

Les Procédés Cryogéniques



Dr Rachid KETRANE

Avant-propos

Les procédés cryogéniques constituent un domaine fondamental et stratégique du génie des procédés, fondé sur la maîtrise des phénomènes physiques et thermodynamiques à très basse température, généralement inférieures à $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Leur importance ne cesse de croître en raison de leurs nombreuses applications industrielles dans des secteurs aussi variés que la séparation et la liquéfaction des gaz, la production des gaz industriels (oxygène, azote, argon), le dessalement et le stockage de l'énergie, l'industrie spatiale, la médecine, l'agroalimentaire, la métallurgie, la recherche scientifique ainsi que la liquéfaction du gaz naturel (GNL).

L'hélium occupe une place particulière parmi les fluides cryogéniques. Avec une température d'ébullition de $4,2\text{ K}$ ($-268,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), il est le seul fluide capable de refroidir les systèmes proches du zéro absolu, et reste donc indispensable aux aimants supraconducteurs (IRM, accélérateurs de particules, fusion nucléaire, calculateurs quantiques). Ressource non renouvelable issue de la désintégration radioactive naturelle, il n'est exploitable que dans certains gisements de gaz naturel, ce qui lui confère une importance stratégique croissante face à la demande mondiale.

L'Algérie occupe à cet égard une position privilégiée grâce aux gisements de Hassi R'Mel, qui figurent parmi les principaux producteurs africains et mondiaux d'hélium. Les unités de récupération d'hélium associées aux complexes de liquéfaction du gaz naturel permettent de valoriser cette ressource à haute valeur ajoutée tout en renforçant la position de l'Algérie sur le marché international des gaz industriels. La maîtrise des technologies cryogéniques représente ainsi un enjeu stratégique pour le développement industriel national, notamment dans les domaines du GNL, de la pétrochimie, des gaz industriels et des technologies émergentes nécessitant des températures extrêmement basses.

Les procédés cryogéniques sont enseignés aux étudiants de troisième année de licence en génie des procédés comme matière d'une unité de découverte. Ce support de cours a été conçu afin d'offrir une formation progressive, rigoureuse et structurée sur les principes scientifiques, thermodynamiques et technologiques qui régissent les procédés cryogéniques. Il met en évidence les interactions étroites entre les concepts fondamentaux et leurs nombreuses applications industrielles, tout en privilégiant une présentation pédagogique favorisant la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu.

L'organisation de cet ouvrage repose sur une progression logique articulée autour de cinq chapitres complémentaires. Le premier chapitre présente les notions générales de la cryogénie, son évolution historique, les propriétés des fluides cryogéniques et son importance dans les procédés industriels

modernes. Le deuxième chapitre est consacré à la technologie du vide, élément indispensable à la limitation des transferts thermiques et au maintien des très basses températures. Les différents niveaux de vide, les mécanismes de pompage ainsi que les principaux équipements industriels y sont étudiés.

Le troisième chapitre traite des méthodes de séparation et de purification des fluides cryogéniques. Après une présentation des principes thermodynamiques de la séparation des mélanges gazeux, il développe les procédés de distillation cryogénique, les systèmes de rectification, les mécanismes de détente de Joule-Thomson et leur rôle fondamental dans les procédés industriels, avec une attention particulière portée aux unités de séparation de l'air permettant la production d'oxygène, d'azote et d'argon de haute pureté.

Le quatrième chapitre est consacré aux procédés de liquéfaction des gaz permanents. Les cycles de référence de Linde-Hampson (simple et à double compression) ainsi que le procédé de Claude y sont présentés de manière détaillée, en mettant l'accent sur leurs principes de fonctionnement, leurs performances énergétiques et leurs domaines d'application dans les unités industrielles de production de gaz liquéfiés.

Enfin, le cinquième chapitre illustre les principales applications industrielles de la cryogénie. Il aborde notamment la supraconductivité, les technologies médicales utilisant l'hélium liquide, la cryoconservation biologique, les procédés de congélation rapide dans l'industrie agroalimentaire, les applications spatiales ainsi que les technologies de liquéfaction, de transport et de stockage du gaz naturel liquéfié (GNL), secteur dans lequel l'Algérie possède une expertise industrielle reconnue à l'échelle internationale.

Ce support pédagogique a pour ambition de fournir à l'étudiant les connaissances scientifiques et technologiques indispensables pour analyser, comprendre, dimensionner et modéliser les procédés cryogéniques. Il constitue une base solide pour la poursuite d'études en master, pour l'initiation à la recherche scientifique ainsi que pour une intégration dans les secteurs industriels faisant appel aux technologies du froid extrême. Fidèle à la vocation de tout ouvrage pédagogique, ce document demeure ouvert aux améliorations et aux enrichissements futurs afin d'intégrer les avancées scientifiques, technologiques et industrielles qui caractérisent un domaine en constante évolution.

L'auteur

Dr Rachid KETRANE

Liste des figures

- **Figure 1.1** : Échelle des températures en cryogénie et domaines d'application (de 293 à 10^{-9} K)
- **Figure 1.2** : Principaux états de la matière
- **Figure 1.3** : Diagramme de phase
- **Figure 1.4** : Evolution de la relation chaleur-température dans le cas de la casserole remplie de glace et que l'on chauffe.
- **Figure 1.5** : Diagramme de phase de l'eau
- **Figure 1.6** : Propriétés thermodynamiques comparées des fluides cryogéniques (Température d'ébullition, température critique, chaleur de vaporisation)
- **Figure 1.7** : Courbes de pression de vapeur saturante des principaux fluides cryogéniques (diagramme P-T semi-logarithmique)
- **Figure 1.8** : Carte des applications industrielles et scientifiques de la cryogénie
- **Figure 2.1** : Gammes de pression des principales applications du vide : de l'extrême- vide (XHVV, 10^{-11} Pa) au vide grossier (10^3 Pa)
- **Figure 2.2** : Différents types de pompes de transfert et à fixation
- **Figure 2.3** : Pompe à vide de transfert à entraînement de type hydrocinétique (Trompe à eau)
- **Figure 2.4** : Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à palettes). Aspect extérieur et schéma de fonctionnement des palettes
- **Figure 2.5** : Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à piston avec clapets à simple effet)
- **Figure 2.6** : Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à piston avec clapets à double effet)
- **Figure 2.7** : Pompe cryogénique à bain d'hélium
- **Figure 2.8** : Pompe à fixation de type à cryoréfrigérateurs
- **Figure 2.9** : Relation entre le temps de pompage et la pression
- **Figure 2.10** : Choix des pompes pour le vide en fonction des gammes de pression
- **Figure 3.1** : Schéma de principe d'une colonne de distillation avec condenseur et rebouilleur
- **Figure 3.2** : Classement de la vitesse de migration des gaz (du plus lent au plus rapide)
- **Figure 3.3** : Schéma global de séparation des gaz par perméation

- **Figure 3.4 :** Schéma du principe de fonctionnement de la purification du gaz naturel par perméation
- **Figure 3.5 :** Vanne de Joule Thomson et son principe de fonctionnement
- **Figure 3.6 :** Courbe d'inversion Joule-Thomson dans le plan (T, P) pour l'azote (N₂).
- **Figure 3.7 :** Diagramme P-H schématique de l'azote.
- **Figure 3.8 :** Schéma du cycle de liquéfaction Joule Thomson (Linde-Hampson)
- **Figure 3.9 :** Schéma simplifié d'une unité de séparation de l'air (ASU) comportant deux colonnes de distillation cryogénique en série.
- **Figure 4.1 :** Schéma du cycle de liquéfaction Linde-Hampson (Procédé de base)
- **Figure 4.2 :** Schéma technologique du cycle de liquéfaction Linde
- **Figure 4.3 :** Fraction massique liquéfiée en fonction de la pression de compression pour les trois cycles dans le cas de l'azote
- **Figure 4.4 :** Cycle Linde-Hampson à double compression avec intercooler
- **Figure 4.5 :** Schéma du procédé Claude
- **Figure 4.6 :** Échangeur cryogénique à plaques brasées en aluminium.
- **Figure 4.7 :** Représentation schématique du cycle Linde-Hampson. Diagramme T-S de N₂
- **Figure 4.8 :** Comparaison des performances des trois cycles : fraction liquéfiée, consommation énergétique spécifique et figure de mérite (FOM) pour l'azote à 200 bar
- **Figure 5.1 :** Schéma d'un convoyeur à tunnel de congélation
- **Figure 5.2 :** Schéma général du procédé de production du gaz naturel liquéfié (GNL)

Liste des tableaux

- **Tableau 1.1** : Principales étapes historiques de la cryogénie
- **Tableau 1.2** : Chaleur latente et chaleur sensible
- **Tableau 1.3** : Propriétés des fluides cryogéniques
- **Tableau 2.1** : Domaines de vide (classification normalisée)
- **Tableau 2.2** : Pression atmosphérique en fonction de l'altitude
- **Tableau 2.3** : Relation entre la densité moléculaire et la pression
- **Tableau 2.4** : Conversions entre les principales unités de pression
- **Tableau 2.5** : Sources de charge gazeuse dans une enceinte sous vide
- **Tableau 2.6** : Évolution de la charge gazeuse lors du pompage
- **Tableau 2.7** : Classification des pompes à vide
- **Tableau 2.8** : Avantages et inconvénients des cryopompes
- **Tableau 2.9** : quelques types de manomètres et leurs caractéristiques
- **Tableau 2.10** : Usages fondamentaux du vide
- **Tableau 2.11** : Applications cryogéniques et exigences de vide
- **Tableau 2.12** : Synthèse des technologies selon le domaine de vide
- **Tableau 3.1** : Classification des principaux procédés de séparation industriels selon leur mécanisme physique
- **Tableau 3.2** : Caractéristiques de quelques fluides cryogéniques
- **Tableau 3.3** : Coefficient Joule-Thomson et températures d'inversion pour les principaux gaz industriels
- **Tableau 3.4** : Comparaison des performances et caractéristiques des deux procédés de détente cryogénique
- **Tableau 4.1** : Propriétés thermodynamiques critiques et températures d'ébullition des principaux gaz permanents
- **Tableau 4.2** : Comparaison synthétique des performances et caractéristiques des cycles de liquéfaction (données indicatives pour l'azote).
- **Tableau 5.1** : Comparaison des technologies de congélation
- **Tableau 5.2** : Températures critiques des principaux supraconducteurs
- **Tableau A.1** : Températures de référence des principaux fluides cryogéniques et leurs applications (Annexe A)
- **Tableau B.1** : Grandeurs, unités SI et correspondances pratiques (Annexe B)

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction et généralités sur la cryogénie	1
1.1 Introduction	2
1.2 Frontières du domaine cryogénique	3
1.3 Historique de la cryogénie	4
1.3.1 Les pionniers du froid extrême (1823-1908)	4
1.3.2 La supraconductivité et la physique du solide (1911-1950)	5
1.3.3 Industrialisation et applications modernes (1950-présent)	5
1.4 Rappels thermodynamiques	6
1.4.1 États de la matière	6
1.4.2 Diagramme de phase	7
1.4.3 Chaleur latente et chaleur sensible	9
1.4.4 Transition solide-liquide-vapeur	9
1.5 Propriétés thermodynamiques des fluides cryogéniques	11
1.5.1 Classification et propriétés générales	11
1.5.2 Équations d'état et pression de vapeur saturante	13
1.5.3 Spécificités quantiques : hélium superfluide et para-hydrogène	14
1.6 Transferts thermiques et isolation cryogénique	15
1.6.1 Mécanismes de transfert thermique	15
1.6.2 Isolation thermique : vide et écrans rayonnants	15
1.6.3 Matériaux à basse température	16
1.7 Applications de la cryogénie	16
1.7.1 Vue d'ensemble	16
1.7.2 Séparation des gaz de l'air (ASU)	17
1.7.3 Gaz naturel liquéfié (GNL)	17

1.7.4	Supraconductivité et aimants	18
1.7.5	Médecine et biologie	18
1.7.6	Secteur spatial	18
1.8	Sécurité en cryogénie	18
1.8.1	Risques spécifiques	18
1.8.2	Réglementation et normes	19
	Chapitre 2 : Technologie du vide	20
2.1	Introduction	21
2.2	Généralités sur la technologie du vide	21
2.2.1	Définition du vide	21
2.2.2	Domaines de vide	21
2.2.3	Unités utilisées dans le domaine du vide	24
2.3	Vide en cryogénie : principes fondamentaux	25
2.3.1	Transfert de chaleur et vide	25
2.3.2	Cryopompage naturel	25
2.4	Importance du vide dans les systèmes cryogéniques	26
2.4.1	Isolation des réservoirs cryogéniques (Dewar)	26
2.4.2	Supraconductivité	26
2.4.3	Simulation spatiale	26
2.5	Charge gazeuse et dimensionnement des systèmes de pompage	26
2.5.1	Sources de charge gazeuse	26
2.5.2	Perméation	27
2.5.3	Rétrodiffusion	27
2.5.4	Évolution de la charge gazeuse	27
2.6	Pompes à vide	28

2.6.1	Classification générale des pompes	28
2.6.2	Pompe à vide de transfert à entraînement de type hydrocinétique (Trompe à eau)	29
2.6.3	Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à palettes)	30
2.6.4	Pompe à vide de transfert de type joint liquide (pompe à piston simple effet)	31
2.6.5	Pompe à vide de transfert de type joint liquide (pompe à piston double effet)	32
2.6.7	Pompe à fixation de type cryogénique (Pompe cryogénique à bain d'hélium)	33
2.6.8	Pompe à fixation de type à cryoréfrigérateurs	34
2.6.9	Avantages et inconvénients des cryopompes	35
2.6.10	Temps de pompage	36
2.6.11	Quelques éléments technologiques	37
2.7	Mesure du vide	38
2.8	Applications pratiques et synthèse	40
2.8.1	Usages du vide	40
2.8.2	Applications cryogéniques et exigences de vide	40
2.8.3	Synthèse des technologies selon le domaine de vide	40
	Chapitre 3 : Procédés de séparation et vanne Joule-Thomson	42
3.1	Introduction aux procédés de séparation	43
3.1.1	Objectifs des procédés de séparation	43
3.1.2	Critères de choix d'un procédé de séparation	43
3.2	Classification des procédés de séparation	44
3.2.1	Séparation mécanique	44
3.2.2	Séparation par transfert de matière	44
3.2.3	Séparation membranaire	45
3.2.4	Séparation cryogénique	46
3.3	Procédés de séparation en cryogénique	46

3.3.1	Gaz concernés	46
3.3.2	Caractéristiques et classification	47
3.3.3	Séparation par distillation	48
3.3.4	Cas de la distillation cryogénique de l'oxygène	49
3.3.5	Procédé de séparation par condensation fractionnée	49
3.3.6	Purification des gaz par perméation	49
3.3.7	Principales applications industrielles de la séparation par perméation	50
3.3.8	Avantages et inconvénients de la séparation par perméation	51
3.3.9	Cas de la purification du gaz naturel par perméation	51
3.4	Détente Joule-Thomson	52
3.4.1	Introduction	52
3.4.2	Aspect historique	54
3.4.3	Coefficient Joule-Thomson	54
3.4.4	Valeurs typiques pour les gaz industriels	54
3.4.5	Température d'inversion	55
3.4.6	Conséquences pratiques pour la liquéfaction	56
3.4.7	Représentation thermodynamique - Diagramme P-H	57
3.4.8	Cycle de liquéfaction Joule-Thomson et Procédé Linde-Hampson	58
3.4.9	Description du cycle	58
3.4.10	Analyse énergétique	59
3.5	Séparation cryogénique de l'air-ASU	59
3.5.1	Composition de l'air atmosphérique	60
3.5.2	Étapes du procédé	60
3.5.3	Performances et spécifications	61
3.5.4	Comparaison : détente par vanne Joule-Thomson vs turbine de détente	61

3.5.5	Applications industrielles de la détente Joule-Thomson	62
3.5.5.1	Production de gaz naturel liquéfié (GNL)	62
3.5.5.2	Séparation des gaz de l'air	62
3.5.5.3	Réfrigération dans l'industrie alimentaire	63
3.5.5.4	Applications médicales et spatiales	63
3.6	Avantages et limitations de la vanne Joule-Thomson et perspectives	63
3.6.1	Avantages	63
3.6.2	Limitations	63
3.6.3	Évolutions récentes	64
	Chapitre 4 : Procédés de liquéfaction des gaz permanents	65
4.1	Introduction	66
4.2	Propriétés critiques des principaux gaz permanents	66
4.3	Principes thermodynamiques de la liquéfaction	67
4.4	Cycle de liquéfaction Linde-Hampson	67
4.4.1	Principe et description du cycle	68
4.4.2	Influence de la pression de compression	70
4.4.3	Avantages et limitations	71
4.5	Cycle Linde-Hampson à double compression	71
4.5.1	Principe de la compression multi-étagée	71
4.5.2	Schéma du cycle à double compression	71
4.5.3	Description détaillée des étapes	72
4.5.4	Améliorations de performance	73
4.6	Procédé de liquéfaction Claude	73
4.6.1	Principe de la turbine de détente cryogénique	73
4.6.2	Turbine cryogénique (turboexpandeur)	74

4.6.3	Échangeur de chaleur cryogénique	75
4.6.4	Avantages et limitations du procédé Claude	76
4.7	Représentation thermodynamique des cycles de liquéfaction	77
4.7.1	Diagramme T-S (Clausius)	77
4.7.2	Diagramme P-H (Mollier)	78
4.7.3	Critères de performance énergétiques	79
4.8	Comparaison des procédés de liquéfaction	78
4.9	Aspects économiques et critères de sélection	80
4.9.1	Coût de production	80
4.9.2	Critères de choix du procédé	81
	Chapitre 5 : Applications de la cryogénie	82
5.1	Introduction	82
5.2	Application dans l'agroalimentaire	82
5.2.1	Principe de la surgélation cryogénique	82
5.2.2	Comparaison avec la congélation conventionnelle	83
5.2.3	Équipements et procédés	83
5.2.3.1	Tunnel de surgélation cryogénique	83
5.2.3.2	Individual Quick Freezing (IQF)	84
5.2.3.3	Surgélation du CO ₂	84
5.2.4	Conservation et logistique du froid	85
5.2.5	Avantages nutritionnels et organoleptiques	85
5.3	Application dans la supraconductivité	85
5.3.1	Principes fondamentaux	85
5.3.2	Matériaux supraconducteurs et températures supercritiques	86
5.3.3	Hélium liquide et ses propriétés uniques pour la supraconductivité	87

5.3.4	Applications médicales : IRM	87
5.3.5	Accélérateurs de particules et fusion nucléaire	88
5.3.5.1	Le Large Hadron Collider (LHC) au CERN	88
5.3.5.2	Le projet ITER (Fusion nucléaire)	88
5.3.6	Informatique quantique	89
5.4	Application dans le gaz naturel liquéfié (GNL)	89
5.4.1	Chaîne de valeur du GNL	89
5.4.2	Procédés industriels de liquéfaction	90
5.4.2.1	Cycle à cascade classique	90
5.4.2.2	Cycle à mélange de frigorigènes (Mixed Refrigerant Cycle-MRC)	90
5.4.2.3	Procédés pour petites installations (FSRU, GNL de pointe)	91
5.4.3	Stockage et transport cryogénique	91
5.4.3.1	Réservoirs de stockage terrestres	91
5.4.3.2	Transport maritime via méthaniers	91
5.4.4	Sécurité et aspects environnementaux	92
-	Conclusion et perspectives	94
-	Bibliographie	96
-	Annexes	98

Chapitre 1

Introduction et généralités

Résumé du chapitre

La cryogénie est la science de la production et de l'utilisation des températures inférieures à -150 °C (123 K). Le chapitre pose les bases : définition et sous-domaines (industriel 77-150 K, profond 4-77 K, ultra-froid < 1 K), repères historiques de Cailletet (1877) à la théorie BCS (1957) et au LHC (2010), rappels thermodynamiques essentiels (états de la matière, diagramme de phases, chaleurs latente et sensible), propriétés des huit fluides cryogéniques principaux, phénomènes quantiques (superfluidité de l'hélium-II, conversion ortho-para de l'hydrogène), isolation thermique (vide, MLI, écrans LN₂), matériaux adaptés au froid extrême, panorama des six grandes familles d'applications, et règles de sécurité avec les normes associées.

Objectifs pédagogiques :

- Définir la cryogénie et délimiter ses sous-domaines selon les gammes de température.
- Situer les grandes étapes historiques et les personnages clés du domaine.
- Utiliser les outils thermodynamiques de base : diagramme de phases, équation de Clausius-Clapeyron, notion de point critique et point triple.
- Distinguer chaleur latente et chaleur sensible et les relier aux opérations de liquéfaction et de réfrigération.
- Comparer les principaux fluides cryogéniques (He, H₂, N₂, O₂, CH₄, ...) par leurs propriétés thermophysiques et leurs risques.
- Expliquer la superfluidité de l'hélium-II et la problématique ortho-para de l'hydrogène.
- Identifier les mécanismes de transfert thermique en cryogénie et choisir la solution d'isolation adaptée.
- Reconnaître les matériaux de construction appropriés aux basses températures.
- Citer les principales applications industrielles et les risques spécifiques aux fluides cryogéniques.

Chapitre 1

Introduction et généralités

1.1. Introduction

La cryogénie, science des températures extrêmement basses, s'impose aujourd'hui comme une technologie transversale majeure, indispensable à de nombreux secteurs industriels et scientifiques. Si ses origines remontent aux travaux pionniers de liquéfaction des gaz permanents à la fin du XIX^e siècle, notamment la liquéfaction de l'oxygène par Cailletet et Pictet en 1877, puis la liquéfaction de l'hélium par Kamerlingh Onnes en 1908, ses applications contemporaines couvrent un spectre d'une ampleur remarquable : de la conservation des aliments à la recherche sur la fusion nucléaire, en passant par le transport maritime du gaz naturel et l'imagerie médicale. Le seuil conventionnellement admis pour qualifier un procédé de « cryogénique » est une température inférieure à 123 K (-150 °C), correspondant au point d'ébullition des gaz dits « permanents » comme l'azote, l'oxygène, l'hydrogène ou l'hélium. Cette limite n'est pas arbitraire : elle marque la frontière au-delà de laquelle les propriétés physiques des matériaux (résistance mécanique, conductivité thermique, comportement électrique) se transforment radicalement, ouvrant la voie à des applications impossibles à température ambiante.

C'est quoi la cryogénie ?

Le terme « cryogénie » est issu du grec ancien κρύος (kryos, « froid ») et γένεσις (genesis, « création, production »). Il désigne la branche de la physique et du génie des procédés qui s'intéresse à la production, au maintien et à l'utilisation de très basses températures. La définition normative internationale, établie par la National Institute of Standards and Technology (NIST) et reprise par l'International Institute of Refrigeration (IIR), fixe la frontière cryogénique à -150 °C (123 K). En dessous de ce seuil, les comportements thermodynamiques, électriques et mécaniques des matériaux diffèrent fondamentalement de ceux observés à température ambiante : la résistivité électrique de certains métaux s'annule (supraconductivité), des fluides deviennent superfluides (hélium-II en dessous de 2,17 K), et les propriétés mécaniques des matériaux se transforment radicalement (fragilisation des aciers non spéciaux, par exemple).

Il convient de distinguer la cryogénie du simple « froid industriel » (entre 0 et -50 °C), du « grand froid » (jusqu'à -150 °C environ) et de la cryogénie proprement dite. La Figure 1.1 illustre cette

hiérarchie de températures, depuis la température ambiante jusqu'aux températures ultrafroides atteintes dans les laboratoires de physique quantique.

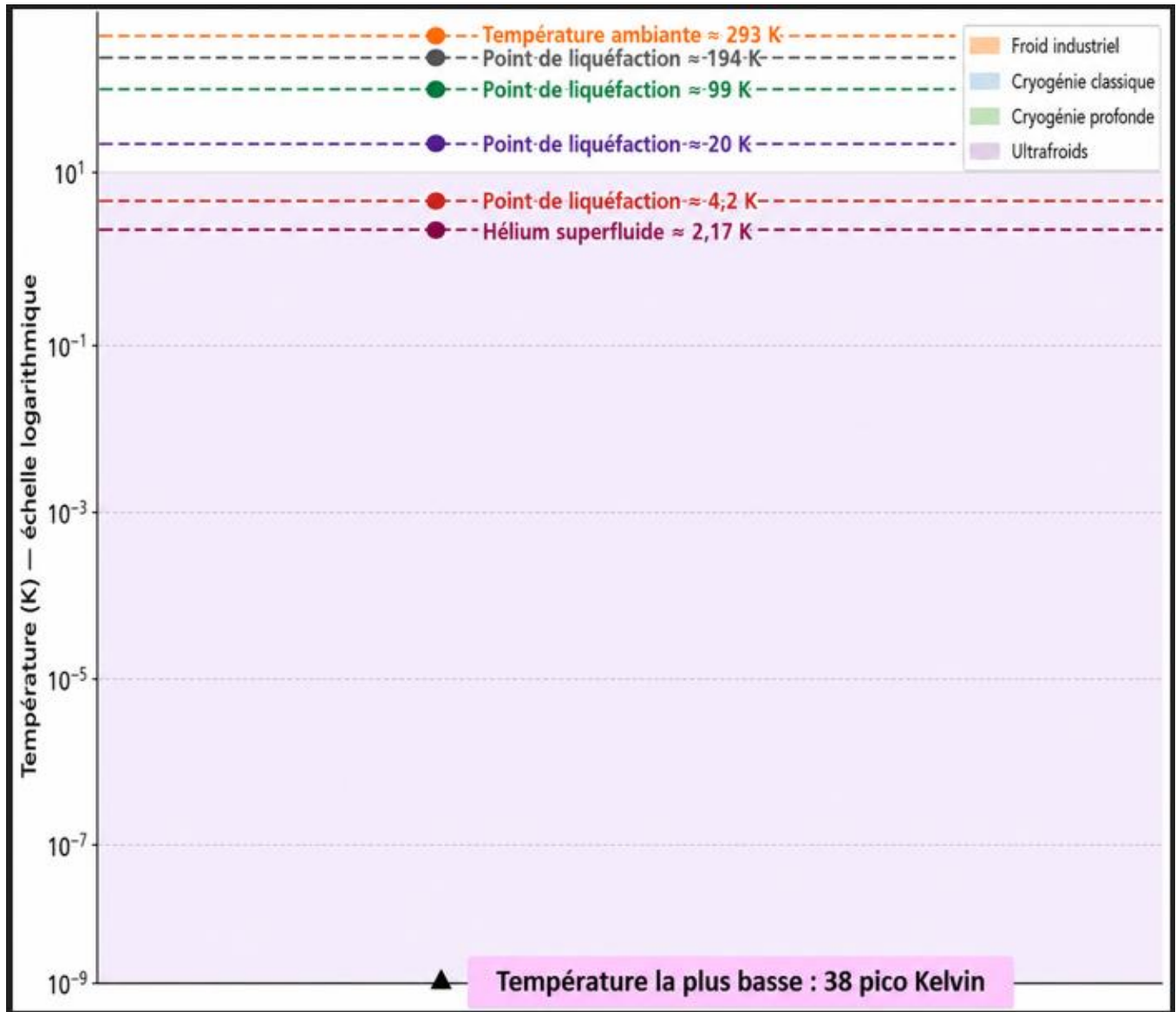


Figure 1.1 : Échelle des températures en cryogénie et domaines d'application (de 293 K à 10^{-9} K)

1.2. Frontières du domaine cryogénique

La cryogénie peut être subdivisée en plusieurs sous-domaines selon la gamme de températures considérée :

- Cryogénie industrielle classique (77-150 K) : liquéfaction et séparation des gaz de l'air (N_2 , O_2 , Ar), stockage et transport du gaz naturel liquéfié (GNL, 111 K), applications médicales (azote liquide).

- ▮ Cryogénie profonde ou de laboratoire (4-77 K) : liquéfaction de l'hydrogène (20 K), refroidissement des aimants supraconducteurs à l'hélium liquide (4,2 K), détecteurs à bolomètre pour l'astrophysique.
- ▮ Cryogénie d'ultra-basse température (< 1 K) : réfrigérateurs à dilution He-3/He-4 (10-100 mK), démagnétisation adiabatique (< 1 mK), refroidissement laser d'atomes (10^{-9} K).

Chaque sous-domaine mobilise des technologies, des matériaux et des fluides caloporteurs spécifiques. La conception d'un système cryogénique exige une maîtrise approfondie de la thermodynamique des fluides, de la cinétique des échanges thermiques et des propriétés des matériaux à basse température.

1.3. Historique de la cryogénie

1.3.1. Pionniers du froid extrême (1823-1908)

L'histoire de la cryogénie est intimement liée à la quête de la liquéfaction des gaz « permanents ». Michael Faraday réussit en 1823 la liquéfaction du chlore et de l'ammoniac, démontrant que ces gaz pouvaient être condensés sous pression suffisante. Cependant, les gaz atmosphériques (O_2 , N_2 , H_2 , He) résistèrent longtemps à toute tentative de liquéfaction, étant surnommés « gaz permanents ».

L'année 1877 marque un tournant décisif : Louis-Paul Cailletet à Paris et Raoul Pictet à Genève réussissent, indépendamment et à quelques semaines d'intervalle, à liquéfier l'oxygène. Leurs méthodes divergent : Cailletet utilise une détente rapide après compression et refroidissement préalable, tandis que Pictet emploie un procédé en cascade. Cette double découverte simultanée illustre la maturation des technologies de compression et d'échange thermique de l'époque.

La liquéfaction de l'azote fut réalisée en 1883 par Zygmunt Wróblewski et Karol Olszewski à l'Université de Cracovie, en utilisant une cascade d'éthylène et d'oxygène liquide. Ces chercheurs produisirent des quantités significatives d'air liquide et mesurèrent pour la première fois ses propriétés physiques.

Carl Von Linde (1842-1934), ingénieur bavarois et fondateur de la société Linde AG, breveta en 1895 son procédé révolutionnaire de liquéfaction par cycle régénératif Joule-Thomson. Ce procédé, décrit en détail à la section 3.4, permit pour la première fois la production industrielle d'air liquide à grande échelle, ouvrant la voie à la séparation des gaz atmosphériques.

James Dewar (1842-1923), chimiste écossais, franchit une nouvelle étape en 1898 en liquéfiant l'hydrogène (20,28 K) à la Royal Institution de Londres. Pour stocker ces fluides cryogéniques, il

inventa le vase Dewar (récipient à double paroi sous vide) dont le principe est encore utilisé aujourd'hui dans les bouteilles thermos et les conteneurs cryogéniques industriels (Dewar à col large).

L'apogée de cette première époque est atteint le 10 juillet 1908, lorsque Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926), professeur à l'Université de Leyde, réussit la liquéfaction de l'hélium (4,22 K). Ce faisant, il ouvre l'ère de la cryogénie profonde et se rapproche du zéro absolu théorique ($0\text{ K} = -273,15\text{ °C}$), prédit par la thermodynamique comme limite indépassable.

1.3.2. Supraconductivité et physique du solide (1911-1950)

Dès 1911, fort de son liquéfacteur d'hélium, Kamerlingh Onnes refroidit un fil de mercure à 4,2 K et observe la disparition totale de sa résistivité électrique. Il nomme ce phénomène « supraconductivité ». Cette découverte, qui lui vaut le prix Nobel de physique en 1913, inaugure un nouveau champ de recherche dont les applications pratiques (aimants supraconducteurs, câbles de transport d'énergie, moteurs) structurent encore aujourd'hui l'industrie cryogénique mondiale.

En 1928, Willem Hendrik Keesom parvient à solidifier l'hélium sous une pression de 25 bar et découvre l'existence de deux phases liquides : l'hélium-I (au-dessus de 2,17 K, liquide normal) et l'hélium-II (en dessous du point lambda $\lambda = 2,17\text{ K}$), un superfluide exhibant une conductivité thermique et une viscosité apparente pratiquement nulles. L'hélium-II est aujourd'hui utilisé comme caloporteur dans les grands aimants supraconducteurs du LHC (1,9 K).

1.3.3. Industrialisation et applications modernes (1950-présent)

Le développement du liquéfacteur Collins au MIT en 1947 marque le début de la démocratisation de l'hélium liquide dans les laboratoires. Les unités de séparation d'air (Air Separation Units, ASU) connaissent une croissance exponentielle après la Seconde Guerre mondiale pour satisfaire les besoins de la sidérurgie, de la chimie et de la médecine.

La théorie microscopique de la supraconductivité, formulée en 1957 par John Bardeen, Leon Cooper et John Robert Schrieffer (théorie BCS), donne une base théorique solide au phénomène et ouvre la voie au design rationnel des supraconducteurs. La découverte en 1986 par Bednorz et Müller des cuprates supraconducteurs à haute température critique (HTSC, $T_c > 77\text{ K}$) révolutionne le domaine et laisse entrevoir la possibilité de supraconducteurs fonctionnant à l'azote liquide. Les principales étapes historiques de la cryogénie sont résumées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Principales étapes historiques de la cryogénie

Année	Auteur(s)	Événement / Découverte
1877	L. Cailletet / R. Pictet	Première liquéfaction de l'oxygène (O_2 , 90 K), indépendamment en France et en Suisse
1883	Wroblewski & Olszewski	Liquéfaction de l'azote (N_2 , 77 K) et production de l'air liquide à Cracovie
1895	Carl Von Linde	Brevet du procédé de liquéfaction par cycle Joule-Thomson et échangeur régénératif
1898	James Dewar	Liquéfaction de l'hydrogène (H_2 , 20 K) à la Royal Institution de Londres
1908	H. Kamerlingh Onnes	Liquéfaction de l'hélium (He , 4,2 K) à Leyde ; prix Nobel de physique 1913
1911	H. Kamerlingh Onnes	Découverte de la supraconductivité du mercure (4,2 K)
1928	W.H. Keesom	Solidification de l'hélium (25 bar, 1 K) et découverte de l'He-II superfluide
1941	Collins (MIT)	Développement du liquéfacteur Collins ; démocratisation de l'hélium liquide
1957	Bardeen, Cooper, Schrieffer	Théorie BCS de la supraconductivité ; prix Nobel de physique 1972
1986	Bednorz & Müller	Découverte des supraconducteurs à haute température critique (HTSC) ; prix Nobel 1987
2010	ITER / LHC (CERN)	Grands aimants supraconducteurs NbTi à 1,9 K dans le Grand Collisionneur de Hadrons

1.4. Rappels thermodynamiques

1.4.1. Etats de la matière

Il existe trois états de la matière : solide-liquide-gaz. Les échanges entre les trois états de la matière sont définis comme suit :

Solidification	$L \rightarrow S$
Fusion	$S \rightarrow L$
Vaporisation	$L \rightarrow G$

Liquéfaction	$G \rightarrow L$
Sublimation	$S \rightarrow G$
Condensation	$G \rightarrow S$

En plus des trois principaux états de la matière, il existe aussi le plasma qui est qualifié parfois de quatrième état de la matière (Figure 1.2).

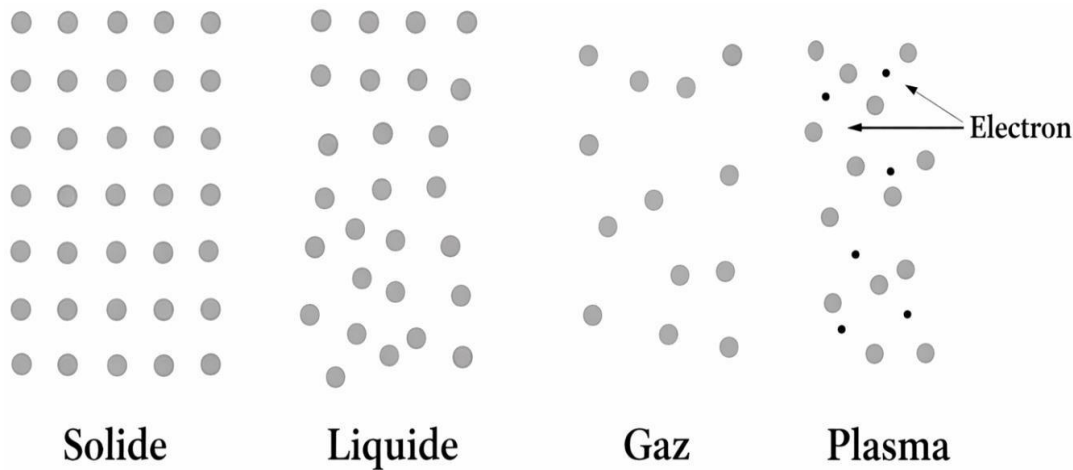


Figure 1.2 : Principaux états de la matière

1.4.2. Diagramme de phase

Le diagramme de phase, nommé autrefois diagramme d'équilibre des phases, représente les différentes phases d'un corps pur en fonction des paramètres température et pression (Figure 1.3).

Trois courbes d'équilibre correspondant à un changement d'état

- Solide - Gaz : courbe de sublimation
- Solide - Liquide : courbe de fusion
- Liquide - Gaz : courbe de vaporisation

Points remarquables

- Point triple (P_t, T_t) : coexistence des trois phases en équilibre (solide / liquide / gaz).
- Point critique (P_c, T_c) : au-delà duquel il n'y a plus de différence entre le liquide et le gaz
→ état supercritique monophasique.

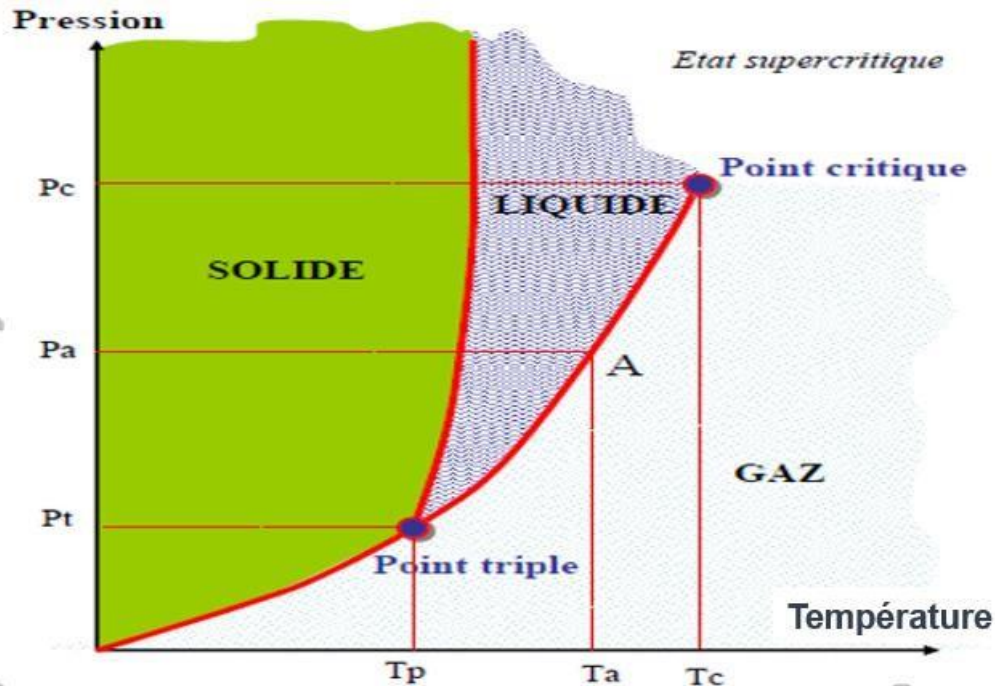


Figure 1.3 : Diagramme de phase

Exemple : Fluide dans les conditions du point A (T_a et P_a)

Le fluide se présente sous forme de deux phases liquide et gaz (en général, bien séparées sous l'effet de la pesanteur) et où les deux phases coexistent sans évoluer en quantité (il y a à tout moment autant de molécules de gaz qui se condensent que de molécules de liquide qui s'évaporent).

Un apport de chaleur au liquide en équilibre avec sa vapeur provoque son ébullition sans augmenter sa température (les vapeurs générées doivent être évacuées pour ne pas modifier la pression). Le liquide s'épuise par évaporation. Si un apport ponctuel de chaleur est réalisé sans laisser les vapeurs s'échapper, la pression et la température augmentent en suivant la courbe d'équilibre de phase. Ceci peut aussi être réalisé en comprimant mécaniquement le gaz au-dessus du liquide. Si l'on refroidit le bain (extraction de chaleur sur un volume fermé par un échangeur « froid »), on observera une condensation du gaz vers le bain et donc, pour un système fermé, une diminution de la pression. De même, si l'on diminue, par pompage du gaz, la pression sur le bain, on provoque son ébullition en même temps qu'une diminution de sa température.

Toutes ces variations de température et de pression suivent la courbe d'équilibre gaz-liquide jusqu'aux limites que sont d'un côté le point critique (pressurisation du bain) et de l'autre le point triple (pompage du bain).

1.4.3. Chaleur latente et chaleur sensible

On distingue la chaleur latente et la chaleur sensible (Tableau 1.2). La chaleur est dite latente car la transformation a lieu à température constante.

- Elle est appelée aussi enthalpie de formation à la température d'ébullition ; elle est énormément exploitée dans l'utilisation des cryofluides.
- Elle représente la quantité de chaleur Q qu'il faut fournir (ou absorber) pour faire passer une masse de fluide M de l'état liquide à l'état gazeux (ou l'inverse) et tout cela à température constante.

La transition d'une phase à l'autre nécessite un apport de chaleur que ce soit un apport de chaleur sensible ou latente.

Tableau 1.2 : Chaleur latente et chaleur sensible

Chaleur latente (Q_L)	Chaleur sensible (Q_S)
Quantité de chaleur échangée avec transition de phase à température constante.	Quantité de chaleur échangée sans transition de phase mais avec changement de température.
$Q_L = M \times L_V$ $Q_L (J), M (kg), L_V (J/kg)$	$Q_S = M \times C_P \times \Delta T$ $Q_S (J), M (kg), C_P (J/kg \cdot ^\circ C), T (^\circ C)$
Application : Liquéfaction d'un gaz Utilisation d'un liquide saturé comme réfrigérant (supraconducteurs, physique...).	Application : Réfrigération d'un gaz Utilisation d'un gaz à basse température qui se réchauffe au contact de l'objet à refroidir.

1.4.4. Transition solide-liquide-vapeur

Le potentiel pertinent est celui de Gibbs car la transition s'effectue en général à pression et température constantes fixées dans un récipient ou réservoir, c'est-à-dire système isobare et isotherme.

Remarque : L'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs, ou simplement énergie de Gibbs) est une fonction d'état introduite par Willard Gibbs, et généralement notée G . Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

Un corps peut coexister au moment de sa transition dans plusieurs états et que son potentiel de Gibbs est alors le même dans toutes ces phases.

Exemple phénoménologique :

La figure 1.4 illustre le phénomène de la casserole remplie de glace et que l'on chauffe.

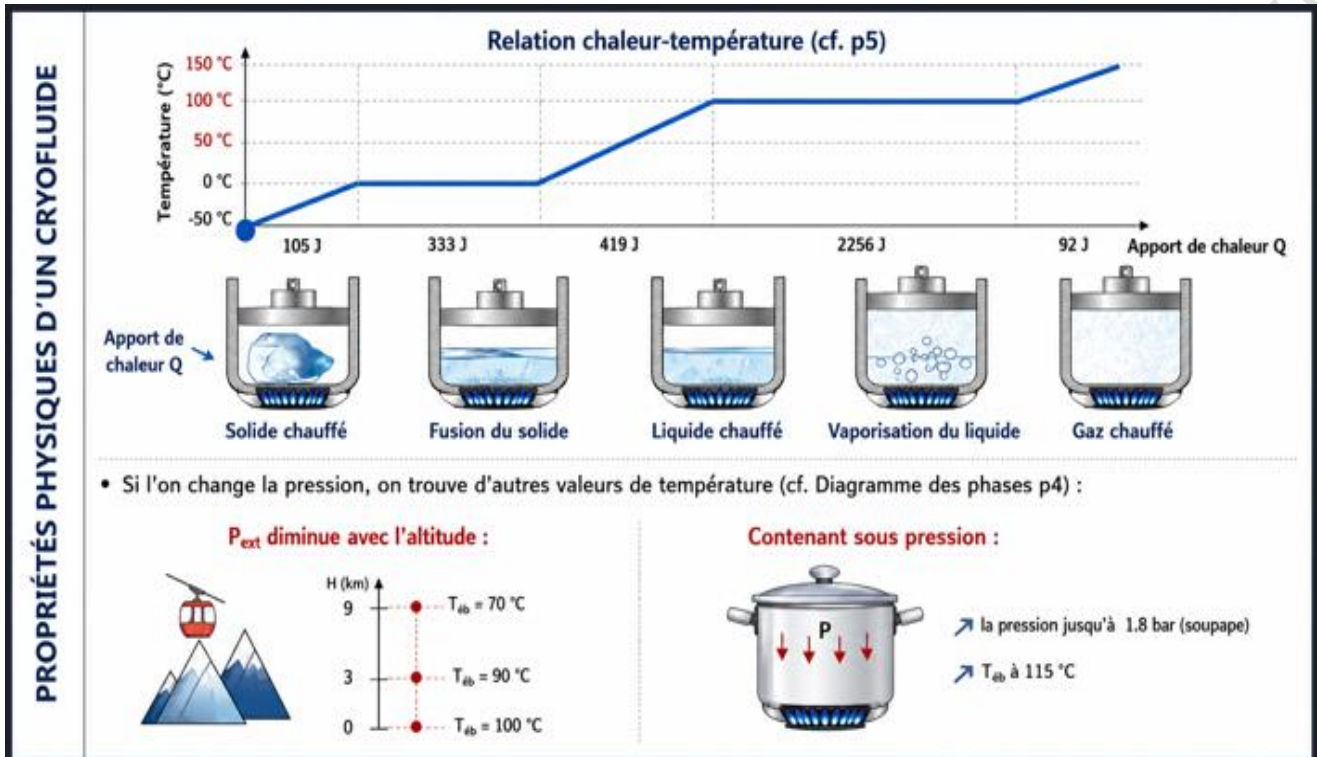


Figure 1.4 : Evolution de la relation chaleur-température dans le cas de la casserole remplie de glace et que l'on chauffe.

L'évolution de la relation chaleur-température de la figure 1.4 a lieu à pression atmosphérique où il est très aisé de parfaitement distinguer la succession des phases de chaleur sensible et de chaleur latente. Il est à noter que pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique (cas de la baisse de pression avec l'altitude) la température suit la même allure. L'impact de la pression est illustré sur le diagramme de phase de l'eau de la Figure 1.5.

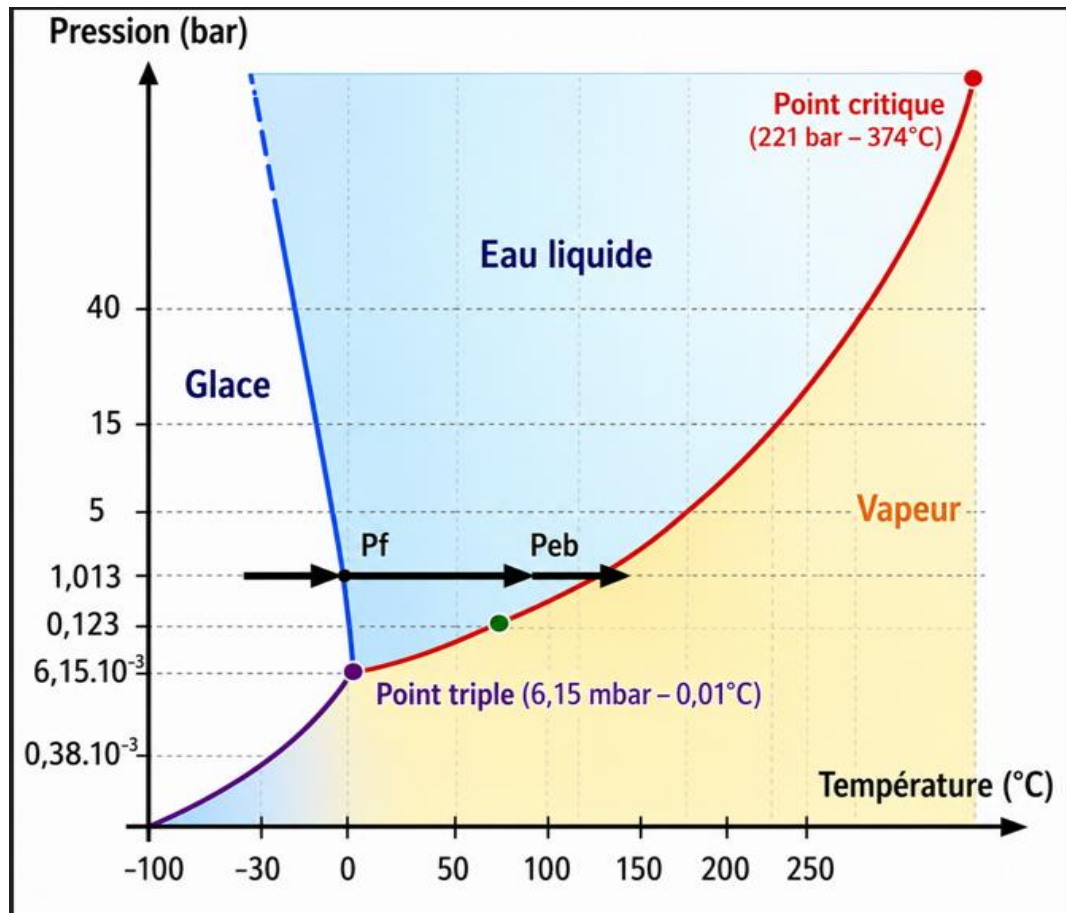


Figure 1.5 : Diagramme de phase de l'eau

Il est aussi intéressant de rappeler la définition des corps (solide, liquide et gaz), ainsi :

- Le gaz occupe tout le volume offert ;
- Le liquide a un volume propre mais prend la forme du récipient qui le contient ;
- Le solide a un volume et une forme propre.

Parfois, ces définitions sont problématiques, par exemple pour des métaux qui deviennent pâteux à haute pression ou pour le sable.

1.5. Propriétés thermodynamiques des fluides cryogéniques

1.5.1. Classification et propriétés générales

Un fluide cryogénique est un liquide ou un gaz dont la température d'ébullition à pression atmosphérique est inférieure à -150 °C (123 K). Les principaux fluides utilisés en cryogénie industrielle et scientifique sont l'hélium (He), l'hydrogène (H₂), le néon (Ne), l'azote (N₂), l'argon (Ar), l'oxygène (O₂), le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂, utilisé en cryogénie froide uniquement).

Le Tableau 1.3 et la Figure 1.6 résument les propriétés thermodynamiques fondamentales de ces fluides. On notera la faible densité de l'hydrogène liquide ($70,8 \text{ kg/m}^3$), la chaleur de vaporisation remarquablement élevée du méthane ($509,9 \text{ kJ/kg}$), et les températures critiques très basses de l'hélium ($5,19 \text{ K}$) et de l'hydrogène ($33,18 \text{ K}$), qui les placent en régime supercritique dans des conditions opératoires où d'autres fluides sont encore liquides.

Tableau 1.3 : Propriétés thermodynamiques des principaux fluides cryogéniques

Fluide	Température d'ébullition (K)	Température critique (K)	Pression critique (bar)	Masse volumique liquide (kg/m^3)	ΔH vapeur (kJ/kg)	Danger principal
He-4	4,22	5,19	2,27	125	20,7	Asphyxie
H ₂	20,28	33,18	13,0	70,8	445,6	Inflammable
Ne	27,10	44,49	26,8	1204	86,8	Asphyxie
N ₂	77,36	126,2	33,9	808	198,8	Asphyxie
Ar	87,28	150,9	48,7	1396	161,1	Asphyxie
O ₂	90,19	154,6	50,4	1141	213,1	Oxydant
CH ₄	111,7	190,6	46,1	422	509,9	Inflammable
CO ₂	194,7	304,2	73,8	1032	571,7	Asphyxie

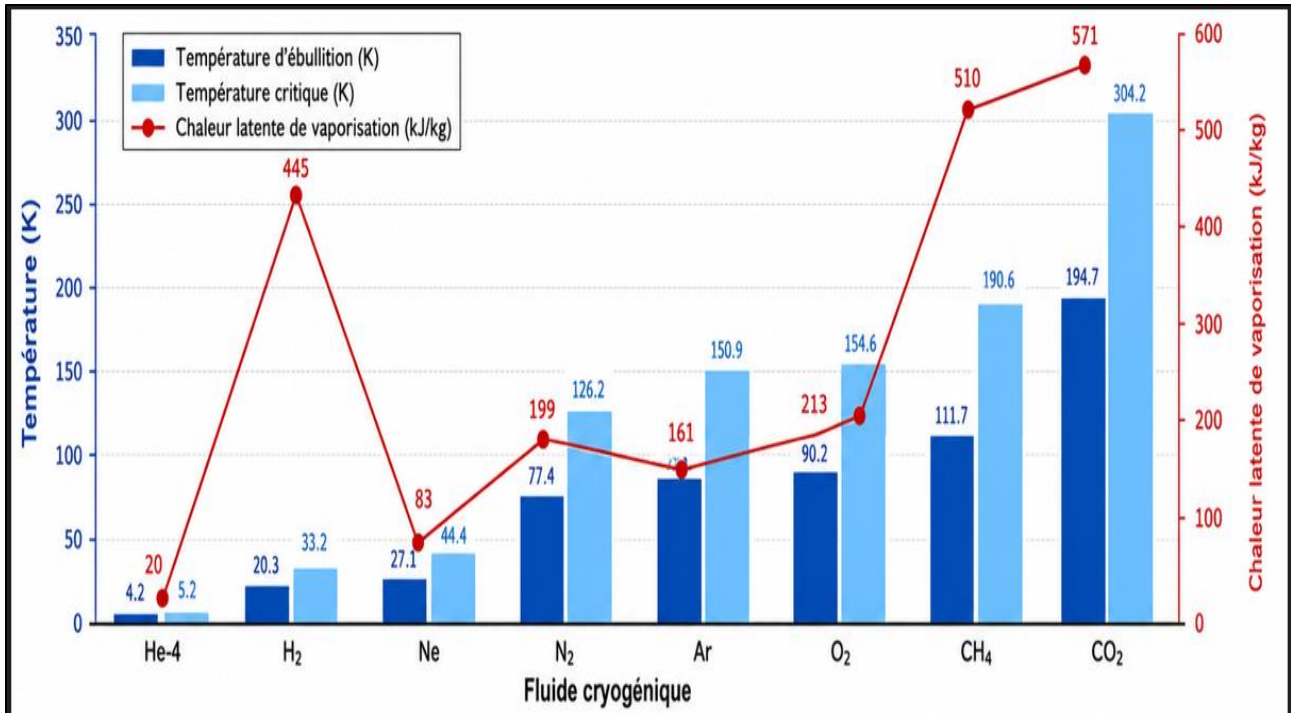


Figure 1.6 : Propriétés thermodynamiques comparées des fluides cryogéniques (Température d'ébullition, température critique, chaleur de vaporisation)

1.5.2. Équations d'état et pression de vapeur saturante

La description précise du comportement des fluides cryogéniques nécessite des équations d'état de haute précision. L'équation de Van Der Waals (1873) fournit une première approximation qualitative :

$$(P + a/V^2) \cdot (V - b) = n \cdot R \cdot T$$

Où :

- P : pression
- V : Volume
- N : nombre de moles
- R : constante des gaz des parfaits
- T : température
- a : représente les interactions attractives intermoléculaires
- b : le volume propre des molécules.

Cette équation prédit correctement l'existence d'un point critique (T_c , P_c) et la loi des états correspondants. Pour l'hélium et l'hydrogène, des corrections quantiques (volume molaire effectif) sont nécessaires en raison de leur légèreté et de leurs effets de mécanique quantique.

Les équations d'état multiparamétriques de Helmholtz (MBWR, équations of Span-Wagner, etc.), implémentées dans le logiciel REFPROP (NIST), permettent des calculs de précision $< 0,1 \%$ sur les propriétés de saturation et les propriétés de phase. Ces équations sont indispensables pour le dimensionnement des procédés cryogéniques industriels.

La pression de vapeur saturante est décrite, en première approximation, par l'équation de Clausius - Clapeyron intégrée :

$$\ln(P/P_0) = (-\Delta H_{\text{vap}}/R) \cdot (1/T - 1/T_0)$$

Où :

- P : Pression de vapeur saturante à la température T (Pa)
- P_0 : Pression de vapeur saturante à une température de référence T_0 (K)
- ΔH_{vap} : Enthalpie molaire de vaporisation (chaleur latente de vaporisation par mole) (J/mol)
C'est l'énergie nécessaire pour vaporiser une mole de liquide à température constante.
- R : Constante universelle des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
- T : Température absolue (K) à laquelle on veut calculer P
- T_0 : Température absolue de référence (K) correspondant à P_0 .

La Figure 1.7 illustre les courbes de pression de vapeur saturante de l'hélium, de l'azote et de l'oxygène sur un diagramme semi-logarithmique P - T . On constate que ces courbes s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur en pression, soulignant la nécessité d'opérer à des pressions maîtrisées dans les installations cryogéniques.

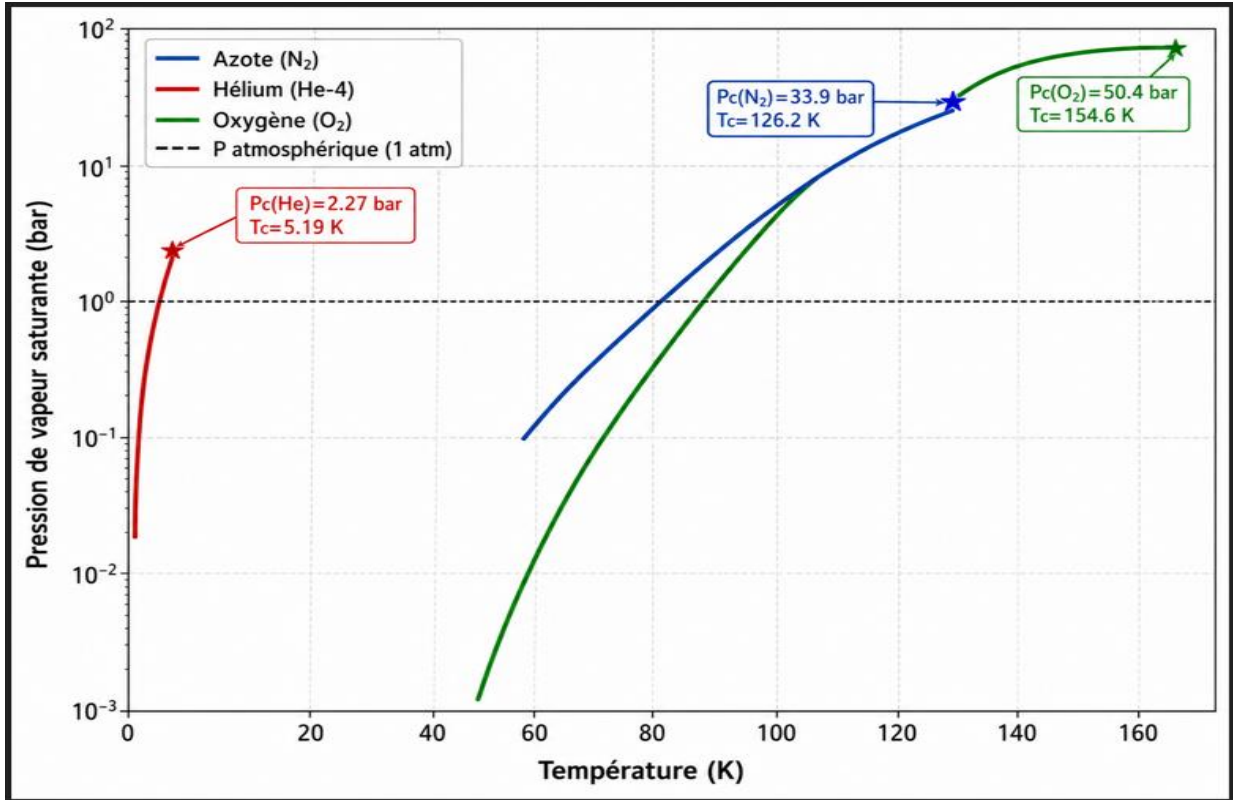


Figure 1.7 : Courbes de pression de vapeur saturante des principaux fluides cryogéniques (Diagramme P-T semi-logarithmique)

1.5.3. Spécificités quantiques : hélium superfluide et para-hydrogène

L'hélium présente des propriétés uniques liées à sa nature quantique. L'isotope ^4He (bosons) subit une transition de phase à $T_\lambda = 2,172 \text{ K}$ et $P = 0,0507 \text{ bar}$: au-dessous de cette température (point lambda), il entre dans l'état He-II, un superfluide caractérisé par une viscosité de cisaillement nulle et une conductivité thermique effective gigantesque (10^6 fois supérieure au cuivre pur à 4,2 K). Ce comportement s'explique par la condensation de Bose-Einstein d'une fraction macroscopique des atomes.

L'hydrogène moléculaire existe sous deux formes isomères selon l'orientation du spin nucléaire des atomes : l'ortho-hydrogène (spins parallèles, triplet, $I = 1$) et le para-hydrogène (spins antiparallèles, singulet, $I = 0$). À température ambiante, l'équilibre thermodynamique donne 75 % ortho et 25 % para (hydrogène normal). En dessous de 77 K, le para-hydrogène est la forme stable. La conversion ortho→para est exothermique ($\Delta H \approx 527 \text{ kJ/kg}$) et doit être catalysée lors de la liquéfaction pour éviter une évaporation interne excessive lors du stockage.

1.6. Transferts thermiques et isolation cryogénique

1.6.1. Mécanismes de transfert thermique

En cryogénie, la maîtrise des transferts thermiques entre les milieux chauds et froids est critique. Trois mécanismes sont en jeu : la conduction solide (à travers les parois et supports mécaniques), la convection (dans les gaz résiduels et dans les fluides caloporteurs) et le rayonnement thermique (entre surfaces à différentes températures). À très basses températures, le rayonnement domine si l'on n'y prend garde, car il est proportionnel à T^4 (loi de Stefan-Boltzmann).

1.6.2. Isolation thermique : vide et écrans rayonnants

L'isolation thermique performante est la condition sine qua non de tout système cryogénique. Les solutions techniques principales sont :

- ▶ Isolation par le vide : réduction de la pression à moins de 10^{-4} Pa supprime la convection gazeuse. C'est le principe du vase Dewar (1892) et de tous les cryostats modernes.
- ▶ Isolation multicouche (MLI-Multi-Layer Insulation) : alternance de feuilles d'aluminium Mylar et de séparateurs en fibre de verre, sous vide poussé. Performance typique : 1-5 mW/m² à 77 K.
- ▶ Écrans thermiques à azote liquide (LN₂ shield) : interception du rayonnement à 77 K avant qu'il n'atteigne la zone à 4,2 K, réduisant la charge thermique d'un facteur $\approx (77/300)^4 \approx 1/440$.
- ▶ Isolation par perlite ou aérogel : pour les réservoirs de grande capacité (GNL, LN₂ industriel), utilisation de matériaux pulvérulents inertes sous azote ou sous vide partiel.

Les pertes thermiques résiduelles se calculent à partir des lois de la conduction (loi de Fourier), de la radiation (loi de Stefan-Boltzmann) et de la convection forcée (corrélations de Nusselt). Pour un conteneur cryogénique bien conçu, le taux d'évaporation (boil-off rate) ne dépasse pas 0,1-0,5 % du volume par jour pour l'azote liquide et 0,03-0,1 % pour l'hélium liquide.

1.6.3. Matériaux à basse température

Tous les matériaux voient leurs propriétés mécaniques et thermiques évoluer significativement lors du refroidissement cryogénique. La conductivité thermique diminue généralement avec la température (sauf pour les métaux purs en dessous de 20 K, où elle peut augmenter). La résistivité électrique des métaux diminue et peut s'annuler pour les supraconducteurs.

Les aciers inoxydables austénitiques (304L, 316L) sont les matériaux de structure de référence en cryogénie pour leur maintien de ductilité jusqu'à 4,2 K. Les alliages d'aluminium (6061-T6)

offrent une excellente résistance massique. Le cuivre et le cuivre-nickel (CuNi) sont privilégiés pour les échangeurs thermiques en raison de leur haute conductivité. Les matériaux composites (G-10/FR-4, fibres de verre époxy) sont utilisés pour les supports mécaniques thermiquement isolants.

1.7. Applications de la cryogénie

1.7.1. Vue d'ensemble

La cryogénie est aujourd'hui une technologie transversale dont les applications couvrent des secteurs aussi divers que l'énergie, la médecine, l'industrie chimique, la physique fondamentale, l'aérospatiale et l'agroalimentaire. La figure 1.8 présente une carte des principaux domaines d'application.

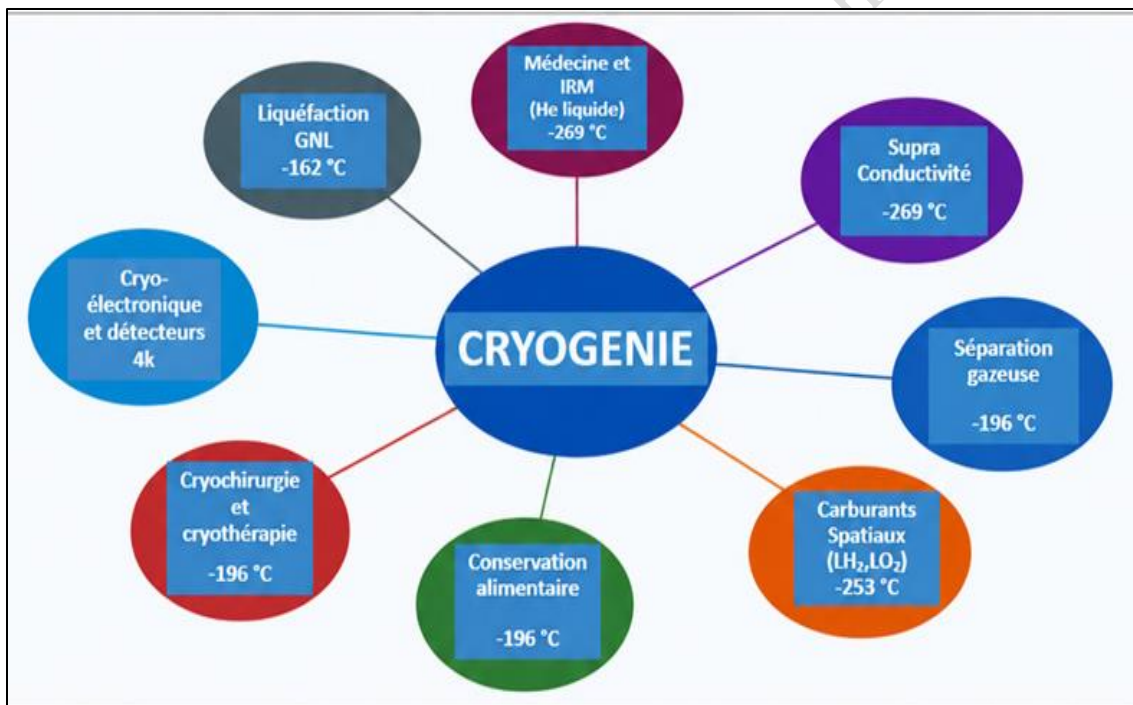


Figure 1.8 : Carte des applications industrielles et scientifiques de la cryogénie

1.7.2. Séparation des gaz de l'air (ASU)

La séparation cryogénique de l'air est l'application industrielle la plus importante par volume : environ 850 millions de m³/jour de N₂, O₂ et Ar sont produits mondialement par distillation cryogénique. Les unités de séparation d'air ASU (Air Separation Units) combinent compression

multi-étagée, purification par adsorption (H_2O , CO_2), échange thermique régénératif et colonnes de distillation à double pression (colonne haute pression ~ 6 bar, colonne basse pression $\sim 1,3$ bar).

1.7.3. Gaz naturel liquéfié (GNL)

La liquéfaction du gaz naturel (méthane, 111,7 K à 1 bar) permet son transport maritime en quantités considérables : un méthanier de 145 000 m^3 transporte l'équivalent de 90 millions de m^3 de gaz à l'état gazeux. Les procédés de liquéfaction du GNL (APCI C3-MRC, Shell DMR, Conoco AP-X) utilisent des cycles à mélange réfrigérant, plus économes que les cycles purs. Ce procédé sera décrit en détail dans section 5.4.

1.7.4. Supraconductivité et aimants

L'électroaimant supraconducteur refroidi à l'hélium liquide est au cœur des IRM médicaux (60 000+ unités dans le monde), des accélérateurs de particules (LHC au CERN : 1 232 dipôles NbTi à 1,9 K, 8,3 T), et des tokamaks de fusion (ITER : aimants Nb_3Sn , 11,8 T). La supraconductivité haute température (HTSC) permet désormais l'utilisation de l'azote liquide comme caloporteur dans des câbles de transport électrique expérimentaux. Plus détails sur ce procédé seront donnés dans section 5.3.

1.7.5. Médecine et biologie

L'azote liquide est utilisé en cryothérapie (traitement des verrues, lésions cutanées précancéreuses), en cryoconservation des cellules souches, gamètes, embryons et tissus (biobanques à -196 °C), et en cryochirurgie (destruction localisée de tumeurs par sondes cryogéniques à -160 °C). La cryomicroscopie électronique (cryo-EM, prix Nobel de chimie 2017 : Henderson, Frank, Dubochet) a révolutionné la biologie structurale en permettant la visualisation de protéines à résolution atomique.

1.7.6. Secteur spatial

L'hydrogène liquide (LH_2) et l'oxygène liquide (LO_2) constituent le propergol de référence des moteurs-fusées à haute performance (impulsion spécifique $I_{sp} \approx 450$ s). La fusée Ariane 5, le Space Launch System (SLS) de la NASA et le Falcon 9 (méthane liquide pour la version Raptor) utilisent tous des ergols cryogéniques. Le stockage orbital longue durée d'ergols cryogéniques (zero boil-off) est un verrou technologique clé pour les missions vers Mars.

1.8. Sécurité en cryogénie

1.8.1. Risques spécifiques

La manipulation de fluides cryogéniques impose des règles de sécurité strictes, en raison des risques

combinés de brûlures cryogéniques, d'asphyxie, d'incendie/explosion et d'emballement de pression. Une formation spécialisée est obligatoire pour tout opérateur travaillant avec des fluides à moins de -150 °C.

- Brûlures cryogéniques : contact direct avec un liquide ou gaz cryogénique (azote liquide, hélium) peut causer des brûlures graves similaires à celles par le feu. Équipements de protection individuels requis : gants cryogéniques, visière de protection, tablier.

- Asphyxie : vaporisation d'un litre de N₂ liquide produit ~694 L de gaz N₂ à 20 °C. Dans un espace confiné, l'azote déplace l'O₂ en dessous du seuil vital (< 19,5 %). Détecteurs d'oxygène obligatoires dans les zones à risque.

- Incendie/explosion : H₂ liquide présente une large plage d'inflammabilité (4-75 % dans l'air). O₂ liquide est un comburant puissant : enrichissement en O₂ de l'air ambiant (condensation sur surfaces froides) peut déclencher des combustions violentes.

- Soupapes de sécurité : tout récipient de fluide cryogénique doit être équipé de soupapes de décharge calibrées pour éviter toute surpression lors de l'évaporation intempestive (BLEVE).

1.8.2. Réglementation et normes

En Europe, les installations cryogéniques sont soumises à la directive ATEX (atmosphères explosibles), à la réglementation sur les équipements sous pression (DESP 2014/68/UE), et aux normes ISO 21011 (robinets cryogéniques), EN 1999 (conception des réservoirs à basse température) et EN ISO 20421 (récipients cryogéniques). Les standards ASME BPV Code Section VIII et Section IX sont applicables pour les marchés nord-américains.

Technologie du vide

Résumé du chapitre

Le vide est présenté comme une condition indispensable à la cryogénie : il supprime la convection et la conduction gazeuse, et les surfaces froides exercent naturellement un effet de cryopompage. Le chapitre couvre la classification des niveaux de vide (grossier à extrême, de 10^5 à $< 10^{-10}$ Pa), les unités et conversions de pression, les sources de charge gazeuse (dégazage, fuites réelles et virtuelles, perméation), les familles de pompes (primaires volumétriques : palettes, Roots, scroll ; secondaires hydrodynamiques : turbomoléculaires, à diffusion ; pompes de fixation : cryopompes, ioniques, getters), les instruments de mesure du vide, et le dimensionnement du temps de pompage.

Objectifs pédagogiques :

- Définir le vide et classifier ses niveaux en fonction de la pression et du régime d'écoulement (visqueux, moléculaire).
- Convertir les unités de pression (Pa, bar, mbar, torr, atm).
- Expliquer le rôle du vide dans l'isolation thermique des cryostats et son lien avec le cryopompage naturel.
- Identifier et quantifier les différentes sources de charge gazeuse dans une enceinte sous vide.
- Différencier les types de pompes à vide, leur principe de fonctionnement et leur domaine d'application.
- Choisir la technologie de pompage adaptée au niveau de vide requis.
- Sélectionner l'instrument de mesure approprié à la gamme de pression visée.
- Calculer le temps de pompage d'une enceinte à partir d'un modèle simple.

Chapitre 2

Technologie du vide

2.1. Introduction

La technologie du vide est intimement liée au développement de la cryogénie, ou technique des basses températures. Le vide est utilisé dans les lignes de transfert cryogéniques, qui acheminent les fluides cryogéniques (azote liquide à 77 K, hélium liquide à 4,2 K, hydrogène liquide à 20 K) depuis leur source de production ou de stockage jusqu'aux points d'utilisation.

L'augmentation de la taille des installations cryogéniques (accélérateurs de particules, installations de fusion nucléaire (ITER), centres de stockage d'hydrogène liquéfié) impose des lignes de transfert plus longues, plus complexes et de plus grand diamètre. Cette évolution pose plusieurs défis techniques :

- Maintenir un vide élevé (10^{-3} Pa) sur de longues distances ;
- Gérer les contraintes thermomécaniques liées aux gradients de température extrêmes ;
- Assurer l'étanchéité des assemblages sur de grandes surfaces ;
- Optimiser les systèmes de pompage.

Le vide et la cryogénie sont indissociables : sans vide, la liquéfaction des gaz serait impossible, et les pertes thermiques par convection rendraient les systèmes supraconducteurs inopérants.

2.2. Généralités sur la technologie du vide

2.2.1. Définition du vide

Le vide est un état gazeux caractérisé par une raréfaction importante des particules matérielles par rapport aux conditions normales. À pression atmosphérique (101 325 Pa), un volume contient environ $2,5 \cdot 10^{19}$ molécules/cm³. On considère qu'un espace est sous vide dès que la densité moléculaire devient inférieure à cette valeur.

La technologie du vide regroupe l'ensemble des techniques pour produire, maintenir, mesurer et contrôler le vide.

2.2.2. Domaines de vide

Le vide se caractérise par une pression inférieure à la pression atmosphérique et on peut le classer suivant plusieurs catégories. Le Tableau 2.1 donne une classification normalisée des domaines du vide. Les limites sont approximatives et dépendent des applications.

Tableau 2.1 : Domaines de vide (classification normalisée)

Domaine de vide	Plage de pression (Pa)	Libre parcours moyen	Régime d'écoulement
Vide grossier	10^5 à 10^2	< 1 mm	Visqueux
Vide moyen	10^2 à 10^{-1}	1 mm à 10 cm	Transition
Vide poussé (HV)	10^{-1} à 10^{-5}	10 cm à 1 km	Moléculaire
Ultravide (UHV)	10^{-5} à 10^{-10}	> 1 km	Moléculaire
Vide extrême (XHV)	< 10^{-10}	> 100 km	Moléculaire

Ces différents niveaux de vide sont obtenus pratiquement comme suit :

- Vide grossier : obtenu par pompe primaire seule. L'écoulement est visqueux et les débits volumiques sont élevés (plusieurs centaines de m^3/h).

Applications : grandes installations, distillation, métallurgie.

- Vide moyen : obtenu par pompe Roots associée à une pompe primaire. Transition vers le régime moléculaire.

- Vide poussé (HV) : obtenu par pompe secondaire (turbomoléculaire, diffusion, cryopompe). L'écoulement est moléculaire et la convection thermique devient négligeable.

- Ultravide (UHV) : dans ce domaine, la pression < 10^{-5} Pa. Ce domaine exige des matériaux à faible dégazage, des traitements thermiques (baking), des brides métalliques (ConFlat) et des pompes spécifiques (ioniques, getters).

Applications : tubes électroniques, simulation spatiale, accélérateurs.

- Vide extrême (XHV) : au-delà de 10^{-10} Pa. Les problèmes de mesure deviennent critiques.

Applications : physique fondamentale, accélérateurs de très haute énergie.

La figure 2.1 donne un aperçu global sur les différents domaines du vide, les pressions qui leur sont associées ainsi que les domaines d'application correspondants.

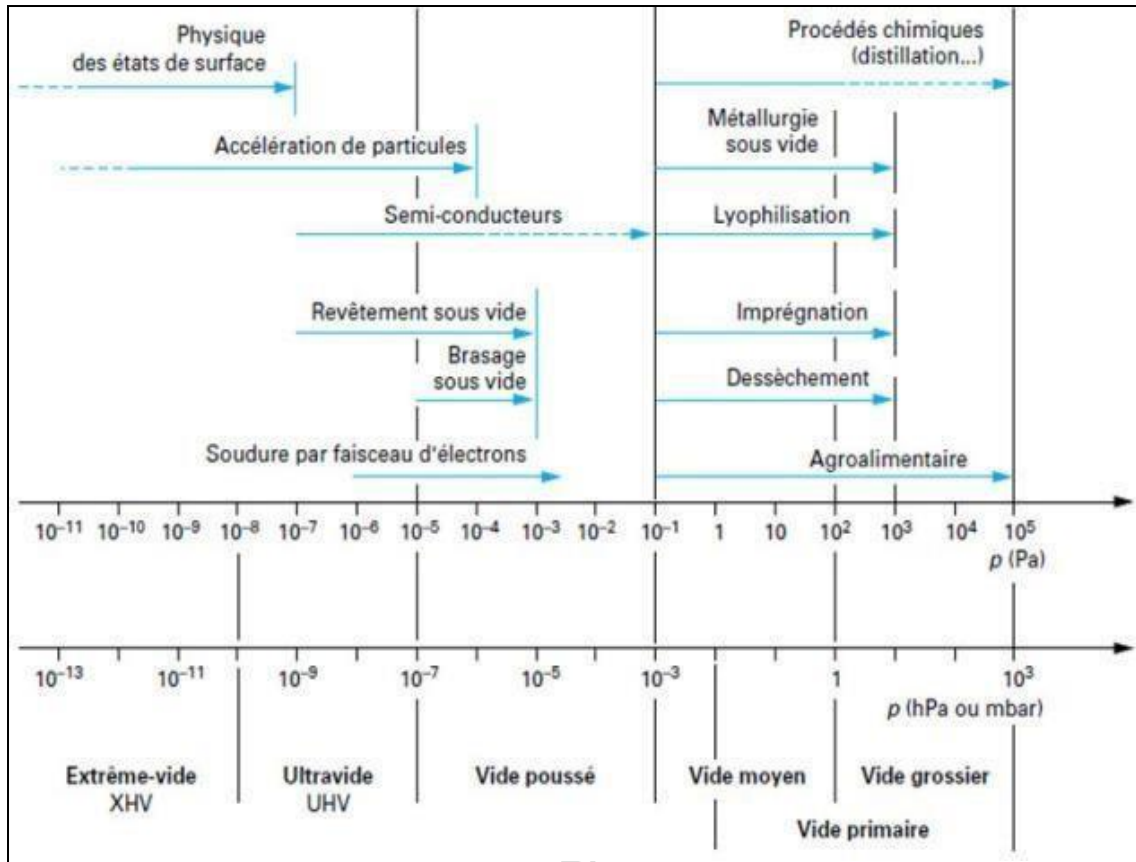


Figure 2.1 : Gammes de pression des principales applications du vide : de l'extrême-vide (XHV, 10^{-11} Pa) au vide grossier (10^3 Pa)

Sachant que la pression baisse avec l'altitude, il est alors intéressant de corréler l'altitude avec le vide. Le tableau 2.2 donne les valeurs de la pression en fonction de l'altitude. En effet, plus la pression est très basse, plus le vide est poussé. En d'autres termes, plus la pression est très basse, plus la densité moléculaire est faible (Tableau 2.3).

Tableau 2.2 : Pression atmosphérique en fonction de l'altitude

Altitude	(km)	Pression (Pa)
Niveau de la mer	0	$1013 \cdot 10^2$
Sommet du Mont-Blanc	4,8	$560 \cdot 10^2$
Sommet de l'Everest	8,8	$320 \cdot 10^2$
Croisière des avions	15	$120 \cdot 10^2$
Satellites géostationnaires	35 800	$2 \cdot 10^{-3}$
Dans l'espace, à l'altitude de la lune	384 000	$5 \cdot 10^{-7}$
Surface de la lune	0	$5 \cdot 10^{-6}$
Dans notre galaxie (1 à 100 molécules/cm ³)	/	10^{-13} à 10^{-15}
Dans l'espace intergalactique (1 molécule pour 4 m ³ ... mais très rapides !)	/	10^{-20} à 10^{-22}

Tableau 2.3 : Relation entre la densité moléculaire et la pression

Système	Pression (mbar)	Nombre de molécules restantes par cm ³
Un paquet de café sous vide	100	$2,7 \cdot 10^{18}$
Un tube de télévision (cathodique), une machine de dépôt sous vide	10^{-6}	27 milliards
Un accélérateur de particules	10^{-10}	2,7 millions
Le meilleur réalisé en labo	10^{-13}	2 700

2.2.3. Unités utilisées dans le domaine du vide

Le vide correspond à une diminution de la quantité de gaz dans un volume donné. Cette donnée est impossible à mesurer directement et, en réalité, on la mesure indirectement par la pression, c'est à dire la force exercée par les molécules sur les parois du récipient. La pression est donc une force par unité de surface et s'exprime, dans le système international, en Pascal (Pa) et qui correspond à 1 newton par m² (L'unité légale est le Pascal (Pa) tel que : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$).

Cette unité, quoi que légale, reste encore assez peu usitée (encore que son multiple, l'hectopascal ou hPa, soit devenu courant en météorologie). On rencontre encore fréquemment d'autres unités dont les principales sont le bar (et son sous multiple le millibar), le torr (du physicien Torricelli, encore très utilisé), le millimètre de mercure (mm Hg) et l'atmosphère (atm).

NB : Le mbar, le torr ou le mmHg sont du même ordre de grandeur, de même que le bar et l'atmosphère.

Le tableau 2.4 permet la conversion entre les différentes unités de pression.

Tableau 2.4 : Conversions entre les principales unités de pression

	Pa	4	mbar	torr	mmHg	atm
Pa	1	10^{-5}	10^{-2}	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,87 \cdot 10^{-6}$
bar	10^5	1	10^3	750	750	0,987
mbar	10^2	10^{-3}	1	0,75	0,75	$9,87 \cdot 10^{-4}$
torr	133,3	$1,333 \cdot 10^{-3}$	1,333	1	1	$1,316 \cdot 10^{-3}$
mmHg	133,3	$1,333 \cdot 10^{-3}$	1,333	1	1	$1,316 \cdot 10^{-3}$
atm	$1,013 \cdot 10^5$	1,013	1013	760	760	1

2.3. Vide en cryogénie : principes fondamentaux

2.3.1. Transfert de chaleur et vide

En cryogénie, l'objectif est de maintenir une différence de température extrême ; entre 300 K (température ambiante) et 4 K (température de l'hélium liquide). Le vide permet d'éliminer deux modes de transfert thermique :

- Convection : en présence de gaz résiduel, la convection est le principal vecteur d'apport de chaleur. À pression $< 10^{-2}$ Pa, la convection devient négligeable ;
- Conduction gazeuse : à basse pression, le libre parcours moyen des molécules devient supérieur aux dimensions de l'enceinte, réduisant considérablement les échanges thermiques.

2.3.2. Cryopompage naturel

Lorsque les surfaces sont refroidies à très basse température (4 K, 20 K, 77 K), elles agissent comme des pièges moléculaires. La pression partielle des gaz condensables (eau, N_2 , O_2) chute drastiquement par :

- Cryocondensation : les gaz se solidifient sur les surfaces froides ;

- Cryoadsorption : les gaz légers (H_2 , He) sont adsorbés sur du charbon actif.

Ce phénomène, appelé cryopompage, est un atout majeur pour maintenir un vide élevé sans pompage mécanique actif dans les zones froides.

La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase condensée. A titre d'exemple à 4,2 K, tous les gaz sauf H_2 et He ont une pression de vapeur saturante $< 10^{-11}$ Pa.

2.4. Importance du vide dans les systèmes cryogéniques

2.4.1. Isolation des réservoirs cryogéniques (Dewar)

Les réservoirs de stockage de fluides cryogéniques utilisent une double enveloppe :

- Espace annulaire : vide poussé (10^{-3} Pa) entre les parois
- Super-isolation : couches alternées de tissu réfléchissant (aluminium) et de séparateurs (fibre de verre)

Le vide empêche la conduction gazeuse, tandis que les écrans réfléchissent le rayonnement thermique.

2.4.2. Supraconductivité

Les aimants supraconducteurs (IRM, LHC) fonctionnent à 1,9 K ou 4,2 K. Leur bobinage baigne dans un bain d'hélium liquide.

- Le vide isole thermiquement l'aimant de l'environnement extérieur
- En cas de quench (perte de supraconductivité), le vide permet l'évacuation rapide du gaz d'hélium

2.4.3. Simulation spatiale

Avant lancement, les satellites sont testés dans des chambres à vide thermique reproduisant les conditions spatiales :

- Vide : UHV ($< 10^{-6}$ Pa)
- Cryogénie : parois refroidies à 20 K (par azote liquide et hélium) pour simuler le froid spatial et condenser les outgazings.

2.5. Charge gazeuse et dimensionnement des systèmes de pompage

2.5.1. Sources de charge gazeuse

Le dimensionnement des pompes à vide dépend de la charge de gaz à évacuer. En effet, pour faire le vide, il faut évacuer les gaz présents. Afin de dimensionner une installation, il faut définir

la charge de gaz à évacuer ou le flux de pompage dans une enceinte qui contient du gaz à $P > 1$ atm. Plusieurs types de gaz doivent être évacués (Tableau 2.5) :

1. les gaz initialement présents dans le volume ;
2. mais aussi les gaz issus de provenant de plusieurs sources

Tableau 2.5 : Sources de charge gazeuse dans une enceinte sous vide

Source	Description
Gaz initial	Gaz contenu dans l'enceinte avant pompage (pression atmosphérique)
Désorption	Libération de gaz adsorbés sur les surfaces (principalement H_2O)
Fuites	Entrées d'air dues aux défauts d'étanchéité
Perméation	Diffusion de gaz à travers les matériaux (élastomères, métaux)
Vaporisation	Évaporation de liquides résiduels
Transporisation	Écoulement gazeux à travers un solide poreux

2.5.2. Perméation

La perméation est le mouvement d'un gaz à travers une barrière semi-perméable (joints, films polymères, parois minces) sous gradient de pression. En ultravide, la perméation de l'hélium à travers les joints élastomères peut être limitante. On utilise alors des joints métalliques.

2.5.3. Rétrodiffusion

La rétrodiffusion est le retour de vapeurs d'huile (pompes primaires) ou de particules vers l'enceinte. Problématique pour les applications nécessitant un vide propre. Remèdes : pompes sèches, pièges, vannes de tirage.

2.5.4. Évolution de la charge gazeuse

Dans le tableau 2.6 sont données les plages de pression correspondantes aux différentes phases ainsi que le phénomène dominant ayant lieu dans chaque phase.

Tableau 2.6 : Évolution de la charge gazeuse lors du pompage

Phase	Plage de pression (Pa)	Phénomène dominant
Phase 1	10^5 à 10^2	Évacuation du gaz initial
Phase 2	10^2 à 10^{-2}	Désorption (principalement eau)
Phase 3	$< 10^{-2}$	Dégazage des matériaux et perméation

2.6. Pompes à vide

Les pompes à vide sont des dispositifs mécaniques ou physico-chimiques conçus pour abaisser la pression d'un espace clos en extrayant les molécules gazeuses qui s'y trouvent. Elles se répartissent en deux grandes familles : les pompes d'extraction, qui aspirent et refoulent le gaz vers l'extérieur par des mécanismes volumétriques ou cinétiques, et les pompes de fixation, qui piègent les molécules en les condensant ou en les ionisant sans les évacuer physiquement. Leur domaine d'application est vaste et couvre aussi bien l'industrie cryogénique, la métallurgie et la microélectronique que la recherche scientifique, où le maintien d'un vide poussé constitue une condition opératoire essentielle.

2.6.1. Classification générale des pompes

Une pompe peut fonctionner dès la pression atmosphérique. C'est ce qu'on appelle une pompe primaire et secondaire. Ces dernières nécessitent un vide moyen pour s'amorcer. Lorsque le gaz est aspiré, compressé puis refoulé, la pompe est dite d'extraction ou de transfert : par compression et réduction du volume ou par compression et entraînement moléculaire. Certaines pompes utilisent la sorption ou la condensation, ce sont des pompes de fixation (Tableau 2.7).

Une pompe est caractérisée par sa pression d'amorçage, son vide limité, son débit volumique et son taux de compression dans les cas des pompes d'extraction. Il est à noter que la sorption est le processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée (par un « sorbant ») sur ou dans une autre substance.

Tableau 2.7 : Classification des pompes à vide

Catégorie	Principe de fonctionnement	Exemples
Pompes de transfert	Aspiration, compression et refoulement du gaz	Pompes volumétriques, pompes à entraînement
Pompes de fixation	Piégeage du gaz sans refoulement	Cryopompes, pompes ioniques, getters

Remarque :

- Pompes primaires : fonctionnement à partir de la pression atmosphérique
- Les pompes secondaires nécessitent un vide primaire ($< 10^{-1}$ Pa) pour s'amorcer.

Les différentes pompes de transfert et à fixation sont données dans la Figure 2.2.

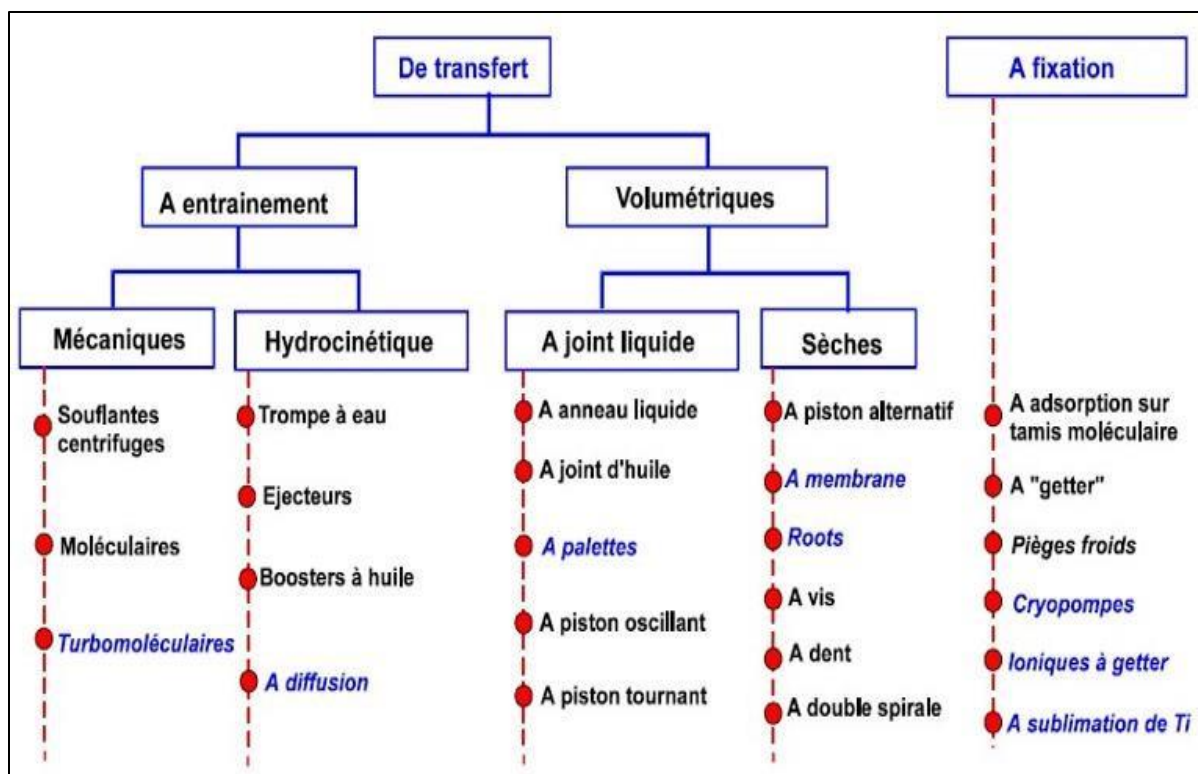


Figure 2.2 : Différents types de pompes de transfert et à fixation

Dans ce qui suit, sont donnés quelques exemples de pompes à vide.

2.6.2. Pompe à vide de transfert à entraînement de type hydrocinétique (Trompe à eau)

L'exemple le plus connu et le plus simple est la pompe de laboratoire : la trompe à eau. Son principe de fonctionnement repose sur le phénomène d'aspiration de l'air qui est créé par l'effet Venturi qui est une dépression (Figure 2.3).

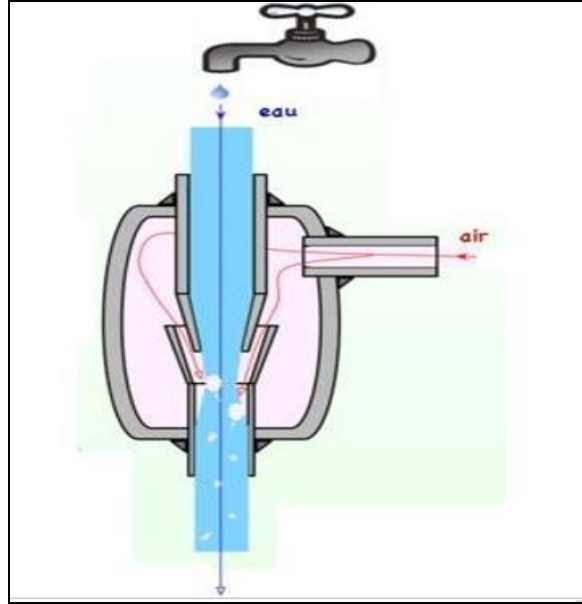


Figure 2.3 : Pompe à vide de transfert à entrainement de type hydrocinétique (Trompe à eau)

2.6.3. Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à palettes (rotary vane))

La pompe à palettes a pour principe de fonctionnement un rotor excentré avec palettes coulissantes (Figure 2.4). L'huile assure l'étanchéité, la lubrification et le refroidissement).

Ses caractéristiques sont :

- Domaine de pression : 10^{-2} à 10^5 Pa
- Débits volumique : 1 à plusieurs centaines de m^3/h
- Avantages : robustesse et économie
- Inconvénients : rétrodiffusion d'huile et nécessite une maintenance régulière

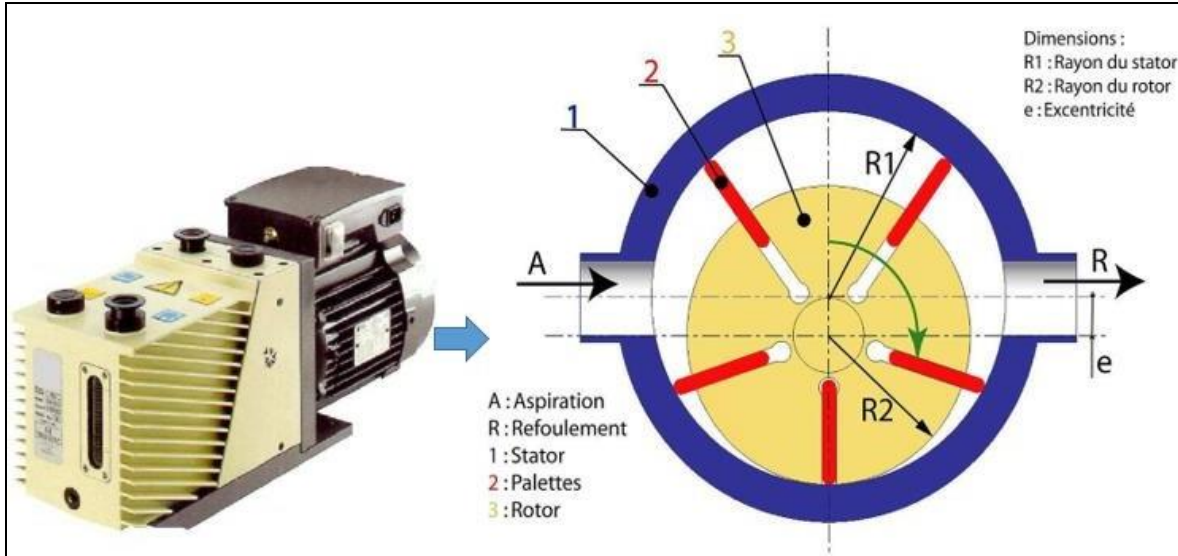


Figure 2.4 : Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à palettes). Aspect extérieur et schéma de fonctionnement des palettes

2.6.4. Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à piston avec clapets (valves) à simple effet)

Son principe de fonctionnement global (Figure 2.5) repose sur :

- Le mouvement alternatif du piston est généralement produit par un système bielle manivelle (rotation → translation).
- À chaque cycle :
 - Aspiration → Remplissage
 - Compression → Refoulement
- Le débit dépend de :
 - la course du piston
 - la fréquence des cycles

Formules :

- Volume balayé : $V = S \cdot C$ (en m^3)
- Débit volumique théorique : $Q = N \cdot V$
- Rendement volumique : $\eta = Q_{\text{réel}} / Q_{\text{th}}$

Où :

S : section du piston (en m^2)
 C = 2R : course du piston (en m)
 R : rayon de la manivelle (en m)

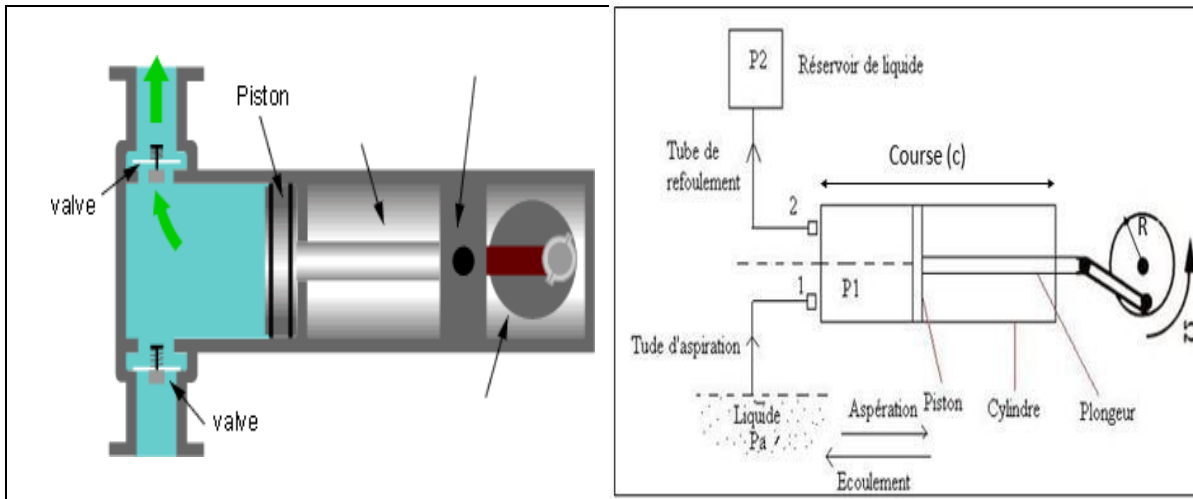


Figure 2.5 : Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à piston avec clapets à simple effet)

2.6.5. Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à piston avec clapets (valves) à double effet)

Principe de fonctionnement : la pompe double effet produit une aspiration et un refoulement à chaque demi-course du piston, dans les deux sens de déplacement, contrairement à la pompe simple effet (1 refoulement par cycle) (Figure 2.6). Son fonctionnement détaillé est comme suit : Le cylindre est divisé en deux chambres A et B par le piston :

→ Phase Aller (le piston se déplace vers la droite)

- La chambre A (côté gauche) s'agrandit → aspiration du liquide via le clapet 1
- La chambre B (côté droit) se comprime → refoulement du liquide via le clapet 4 vers P2

→ Phase Retour (piston revient vers la gauche)

- La chambre B (côté droit) s'agrandit → aspiration du liquide via le clapet 2
- La chambre A (côté gauche) se comprime → refoulement du liquide via le clapet 3 vers P2

Formules :

- Volume balayé : $V = S \cdot C$ (en m^3)
- Débit volumique théorique : $Q = N \cdot V$
- Rendement volumique : $\eta = Q_{\text{réel}} / Q_{\text{th}}$

Où :

- S : section du piston (en m^2)
- $C = 2R$: course du piston (en m)
- R : rayon de la manivelle (en m)

Phase	Volume balayé
Aller	$V = S \cdot C$
Retour	$V = (S - S_t) \cdot C$
Débit total	$Q = (S - S_t) \cdot C \cdot N$

- S : section du piston (m^2)
- S_t : section de la tige du piston (m^2)
réduit le volume côté tige
- $C = 2R$: course (m)
- N : fréquence de rotation (tr/min)

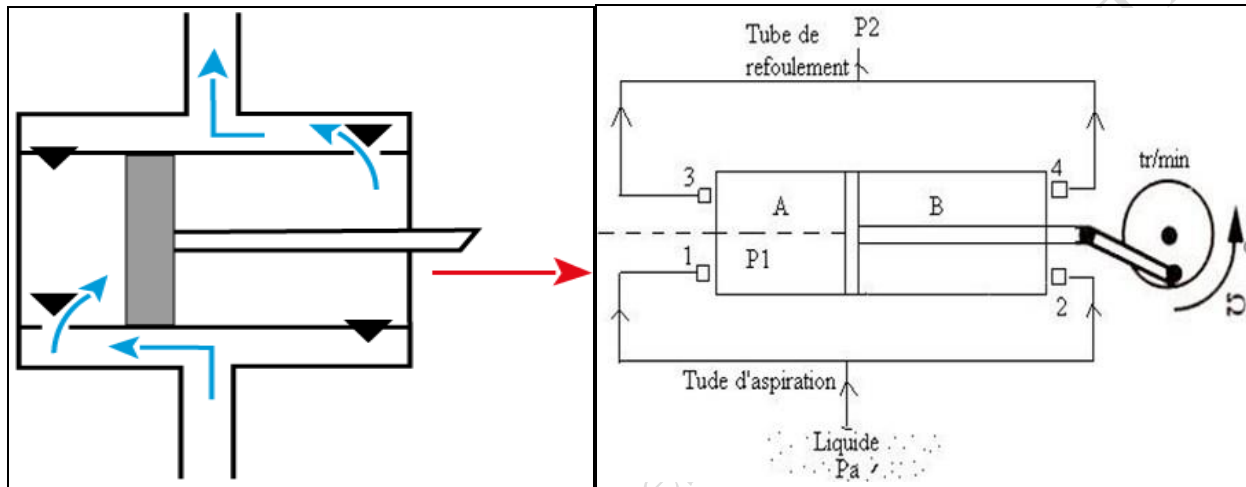


Figure 2.6 : Pompe à vide de transfert volumétrique de type à joint liquide (Pompe à piston avec clapets à double effet)

Les pompes à piston sont idéales pour les applications nécessitant, une haute pression (procédés industriels, hydraulique, injection), un débit modéré mais régulier et précis et enfin un fonctionnement plus rapide et des charges plus lourdes, là où un débit constant est requis.

2.6.7. Pompes à fixation de type cryogénique (Pompe cryogénique à bain d'hélium)

Définition et principe de la pompe à fixation de type cryogénique (Figure 2.7) :

- Le pompage cryogénique utilise les propriétés de la paroi froide.
- Si dans une enceinte la pression partielle d'un gaz est supérieure à la pression de vapeur saturante à la température de la paroi, ce gaz va se condenser sur la paroi jusqu'à ce que les pressions s'équilibrent.
- A la température de l'hélium liquide (4,2 K) tous les gaz (sauf l'hydrogène) ont une pression de vapeur saturante inférieure à 10^{-11} Pa (10^{-13} mbar).

- On réalise une pompe cryogénique à l'aide d'une surface absorbante refroidie à l'hélium liquide.
- Remarque : La pression de vapeur saturante (tension de vapeur) est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide (ou solide) à une température donnée dans un système fermé.

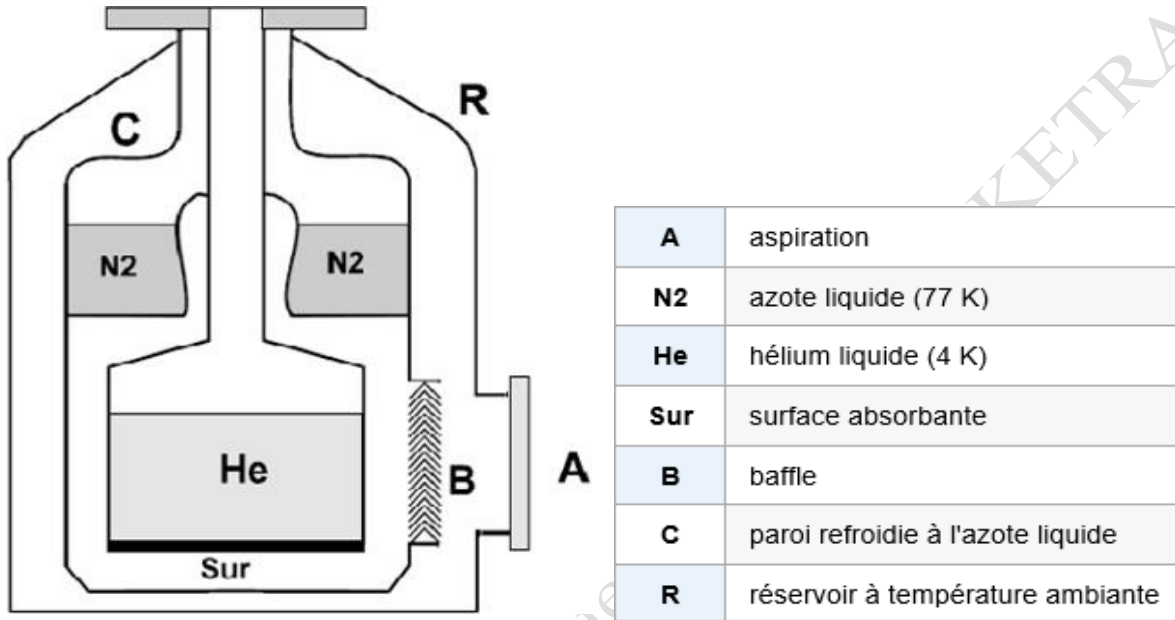


Figure 2.7 : Pompe cryogénique à bain d'hélium

2.6.8. Pompe à fixation de type à cryoréfrigérateurs

En réalité, les pompes cryogéniques sont peu utilisées et l'on rencontre plutôt des pompes à cryoréfrigérateurs. Ces pompes (Figure 2.8) utilisent le même principe que les réfrigérateurs : elles sont constituées d'un compresseur qui comprime de l'hélium, d'un échangeur pour éliminer les calories dues à la compression, d'un détendeur pour refroidir le gaz et d'un échangeur froid pour le pompage.

Les caractéristiques de fonctionnement sont :

- Les cryoréfrigérateurs sont à deux étages, le premier à 77 K le second à 20 K.
- La mise en route de ces pompes est longue (plusieurs heures), le temps d'atteindre la température désirée.
- Les débits volumiques sont sélectifs mais peuvent être très importants (plusieurs milliers de dm^3/s).

- Elles ont une capacité de pompage limitée (quoiqu'élevée) et doivent être régénérées régulièrement par réchauffage.

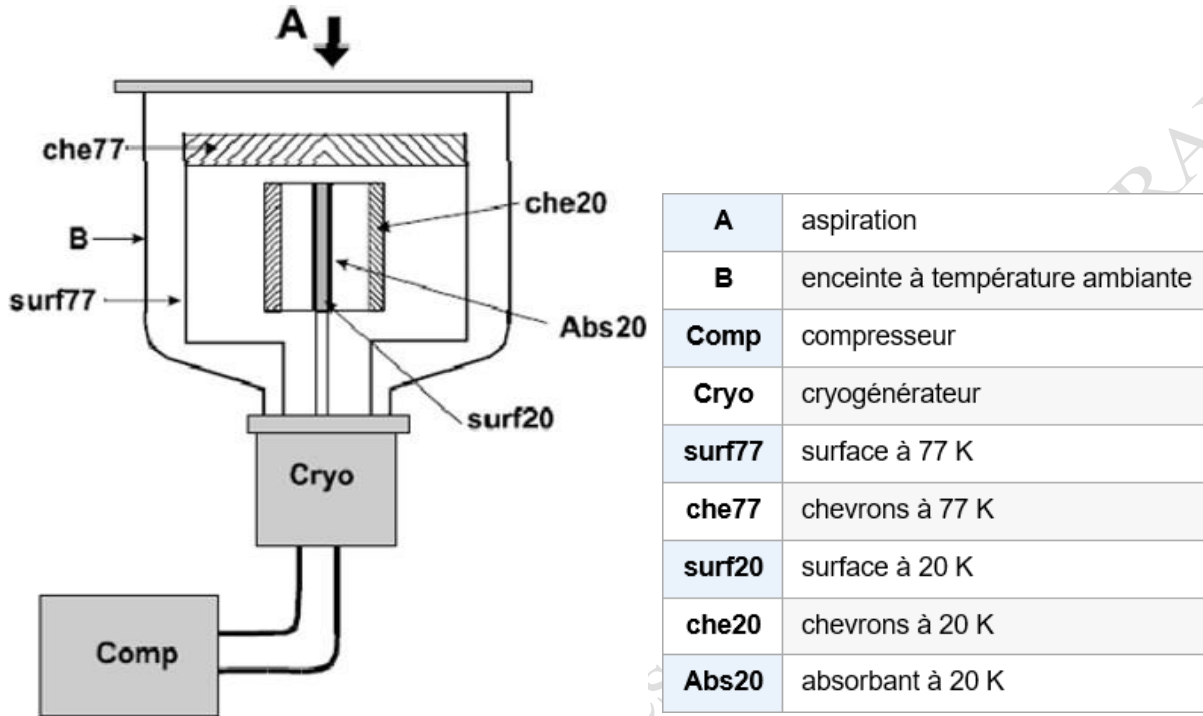


Figure 2.8 : Pompe à fixation de type à cryoréfrigérateurs

2.6.9. Avantages et inconvénients des cryopompe

Les avantages et inconvénients des cryopompe sont regroupés dans le tableau 2.8 :

Tableau 2.8 : Avantages et inconvénients des cryopompes

Avantages	Inconvénients
Vitesse de pompage élevée	Fonctionnement cyclique (régénération nécessaire)
Vide ultime très bas (10^{-8} Pa)	Temps de régénération important
Absence de contamination (procédé sec)	Consommation énergétique
Absence de vibrations	Coût d'investissement élevé

2.6.10. Temps de pompage

La méthode d'évaluation du temps de pompage est basée sur le calcul du temps t nécessaire pour faire passer la pression d'une enceinte de sa valeur initiale P_i jusqu'à une valeur cible P (inférieure) (Figure 2.9).

On pose trois conditions idéales :

1. Pas de fuites : on ignore les pertes réelles de gaz (fuites mécaniques, transpiration des parois).
2. Pas d'apport extérieur : aucun flux de gaz entrant dans l'enceinte (pas de traitement).
3. Pas de dégazage : les parois ne libèrent pas de gaz adsorbé ou dissous (désorption négligée).

Sous ces hypothèses, le temps de pompage est :

$$t = V/Q_{vi} \cdot \ln(P_i/P)$$

Où :

- T : temps de pompage (s)
 - V : volume de l'enceinte à vider (m^3)
 - Q_{vi} : débit volumique **moyen** de la pompe entre P_i et P (m^3/s)
 - P_i : Pression initiale dans l'enceinte (Pa)
 - P : Pression finale souhaitée (Pa)
- Plus V est grand $\rightarrow$ temps plus long
 - Plus Q_{vi} est grand (pompe puissante) $\rightarrow$ temps plus court
 - Le rapport $\ln(P_i/P)$ traduit l'effort de dépression : atteindre un vide poussé (P très petit) demande exponentiellement plus de temps
 - C'est une relation logarithmique, typique des systèmes où le débit est proportionnel à la pression

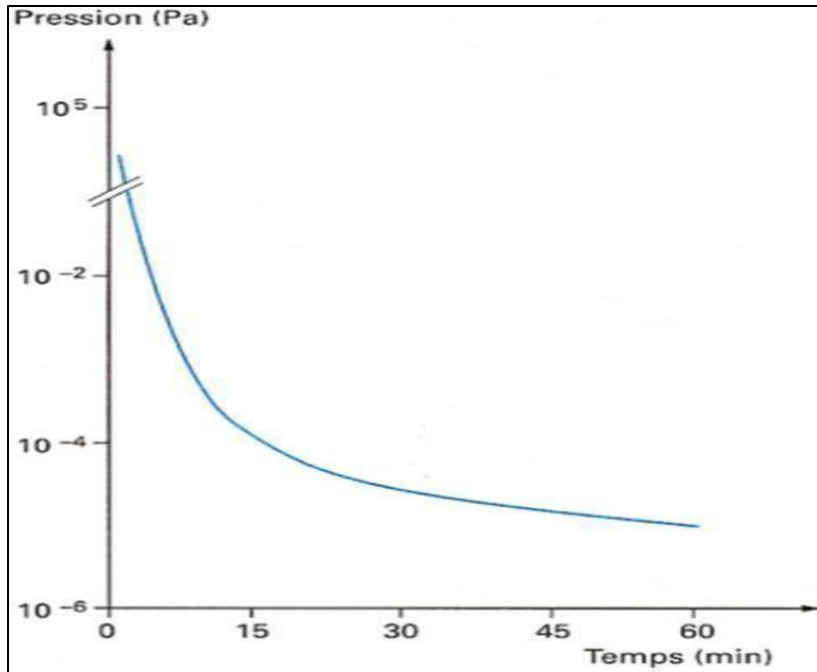


Figure 2.9 : Relation entre le temps de pompage et la pression

2.6.11. Quelques éléments technologiques

Une pompe à vide permet de réduire le nombre de molécules (Pompes volumétriques ou cinétiques) ou de réduire leur vitesse et donc d'abaisser la température (pompe à fixation).

- Machines :

- Machines primaires (mécaniques) : $P_{atm} \rightarrow$ vide grossier à moyen
- Machine secondaire (hydrodynamique ou fixation) : vide moyen $\rightarrow$ ultra vide

- Pompes mécaniques :

- Pompes à piston : 10^3 Pa à 10^5 Pa
- Pompes à palette (joint d'huile) : 10^{-2} Pa à 10^5 Pa
- Pompes de roots (dépresseurs), pompes à lobes : 10^{-3} Pa à 10^5 Pa

- Pompes hydrodynamique utilisant un fluide auxiliaire :

- Pompe à eau (Venturi), éjecteurs à vapeur : 1 Pa à 10^5 Pa

- Pompes à fixation : On vaporise un corps (métal) que l'on condense sur une paroi froide, la vapeur du gaz cryte le gaz pompé.

- Pompe à diffusion moléculaire : 10^{-5} Pa à 10^{-1} Pa
- C'est aussi le cas des pompes ioniques et pompes cryogéniques

La figure 2.10 récapitule les pompes à vide avec leur principe de fonctionnement de base en fonction de la gamme de pression.

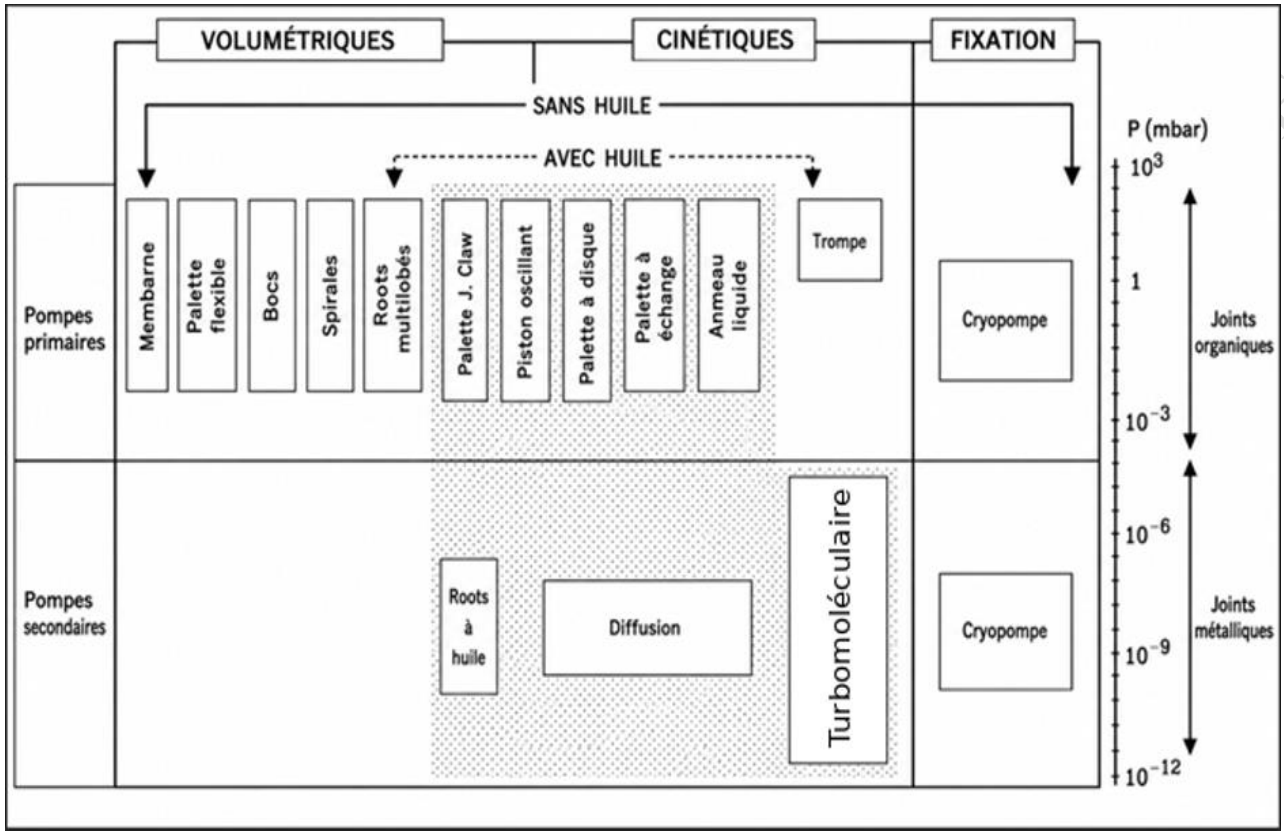


Figure 2.10 : Choix des pompes pour le vide en fonction des gammes de pression

2.7. Mesure du vide

La diminution de la quantité de gaz dans un volume donné (molécules) est impossible à mesurer d'une manière directe. On mesure le vide d'une manière indirecte par la pression.

On peut distinguer deux types de manomètres :

1. Les manomètres mécaniques destinés à la mesure du vide primaire.
2. Les jauges électriques destinées au vide secondaire et à l'ultravide.

Les manomètres mécaniques (membrane, colonne liquide, Baratron) couvrent le vide grossier à primaire (10^2 à 10^5 Pa) et fonctionnent sur le principe de la déformation physique d'un élément sensible. Ils sont robustes, certains sans alimentation électrique, et le Baratron offre une mesure absolue indépendante de la nature du gaz (Tableau 2.9).

Les jauges électriques couvrent le vide moyen jusqu'à l'ultravide (jusqu'à 10^{-10} Pa) et se divisent en deux sous-familles : les jauges thermiques (Pirani, thermocouple) qui exploitent la

conductivité thermique du gaz résiduel, et les jauges à ionisation (Penning, Bayard-Alpert, spectrométrie de masse) qui mesurent le courant ionique produit par les molécules résiduelles. Plus la pression est faible, plus on doit recourir à l'ionisation (Tableau 2.9).

Tableau 2.9 : Quelques types de manomètres et leurs caractéristiques

Type	Gamme de pression	Principe	Caractéristiques
Bourdon	1000 à 10 mbar	Déformation d'un tube	Dépend de la pression atmosphérique
Capsule anéroïde	1000 à 0,5 mbar	Déformation d'une capsule	Indépendante de la pression atmosphérique et du gaz
Capacitance	1000 à 10^{-6} mbar	Variation de la capacité d'un condensateur	Indépendante de la pression atmosphérique et du gaz
Jauge de contrainte	1000 à 1 mbar	Modification de la résistance électrique	Indépendante du gaz
Pirani	1 à 10^{-4} mbar	Mesure de la conductivité thermique du gaz	- Dépend de la nature du gaz - Simple et robuste
Thermocouple	1 à 10^{-3} mbar	Mesure de la température d'un filament chauffé (thermocouple)	- Dépend de la nature du gaz - Moins précis que Pirani
Ionisation à filament chaud (Bayard-Alpert)	10^{-3} à 10^{-10} mbar	Ionisation du gaz par bombardement électronique	- Dépend de la nature du gaz - Très haute sensibilité
Penning (décharge froide)	10^{-2} à 10^{-7} mbar	Décharge électrique entretenue par un champ magnétique	- Dépend de la nature du gaz - Pas de filament (robuste)
Spinning Rotor (SRG)	10^{-1} à 10^{-7} mbar	Décélération d'une bille magnétique en rotation	- Indépendante du gaz - Très haute précision (étalon primaire)

2.8. Applications pratiques et synthèse

2.8.1. Usages du vide

Le tableau 2.10 rassemble les quatre usages fondamentaux du vide, le principe physique ainsi que les applications typiques de chaque domaine.

Tableau 2.10 : Usages fondamentaux du vide

Domaine d'application	Principe physique	Applications typiques
Force mécanique	Différence de pression	Ventouses, systèmes de maintien
Déplacement d'équilibre	Abaissement de la température d'ébullition	Lyophilisation, distillation sous vide
Réduction de l'oxygène	Limitation des réactions d'oxydation	Emballage sous vide, conservation
Propagation de particules	Libre parcours moyen élevé	Microscopie électronique, accélérateurs

2.8.2. Applications cryogéniques et exigences de vide

Le tableau 2.11 rassemble les principales applications cryogéniques et leurs exigences en termes de vide.

Tableau 2.11 : Applications cryogéniques et exigences de vide

Application	Vide requis (Pa)	Système de pompage
Lignes cryogéniques	$< 10^{-3}$	Pompage primaire + turbomoléculaire
IRM (aimants supraconducteurs)	$< 10^{-5}$	Pompage primaire + cryopompe
Simulation spatiale	$< 10^{-6}$	Primaire + cryopompe + pompe ionique
Accélérateurs de particules (LHC)	$< 10^{-9}$	Cryopompage distribué + pompes ioniques

2.8.2. Synthèse des technologies selon le domaine de vide

Une synthèse des technologies selon le domaine de vide et les instruments de mesures correspondants est résumée dans le tableau 2.12.

Tableau 2.12 : Synthèse des technologies selon le domaine de vide

Domaine de vide	Pompe primaire	Pompe secondaire	Instrument de mesure
Vide grossier	Pompes à palettes, Scroll	/	Bourdon, Capsule
Vide moyen	Pompe Roots	/	Pirani, Capacitif
Vide poussé	Palettes, Scroll	Turbomoléculaire + cryopompe	Pirani, Bayard-Alpert
Ultravide	Scroll sèche	Turbomoléculaire + cryopompe + ionique	Bayard-Alpert, Penning

Chapitre 3

Procédés de séparation et vanne Joule-Thomson

Résumé du chapitre

Ce chapitre présente les fondements des procédés de séparation industriels et leurs applications dans le domaine cryogénique. Après une classification générale des opérations de séparation, les principes thermodynamiques régissant les équilibres de phases sont exposés. Une attention particulière est portée sur la détente Joule-Thomson, ses bases physiques, le coefficient d'inversion, ainsi que son rôle clé dans les cycles de liquéfaction des gaz industriels. Les applications industrielles majeures (séparation de l'air, production de GNL et procédé Linde-Hampson) sont analysées en détail.

Objectifs pédagogiques :

- Identifier et classer les principaux procédés de séparation industriels.
- Comprendre les équilibres thermodynamiques de phases et les conditions d'équilibre.
- Maîtriser le principe de la détente Joule-Thomson et son coefficient caractéristique.
- Analyser le cycle de refroidissement Linde-Hampson et ses variantes industrielles.
- Comparer les performances des différentes technologies de détente cryogénique.

Chapitre 3

Procédés de séparation et vanne Joule-Thomson

3.1. Introduction aux procédés de séparation

Les procédés de séparation occupent une place centrale dans l'industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique et environnementale. Dans la plupart des procédés industriels, les matières premières se présentent sous forme de mélanges complexes qu'il est impératif de fractionner ou de purifier afin d'obtenir des produits utilisables ou commercialisables. Ces opérations constituent donc un maillon indispensable de toute chaîne de production industrielle.

Un procédé de séparation vise à diviser un mélange en plusieurs fractions de compositions distinctes, en exploitant les différences de propriétés physiques ou physico-chimiques entre les constituants. D'un point de vue énergétique, ces opérations représentent en moyenne plus de 50 % du coût énergétique total d'une installation industrielle. Cette proportion peut être encore plus élevée dans des secteurs spécialisés comme la cryogénie ou le raffinage pétrolier.

3.1.1. Objectifs des procédés de séparation

Les principaux objectifs recherchés par les opérations de séparation sont :

- Purifier un produit fini pour satisfaire aux spécifications techniques ou réglementaires ;
- Récupérer un composé à haute valeur ajoutée (solvant, catalyseur, produit noble) ;
- Éliminer des impuretés susceptibles de dégrader les équipements ou les procédés en aval ;
- Recycler des matières premières afin de limiter les pertes et réduire les coûts ;
- Protéger les équipements sensibles contre les contaminants solides, liquides ou gazeux.

3.1.2. Critères de choix d'un procédé de séparation

Le choix d'un procédé de séparation dépend de multiples facteurs techniques et économiques, parmi lesquels la nature du mélange à traiter (gaz, liquide, solide), les différences de propriétés physiques entre les constituants, les concentrations et débits mis en jeu, les spécifications de pureté requises, ainsi que les contraintes énergétiques et économiques globales de l'installation. Une analyse multi-critères est donc indispensable pour sélectionner la technologie la plus adaptée.

3.2. Classification des procédés de séparation

Les procédés de séparation peuvent être classés selon plusieurs critères (Tableau 3.1) : le principe physique exploité, les phases en présence, ou encore la nature de l'agent de séparation. La classification la plus courante s'appuie sur le mécanisme physique fondamental mis en œuvre.

Tableau 3.1 : Classification des principaux procédés de séparation industriels selon leur mécanisme physique

SEPARATION MECANIQUE	TRANSFERT DE MATIERE	SEPARATION MEMBRANAIRE	SEPARATION CRYOGENIQUE
- Filtration - Décantation - Centrifugation - Tamisage	- Distillation - Absorption - Adsorption - Extraction L-L - Tamisage	- Osmose inverse - Ultrafiltration - Nanofiltration - Séparation des gaz	- Séparation de l'air - Liquéfaction - Purification des gaz - Cycle Joule-Thomson

3.2.1. Séparation mécanique

Les procédés mécaniques exploitent les différences de propriétés macroscopiques telles que la taille des particules, la densité ou la vitesse de sédimentation. Ces méthodes sont généralement applicables lorsque le mélange à traiter contient des phases de nature physique distincte (solide-liquide, solide-gaz). Parmi les opérations unitaires de séparation mécanique, on distingue :

- La filtration, qui sépare les phases solide et liquide grâce à un milieu filtrant poreux ;
- La décantation, qui exploite la différence de densité entre phases sous l'effet de la gravité ;
- La centrifugation, qui accélère la sédimentation grâce à la force centrifuge ;
- Le tamisage, qui sépare des particules solides en fonction de leur granulométrie.

3.2.2. Séparation par transfert de matière

Ces procédés reposent sur le transfert d'un ou plusieurs constituants entre deux phases distinctes en contact. Le moteur du transfert est une différence de potentiel chimique (concentration, pression partielle ou fugacité). Les principales opérations unitaires relevant de ce groupe sont :

- La distillation, qui exploite les différences de volatilité entre les constituants d'un mélange liquide (Figure 3.1) ;
- L'absorption gaz-liquide, qui consiste à dissoudre sélectivement un composé gazeux dans un solvant ;
- L'extraction liquide-liquide, fondée sur des différences de solubilité entre deux solvants non miscibles ;
- L'adsorption, où un composé est retenu sélectivement sur la surface d'un solide adsorbant.

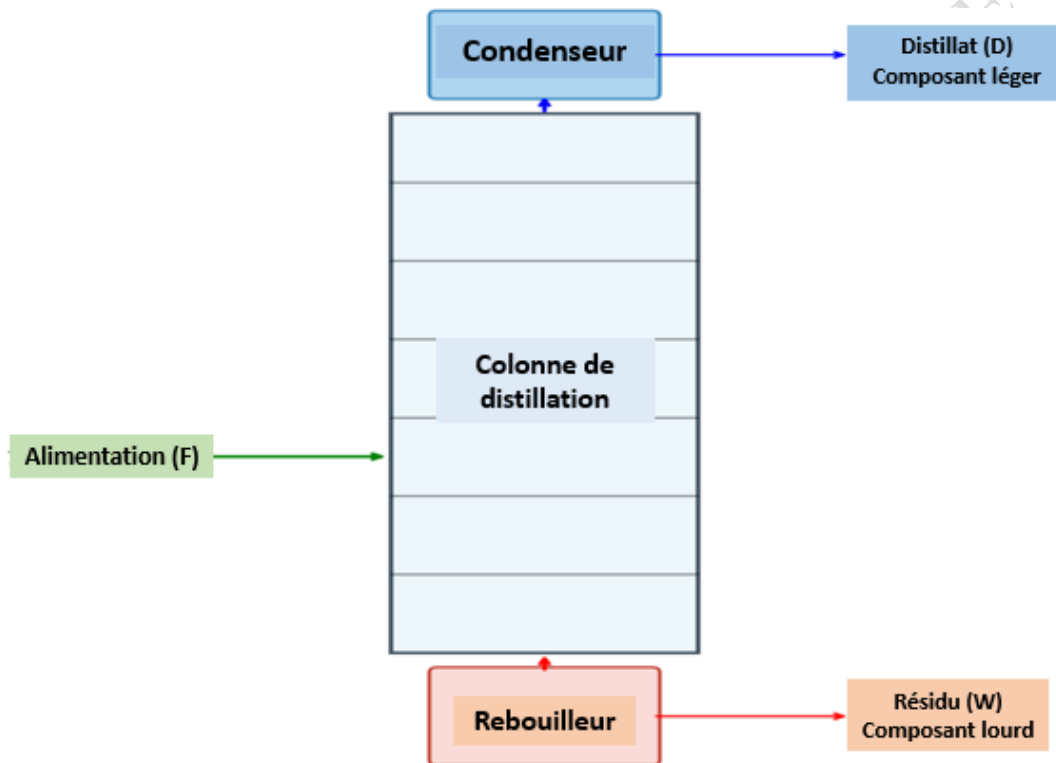


Figure 3.1 : Schéma de principe d'une colonne de distillation avec condenseur et rebouilleur

3.2.3. Séparation membranaire

Les procédés membranaires utilisent une membrane sélective qui permet le passage préférentiel de certains composants en fonction de leurs propriétés (taille moléculaire, charge électrique, affinité chimique). Ces technologies ont connu un essor considérable depuis les années 1980 dans les domaines de la potabilisation de l'eau, du traitement des eaux industrielles et de la séparation des gaz. Parmi les principales techniques membranaires, on trouve l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la nanofiltration et la pervaporation.

3.2.4 Séparation cryogénique

La séparation cryogénique consiste à exploiter les différences de température de liquéfaction des gaz à très basse température (typiquement en dessous de -100°C). Ce procédé est particulièrement adapté à la séparation des constituants de l'air atmosphérique (azote, oxygène, argon) ainsi qu'à la purification des hydrocarbures gazeux. Il fait l'objet d'un développement approfondi dans les sections suivantes de ce chapitre.

3.3. Procédés de séparation en cryogénie

La séparation des mélanges gazeux est l'emploi de techniques visant à séparer des gaz entre eux, soit pour donner plusieurs produits, soit pour purifier un seul produit.

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées :

- Soit à température ambiante
- Soit à plus basse température (distillation cryogénique et condensation fractionnée)

Les mélanges gazeux les plus concernés sont l'air (séparation des gaz de l'air) et le gaz naturel (purification). Une partie des produits de la séparation peut être demandée à l'état liquide. On combine alors séparation et liquéfaction dans une même unité. Dans d'autres cas, la liquéfaction est une fin en soi :

- Cas du gaz naturel pour son transport par voie maritime
- Cas de l'hydrogène pour son utilisation comme carburant de fusées

3.3.1. Gaz concernés

On appelle gaz « tout corps qui se présente à l'état de fluide expansible et compressible (état gazeux) dans les conditions de température et de pression normales ». Un gaz permanent (Pur) est « un gaz qui ne peut se liquéfier par simple augmentation de pression ». C'est-à-dire sans application de froid. Il sera essentiellement question de « gaz permanents », purs ou en mélange. Ces derniers sont parfois appelés « gaz liquides » (propane, butane, ammoniac...).

Dix corps purs répondent à la définition précédemment donnée des gaz permanents :

- Sept corps simples : Gaz rares (He, Ne, Ar, Kr) et H_2 , N_2 ,
- Trois corps composés : CO_2 , CH_4 et NO

On ajoutera trois mélanges de gaz qui concernent tout particulièrement le domaine industriel :

- l'air
- le gaz naturel (GN)
- le gaz de synthèse de l'ammoniac ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$)

3.3.2. Caractéristiques et classification

Chacun de ces gaz transformés en fluide cryogénique est caractérisé par des propriétés spécifiques, mais on peut classer la plupart d'entre eux dans l'une des trois catégories ci-dessous (Tableau 3.2) :

- Gaz inertes : Ces gaz ne réagissent pas chimiquement de façon appréciable, et ils n'entretiennent pas non plus la combustion.

Exemples : l'azote, l'hélium, le néon, l'argon et le krypton.

- Gaz inflammables : Certains liquides cryogéniques libèrent un gaz qui peut brûler dans l'air, comme l'hydrogène, le méthane et le gaz naturel liquide.
- Oxygène : De nombreuses matières considérées comme non combustibles peuvent brûler en présence d'oxygène liquide.

Exemple : il peut y avoir une réaction explosive entre ce dernier et des matières organiques.

Mais, les fluides cryogéniques les plus fréquemment utilisés sont :

- l'azote liquide (N_2) entre 100 et 65 K,
- l'hydrogène liquide (H_2) entre 30 et 15 K,
- l'hélium ($4He$) liquide entre 5 et 1 K,

Le néon, le xénon et l'hélium ($3He$) liquides sont des fluides présentant des propriétés intéressantes pour certaines applications spécifiques.

Tableau 3.2 : Caractéristiques de quelques fluides cryogéniques

Fluide cryogénique	Point d'ébullition (°C)	Coefficient du volume d'expansion du gaz
Acétylène	-84	-
Acide chlorhydrique	-85	-
Azote	-195	696 à 1
Argon	-185	847 à 1
Dioxyde de carbone	-78	553 à 1
Hélium 3	-269	757 à 1
Hélium 4	-268	757 à 1
Hydrogène	-252	851 à 1
Méthane	-161	578 à 1
Monoxyde de carbone	-192	-
Oxygène	-183	860 à 1
Trifluorure de bore	-100	-

3.3.3. Séparation par distillation

La distillation est un procédé de séparation de mélange de substances liquides miscibles dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits), les substances se vaporisent successivement et la vapeur obtenue est liquéfiée (condensée) pour donner le distillat. Les caractéristiques de la distillation sont :

- La distillation sépare des liquides volatils sur la base de leurs points d'ébullition.
- La distillation peut être effectuée de plusieurs manières : discontinue, continue, sous vide.

La distillation cryogénique est réalisée sur un gaz liquéfié. Le gaz est comprimé puis décomprimé rapidement, ce qui le refroidit et le liquéfie. En réchauffant progressivement ce gaz devenu liquide et en jouant sur les températures d'ébullition différentes, ses différents composants sont séparés.

La distillation cryogénique n'est généralement utilisée que dans de très grands volumes en raison de son rapport coût/échelle non linéaire, ce qui rend le processus plus économique à plus grande échelle. Par conséquent, il n'est généralement utilisé que pour la séparation des composants de l'air.

3.3.4. Cas de la distillation cryogénique de l'oxygène

Il est à rappeler que l'oxygène (O_2) est l'un des principaux composants de l'air à côté de l'azote (N_2). L'air est composé en % molaire (ou volumique) de :

78% (N_2) + 21% (O_2) + 1% ((gaz en faibles proportions : CO_2 , Ar, Ne, He...) + vapeur d'eau).

La distillation cryogénique de l'oxygène (O_2) est fondée sur la différence des températures de liquéfaction de :

- Température de liquéfaction de l' O_2 = - 183 °C
- Température de liquéfaction de l' N_2 = - 196 °C

Donc il y'a possibilité d'isoler l' O_2 de l'air sous sa forme liquide par une distillation cryogénique. En effet l'oxygène va passer à l'état liquide en premier (dès -183 °C) avant l'azote qui lui restera à l'état gazeux jusqu'à la température de - 196 °C.

3.3.5. Procédé de séparation par condensation fractionnée

Dans le procédé de séparation par condensation fractionnée, le mélange gazeux est refroidi en plusieurs étapes, au cours desquelles les fractions condensées sont retirées.

Les molécules dont la phase liquide est instable à pression atmosphérique, comme le dioxyde de carbone (CO_2), peuvent être condensées directement sous forme solide, nécessitant un grattage périodique du support. En effet, le CO_2 ne se liquéfie pas à pression atmosphérique, mais se sublime à -78,5 °C (passage direct à l'état solide sans passer par la phase liquide). C'est ce qui arrive lors de la séparation des composés de l'air.

3.3.6. Purification des gaz par perméation

La séparation par perméation est une technique de séparation de gaz par membrane dites semi-perméables avec la propriété d'être traversées plus facilement par certaines molécules que par d'autres : il s'agit de ce que l'on appelle la perméation sélective.

La sélectivité de la membrane est assurée par une peau très fine supportée par une sous couche de même nature mais plus poreuse, ou de nature différente (membrane composite) qui assure la résistance mécanique de l'ensemble.

La sélectivité n'est pas uniquement fonction de la taille des molécules, qui joue cependant un rôle majeur quand les tailles sont très différentes. Cependant, il y'aussi un aspect cinétique important qui est observé. En effet, les gaz ont tendance à migrer au travers des membranes avec une vitesse qui dépend de la nature du gaz comme le montre la figure 3.2.

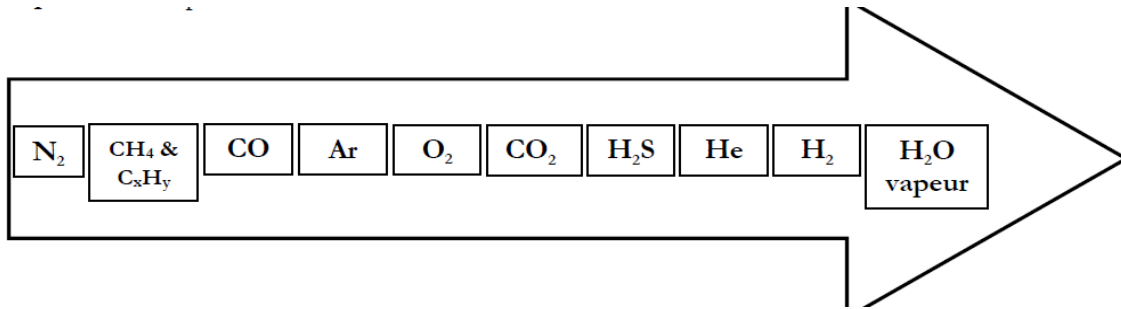


Figure 3.2 : Classement de la vitesse de migration des gaz (du plus lent au plus rapide)

C'est le cas par exemple de l'obtention de l'hydrogène pur à partir de mélanges contenant N_2 , CH_4 , CO , Ar , etc. L'hydrogène qui a traversé la membrane constitue le perméat ; sa pureté $\approx 99,9\%$. La séparation des gaz par perméation s'effectue selon le schéma global ci-dessous (Figure 3.3) :

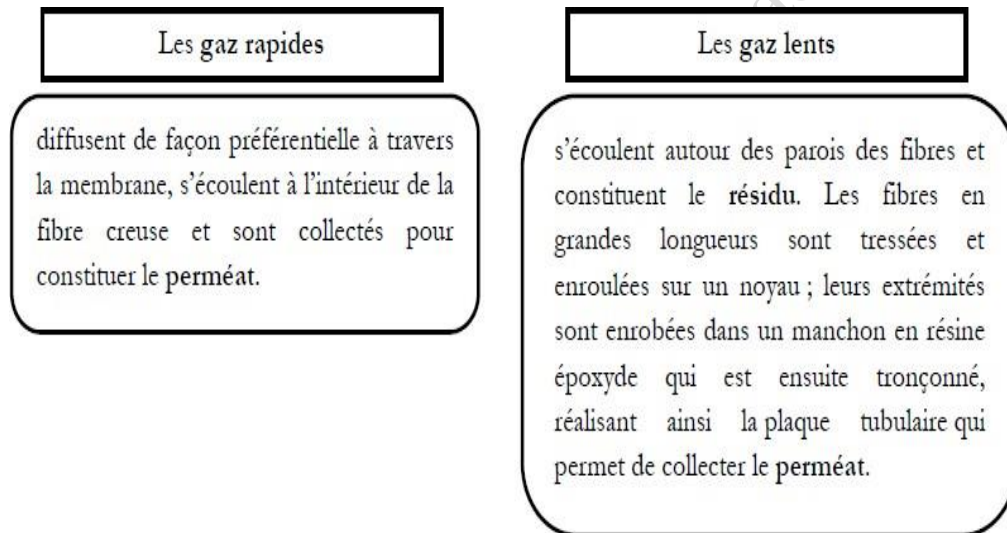


Figure 3.3 : Schéma global de séparation des gaz par perméation

3.3.7. Principales applications industrielles de la séparation par perméation

Les principales applications industrielles de la séparation par perméation sont :

- La récupération d'hydrogène de gaz de purge de production d'ammoniac ou de raffinage ;
- La déshydratation de l'air ;
- La déshydratation d'hydrocarbures ;
- La purification de gaz naturel (GN) ;
- La préparation d'air enrichi en oxygène ;
- La production d'azote d'inertage.

3.3.8. Avantages et inconvénients de la séparation par perméation

La perméation gazeuse présente plusieurs avantages :

- Une faible consommation énergétique ;
- Un appareillage compact, donc facilité d'installation ;
- Une automatisation facile ce qui rend possible des installations de petites unités décentralisées ;
- Une grande sécurité de fonctionnement.

Cependant, la perméation gazeuse est une bonne technique pour concentrer un produit mais elle est moins adaptée à l'obtention de puretés importantes.

3.3.9. Cas de la purification du gaz naturel par perméation

Dans le cas de la purification de gaz naturel (GN) par perméation, l'objectif est d'isoler le méthane CH_4 des autres composés contenus dans le gaz et plus précisément le CO_2 .

Le principe de fonctionnement est comme suit (Figure 3.4) :

Le gaz d'alimentation (CH_4 contaminé avec du CO_2) pénètre par le côté de la membrane enroulée en spirale. Le gaz à épurer contenant des composés condensables est mis en contact avec une membrane. Une différence de pression est maintenue de part et d'autre de cette membrane par un compresseur du côté du gaz à épurer et/ou une pompe à vide de l'autre côté. Au contact de cette membrane, les composés les plus lourds se fixeront à la surface puis diffuseront au travers pour être libérés gazeux sous forme concentrée côté aval.

Ils pénètrent ensuite dans le tube central perforé à plus basse pression. Le méthane épuré (avec des traces de CO_2) sort du côté haute pression.

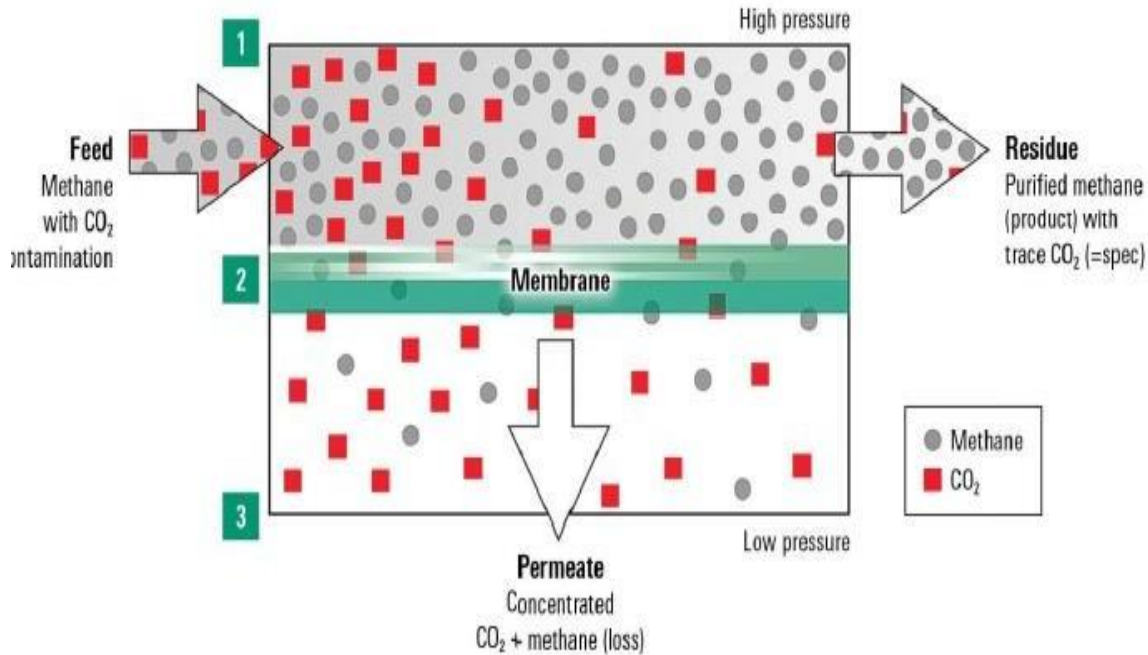


Figure 3.4 : Schéma du principe de fonctionnement de la purification du gaz naturel par perméation

3.4. Détente Joule-Thomson

3.4.1. Introduction

La détente Joule-Thomson est un phénomène thermodynamique fondamental au cœur de la réfrigération et de la liquéfaction cryogénique. Elle a été mise en évidence au XIX^e siècle par les physiciens britanniques James Prescott Joule et William Thomson (Lord Kelvin), à travers une série d'expériences sur l'expansion de gaz réels à travers un piston poreux. La détente Joule-Thomson correspond à l'expansion d'un gaz réel à travers une restriction (vanne, orifice calibré ou capillaire) sans échange de chaleur avec l'extérieur (transformation adiabatique) et sans production de travail mécanique.

En d'autres termes, une transformation isenthalpique est un processus thermodynamique au cours duquel l'enthalpie (H) d'un système reste constante ($\Delta H=0$). Elle se caractérise généralement par une détente de fluide sans échange de chaleur ni travail mécanique, comme dans l'effet Joule-Thomson (détendeur).

Pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température ($H = f(T)$ uniquement), de sorte qu'une détente isenthalpique ne produit aucun effet thermique. En revanche, pour un gaz réel, des

interactions intermoléculaires (forces attractives de Van Der Waals, forces répulsives à courte portée) modifient la relation entre enthalpie, température et pression, ce qui conduit à un effet thermique observable lors de la détente.

En résumé :

- En théorie : La détente isenthalpique d'un gaz parfait au travers d'une vanne ne provoque pas de changement de la température du gaz.
- En théorie : La détente isenthalpique d'un gaz réel sous pression s'accompagne souvent d'un refroidissement : C'est l'effet Joule-Thomson
- Théorie des gaz parfaits : l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température et donc, à enthalpie constante, la température d'un gaz parfait est constante.

Contre toute attente, Joule & Thomson ont mis en évidence qu'un gaz réel soumis à une détente isenthalpique pouvait sous certaines conditions de pression et de température voir leur température baisser

Remarque :

- Un processus isenthalpique est un processus au cours duquel l'enthalpie du système reste constante.
- La détente Joule-Thomson revient à une détente à travers une vanne dite vanne de Joule Thomson (ou encore vanne J.T) (Figure 3.5).
- La détente de Joule Thomson est une brusque chute de pression lors du passage du fluide à travers un orifice.

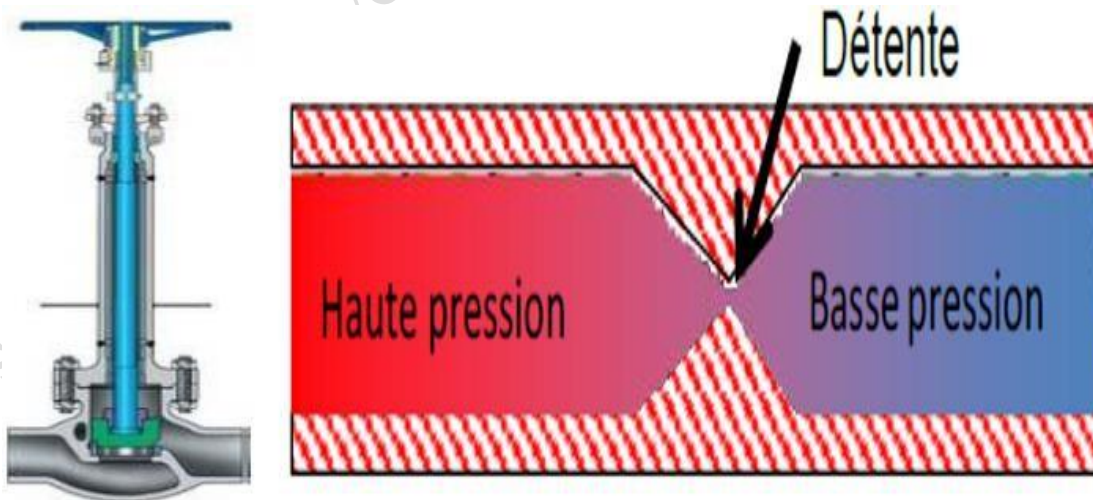


Figure 3.5 : Vanne de Joule Thomson et son principe de fonctionnement

3.4.2. Aspect historique

L'expérience originale de Joule et Thomson, réalisée en 1852, consistait à faire passer un gaz à travers un bouchon poreux en laine de coton, isolé thermiquement. La mesure précise des températures d'entrée et de sortie révèle un échauffement ou un refroidissement selon la nature du gaz et les conditions opératoires. Cette expérience fondamentale a permis de démontrer l'imperfection des gaz réels et de mesurer quantitativement les interactions intermoléculaires.

3.4.3. Coefficient Joule-Thomson

Le coefficient Joule-Thomson noté μ_{JT} , exprimé en K/Pa ou en K/bar, représente, à une température et une pression donnée, la variation de la température d'un gaz lors d'une détente à enthalpie constante (détente isenthalpique). Il est défini comme la dérivée partielle de la température T par rapport à la pression P à enthalpie constante H :

$$\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$$

L'interprétation physique de ce coefficient est la suivante :

- Si $\mu_{JT} > 0$: le gaz se refroidit lors de la détente ($\Delta P < 0 \Rightarrow \Delta T < 0$). C'est le comportement souhaité pour les applications cryogéniques.
- Si $\mu_{JT} < 0$: le gaz se réchauffe lors de la détente. Cet effet est observé pour l'hydrogène et l'hélium à température ambiante.
- Si $\mu_{JT} = 0$: absence d'effet thermique. Cette condition définit la température d'inversion.

3.4.4. Valeurs typiques pour les gaz industriels

Dans le tableau 3.3 sont données les coefficients Joule-Thomson et les températures d'inversion pour les principaux gaz industriels.

Tableau 3.3 : Coefficient Joule-Thomson et températures d'inversion pour les principaux gaz industriels

Gaz	Température d'inversion (K)	μ_{JT} (K/bar) (T=25°C, P=1 bar)	Effet à température ambiante	Usage
N ₂	621	+0,26	Refroidissement	Cryogénie
O ₂	764	+0,31	Refroidissement	Cryogénie
Ar	794	+0,34	Refroidissement	Cryogénie
CO ₂	1500	+1,10	Refroidissement	Réfrigération
H ₂	202	-0,03	Chauffage	Pré-refroidissement requis
He	40	-0,06	Chauffage	Cycle Claude requis

3.4.5. Température d'inversion

La température d'inversion, notée T_{inv} , est la température pour laquelle le coefficient Joule-Thomson s'annule ($\mu_{JT} = 0$) à une pression donnée. Elle délimite deux domaines de comportement thermique fondamentalement différents lors d'une détente isenthalpique.

Au-delà de la température d'inversion ($T > T_{inv}$), la détente provoque un réchauffement du gaz. En dessous ($T < T_{inv}$), la détente est accompagnée d'un refroidissement. Cette distinction est capitale pour la conception des cycles cryogéniques : seuls les gaz dont la température se situe en dessous de leur T_{inv} au moment de la détente peuvent être refroidis par effet Joule-Thomson (Figure 3.6).

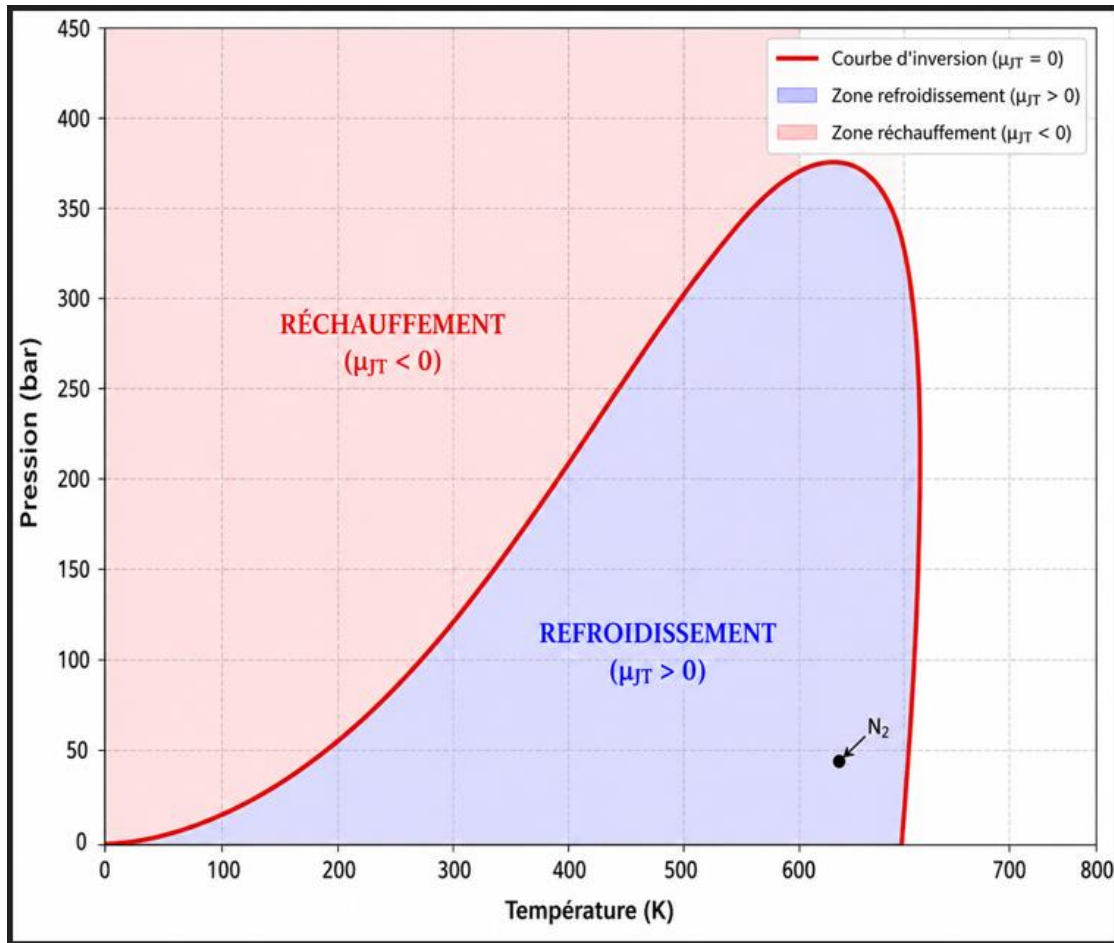


Figure 3.6 : Courbe d'inversion Joule-Thomson dans le plan (T, P) pour l'azote (N₂). La région interne à la courbe correspond au domaine de refroidissement.

3.4.6. Conséquences pratiques pour la liquéfaction

L'hydrogène ($T_{\text{inv}} = 202 \text{ K}$) et l'hélium ($T_{\text{inv}} = 40 \text{ K}$) ont des températures d'inversion inférieures à la température ambiante (293 K). Pour ces gaz, une pré-réfrigération est obligatoire avant toute détente Joule-Thomson. Pour l'hydrogène, cette pré-réfrigération est réalisée à l'aide d'azote liquide (-196 °C) ; pour l'hélium, il faut descendre en dessous de 40 K à l'aide d'hydrogène liquide ou d'un cycle Claude.

En revanche, pour l'azote, l'oxygène, l'argon et la majorité des hydrocarbures, la température d'inversion est bien supérieure à 300 K, ce qui permet d'utiliser directement la détente Joule-Thomson à partir de la température ambiante pour initier le refroidissement.

3.4.7. Représentation thermodynamique - Diagramme P-H

Le diagramme pression-enthalpie (P-H), également appelé diagramme de Mollier, est l'outil graphique le plus adapté à la représentation et à l'analyse des cycles cryogéniques. Il permet de visualiser directement les transformations thermodynamiques, d'identifier les domaines de phase (liquide sous-refroidi, vapeur surchauffée, zone diphasique) et de calculer graphiquement les effets thermiques (Figure 3.7).

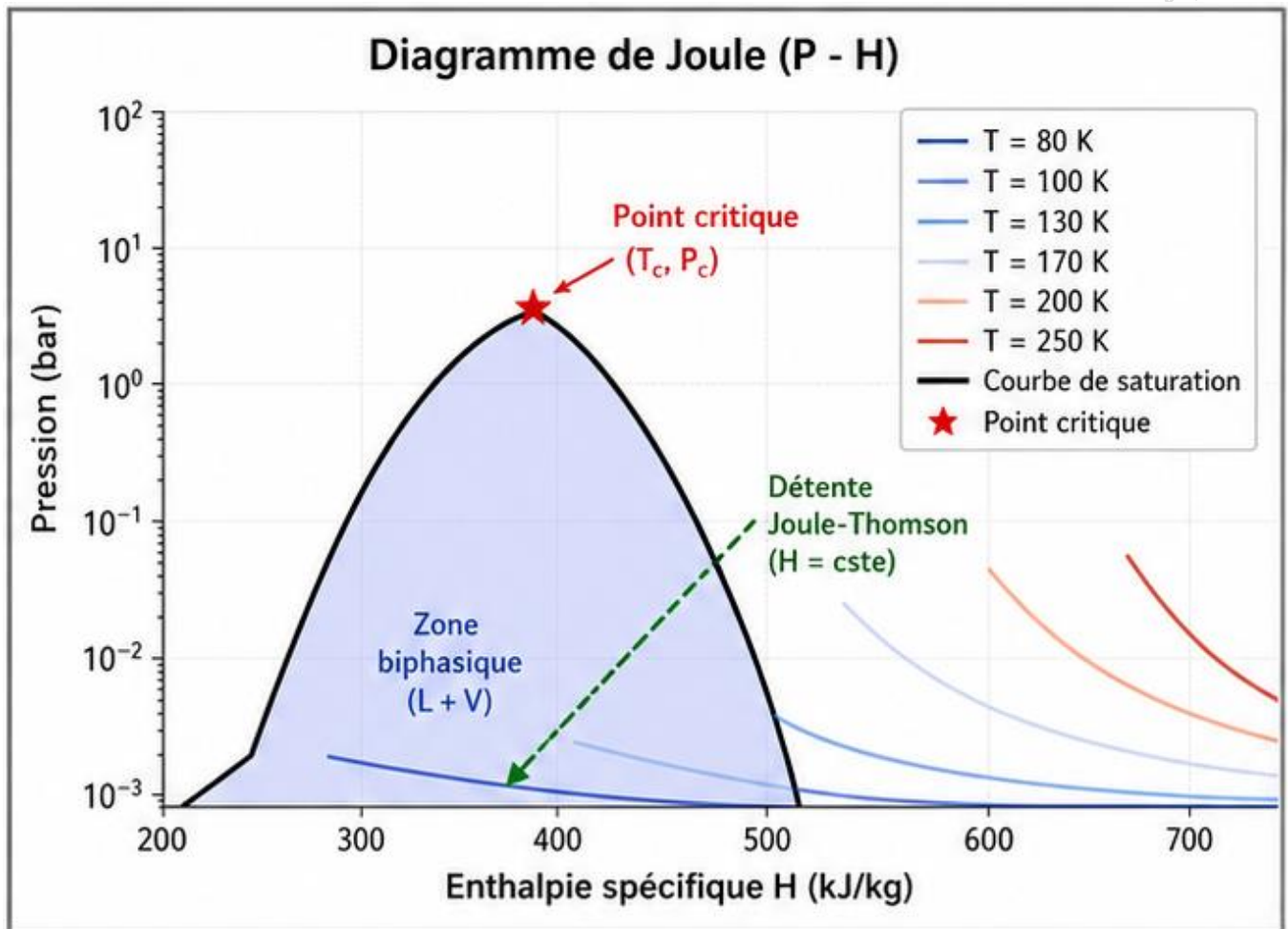


Figure 3.7 : Diagramme P-H schématique de l'azote. La détente Joule-Thomson apparaît comme un segment horizontal ($H = cte$) dans la zone biphasique.

La détente Joule-Thomson se représente sur ce diagramme par un segment horizontal (isenthalpique), qui coupe les courbes de saturation. À l'entrée de la vanne, le fluide se trouve à haute pression dans la zone monophasique (liquide ou gaz). Après la détente, il pénètre dans la

zone biphasique (mélange liquide + vapeur), correspondant à la formation partielle de liquide cryogénique.

3.4.8. Cycle de liquéfaction Joule-Thomson et Procédé Linde-Hampson

Le cycle Linde-Hampson (Figure 3.8), développé indépendamment par Carl Von Linde en Allemagne et Charles Hampson en Angleterre vers 1895, constitue le premier procédé industriel de liquéfaction des gaz basé sur l'effet Joule-Thomson. Bien que son rendement énergétique soit modeste par rapport aux cycles modernes, il a permis la première production industrielle d'oxygène et d'azote liquides et reste la base conceptuelle des procédés actuels.

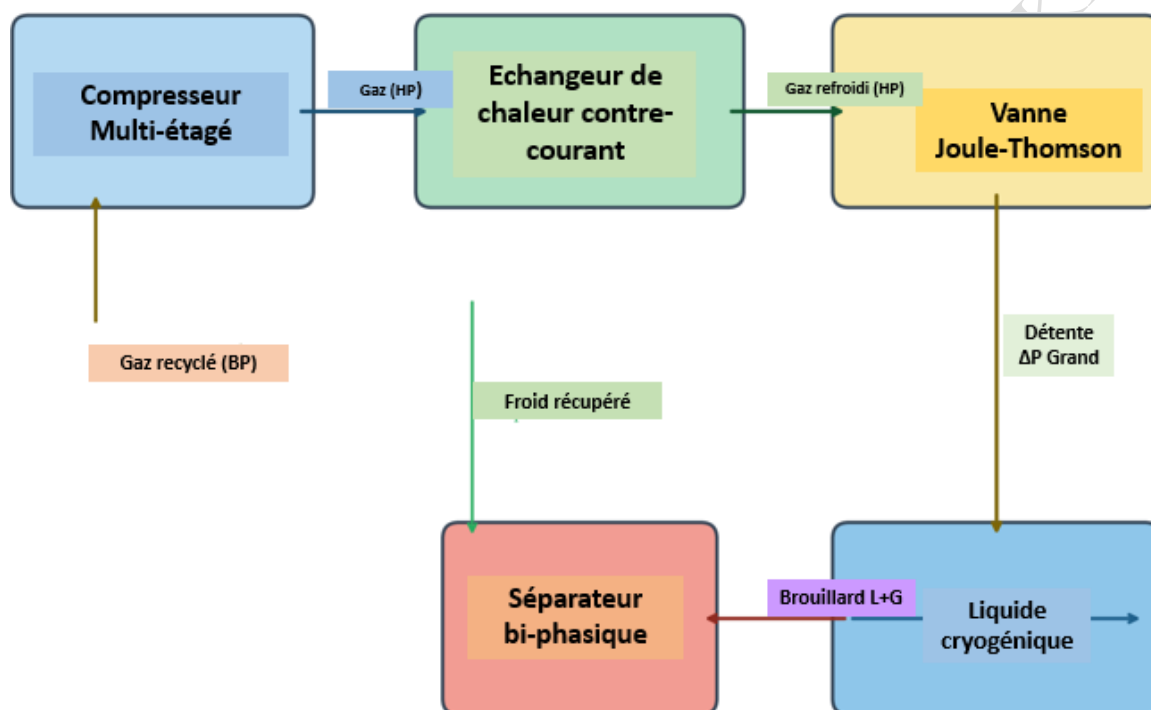


Figure 3.8 : Schéma du cycle de liquéfaction Joule-Thomson (Linde-Hampson)

3.4.9. Description du cycle

Le cycle Linde-Hampson comprend les étapes suivantes, qui s'enchaînent en boucle fermée :

- Compression isotherme (ou multi-étagée avec refroidissement intermédiaire) : le gaz est comprimé de la pression basse $P-B$ jusqu'à la pression haute $P-H$. La chaleur de compression est évacuée vers l'eau de refroidissement. La pression de travail typique est comprise entre 150 et 300 bar pour l'azote.

- Refroidissement dans l'échangeur à contre-courant : le gaz comprimé chaud traverse un échangeur de chaleur où il est refroidi par le gaz froid de retour (issu du séparateur). C'est cette récupération de frigories qui permet au cycle de s'auto-refroidir progressivement.
- Détente Joule-Thomson : le gaz pré-refroidi est détendu à travers une vanne calibrée. La détente isenthalpique provoque une chute de pression et de température. Une partie du gaz se liquéfie.
- Séparation liquide/vapeur : dans un ballon séparateur, le liquide cryogénique est extrait (produit final) tandis que la fraction vapeur est recyclée vers l'échangeur de chaleur pour assurer la récupération thermique.

3.4.10. Analyse énergétique

La figure de mérite (FOM) d'un cycle de liquéfaction est définie comme le rapport entre le travail théorique minimum (travail de Carnot étendu) et le travail réel consommé. Pour le cycle Linde-Hampson simple, cette figure de mérite est typiquement comprise entre 0,05 et 0,10 pour l'azote, ce qui reflète les irréversibilités importantes liées à la compression et à la détente isenthalpique.

La consommation énergétique spécifique du procédé Linde-Hampson pour la liquéfaction de l'azote est de l'ordre de 0,6 à 0,8 kWh/kg de liquide, contre 0,2 à 0,3 kWh/kg pour les cycles modernes avec turbines de détente. Cette différence justifie l'utilisation de cycles améliorés dans les installations de grande capacité.

3.5. Séparation cryogénique de l'air - ASU

L'unité de séparation de l'air (Air Separation Unit, ASU) est le procédé industriel le plus répandu utilisant la distillation cryogénique (Figure 3.9). Il permet de produire de l'azote, de l'oxygène et de l'argon à haute pureté à partir de l'air atmosphérique. La production mondiale dépasse 200 millions de tonnes par an en équivalent oxygène.

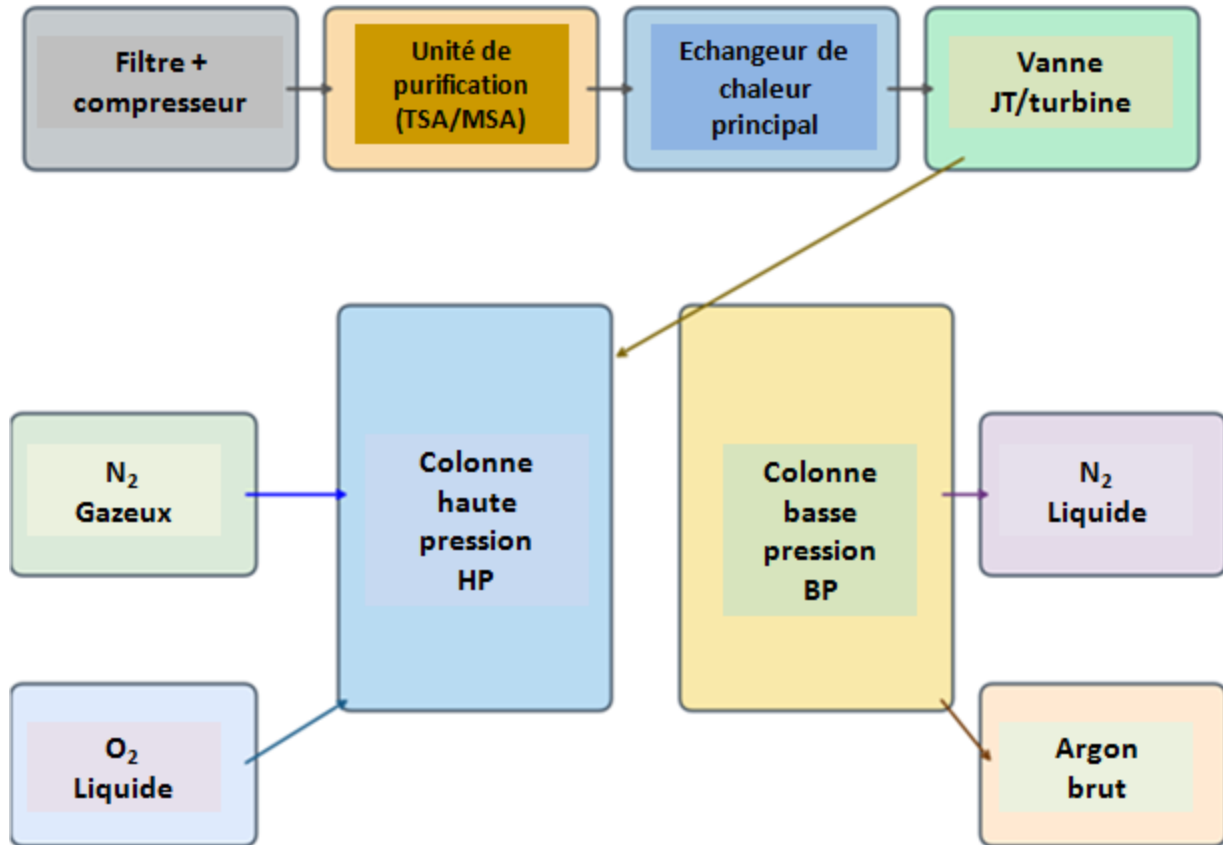


Figure 3.9 : Schéma simplifié d'une unité de séparation de l'air (ASU) comportant deux colonnes de distillation cryogénique en série.

3.5.1. Composition de l'air atmosphérique

L'air sec est principalement composé d'azote (78,08 % mol), d'oxygène (20,95 % mol) et d'argon (0,93 % mol). Des traces de CO_2 , de vapeur d'eau, d'hydrocarbures et de gaz rares (néon, krypton, xénon) sont également présentes. La présence de CO_2 et d'eau est particulièrement problématique car ces composés se solidifient aux températures cryogéniques et risquent d'obstruer les échangeurs et les vannes.

3.5.2 Étapes du procédé

Le procédé ASU comprend les étapes suivantes :

- Filtration et compression de l'air : l'air ambiant est d'abord filtré pour éliminer les poussières et particules, puis comprimé par des turbocompresseurs multi-étagés. La pression de travail est typiquement de 5 à 8 bar pour les procédés modernes à basse pression, ou de 50 à 200 bar pour les procédés avec liquéfaction partielle.

- Purification (unité TSA ou MSA) : une unité de purification par adsorption thermique (TSA) ou par séquences moléculaires (MSA) élimine sélectivement le CO₂ et la vapeur d'eau avant l'étape cryogénique. La présence de même quelques ppm de ces composants dans l'air entrant serait catastrophique pour le bon fonctionnement de la colonne de distillation.
- Refroidissement dans l'échangeur de chaleur principal : l'air purifié est refroidi de la température ambiante jusqu'à des températures proches du point de rosée de l'air (-170 à -180 °C) dans un échangeur à plaques brasées en aluminium. Ce type d'échangeur offre une excellente efficacité thermique et un encombrement réduit.
- Distillation cryogénique à double colonne (procédé Linde) : le cœur du procédé est une colonne à double effet composée d'une colonne haute pression (5-6 bar, -170 °C) surmontant une colonne basse pression (1,3-1,5 bar, -180 à -196 °C). L'azote gazeux produit par la colonne HP est condensé et sert de rebouilleur à la colonne BP, assurant ainsi un couplage thermique économique entre les deux colonnes.
- Production de l'argon : une colonne de production d'argon latérale, alimentée par un soutirage en cours de la colonne BP, permet de récupérer l'argon brut (95-99 % Ar) qui est ensuite purifié dans une unité dédiée.

3.5.3. Performances et spécifications

Les unités ASU modernes de grande capacité (> 2 000 t/j d'oxygène) atteignent des puretés de 99,5 à 99,7 % vol en O₂ et de 99,999 % vol en N₂ avec des consommations énergétiques spécifiques de l'ordre de 0,35 à 0,45 kWh/Nm³ d'O₂ produit. Les rendements de récupération dépassent 98 % pour l'azote et 97 % pour l'oxygène.

3.5.4 Comparaison : détente par vanne Joule-Thomson vs turbine de détente

La détente cryogénique peut être réalisée par deux types de dispositifs distincts : la vanne Joule-Thomson (détente isenthalpique) et la turbine de détente (détente quasi-isentropique). Chacun présente des avantages et des inconvénients spécifiques qui déterminent son domaine d'application (Tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Comparaison des performances et caractéristiques des deux procédés de détente cryogénique

Critère	Vanne Joule-Thomson	Turbine de détente
Transformation	Isenthalpique ($H = \text{cte}$)	Isentropique ($S \approx \text{cte}$)
Travail récupéré	Nul ($W = 0$)	Travail mécanique $W > 0$
Rendement froid	Modéré ($\mu_{JT} \cdot \Delta P$)	Élevé ($\Delta T = \eta_s \cdot \Delta T_{is}$)
Complexité	Très simple (vanne)	Complexe (machine tournante)
Fiabilité/Maintenance	Très haute, peu de pièces	Maintenance régulière requise
Domaine d'application	Faibles débits, liquéfaction finale	Grandes installations ASU/GNL

Dans la pratique industrielle, les deux technologies sont souvent combinées dans un même cycle : les turbines de détente assurent le refroidissement principal avec récupération d'énergie, tandis que la vanne Joule-Thomson est utilisée pour la détente finale menant à la liquéfaction. Cette combinaison, appelée cycle Claude-Joule-Thomson, offre le meilleur compromis entre performance énergétique et robustesse opératoire.

3.5.5. Applications industrielles de la détente Joule-Thomson

3.5.5.1. Production de gaz naturel liquéfié (GNL)

La production de gaz naturel liquéfié (GNL) constitue l'une des applications les plus importantes des cycles cryogéniques à détente Joule-Thomson. Le gaz naturel (principalement méthane, $T_{eb} = -161,5^\circ\text{C}$) est refroidi et liquéfié par des cycles de réfrigération en cascade, puis stocké à -162°C sous pression atmosphérique. La vanne Joule-Thomson est utilisée en fin de cycle pour la détente finale avant le stockage.

Les principales technologies de liquéfaction du GNL sont le cycle PRICO (Air Products), le cycle C3-MR (propane pré-refroidi avec réfrigérant mixte) et le cycle AP-X pour les trains de grande capacité (> 7 MTPA). La consommation énergétique typique est de 0,4 à 0,5 kWh par kg de GNL produit.

3.5.5.2. Séparation des gaz de l'air

La séparation cryogénique de l'air produit les gaz industriels essentiels à de nombreuses industries : l'oxygène pour la sidérurgie, le traitement des eaux et la médecine ; l'azote pour l'inertage des installations et la conservation alimentaire ; l'argon pour la métallurgie et l'industrie

électronique ; les gaz rares (néon, krypton, xénon) pour l'industrie des semi-conducteurs et l'éclairage.

3.5.5.3. Réfrigération dans l'industrie alimentaire

Des cycles de réfrigération à CO₂ sous-critique et transcritique, ainsi que des cycles à N₂O, utilisent l'effet Joule-Thomson pour produire des températures comprises entre -20 et -80 °C. Ces technologies remplacent progressivement les réfrigérants hydrofluorocarbonés (HFC) dans un contexte de réglementation environnementale stricte (Protocole de Kigali, Règlement européen F-Gaz).

3.5.5.4. Applications médicales et spatiales

Les cryoréfrigérateurs Joule-Thomson compacts sont utilisés dans de nombreux instruments médicaux et scientifiques requérant un refroidissement rapide et localisé. En imagerie médicale, les détecteurs infrarouges à haute résolution embarqués sur des satellites d'observation de la Terre utilisent des mini-cryoréfrigérateurs JT fonctionnant au krypton ou à l'azote pour maintenir les détecteurs à 80-100 K. Ces systèmes doivent offrir une fiabilité de plus de 100 000 heures sans maintenance.

3.6. Avantages et limitations de la vanne Joule-Thomson et perspectives

3.6.1. Avantages

Les principaux avantages de la vanne Joule-Thomson sont :

- Extrême simplicité de construction : absence de pièces mobiles internes, ce qui garantit une fiabilité exceptionnelle ;
- Démarrage rapide et contrôle aisé du débit par simple ajustement de l'ouverture de vanne ;
- Coût d'investissement très faible par rapport aux turbines de détente ;
- Aptitude à opérer avec des fluides diphasiques en entrée ou en sortie sans risque de détérioration ;
- Miniaturisation possible pour des applications embarquées (spatial, médical, militaire).

3.6.2. Limitations

Les principales limitations de la vanne Joule-Thomson sont :

- Rendement énergétique limité : toute l'énergie de pression est dissipée de façon irréversible, sans récupération de travail ;
- Nécessité de comprimer le gaz à haute pression (150–300 bar pour N₂), ce qui implique des coûts de compression élevés ;

- Contrainte de pré-refroidissement obligatoire pour H_2 et He ($T > T_{inv}$ à température ambiante) ;
- Risque de bouchage par solidification (givre, CO_2 solide) en cas de présence d'impuretés.

3.6.3. Évolutions récentes

Les recherches actuelles visent à améliorer l'efficacité des cycles intégrant la détente Joule-Thomson par plusieurs approches : utilisation de mélanges réfrigérants optimisés (mixed réfrigérant cycles) permettant d'améliorer la courbe de refroidissement dans les échangeurs ; intégration de machines à piston linéaire pour la compression à faible vibration ; développement de micro-cryoréfrigérateurs sur puce (MEMS) pour des applications en optoélectronique et en physique quantique.

Chapitre 4

Procédés de liquéfaction des gaz permanents

Résumé du chapitre

Ce chapitre traite des procédés thermodynamiques permettant la liquéfaction des gaz permanents (azote, oxygène, hydrogène et hélium) dont la température critique est inférieure à la température ambiante. Après un rappel des propriétés physiques de ces gaz et des conditions requises pour leur liquéfaction, les trois grandes familles de procédés industriels sont analysées en détail : le cycle Linde-Hampson simple, le cycle Linde à double compression, et le cycle Claude intégrant une turbine de détente cryogénique. L'analyse thermodynamique est complétée par des outils graphiques (diagrammes T-s et P-h) et des critères de performance (fraction liquéfiée, figure de mérite, consommation énergétique spécifique). Les applications industrielles majeures (séparation de l'air, production de GNL, propulsion spatiale) font l'objet d'une présentation détaillée en fin de chapitre.

Objectifs pédagogiques :

- Définir la notion de gaz permanent et expliquer pourquoi la simple compression est insuffisante pour les liquéfier à température ambiante.
- Décrire et analyser le cycle Linde-Hampson : principe, étapes, bilan enthalpique et limitations.
- Expliquer les améliorations apportées par le cycle Linde à double compression avec refroidissement intermédiaire.
- Maîtriser le principe du procédé Claude et l'apport de la turbine de détente isentropique.
- Utiliser les diagrammes T-s et P-h pour analyser les performances d'un cycle cryogénique.
- Comparer les cycles selon les critères de fraction liquéfiée, figure de mérite et consommation énergétique.

Chapitre 4

Procédés de liquéfaction des gaz permanents

4.1. Introduction

Les gaz permanents, ou gaz dits « permanents » selon la terminologie historique introduite par Michael Faraday au XIX^e siècle, sont des gaz dont la température critique T_c est très inférieure à la température ambiante (293 K). Cette propriété fondamentale implique qu'il est physiquement impossible de les liquéfier par simple augmentation de la pression à température ambiante : au-dessus de T_c , aucune quantité de pression ne peut induire la coexistence des phases liquide et vapeur.

Cette contrainte thermodynamique fondamentale constitue le défi central de la cryogénie industrielle et a motivé, dès la fin du XIX^e siècle, le développement de procédés spécifiques combinant compression, échange thermique et détente pour atteindre les températures de liquéfaction requises.

4.2. Propriétés critiques des principaux gaz permanents

La comparaison des températures d'inversion Joule-Thomson avec la température ambiante révèle immédiatement deux catégories de gaz. Pour l'azote, l'oxygène, l'argon et le méthane, $T_{inv} > 293$ K : la détente Joule-Thomson (JT) peut donc être utilisée directement depuis la température ambiante pour produire un refroidissement (Tableau 4.1). En revanche, pour l'hydrogène ($T_{inv} = 202$ K) et l'hélium ($T_{inv} = 40$ K), une pré-refrigération obligatoire doit amener le gaz en dessous de sa température d'inversion avant toute détente JT utile.

Tableau 4.1 : Propriétés thermodynamiques critiques et températures d'ébullition des principaux gaz permanents

Gaz	Température critique (K)	Pression critique (bar)	Température d'ébullition (K) à 1 bar	Température d'inversion T_{invJT} (K)
Azote N_2	126,2	33,9	77,4	621
Oxygène O_2	154,6	50,4	90,2	764
Argon Ar	150,9	48,7	87,3	794
Hydrogène H_2	33,2	13,1	20,3	202
Hélium He	5,2	2,3	4,2	40
Méthane CH_4	190,6	46,1	111,7	968

4.3. Principes thermodynamiques de la liquéfaction

Pour liquéfier un gaz permanent, il faut extraire sa chaleur latente de vaporisation tout en maintenant la pression suffisante. Deux effets physiques sont exploitables :

- L'effet Joule-Thomson (détente isenthalpique, $dH = 0$) : un gaz réel se détend à travers une restriction sans produire de travail. Pour $T < T_{inv}$, la température diminue. Ce refroidissement est modéré mais ne nécessite aucune machine tournante.
- L'expansion avec production de travail (détente isentropique, $dS \approx 0$) dans une turbine cryogénique : le gaz se détend en poussant un rotor et produit du travail mécanique. La chute de température est bien plus importante qu'avec la détente JT, mais nécessite un turboexpandeur cryogénique coûteux et complexe.

4.4. Cycle de liquéfaction Linde-Hampson

Le procédé Linde-Hampson, développé simultanément et indépendamment par l'ingénieur allemand Carl Von Linde et l'inventeur britannique William Hampson en 1895, constitue le premier procédé industriel de liquéfaction des gaz atmosphériques. Sa conception repose exclusivement sur l'effet Joule-Thomson et un échangeur de chaleur à contre-courant, sans aucune machine cryogénique tournante. Cette simplicité constructive est à la fois son principal avantage et sa limitation fondamentale en termes de rendement.

4.4.1. Principe et description du cycle

Le cycle Linde-Hampson comprend cinq étapes fondamentales qui se succèdent en boucle continue :

1. Compression isotherme (ou polytrophe avec refroidissement intermédiaire) : le gaz est comprimé depuis la pression basse P_B (≈ 1 bar) jusqu'à la haute pression P_H comprise entre 150 et 200 bar pour l'azote. La chaleur de compression est évacuée vers l'eau de refroidissement dans un après-refroidisseur (aftercooler). Le gaz quitte le compresseur à la température ambiante T_0 .
2. Pré-refroidissement dans l'échangeur contre-courant : le gaz comprimé à T_0 et P_H circule à contre-courant dans un échangeur de chaleur multi-passes face au gaz froid provenant du séparateur (à P_B). Le gaz se refroidit progressivement. L'efficacité de cet échangeur est un paramètre clé du procédé.
3. Détente Joule-Thomson : le gaz pré-refroidi traverse une vanne calibrée. La détente isenthalpique ($H = \text{constante}$) provoque une chute de pression de P_H à P_B et, puisque $T < T_{inv}$ pour les gaz concernés, un refroidissement significatif. Le gaz atteint la zone biphasique.
4. Séparation liquide/vapeur : dans un ballon séparateur, le liquide cryogénique (fraction y) est soutiré et stocké, tandis que la fraction vapeur ($1-y$) est recyclée à P_B .
5. Récupération thermique : le gaz vapeur froid ($T \approx T_{eb}$) remonte dans l'échangeur à contre-courant, en refroidissant le gaz entrant. Il quitte l'échangeur à une température proche de T_0 avant d'être réinjecté dans le compresseur.

Sur la figure 4.1 est expliqué le schéma du cycle de liquéfaction Linde-Hampson. Le gaz est comprimé à haute pression (150-200 bar), refroidi dans l'échangeur régénératif à contre-courant, puis détendu dans la vanne JT. La fraction liquide est récupérée dans le séparateur.

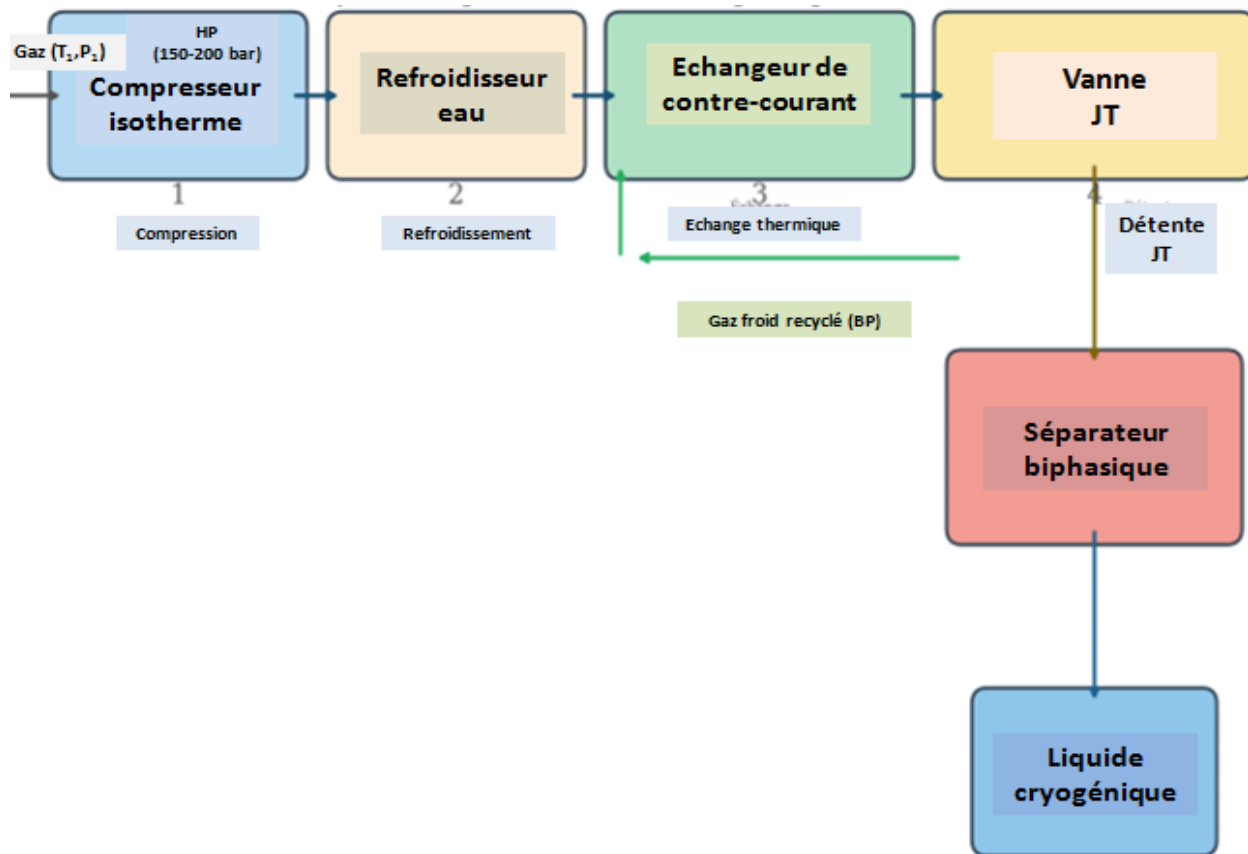


Figure 4.1 : Schéma du cycle de liquéfaction Linde-Hampson (Procédé de base)

Dans le cycle de liquéfaction Linde, le liquide est séparé et le gaz est retourné au compresseur après avoir assuré le refroidissement du gaz haute pression (Figure 4.2).

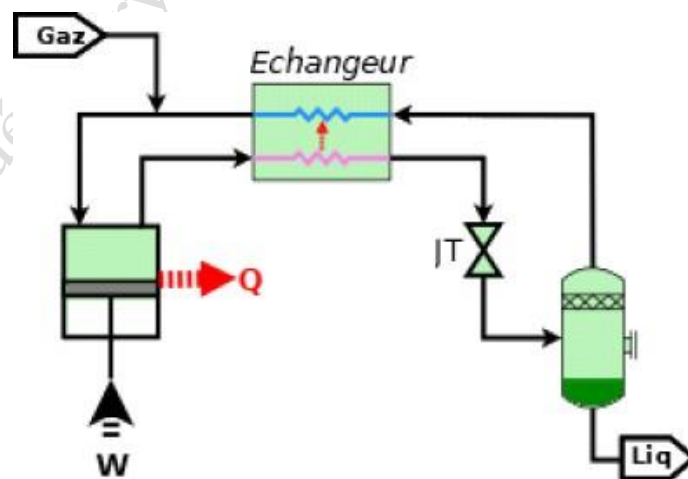


Figure 4.2 : Schéma technologique du cycle de liquéfaction Linde

4.4.2. Influence de la pression de compression

Sur la figure 4.3 est représentée la fraction massique liquéfiée en fonction de la pression de compression pour les trois cycles dans le cas de l'azote. L'effet de la pression sur le gain du procédé Claude est clairement visible.

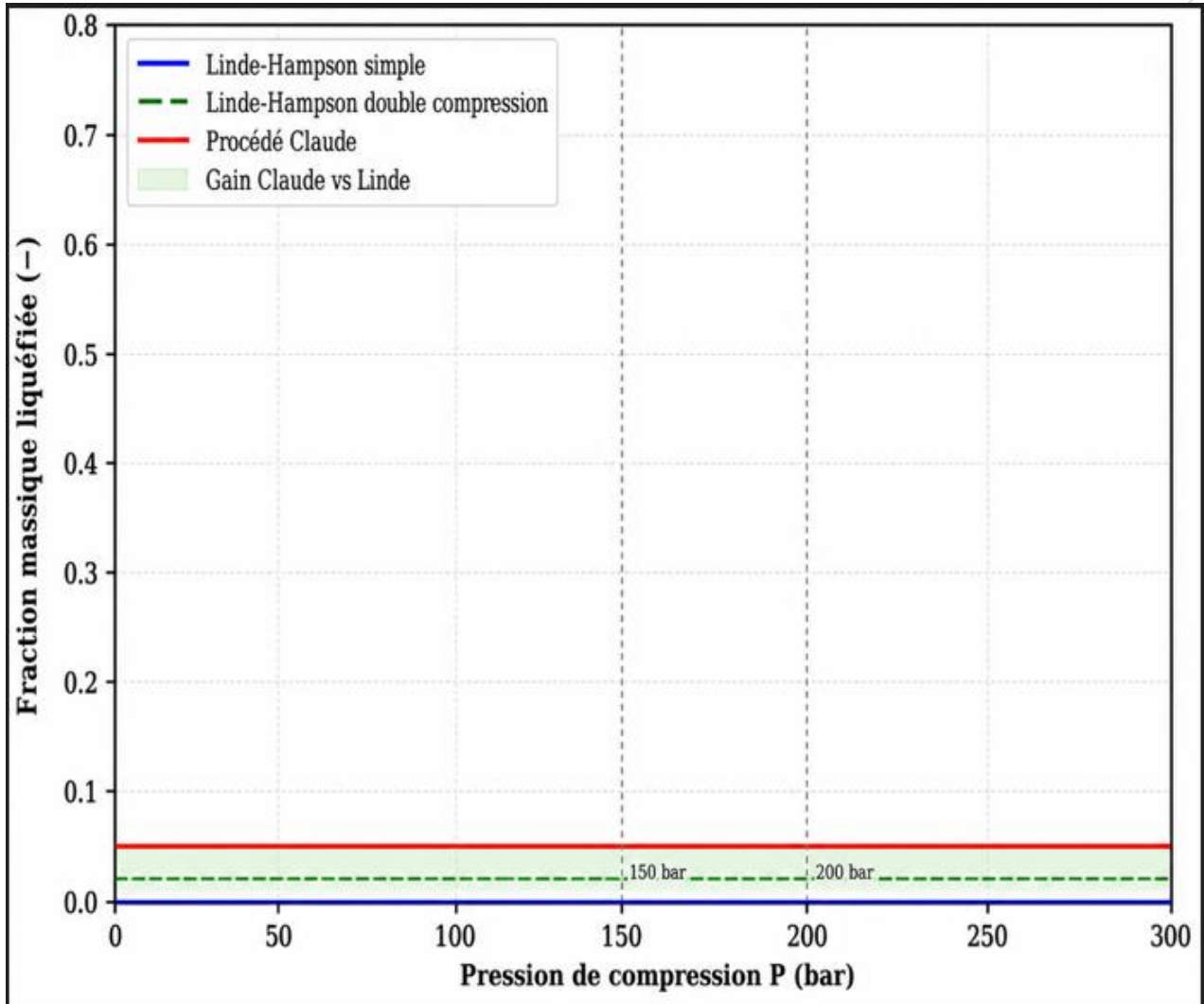


Figure 4.3 : Fraction massique liquéfiée en fonction de la pression de compression pour les trois cycles dans le cas de l'azote

La fraction liquéfiée augmente avec la pression de compression jusqu'à un optimum, au-delà duquel le travail de compression devient disproportionné. Pour le cycle Linde-Hampson simple appliqué à l'azote, cet optimum se situe vers 200 bar. L'augmentation de la pression améliore le coefficient Joule-Thomson effectif mais accroît aussi la puissance de compression, ce qui se reflète négativement sur la figure de mérite.

4.4.3. Avantages et limitations

Le procédé Linde-Hampson présente les avantages suivants :

- Extrême simplicité de construction : la vanne JT est le seul organe actif de la partie froide, sans aucune machine tournante à basse température ;
- Grande fiabilité opératoire : pas de problème de lubrification cryogénique ni de pièces usables à froid ;
- Démarrage simple et progressif, sans procédure complexe de mise en froid ;
- Coût d'investissement minimal pour la partie cryogénique.

En revanche, ses limitations sont significatives :

- Fraction liquéfiée faible (7-9 % pour N_2 à 200 bar) nécessitant de nombreux recyclages ;
- Consommation énergétique spécifique élevée : 0,7 à 0,8 kWh/kg de liquide pour l'azote ;
- Figure de mérite basse ($FOM \approx 5-8 \%$), reflétant les pertes irréversibles lors de la détente JT ;
- Nécessité de très hautes pressions (150-200 bar), imposant des contraintes mécaniques importantes.

4.5. Cycle Linde-Hampson à double compression

Le cycle Linde-Hampson à double compression constitue une amélioration directe du procédé de base, visant à réduire la consommation énergétique spécifique par l'introduction d'un refroidissement intermédiaire entre deux étages de compression. Cette modification, également connue sous le nom de compression étagée avec intercooling, est une pratique standard en thermodynamique des compresseurs.

4.5.1. Principe de la compression multi-étagée

La compression isotherme idéale est thermodynamiquement plus efficace que la compression adiabatique : pour une compression de P_1 à P_2 , le travail de compression est minimal lorsque la transformation est isotherme. La compression polytropique réelle se situe entre ces deux cas extrêmes. En intercalant un refroidisseur entre deux étages, on approche le cas isotherme et on réduit le travail total de compression.

4.5.2. Schéma du cycle à double compression

Sur la figure 4.4 est représenté le Cycle Linde-Hampson à double compression avec intercooler. La pression intermédiaire (P_{int}) est optimisée pour minimiser le travail de compression total. Deux échangeurs régénératifs améliorent l'efficacité thermique.

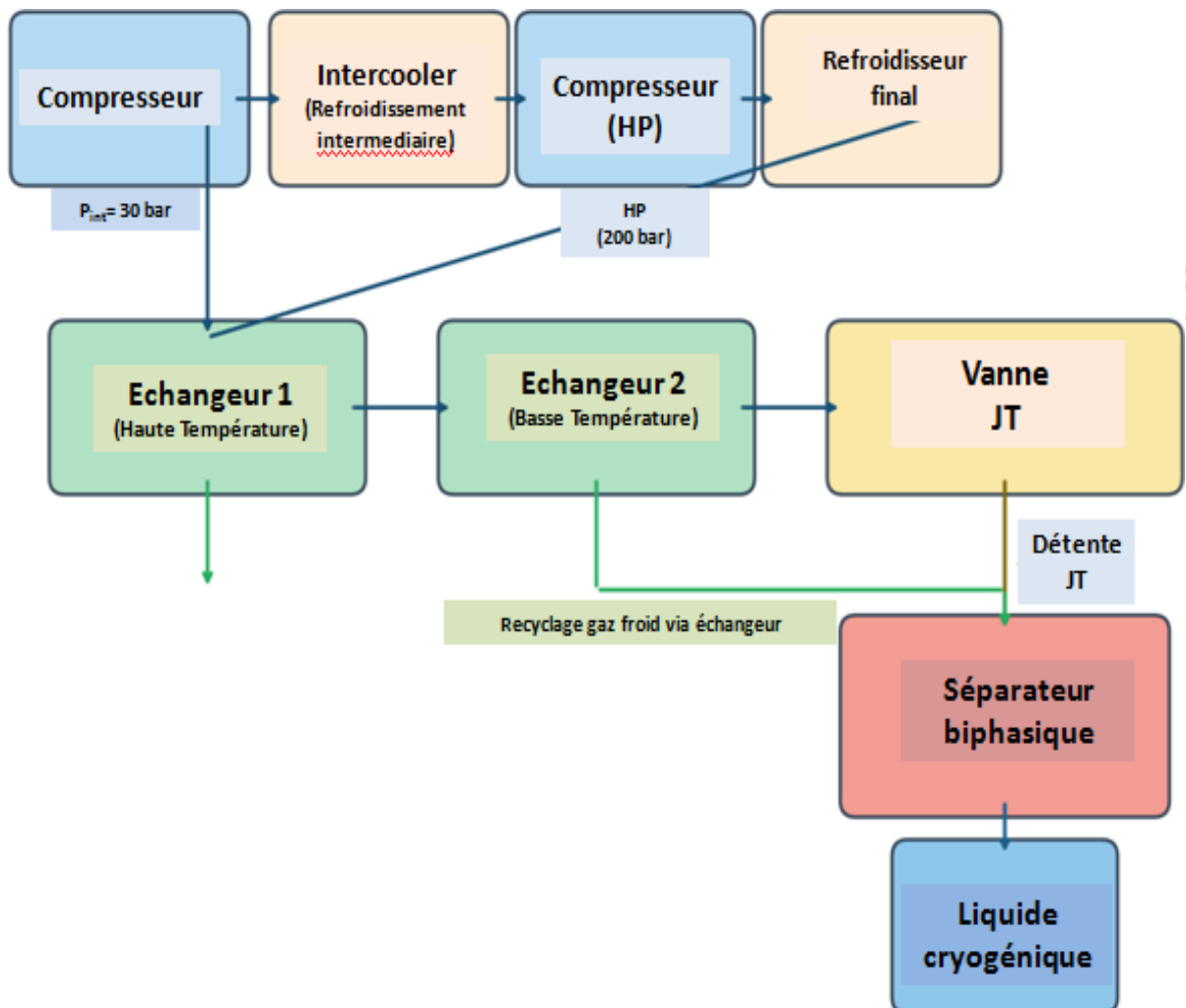


Figure 4.4 : Cycle Linde-Hampson à double compression avec intercooler

4.5.3. Description détaillée des étapes

En plus du cycle Linde-Hampson qui comprend cinq étapes fondamentales qui se succèdent en boucle continue (voir section 4.4.1), on rajoute cinq autres étapes fondamentales qui sont :

6. Compression primaire (C_1) : le gaz est comprimé de P_B (≈ 1 bar) à la pression intermédiaire P_{int} (≈ 30 bar pour N_2 avec $P_H = 200$ bar). La température augmente selon la loi de compression polytropique.
7. Refroidissement intermédiaire (intercooler) : un échangeur eau/gaz ramène le gaz à la température ambiante T_0 après le premier étage. La chaleur extrait est évacuée vers l'eau de refroidissement. Ce retour à T_0 avant le deuxième étage est la clé de l'économie d'énergie.

8. Compression secondaire (C_2) : le gaz est comprimé de P_{int} à la haute pression P-H (200 bar). Grâce au refroidissement intermédiaire, le travail du second étage est significativement inférieur à ce qu'il serait sans intercooling.
9. Refroidissement final et échange thermique double : le gaz circule successivement dans deux échangeurs cryogéniques contre-courant (échangeur 1 à haute température, échangeur 2 à basse température) où il est refroidi par le gaz froid de retour.
10. Détente Joule-Thomson, séparation et recyclage : identiques au cycle simple, mais le gaz entre dans la vanne à une température plus basse, augmentant la fraction liquéfiée.

4.5.4. Améliorations de performance

L'introduction du refroidissement intermédiaire apporte plusieurs bénéfices quantifiables par rapport au cycle Linde simple :

- Réduction du travail de compression : économie de 15 à 25 % sur la puissance du compresseur pour une même pression finale, en fonction de la température d'intercooling.
- Augmentation de la fraction liquéfiée : pour N_2 à 200 bar, y passe de 7-9 % à 12-15 %, soit un gain de 50 à 70 %.
- Amélioration de la figure de mérite : FOM passe de 5-8 % à 10-15 %, reflétant une meilleure utilisation de l'énergie de compression.
- Réduction de la consommation spécifique : de 0,75 à 0,50 kWh/kg de liquide pour N_2 .

Ces améliorations rendent le cycle à double compression adapté aux installations de taille moyenne (1 à 50 t/j), où le surcoût des équipements supplémentaires est compensé par les économies énergétiques sur la durée d'exploitation.

4.6. Procédé de liquéfaction Claude

Le procédé Claude, développé par le physicien et ingénieur français Georges Claude en 1902, représente une avancée décisive par rapport aux cycles Linde. En substituant une partie de la détente Joule-Thomson isenthalpique par une détente isentropique dans une turbine cryogénique, Georges Claude a considérablement amélioré le rendement énergétique de la liquéfaction et a ouvert la voie à la production industrielle économique de l'oxygène et de l'azote liquides.

4.6.1. Principe de la turbine de détente cryogénique

Le principe clé du procédé Claude est la division du flux gazeux comprimé en deux fractions :

Une fraction α (typiquement 60-70 % du débit total) est détournée vers une turbine de détente cryogénique, où elle se détend quasi-isentropiquement ($dS \approx 0$) de P_H à une pression intermédiaire

P_i . Cette détente produit du travail mécanique (récupérable sur un compresseur auxiliaire ou un frein) et génère un refroidissement bien supérieur à la détente JT.

- La fraction complémentaire $(1-\alpha)$ poursuit vers la vanne Joule-Thomson pour la liquéfaction finale.

Sur la Figure 4.5 est expliqué le schéma du procédé Claude. En effet, la division du flux permet à la turbine cryogénique (30-40 % du débit) d'assurer le refroidissement principal, tandis que la vanne JT assure la liquéfaction finale de la fraction restante.

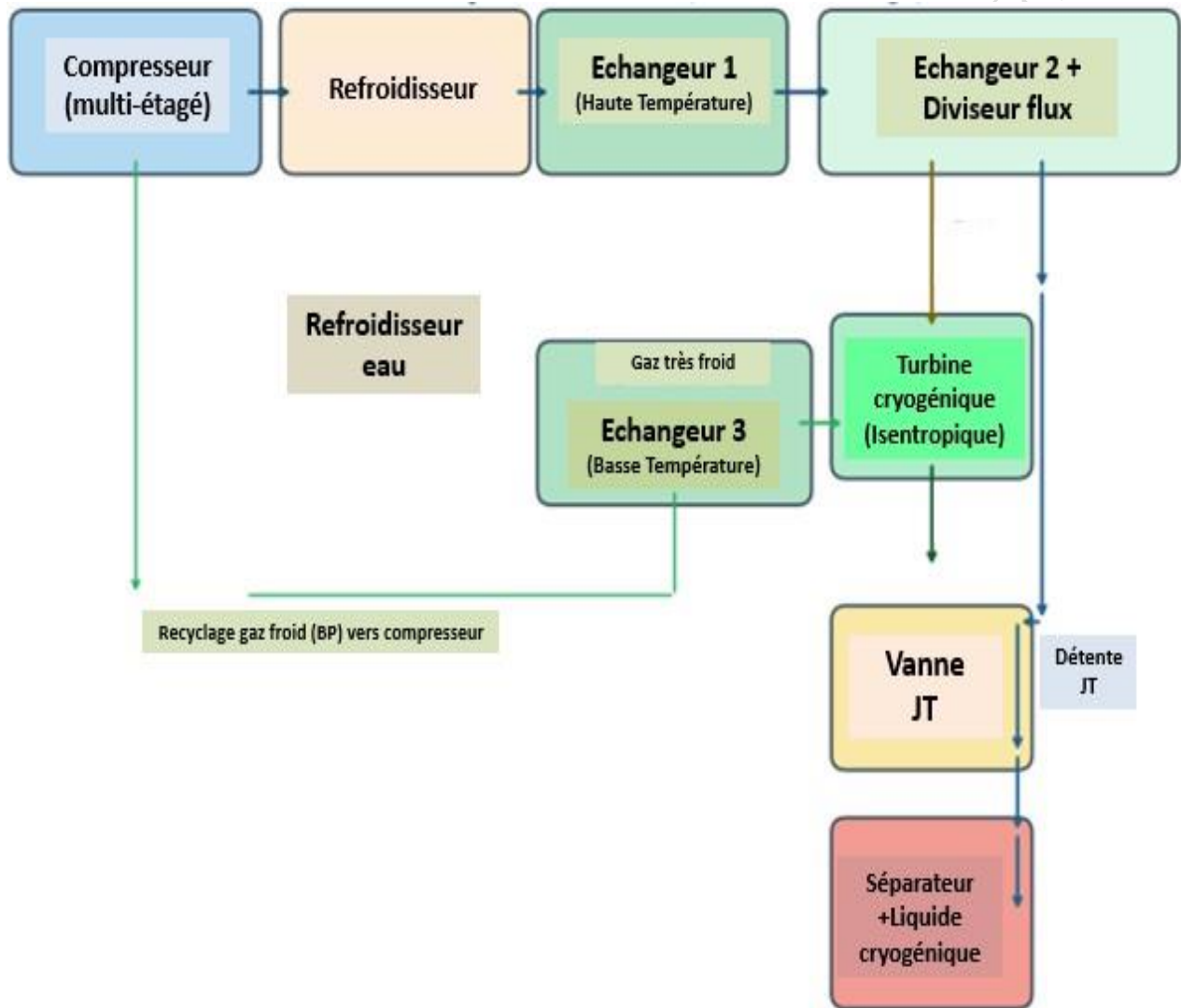


Figure 4.5 : Schéma du procédé Claude

4.6.2. Turbine cryogénique (turboexpandeur)

La turbine de détente cryogénique, ou turboexpandeur, est le composant central du procédé Claude. Le principe de fonctionnement du turboexpandeur cryogénique repose sur la détente isentropique qui produit un travail mécanique récupérable et une chute de température bien supérieure à la détente JT. En effet, la turbine de détente cryogénique permet l'expansion isentropique du gaz à travers des aubes directrices et une roue de turbine tournant à très haute vitesse (15 000 à 80 000 tr/min).

Les turboexpandeurs cryogéniques modernes atteignent des rendements isentropiques η_s de 0,80 à 0,92. La chute de température produite est typiquement 3 à 5 fois supérieure à celle obtenue par détente JT pour une même réduction de pression. Pour N_2 se détendant de 200 à 5 bar à partir de 200 K, la chute de température isentropique idéale est de l'ordre de 120 K, contre 40 K pour la détente JT.

4.6.3. Échangeur de chaleur cryogénique

L'échangeur de chaleur à contre-courant est le composant qui permet au cycle de s'auto-refroidir progressivement. Dans les installations industrielles, des échangeurs à plaques brasées en aluminium (BAHX : Brazed Aluminium Heat Exchanger) sont utilisés : leur rapport surface d'échange/volume est de 1 000 à 1 500 m^2/m^3 , soit 10 à 20 fois supérieur aux échangeurs tubulaires classiques. Ces échangeurs peuvent traiter plusieurs flux simultanément à des températures allant de -200 °C à +65 °C, avec des efficacités thermiques dépassant 99 %.

Sur la figure 4.6 est représenté un échangeur cryogénique à plaques brasées en aluminium. Le profil de température à contre-courant montre bien la récupération thermique efficace entre le flux chaud HP et le flux froid BP recyclé.

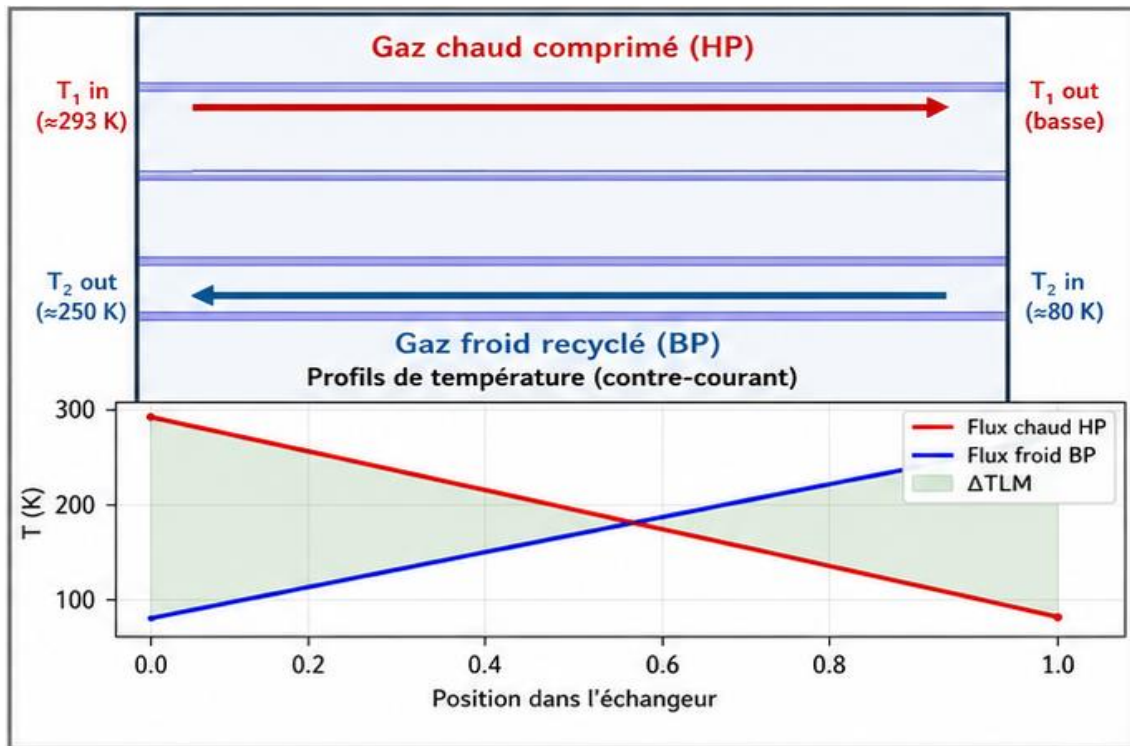


Figure 4.6 : Échangeur cryogénique à plaques brasées en aluminium

4.6.4. Avantages et limitations du procédé Claude

Les avantages du procédé Claude sont :

- Fraction liquéfiée élevée : 20-25 % pour N_2 à 200 bar, contre 7-9 % pour Linde simple ;
- Consommation énergétique spécifique réduite : 0,35-0,45 kWh/kg pour N_2 , soit un facteur 2 par rapport à Linde ;
- Figure de mérite améliorée : $FOM \approx 20-30\%$ pour les meilleures installations modernes ;
- Pression de compression potentiellement plus faible (60-80 bar au lieu de 200 bar) pour obtenir des fractions liquéfiées équivalentes ;
- Récupération partielle du travail de détente (freinage ou compression auxiliaire).

Les limitations du procédé Claude sont :

- Turboexpandeur coûteux (pièces de précision, paliers magnétiques, vitesses élevées) et nécessitant une maintenance spécialisée ;
- Complexité opératoire plus grande : régulation de la fraction α , de la vitesse turbine et des températures de sortie ;
- Difficultés à l'arrêt et au démarrage dues aux problèmes de lubrification cryogénique et de dilatation différentielle.

4.7. Représentation thermodynamique des cycles de liquéfaction

L'analyse des cycles cryogéniques repose sur deux représentations graphiques complémentaires : le diagramme température-entropie (T-s) et le diagramme pression-enthalpie (P-h). Ces outils permettent de visualiser les transformations thermodynamiques, d'identifier les irréversibilités et de calculer les performances énergétiques.

4.7.1. Diagramme T-S (Clausius)

Le diagramme T-S est l'outil le plus adapté à l'analyse qualitative des cycles cryogéniques (Figure 4.7). Les transformations idéales y prennent des formes caractéristiques : la compression isotherme est une droite verticale, la détente isentropique est une droite verticale, la détente JT (isenthalpique) est une courbe oblique et la condensation/vaporisation à pression constante est une droite horizontale dans le dôme biphasique. Les irréversibilités se manifestent par un déplacement vers la droite (augmentation d'entropie). Le segment C→D (détente JT, isenthalpique) coupe le dôme biphasique, représentant la liquéfaction partielle.

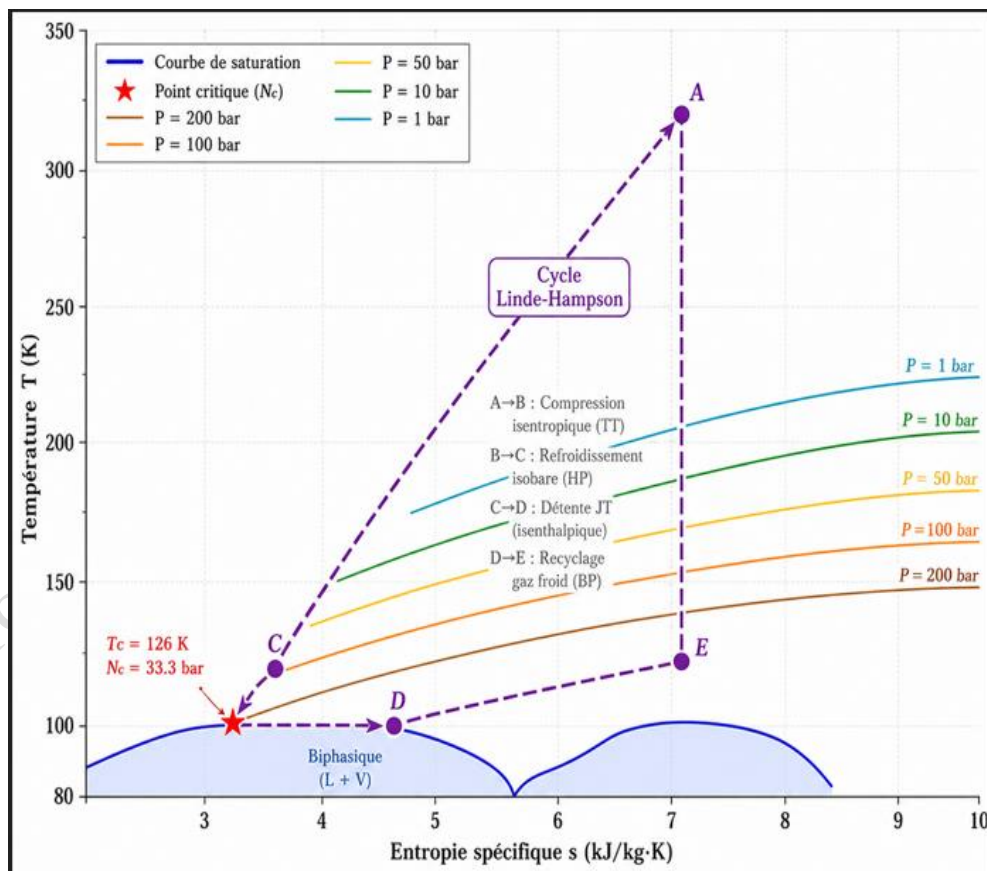


Figure 4.7 : Représentation schématique du cycle Linde-Hampson. Diagramme T-S de N_2

4.7.2 Diagramme P-H (Mollier)

Le diagramme P-H est particulièrement utile pour les calculs de bilans énergétiques. Chaque transformation se représente de façon intuitive : la détente JT est un segment horizontal ($H = \text{cte}$), la compression est une courbe montante vers les hautes pressions, et la condensation à pression constante est une droite verticale. La lecture directe des enthalpies aux différents points du cycle permet de calculer immédiatement la fraction liquéfiée, le travail de compression et l'efficacité thermique de l'échangeur.

4.7.3. Critères de performance énergétique

Trois critères complémentaires permettent d'évaluer et de comparer les cycles de liquéfaction :

- La fraction liquéfiée y (-) : rapport entre la masse de liquide produit et la masse totale de gaz traité. C'est le critère de productivité du cycle.
- La consommation énergétique spécifique w (kWh/kg) : travail de compression net par unité de masse de liquide produit. C'est le critère économique le plus direct.
- La figure de mérite FOM (-) : rapport entre le travail minimum thermodynamique (travail de Carnot étendu, calculé à partir des températures de liquéfaction et ambiante) et le travail réel consommé. C'est le critère d'efficacité thermodynamique.

4.8. Comparaison des procédés de liquéfaction

Il ressort de la comparaison des procédés de liquéfaction que le choix du procédé optimal dépend avant tout de la capacité de production requise et des contraintes économiques du projet. Pour les petites unités ($< 5 \text{ t/j}$) ou les applications médicales et scientifiques, la simplicité du cycle Linde-Hampson prime. Pour les grandes unités industrielles ($> 500 \text{ t/j}$), le surcoût du cycle Claude avec turbines est largement compensé par les économies d'énergie réalisées sur la durée de vie de l'installation.

Les histogrammes donnant la comparaison des performances des trois cycles avec fraction liquéfiée, consommation énergétique spécifique et figure de mérite (FOM) pour l'azote à 200 bar sont illustrés sur la figure 4.8.

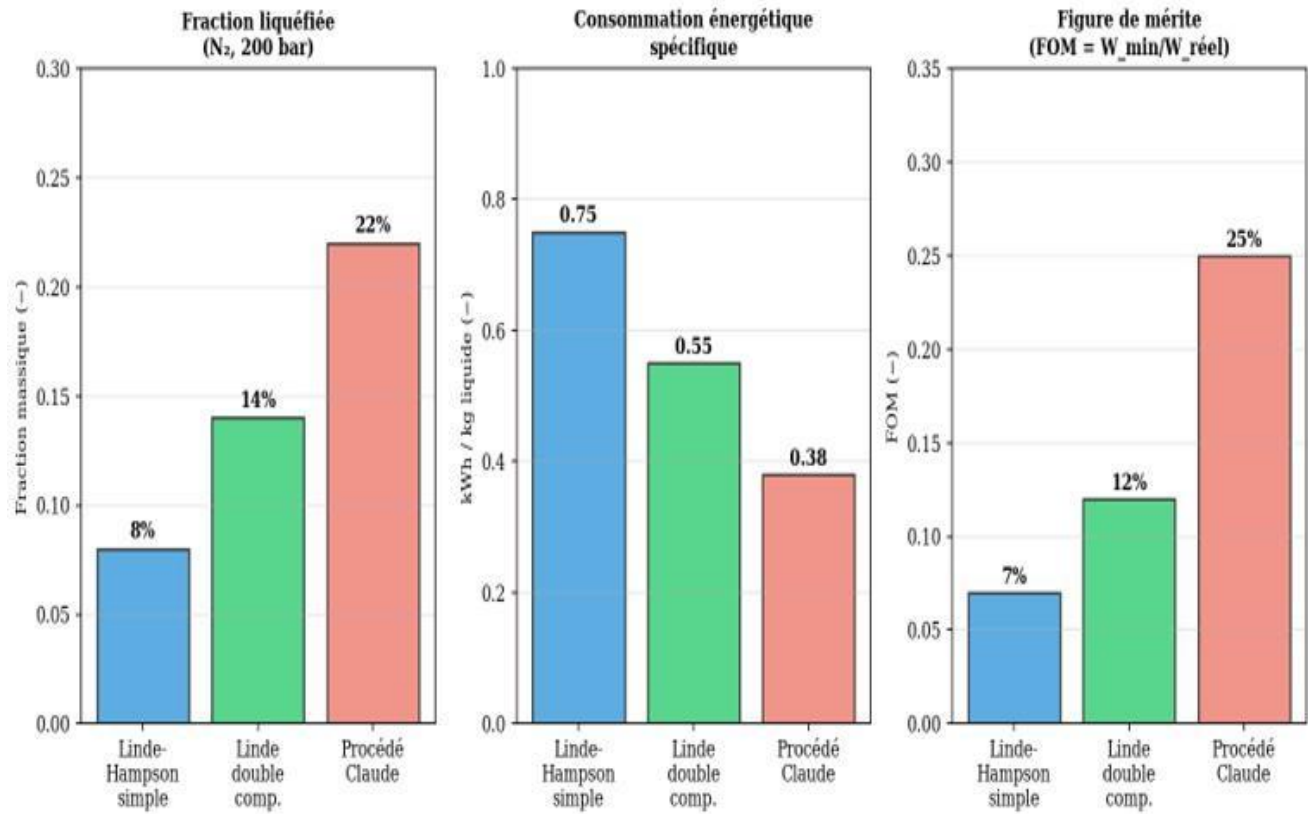


Figure 4.8 : Comparaison des performances des trois cycles : fraction liquéfiée, consommation énergétique spécifique et figure de mérite (FOM) pour l'azote à 200 bar

La comparaison synthétique des performances et caractéristiques des cycles de liquéfaction pour l'azote sont données dans la Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Comparaison synthétique des performances et caractéristiques des cycles de liquéfaction (données indicatives pour l'azote).

Critère	Linde-Hampson simple	Linde double compression	Claude	Claude moderne (industriel)
Fraction liquéfiée $y(N_2)$	7-9 %	12-15 %	20-25 %	30-40 %
Pression (bar)	150-200	150-200	60-80	40-60
Consommation (kWh/kg)	0,70-0,80	0,50-0,60	0,35-0,45	0,25-0,35
Figure de mérite FOM	5-8 %	10-15 %	20-28 %	30-45 %
Complexité	Très simple	Simple	Moyenne	Élevée
Machines cryogéniques	Aucune	Aucune	1 turbine	2-3 turbines
Capacité typique (t/j)	< 5	5 - 50	50 - 500	> 500
Domaine d'application	Lab, R&D, Médical	Industrie moyenne	ASU, GNL	ASU, GNL grandes unités

4.9. Aspects économiques et critères de sélection

4.9.1. Coût de production

Le coût de production des gaz liquéfiés est dominé par le coût de l'énergie électrique pour la compression. Pour l'azote liquide produit dans une grande ASU, le coût énergétique représente 60 à 70 % du coût total de production, le reste étant partagé entre les coûts de maintenance, d'amortissement des équipements et de main-d'œuvre. À titre indicatif, pour l'azote liquide produit dans une grande ASU (> 500 t/j), le coût de production varie entre 80 et 150 €/t selon le prix local de l'électricité. Pour une petite unité autonome basée sur le cycle Linde (<5 t/j), ce coût peut atteindre 400 à 800 €/t, expliquant la préférence pour l'approvisionnement externe dans la plupart des industries consommatrices de petites quantités.

4.9.2. Critères de choix du procédé

Le choix du procédé de liquéfaction optimal résulte d'une analyse multicritère intégrant :

- La capacité de production : le cycle Linde est adapté aux petites unités (< 5 t/j), le cycle Claude aux grandes installations (> 50 t/j) ;
- La disponibilité énergétique et son coût : un faible coût de l'électricité favorise les procédés à consommation élevée mais investissement réduit ;
- La nature du gaz à liquéfier : H_2 et He nécessitent des cycles spéciaux (pré-réfrigération obligatoire) ;
- Les contraintes de fiabilité et de maintenance : les applications spatiales et médicales imposent une très haute fiabilité, favorisant les systèmes sans pièces mobiles cryogéniques ;
- Les exigences de pureté du gaz liquéfié : certaines applications nécessitent des puretés $> 99,999\%$, imposant des étages de purification complémentaires.

Chapitre 5

Applications de la cryogénie

Résumé du chapitre

Ce chapitre traite des trois grandes applications industrielles de la cryogénie :

- **Agroalimentaire** : la surgélation à l'azote liquide ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) permet une descente en température ultra-rapide formant des microcristaux intracellulaires, préservant texture, valeurs nutritionnelles et qualités organoleptiques contrairement à la congélation mécanique classique. Équipements : tunnels continus, technique IQF, surgélation au CO_2 .
- **Supraconductivité** : en dessous d'une température critique, certains matériaux (NbTi , Nb_3Sn , YBCO) voient leur résistivité s'annuler. Refroidis à l'hélium liquide, ils alimentent les aimants des IRM médicaux, du LHC et d'ITER, ainsi que les qubits des ordinateurs quantiques.
- **GNL** : le gaz naturel liquéfié à $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet son transport maritime mondial. Les procédés de liquéfaction industriels (C3-MRC, DMR, AP-X) utilisent des cycles à mélange réfrigérant. Le stockage s'effectue dans des réservoirs double enveloppe à isolation perlite, et le transport par méthaniers à membranes GTT ou cuves Moss.

Objectifs pédagogiques

- Caractériser les fluides cryogéniques et expliquer les phénomènes quantiques (superfluidité He-II, conversion ortho-para H_2) et les techniques d'isolation thermique.
- Comparer surgélation cryogénique et congélation mécanique, réaliser un bilan thermique de tunnel et distinguer les procédés IQF, tunnel continu et CO_2 .
- Expliquer l'effet Meissner et la théorie BCS, identifier les matériaux supraconducteurs et leurs applications (IRM, LHC, ITER, qubits).
- Décrire les procédés de liquéfaction industriels, la conception des réservoirs et méthaniers, et maîtriser les risques et normes associés.
- Situer LH_2 et LAES dans la transition énergétique et identifier les apports de la digitalisation et de l'IA aux procédés cryogéniques.

Chapitre 5

Applications de la cryogénie

5.1. Introduction

Ce chapitre propose une exploration approfondie de trois domaines d'application majeurs de la cryogénie. Premièrement, l'industrie agroalimentaire, où l'azote liquide révolutionne les processus de surgélation et la logistique du froid en permettant une descente en température d'une rapidité inégalée. Deuxièmement, la supraconductivité, qui permet des champs magnétiques d'une intensité extrême pour l'IRM médicale, les accélérateurs de particules et les ordinateurs quantiques. Troisièmement, le Gaz Naturel Liquéfié (GNL), vecteur énergétique mondial dont l'ensemble de la chaîne logistique repose sur des technologies cryogéniques sophistiquées. Pour chacun de ces domaines, les principes fondamentaux, les équipements mis en œuvre, les avantages comparatifs et les défis technologiques seront présentés avec rigueur.

5.2. Application dans l'agroalimentaire

5.2.1. Principe de la surgélation cryogénique

L'industrie agroalimentaire utilise massivement l'azote liquide (LN_2 , -196°C) pour la surgélation rapide des produits alimentaires. Le principe repose sur l'injection directe d'azote liquide ou de CO_2 dans un tunnel de surgélation. L'azote se vaporise au contact des produits en absorbant leur chaleur sensible et leur chaleur de cristallisation, provoquant une descente en température à une vitesse pouvant atteindre 50 à $100^\circ\text{C}/\text{min}$.

Cette rapidité a une conséquence microstructurale déterminante. Lors d'une congélation lente (quelques degrés par heure dans un congélateur mécanique classique), l'eau migre hors des cellules par osmose avant de cristalliser, formant de gros cristaux extracellulaires qui perforent les membranes. Lors d'une surgélation rapide, la nucléation est immédiate et homogène : des microcristaux se forment à la fois à l'intérieur et autour des cellules, sans migration d'eau ni dommage membranaire significatif. À la décongélation, le produit conserve sa texture, ses jus et ses qualités nutritionnelles.

Sur le plan énergétique, la surgélation cryogénique consomme de $0,5$ à $1,5$ kg de LN_2 par kilogramme de produit surgelé selon la nature du produit et les conditions opératoires. Cette consommation représente le principal poste de coût opérationnel, ce qui explique que la

technologie soit réservée aux produits à haute valeur ajoutée (fruits de mer, viandes nobles, plats préparés) ou aux applications nécessitant une grande flexibilité.

5.2.2. Comparaison avec la congélation conventionnelle

Dans le cadre de la conservation des aliments par congélation, procédé largement utilisé dans le domaine agroalimentaire, la surgélation cryogénique (LN₂) présente d'énormes avantages par rapport à la congélation mécanique même si le coût opérationnel est plus important en raison de la consommation élevée de consommable, à savoir LN₂ (Tableau 5.1).

Tableau 5.1 : Comparaison des technologies de congélation

Paramètre	Congélation mécanique	Surgélation cryogénique (LN ₂)
Température du milieu	-30 à -40 °C	-196 °C (azote)
Vitesse de congélation	Lente (heures)	Rapide (minutes)
Structure des cristaux	Gros cristaux extracellulaires	Microcristaux intracellulaires
Perte à décongélation	Élevée (exsudat)	Minimale
Qualité organoleptique	Altération possible	Préservée
Investissement initial	Élevé (compresseurs)	Modéré
Coût opérationnel	Faible (électricité)	Élevé (consommable LN ₂)
Flexibilité	Installation fixe	Mobile, adaptable
Espace requis	Important	Compact

5.2.3. Équipements et procédés

5.2.3.1. Tunnel de surgélation cryogénique

Le tunnel de surgélation est l'équipement le plus répandu dans l'industrie. Il comprend : une enceinte isolée en acier inoxydable avec isolation polyuréthane ou vide, un tapis transporteur en acier inoxydable à vitesse variable permettant de contrôler le temps de séjour des produits, un système d'injection avec buses pulvérisant l'azote liquide en aval du déplacement des produits pour optimiser la consommation, un système de ventilation interne qui homogénéise la température et améliore les échanges convectifs, et un extracteur d'azote gazeux évitant l'accumulation dans la zone de travail (Figure 5.1).

Le dimensionnement d'un tunnel repose sur le bilan thermique : la puissance frigorifique nécessaire est la somme de la chaleur sensible à extraire (refroidissement de la température du produit à la température de surgélation), de la chaleur latente de cristallisation de l'eau (335 kJ/kg d'eau), et des pertes thermiques de l'enceinte. La consommation d'azote liquide est ensuite calculée en tenant compte de l'enthalpie totale disponible : chaleur latente de vaporisation (161 kJ/L) plus la chaleur sensible des vapeurs réchauffées jusqu'à la sortie du tunnel.

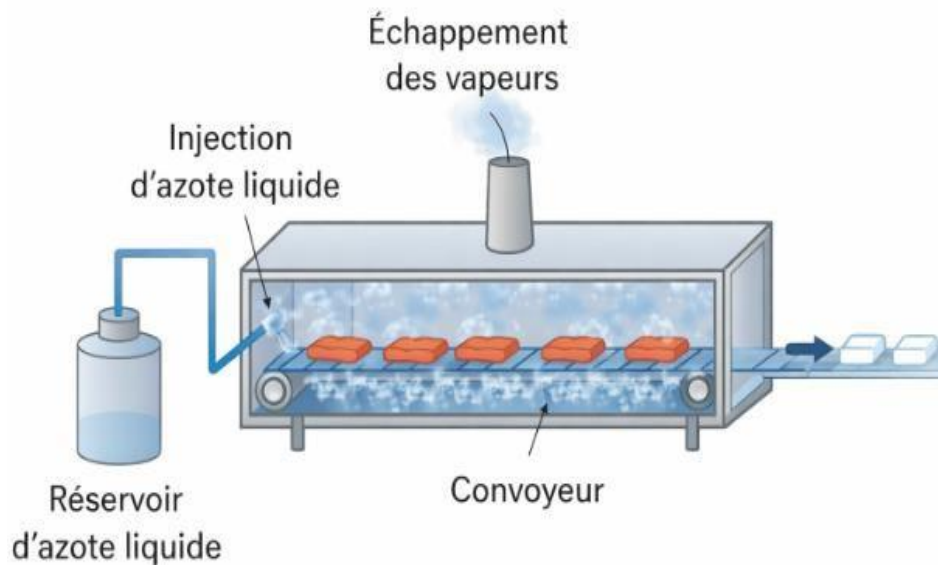


Figure 5.1 : Schéma d'un convoyeur à tunnel de congélation

5.2.3.2. Individual Quick Freezing (IQF)

La technique IQF (Individual Quick Freezing) est particulièrement adaptée aux petits produits comme les crevettes, les Saint-Jacques, les légumes découpés ou les fraises. Chaque pièce est congelée individuellement, sans agglomération, ce qui facilite le dosage en aval. L'immersion directe dans un bain d'azote liquide (plonge cryogénique) permet d'atteindre des vitesses de congélation encore supérieures au tunnel en convection. Des variantes utilisent des sprays rotatifs ou des lits fluidisés cryogéniques pour maintenir les produits en suspension et éviter leur collage.

5.2.3.3. Surgélation au CO₂

Le dioxyde de carbone liquide représente une alternative à l'azote pour certaines applications. Son point triple à 216 K (-57 °C) implique qu'à pression atmosphérique, le CO₂ passe directement de l'état liquide à l'état gazeux (sublimation de la neige carbonique) sans phase liquide stable. La capacité frigorifique est d'environ 571 kJ/kg, nettement supérieure à l'azote (200 kJ/kg en tenant

compte de la chaleur sensible), mais son utilisation est limitée par les contraintes réglementaires sur la teneur en CO₂ dans l'atmosphère de travail.

5.2.4. Conservation et logistique du froid

Au-delà de la surgélation initiale, la cryogénie joue un rôle crucial dans la chaîne logistique du froid. Les conteneurs isothermes refroidis à l'azote liquide permettent de maintenir des températures stables de l'ordre de -80 °C pendant plusieurs jours de transport sans source d'énergie électrique. Ce type de conteneur est indispensable pour les produits de la mer destinés à l'exportation vers des marchés éloignés, pour le transport des vaccins et médicaments thermosensibles, et pour la conservation des matières biologiques agricoles (sperme d'élevage, semences végétales).

La cryopréservation qui est la conservation à très basse température (généralement dans l'azote liquide à -196 °C), permet une durée de stockage quasi illimitée de matériaux biologiques. Elle est utilisée en agroalimentaire pour la conservation de souches microbiennes industrielles (bactéries lactiques pour l'industrie fromagère, levures pour la boulangerie et la brasserie), garantissant la reproductibilité des procédés fermentaires sur le long terme.

5.2.5. Avantages nutritionnels et organoleptiques

Les études comparatives entre congélation mécanique et surgélation cryogénique montrent des différences significatives sur plusieurs critères de qualité. Du point de vue nutritionnel, les vitamines hydrosolubles (vitamines B et C) sont mieux préservées lors d'une surgélation rapide, car le temps de séjour dans la zone de cristallisation (0 à -5 °C) est réduit de plusieurs heures à quelques minutes. Les activités enzymatiques responsables du blanchiment et du ramollissement (peroxydases, polyphénol-oxydases) sont inhibées plus rapidement.

Du point de vue organoleptique, la texture est mieux préservée car l'intégrité membranaire cellulaire est maintenue. La perte en eau à la décongélation (exsudat) est typiquement réduite de 3 à 5 % en surgélation cryogénique contre 8 à 15 % en congélation lente. La couleur et l'aspect visuel sont également améliorés, car l'oxydation des pigments (myoglobine des viandes, chlorophylles des légumes) est réduite grâce à la rapidité du processus.

5.3. Application dans la supraconductivité

5.3.1. Principes fondamentaux

La supraconductivité est un phénomène quantique macroscopique par lequel certains matériaux, lorsqu'ils sont refroidis en dessous d'une température critique T_c , voient leur résistivité électrique

chuter à zéro de manière abrupte. Ce phénomène est accompagné de l'effet Meissner (expulsion complète du champ magnétique de l'intérieur du supraconducteur) et de la quantification du flux magnétique.

Découverte par Heike Kamerlingh Onnes en 1911 sur le mercure ($T_c = 4,2 \text{ K}$), la supraconductivité a été expliquée théoriquement en 1957 par la théorie BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer), prix Nobel 1972. Dans cette théorie, les électrons s'apparient en « paires de Cooper » via une interaction effective électron-électron via les phonons, formant un état macroscopique cohérent analogue (quasi-condensat) au condensat de Bose-Einstein macroscopique décrit par une fonction d'onde unique. Ce condensat se déplace sans dissipation à travers le réseau cristallin. Trois paramètres critiques caractérisent un supraconducteur : la température critique T_c , le champ magnétique critique H_c (au-delà duquel la supraconductivité disparaît) et la densité de courant critique J_c . Les supraconducteurs de type II, utilisés dans les applications industrielles, présentent deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} entre lesquels ils se trouvent dans un état mixte (vortex d'Abrikosov) permettant des champs magnétiques beaucoup plus élevés.

5.3.2. Matériaux supraconducteurs et températures critiques

Les supraconducteurs à haute température critique (HTS), découverts à partir de 1986 (Bednorz et Müller, prix Nobel 1987), peuvent fonctionner à la température de l'azote liquide (77 K), ce qui simplifie considérablement les systèmes cryogéniques et réduit les coûts d'exploitation. Cependant, leurs propriétés mécaniques et leur sensibilité aux contraintes mécaniques les rendent encore difficiles à mettre en œuvre pour les bobines de grande puissance, et les applications les plus exigeantes continuent d'utiliser des supraconducteurs conventionnels refroidis à l'hélium liquide. Dans le tableau 5.2 sont rassemblées les températures critiques des principaux matériaux supraconducteurs.

Tableau 5.2 : Températures critiques des principaux supraconducteurs

Matériau	Type	T _c (K)	T _c (°C)	Fluide de refroidissement
Mercure (Hg)	Type I	4,2	-269,0	Hélium liquide
Niobium-Titane (NbTi)	Type II	9,5	-263,7	Hélium liquide
Niobium-Étain (Nb ₃ Sn)	Type II	18,3	-254,9	Hélium liquide
MgB ₂ (2001)	Conventionnel	39	-234,2	Hélium / Néon liquide
YBCO (YBa ₂ Cu ₃ O ₇)	HTS céramique	92	-181,2	Azote liquide
BSCCO	HTS céramique	110	-163,2	Azote liquide
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	HTS – record	135	-138,2	Azote liquide

5.3.3. Hélium liquide et ses propriétés uniques pour la supraconductivité

L'hélium liquide est le fluide cryogénique incontournable pour la supraconductivité car lui seul permet d'atteindre les températures de fonctionnement des supraconducteurs les plus utilisés (NbTi à 9,5 K, Nb₃Sn à 18 K). À 4,2 K et pression atmosphérique, l'hélium liquide possède une chaleur latente de vaporisation très faible (2,6 kJ/L), ce qui impose une conception rigoureuse des cryostats. En pratique, pour exploiter au mieux l'hélium, les cryostats modernes sont conçus pour utiliser aussi la chaleur sensible des vapeurs d'hélium en les réchauffant de 4,2 K à 300 K (refroidissement contre-courant). Cette chaleur sensible représente 193 kJ/L supplémentaires, portant la capacité frigorifique totale à environ 196 kJ/L, soit 75 fois la seule chaleur latente. Les conduites de transfert et les câbles d'alimentation supraconducteurs sont ainsi refroidis en utilisant la puissance frigorifique de ces vapeurs.

5.3.4. Applications médicales : l'IRM

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est l'application commerciale la plus répandue de la supraconductivité cryogénique, avec plusieurs dizaines de milliers d'appareils installés dans le monde. Un aimant IRM clinique standard (1,5 T à 3 T) est constitué d'un solénoïde en fil NbTi (Ø 0,5 à 1 mm) refroidi dans un bain d'hélium liquide à 4,2 K. Le fil NbTi est un composite multifilamentaire (jusqu'à 10 000 filaments de 5 à 10 µm noyés dans une matrice de cuivre)

garantissant la stabilité de la supraconductivité face aux perturbations mécaniques et magnétiques. Le champ magnétique intense et parfaitement homogène (inhomogénéité < 1 ppm sur la zone d'imagerie) crée une polarisation des spins nucléaires de l'hydrogène dans les tissus. L'excitation par radiofréquences et la mesure de la relaxation de ces spins permettent de reconstruire une image tridimensionnelle des tissus mous avec une résolution spatiale et un contraste inégalés par d'autres modalités d'imagerie. Les aimants de recherche atteignent 7 T et même 11,7 T pour les systèmes précliniques les plus récents.

Les systèmes modernes sont équipés de cryorefroidisseurs à cycle de Gifford-McMahon ou à tube pulsé qui reliquéfient l'hélium vaporisé (systèmes « zéro évaporation »), éliminant la nécessité de remplissages réguliers en hélium liquide et réduisant les coûts d'exploitation de manière significative.

5.3.5. Accélérateurs de particules et fusion nucléaire

5.3.5.1. Le Large Hadron Collider (LHC) au CERN

Le LHC est à ce jour le plus grand système cryogénique industriel au monde. Installé dans un tunnel circulaire de 27 km de circonférence sous la frontière franco-suisse, il comporte environ 1 232 aimants dipolaires de focalisation et 392 aimants quadrupolaires, tous supraconducteurs en NbTi et refroidis à 1,9 K par de l'hélium superfluide. Le choix de 1,9 K (en dessous du point lambda) plutôt que 4,2 K a été motivé par le besoin d'atteindre des champs magnétiques de 8,3 T pour accélérer des protons jusqu'à 6,5 TeV.

Le système cryogénique du LHC comprend environ 120 tonnes d'hélium liquide, 8 grandes unités de réfrigération de 18 kW chacune à 4,5 K, et un réseau de distribution cryogénique avec des vannes, capteurs et systèmes de sécurité d'une sophistication extrême. La température de 1,9 K, plus froide que le fond diffus cosmologique (2,73 K), fait du LHC l'un des objets les plus froids de l'univers connu.

5.3.5.2. Le projet ITER (Fusion nucléaire)

Le réacteur expérimental ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), en cours de construction à Cadarache (France), vise à démontrer la faisabilité du plasma de fusion à l'échelle industrielle. Il utilisera le plus grand aimant supraconducteur jamais construit : un solénoïde central de 13 T développant une force axiale de 60 MN, avec une masse totale des bobines de 1

000 tonnes. Le système de refroidissement cryogénique d'ITER (75 kW à 4,5 K et 600 W à 80 K) constitue l'un des défis d'ingénierie les plus complexes du projet.

5.3.6. Informatique quantique

L'informatique quantique représente la frontière la plus récente des applications cryogéniques. Les qubits supraconducteurs, généralement des jonctions Josephson à base d'aluminium, doivent être maintenus à des températures de 10 à 20 mK (millikelvins) pour que les effets de cohérence quantique soient observables. Ces températures, quasi inaccessibles par réfrigération classique, nécessitent des réfrigérateurs à dilution exploitant les propriétés du mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$.

À ces températures, les qubits supraconducteurs présentent des temps de cohérence de l'ordre de la centaine de microsecondes à quelques millisecondes, permettant d'effectuer des opérations de portes quantiques avec des taux d'erreur inférieurs au pourcent. Les industriels IBM, Google et D-Wave opèrent des systèmes contenant plusieurs centaines à plusieurs milliers de qubits refroidis par des réfrigérateurs à dilution commerciaux de type Bluefors ou Oxford Instruments Triton.

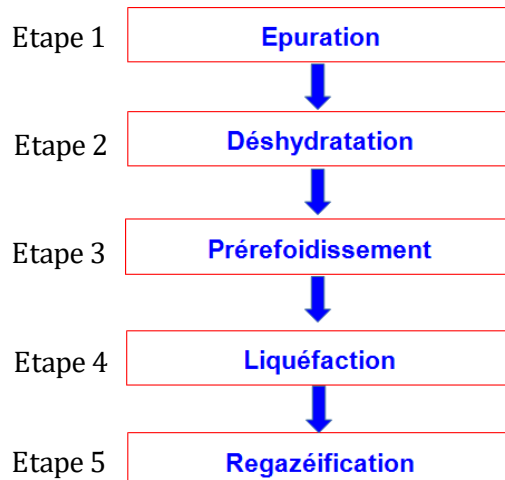
5.4. Application dans le Gaz Naturel Liquéfié (GNL)

5.4.1. Chaîne de valeur du GNL

Le Gaz Naturel Liquéfié (GNL) représente un très grand intérêt en Algérie. En effet, L'Algérie, géant énergétique, est le premier exportateur de GNL en Afrique et 7^{ème} producteur mondial atteignant une capacité de production de plus de millions de tonnes/an en 2026.

Le Gaz Naturel Liquéfié (GNL) est du gaz naturel (composé à plus de 90 % de méthane (CH_4)) refroidi à environ -162°C à pression atmosphérique. À cette température, il se présente sous forme liquide avec une densité d'environ 422 kg/m^3 , ce qui représente une réduction de volume d'un facteur 600 par rapport au gaz à pression atmosphérique et température ambiante. Cette condensation volumique spectaculaire est le fondement économique de toute la filière GNL, permettant le transport maritime rentable sur des distances intercontinentales où la pose de gazoducs serait irréalisable ou trop coûteuse.

La chaîne GNL est souvent représentée par l'expression « des puits au brûleur » et comprend cinq grandes étapes. Après extraction et acheminement du gaz brut vers l'unité de traitement il subit :



1. une purification pour éliminer les composés qui gèleraient lors de la liquéfaction (CO_2 , H_2S , mercure) ;
2. une déshydratation (éliminer l'eau qui gèle à 0°C) ;
3. un prérefroidissement ;
4. une liquéfaction dans des trains de liquéfaction exploitant des cycles cryogéniques complexes puis stockage dans des réservoirs cryogéniques à double enveloppe ;
5. regazéification dans des terminaux portuaires où le GNL est réchauffé et injecté dans les réseaux de gaz naturel nationaux.

5.4.2. Procédés industriels de liquéfaction

5.4.2.1. Cycle à cascade classique

Le procédé à cascade pure utilise trois circuits frigorigènes distincts en cascade : propane (premier étage, -30 à -35°C), éthylène (second étage, -90°C) et méthane (troisième étage, -160°C). Dans chaque étage, le frigorigène est comprimé, condensé (en rejetant sa chaleur à l'étage précédent), détendu à travers une vanne Joule-Thomson et vaporisé en absorbant la chaleur du gaz naturel à refroidir. Ce procédé est robuste et bien maîtrisé, mais son efficacité énergétique est limitée par les pertes irréversibles aux vannes de détente. Le COP global typique est de l'ordre de $0,3$ à $0,4$ kWh électrique par kWh PCI du GNL produit.

5.4.2.2. Cycle à mélange de frigorigènes (Mixed Refrigerant Cycle-MRC)

Le procédé MRC, développé par APCI (Air Products and Chemicals Inc.) dans les années 1970, utilise un seul circuit frigorigène constitué d'un mélange d'hydrocarbures légers (azote, méthane, éthane, propane, butane) dont la composition est optimisée pour que la courbe d'ébullition de ce

mélange épouse au mieux la courbe de refroidissement du gaz naturel dans les échangeurs. Cette adaptation de courbe (pinch minimal) minimise les irréversibilités thermodynamiques et améliore considérablement l'efficacité énergétique. Le procédé AP-X (APCI) intègre un étage de sous-refroidissement supplémentaire avec azote liquide, permettant d'atteindre des capacités unitaires de 7 à 8 millions de tonnes par an (Mtpa) par train de liquéfaction.

5.4.2.3. Procédés pour petites installations (FSRU, GNL de pointe)

Pour les petites et moyennes installations (< 1 Mtpa) comme les terminaux flottants de regazéification et stockage (FSRU), les unités de pointe (peak-shaving) ou les stations de ravitaillement pour véhicules GNL, des procédés simplifiés sont utilisés. Le cycle à expansion (détente dans une turbine avec récupération de travail) offre une robustesse mécanique et une maintenance simplifiée au détriment d'une efficacité moindre. Le cycle de Claude, combinant échange de chaleur contre-courant et turbine d'expansion, est couramment utilisé dans ces configurations.

5.4.3. Stockage et transport cryogénique

5.4.3.1. Réservoirs de stockage terrestres

Les réservoirs de stockage de GNL sont parmi les plus grands ouvrages cryogéniques au monde. Un réservoir industriel typique de grande capacité présente les caractéristiques suivantes : capacité de 150 000 à 200 000 m³ de GNL, diamètre de 80 à 90 m et hauteur de 35 à 40 m, double enveloppe avec isolation par perlite en vrac dans l'espace annulaire maintenu sous atmosphère sèche ou sous vide partiel, paroi interne en acier inoxydable austénitique 9 % Ni capable de résister aux températures cryogéniques sans fragilisation, et un taux d'évaporation naturelle (boil-off rate) de 0,05 à 0,1 % du volume par jour.

Le gaz évaporé (boil-off gas, BOG) n'est pas perdu : dans les terminaux de regazéification, il est recomprimé et injecté dans le réseau gazier. Sur les méthaniers, il est utilisé comme combustible pour la propulsion ou recomprimé et reliquéfié si le navire est équipé d'une unité de reliquéfaction embarquée.

5.4.3.2. Transport maritime via méthaniers

Les méthaniers sont des navires spécialisés parmi les plus sophistiqués de la flotte mondiale. Deux technologies de cuves de confinement dominent le marché. La technologie à membrane (GTT-Gaztransport & Technigaz), adoptée par plus de 80 % de la flotte mondiale, utilise une membrane primaire en invar (alliage Fe-Ni à 36 %) ou en acier inoxydable corrugué de 1,2 mm d'épaisseur,

directement soutenue par la structure du navire via une isolation en mousse de résine phénolique ou polyuréthane. La technologie à cuves autonomes Moss (sphériques) en alliage d'aluminium 5083 est robuste mais moins économe en espace, ce qui explique sa part de marché décroissante.

Un méthanier de classe QFLEX ou QMAX transporte entre 210 000 et 266 000 m³ de GNL à -162 °C. Le taux d'évaporation des cuves est d'environ 0,10 à 0,15 % par jour. Sur un voyage de 20 jours (Qatar - Europe du Nord), l'évaporation naturelle représente donc 2 à 3 % de la cargaison, soit une quantité non négligeable qui est valorisée en propulsion.

5.4.4. Sécurité et aspects environnementaux

La sécurité des installations GNL est régie par des réglementations nationales et internationales strictes (norme EN 1473 en Europe, NFPA 59A aux États-Unis). Les principaux risques à maîtriser sont les brûlures cryogéniques par contact avec le GNL liquide (lésions tissulaires graves par gel), la fragilisation des matériaux non adaptés aux températures cryogéniques (aciers ferritiques devenant cassants), l'asphyxie en espaces confinés (le méthane gazeux peut déplacer l'oxygène), l'inflammabilité du méthane (plage d'explosivité 5 à 15 % dans l'air), et le phénomène de roll-over - stratification du GNL dans les réservoirs suivie d'un mélange brutal pouvant provoquer une vaporisation soudaine et massive.

Sur le plan environnemental, le GNL présente des avantages significatifs par rapport aux combustibles fossiles conventionnels. Comparé au charbon, son utilisation pour la production d'électricité réduit les émissions de CO₂ d'environ 50 %, élimine quasi totalement les émissions de SO_x et de particules fines, et réduit les NO_x de 80 %. Pour le transport maritime, le passage au GNL comme carburant (dual-fuel LNG) est l'une des voies privilégiées pour respecter les objectifs de l'Organisation Maritime Internationale (OMI) de réduction de 50 % des émissions de gaz à effet de serre du secteur maritime d'ici 2050.

En résumé, le schéma général du procédé de liquéfaction du gaz naturel englobant l'ensemble des étapes de la production du GNL est représenté sur la figure 5.2.

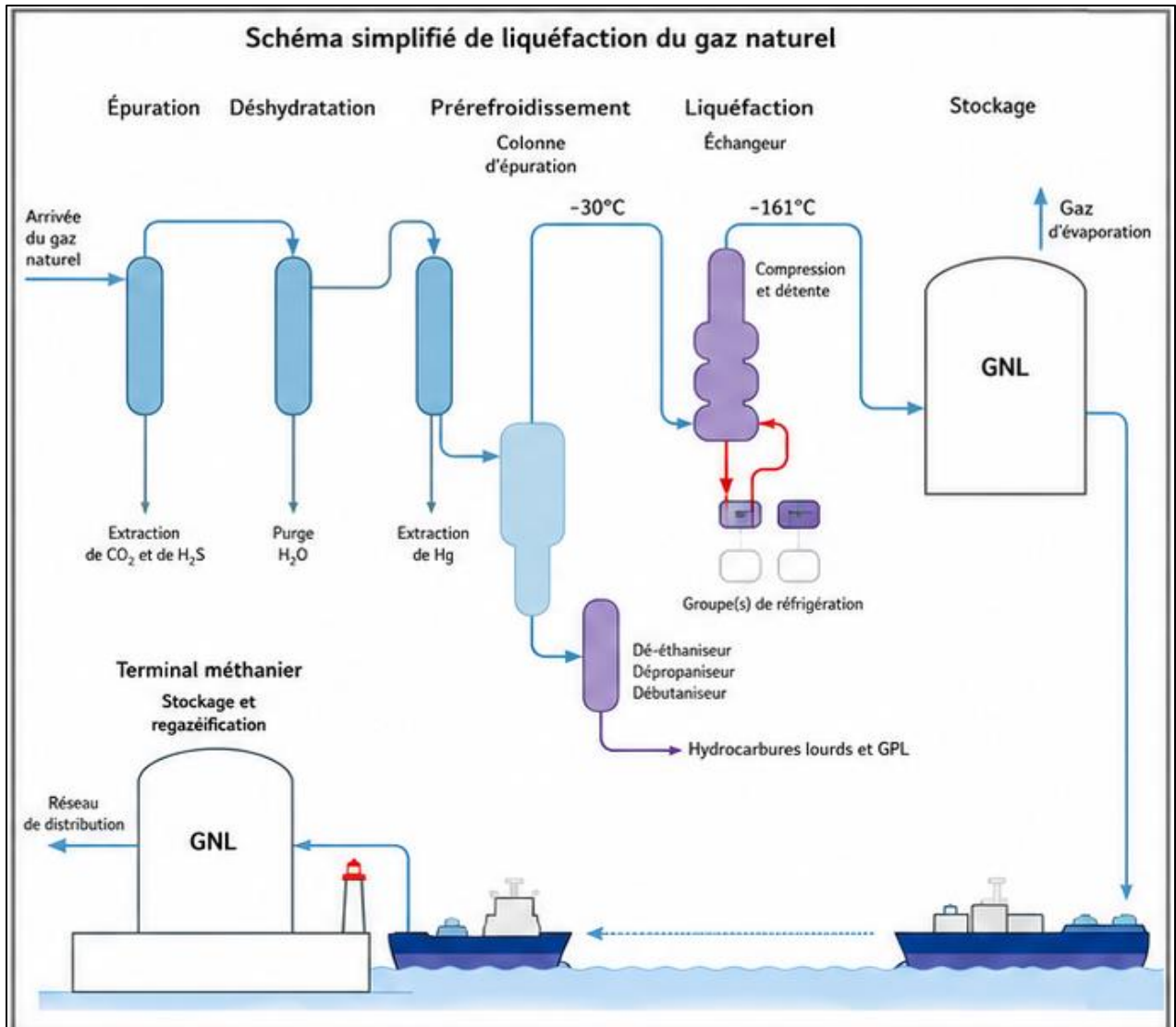


Figure 5.2 : Schéma général du procédé de production du gaz naturel liquéfié (GNL)

Conclusion et perspectives

Conclusion

La cryogénie, science née de la quête des très basses températures au tournant du XX^e siècle, s'est imposée au fil des décennies comme une technologie industrielle transversale de première importance, dont les applications couvrent un spectre remarquablement large, des procédés alimentaires aux frontières de la physique fondamentale.

Dans le secteur alimentaire, l'azote liquide permet une surgélation rapide préservant la qualité des produits, tandis que la technologie IQF a transformé la logistique du froid. En supraconductivité, l'hélium liquide est indispensable aux IRM, accélérateurs de particules et technologies quantiques émergentes. Dans l'énergie, le GNL a permis le développement d'un marché mondial du gaz, et les technologies comme l'hydrogène liquide et le stockage par air liquide ouvrent de nouvelles perspectives.

L'avenir de la cryogénie repose sur la transition énergétique, les avancées de l'informatique quantique et la digitalisation industrielle, qui améliorent les performances et la fiabilité des systèmes. Elle restera ainsi un levier clé des transformations scientifiques et industrielles du XXI^e siècle.

Perspectives et innovations

L'hydrogène liquide (LH₂) apparaît comme un vecteur énergétique clé pour les transports lourds grâce à sa forte densité énergétique volumique. Cependant, sa liquéfaction reste énergivore (10 à 15 kWh/kg), en raison des irréversibilités du cycle et de la conversion ortho-para. Les recherches visent à réduire cette consommation à 6-7 kWh/kg d'ici 2030. Parallèlement, des solutions logistiques émergent, comme le transport maritime d'hydrogène liquide, avec des projets à grande échelle en développement.

Le stockage d'énergie par air liquide (LAES) constitue une alternative prometteuse pour le stockage massif d'électricité. Le procédé repose sur la liquéfaction de l'air en période de surplus et sa détente en période de forte demande. Bien que son rendement soit modéré (25-40 %), il offre des avantages majeurs : grande capacité de stockage, longue durée de vie et absence de

matériaux critiques. L'intégration avec des sources thermiques permet d'améliorer le rendement jusqu'à 60 %.

Enfin, la digitalisation transforme les systèmes cryogéniques grâce à l'intégration de capteurs IoT et d'outils d'intelligence artificielle. La maintenance prédictive réduit significativement les pannes et les coûts, tandis que les jumeaux numériques et les algorithmes d'optimisation permettent d'améliorer l'efficacité énergétique des procédés de liquéfaction et de production de gaz industriels.

Les Procédés Cryogéniques

Rachid KETRANE

Bibliographie

A. Ouvrages de référence

1. Barron, R. F. (1985). Cryogenic Systems. Oxford University Press.
2. Coulson, J. M., Richardson, J. F. (1999). Chemical Engineering, Vol. 2. Butterworth-Heinemann.
3. Flynn, T. M. (2005). Cryogenic Engineering. Marcel Dekker.
4. Geankoplis, C. J. (2003). Transport Processes and Separation Process Principles. Prentice Hall.
5. Hablanian, M. H. (1997). High-Vacuum Technology. Marcel Dekker.
6. Jousten, K. (2016). Handbook of Vacuum Technology. Wiley-VCH.
7. Mokhatab, S. et al. (2014). Handbook of Liquefied Natural Gas. Elsevier.
8. Moran, M. J., Shapiro, H. N. (2014). Fundamentals of Engineering Thermodynamics. Wiley.
9. O'Hanlon, J. F. (2003). A User's Guide to Vacuum Technology. Wiley.
10. Perry, R. H., Green, D. W. (2008). Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill.
11. Poling, B. E. et al. (2001). The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill.
12. Roth, A. (1990). Vacuum Technology. North-Holland.
13. Smith, J. M. et al. (2005). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill.
14. Timmerhaus, K. D., Flynn, T. M. (1989). Cryogenic Process Engineering. Springer.
15. Treybal, R. E. (1980). Mass Transfer Operations. McGraw-Hill.
16. Van Sciver, S. W. (2012). Helium Cryogenics. Springer.
17. Van Wylen, G. et al. (1994). Fundamentals of Classical Thermodynamics. Wiley.
18. Weisend II, J. G. (2012). Handbook of Cryogenic Engineering. Taylor & Francis.

B. Articles et actes de conférences

19. Bardeen, J. et al. (1957). Theory of Superconductivity. Physical Review.
20. Bauer, P. et al. (2012). ITER magnet system. IEEE Trans.
21. Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1986). High T_c superconductivity. Z. Physik B.
22. Covaci, M. A. et al. (2022). Black-box modeling of Hampson-Linde cycle. Energies.

23. Dadsetani, R. et al. (2019). Optimization of argon liquefaction cycle. Heat and Mass Transfer.
24. Lebrun, P. (2000). Cryogenics for LHC. IEEE Trans. Applied Superconductivity.
25. Preskill, J. (2018). Quantum Computing in NISQ era. Quantum.
26. Qin, Y. et al. (2023). Linde-Hampson cycle analysis. Case Studies in Thermal Engineering.
27. Qiu, L. et al. (2023). ICEC28-ICMC Proceedings. Springer.
28. Radebaugh, R. (2009). Cryocoolers. Journal of Physics: Conference Series.
29. Ratnakar, R. et al. (2021). Hydrogen supply chain. Int. Journal of Hydrogen Energy.
30. Yang, M. et al. (2023). Hydrogen storage review. Progress in Energy.

C. Bases de données thermodynamiques

31. Lemmon, E. W. et al. (2013). NIST Standard Reference Database 23.
32. NIST (2018). REFPROP v10.0.

D. Normes et standards

33. ASHRAE (2018). Handbook — Refrigeration (Cryogenics).
34. CERN (2019). LHC Vacuum System Report.
35. EN 1473 (2016). Installations GNL.
36. IEA (2019). The Future of Hydrogen.
37. Morgan, R. et al. (2015). LAES Technology Review.
38. NFPA 59A (2019). LNG Standard.

Annexes

Annexe A : Températures des fluides cryogéniques

Tableau A.1 : Températures de référence des principaux fluides cryogéniques et leurs applications

T (K)	T (°C)	Fluide / Événement	Application principale
1,9	-271,3	Hélium superfluide (LHC)	Aimants supraconducteurs haute performance
2,17	-271,0	Point lambda hélium	Transition He I → He II (superfluidité)
4,23	-268,9	Ébullition hélium-4	Supraconductivité (IRM, accélérateurs)
14–20 mK	≈ -273,1	Réfrigérateur à dilution	Qubits supraconducteurs
20,4	-252,8	Ébullition hydrogène	Propulsion spatiale, économie H ₂
63,2	-210,0	Point triple azote	Étalonnage thermométrique cryogénique
77,4	-195,8	Ébullition azote	Surgélation agroalimentaire, HTS
87,3	-185,9	Ébullition argon	Cryogénie industrielle, électronique
90,2	-183,0	Ébullition oxygène	Applications médicales, sidérurgie
111,7	-161,5	Ébullition méthane	Transport GNL maritime
123	-150	Seuil cryogénique	Limite conventionnelle de la cryogénie

Annexe B : Unités et conversions en cryogénie

Tableau B.1 : Grandeurs, unités SI et correspondances pratiques

Grandeur	Unité SI	Unités pratiques et remarques
Température	Kelvin (K)	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$; $^{\circ}\text{R} = 9/5 \times \text{K}$
Pression	Pascal (Pa)	1 bar = 10^5 Pa ; 1 atm = 101 325 Pa ; 1 psi = 6 895 Pa
Enthalpie massique	J/kg	kJ/kg courant ; kJ/L pour cryogènes liquides
Flux thermique	Watt (W)	mW pour fuites thermiques ; kW pour réfrigérateurs
Conductivité thermique	W/(m·K)	mW/(m·K) pour isolants ; jusqu'à 85 kW/(m·K) pour He II
Débit volumique gaz	m ³ /s	Nm ³ /h (conditions normales 0 °C, 1 atm)
Taux d'évaporation	kg/s	% par jour pour réservoirs cryogéniques
Puissance frigorifique	W	kW ; COP = puissance frigorigène / puissance consommée

Annexe C : Glossaire des termes cryogéniques

Boil-Off Gas (BOG) : gaz produit par l'évaporation naturelle du liquide cryogénique dans les réservoirs de stockage ou les cuves de transport. Sa valorisation est essentielle à l'économie des installations.

Cryostat : enceinte isolée thermiquement conçue pour maintenir un volume à basse température. Peut utiliser l'isolation sous vide, les MLI, ou la perlite selon les performances requises.

Détente Joule-Thomson : détente d'un gaz à travers un orifice ou une vanne sans échange de travail. L'effet thermique (refroidissement ou réchauffement) dépend du signe du coefficient de Joule-Thomson $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$ et de la position par rapport à la courbe d'inversion.

Effet Meissner : expulsion du champ magnétique de l'intérieur d'un supraconducteur en dessous de sa température critique. Distingue un supraconducteur d'un simple conducteur parfait.

IQF (Individual Quick Freezing) : technique de surgélation individuelle de chaque pièce alimentaire, sans agglomération, permettant un dosage précis et une décongélation partielle.

MLI (Multi-Layer Insulation) : isolation thermique multicouche constituée de feuilles réfléchissantes (aluminium, Mylar aluminisé) séparées par des espaceurs en polyester, utilisée sous vide pour minimiser le transfert par rayonnement.

Orthohydrogène / Parahydrogène : deux isomères de spin nucléaire de H_2 . La conversion exothermique ortho $\rightarrow$ para doit être catalysée lors de la production de LH_2 pour éviter l'évaporation du liquide stocké.

Point Lambda (λ) : température à 2,17 K à laquelle l'hélium-4 liquide passe de l'état normal (He I) à l'état superfluide (He II). Nommé ainsi en raison de la forme en λ de la courbe de capacité thermique au voisinage de cette transition.

Roll-over : phénomène de stratification thermique dans les réservoirs GNL conduisant à une inversion soudaine des couches liquides de densités différentes, provoquant une vaporisation massive incontrôlée.

Supraconductivité : état d'un matériau dans lequel sa résistivité électrique est exactement nulle en dessous d'une température critique T_c . S'accompagne de l'effet Meissner.