 1

Paramètre	Borne inférieure	Borne supérieure
Pression [bara]	1,0	15
Ratio ($\text{kg}_{\text{C5}}/\text{kg}_{\text{LH2}}$)	4,0	10
Température refroidissement (K)	136	230

5 Si le débit en fluide réfrigérant intermédiaire liquide (défini par le ratio $\text{kg}_{\text{C5}}/\text{kg}_{\text{LH2}}$, car relatif et proportionnel à la quantité de H_2 à liquéfier) est trop faible, il y a un risque de cristallisation du liquide dans le deuxième échangeur 125 de chaleur en raison du refroidissement excessif par l'oxygène. Si le débit en fluide 110 réfrigérant intermédiaire liquide est trop élevé, ce fluide 110 ne sera pas refroidi à une température
10 suffisamment basse pour refroidir suffisamment les fluides au cours du refroidissement de l'hydrogène.

Si la pression du fluide 110 réfrigérant intermédiaire est trop basse, il y a un risque que le fluide ne circule plus, car ne compensant pas assez les pertes de charge induites par l'écoulement dans le circuit 120.

15 Dans des modes de réalisation, les valeurs de paramètre des flux sont :

Tableau 2

Paramètre	Borne inférieure	Borne supérieure
Pression entrée O_2 [bara]	10	80
Pression sortie O_2 [bara]	1	9
Pression C_5 [bara]	1,0	30
Ratio ($\text{kg}_{\text{C5}}/\text{kg}_{\text{LH2}}$)	1,5	5,5
Pression haute H_2 ref [bara]	20	80

Pression moyenne H ₂ ref [bara]	4	10
Pression basse H ₂ ref [bara]	1	2.5
Ratio (kg _{N2} /kg _{LH2})	14,5	30
Pression haute N ₂ [bara]	25	63
Pression basse N ₂ [bara]	1	5

Dans des modes de réalisation préférentiels, tel que celui représenté en figure 1, le deuxième échangeur 125 de chaleur est configuré pour refroidir le flux de fluide 101 cible avec, en plus du fluide 110 réfrigérant intermédiaire, un flux de fluide 135 réfrigérant, le dispositif comportant un circuit 140 fermé de fluide réfrigérant, ce circuit comportant :

- un moyen 145 de compression du fluide réfrigérant à basse pression en sortie du deuxième échangeur 125 de chaleur pour former un fluide réfrigérant à haute pression,

- un moyen 150 d'insertion du fluide réfrigérant à haute pression dans le deuxième échangeur de chaleur,

- un moyen 155 de détente du fluide réfrigérant à haute pression pour former un fluide réfrigérant à basse pression,

- un troisième échangeur 160 de chaleur configuré pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant à basse pression et

- un moyen 165 d'insertion du fluide réfrigérant à basse pression dans le deuxième échangeur de chaleur.

Le fluide 135 réfrigérant peut être de tout type susceptible d'accumuler des frigories pour les restituer au flux de fluide 101 cible. Préférentiellement, ce fluide 135 réfrigérant comporte au moins partiellement de l'azote. Préférentiellement, ce fluide 135 réfrigérant comporte au moins 75% d'azote. Préférentiellement, ce fluide 135 réfrigérant est intégralement constitué (aux impuretés près) d'azote.

Dans des variantes, le fluide 135 réfrigérant est majoritairement :

- de l'argon,

- un mélange d'azote et d'argon ou

- un mélange d'hydrocarbures et d'azote.

Dans des variantes, le fluide 135 réfrigérant est un mélange de fluide comportant majoritairement un ou plusieurs composés parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane et leurs isomères.

5 Le circuit 140 fermé a pour objectif de ne pas relâcher de fluide réfrigérant dans l'atmosphère et son objectif consiste à ce que le fluide réfrigérant 135 accumule des frigories et en restitue dans le deuxième échangeur 125 et, qu'après détente par le moyen 155 de détente, ce fluide réfrigérant 135 participe au refroidissement du fluide 101 cible dans les troisième, et optionnellement quatrième, échangeurs, 160 et/ou 180.

10 Après échange entre le fluide 110 réfrigérant intermédiaire à basse pression et le dioxygène 115 détendu, le fluide 135 réfrigérant est comprimé par le moyen 145 de compression.

Le moyen 145 de compression est, par exemple, un turbocompresseur, un compresseur mécanique ou alternatif. Dans des variantes, le moyen 145 de compression est une pompe, préférentiellement centrifuge. Optionnellement, plusieurs compresseurs ou pompes sont positionnés en série pour former le moyen 145 de compression.

Dans des modes de réalisation préférentiels, le moyen 145 de compression est configuré pour comprimer le fluide réfrigérant 135 de 1,1 bara à 50 bara.

20 Dans des modes de réalisation préférentiels, le rapport de débit massique dans le circuit 140 fermé est de $18 \text{ kg}_{\text{N}_2}/\text{kg}_{\text{LH}_2}$.

Le fluide 135 réfrigérant comprimé (dit à « haute pression ») est ensuite réinjecté dans le deuxième échangeur 125 de chaleur via le moyen 150 d'insertion. Ce moyen 150 d'insertion est, par exemple, une tubulure configurée pour relier la sortie du moyen 145 de compression et le deuxième échangeur 125 de chaleur.

Dans des modes de réalisation préférentiels, le deuxième échangeur 125 de chaleur est configuré pour abaisser la température du fluide réfrigérant 135 comprimé à 200 K (-73°C).

30 En aval du deuxième passage dans le deuxième échangeur 125 de chaleur, le fluide 135 réfrigérant à haute pression est détendu via le moyen 155 de détente. Ce moyen 155 de détente est, par exemple, une turbine de détente, une vanne de détente ou un turbodétendeur.

Dans des modes de réalisation préférentiels, le moyen 155 de détente est configuré pour abaisser la pression du fluide réfrigérant 135 de 50 bara à 1,1 bara, entraînant un abaissement de la température du fluide réfrigérant 135 à 78,06 K.

Une fois détendu pour former le fluide 135 réfrigérant à basse pression, ce fluide
5 est injecté dans le troisième échangeur 160 de chaleur via le moyen 165 d'insertion. Ce moyen 165 d'insertion est, par exemple, une tubulure dédiée configurée pour relier la sortie du moyen 155 de détente au troisième échangeur 160 de chaleur.

Dans des modes de réalisation, tel que celui représenté en figure 1, le dispositif
100 comporte, de plus, un quatrième échangeur 180 de chaleur configuré pour refroidir
10 le fluide 101 cible. Ce quatrième échangeur 180 de chaleur est positionné en aval le long du circuit de fluide 101 entrant dans le dispositif par l'entrée 1025. Dans de tels modes de réalisation, le moyen 165 d'insertion peut être configuré pour injecter le fluide 135 réfrigérant à basse pression dans le quatrième échangeur 180, le fluide 135 réfrigérant issu du quatrième échangeur 180 étant ensuite injecté dans le troisième
15 échangeur 160 avant d'être injecté dans le deuxième échangeur 125.

Dans des modes de réalisation préférentiels, le quatrième échangeur 180 est configuré pour réaliser une conversion catalytique à partir d'un flux de fluide 101 cible présentant une température inférieure à 100 K pour produire un flux de fluide 101 présentant une température avoisinant les 80 K.

Des variantes non représentées de la présente invention peuvent consister à :
20 - ajouter des moyens 130 de compression supplémentaires,
- déplacer la position du moyen 130 de compression dans le circuit 120 de fluide 110 réfrigérant intermédiaire,
- ajouter des échangeurs intermédiaires, similaires au premier échangeur 105 de
25 chaleur,
- ajouter des moyens 145 de compression supplémentaires ;
- modifier le nombre d'échangeurs parmi les deuxième, troisième et quatrième échangeurs, 125, 160 et 180 et/ou
- réaliser toute ou partie du refroidissement (catalyse) dans une colonne
30 d'absorption.

On observe, en figure 2, schématiquement, un mode de réalisation particulier du procédé 200 objet de la présente invention. Ce procédé 200 de refroidissement d'un flux d'un fluide cible, comporte :

- une première étape 205 d'échange de chaleur pour refroidir un fluide réfrigérant intermédiaire par échange thermique avec un flux de dioxygène détendu,
 - une étape 210 intermédiaire de circulation en circuit fermé du fluide réfrigérant intermédiaire depuis la première étape d'échange de chaleur vers une deuxième étape d'échange de chaleur,
 - une étape de 215 compression du fluide réfrigérant intermédiaire au cours de l'étape 210 intermédiaire de circulation en circuit fermé et
 - la deuxième étape 220 d'échange de chaleur pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant intermédiaire refroidi au cours de la première étape d'échange de chaleur,
- le fluide réfrigérant intermédiaire étant configuré pour rester à l'état liquide ou supercritique au moins lors de la réalisation de l'étape de compression.
- Ces étapes sont décrites mutatis mutandis en regard de la figure 1.
- On comprend également que la présente invention vise l'utilisation d'un flux majoritairement de n-pentane en état supercritique ou liquide en circuit fermé pour refroidir majoritairement un corps par accumulation de frigories au cours de l'échange thermique entre un flux majoritairement de n-pentane comprimé et un flux majoritairement de dioxygène.
- Dans des modes de réalisation, le corps est majoritairement un flux de dihydrogène.
- Dans des modes de réalisation, le corps est majoritairement un corps solide.
- Ainsi, comme on le comprend, contrairement aux solutions mises en œuvre jusqu'à présent, la présente invention met en œuvre une boucle de réfrigération intermédiaire constituée d'un fluide liquide qui récupère la puissance réfrigérante de l'oxygène détendu directement en sortie de l'électrolyseur. Ainsi, la présente invention sépare les unités utilisant de l'oxygène des unités utilisant l'hydrogène. La présente invention bénéficie d'au moins deux avantages principaux sur les solutions existantes :
- la présente invention permet le remplacement des compresseurs compensant les pertes de charge par des pompes centrifuges dont le coût en capital et en énergie est bien moindre ;
 - la présente invention permet d'augmenter la puissance de réfrigération de l'oxygène, car détendue sur une plus large plage de pressions.

Enfin, un dernier bénéfice plus situationnel peut être cité : comparée aux solutions existantes mettant en œuvre un gaz inerte comme du néon, la présente invention permet la réduction du coût d'achat du réfrigérant intermédiaire, les liquides envisagés étant moins chers.

5 La présente invention présente un intérêt dans les cas de production d'hydrogène liquide juxtaposée à la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau et où la valorisation de l'oxygène n'est pas rentable en raison de difficulté liée à son conditionnement et/ou à sa vente sur les marchés. Cette dernière condition semble notamment remplie, car l'oxygène est le plus souvent simplement rejeté à
10 l'atmosphère.

La présente invention présente également un intérêt dans le cas de production de e-méthane liquide à partir de dioxyde de carbone et d'hydrogène produit par électrolyse de l'eau où la valorisation de l'oxygène n'est pas rentable pour les mêmes raisons que cité précédemment

15 Par ailleurs, la présente invention présente l'avantage de réduire la consommation électrique ce qui s'avère être un atout dégageant deux tendances :
- plus la capacité est importante et plus la présente invention est intéressante et
- plus le coût d'achat d'électricité est important et plus la présente invention est intéressante.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif (100) de refroidissement d'un flux (101) d'un fluide cible comportant majoritairement du dihydrogène, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un premier échangeur (105) de chaleur configuré pour refroidir un fluide (110) réfrigérant intermédiaire par échange thermique avec un flux de dioxygène (115) détendu,
- un circuit (120) fermé intermédiaire de transport du fluide réfrigérant intermédiaire depuis le premier échangeur de chaleur vers un deuxième échangeur (125) de chaleur,
- un moyen (130) de compression du fluide réfrigérant intermédiaire le long du circuit fermé intermédiaire,
- le fluide réfrigérant intermédiaire, configuré pour rester à l'état liquide ou supercritique au moins lors de la traversée du moyen de compression et
- le deuxième échangeur de chaleur configuré pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant intermédiaire refroidi dans le premier échangeur de chaleur.

2. Dispositif (100) selon la revendication 1, dans lequel le fluide (110) réfrigérant intermédiaire est majoritairement :

- un n-pentane,
- un i-butane,
- un n-hexane,
- un n-heptane,
- un n-octane,
- un 2-méthylpentane,
- un 2,2-diméthylbutane,
- de l'acétone,
- de l'éther,
- du méthanol,
- un n-butane ou
- de l'ammoniac.

3. Dispositif (100) selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le deuxième échangeur (125) de chaleur est configuré pour refroidir le flux de fluide (101) cible avec, en plus du fluide (110) réfrigérant intermédiaire, un flux de fluide (135) réfrigérant, le dispositif comportant un circuit (140) fermé de fluide réfrigérant, ce circuit

5 comportant :

- un moyen (145) de compression du fluide réfrigérant à basse pression en sortie du deuxième échangeur (125) pour former un fluide réfrigérant à haute pression,

- un moyen (150) d'insertion du fluide réfrigérant à haute pression dans le deuxième échangeur de chaleur,

10 - un moyen (155) de détente du fluide réfrigérant à haute pression pour former un fluide réfrigérant à basse pression,

- un troisième échangeur (160) de chaleur configuré pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant à basse pression et

15 - un moyen (165) d'insertion du fluide réfrigérant à basse pression dans le deuxième échangeur de chaleur.

4. Dispositif (100) selon la revendication 3, qui comporte un quatrième échangeur (180) de chaleur configuré pour refroidir le flux du fluide (101) cible par échange thermique avec le fluide (135) réfrigérant à basse pression issu du moyen (155) de détente du fluide réfrigérant à haute pression, le moyen (165) d'insertion du fluide réfrigérant à basse pression dans le deuxième échangeur (160) de chaleur étant configuré pour insérer le flux du fluide réfrigérant à basse pression issu du quatrième

20 échangeur de chaleur.

25 5. Dispositif (100) selon l'une des revendications 3 ou 4, comportant le fluide (135) réfrigérant, dans lequel le fluide réfrigérant est majoritairement :

- de l'azote,

- de l'argon,

- un mélange d'azote et d'argon ou

30 - un mélange d'hydrocarbures et d'azote.

6. Dispositif (100) selon l'une des revendications 1 à 5, qui comporte un moyen (170) de détente du dioxygène en amont du premier échangeur (105) de chaleur.

7. Dispositif (100) selon la revendication 6, qui comporte un moyen (175) d'électrolyse de l'eau, configuré pour produire du dioxygène et du dihydrogène, le dioxygène produit étant fourni au moyen (170) de détente du dioxygène.

5 8. Dispositif (100) selon la revendication 7, qui comporte un moyen (1025) d'injection du dihydrogène issu du moyen d'électrolyse de l'eau dans le deuxième échangeur (125) de chaleur.

9. Procédé (200) de refroidissement d'un flux d'un fluide cible comportant
10 majoritairement du dihydrogène, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une première étape (205) d'échange de chaleur pour refroidir un fluide réfrigérant intermédiaire par échange thermique avec un flux de dioxygène détendu,
- une étape (210) intermédiaire de circulation en circuit fermé du fluide réfrigérant intermédiaire depuis la première étape d'échange de chaleur vers une deuxième étape
15 d'échange de chaleur,

- une étape de (215) compression du fluide réfrigérant intermédiaire au cours de l'étape intermédiaire de circulation en circuit fermé et

- la deuxième étape (220) d'échange de chaleur pour refroidir le flux du fluide cible par échange thermique avec le fluide réfrigérant intermédiaire refroidi au cours
20 de la première étape d'échange de chaleur,

le fluide réfrigérant intermédiaire étant configuré pour rester à l'état liquide ou supercritique au moins lors de la réalisation de l'étape de compression.