

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. Mira – Bejaïa.
Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique



Cryogénie

Cours

Destiné aux étudiants de Licence 3
Spécialité : Energétique

Messaoud HAMDI

Docteur en Génie Mécanique
Département de Génie Mécanique – Faculté de Technologie
Université A. MIRA de Bejaia
messaoud.hamdi@univ-bejaia.dz

Année Universitaire : 2022/2023

Table des matières

Chapitre I : Généralités et rappels thermodynamique

I. 1. Introduction.....	1
I. 2. Historique et domaine d'utilisation de la cryogénie.....	1
I. 3. Rappels thermodynamique.....	4

Chapitre II : Les fluides cryogéniques

II. 1. Introduction.....	15
II. 2. Les fluides cryogéniques.....	16
II. 2. Les dangers des fluides cryogéniques	21

Chapitre III : Procédés de liquéfaction des gaz

III. 1. Procédés de liquéfaction des gaz	23
III. 2. Détente de Joule-Thomson.....	24
III. 3. Détente isentropique.....	29

Chapitre IV : Cycles théoriques

IV. 1. Cycle idéal de Carnot pour la réfrigération et les cycles thermiques de réfrigération.....	31
IV. 2. Cycle idéal pour la liquéfaction.....	33

Chapitre V : Les cycles réels de liquéfaction

V. 1. Cycle de Linde -Hampson.....	37
V. 2. Cycle de Claude.....	42

Chapitre VI : Séparation des gaz

VI. 1. Introduction.....	48
VI. 2. Techniques de séparation.....	48

Références bibliographiques

Préface

Ce cours de cryogénie s'adresse aux étudiants de Troisième année Licence Génie Mécanique spécialité Energétique (dans le cadre du système L.M.D). On a inclus dans ce cours de nombreux exemples typiques d'applications.

Le manuscrit constitue une introduction à la cryogénie et l'essentiel de ce qu'un étudiant doit savoir. Il fournit les bases nécessaires à la compréhension de la production des basses températures.

Son contenu résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart sont cités dans les références bibliographiques. Afin d'améliorer la qualité de ce cours nous encourageons toutes les critiques et remarques et nous vous remercions par avance.

M. HAMDI, Janvier 2023

Chapitre I. Généralités et rappels thermodynamiques

I. 1 Introduction

La cryogénie, science et technologie des températures inférieures à 120 K, a entamé son deuxième siècle d'existence [1]. Elle est le résultat d'une conjonction historique du progrès scientifique (déplacement progressif de la thermodynamique au cours du XIXe siècle, de la théorie macroscopique de l'énergie de J Joule et S Carnot, à la mécanique statistique des particules microscopique de L Boltzmann et J W Gibbs) et du progrès technologique (poursuite de la liquéfaction des gaz atmosphériques jusque là considérés comme « non condensables », faisant appel aux études des propriétés des substances chimiques pures et de leurs mélanges, les appareils de compression, l'écoulement et les transferts de chaleur des fluides et les techniques d'isolation thermique).

Les développements simultanés de la technologie et de la physique aux basses températures sont intimement liés à la « course » à la liquéfaction des gaz appelés « permanents » ; hydrogène, azote, oxygène.

I. 2 Historique et domaine d'utilisation de la cryogénie

Avoir de très basses températures, c'était l'objectif de grands nombres de chercheurs scientifiques et des physiciens. Commenant par la première liquéfaction de l'air (L.Cailletet et R.Picret 1877) et la première séparation de l'oxygène et de l'azote (K.Olszewski et S.Wroblewsk 1883) furent rapidement suivies par la liquéfaction de l'hydrogène, rendu possible par l'invention d'un réservoir isolé sous vide avec écran de rayonnement (J.Dewar, 1898).

Ce pendant, ce fut la première liquéfaction de l'hélium (H.Kamerlingh onnes, 1908) qui ouvrit la voie de la recherche sur la matière condensée aux basses températures, un domaine qui est aujourd'hui encore un aspect majeur de la recherche et qui engendra la découverte de nouveaux phénomènes tels que la

supraconductivité (H.Kamerlingh Onnes ,1911) et la superfluidité (W.Hkeesom,1928) qui ne furent expliqués qu'au cours de la deuxième moitié du XXe siècle, avec l'émergence de la mécanique quantique. il est intéressant de rappeler qu'à l'époque où la plupart des expériences en physique étaient menées par des chercheurs indépendants travaillant avec de petits appareils, le laboratoire de H.Kamerlingh onnes à Leyde fut le premier exemple de recherche scientifique à « grande échelle » depuis, la cryogénie n'a cessé de progresser vers des températures de plus en plus basses (figure 1) atteignant aujourd'hui des valeurs d'environ 0.1 nK dans les laboratoires spécialisés grâce à l'association de techniques de dilution de l'hélium et de désaimantation adiabatique

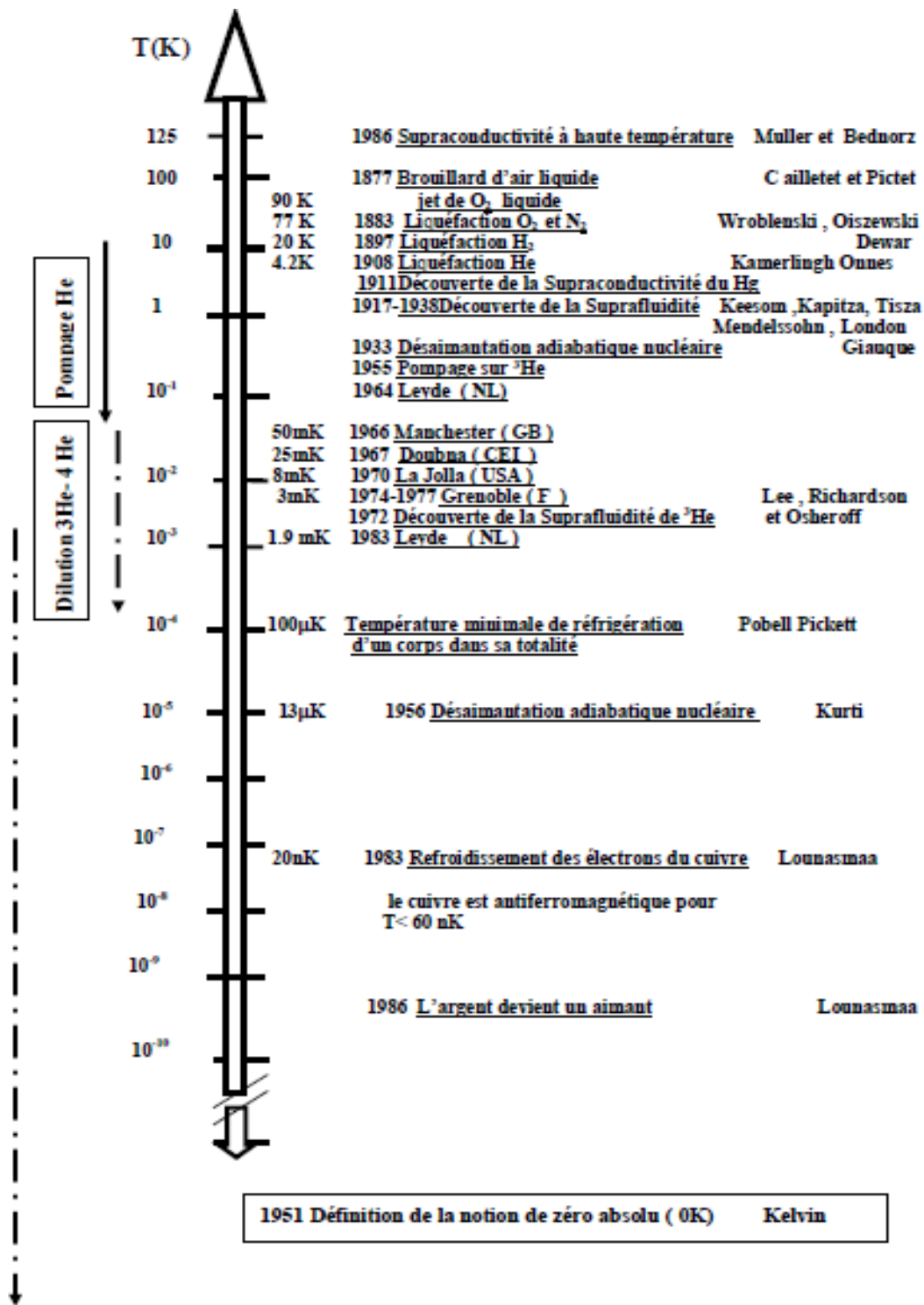


Figure I.1. Différentes étapes vers les basses températures et leurs acteurs.

De très nombreuses branches d'activité scientifiques et techniques utilisent actuellement la cryogénie :

- les sciences physiques étudient des phénomènes spécifiques des basses températures ou qui exigent d'y travailler : supraconductivité, physique

nucléaire, magnétisme, technique des gyroscopes de haute précision, électronique appliquée, etc.

- l'industrie chimique fait un usage croissant de l'oxygène pour les réactions et surtout de l'azote pour l'inertage des atmosphères. La production en quantité massive de l'éthylène ne peut se faire qu'à l'aide des basses températures pour sa séparation et sa purification finale.
- La biologie utilise le froid pour conserver divers produits (par lyophilisation), pour la préparation de produits pharmaceutiques et pour de nombreuses autres opérations.
- La médecine et la chirurgie emploient depuis longtemps des produits de base préparés grâce à la cryogénie : oxygène, protoxyde d'azote, plasma sanguin, etc.
- Les liquides cryogéniques usuels tels que l'oxygène et l'azote et les gaz rares de l'air sont employés en quantités massives dans la sidérurgie et la métallurgie (notamment argon/hélium pour la soudure)
- Quant aux industries spatiales, on sait que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et l'hélium liquide sont à la base même de leur existence. L'oxygène et l'hydrogène liquides assurent la propulsion des fusées, l'azote et l'hélium sont indispensables pour assurer l'inertage et le bon fonctionnement notamment des pompes d'alimentation à grand débit des moteurs de fusées.

L'utilisation du froid pour le traitement, la production ou la transformation des gaz constitue donc actuellement un des fondements essentiels de l'industrie moderne.

I. 3 Rappels thermodynamiques

Cette section présente un bref résumé des concepts importants de la thermodynamique, à utiliser comme base pour la discussion ultérieure de l'ingénierie cryogénique.

La thermodynamique étudie les systèmes macroscopiques, composés d'un grand nombre de «particules», telles que des atomes, des molécules, des amas et des

électrons. Les propriétés macroscopiques du système sont les valeurs moyennes résultant des mouvements aléatoires des particules microscopiques constitutives. Par exemple, la « pression » d'un système est basée sur la valeur moyenne de la quantité de mouvement de toutes les particules microscopiques formant le système.

L'état thermodynamique d'un système est une description du système comprenant certaines coordonnées macroscopiques (propriétés).

L'état du système est décrit ou caractérisé par un certains nombres de paramètres (m, p, V, T, \dots) dites **variables d'état**. Ils expriment les propriétés du système considéré. Ces variables d'état sont dépendantes les unes aux autres, et la variation d'une variable provoque la variation des autres. Cette dépendance de variables d'état est gouvernée par une relation dite **équation d'état**.

P : pression (Pa)

V : volume (m^3)

m : masse (kg)

R : constante des gaz parfaits (J/kg.K)

T : température (K)

Outre les variables d'état, il existe d'autres grandeurs caractéristiques essentielles du système, elles s'appellent les fonctions d'état. Ce sont des grandeurs indirectes, qui se déterminent à partir des variables d'état, elles ne sont pas mesurables directement. A titre d'exemple, on peut citer les fonctions suivantes : *l'énergie interne*, *l'enthalpie* et *l'entropie*. (u, h, S).

Enthalpie :

L'enthalpie H est une grandeur extensive et une fonction d'état, car sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

$$H = U + pV$$

L'équation d'état : est une relation fonctionnelle entre les variables d'état du système à l'état d'équilibre, et la relation elle-même est régie par les lois de la thermodynamique. Elle représente la relation entre la pression (P), le volume (V),

température (T), et la masse (m) ou le nombre de moles (n) d'un système dans son état d'équilibre

Processus thermodynamique : Passage d'un système thermodynamique d'un état initial à un état final d'équilibre thermodynamique.

- **Processus irréversible, processus réversible**

Un processus est « irréversible » si l'ensemble des valeurs de toutes les propriétés ne peut pas être restauré lorsqu'un système passe de l'état final à l'état initial.

Un processus est dit « réversible » si l'ensemble des valeurs de toutes les propriétés peut être restauré lorsqu'un système repasse de l'état final à l'état initial, sans avoir d'impact sur l'environnement. Un processus réversible est un cas quelque peu idéalisé (c'est-à-dire non réaliste) en thermodynamique, car la « dissipation » est souvent impliquée dans les systèmes réels.

I. 3. 1 Transformation spécifique

- ***Transformation isotherme*** : Processus dans lequel la température du système thermodynamique reste constante.
- ***Transformation isobare*** : Processus dans lequel la pression du système thermodynamique reste constante.
- ***Transformation isochore*** : Processus dans lequel le volume du système thermodynamique reste constant.
- ***Transformation adiabatique*** : Processus dans lequel il n'y a pas de transfert de chaleur (ou de matière) entre un système thermodynamique et son environnement.
- ***Transformation isentropique*** : Processus dans lequel l'entropie de système reste constante.
- ***Transformation cyclique*** : Processus dans lequel l'état final d'un système est identique à son état initial.

I. 3. 2 Premier principe de la thermodynamique

La première loi de la thermodynamique est généralement considérée comme la moins exigeante à comprendre, car il s'agit d'une extension de la loi de conservation de l'énergie, ce qui signifie que l'énergie ne peut être ni créée ni détruite.

Pour un système fermé évoluant entre deux états d'équilibre thermodynamique Initial (I) et final (F), la variation d'énergie totale ΔE_{tot} est égale à la somme du travail W et du transfert thermique Q reçus du milieu extérieur :

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}(F) - E_{tot}(I)$$

$$U = W + Q$$

ΔE_{tot} : variation d'énergie totale

U : énergie interne du système

W : travail (des forces non conservatives) reçu du milieu extérieur

Q : transfert thermique reçu du milieu extérieur

I. 3. 3 Second principe de la thermodynamique

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état S extensive, non conservative, appelée entropie, telle que sa variation lors d'une transformation entre deux états d'équilibre est la somme de l'entropie échangée $S_{éch}$ avec le milieu extérieur et de l'entropie créée $S_{créée}$ dans le système. L'entropie créée $S_{créée}$ est nécessairement positive ou nulle.

$$\Delta S = S_{éch} + S_{créée}$$

ΔS : variation d'entropie lors de la transformation (en J.K⁻¹)

$S_{éch}$: entropie échangée avec le milieu extérieur (en J.K⁻¹)

$S_{créée}$: entropie créée dans le système : transformation irréversible $S_{créée} > 0$;
transformation réversible $S_{créée} = 0$

I. 3. 4 La chaleur

Quand on place un récipient sur un feu (source de chaleur) la température de l'eau s'élève (Figure I.2.). On dit que la source de chaleur a fourni de la chaleur à

l'eau. Inversement, quand elle se refroidit, elle perd de la chaleur. La quantité d'énergie transmise à l'eau est appelée **la chaleur Q** , cette chaleur est donc une forme d'énergie tout comme le travail, La chaleur est définie comme la forme d'énergie qui est transférée entre deux systèmes (ou un système et le milieu extérieur) en raison d'un gradient de température. La quantité de chaleur transmise pendant une transformation entre deux états d'équilibre (états 1 et 2) est notée par Q_{12} . Elle est positive quand le système la **reçoit** et elle est négative quand le système la **perdre**. Elle est exprimée en [J].

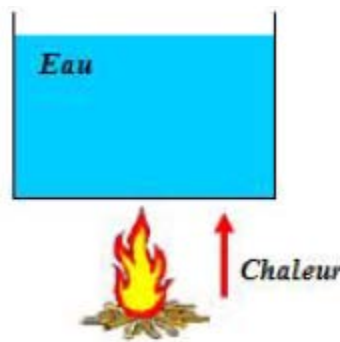


Figure I.2. L'eau reçoit de la chaleur.

On distingue deux types de chaleur :

a) La chaleur sensible

La chaleur ajoutée ou enlevée à une substance (système) pour produire un changement de sa température est appelée **chaleur sensible**.

Elle est donc proportionnelle à la masse du système et au gradient de température, d'où **pour une transformation infinitésimale** :

$$\partial Q = m c dT$$

Où, c désigne la chaleur massique de la substance (matériau, fluide, ...) en [J/Kg.K]

b) La chaleur latente

Un autre type de chaleur est appelée **chaleur latente**. C'est la quantité de chaleur ajoutée au ou retirée d'une substance pour produire un changement de phase. Lorsque la chaleur latente est ajoutée, aucun changement de température ne se produit.

Il existe deux types de chaleur latente :

1. La première est ***la chaleur latente de fusion***. Il s'agit de la quantité de chaleur ajoutée ou retirée pour assurer le changement de phase entre le solide et le liquide.
2. Le deuxième type de chaleur latente est ***la chaleur latente de vaporisation***. C'est la quantité de chaleur ajoutée ou retirée pour assurer un changement de phase entre le liquide et la vapeur.

La chaleur latente de vaporisation est parfois appelée ***la chaleur latente de condensation***.

La chaleur latente est donnée par la formule suivante :

$$Q = mL$$

Où :

m : la masse de la substance considérée,

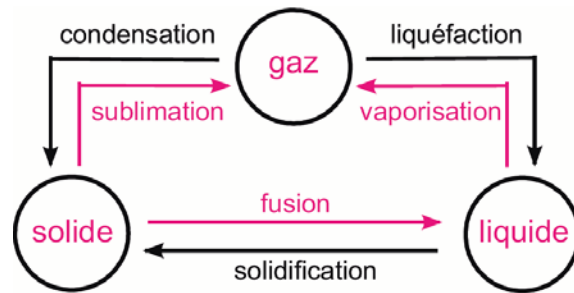
L : la chaleur massique associée à un changement d'état, cette chaleur est soit libérée (état vapeur - état liquide) ou absorbée (état liquide - état vapeur).

I.3.4 Transition des phases

Les transitions de phase d'un corps pur sont développées au travers d'une approche descriptive introduisant le diagramme de Clapeyron et le diagramme pression – température.

a) Différentes transitions d'un corps pur

- Toute partie d'un système thermodynamique, dont les variables d'états intensives sont continues est appelée phase. De plus, les phases sont supposées homogènes.
- Pour les corps purs les plus simples, les phases ainsi que les différentes transitions sont représentées ci-dessous.



La variance d'un système, notée v_{int} , est le nombre de variables intensives décrivant le système

$$v_{int} = c + 2 - f$$

v_{int} : variance

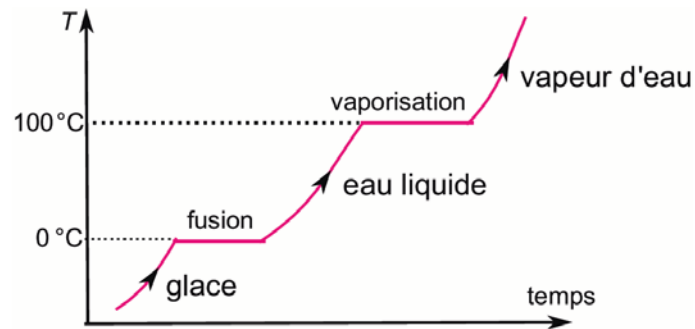
c : nombre de constituants

f : nombre de phases

D'où le nombre de variables nécessaires pour décrire un corps pur :

- sous une phase : $c = 1$, $f = 1$, $v_{int} = 2$; deux variables sont nécessaires
- sous deux phases : $c = 1$, $f = 2$, $v_{int} = 1$; une seule variable suffit
- sous trois phases : $c = 1$, $f = 3$, $v_{int} = 0$; toutes les variables sont fixées

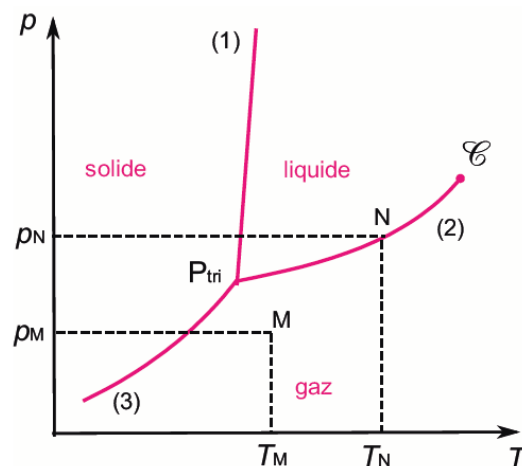
À pression atmosphérique p_0 , chauffons lentement de la glace ($T = -18\text{ °C}$). En fonction du temps t , d'abord la température croît, puis atteint un palier où la glace fond. Puis, le système étant liquide, la température est à nouveau croissante, jusqu'à un deuxième palier où l'eau se vaporise. Sur un palier, deux phases du corps pur coexistent, une seule variable suffit à définir un système diphasique. Il existe une relation $p = f(T)$.



Pour décrire complètement un corps pur sous deux phases, il est nécessaire, en plus de la température, de connaître la répartition de la masse entre les deux phases, par exemple la masse d'une des phases.

b) Diagramme pression - température

Dans le diagramme pression – température, trois courbes $p = f(T)$ correspondent à l'équilibre sous deux phases :



- solide-liquide : (1) appelée courbe de fusion ;
- liquide-vapeur : (2) appelée courbe de vaporisation ;
- solide-gaz : (3) appelée courbe de sublimation.

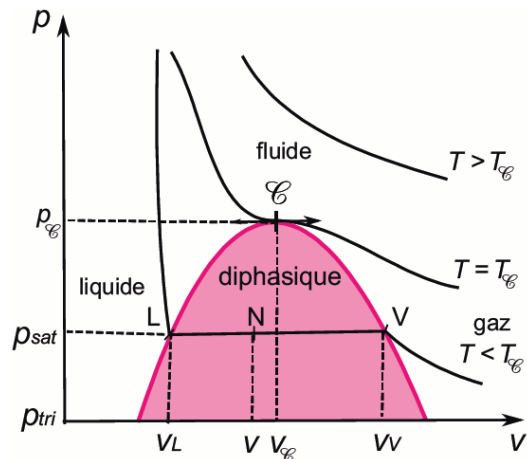
- Un point sur l'une de ses courbes, comme N , correspond à tous les états liquide – gaz à la température T_N ayant toutes les compositions possibles en gaz.
- Ces trois courbes ont un point commun P_{tri} appelé point triple, correspondant à l'équilibre des trois phases solide – liquide – gaz.
- Pour le dioxyde de carbone, la pression du point triple est $5,17 \text{ bar} = 5,17 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et sa température 216 K .

- Un point en dehors de ces courbes, comme M, représente un seul état (T_M, p_M) : le corps pur est sous une seule phase.
- La courbe de vaporisation se termine en un point C appelé point critique.
- Le point critique du dioxyde de carbone correspond à une pression de 73,8 bar et à une température de 304 K.
- Pour la plupart des corps, les pentes des courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation sont positives.

c) Diagramme de Clapeyron de la transition liquide-gaz

Le diagramme de Clapeyron représente la pression p en fonction du volume massique v .

Les isothermes obtenues, soit par compression isotherme du gaz, soit par détente isotherme du liquide sont tracées dans ce diagramme. Ces deux transformations étant quasistatiques, les différents états intermédiaires de celles-ci peuvent être représentés.



→ $T < T_C$: lors de la compression du gaz, d'abord, la pression augmente, puis devient constante à partir du point V qui correspond à l'apparition de la première goutte de liquide. La pression reste constante de V à L, point où la dernière goutte de liquide disparaît. Ensuite, la pression augmente à nouveau, le système est alors monophasique à l'état liquide.

→ $T > T_C$: lors de la compression du gaz, la pression est toujours croissante. Le système est monophasique dans l'état fluide.

→ $T = T_C$: lors de la compression du gaz, la pression est toujours croissante. La compressibilité isotherme est infinie au point critique.

- Le lieu des points V est appelé courbe de rosée. Le lieu des points L est appelée courbe d'ébullition, car lors de la détente du liquide, il y a apparition, en L, de la première bulle de gaz. La réunion de ces deux courbes est appelée courbe de saturation ; celle-ci sépare la région diphasique de la région monophasique. La courbe de saturation présente un maximum au point critique.
- Sur le palier LV, le système est diphasique à la pression p_{sat} appelée pression de vapeur saturante.

Il est constitué de deux phases :

- une phase formée de liquide saturant de volume massique v_L (celui du point L) ;
- une phase formée de vapeur saturante de volume massique v_V (celui du point V).

La répartition de la masse entre les deux phases varie quand le point N décrit le palier de V à L.

d) Fraction massique en vapeur d'un état diphasique

Définissons, au point N, la masse m_L du liquide saturant de volume massique v_L et la masse m_V de la vapeur saturante de volume massique v_V .

La fraction massique en gaz est définie par :

$$x_V = \frac{m_V}{m}$$

m_V : masse de la phase gaz (kg)

m : masse de corps pur (kg)

I. 3. 5 Gaz parfait

- Le gaz parfait est un gaz dans lequel les molécules sont sans interaction. Il correspond au cas limite où la densité moléculaire est faible, si bien que la

distance moyenne entre molécules est grande ; les interactions entre molécules sont alors négligeables.

- L'équation d'état du gaz parfait a été déterminée expérimentalement au XVIIIème siècle sur l'air dans un domaine limité de pression et de température. Elle s'écrit :

$$PV = nRT$$

p : pression du gaz (Pa) ;

n : nombre de moles de gaz (mol) ;

R : constante des gaz parfaits = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

V : volume du gaz (m³)

T : température du gaz (Kelvin, K)

I. 3. 6 Gaz réels

Les gaz parfaits ne peuvent pas être liquéfiés, car il n'y a pas d'interaction. Pour décrire les gaz réels, un modèle souvent utilisé est le gaz de van der Waals qui tient compte de la taille finie des molécules et des forces attractives entre les molécules, ces forces diminuant quand le volume molaire augmente. Des tables thermodynamiques permettent aussi de décrire ces gaz.

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$$

Les valeurs numériques de **a** et **b** sont caractéristiques d'un gaz donné.

Chapitre II. Les fluides cryogéniques

II. 1 Introduction

Les liquides cryogéniques, également appelés cryogènes, sont des gaz à des températures et pressions normales. Cependant, à basse température, ils sont à l'état liquide. Ces liquides sont extrêmement froids et ont des points d'ébullition inférieurs à -150°C . Même les vapeurs et les gaz dégagés par les liquides cryogéniques sont très froids.

La région cryogénique la plus intéressante est caractérisée principalement par cinq fluides : l'oxygène, l'azote, le néon, l'hydrogène et l'hélium.

Chaque liquide cryogénique a ses propres propriétés spécifiques, mais la plupart des liquides cryogéniques peuvent être classés dans l'un des trois groupes suivants :

- **Gaz inertes** : Les gaz inertes ne réagissent pratiquement pas chimiquement. Ils ne brûlent pas et n'entretiennent pas la combustion. Des exemples de ce groupe sont l'azote, l'hélium, le néon, l'argon et le krypton.
- **Gaz inflammables** : Certains liquides cryogéniques produisent un gaz qui peut brûler dans l'air. Les exemples les plus courants sont l'hydrogène, le méthane, le monoxyde de carbone et le gaz naturel liquéfié.
- **Oxygène** : De nombreux matériaux considérés comme incombustibles peuvent brûler en présence d'oxygène liquide. Les matières organiques peuvent réagir de manière explosive avec l'oxygène liquide. Les dangers et les précautions de manipulation de l'oxygène liquide doivent donc être considérés séparément des autres liquides cryogéniques.

II. 2 Les fluides cryogéniques

1) Air

L'air sec est un mélange composé principalement d'azote, d'oxygène et d'argon avec des traces d'autres gaz. Lorsque l'air est liquéfié, le dioxyde de carbone est généralement éliminé ; ainsi, à des fins pratiques, l'air liquide peut être considéré comme composé de 78% d'azote, 21% d'oxygène et 1% d'argon, les autres constituants étant présents en quantités négligeables.

Tableau II.1 : Les principaux constituants de l'air sec

Gaz constituants l'air sec	Pourcentage % en volume
Azote	78,09
Dioxygène	20,95
Argon	0,93
Dioxyde de carbone	0,035
Néon	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Hélium	$5,24 \cdot 10^{-4}$
Hydrogène	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Tableau II.2 : Propriétés physiques de l'air sec.

Masse molaire (g/mol)	28,9653
Masse volumique (kg/m ³)	1,293
Température de fusion (K)	56,95 = -216,2 °C
Température d'ébullitions (K)	78,85 = -194,3 °C
Température critique (°C)	-140,73
Pression critique (bar)	37,74

2) Azote

L'azote liquide est d'une importance considérable pour l'ingénieur cryogénique car c'est un réfrigérant sûr. Parce qu'il est chimiquement plutôt inactif et qu'il n'est ni explosif ni toxique, l'azote liquide est couramment utilisé dans les cycles de liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium comme pré-refroidisseur. L'azote est le constituant majeur de l'air (78,09 % en volume ou 75,45 % en poids). L'azote liquide est un liquide clair et incolore qui ressemble à de l'eau en apparence. A 1 bar de pression, l'azote liquide bout à 77,3K et gèle à 63,2K.

L'azote est utilisé de deux manières distinctes : (1) en tant qu'élément, qui peut être utilisé soit comme gaz pour exclure l'air des processus industriels, soit comme liquide pour assurer la réfrigération, et (2) comme azote fixe, dans des composés avec d'autres éléments. , sous quelle forme il est un élément nutritif essentiel pour les plantes et un constituant de nombreux produits chimiques importants.

Tableau II.3 : Propriétés physiques de l'azote.

Masse molaire (g/mol)	14,0067
Masse volumique (kg/m ³)	0,001251
Température de fusion (K)	63,25
Température d'ébullitions (K)	77,35
Température critique (°C)	-146,95
Pression critique (bar)	34,00
Température point triple (°C)	-210,00
Pression point triple (bar)	0,125



Figure II.1. Azote liquide.

3) Oxygène

L'oxygène a huit isotopes. L'oxygène naturel est constitué de trois isotopes stables de nombre de masse atomique 16, 17 et 18. L'oxygène se condense en un liquide bleu clair dont la densité, 1134,2 kg/m³ à sa température d'ébullition, est

légèrement supérieure à celle de l'eau à température ambiante. À une pression de 0,987 bar (1 atm), l'oxygène liquide bout à 90,2 K et gèle à 54,4 K.

L'oxygène est fabriqué en grande quantité par distillation de l'air liquide car l'oxygène est la deuxième substance la plus abondante dans l'air (20,95 % en volume ou 23,2 % en poids). Il n'y a aucun substitut à l'oxygène dans aucune de ses utilisations, et il n'est ni recyclé ni récupéré. Parmi ses utilisations de l'oxygène.

- 1- **Acier.** Environ 60 à 70% de l'oxygène produit aux États-Unis est consommé dans la fabrication du fer et de l'acier. Parallèlement au développement de la granulation et d'autres améliorations dans la pratique des hauts fourneaux.
- 2- **Chimique.** L'industrie chimique utilise environ 12 % de l'oxygène total produit. Les principales utilisations sont l'oxydation partielle du méthane pour produire de l'acétylène; dans l'oxydation de l'éthylène (le principal hydrocarbure produit aux États-Unis) pour produire de l'oxyde d'éthylène, un intermédiaire chimique important ; et dans divers procédés pour produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures pour la fabrication de produits chimiques, tels que l'ammoniac.

Tableau II.4 : Propriétés physiques de l'oxygène.

Masse molaire (g/mol)	15,9994
Masse volumique (kg/m ³)	0,00142897
Température de fusion (K)	54,75
Température d'ébullitions (K)	90,25
Température critique (°C)	-118,57
Pression critique (bar)	50,43
Température point triple (°C)	-218,80
Pression point triple (bar)	0,0015



Figure II.2. Oxygène liquide, couleur bleu.

4) Hydrogène

L'hydrogène est le plus abondant de tous les éléments de l'univers, et on pense que les éléments les plus lourds étaient, et sont toujours, construits à partir d'hydrogène et d'hélium. Il a été estimé que l'hydrogène représente plus de 90% de tous les atomes ou les trois quarts de la masse de l'univers.

Plus de 97 % de l'utilisation domestique actuelle de l'hydrogène concerne la fabrication de produits chimiques et le raffinage du pétrole. Les autres utilisations de l'hydrogène sont souvent importantes dans leurs industries spécifiques.

Une quantité importante de l'hydrogène liquide produit, peut-être la moitié, est utilisé par l'industrie aérospatiale pour les essais de propulseurs de fusées et de composants de moteurs de fusées. L'hydrogène est également utilisé dans les piles à combustible des engins spatiaux.

Tableau II.5 : Propriétés physiques de l'hydrogène.

Masse molaire (g/mol)	1,0079
Masse volumique (kg/m ³)	0,0000899
Température de fusion (K)	14,05
Température d'ébullitions (K)	20,25
Température critique (°C)	-239,91
Pression critique (bar)	12,38
Température point triple (°C)	-259,20
Pression point triple (bar)	0,072



Figure II.3. Fusée Ariane 5 (25 t hydrogène liquide et 130 t oxygène liquide)

5) Hélium

À l'exception de l'hydrogène, l'hélium est l'élément le plus abondant de l'univers. Alors qu'il est présent dans divers minéraux radioactifs en tant que produit de désintégration.

L'hélium est un gaz inerte de faible densité doté d'une combinaison de propriétés uniques qui rendent sa disponibilité essentielle pour un large éventail d'activités industrielles et scientifiques. Celles-ci incluent des applications non seulement en cryogénie, mais également dans les technologies de soudage spéciales, l'exploration spatiale, la chromatographie, le transfert de chaleur et l'atmosphère contrôlée.

Tableau II.5 : Propriétés physiques de l'hélium.

Masse molaire (g/mol)	4.0026
Masse volumique (kg/m ³)	0.00017846
Température de fusion (K)	0.95
Température d'ébullitions (K)	4.25
Température critique (°C)	-267.95
Pression critique (bar)	2.275

6) Argon

L'argon a trois isotopes stables. L'argon liquide est un fluide clair et incolore avec des propriétés similaires à celles de l'azote liquide. A 1 bar de pression, l'argon liquide bout à 87,3K et gèle à 83,8K. L'argon est présent dans l'air atmosphérique à une concentration de 0,934 % en volume ou 1,25 % en poids.

La demande d'argon a augmenté rapidement à mesure que de nouvelles applications se sont développées. Le soudage à l'arc sous protection gazeuse était autrefois le principal consommateur. La principale utilisation de l'argon est maintenant dans le processus de décarburation argon-oxygène (AOD) dans l'industrie de l'acier inoxydable. Les utilisations de l'argon résultent en grande partie de sa propriété d'inertie en présence de substances réactives mais aussi de sa faible conductivité thermique, de son faible potentiel d'ionisation et de sa bonne conductivité électrique.

7) Néon

Le néon a trois isotopes stables. Le néon est un gaz rare présent dans l'atmosphère. Il est obtenu par liquéfaction de l'air et séparé des autres gaz par distillation fractionnée. C'est un élément très inert; cependant, on dit qu'il forme un composé avec le fluor. De tous les gaz rares, la décharge du néon est la plus intense aux tensions ordinaires et aux courants.

Le néon est utilisé dans la fabrication des enseignes publicitaires au néon courantes, qui représentent sa plus grande utilisation. Il est également utilisé pour fabriquer des indicatrices hautes tensions, des parafoudres, des tubes d'ondemètre. Le néon liquide est maintenant disponible dans le commerce et trouve une application importante en tant que réfrigérant cryogénique économique.

II. 3 Les dangers des fluides cryogéniques

Les dangers des liquides cryogéniques sont répertoriés :

Risque de froid extrême : Les liquides cryogéniques et leurs vapeurs et gaz froids associés peuvent produire des effets sur la peau similaires à une brûlure

thermique. De brèves expositions qui n'affecteraient pas la peau du visage ou des mains peuvent endommager les tissus délicats tels que les yeux. Une exposition prolongée de la peau ou un contact avec des surfaces froides peuvent provoquer des engelures. La peau apparaît jaune cireuse. Il n'y a pas de douleur initiale, mais une douleur intense apparaît lorsque les tissus gelés dégèlent. Une peau non protégée peut adhérer au métal refroidi par des liquides cryogéniques. La peau peut alors se déchirer lorsqu'on la retire. Même les matériaux non métalliques sont dangereux au toucher à basse température. La respiration prolongée d'air extrêmement froid peut endommager les poumons.

Risque d'asphyxie : Lorsque des liquides cryogéniques forment un gaz, celui-ci est très froid et généralement plus lourd que l'air. Ce gaz froid et lourd ne se disperse pas très bien et peut s'accumuler près du sol. Même si le gaz n'est pas toxique, il déplace l'air. Lorsqu'il n'y a pas assez d'air ou d'oxygène, une asphyxie et la mort peuvent survenir. Le manque d'oxygène constitue un risque sérieux dans les espaces clos ou confinés. De petites quantités de liquide peuvent s'évaporer en de très grands volumes de gaz.

Risques toxiques : Chaque gaz peut avoir des effets spécifiques sur la santé. Reportez-vous aux syndromes myélodysplasiques pour obtenir des informations sur les risques toxiques d'un cryogène particulier.

Risque d'incendie : Les gaz inflammables tels que l'hydrogène, le méthane, le monoxyde de carbone et le GNL peuvent brûler ou exploser. L'hydrogène est particulièrement dangereux. Il forme des mélanges inflammables avec l'air dans une large gamme de concentrations. Il s'enflamme également très facilement.

Fragilisation : le caoutchouc, le plastique et l'acier au carbone sont quelques exemples de matériaux qui peuvent devenir cassants et se briser avec très peu de contraintes qui leur sont appliquées. Essayez d'éviter d'utiliser ces matériaux lorsque vous travaillez avec de la cryogénie. Si ces matériaux sont utilisés, effectuez une inspection avant utilisation.

Chapitre III. Procédés de liquéfaction des gaz

III. 1 Procédés de liquéfaction des gaz

D'une manière générale, la matière se présente sous trois états : liquide, solide et gazeux. La distinction entre ces états étant basée sur :

- La distance entre les particules (atomes, molécules, ions) qui constitue la matière.
- L'agitation de ces particules.

Les particules à l'état gazeux sont très éloignées les unes par rapport aux autres avec une agitation rapide et désordonnée. On observe également de nombreux chocs entre elles.

Pour l'état liquide, les particules sont beaucoup plus rapprochées entre elles, elles se déplacent à faible vitesse donnant lieu à des associations temporaires (liaisons faibles).

A l'état solide, les particules sont empilées dans un ordre régulier, elles sont très rapprochées les unes aux autres.

Sur ces bases, on peut constater que le passage de l'état gazeux à un état liquide, pourra s'effectuer par la diminution de la distance entre les particules (rapprochement) et par le ralentissement du déplacement de ces particules et on peut réaliser cela :

➤ Par la compression

L'augmentation de la pression exercée sur le gaz entraîne la diminution de son volume et engendre le rapprochement de ses particules entre elles. Cependant,

l'agitation des particules demeure importante et la température s'élève à cause des chocs. Il faudra donc abaisser la température.

➤ **Par l'abaissement de la température**

La diminution de la température extrait de l'énergie calorifique du milieu et ainsi de l'énergie cinétique des particules, ce qui donne un déplacement moins vite de celles-ci. Le rapprochement conjugué au ralentissement permet l'établissement de liaisons entre les particules, ce qui provoque la formation du liquide. Et d'après ce qui précède, on voit qu'un gaz peut être liquéfié si on comprime tout en abaissant sa température.

L'opération la plus simple à réaliser pour liquéfier un gaz est la compression isotherme cette opération ne peut être réalisée que si la température initiale est inférieure à la température critique, pour les gaz dont la température critique est inférieure à la température ambiante, les procédés thermodynamique de liquéfaction utilisent des cycles à détente .on peut distinguer trois grandes familles de procédés thermodynamique.

- Les procédés à détente isenthalpique de Joule-Thomson
- Les cycles inverses de Brayton à détente isentropique
- Les procédés mixtes associant une détente isenthalpique et une détente isentropique (Cycle de Claude)

III. 2 Détente de Joule-Thomson

En théorie, c'est-à-dire avec un gaz parfait, la détente irréversible (isenthalpique) d'un gaz au travers d'une vanne ou d'un orifice ne provoque pas de changement de la température du gaz.

En pratique, avec un gaz réel, la détente d'un gaz sous pression s'accompagne souvent d'un refroidissement. C'est l'effet Joule-Thomson mis en évidence par les travaux de James Prescott Joule et William Thomson en 1852.

On appelle coefficient de Joule- Thomson la pente d'une courbe isenthalpique dans le diagramme (T, P) du fluide considéré.

Il mesure la variation élémentaire dT de la température que provoque une variation élémentaire dP de la pression pendant une détente élémentaire isenthalpique du fluide :

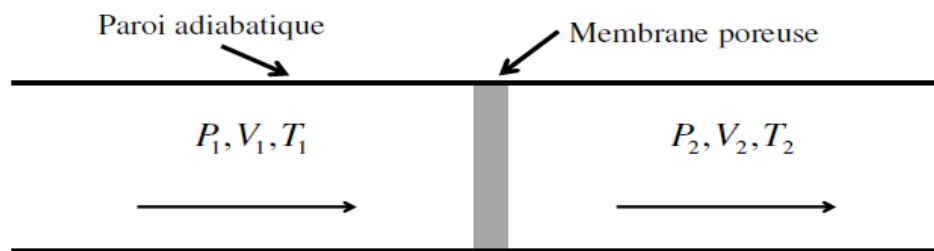
$$\mu_{J,T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$



Figure III.1. Schéma d'une vanne

Détermination du coefficient de Joule-Thomson

Dans cette expérience schématisée à la figure suivante, un gaz subit une détente à travers un disque poreux et passe d'une pression et d'une température initiale (P_1, T_1) à une pression et température finale (P_2, T_2). La chute s'effectue entièrement dans le disque poreux.



- La transformation (détente) est irréversible
- $Q=0$, adiabatique
- On applique le premier principe : $\Delta U = W + Q$

$$\Delta U = W_1 + W_2 \quad \text{or} \quad \partial W = -P dv$$

$$\text{Donc on aura : } W_1 = P_1 v_1 \quad \text{et} \quad W_2 = -P_2 v_2$$

$$\Delta U = P_1 v_1 - P_2 v_2 \Rightarrow U_2 + P_2 v_2 = U_1 + P_1 v_1$$

$$\Rightarrow H_2 = H_1$$

-La détente est isenthalpique

H est une fonction qu'on peut l'écrire en fonction de T et P :

$$H = f(P, T)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT$$

Quand l'enthalpie est constante, dH=0

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT$$

En divisant par dP à H constant, on aura :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad \text{Avec:} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = Cp \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \mu_{J,T}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -Cp \mu_{J,T} \Rightarrow \mu_{J,T} = -\frac{1}{Cp} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \dots\dots\dots(1)$$

On sait que la variation de l'enthalpie est égale :

$$dH = Tds + vdP \dots\dots\dots(2)$$

En divisant l'équation (2) par dP à température constante :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T + v \dots\dots\dots(3)$$

Avec la relation de Maxwell, nous avons :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

En remplaçant cette relation dans l'équation (3) :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \dots \dots \dots (4)$$

Et en remplaçant cette dernière (4) dans l'équation (1) :

$$\mu_{J,T} = -\frac{1}{Cp} \left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \right]$$

Ou finalement on aura l'expression générale du coefficient de détente de Joule-Thomson pour les gaz :

$$\mu_{J,T} = \frac{1}{Cp} \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right]$$

Exemple du gaz parfait

L'équation d'état du gaz parfait ; $Pv=RT$

$$Pv = RT \quad \Rightarrow \quad v = \frac{RT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

$$\mu_{J,T} = \frac{1}{Cp} \left[T \frac{R}{P} - v \right] = \frac{1}{Cp} [v - v] = 0$$

Ainsi, pour une DJT élémentaire, lorsque :

$$\mu_{J,T} \begin{cases} < 0 : \text{la température du fluide augmente} \\ = 0 : \text{la température du fluide est constante} \\ > 0 : \text{la température du fluide diminue} \end{cases}$$

La température d'inversion

Pour savoir si la température d'un fluide augmente ou diminue à la suite d'une DJT, il faut tracer les courbes correspondantes à une enthalpie constante dans le diagramme (T, P).

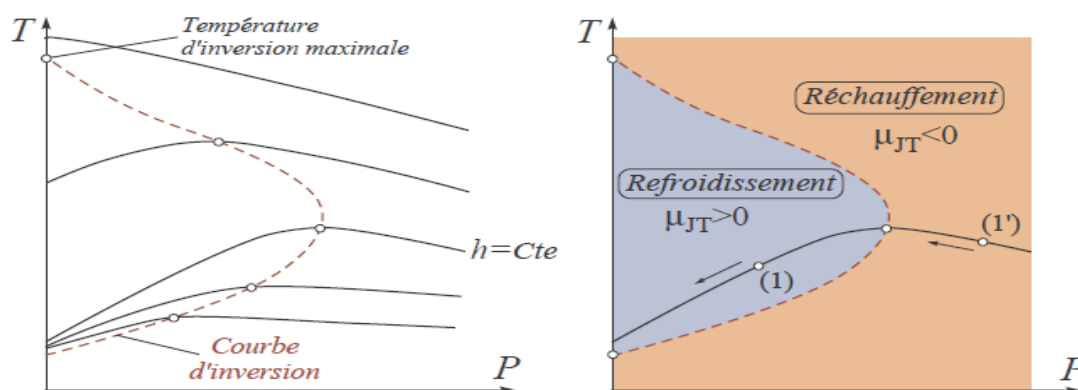


Figure III.2. Courbe d'inversion (Diagramme T, P)

La courbe en pointillé qui relie ces points maximaux est appelée la « courbe d'inversion » et la température en ces points, la « température d'inversion ». La température au point où la courbe d'inversion intercepte l'ordonnée ($P = 0$) est appelée la « température d'inversion maximale ».

On remarque que le coefficient de Joule-Thomson (la pente d'une courbe isenthalpique) est négatif à droite de la courbe d'inversion ($\mu_{JT} < 0$) et positif à gauche ($\mu_{JT} > 0$). Une détente isenthalpique se produit lorsqu'elle parcourt une courbe isenthalpique dans un diagramme (T, P) de la droite vers la gauche. Par conséquent, la température du fluide augmente durant une détente qui se produit du côté droit de la courbe d'inversion. La température du fluide diminue durant une détente qui se produit du côté gauche de la courbe d'inversion. **L'effet de refroidissement ne peut donc être réalisé à moins que la température du fluide soit inférieure à la température d'inversion maximale.**

Tableau III.1 Températures d'inversions maximales pour quelques gaz

Fluide	Température d'inversion K
Oxygène	761
Argon	722
Nitrogène	622
Air	603
Néon	250
Hydrogène	202
Hélium	40

III. 3 Détente isentropique

Une autre méthode thermodynamique plus efficace pour refroidir un système qui consiste à faire en sorte que le fluide se dilate. S'elle est faite avec soin, ce type d'expansion peut être presque adiabatique et réversible en se rapprochant d'un processus isentropique ($\Delta S=0$). Donc l'expansion par l'exécution du travail est une bonne méthode conduisant à la production des basses températures et cela par la détente du gaz à travers une machine d'expansion.

Pour déterminer l'efficacité d'un processus d'expansion pour la production du froid, il est utile de définir un paramètre similaire au coefficient de Joule-Thomson. Ce paramètre appelé coefficient de dilatation isentropique qui représente la pente d'une ligne à entropie constante dans un diagramme (P-T).

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s$$

La détente isentropique, pour une même température de départ et entre deux pressions données, elle provoque un abaissement de température plus important que la détente isenthalpique. Elle est donc plus intéressante, mais elle admet la présence de liquide dans les machines de détente, ce qui n'est pas possible d'un point de vu technologique.

Détermination du coefficient de détente isentropique

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial Q}{T} \frac{1}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T}$$

$$\text{d'où : } \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = T \left(\frac{\partial T}{\partial Q} \right)_P = \frac{T}{C_p}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial Q}{T} \frac{1}{dP} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T \quad \text{et le terme : } \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T = h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{d'où : } \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Alors finalement :

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Le terme de la variation du volume avec la température est appelé coefficient volumétrique et **il est toujours positif**.

Remarque importante :

Il est clair que la détente isentropique entraîne toujours un refroidissement, indépendamment de son état initial. Contrairement à la détente J-T.

Chapitre IV. Cycles théoriques

IV. 1 Cycle idéal de Carnot pour la réfrigération et les cycles thermiques de réfrigération

a-Cycle de Carnot

C'est le cycle le plus idéal en thermodynamique. Il est inapplicable et se fait sans perte.

On définit le coefficient d'effet frigorifique

$$COF = \frac{Q_f}{W_{net}} \quad \text{avec } W_{net} = Q_c - Q_f$$

$$COF = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

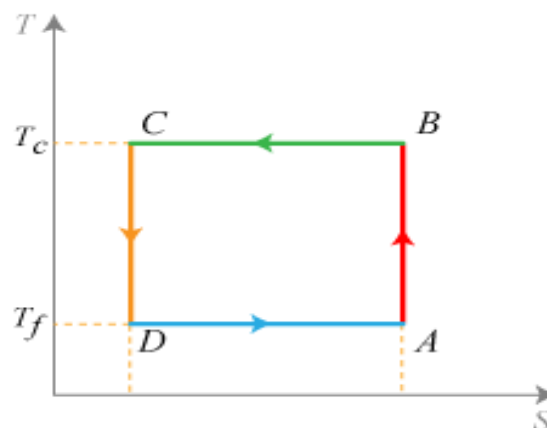


Figure IV.1. Cycle de Carnot.

Aucun système de réfrigération ne peut avoir un coefficient d'effet frigorifique plus élevé que celui de Carnot.

Exemple : Le COP d'une machine frigorifique fonctionnant suivant le cycle de Carnot idéal entre les points chaud et froid suivants : $T_C = 18^\circ\text{C}$ et $T_F = -5^\circ\text{C}$ est :

$$COP_{Carnot} = \frac{T_F}{T_C - T_F} = \frac{268}{291 - 268} = 11,7$$

b-Cycle thermique de réfrigération à vapeur

Le cycle de réfrigération à compression de vapeur est le cycle le plus largement utilisé pour les réfrigérateurs, les systèmes de climatisation et les pompes à chaleur. Il se compose de quatre processus :

1-2 : Compression isentropique dans le compresseur

2-3 : Rejet de chaleur à pression constante dans un condenseur.

3-4 : détente isenthalpique dans le détendeur.

4-1 : Absorption de chaleur à pression constante dans un évaporateur

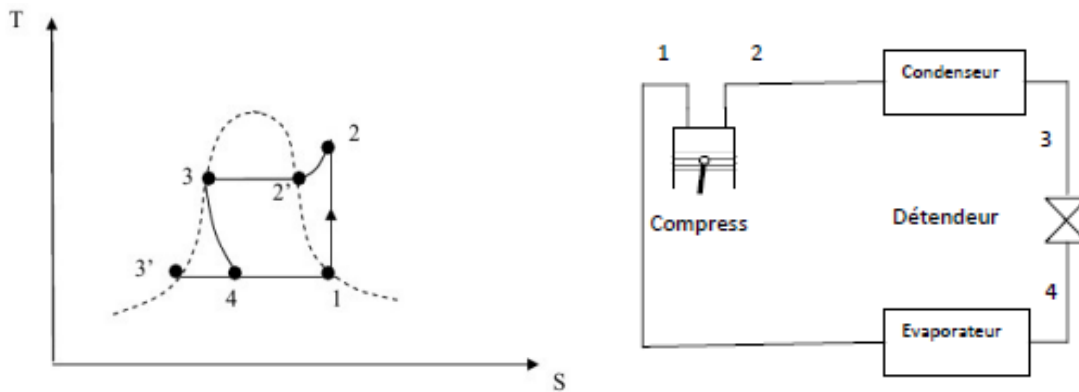


Figure IV.2. Cycle de réfrigération.

$$COF = \frac{Q_f}{W_{net}} \quad \text{avec } W_{net} = W_c$$

$$COF = \frac{Q_f}{W_c} = \frac{(h_1 - h_4)}{(h_2 - h_1)}$$

c-Cycle thermique de réfrigération à gaz (Brayton inverse)

La figure ci-dessous montre le schéma d'un cycle fermé de Brayton inverse ainsi que le cycle sur le diagramme T-s. Comme le montre la figure, le cycle idéal se compose des quatre Processus :

Procédé 1-2: Compression adiabatique réversible dans un compresseur ;

Processus 2-3: Réversible, rejet de chaleur isobare dans un échangeur de chaleur ;

Processus 3 – 4: Expansion adiabatique réversible dans une turbine ;

Procédé 4 – 1: Réversible, absorption de chaleur isobare dans un échangeur de chaleur ;

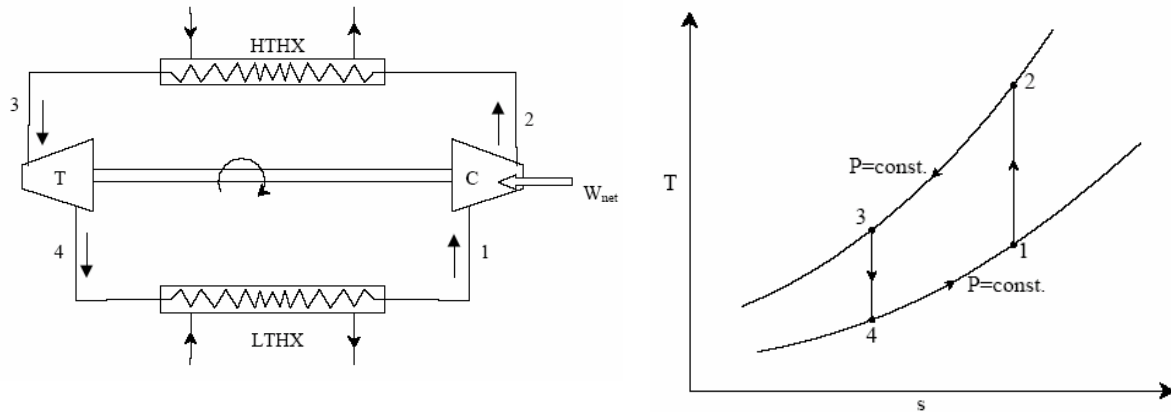


Figure IV.3. Cycle de Brayton inverse.

Le COP du cycle de Baryton inversé peut s'écrire sous la forme suivante :

$$COP = \frac{Q_f}{W_{turb} - W_C} = \frac{(T_1 - T_4)}{(T_2 - T_1) - (T_3 - T_4)}$$

IV. 2 Cycle idéal pour la liquéfaction

La performance des systèmes peut être quantifiée avec trois paramètres différents; ce sont :

- Travail requis par rapport au débit masse comprimé : $\dot{W}_c = q_m$
- Travail requis par rapport au débit masse liquéfié : $\dot{W}_c = q_{mf}$
- La fraction totale de débit gaz liquéfié : $y = q_{mf} / q_m$

Dans chaque système de liquéfaction, nous avons besoin de minimiser le travail requis et maximiser la fraction de gaz liquéfiée. Ces paramètres sont différents pour différents gaz ; par conséquent, il faudrait aussi un autre paramètre qui permettrait de comparer le même système utilisant différents fluides, tel que Figure of merit (FOM). Il est défini comme le rapport le travail théorique minimum requis par le travail actuel requis pour le système :

$$FOM = \frac{\dot{W}_i}{\dot{W}} = \frac{\dot{W}_i/q_{mf}}{\dot{W}/q_{mf}}$$

Le Figure of merit est un nombre est compris entre 0 et 1. Il donne une mesure de la proximité avec laquelle le système réel se rapproche de la performance du système idéal.

Le cycle idéal de liquéfaction correspond à celui mis en jeu dans un processus idéal, composé des transformations (Fig. IV.2).

1-2 : Une compression réversible et isotherme du gaz de la température ambiante (**point 1**) à une haute pression (**point 2**) pour assurer que le gaz deviendra un liquide saturé.

2-f : Une détente réversible et isentropique jusqu'au **point f**. La pression finale au **point f** est égale à la pression au **point 1**.

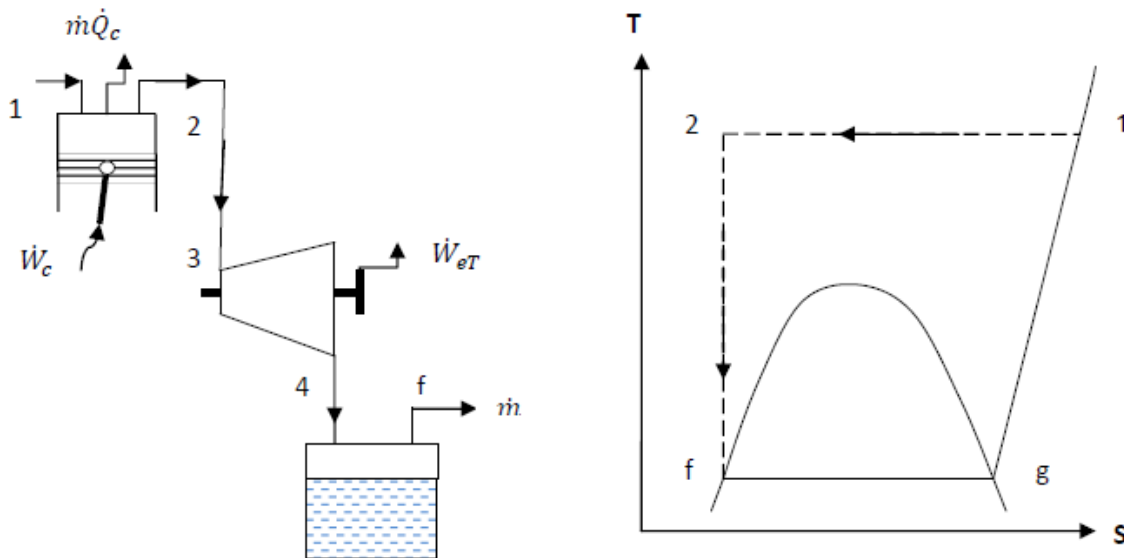


Figure IV.2. Schéma d'une installation idéale et son diagramme (T-S).

Dans l'analyse de chaque système de liquéfaction, nous allons appliquer le premier principe de la thermodynamique pour un écoulement permanent, comme suit :

$$\dot{Q}_{net} - \dot{W}_{net} = \sum_{sortie} q_m \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right) - \sum_{entrée} q_m \left(h + \frac{c^2}{2} + gz \right)$$

Avec \dot{Q}_{net} est la puissance calorifique nette dégagé par le système (considérée positive) et \dot{W}_{net} est la puissance mécanique effectué par le système (considéré positive).

Dans notre cas :

$$\dot{W}_C + \dot{Q} = q_m \Delta h = q_m (h_2 - h_1) \quad \Rightarrow \quad \dot{W}_C = q_m (h_2 - h_1) - \dot{Q}$$

D'après la formule de Gibbs :

$$\delta Q = TdS + \delta q$$

Pour une transformation réversible (sans frottements) :

$$\delta Q = TdS$$

Et pour une transformation isotherme $T = \text{cste}$.

$$Q = T(S_2 - S_1) \quad \Rightarrow \quad \dot{Q} = q_m T (S_2 - S_1)$$

On aura donc :

$$\dot{W}_C = q_m [(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)]$$

D'autres parts nous avons :

$$\dot{W}_D = q_m (h_2 - h_f) \quad \text{et} \quad \dot{W}_{net} = \dot{W}_C - \dot{W}_D$$

On remplace dans la puissance nette :

$$\dot{W}_{net} = q_m (h_2 - h_1) - q_m T (S_2 - S_1) - q_m (h_2 - h_f)$$

$$\dot{W}_C = q_m [(h_f - h_1) - T(S_2 - S_1)]$$

$$\dot{W}_C / q_m = [(h_f - h_1) - T(S_2 - S_1)]$$

Avec $S_f = S_2$. Dans un cycle idéal on peut écrire : $\frac{\dot{W}_{net}}{q_m} = \frac{\dot{W}_i}{q_m}$

$$\dot{W}_i / q_m = [(h_f - h_1) - T(S_f - S_1)]$$

Cette équation donne le travail minimal requis pour liquéfier un gaz. Donc c'est cette valeur qu'il faudrait essayer d'approcher dans les systèmes pratiques.

Dans un système idéal 100 du gaz comprimé est liquéfié ou :

$$\dot{m} = \dot{m}_f \text{ ou } q_m = q_{mf} \Rightarrow y = 1$$

Chapitre V. Les cycles réels de liquéfaction

V. 1 Cycle de Linde -Hampson

V.1.1 Cycle de Linde simple

Le système Linde-Hampson a été le deuxième système utilisé pour la liquéfaction des gaz (le système en cascade était le premier), bien qu'il soit le plus simple de tous les systèmes de liquéfaction illustrés à la figure suivante.

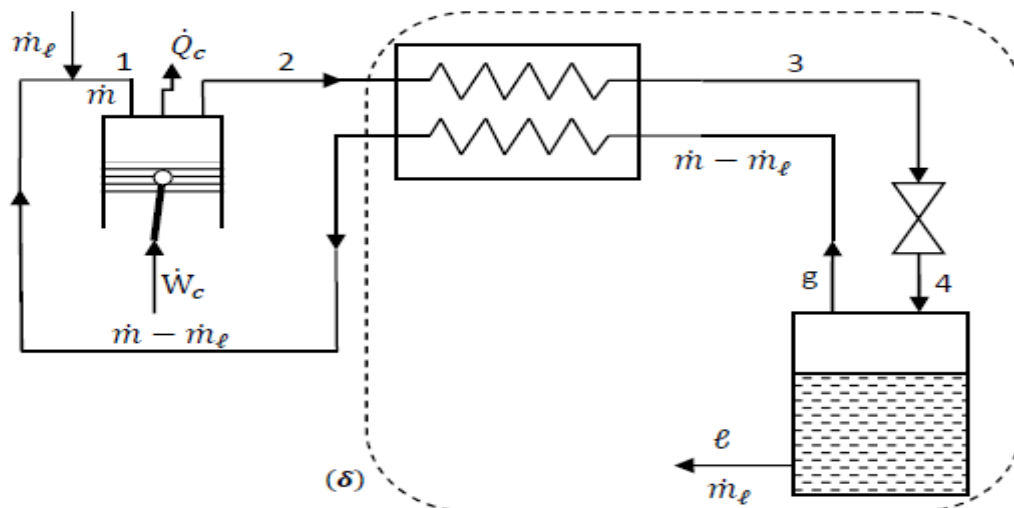


Figure V.1. Schéma de l'installation de Linde Hampson.

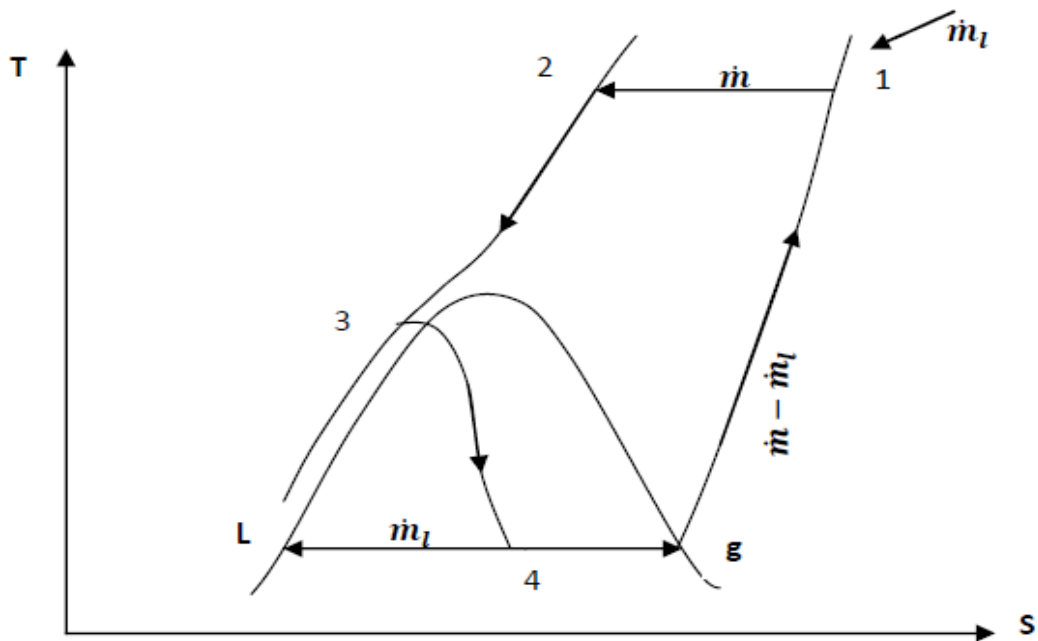


Figure V.2. Diagramme (T.S) de cycle Linde Hampson.

Le gaz pénètre dans le compresseur sous des conditions ambiantes, ce qui entraîne l'augmentation de sa température. Cette chaleur est par la suite évacuée dans un appareil de refroidissement jusqu'à l'atteinte de la température ambiante ; le gaz subit une compression isotherme réversible. Ensuite, il passe dans un échangeur de chaleur à contre-courant où sa température diminue en dessous de la température d'inversion du fluide de travail. Le gaz se détend isenthalpiquement à travers la vanne J-T, de sorte qu'il diminue constamment jusqu'à qu'elle atteigne la température critique correspondant à la même pression d'entrée du compresseur. Et en fin, le liquide commence à s'accumuler dans la chambre.

Bilan énergétique du cycle simple Linde

En faisant un bilan énergétique pour le volume de contrôle, délimité par la surface de contrôle

(δ). On aura pour une masse de gaz comprimée (\dot{m}) et une masse soutirée (\dot{m}_l) au point l , le bilan suivant :

$$\dot{m} h_2 = \dot{m}_l h_l + (\dot{m} - \dot{m}_l) h_1$$

$$\dot{m} (h_2 - h_1) = \dot{m}_l (h_l - h_1)$$

En divisant cette égalité sur (\dot{m})

$$(h_2 - h_1) = \frac{\dot{m}_\ell}{\dot{m}} (h_\ell - h_1)$$

Avec : $\left[\frac{\dot{m}_\ell}{\dot{m}} \right] = y$ représente la fraction liquéfié

$$(h_2 - h_1) = y(h_\ell - h_1) \Rightarrow y = \frac{(h_2 - h_1)}{(h_\ell - h_1)}$$

On constate bien que l'enthalpie du point (1) est supérieure à celle du point (2) et l'enthalpie du point (2) est supérieure à celle du point (D).

Ce qui implique que : $0 < y < 1$

La fraction y dépend des conditions initiales et de la pression de compression ainsi que les valeurs de h_1 et h_ℓ sont régies par les conditions initiales, qui sont souvent ambiantes. Afin de maximiser y , la valeur de h_2 doit être aussi petite que possible.

- **Travail par unité de masse du gaz comprimé :** \dot{W}_C / \dot{m}

$$\dot{W}_C + \dot{Q} = \dot{m} \Delta h \Rightarrow \dot{W}_C = \dot{m} \Delta h - \dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1) - \dot{m}Q$$

Avec : $Q = T(S_2 - S_1)$

$$\dot{W}_C = \dot{m}(h_2 - h_1) - \dot{m}T(S_2 - S_1) = \dot{m}[(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)]$$

D'où :

$$\left[\frac{\dot{W}_C}{\dot{m}} \right] = [(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)]$$

- **Travail par unité de masse du gaz liquéfié :** \dot{W}_C / \dot{m}_ℓ

$$\text{On a : } y = \left[\frac{\dot{m}_\ell}{\dot{m}} \right] \Rightarrow \dot{m} = \left(\frac{\dot{m}_\ell}{y} \right)$$

$$\left[\frac{\dot{W}_C}{\dot{m}} \right] = \left[\frac{\dot{W}_C}{\dot{m}_\ell} \right] * y = (1/y) * \left[\frac{\dot{W}_C}{\dot{m}_\ell} \right]$$

$$\left[\frac{\dot{W}_C}{\dot{m}_\ell} \right] = \frac{1}{y} [(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)]$$

- **Facteur of merit : FOM**

Il est le rapport entre le travail du cycle idéal sur le travail du cycle réel (actuel).

$$FOM = \frac{\left(\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}_\ell}\right)}{\left(\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}_\ell}\right)}$$

$$FOM = y * \frac{\left[(h_\ell - h_1) - T(S_\ell - S_1)\right]}{\left[(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)\right]}$$

V.1.2 Cycle de Linde avec pré-refroidissement

Les performances du cycle Linde peuvent être améliorées s'il est modifié de sorte que le gaz entre dans l'échangeur de chaleur à une température inférieure à la température ambiante. C'est le principe de base du système pré-refroidi illustré à la figure suivant.

Dans ce cycle, on distingue deux machines ; une machine de liquéfaction et une machine frigorifique. Avec :

\dot{m} : Débit du gaz à comprimé. \dot{m}_ℓ : Débit du gaz liquéfié. \dot{m}_r : Débit du fluide frigorigène.

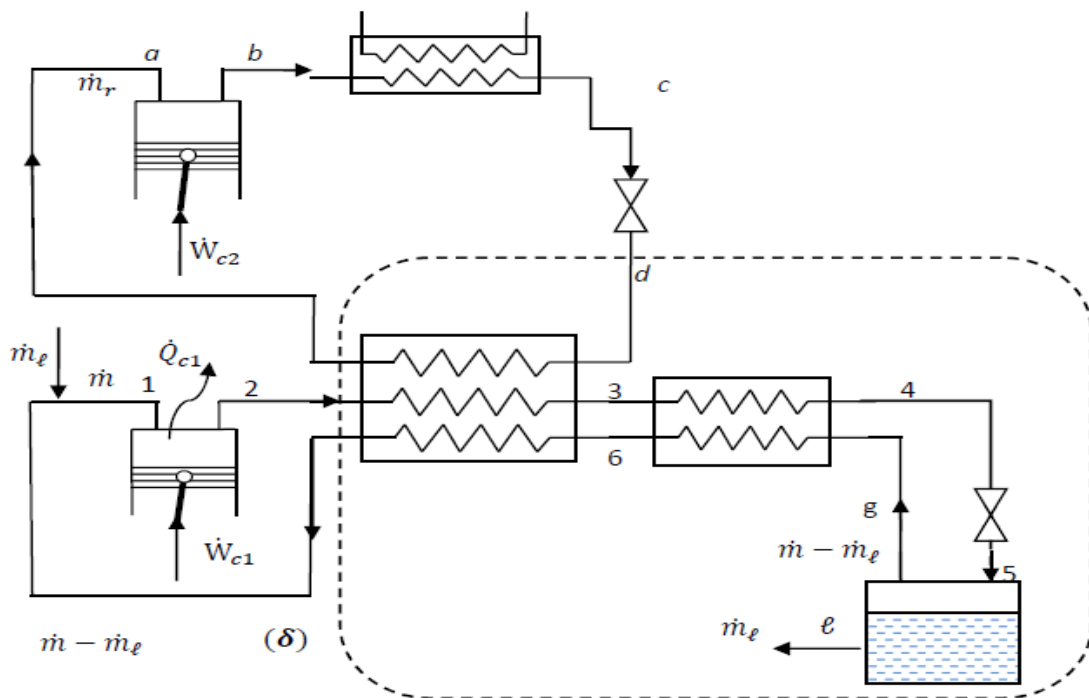


Figure V.3. Cycle de Linde avec un pré-refroidissement.

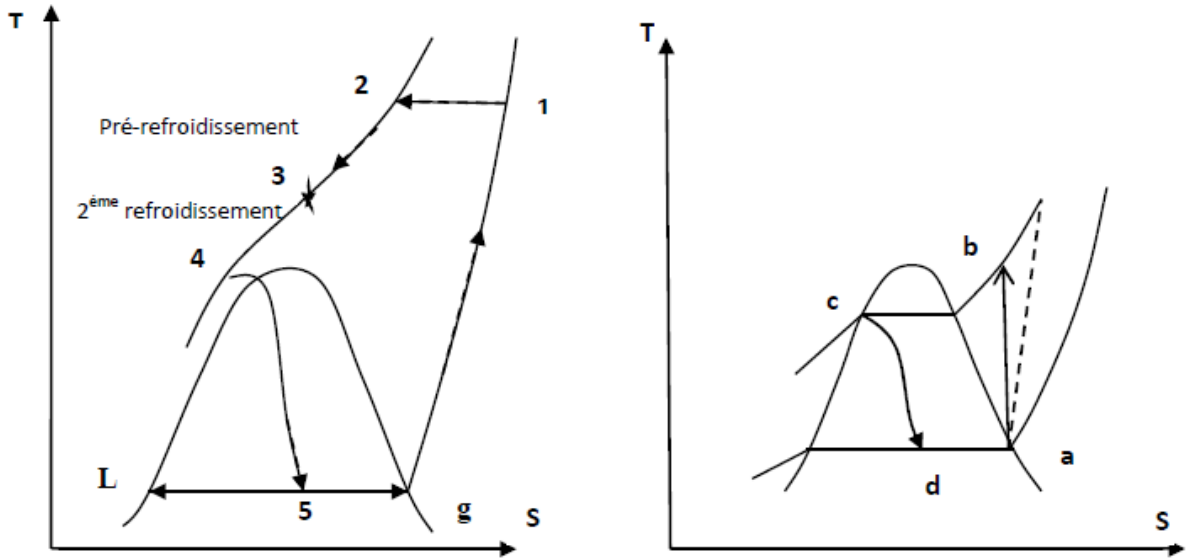


Figure V.4. Diagramme (T-S) de la machine frigorifique et la machine de liquéfaction.

V. 1. 3 Cycle de Linde avec étranglement double

Le système de LINDE à étranglement double contient :

- deux compresseurs
- deux vannes d'étranglement
- deux réservoirs
- un échangeur de chaleur à contre courant

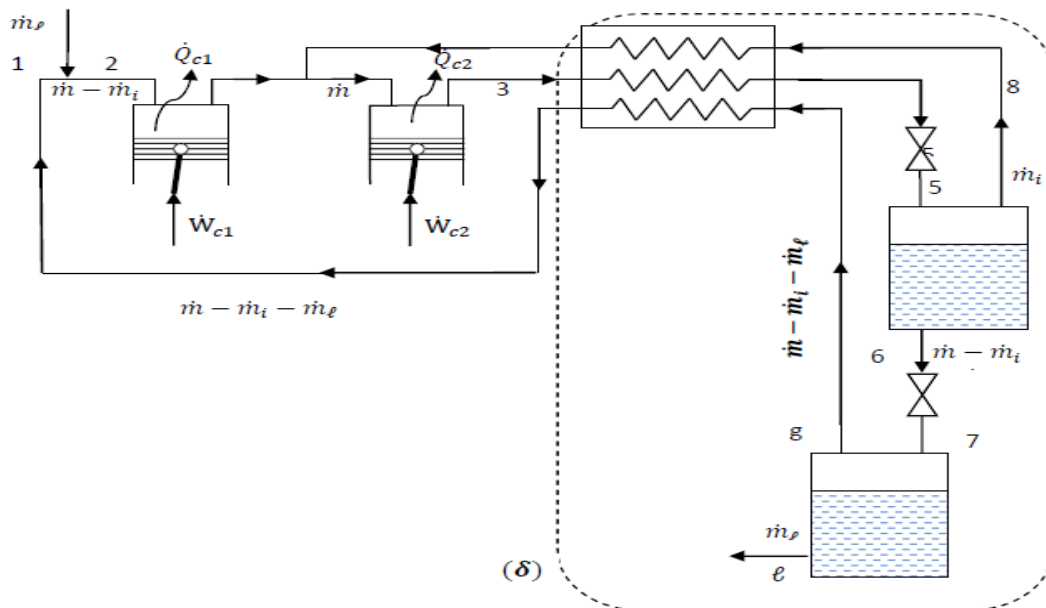


Figure V.5. Cycle de Linde avec étranglement double.

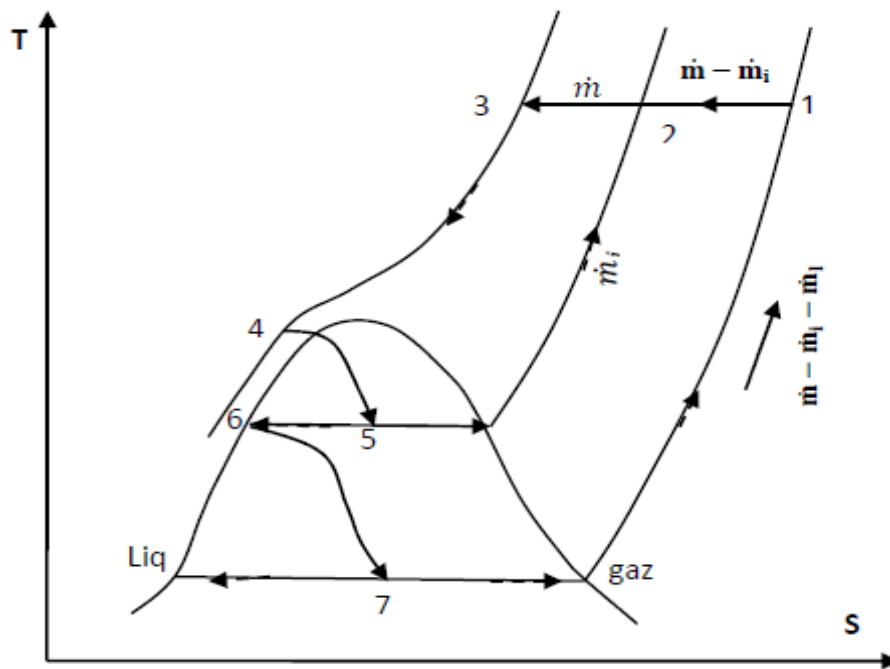


Figure V.6. Diagramme de Linde avec étranglement double.

V. 2 Cycle de Claude

Ce cycle est l'association des cycles de Linde et de Brayton inverse. Le début du cycle est le même que celui de Linde : compression du gaz à liquéfier, premier refroidissement isobare. Le flux est alors divisé en deux :

- Une partie est détendue dans la turbine.
- L'autre partie du fluide subit un second refroidissement, puis est envoyé dans la détente isenthalpique.

En faisant un bilan énergétique pour le volume de contrôle, délimité par la surface de contrôle (δ). On aura le bilan suivant :

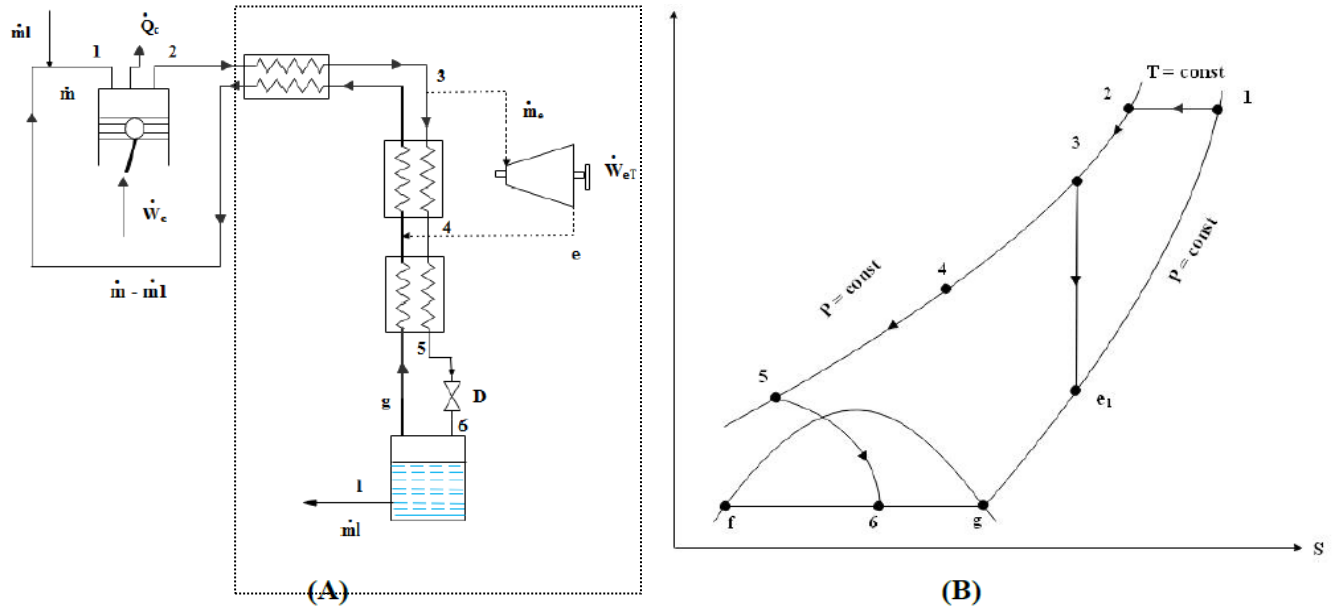


Figure V. 7. Système de Claude simple et son diagramme sur (T, S).

$$\dot{m} h_2 + \dot{m}_e h_e = \dot{m}_l h_l + (\dot{m} - \dot{m}_l) h_1 + \dot{m}_e h_3$$

$$\dot{m}_l (h_l - h_1) = \dot{m} (h_2 - h_1) + \dot{m}_e (h_e - h_3)$$

En divisant cette égalité sur (\dot{m})

$$\frac{\dot{m}_l}{\dot{m}} (h_l - h_1) = (h_2 - h_1) + X_1 (h_e - h_3)$$

Avec : $\left[\frac{\dot{m}_l}{\dot{m}} \right] = y$ représente la fraction liquéfié et $X_1 = \left[\frac{\dot{m}_e}{\dot{m}} \right]$

$$y = \frac{\dot{m}_l}{\dot{m}} = \frac{(h_2 - h_1)}{(h_l - h_1)} + X_1 \frac{(h_e - h_3)}{(h_l - h_1)}$$

- Travail net requis par unité de masse du gaz comprimé : \dot{W}_{net} / \dot{m}

$$\dot{W}_{net} = \dot{W}_C + \dot{W}_T$$

Avec $\dot{W}_T = ?$

En faisant un bilan énergétique entre les points 3 et e (la turbine) aura :

$$\dot{W}_e = \dot{m}_e (h_3 - h_e)$$

$$\dot{W}_T = \dot{m}_e (h_e - h_3) \Rightarrow \dot{W}_e = -\dot{W}_T$$

Pour la compression entre 1 et 2 supposée isotherme, en faisant le bilan sur le compresseur :

$$\dot{W}_C + \dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

$$\text{Avec : } \dot{Q} = T(S_2 - S_1) \Rightarrow \dot{Q} = \dot{m}T(S_2 - S_1)$$

Ce qui implique :

$$\dot{W}_C = \dot{m}[(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)]$$

Dans on remplace dans le travail net :

$$\dot{W}_{net} = \dot{m}[(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)] + \dot{m}_e(h_e - h_3)$$

Au final on trouve le travail net requis :

$$\frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}} = [(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)] + X_1(h_e - h_3)$$

- **Travail net requis par unité de masse du gaz liquéfié :** $\dot{W}_{net} / \dot{m}_\ell$

$$y = \frac{\dot{m}_\ell}{\dot{m}} \Rightarrow \dot{m} = \frac{\dot{m}_\ell}{y} \rightarrow \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}} = y \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}_\ell}$$

D'où :

$$\frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}_\ell} = \frac{1}{y} \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}}$$

$$\frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}_\ell} = \frac{1}{y} \left[[(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)] + X_1(h_e - h_3) \right]$$

- **Travail Facteur of merit : FOM**

Il est le rapport entre le travail du cycle idéal sur le travail du cycle réel (actuel).

$$FOM = \frac{\left(\dot{W}_i / \dot{m}_\ell \right)}{\left(\dot{W}_{net} / \dot{m}_\ell \right)}$$

$$FOM = y * \frac{[(h_\ell - h_1) - T(S_\ell - S_1)]}{\left[[(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)] + X_1(h_e - h_3) \right]}$$

V. 2. 1 Cycle de Claude modifié (Collins)

Dans les années 1940, le liquéfacteur d'hélium Collins est né d'un effort pour produire un système commercial utilisant des moteurs à expansion pour pré-refroidir plusieurs échangeurs de chaleur. Le système Collins est en fait similaire au système Claude, sauf qu'il utilise entre deux et cinq moteurs d'expansion au lieu de juste un.

Le liquéfacteur Collins a permis pour la première fois à la production d'hélium liquide de quitter les laboratoires de recherche en physique de quelques experts pour s'installer dans des installations telles que des laboratoires nationaux et des entreprises industrielles. Il a également permis de séparer de grandes quantités d'hélium de sa source principale, le gaz naturel. Le liquéfacteur Collins est basé sur un cycle thermodynamique consistant de compression à température ambiante, cinq échangeurs de chaleur à contre-courant, deux moteurs de détente et un dernier étage de détente Joule-Thomson pour produire du liquide. Une fois développé, le liquéfacteur/réfrigérateur Collins et ses modèles de production commerciale ultérieurs ont permis aux laboratoires de produire leur propre hélium liquide et de refroidir une grande variété de systèmes expérimentaux à $T < 4 \text{ °K}$. Des versions plus grandes de cette machine ont été intégrées à une capacité croissante de production d'hélium liquide.

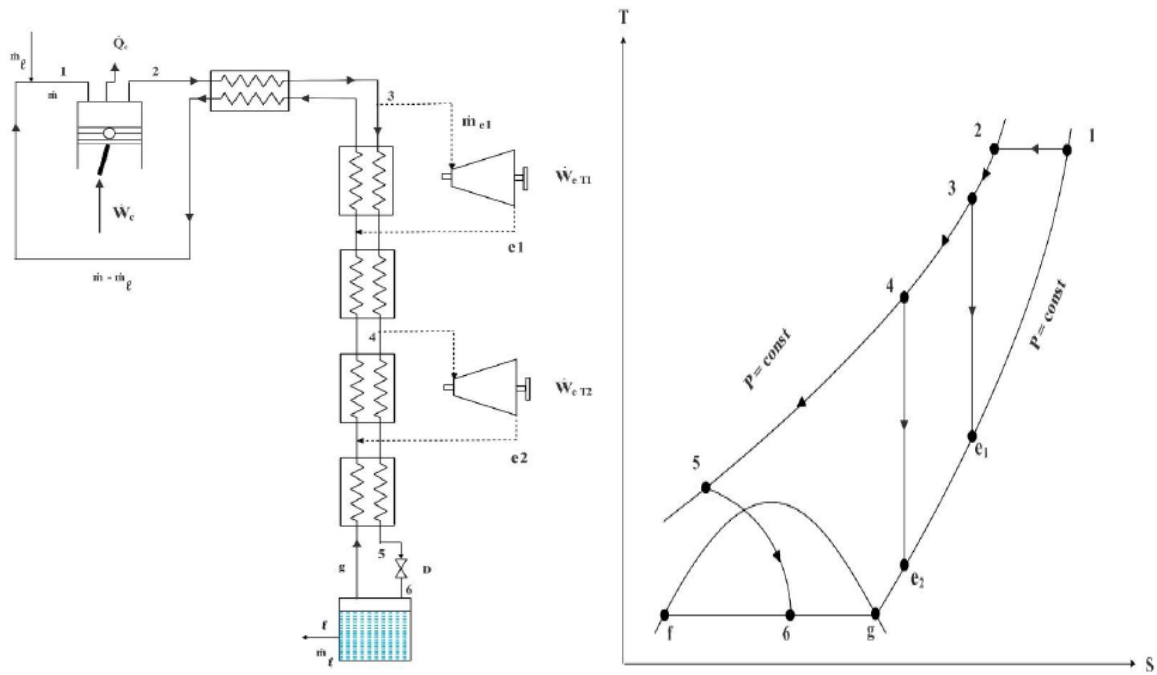


Figure V. 8. Système de Collins simple et son diagramme sur (T, S).

En faisant la même démarche que les cas précédents on aura :

- La fraction totale de flux du gaz liquéfié : $y = \dot{m}_l / \dot{m}$

$$y = \frac{\dot{m}_l}{\dot{m}} = \frac{(h_2 - h_1)}{(h_l - h_1)} + X_1 \frac{(h_{e1} - h_3)}{(h_l - h_1)} + X_2 \frac{(h_{e2} - h_4)}{(h_l - h_1)}$$

Avec :

$$X_1 = \frac{\dot{m}_{e1}}{\dot{m}} \text{ fraction soutirée turbine 1}$$

$$X_2 = \frac{\dot{m}_{e2}}{\dot{m}} \text{ fraction soutirée turbine 2}$$

- Travail net requis par unité de masse du gaz comprimé : \dot{W}_{net} / \dot{m}

$$\frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}} = [(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)] + X_1(h_{e1} - h_3) + X_2(h_{e2} - h_4)$$

On remarque que la première partie du résultat de l'équation correspond au travail requis par le système de liquéfaction Claude simple, le deuxième terme correspond au travail fournis par la détente de gaz dans la turbine 2.

- **Travail net requis par unité de masse du gaz liquéfié** : $\dot{W}_{net} / \dot{m}_\ell$

$$\frac{\dot{W}_{net}}{\dot{m}_\ell} = \frac{1}{y} \left[[(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)] + X_1(h_{e1} - h_3) + X_2(h_{e2} - h_4) \right]$$

- **Travail Facteur of merit : FOM**

Il est le rapport entre le travail du cycle idéal sur le travail du cycle réel (actuel).

$$FOM = \frac{\left(\dot{W}_i / \dot{m}_\ell \right)}{\left(\dot{W}_{net} / \dot{m}_\ell \right)}$$

$$FOM = y * \frac{[(h_\ell - h_1) - T(S_\ell - S_1)]}{\left[[(h_2 - h_1) - T(S_2 - S_1)] + X_1(h_{e1} - h_3) + X_2(h_{e2} - h_4) \right]}$$

Chapitre VI. Séparation des gaz

VI.1 Introduction

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour la séparation des mélanges gazeux, certains sans changement d'état, soit par à l'ambiante soit à plus basses températures. Cependant, les plus employées dans l'industrie font appel à la liquéfaction ; c'est le cas de la distillation et de condensation fractionnée.

Une partie des produits de la séparation peut être demandée à l'état liquide. On combine alors séparation et liquéfaction dans une même unité.

De nombreuses techniques s'appuyant sur certaines propriétés physiques ou physico-chimiques des constituants de mélanges gazeux peuvent être mises en œuvre pour les séparer. Parmi celles-ci, nous développerons les plus utilisées industriellement : perméation, adsorption, absorption, distillation et condensation fractionnée.

VI. 2 Techniques de séparation

VI. 2. 1 Séparation par perméation

La perméation gazeuse est un procédé de séparation qui repose sur la différence de vitesse de perméation à travers une membrane des composants d'un mélange gazeux. Un flux d'alimentation, délivré à haute pression, est porté au contact de la membrane. La fraction la plus perméable de ce flux va traverser préférentiellement la membrane sous l'effet d'une différence de pression partielle des composants.

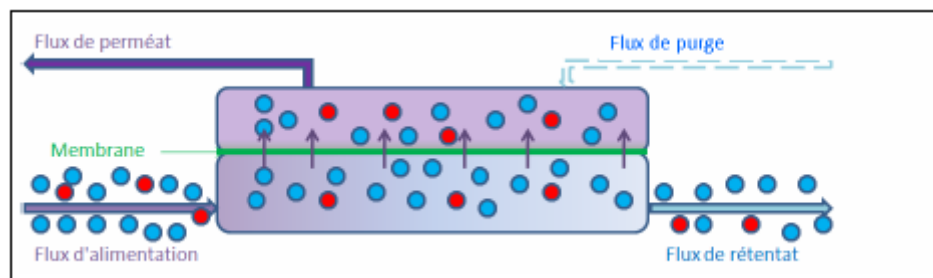


Figure IV.1. Principe de séparation par Membrane.

La fraction de gaz perméée, nommée *perméat*, est enrichie en gaz les plus perméables (ceux qui ont la vitesse de perméation la plus élevée). La fraction de gaz non perméée, désignée par le terme *rétenant* (ou résidu), est concentrée en espèces les moins perméables (vitesses de perméation les plus faibles). Pour augmenter la différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane, on trouve dans certaines configurations un *flux de purge*, circulant du même côté que le flux de perméat et dont la concentration en espèces les plus perméables est faible voire nulle.

L'utilisation des membranes connaît actuellement un développement important pour la purification de l'hydrogène ainsi que pour la production de l'azote à partir de l'air.

VI. 2. 2 Séparation par distillation

La distillation est une opération de transfert de matière ayant pour but de séparer les constituants d'un mélange liquide, homogène ou hétérogène. Elle consiste en l'ébullition d'un mélange liquide suivie de la condensation des vapeurs obtenues, en un liquide «pur» ou en fractions liquides plus ou moins riches en constituants du mélange vaporisé. Elle se base sur la différence de volatilité entre ces constituants. C'est l'une des opérations de séparation les plus employées dans le domaine de l'agroalimentaire, la chimie et de la pétrochimie.

Distillation simple

Le principe de la distillation est très simple: on chauffe un mélange de liquides atteindre le point d'ébullition d'un des constituants: le plus volatile s'évaporera le premier et les vapeurs sont recueillies et condensées dans un autre récipient. Pendant que le premier liquide s'évapore (*distillat*), le deuxième n'atteint pas sa température d'évaporation et reste sous forme liquide dans le contenant initial (*résidu*).

Elle se résume en deux actions:

- Chauffer un liquide impur ou un mélange de liquides pour les transformer en vapeurs par \rightarrow ébullition.
- Condenser ensuite les vapeurs par refroidissement et isoler les liquides purs.

Tout dépendra donc des températures d'ébullition des produits. Si les températures ne sont pas trop élevées ($T < 120^{\circ}\text{C}$), une distillation sous pression atmosphérique suffit. Par contre, si la température des composés devient trop importante, il faut recourir à un artifice: diminuer la pression. En effet, si la pression diminue, la température d'ébullition (T_{eb}) d'un liquide diminue aussi.

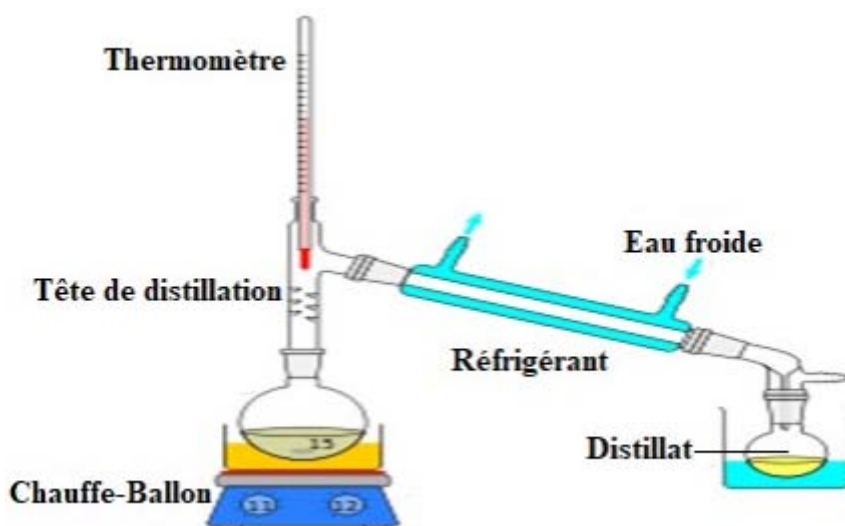


Figure VI.1. Schéma d'une simple distillation.

Distillation fractionnée

Elle concerne un mélange de plusieurs liquides miscibles, elle utilise une colonne de séparation (ou colonne de **Vigreux**) pour séparer les différents constituants du mélange en fonction de leurs températures d'ébullition au niveau de chaque plateau de cette colonne.

La distillation fractionnée, appelée également rectification, est un procédé permettant de séparer des liquides par fractionnement grâce à la différence de leur température d'ébullition. Le composant le plus volatil a un point d'ébullition moins haut s'évapore donc en premier. Le mélange porté à une ébullition lente reste à la même température jusqu'à ce que le composant le plus volatil soit complètement vaporisé, chaque liquide peut ainsi être distillé en fonction de sa température d'ébullition.

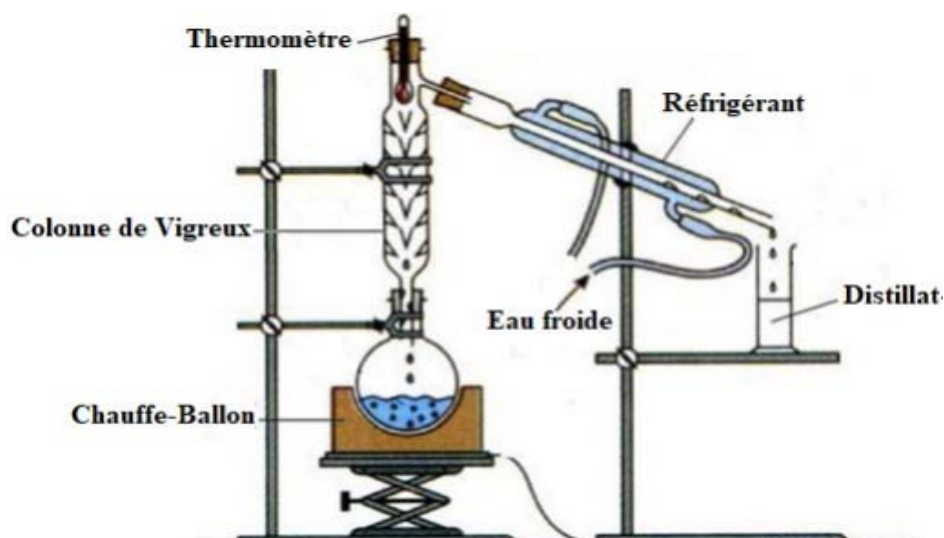


Figure VI.2. Schéma d'une distillation fractionnée.

VI. 2. 3 Séparation épuration par adsorption

Cette technique, déjà ancienne dans son application à l'épuration, est relativement récente dans l'application à la séparation. Elle fait appel à des adsorbants (alumine, gels de silice, tamis moléculaires, charbons actifs, etc.) qui se présentent sous forme de cailloux, de billes, de lentilles, de bâtonnets, dont les dimensions se situent, pour ces usages, entre 1 et 4 mm.

VI. 2. 4 Séparation par condensation fractionnée

Elle concerne les mélanges constitués d'hydrogène, gaz léger, et d'un ensemble de constituants plus lourds, le traitement commence par des étapes de refroidissement au cours desquelles on soutire les fractions condensées. Cette condensation peut être à contact ou à reflux. Les liquides recueillis à un ou plusieurs niveaux de températures sont détendus dans une vanne et vaporisés en retour pour apporter le froid nécessaire à leur condensation. La fraction gazeuse restante est détendue partiellement dans une turbine avant d'être, elle aussi, réchauffée en retour. Cette détente avec production d'énergie (on dit « avec travail extérieur ») constitue un appoint frigorifique qui vient en complément de l'effet Joule-Thomson.

Références bibliographiques

- T. M. Flynn, Cryogenic engineering, Second Edition Revised and Expanded, (2005).
- R.F. Barron, Cryogenic systems, Second Edition, Oxford university press, (1985).
- G. Venkatarathnam, Cryogenic mixed refrigerant processes, Springer, DOI: 10.1007/978-0-387-78514-1, (2008).
- A. Djelloul, Simulation de cycle de Claude pour la liquéfaction de l'air, de l'azote et de l'oxygène. Mémoire de Magister, Université MENTOURI Constantine, (2006).
- G. Ventura, L. Risegari, The Art of Cryogenics: Low-Temperature Experimental Techniques, Elsevier, ISBN: 978-0-08-044479-6, (2008).
- B. Zohuri, Physics of Cryogenics an ultralow temperature phenomenon, Elsevier, ISBN: 978-0-12-814519-7, (2018).
- Ben-Zion Maytal, J.M. Pfothenauer, Miniature Joule-Thomson Cryocooling, Springer, DOI 10.1007/978-1-4419-8285-8, (2013).