

Année : 2022/2023

## **Avant-propos**

Ce cours destiné aux étudiants de 3<sup>ème</sup> année Licence en Génie des Procédés, est une application des différentes notions de thermodynamique assimilées durant le cursus de licence (thermodynamique générale, chimique et des équilibres) ainsi que celles de phénomènes de transfert, notamment thermique, afin de présenter les différents procédés utilisés dans le domaine du froid et de la cryogénie.

Il s'articule autour de quatre chapitres, à savoir : technologie du vide qui traitera de l'importance du vide en cryogénie ; ainsi que des systèmes de production du vide cryogénique. Le deuxième chapitre s'intéressera aux différents procédés de séparation et de purification des fluides cryogéniques. Le troisième, portera sur les procédés de liquéfaction des gaz permanents les plus couramment utilisés dans l'industrie. Pour finir, un dernier chapitre sur des applications cryogéniques (supraconductivité et agroalimentaire).

Afin d'optimiser la compréhension de ce cours, il est recommandé aux apprenants de connaître au préalable les notions de base de la thermodynamique (calcul du travail et de la chaleur, diagramme de phases) et les notions de base de transfert thermique (conduction et convection).

A l'issue de cet enseignement, l'apprenant sera capable :

### **Objectifs de savoir :**

- ✓ Comparer entre les pompes à transfert et les pompes à fixation ;
- ✓ Différencier entre les différents procédés de séparation des fluides cryogéniques ;
- ✓ Comprendre le principe de fonctionnement d'un cycle de liquéfaction ;
- ✓ Acquérir des notions sur la supraconductivité et la cryogénie agroalimentaire.

### **Objectifs de savoir-faire :**

- ✓ Évaluer le vide d'une ligne de transfert cryogénique ;
- ✓ Représenter le cycle thermodynamique des principaux procédés de liquéfaction ;
- ✓ Calculer le taux de liquéfaction d'un cycle.

### **Objectifs de savoir-être :**

- ✓ Recommander une installation de production de vide ;
- ✓ Recommander une installation de liquéfaction d'un gaz permanent.

# Sommaire

## Chapitre I : Technologie du vide

<b>I.1. Cryogénie</b> .....	1
I.1.1. Définition .....	1
I.1.2. Historique .....	1
I.1.3. Applications .....	3
<b>I.2. Vide cryogénique</b> .....	4
I.2.1. Définition .....	4
I.2.2. Systèmes de production .....	4
I.2.2.1. Pompes à transfert .....	5
I.2.2.2. Pompes à fixation .....	8
I.2.3. Systèmes de mesure du vide .....	11
I.2.3.1. Mesure de pression en cryogénie .....	11
I.2.3.2. Taux de vide .....	11
I.2.4. Conception d'une ligne de vide .....	12

## Chapitre II : Procédés de séparation et de purification des fluides cryogéniques

<b>II.1. Fluides cryogéniques</b> .....	15
II.1.1. Définition .....	15
II.1.2. Effet Joule-Thomson .....	17
II.1.3. Coefficient de Joule-Thomson .....	17
<b>II.2. Procédés de séparation</b> .....	20
II.2.1. Séparation par perméation .....	20
II.2.2. Séparation par adsorption .....	21
II.2.3. Séparation par absorption .....	22
II.2.4. Séparation par distillation .....	22
II.2.5. Séparation par condensation fractionnée .....	24

## **Chapitre III : Procédés de liquéfaction des gaz permanents**

<b>III.1. Cycle de Brayton inversé</b>	25
III.1.1. Principe	25
III.1.2. Représentation	26
<b>III.2. Cycle de Linde-Hampson</b>	27
III.2.1. Principe	27
III.2.2. Représentation	28
III.2.3. Paramètres de liquéfaction	29
<b>III.3. Cycle de Claude</b>	30
III.3.1. Principe	30
III.3.2. Représentation	31
III.3.3. Paramètres de liquéfaction	33
III.3.4. Variantes	34
<b>III.4. Cycle à cascade</b>	35
III.4.1. Principe	35
III.4.2. Représentation	35

## **Chapitre IV : Applications cryogéniques**

<b>IV.1. Supraconductivité</b>	37
IV.1.1. Principe	37
IV.1.2. Historique	38
IV.1.3. Mise en œuvre	39
<b>IV.2. Agroalimentaire</b>	41
IV.2.1. Intérêt	41
IV.2.2. Congélation choc	43
<b>Références bibliographiques</b>	46

## ***CHAPITRE I : TECHNOLOGIE DU VIDE***

## **Chapitre I : Technologie du vide**

Ce premier chapitre portera sur la technologie du vide cryogénique en soulignant son importance ainsi que les moyens de sa production. Mais avant cela on commencera par un bref aperçu de la cryogénie ainsi que ses domaines d'applications.

### **I.1. Cryogénie**

Avant d'entamer la présentation de la technologie du vide cryogénique, on va définir la cryogénie en listant ses principaux domaines d'applications.

#### **I.1.1. Définition**

La cryogénie et la cryologie sont des domaines de la physique traitant des basses températures et de leurs effets afin de comprendre les phénomènes physiques qui s'y manifestent [1]. « Cryo » vient du grec et signifie gel, glace.

On parle généralement de "froid" pour les températures inférieures à 120 K, température qui représente la limite à partir de laquelle les gaz de l'air se liquéfient. La désignation « basses températures » concerne toute température inférieure à -196 °C qui correspond au point de liquéfaction de l'azote (sous pression atmosphérique). L'appellation « très basses températures » est réservée quant à elle, aux températures inférieures à -269 °C (point de liquéfaction de l'hélium sous 1 atm).

La cryogénie rassemble donc l'ensemble des techniques liées à la **production**, au **stockage** ou à l'**utilisation** des **fluides cryogéniques**. Les fluides cryogéniques les plus couramment rencontrés sont l'azote, l'oxygène, l'argon, l'hydrogène, le gaz naturel liquéfié et l'hélium. Un bon isolement de ces fluides va nécessiter un vide très poussé. La cryogénie va apporter un complément à la technique du vide : l'utilisation de cryopompes comme pompes primaires associées à des pompes ioniques ou l'utilisation de cryopompes à hélium liquide est de plus en plus fréquente [1].

#### **I.1.2. Historique [2]**

Obtenir de très basses températures a été longtemps l'objectif de grands nombres de scientifiques et physiciens. Tout a commencé par la première liquéfaction de l'air par Cailletet (1877) et la première séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air (1883) par Wroblewski et Olszewski de l'Université de Cracovie, en Pologne, qui furent rapidement suivies par la liquéfaction de l'hydrogène, qui fut rendu possible par l'invention d'un réservoir isolé sous vide

avec écran de rayonnement par Dewar (1898). En 1907, Linde installa la première usine de liquéfaction d'air aux États-Unis.

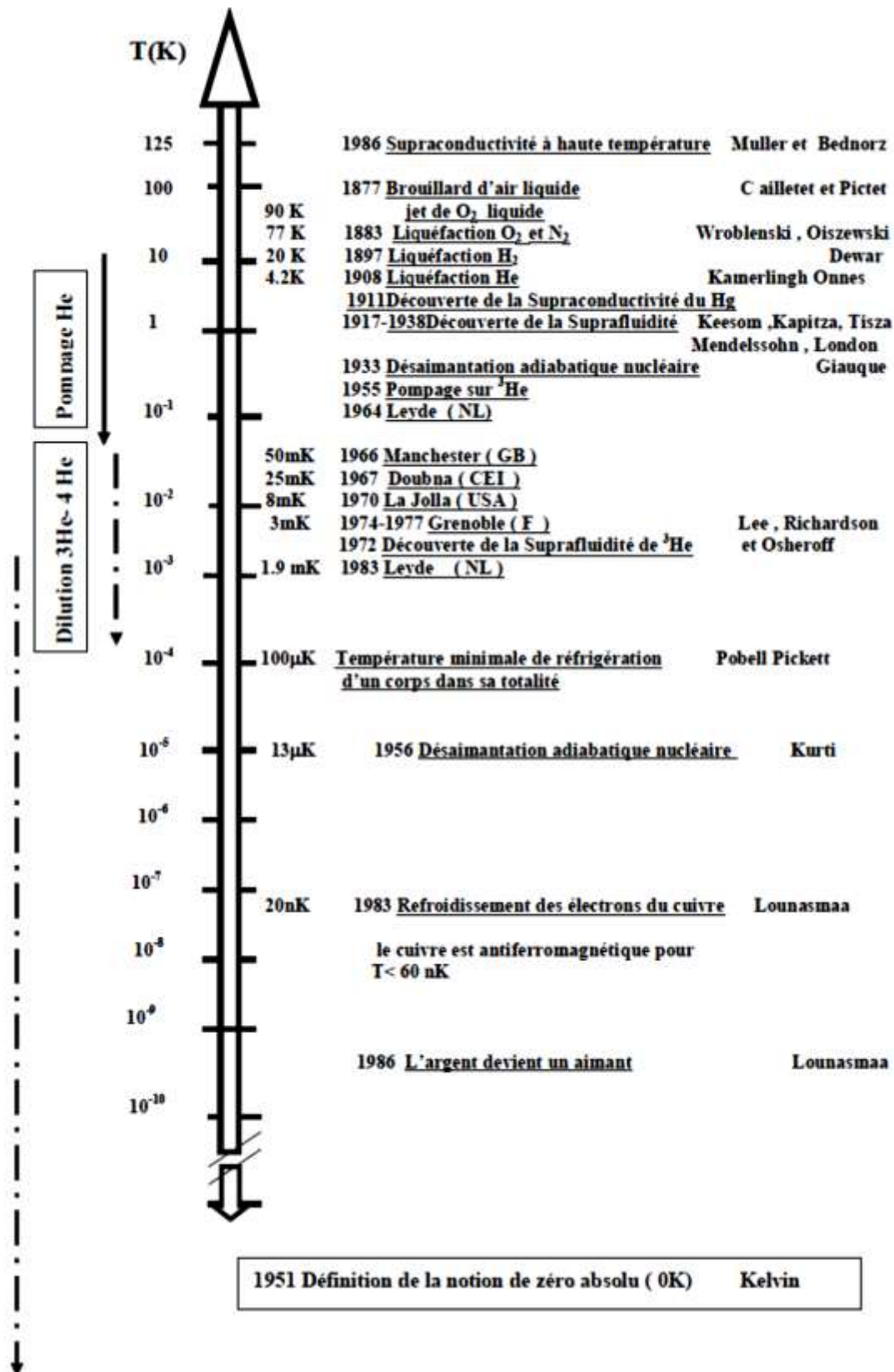


Figure I.1 : Les différentes étapes clés de la cryogénie [3].

Cependant, ce fut la première liquéfaction de l'hélium (1908) qui ouvrit la voie de la recherche sur les basses températures, un domaine qui est aujourd'hui encore un aspect majeur de la recherche et qui engendra la découverte de nouveaux phénomènes tels que la supraconductivité (1911) et la superfluidité (1928) qui ne furent expliqués qu'au cours de la deuxième moitié du XXème siècle, avec l'émergence de la mécanique quantique. En 1916, commença la production commerciale d'Argon. Et, en 1917 et 1922, celles de l'hélium et du néon, respectivement. En 1933, une température inférieure à 1 K fut atteinte grâce au refroidissement magnétique.

En 1958, l'isolation cryogénique multicouche à haute efficacité a été développée. Depuis, la cryogénie n'a cessé de progresser vers des températures de plus en plus basses atteignant aujourd'hui des valeurs d'environ 0,1 nK dans les laboratoires spécialisés grâce à l'association de techniques de dilution de l'hélium et de désaimantation adiabatique. La **Figure I.1** retrace les principales étapes clés de l'histoire de la cryogénie.

### **I.1.3. Applications**

Les procédés cryogéniques trouvent de nombreuses utilisations dans divers domaines d'applications. On cite quelques exemples :

➤ **Domaine industriel**

- Liquéfaction des gaz ( $O_2$ , GNL,  $N_2$ ) facilitant ainsi leur transport et stockage ;
- Utilisation de gaz (He et Ar) pour les soudures industrielles.

➤ **Domaine alimentaire**

- Lyophilisation des aliments afin de les conserver ;
- Pasteurisation à froid ;

➤ **Domaine scientifique**

- Etude de la supraconductivité ;
- Etude de la superfluidité ;
- Electronique appliquée.

**NB :** certaines de ces applications seront vues plus en détails dans les chapitres suivants.



## **I.2. Vide cryogénique**

La technologie du vide est intimement liée au développement de la cryogénie ou technique des basses températures. Le vide sera utilisé dans ce qu'on appelle communément les lignes de transfert cryogéniques ou lignes sous vide, qui sont destinées à transférer un fluide cryogénique de sa source de production ou de stockage aux points d'utilisation.

La taille des installations cryogéniques industrielles ou scientifiques augmentant de plus en plus, cela implique la construction des lignes de transferts des fluides cryogéniques toujours plus longues, plus complexes et de diamètre de tuyauterie plus important. Cette évolution conduit à une complexité de la maîtrise de la conception et construction de ces installations. Cela engendre divers problématiques telles que la compensation de la contraction des tuyauteries internes lors de la mise en froid ; la recherche du meilleur compromis entre la résistance mécanique aux différentes charges et la limitation des pertes thermiques, ou encore le maintien du vide d'isolation pendant l'utilisation de la ligne [4].

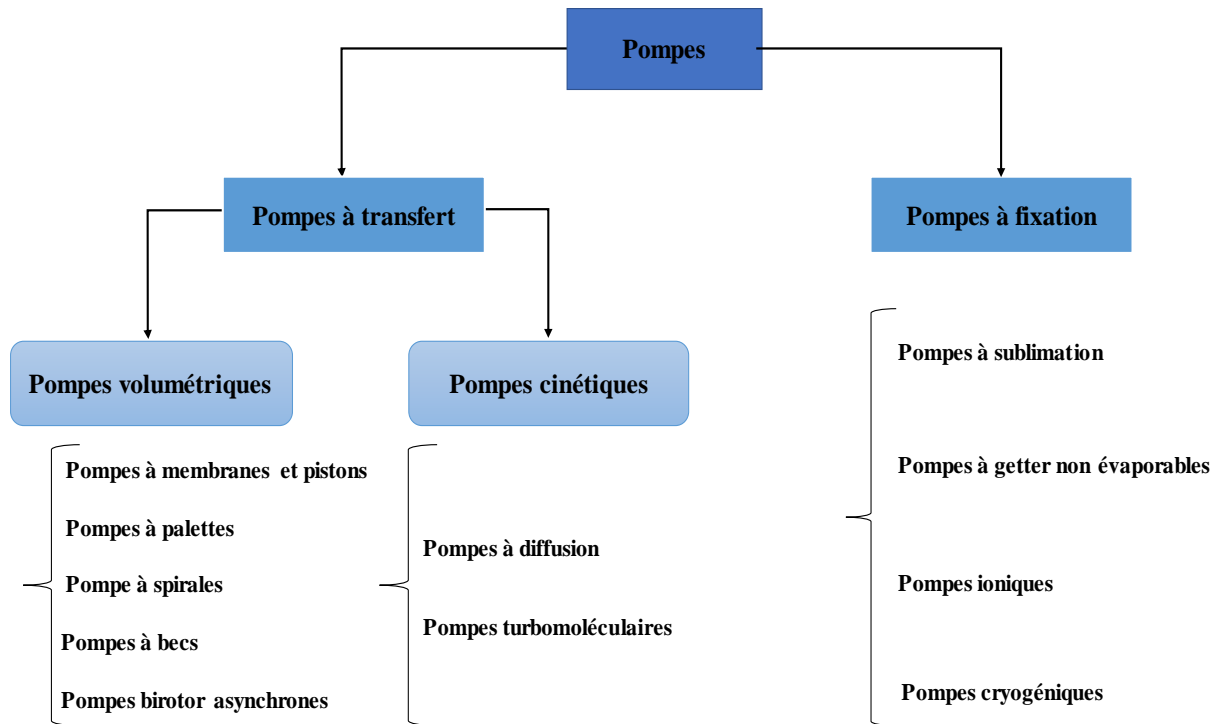
### **I.2.1. Définition**

Selon le petit Larousse, le vide est défini comme un espace où les particules matérielles sont fortement raréfiées (moins de  $2,5 \cdot 10^{19}$  molécules/cm<sup>3</sup>). La technologie du vide est donc l'ensemble des techniques mises en œuvre pour produire et maintenir du vide [5]. Le vide se caractérise donc par une pression inférieure à la pression atmosphérique et on peut le classer suivant quatre catégories [6] :

- Vide industriel ou vide primaire :  $10^5$  à  $10^2$  Pa ;
- Vide moyen :  $10^2$  à  $10^{-1}$  Pa ;
- Vide poussé :  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  Pa ;
- Ultra-vide :  $< 10^{-5}$  Pa.

### **I.2.2. Systèmes de production**

Une installation de vide est composée d'une ou plusieurs enceintes étanches dont on veut abaisser la pression interne au-dessous de la pression atmosphérique au moyen de systèmes de pompage (pompes) seuls ou associés entre eux. Deux grandes familles de pompes sont utilisées dans la technologie du vide : les pompes à transfert et les pompes à fixation.



**Figure I.2 :** Classification des pompes utilisées en cryogénie.

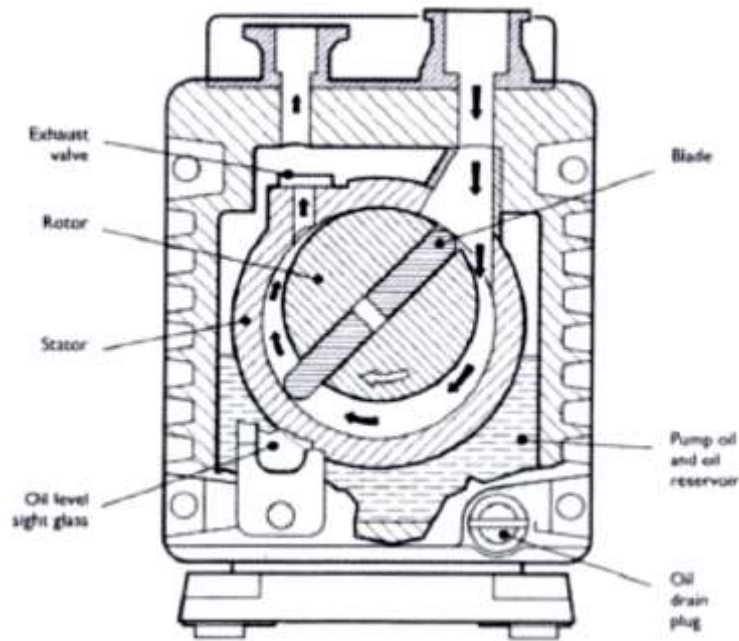
#### **I.2.2.1. Pompes à transfert**

Cette catégorie se divise à son tour en pompes volumétriques et pompes cinétiques. On trouve :

##### **❖ Pompes volumétriques**

**Pompes à membranes et pistons :** ce sont des pompes à oscillations où une membrane souple est animée d'un mouvement alternatif créant un volume variable communiquant tantôt avec l'enceinte à pomper tantôt avec le refoulement grâce à 2 clapets. La membrane doit être changée périodiquement. Ces pompes sont très simples et servent de plus en plus à l'amorçage des turbopompes hybrides.

**Pompes à palettes :** un rotor excentré entraîne 2 palettes appliquées sur les parois du stator par la force centrifuge et un jeu de ressorts. Avec un parfait ajustement mécanique, l'huile joue le rôle de joint dynamique, de lubrifiant et de fluide de refroidissement. On limite l'action des contre flux en utilisant un système à 2 étages. Ces pompes sont plutôt fiables et économiques mais ont comme principal inconvénient la présence d'huile.

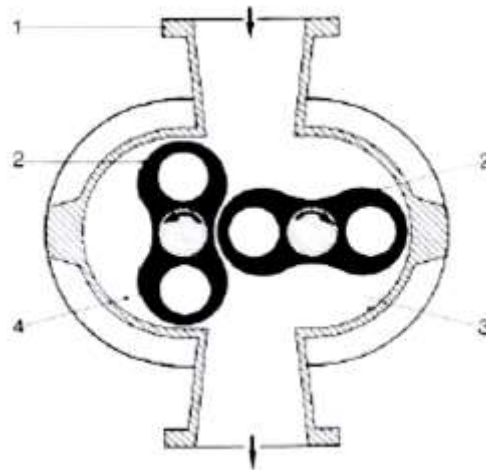


**Figure I.3 :** Schéma d'une pompe à palettes [5].

**Pompe à spirales :** animée d'un mouvement épicycloïdal, une spirale mobile imbriquée dans une spirale fixe, mais sans contact, crée un volume périodiquement variable. L'aspiration est à la périphérie et, au cours du mouvement, le volume emprisonné se réduit en se déplaçant vers le centre où est situé l'orifice de refoulement.

**Pompes à becs :** deux rotors semblables, comportant un évidement et un ergot, tournent de façon synchrone et sans contact dans un stator en forme de 8. L'admission et le refoulement se font par des lumières opposées pratiquées dans les flasques latéraux du stator. Le mouvement réciproque des rotors engendre un volume variable croissant quand la lumière d'aspiration est dégagée et décroissant quand celle de refoulement apparaît.

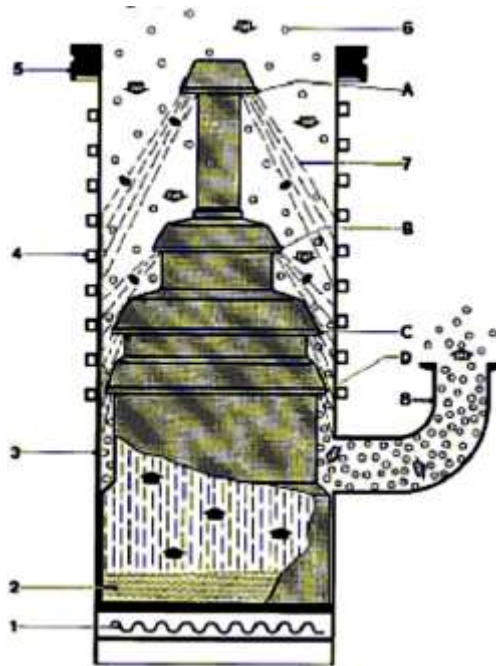
**Pompes birotor asynchrones :** appelées communément Roots du nom de leur inventeur. Deux rotors en forme de 8 tournent en sens inverse en s'insérant l'un dans l'autre sans contact ni entre eux ni avec les parois du stator. L'espace variable croissant coté aspiration, décroissant coté refoulement crée l'effet de pompage. Le flux de gaz passe sur les côtés. Ces pompes sont robustes et offrent des débits volumiques élevés.



**Figure I.4 :** Schéma d'une pompe Roots [5].

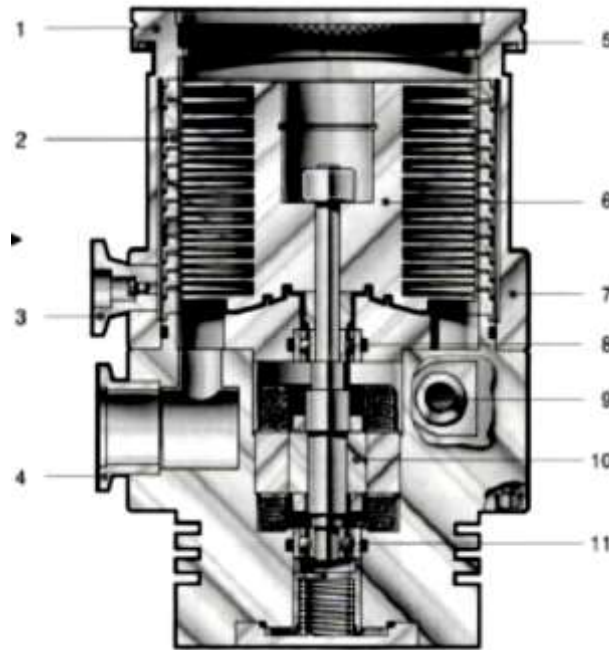
#### ❖ Pompes cinétiques

**Pompes à diffusion :** un jet supersonique de molécules lourdes (fluide moteur) donne par collisions, une direction privilégiée aux molécules du gaz pompé. Le fluide moteur est évaporé par chauffage dans une enceinte étanche et s'échappe par des ajutages précis. Le jet se propage dans un milieu déjà raréfié et frappe une paroi froide où il se condense. Plusieurs nappes successives de jet entraînent une compression globale du gaz pompé vers le refoulement où il est évacué par une pompe primaire. Robustes avec un faible coût de maintenance, elles présentent néanmoins un risque de pollution élevé.



**Figure I.5 :** Schéma d'une pompe à diffusion [5].

**Pompes turbomoléculaires** : une paroi mobile augmente la probabilité de réflexion des molécules de gaz qui la frappent dans le sens de son mouvement. En régime moléculaire, avec une vitesse de déplacement de la paroi de l'ordre de la vitesse moyenne des molécules du gaz. Elles permettent un pompage propre avec cependant des risques de crash.



**Figure I.6** : Schéma d'une pompe turbomoléculaire [5].

#### **I.2.2.2. Pompes à fixation**

**Pompes à sublimation** : un film de métal sublimé déposé sur une paroi froide capture les particules gazeuses par physi ou chimisorption. Le métal le plus utilisé est le titane, flashé par chauffage résistif à intervalles de temps régulier. Les gaz nobles sont mal pompés (physisorption ou enterrement). C'est une pompe sèche simple qui permet des débits volumiques importants mais qui reste très sélective.

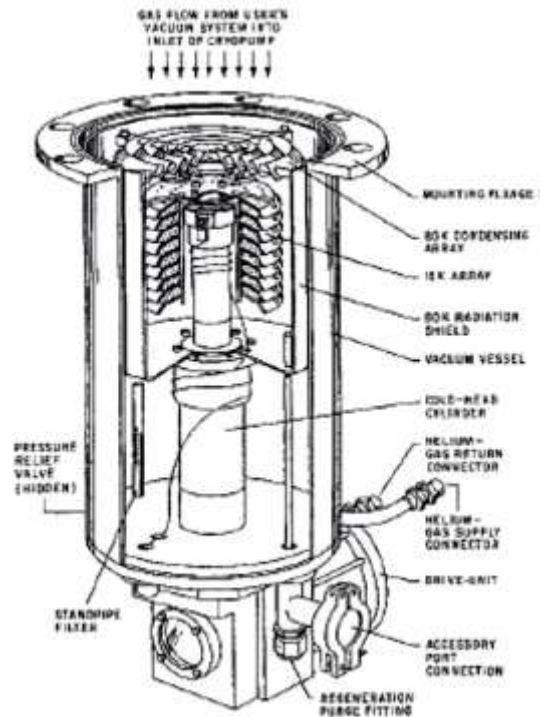
**Pompes à getter non évaporables** : abrégés en NEG, les corps utilisés sont en Ti, Zr, ZrTi, ZrC et surtout ZrAl. Sous forme de poudre, ils sont pressés à froid sur un ruban de constantan. Le processus de pompage est la diffusion activée, de sorte que le ruban doit être chauffé lors de la première utilisation (700 °C pendant 1 heure pour faire pénétrer les atomes piégés en surface). Le méthane et les gaz rares ne sont pas pompés. Ces pompes sont simples et créent un vide propre, au détriment du débit et sont très sélective avec une durée de vie limitée.



**Figure I.7 :** Schéma d'une pompe à getter [5].

**Pompes ioniques :** des électrons oscillent entre 2 cathodes en titane en passant dans une anode cylindrique creuse, en présence d'une forte induction magnétique. Sous l'action combinée de l'induction et de la différence de potentiel cathode-anode, ces électrons spiralent et ionisent les atomes du gaz résiduel. L'efficacité d'ionisation et la probabilité de liaison avec le titane dépendent de la nature du gaz, de sorte que le pompage est très sélectif. La capacité totale de fixation est limitée. Ces pompes sont sans vibrations et offrent un vide propre. Néanmoins, elles ont comme inconvénient le fait d'être lourdes avec un faible débit et une durée de vie limitée comparée aux autres pompes.

**Pompes cryogéniques :** une paroi refroidie par un cryofluide (à moins de 77 K) capture les molécules gazeuses par condensation si le gaz est au-dessus de sa pression de vapeur saturante ou par adsorption sur un condensat gazeux ou sur du charbon actif. On distingue les pompes à bain de LHe (4 K) et à cryogénérateur (20 K). Ces pompes offrent des débits élevés mais avec de fortes vibrations.



**Figure I.8 :** Schéma d'une pompe cryogénique [5].

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors du choix d'une pompe pour l'installation du vide :

- Pression de travail et qualité de l'atmosphère résiduelle ;
- Fréquence des cycles de pompage et temps de descente souhaité ;
- Flux et nature du ou des gaz à pomper ;
- Forme et volume de l'enceinte ainsi que les matériaux utilisés ;
- Environnement ;
- Nuisances inacceptables (vibrations, inductions) ;
- Coûts d'achat et d'exploitation.

**Remarque :** pour obtenir une basse pression dans une enceinte, il faut éliminer les composants initiaux (en général l'air), c'est ce qu'on nomme le pompage en volume ; et il faut aussi éliminer les flux de gaz désorbés ou injectés. Il n'existe pas de pompe universelle, il faut donc associer plusieurs pompes pour assurer ces 2 fonctions.



### **I.2.3. Systèmes de mesure du vide**

Une fois le vide créé, il convient d'être en mesure de le quantifier afin de pouvoir le contrôler à tout instant, pour cela deux principaux paramètres doivent être suivis : la pression et le taux de vide.

#### **I.2.3.1. Mesure de pression en cryogénie**

La pression est, après la température, la grandeur la plus fréquemment mesurée en cryogénie. Qu'il s'agisse de la mesure du vide nécessaire à une bonne isolation thermique (typiquement quelques  $10^{-3}$  Pa), ou de la surpression atteinte dans un cryostat en cas de vaporisation du liquide cryogénique (aux environs de  $10^5$  Pa), le bon fonctionnement, voire la sécurité des installations, sont liés à la fiabilité de la mesure de la pression. De plus, cette grandeur doit, suivant le phénomène à étudier, pouvoir être mesurée sur de nombreuses décades [6].

Lorsque la pression peut être mesurée à température ambiante, cela est préférable. Toutefois, il existe quelques cas où soit la mesure n'est pas possible, soit elle est faussée. Plusieurs types de capteurs sont utilisés afin de mesurer la pression à basse température, on cite notamment [6] :

- Capteurs piézorésistifs ;
- Capteurs en couche mince ;
- Capteurs piézoélectriques ;
- Capteurs à courant de Foucault ;
- Capteurs capacitifs (échelle laboratoire uniquement).

#### **I.2.3.2. Taux de vide**

Dans les systèmes cryogéniques, la mesure du taux de vide est particulièrement importante car la présence de gaz dans un fluide modifie le comportement d'un écoulement. Au-delà d'une mesure pour détecter la présence de gaz, évaluer le taux de vide moyen permet de déterminer les propriétés hydrodynamiques moyennes d'un écoulement diphasique et ainsi mieux comprendre son comportement en ce qui concerne les transferts thermiques [7].

Pour la détermination directe du taux de vide dans un écoulement, une des méthodes intrusives consiste à piéger entre deux vannes à fermeture rapide un volume de fluide et d'y



mesurer après coup les volumes de gaz et de liquide présents [8]. Évidemment, on ne détermine ainsi qu'un taux de vide moyen et non pas le taux de vide dans une section du circuit. Par ailleurs, cette méthode interrompt forcément l'écoulement et ne peut s'adapter qu'à des essais en laboratoire ou sur banc de calibration.

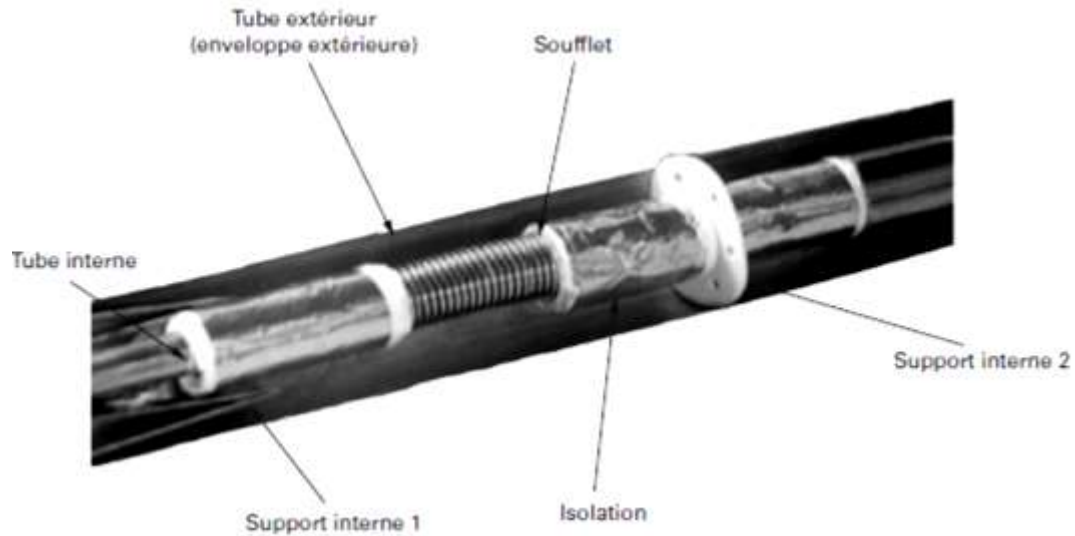
D'une manière générale, l'évaluation du taux de vide est basée sur la mesure des variations des propriétés physiques entre la phase liquide et la phase gazeuse. La grandeur physique du mélange peut être la masse volumique, la résistivité électrique, la permittivité relative, la conductibilité thermique, le coefficient d'échange thermique local etc. Dans le cas particulier des fluides cryogéniques, les principes de mesure du taux de vide seront limités aux techniques compatibles avec les basses températures c'est-à-dire excluant classiquement toute pièce mobile, tout élément de taille trop importante ou de fiabilité non garantie. On cite les principaux systèmes suivants [6] :

- Mesure par différence de pression ;
- Mesure d'impédance électrique ;
- Mesure par densitométrie radiométrique ;
- Mesure par capteur local à fibres optiques ;
- Mesure par diffusion lumineuse ;
- Mesure par anémométrie à fil chaud.

#### **I.2.4. Conception d'une ligne de vide**

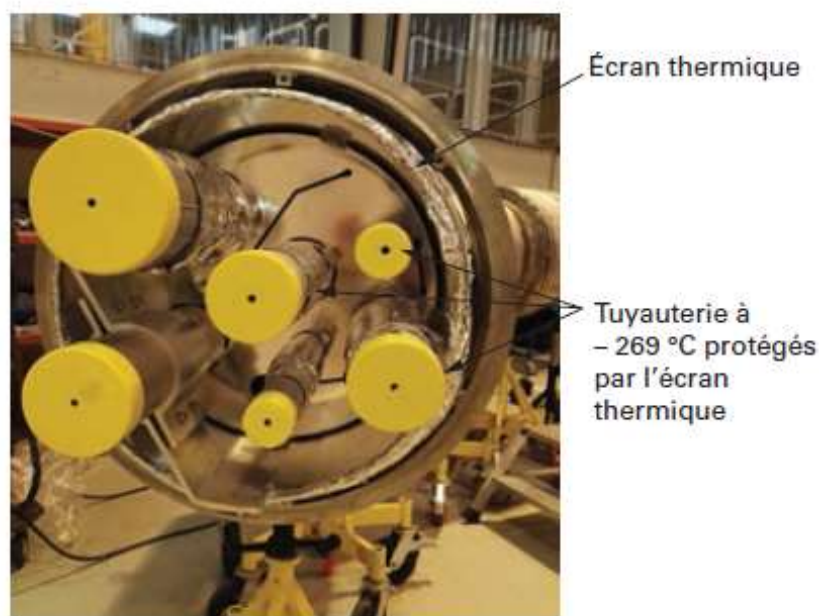
Une ligne sous vide est principalement constituée du tube interne (**Figure I.9**). Cette tuyauterie est dimensionnée pour assurer le passage du débit du fluide cryogénique à la pression et à la température d'application. Le tube interne est isolé par un matelas d'isolation recouvrant toute sa surface. L'isolation est composée de multicouches constituées d'un réflecteur, couramment une fine feuille d'aluminium, et d'un intercalaire isolant communément un film en fibres de verre. Le nombre de couches varie en fonction de la température du fluide et du niveau de performance thermique recherchée. Pour les gaz de l'air, une isolation classique a entre 15 et 20 couches. L'isolation permet de supprimer les pertes thermiques par rayonnement [4]. La tuyauterie interne et les supports sont insérés dans une enveloppe extérieure constituant ainsi une interparoi étanche pour créer le vide d'isolation. Le vide d'isolation permet de

supprimer les pertes thermiques par convection. Les lignes sous vide peuvent être également équipées de vannes, de filtres, de jauges de pression, etc.



**Figure I.9 :** Vue en coupe d'une ligne sous vide monotube [4].

Certaines applications en particulier pour la recherche scientifique ont une distribution complexe des fluides cryogéniques. Les fluides sont transférés à différentes températures et avec généralement un retour des fluides vers le réfrigérateur. Pour éviter une multitude de lignes sous vide, les tubes internes sont regroupés dans la même enveloppe sous vide.



**Figure I.10 :** Vue en coupe d'une ligne sous vide multitube [4].

Ces lignes multitubes ont l'avantage d'avoir un encombrement réduit avec une seule enveloppe extérieure et un seul système de supports externes, ce qui permet une optimisation

des pertes thermiques. Un autre avantage des multilignes sous vide est la possibilité d'atteindre de très hautes performances thermiques pour la distribution des fluides à très basse température comme de l'hélium liquide à température inférieure ou égale à  $-269\text{ °C}$  avec un écrantage de ces tuyauteries.

Le choix des matériaux est tout aussi déterminant car il doit répondre à différentes contraintes notamment le risque de fragilisation des matériaux par le froid (d'où la nécessité de vérifier la ductilité à basse température du matériau), ou encore leur attaque chimique par certains fluides cryogéniques réactifs comme l'oxygène (qui est un comburant) et l'hydrogène (qui peut fragiliser les aciers, les aciers alliés et les aciers inoxydables en pénétrant dans la matière et en se concentrant dans les zones de contrainte élevée pouvant provoquer des fissurations).

Matériaux	Fluide cryogénique < 80 °C
Aciers au carbone	✗
Aciers faiblement alliés	✗
Aciers inoxydables austénitiques	✓
Nickel et alliages de nickel	✓
Cuivres et alliages, laiton, bronzes	✓
Alliages d'aluminium	✓
PTFE (Téflon)	✓
PTFCE (KEL-F 300, KEL-F 500)	✓
Composite époxy/verre	✓
Joints élastomères	✗
Joints métalliques	✓

**Figure I.11** : Compatibilité de différents matériaux avec les fluides cryogéniques [4].

***CHAPITRE II : PROCÉDÉS DE SÉPARATION ET  
DE PURIFICATION DES FLUIDES  
CRYOGÉNIQUES***

## **Chapitre II : Procédés de séparation et de purification des fluides cryogéniques**

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour la séparation des mélanges gazeux, certaines sans changement d'état, soit à température ambiante, soit à plus basse. Cependant, les plus employées dans l'industrie font appel à la liquéfaction, donc aux basses températures. Une partie des produits de la séparation peut être demandée à l'état liquide. On combine alors séparation et liquéfaction dans une même unité.

De nombreuses techniques s'appuyant sur certaines propriétés physiques ou physico-chimiques des constituants de mélanges gazeux peuvent être mises en œuvre pour les séparer. Parmi celles-ci, nous développerons les plus utilisées industriellement : perméation, adsorption, absorption, distillation et condensation fractionnée. Mais avant cela, il est utile de définir ce qu'on appelle fluide cryogénique.

### **II.1. Fluides cryogéniques**

On va s'intéresser dans ce cours aux fluides cryogéniques qui sont également appelés gaz permanents.

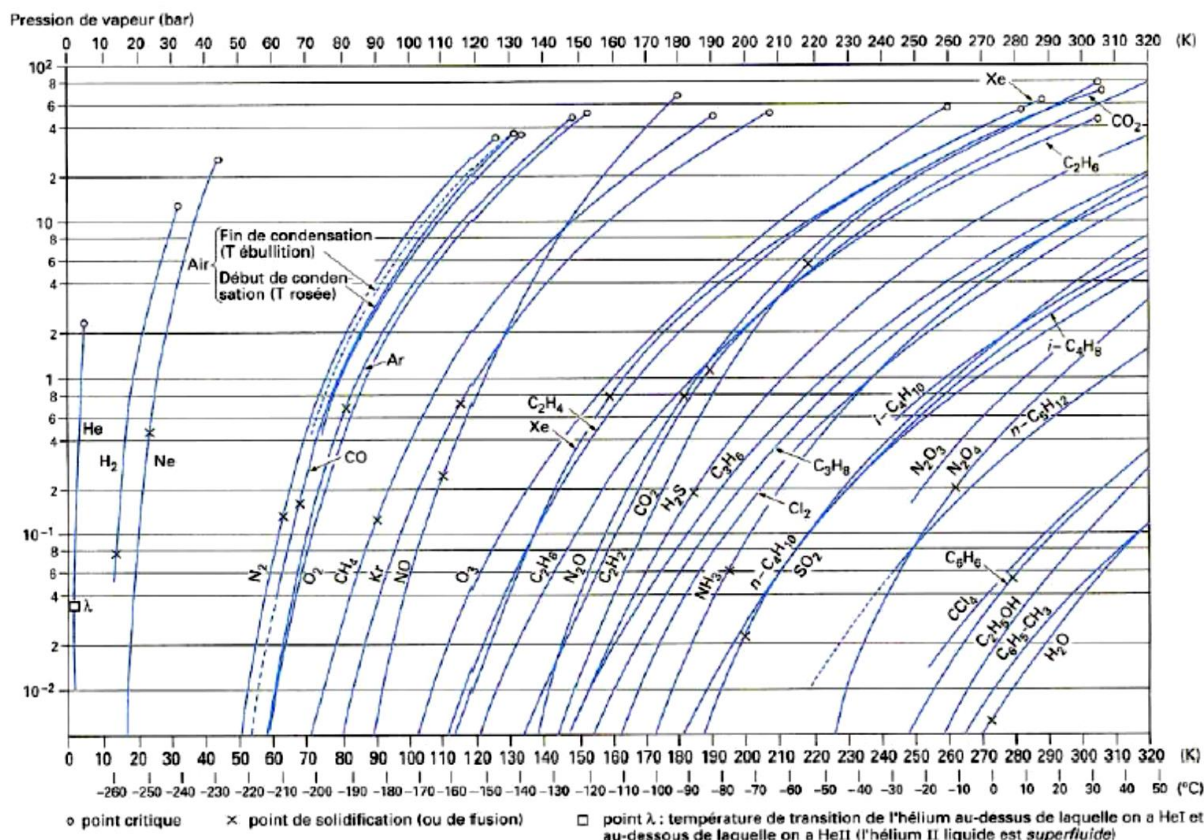
#### **II.1.1. Définition**

On appelle gaz « tout corps qui se présente à l'état de fluide expansible et compressible dans les conditions de température et de pression normales » [9]. Un gaz permanent est « **un gaz qui ne peut se liquéfier par simple augmentation de pression** » [10], sous-entendu à température ordinaire, c'est-à-dire sans application de froid. Dans un langage plus scientifique, on dirait : **tout gaz dont la température critique est inférieure à la température ambiante**. Dix corps purs répondent à la définition précédemment donnée des gaz permanents :

— sept corps simples : He, H<sub>2</sub>, Ne, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, Kr ;

— trois corps composés : CO, CH<sub>4</sub>, NO.

On ajoutera trois mélanges de gaz qui concernent tout particulièrement le domaine industriel : l'air, le gaz naturel (GN) et le gaz de synthèse de l'ammoniac (N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>).



**Figure II.1 :** Courbes de pression de vapeur des gaz en fonction de la température [10].

Le tableau suivant présente les conditions critiques (température et pression) des principaux gaz permanents :

**Tableau II.1 :** Températures et pressions critiques des principaux gaz permanents [9].

Gaz	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)
He	- 267,95	2,275
H <sub>2</sub>	- 239,91	12,38
Ne	- 228,75	27,56
N <sub>2</sub>	- 146,95	34
Air	- 140,73	37,74
Co	- 140,23	34,99
Ar	- 122	48,98
O <sub>2</sub>	- 118,57	50,43
CH <sub>4</sub>	- 82,62	45,96
Kr	- 63,75	55,02

### II.1.2. Effet Joule-Thomson

Cet effet est défini, à une température et une pression données, par la différence des enthalpies, à cette température, du gaz à basse pression (théoriquement nulle : gaz parfait) et du gaz à la pression considérée. Dans la pratique, la basse pression est souvent la pression atmosphérique. L'effet Joule-Thomson (J-T) désigne donc la chute de température d'un gaz comprimé causée par une expansion libre, celle-ci se définit par un gaz de haute pression qui passe à travers un étranglement important (bouchon poreux, verre fritté, coton tassé, robinet à pointeau, ...) [10]. Le phénomène de J-T est adiabatique et irréversible puisque le système n'est pas à l'équilibre.

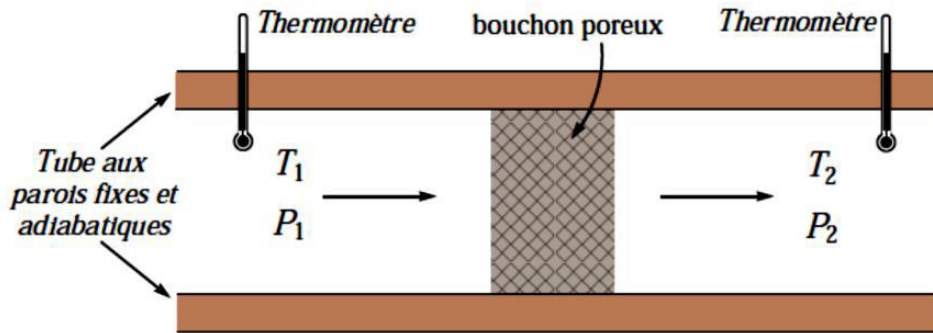


Figure II.2 : Expérience de Joule-Thomson [11].

### II.1.3. Coefficient de Joule-Thomson

Au cours de l'expérience schématisée en **Figure II.2**, le gaz subit une détente à travers un bouchon poreux et passe d'une pression et d'une température initiale  $T_i, P_i$  à une pression et température finale  $T_f, P_f$ . La chute s'effectue entièrement dans le bouchon poreux. Cette expérience se déroule en milieu adiabatique et le travail  $W_i$  nécessaire pour faire passer un volume  $V_i$  à travers le disque est donné par :

$$W_i = - \int_{V_i}^0 P_i dV = -P_i \int_{V_i}^0 dV = P_i V_i$$

A l'inverse, le travail effectué par le gaz lorsqu'il émerge de l'autre côté est donné par :

$$W_f = - \int_0^{V_f} P_f dV = -P_f \int_0^{V_f} dV = -P_f V_f$$



Puisque le travail total dans le système est donné par la somme de  $W_i$  et  $W_f$  et comme la variation de l'énergie interne du système est donnée par :  $U = W + Q$  et sachant le processus adiabatique ( $\Delta Q = 0$ ), il est possible d'écrire :

$$U_f - U_i = P_i V_i - P_f V_f$$

Qui peut être réécrit :

$$U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

Donc :

$$H_f = H_i$$

On démontre donc que la détente adiabatique d'un gaz, est un processus isenthalpique, c'est-à-dire où l'enthalpie demeure constante.

Cet énoncé peut se réécrire de la façon suivante en utilisant la dérivée totale de l'enthalpie :

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

Et puisque l'expérience de Joule-Thomson consiste à mesurer le changement de température associé à un changement de pression pour un processus isenthalpique on a :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = 0$$

Donc :

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

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

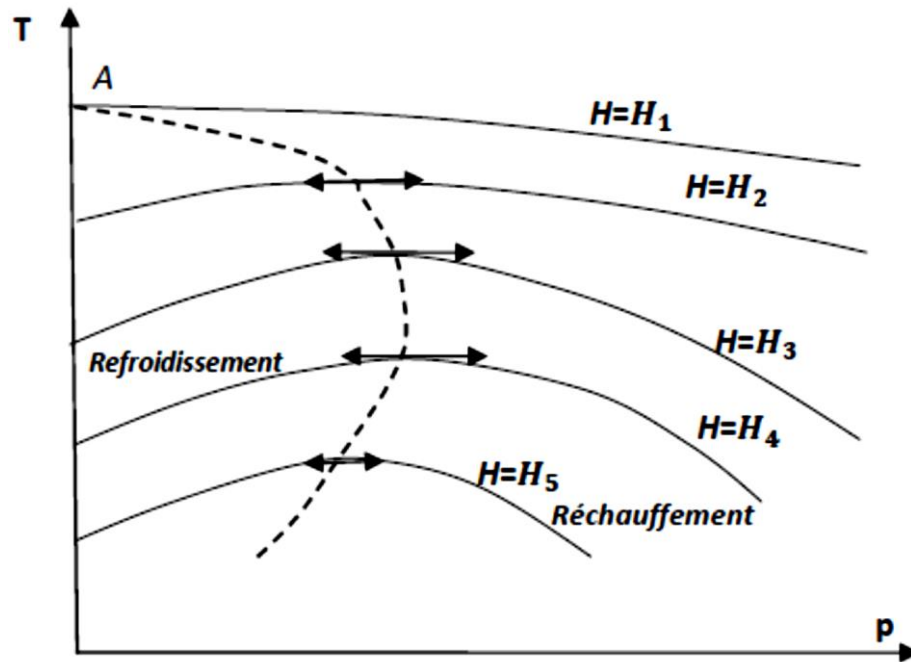
$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \left[ \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P} \right]$$

L'abaissement de la température en fonction de la pression peut être caractérisé par un coefficient  $\mu_{J-T}$  tel que :

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



Ce coefficient de Joule-Thomson est une mesure (K/Pa) de la variation de la température en fonction de la pression durant un processus isenthalpique, et il représente aussi la pente de la courbe  $H = \text{cste}$  dans le diagramme (T-P). D'un point de vue pratique, puisqu'il est impossible de mesurer des changements infinitésimaux de températures et de pression, il est plus pratique de travailler avec des variations finies ( $\Delta T$  et  $\Delta P$ ).



**Figure II.3** : Les lignes isenthalpiques et les points d'inversion dans le diagramme (T-P) [11].

Les courbes  $T = f(P)$  passent par un maximum nommé point d'inversion. Et la courbe en pointillé réunissant les points de pente est appelée la courbe d'inversion, elle est donc donnée par la relation :

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0$$

Ainsi on peut distinguer 3 cas de figures :

$\mu_{J-T} < 0$  : détente avec augmentation de la température.

$\mu_{J-T} = 0$  : détente sans variation de la température.

$\mu_{J-T} > 0$  : détente avec diminution de la température

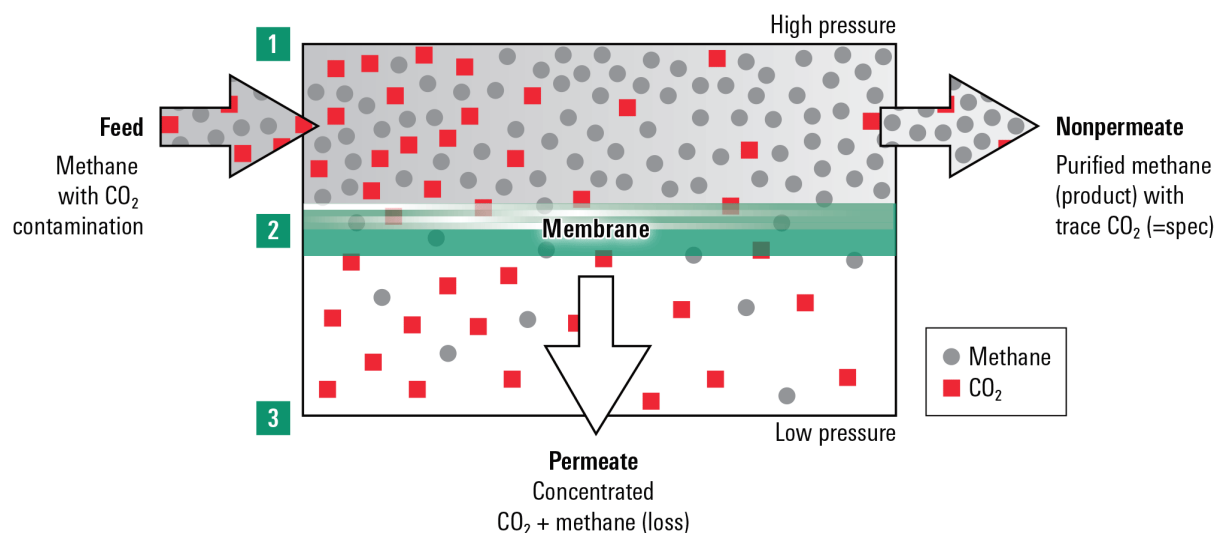
Donc un effet de refroidissement par détente de Joule-Thomson ne peut avoir lieu que si le fluide est en dessous de la température d'inversion maximale notée  $T_{inv}$ .

## II.2. Procédés de séparation

### II.2.1. Séparation par perméation

Cette technique, de mise en œuvre récente, utilise des membranes dites semi-perméables, qui ont la propriété d'être traversées plus facilement par certaines molécules que par d'autres (perméation sélective). La sélectivité n'est pas uniquement fonction de la taille des molécules, qui joue cependant un rôle majeur quand les tailles sont très différentes comme dans le cas de l'obtention d'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 peut atteindre 99,9 %.

Les gaz « rapides » diffusent de façon préférentielle à travers la membrane, ils s'écoulent à l'intérieur de la fibre creuse et sont collectés pour constituer le perméat. Les gaz « lents » s'écoulent autour des parois des fibres et constituent le résidu. Les fibres en grandes longueurs sont tressées et enroulées sur un noyau ; leurs extrémités sont enrobées dans un manchon en résine époxyde qui est ensuite tronçonné, réalisant ainsi la plaque tubulaire qui permet de collecter le perméat [12].



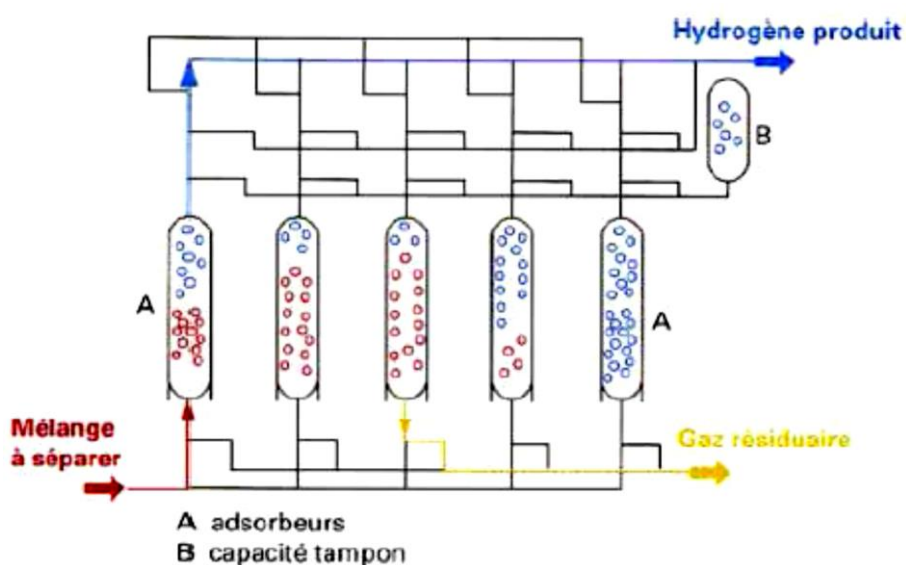
**Figure II.4** : Principe de la séparation par perméation du méthane et du CO<sub>2</sub> [13].

L'utilisation de membranes connaît actuellement un développement important pour la purification de l'hydrogène ou la séparation de fractions contenant de l'hydrogène tant en raffinerie que dans la pétrochimie, ainsi que pour la production d'azote à partir de l'air. La perméation est utilisée en concurrence ou en association avec l'adsorption et la cryogénie.

### II.2.2. Séparation par adsorption

Cette technique est relativement récente dans l'application à la séparation. Elle fait appel à des adsorbants (alumine, gels de silice, tamis moléculaires, charbons actifs, etc.) qui se présentent sous forme de cailloux, de billes, de lentilles ou de bâtonnets, dont les dimensions se situent, pour ces usages, entre 1 et 4 mm. L'adsorbant est généralement disposé en vrac dans un récipient, entre deux grilles ; il constitue un lit qui sera traversé par le gaz à séparer ou à épurer. L'adsorbant doit être poreux (macropores) afin que les molécules du fluide atteignent facilement l'élément actif constitué de micropores, sortes de cavernes microscopiques dont les ouvertures ont des dimensions qui s'apparentent aux diamètres des molécules (0,2 à 0,5 nm) [10].

Dans l'application à la séparation des gaz, l'utilisation industrielle des procédés mettant en œuvre l'adsorption (PSA pour *Pressure Swing Adsorption* et VSA pour *Vacuum Swing Adsorption*) remonte au début des années 80 (**Figure II.5**). Ces procédés sont souvent concurrents de la condensation fractionnée et de la distillation à basse température, mais sont aussi utilisés en combinaison avec celles-ci. Aujourd'hui, ils sont parfois concurrencés par la perméation. La capacité d'un adsorbant augmente généralement avec la pression partielle du composant et avec l'abaissement de la température.



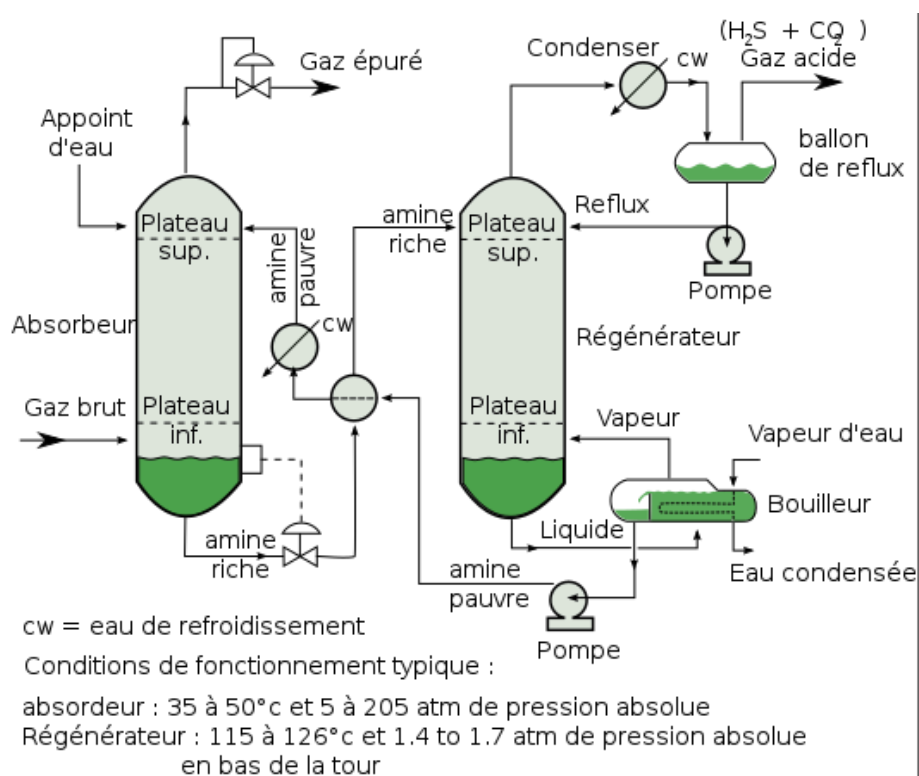
**Figure II.5 :** Diagramme d'écoulement d'une unité PSA à 5 adsorbeurs pour production de H<sub>2</sub> [10].

Les procédés PSA ont d'abord été appliqués à la séparation de l'hydrogène, gaz léger, dans des mélanges contenant des gaz plus lourds du type N<sub>2</sub>, CO, Ar, CH<sub>4</sub>, puis ensuite à la

séparation des gaz de l'air pour la production d'oxygène ou d'azote, mais à des niveaux de pureté peu élevés en comparaison avec ce que l'on obtient généralement par distillation.

### II.2.3. Séparation par absorption

Le procédé repose sur la propriété qu'ont certains liquides de dissoudre des corps contenus dans un mélange généralement gazeux. Le liquide de lavage et le gaz sont mis en contact à contre-courant, comme dans une colonne à distiller [14]. Il s'agit, par exemple, d'un lavage aux amines (en fait solution d'amines dans l'eau) qui ramène de quelques pour-cent à 100 ppm en volume la teneur en  $\text{CO}_2$  d'un gaz naturel avant sa liquéfaction (le  $\text{CO}_2$  étant légèrement soluble dans les hydrocarbures liquéfiés, il n'est pas indispensable de pousser plus avant son élimination). On complète par un lavage à l'eau pour éliminer les vapeurs d'amine ; on obtient alors un gaz saturé en vapeur d'eau que l'on séchera par adsorption par passage sur un lit d'alumine. Le gaz sera alors apte à un traitement à basse température.



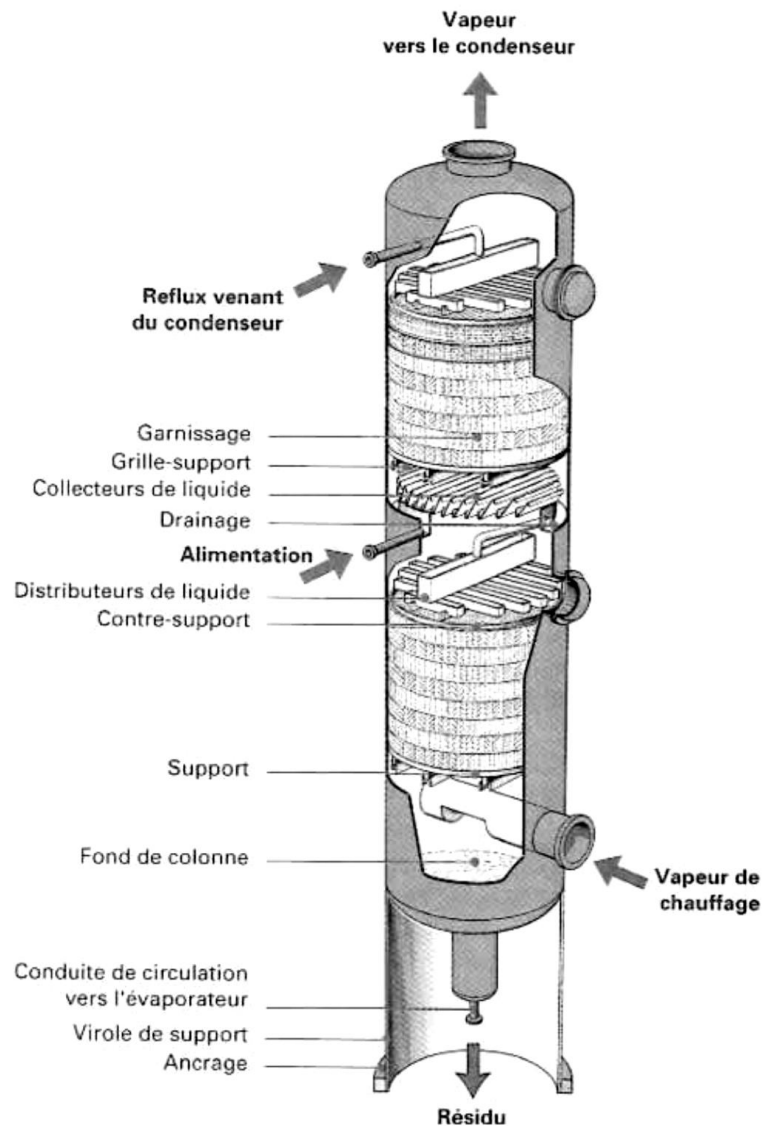
**Figure II.6** : Schéma de procédé d'une installation de traitement des gaz par une amine [14].

### II.2.4. Séparation par distillation

Le principe est bien connu : il s'agit de mettre en contact dans une colonne à distiller (Figure II.7), à contre-courant, une phase liquide descendante (écoulement par gravité) et une phase vapeur montante (écoulement forcé).

Le contact est réalisé :

- par barbotage (bulles à travers un liquide sur des plateaux) ;
- par chute de gouttelettes (écoulement du liquide dans un espace plus ou moins vide) ;
- par léchage par le gaz, de parois mouillées par le liquide qui ruisselle (colonne à garnissage en vrac ou structuré).



**Figure II.7 :** Schéma de principe d'une colonne soudée monobloc [10].

Le principe de fonctionnement d'une colonne de distillation est le même à basse température qu'à tout autre température [10]. C'est l'importance grandissante, avec l'abaissement de la température, des « irréversibilités selon Carnot » qui a conduit aux quelques particularités comme des conditions de fonctionnement difficiles, un nombre d'étages

théoriques très important (plus d'une centaine) ou encore de fortes pertes de charges (3 mbar par étage théorique).

#### **II.2.5. Séparation par condensation fractionnée**

Dans certains cas, qui concernent souvent des mélanges constitués d'hydrogène, gaz léger, et d'un ensemble de constituants plus lourds, le traitement commence par des étapes de refroidissement au cours desquelles on soutire les fractions condensées. Cette condensation peut être à contact ou à reflux. Les liquides recueillis à un ou plusieurs niveaux de températures sont détendus dans une vanne et vaporisés en retour pour apporter le froid nécessaire à leur condensation [10]. La fraction gazeuse restante est détendue partiellement dans une turbine avant d'être, elle aussi, réchauffée en retour. Cette détente avec production d'énergie (on dit « avec travail extérieur ») constitue un appoint frigorifique qui vient en complément de l'effet Joule-Thomson.

# ***CHAPITRE III : PROCÉDÉS DE LIQUÉFACTION DES GAZ PERMANENTS***

## **Chapitre III : Procédés de liquéfaction des gaz permanents**

Les procédés cryogéniques de liquéfaction des gaz répondent à plusieurs besoins essentiels dont l'obtention de gaz purs à partir d'un mélange de gaz (notamment de l'oxygène à partir de l'air), la facilitation du transport des gaz (par exemple dans le cas du gaz naturel liquéfié GNL) ou encore l'usage des basses températures (refroidissement). On liquéfie un gaz en réussissant à le comprimer tout en baissant sa température. Pour se faire, on a recours dans l'industrie à plusieurs types de procédés basés sur la détente adiabatique et la détente de Joule-Thompson. Les principaux procédés rencontrés en industrie sont basés sur les cycles de Bryton inversé, de Linde, de Claude et à cascade.

La plupart des procédés de liquéfaction utilisés en industrie reposent sur la production de froid par détente d'un gaz dans une machine. Cette technique appelée « détente avec travail extérieur » est intuitive : de même que la compression adiabatique chauffe le gaz, la détente adiabatique dans un détendeur à piston ou dans une turbine le refroidit et, de même que la quantité de chaleur apportée au gaz est égale au travail de compression fourni, la quantité de chaleur retirée au gaz est égale à l'énergie récupérée.

### **III.1. Cycle de Brayton inversé**

Le cycle de Brayton inversé est un cycle isentropique qui ne fait pas appel à l'effet Joule-Thomson ; il peut donc être mis en œuvre avec un gaz parfait. Le froid est produit par la détente du gaz dans une machine. La chaleur est extraite du système sous forme de travail mécanique. On notera que la température la plus basse du système est celle d'échappement de la machine.

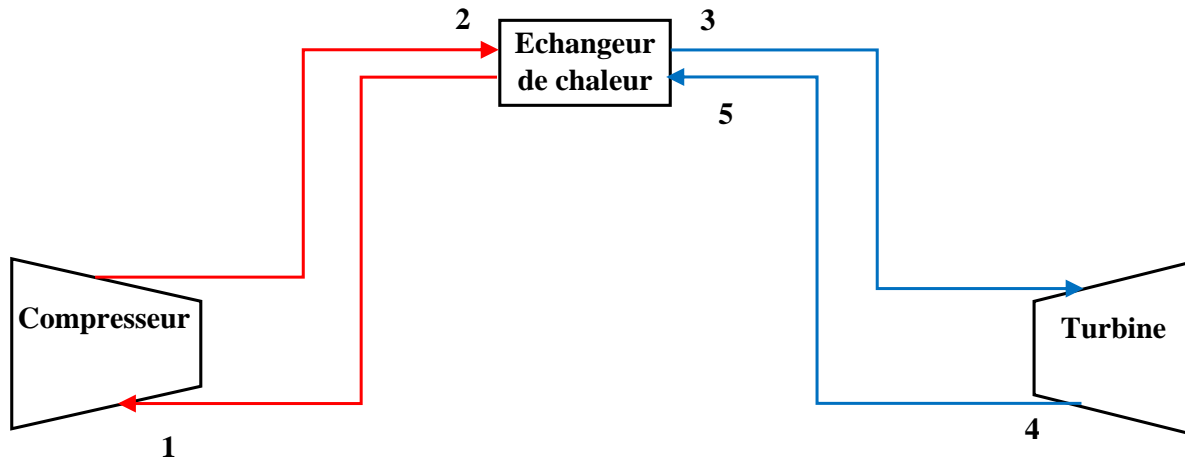
#### **III.1.1. Principe**

Le cycle de Brayton inversé utilise la détente quasi isentropique avec travail extérieur et il est souvent appliqué dans le cas de l'hélium [15]. La **Figure III.1** représente le schéma de mise en œuvre du cycle de Brayton inversé. L'utilisation de ce principe pour la liquéfaction des gaz est difficile car il conduit à l'obtention de liquide à l'intérieur même de la machine effectuant la détente. Or la présence de liquide au-delà de quelques pourcents dans le gaz pose des problèmes mécaniques dans ce type de machine. Néanmoins cette méthode est utilisée à large échelle pour l'épuration de gaz de leurs impuretés condensables [16].

Le gaz pénètre dans le compresseur sous conditions ambiantes, ce qui entraîne l'augmentation de sa température. Cette chaleur est par la suite évacuée via un appareil de



refroidissement jusqu'à revenir à température ambiante ; le gaz subit alors une compression isotherme. Ensuite, il passe dans un échangeur de chaleur. Après cela, le gaz est détendu dans une turbine de manière isentropique. Le liquide est alors séparé et le gaz non liquéfié est retourné au compresseur après avoir assuré le refroidissement du gaz.



**Figure III.1** : Représentation schématique du cycle de Brayton inversé.

### **III.1.2. Représentation**

La **Figure III.2** représente le cycle de Brayton inversé sur un diagramme T-S. Il est constitué des étapes suivantes :

**a) Compression isotherme 1-2**

Elle correspond à la compression du gaz admis dans le compresseur.

**b) Refroidissement isobare 2-3**

Qui s'effectue dans l'échangeur de chaleur à contre-courant entre le gaz comprimé chaud et le gaz non liquéfié froid.

**c) Détente isentropique 3-4**

Elle s'effectue dans la turbine.

**d) Chauffage isobare 4-5-1**

Chauffage isobare du gaz non liquéfié (fraction vapeur) dans l'échangeur de chaleur à contre-courant.

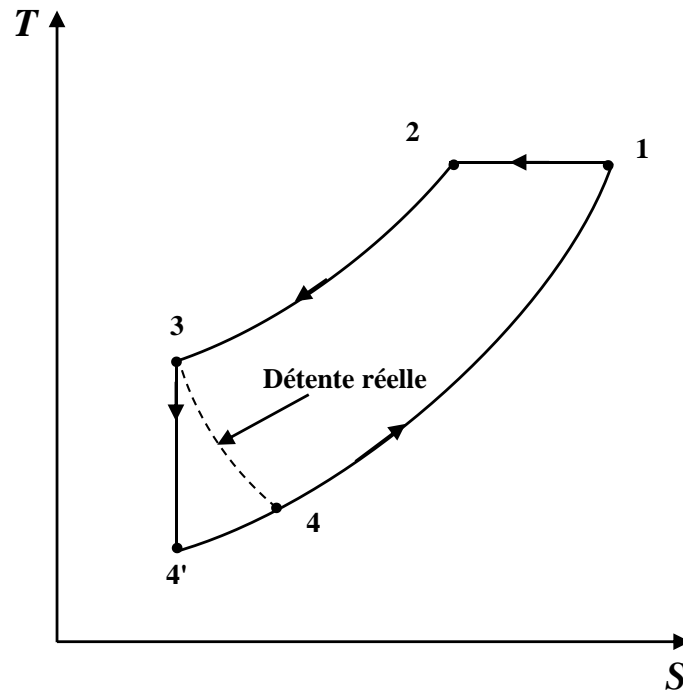


Figure III.2 : Représentation du cycle de Brayton inversé sur un diagramme T-S.

## III.2. Cycle de Linde-Hampson

Le cycle Linde-Hampson est un cycle isenthalpique utilisé dans la liquéfaction des gaz, en particulier pour la séparation de l'air.

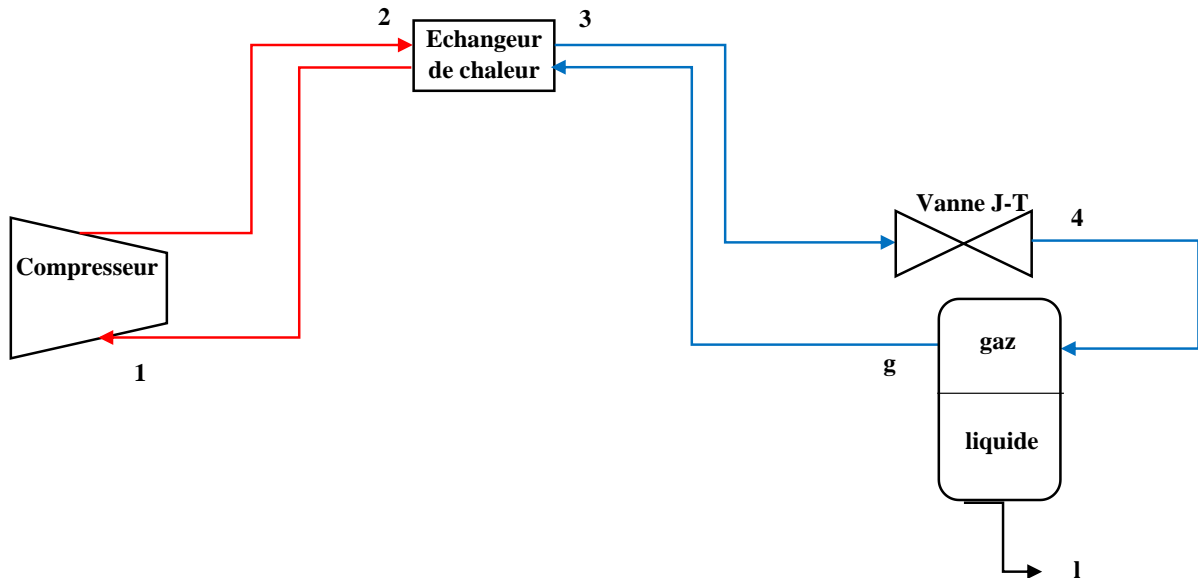
### III.2.1. Principe

Joule et Thomson ont mis en évidence qu'un gaz réel soumis à une détente isenthalpique (sans échange thermique ou mécanique avec l'extérieur) pouvait sous certaines conditions de pression et température voire sa température baisser [15]. Ce phénomène n'était pas prédit par la théorie des gaz parfaits, puisque 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. L'effet Joule-Thomson a été mis à profit par Carl von Linde en 1895 pour liquéfier l'air. Ce cycle frigorifique est depuis appelé Cycle de Linde ou Linde-Hampson.

Le gaz pénètre dans le compresseur sous conditions ambiantes, ce qui entraîne l'augmentation de sa température. Cette chaleur est par la suite évacuée dans un appareil de refroidissement jusqu'à revenir à la température initiale ; le gaz subit alors une compression isotherme réversible car l'effet Joule-Thomson sera d'autant plus important que la pression sera élevée et la température basse (l'énergie potentielle d'attraction des molécules croît avec l'augmentation de la densité de molécules). Ensuite, il passe dans un échangeur de chaleur à contre-courant avec le gaz non liquéfié à basse pression où sa température diminue en dessous

de la température d'inversion du fluide de travail. Après cela, le gaz se détend isenthalpiquement à travers une vanne de J-T, de sorte que sa température diminue constamment jusqu'à qu'elle atteigne la température critique suffisante pour le liquéfier partiellement le gaz. Le liquide est alors séparé et le gaz non liquéfié est retourné au compresseur après avoir assuré le refroidissement du gaz haute pression.

Un appoint en gaz frais est fait à l'entrée du compresseur pour compenser le liquide produit. La **Figure III.3** schématise le principe de mise en œuvre du cycle de Linde-Hampson.



**Figure III.3** : Représentation schématique du cycle de Linde-Hampson.

### III.2.2. Représentation

La **Figure III.4** illustre la représentation du cycle de Linde-Hampson sur un diagramme T-S. Il est constitué des étapes suivantes :

**a) Compression isotherme 1-2**

Elle correspond à la compression du gaz admis dans le compresseur.

**b) Refroidissement isobare 2-3**

Qui s'effectue dans l'échangeur de chaleur à contre-courant entre le gaz comprimé chaud et le gaz non liquéfié froid.

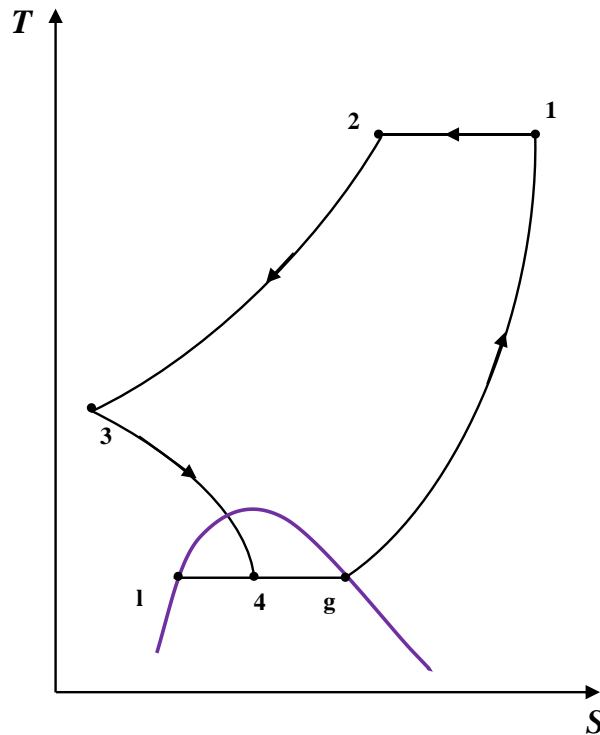
**c) Détente isenthalpique 3-4**

Elle s'effectue dans une vanne de Joule-Thomson jusqu'à température critique.

**d) Chauffage isobare 4-g-1**

Chauffage isobare du gaz non liquéfié (fraction vapeur) dans l'échangeur de chaleur à contre-courant.

Finalement la fraction liquide est recueillie en point l. Dans un système idéal, la totalité du gaz comprimé est liquéfié ce qui est évidemment impossible dans la pratique.



**Figure III.4 :** Représentation du cycle de Linde-Hampson sur un diagramme T-S.

**III.2.3. Paramètres de liquéfaction**

La performance des systèmes de liquéfaction (quel que soit le cycle utilisé) peut être quantifiée par trois paramètres différents :

- Le travail requis pour liquéfier le gaz par rapport au débit de gaz comprimé (travail du compresseur) ;
- La fraction totale de gaz liquéfié (taux de liquéfaction) ;
- Le travail requis par rapport au débit de gaz liquéfié.

Ces trois paramètres seront fonction de l'état d'entrée et sortie du compresseur (enthalpie, entropie et température) et de l'état liquide final.

❖ **Travail dépensé par le compresseur :**

$$\frac{W_c}{q_m} = [T_1 (S_1 - S_2) - (h_1 - h_2)]$$

**NB :** le débit massique est conservé ( $q_{m1} = q_{m2} = q_m$ )

❖ **Taux de liquéfaction :**

$$y = \left[ \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_l} \right]$$

Avec  $h_l$  : enthalpie spécifique du liquide récupérée à la fin (point l).

❖ **Le travail requis par rapport au débit de gaz liquéfié**

En combinant les deux précédentes équations on obtient la fraction du débit total de gaz liquéfié qu'on va noter  $W_c/q_{ml}$  :

$$\frac{W_c}{q_{ml}} = \frac{W_c}{y \cdot q_m} = [T_1 (S_1 - S_2) - (h_1 - h_2)] \left[ \frac{h_1 - h_l}{h_1 - h_2} \right]$$

La performance du cycle de Linde peut être améliorée en faisant en sorte que le gaz à l'entrée de l'échangeur (état 2) sorte à une température inférieure à la température ambiante, on parle alors de cycle de Linde avec pré-refroidissement. Pour ce faire, on rajoute un système de refroidissement utilisant soit du CO<sub>2</sub> soit de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) afin de refroidir le gaz en sortie de compression.

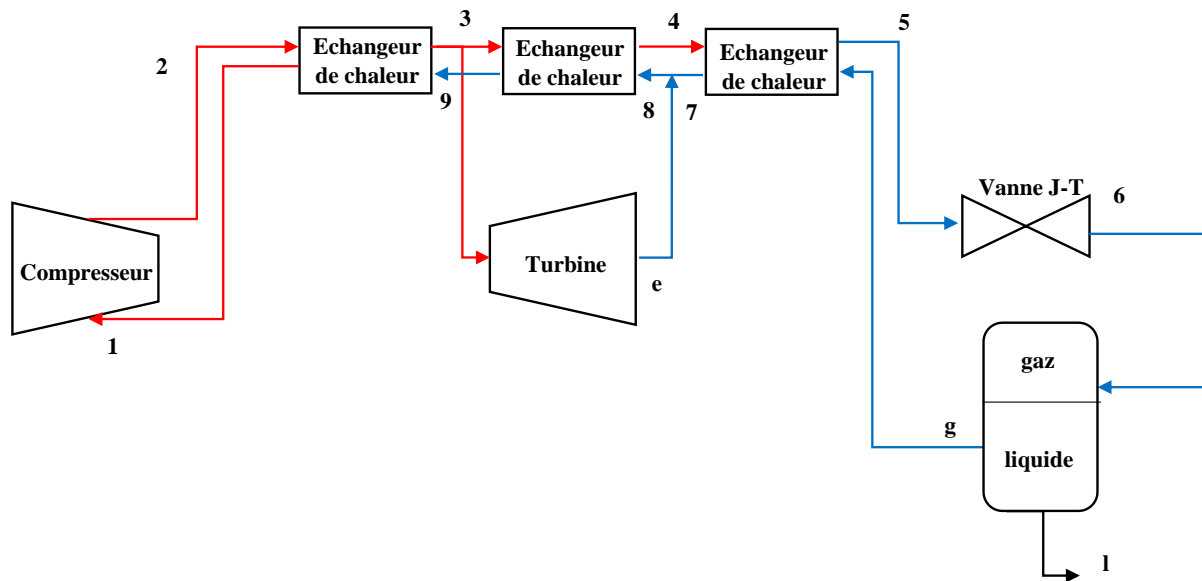
### III.3. Cycle de Claude

Le cycle de Claude est venu perfectionner le processus de liquéfaction de l'air par procédé Linde en associant l'utilisation d'une machine de détente et d'une vanne à effet Joule-Thomson (donc de combiner le cycle de Linde et le cycle de Baryton inversé), ce qui en fait un cycle dit "mixte".

#### III.3.1. Principe

L'objectif de la turbine est double : provoquer un refroidissement important du gaz, qui permettra par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur de refroidir le gaz issu de la compression isotherme ; et produire du travail mécanique.

Le cycle de Claude associe deux détente, une isenthalpique et l'autre isentropique. Après une compression isotherme, le gaz est refroidi dans un premier échangeur et à la sortie de cet échangeur, une fraction  $x$  de gaz haute pression refroidi est envoyée dans la turbine (généralement vers 15%) servant à la détente isentropique d'un grand pourcentage du gaz pressurisé [17]. Ce gaz, maintenant à très basse température est dévié vers le deuxième échangeur de chaleur ou il rejoint la ligne montante des gaz frais (sortant de l'échangeur 3) pour pré-refroidir le gaz à basse pression. Le reste du cheminement est identique à celui du cycle de Linde.



**Figure III.5 :** Représentation schématique du cycle de Claude.

### III.3.2. Représentation

La **Figure III.6** illustre la représentation du cycle de Claude sur un diagramme T-S. Il est constitué des étapes suivantes :

**a) Compression isotherme 1-2**

Elle correspond à la compression du gaz admis dans le compresseur.

**b) Refroidissement isobare 2-3**

Qui s'effectue dans le premier échangeur de chaleur à contre-courant entre gaz comprimé chaud et le gaz non liquéfié froid.

**c) Détente isentropique 3-e**

Qui s'effectue dans la turbine.

**d) Refroidissement isobare 3-4**

Qui s'effectue dans le deuxième échangeur de chaleur à contre-courant entre le gaz non envoyé dans la turbine et le mélange entre gaz non liquéfié froid et gaz détendu.

**e) Refroidissement isobare 4-5**

Qui s'effectue dans le troisième et dernier échangeur de chaleur à contre-courant entre gaz chaud et le gaz non liquéfié froid.

**f) Détente isenthalpique 5-6**

Elle s'effectue dans une vanne de Joule-Thomson jusqu'à température critique.

**g) Chauffage isobare g-7**

Chauffage isobare du gaz non liquéfié (fraction vapeur) dans le troisième échangeur de chaleur à contre-courant.

**h) Refroidissement isobare 7-8**

Pré-refroidissement du gaz non liquéfié (fraction vapeur) par le gaz détendu et refroidi qui s'effectue dans le deuxième échangeur de chaleur.

**i) Chauffage isobare 8-9-1**

Chauffage isobare du gaz non liquéfié dans le premier échangeur de chaleur.

Finalement la fraction liquide est recueillie en point l.

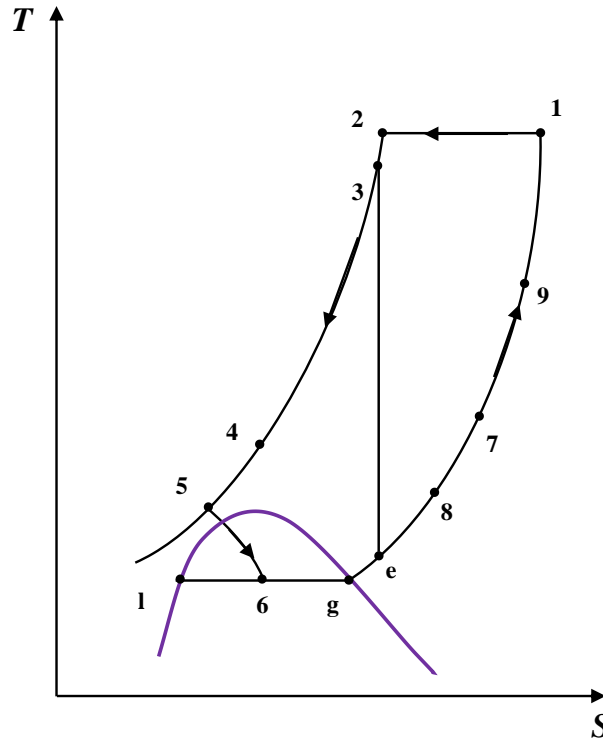


Figure III.6 : Représentation du cycle de Claude sur un diagramme T-S.

### III.3.3. Paramètres de liquéfaction

❖ Travail dépensé par le compresseur :

$$\frac{W_c}{q_m} = [T_1 (S_1 - S_2) - (h_1 - h_2)] - x((h_3 - h_e))$$

NB : le débit massique est conservé ( $q_{m1} = q_{m2} = q_m$ )

❖ Taux de liquéfaction :

$$y = \left[ \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_l} \right] + x \left[ \frac{h_3 - h_e}{h_1 - h_l} \right]$$

Avec  $h_e$  : enthalpie spécifique en sortie de turbine (point e).

❖ Le travail requis par rapport au débit de gaz liquéfié

$$\frac{W_c}{q_{ml}} = \frac{W_c}{y \cdot q_m} = \frac{1}{y} [[T_1 (S_1 - S_2) - (h_1 - h_2)] - x(h_3 - h_e)]$$

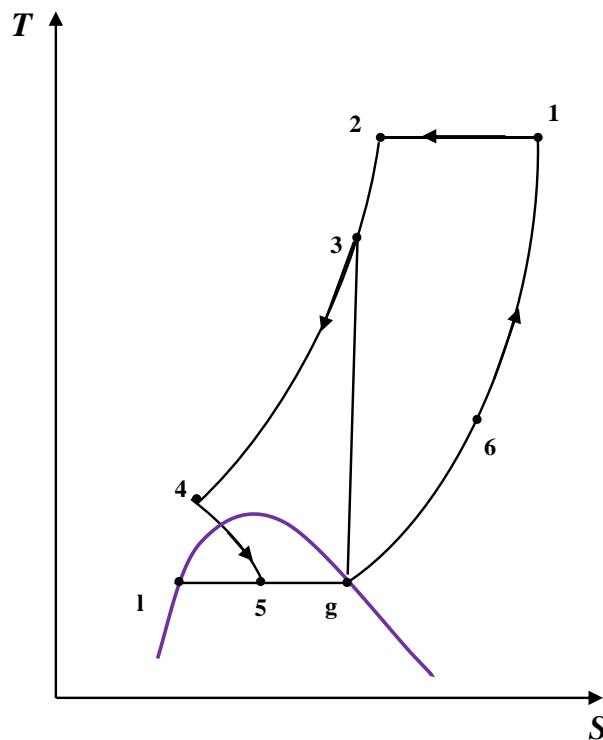


### III.3.4. Variantes

#### ➤ Cycle de Kapitza

Ce cycle fut mis au point par Kapitza en 1939 et il correspond à modification du cycle de Claude ou le troisième échangeur de chaleur est éliminé, ce qui permet à la fraction en sortie de turbine de rejoindre directement le gaz non liquéfié (point g). De même, le premier échangeur de chaleur dans le système de Kapitza est en fait un ensemble de régénérateurs valvés, qui combine le processus de refroidissement avec le processus de purification.

L'autre modification notable est l'utilisation d'un moteur d'expansion rotatif au lieu de mouvement alternatif turbine.



**Figure III.7 :** Représentation du cycle de Kapitza sur un diagramme T-S.

#### ➤ Cycle de Heylandt

Le cycle Heylandt est une autre version modifiée du cycle Claude dans laquelle le premier échangeur de chaleur à basse température est éliminé du système. De ce fait la fraction de gaz envoyée dans la turbine est directement en sortie de compression.

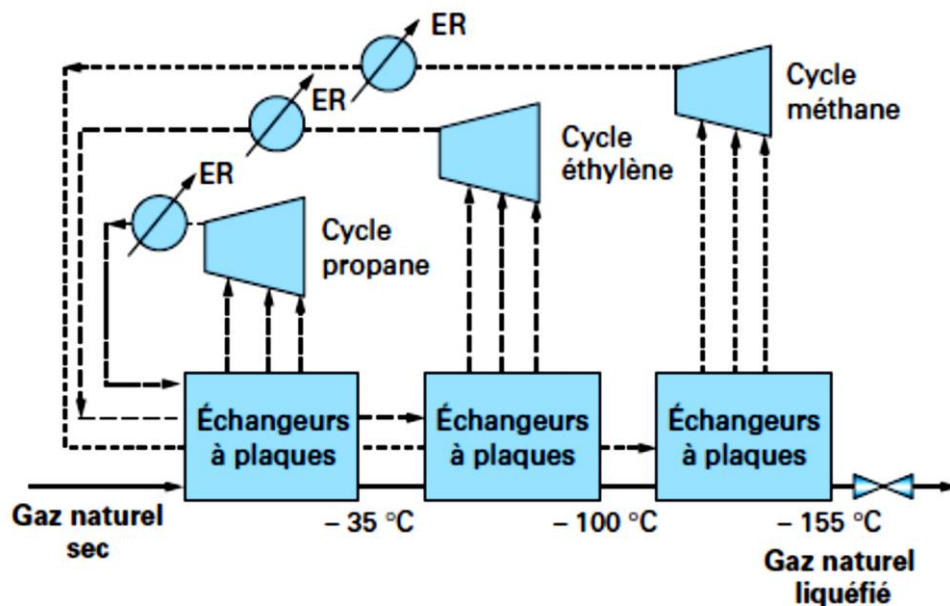
### III.4. Cycle à cascade

Ce procédé de liquéfaction est le plus ancien industriellement parlant mais il est revenu en faveur récemment du fait de la simplicité de sa mise en pratique notamment dans le cas du GNL.

#### III.4.1. Principe

Ce procédé de liquéfaction est utilisé dans le cas du gaz naturel et il se compose de trois cycles à corps purs qui sont imbriqués en cascade (voir **Figure III.8**) :

- un premier **cycle à propane** permet de condenser l'éthylène du deuxième cycle et de refroidir autour de  $-35\text{ °C}$  le gaz naturel et le méthane du 3<sup>ème</sup> cycle ;
- le **cycle éthylène** permet de condenser le méthane et de liquéfier le gaz naturel aux alentours de  $-100\text{ °C}$  ;
- le dernier, **cycle méthane**, sous-refroidi le gaz naturel autour de  $-150\text{ °C}$  avant envoi au stockage après le flash final autour de  $-160\text{ °C}$ .

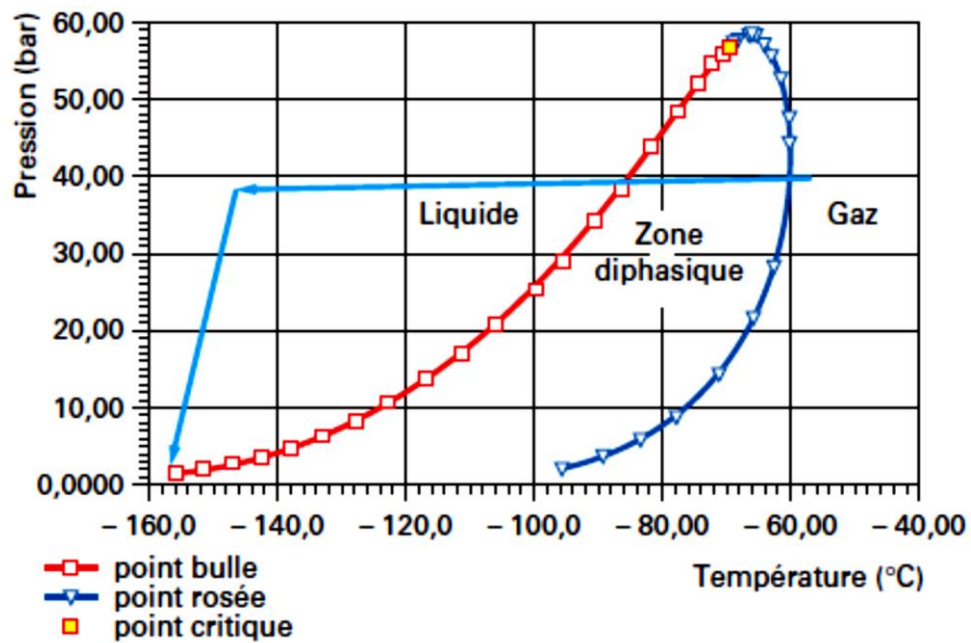


**Figure III.8** : Schéma simplifié du procédé à cascade [16].

#### III.4.2. Représentation

Ce cycle est utilisé pour liquéfier le gaz naturel suivant le chemin thermodynamique indiqué en **Figure III.9**. Le gaz est refroidi sous pression, puis il atteint une zone où les phases gaz et liquide coexistent, puis il devient totalement liquide sous pression, il est ensuite sous-refroidi, et enfin détendu pour être stocké à une pression sensiblement atmosphérique. Les

différents procédés industriels réalisant ce type de liquéfaction sont tous basés sur des cycles à compression-détente.



**Figure III.9 :** Chemin thermodynamique de liquéfaction de gaz naturel [16].

***CHAPITRE IV : APPLICATIONS  
CRYOGÉNIQUES***

## **Chapitre IV : Applications cryogéniques**

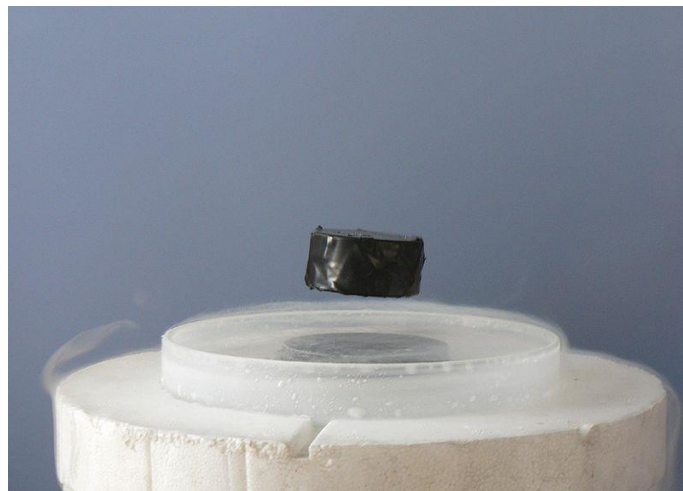
On avait vu dans le premier chapitre que les procédés cryogéniques étaient utilisés dans différents domaines d'applications. Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de deux exemples de secteur où la cryogénie occupe une place prépondérante : l'étude de la supraconductivité et l'industrie de l'agroalimentaire.

### **IV.1. Supraconductivité**

La supraconductivité est aujourd'hui une technologie clé du domaine des grands accélérateurs de particules, leur permettant d'atteindre des énergies de faisceau élevées tout en limitant leurs dimensions et leur consommation électrique. Les dispositifs supraconducteurs à basse température requièrent des systèmes cryogéniques puissants à l'hélium liquide et, dans certains cas, superfluide. La cryogénie permet en outre d'assurer l'ultravide qui règne dans les tubes de faisceau et de garantir la stabilité des faisceaux.

#### **IV.1.1. Principe**

La supraconductivité est un phénomène, découvert dès 1911, dont la principale propriété est de rendre le matériau parfaitement et brutalement conducteur d'électricité en dessous d'une température dite critique [18]. Autrement dit, la supraconductivité est l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique par effet Meissner, qui correspond au fait qu'un échantillon soumis à un champ magnétique extérieur expulse celui-ci lorsqu'il est refroidi en dessous de sa température critique, à l'intérieur de certains matériaux dits supraconducteurs.



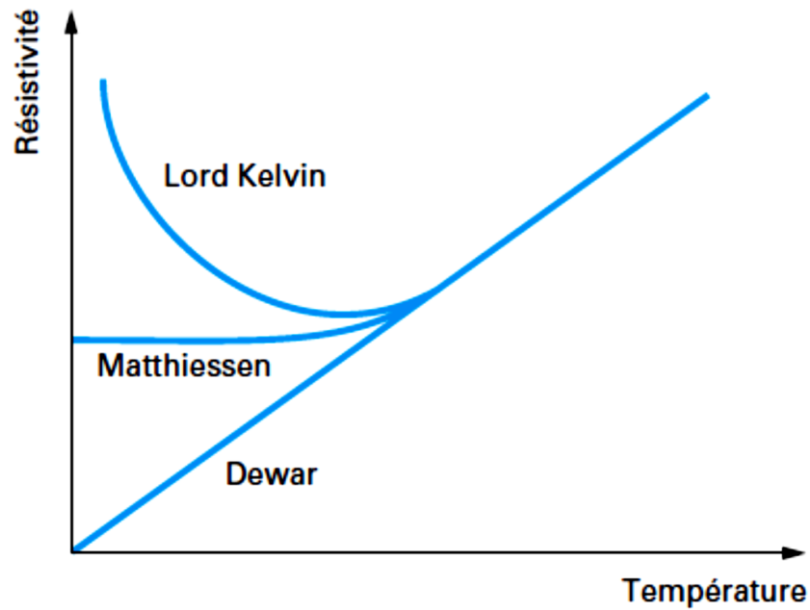
**Figure IV.1 :** Aimant en lévitation magnétique au-dessus d'un supraconducteur à haute température critique (effet Meissner) [19].

Cependant, il a fallu attendre les années 1960 pour voir les premières applications réelles des supraconducteurs qui restent néanmoins encore aujourd'hui limitées à certaines niches. La découverte d'oxydes supraconducteurs présentant des températures critiques supérieures à 80 K, d'où le terme de « supraconducteurs à haute température critique », rend possible le développement commercial des applications supraconductrices telles que dans le domaine du transport et stockage de l'énergie, les électro-aimants, de l'imagerie médicale etc. [3].

#### **IV.1.2. Historique [18]**

La supraconductivité fut découverte sur un filament de mercure en 1911 par Gilles Holst, travaillant sous la direction d'Heike Kammerling Onnes au laboratoire de Leiden (Pays-Bas). Ce physicien avait été le premier, en 1909, à réussir à liquéfier l'hélium (à une température de 4,2 K). Découvertes en 1867 dans le spectre du soleil, les premières traces d'hélium ont été trouvées sur terre seulement en 1895. Outre des systèmes de réfrigération performants, Kammerling Onnes possédait de l'hélium, gaz précieux et extrêmement rare à cette époque. Pour départager les théories de Lord Kelvin, Matthiessen et Dewar (**Figure IV.2**), H. Kammerling Onnes avait entrepris la mesure des résistivités des métaux à basse température, d'où sa découverte de la supraconductivité. Beaucoup plus récemment, en 1986, une nouvelle classe de matériaux, les oxydes supraconducteurs, a été découverte avec la particularité de présenter des températures critiques nettement plus élevées (supérieures à 80 K), rendant possible le développement commercial des applications supraconductrices. En 2001, de nouveaux matériaux supraconducteurs ont été découverts, le diborure de magnésium ( $\text{MgB}_2$ ), un film de polymère à base de polythiophène déposé sur un substrat d'alumine ou d'or et enfin un fullerène dopé et inséré dans un transistor avec une température critique de 117 K augmentant encore plus le champ d'application potentielle de la supraconductivité.

Par rapport aux matériaux organiques, la supraconductivité avait été découverte dans des composés à transfert de charge, en 1979 par D. Jérôme et ses collègues. La température critique n'était alors que d'environ 1 K et monta jusqu'à 10 à 13 K. En 1991, E.F. Hébard mit en évidence la supraconductivité dans des fullerènes dopés et la température critique de 117 K a été obtenue en 2001.



**Figure IV.2 :** Différentes théories existant en 1911 sur la résistivité des métaux à basse température [18].

#### **IV.1.3. Mise en œuvre**

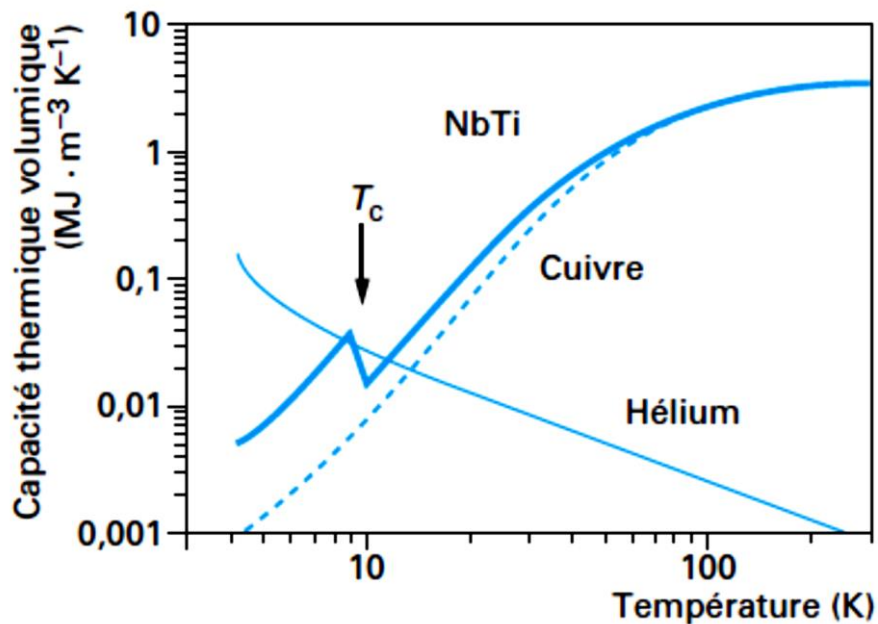
La mise en œuvre de la supraconductivité est donc intimement liée à la température critique ( $T_c$ ) du matériau. Elle correspond à la température à laquelle le matériau voit sa résistivité électrique tomber au-dessous de toute valeur mesurable. La transition entre les états normal et supraconducteur apparaît dans un intervalle de température extrêmement réduit pour des matériaux très purs et de quelques milli Kelvin pour les matériaux à basses températures critiques [18].

C'est ici que va intervenir la cryogénie afin de permettre justement l'obtention de cet état de température critique en plus de l'effet de cryostabilisation qui conduit à des aimants extrêmement stables quelles que soient les perturbations, mais assez volumineux et lourds, donc coûteux. Le principal fluide cryogénique utilisé dans la recherche en supraconductivité est l'hélium.



**Figure IV.3** : Installation de liquéfaction d'hélium [20].

La cryostabilisation repose sur les capacités du fluide de refroidissement à extraire l'énergie liée aux perturbations. Comme le montre la **Figure IV.4**, la capacité thermique à pression constante de l'hélium devient importante à basse température par rapport aux autres matériaux. L'hélium est donc un réservoir enthalpique très important à basse température et un refroidissement direct par de l'hélium favorise la stabilisation.



**Figure IV.4** : Chaleurs spécifiques de quelques matériaux en fonction de la température [19].



La cryostabilisation des supraconducteurs à haute température critique se pose en des termes quelque peu différents. Le fonctionnement à plus haute température conduit en effet à une sensibilisation bien moindre aux perturbations extérieures puisque les capacités thermiques augmentent très rapidement avec la température. Les capacités thermiques sont multipliées par 200 entre les températures de 4 et 20 K. Un conducteur supraconducteur est intrinsèquement plus stable dès qu'il fonctionne à des températures supérieures à 20 K, d'autant que les marges en température sont plus fortes qu'avec les supraconducteurs conventionnels.

Outre le refroidissement de supraconducteurs, il peut se révéler nécessaire de faire fonctionner un accélérateur de particules à température cryogénique pour bénéficier de la faible résistivité électrique des conducteurs classiques, comme le cuivre. En effet, la circulation de particules chargées constitue un courant électrique qui induit des courants « images » dans la paroi métallique du tube de faisceau, produisant de la dissipation de puissance et des champs électromagnétiques qui interagissent avec les faisceaux en circulation.

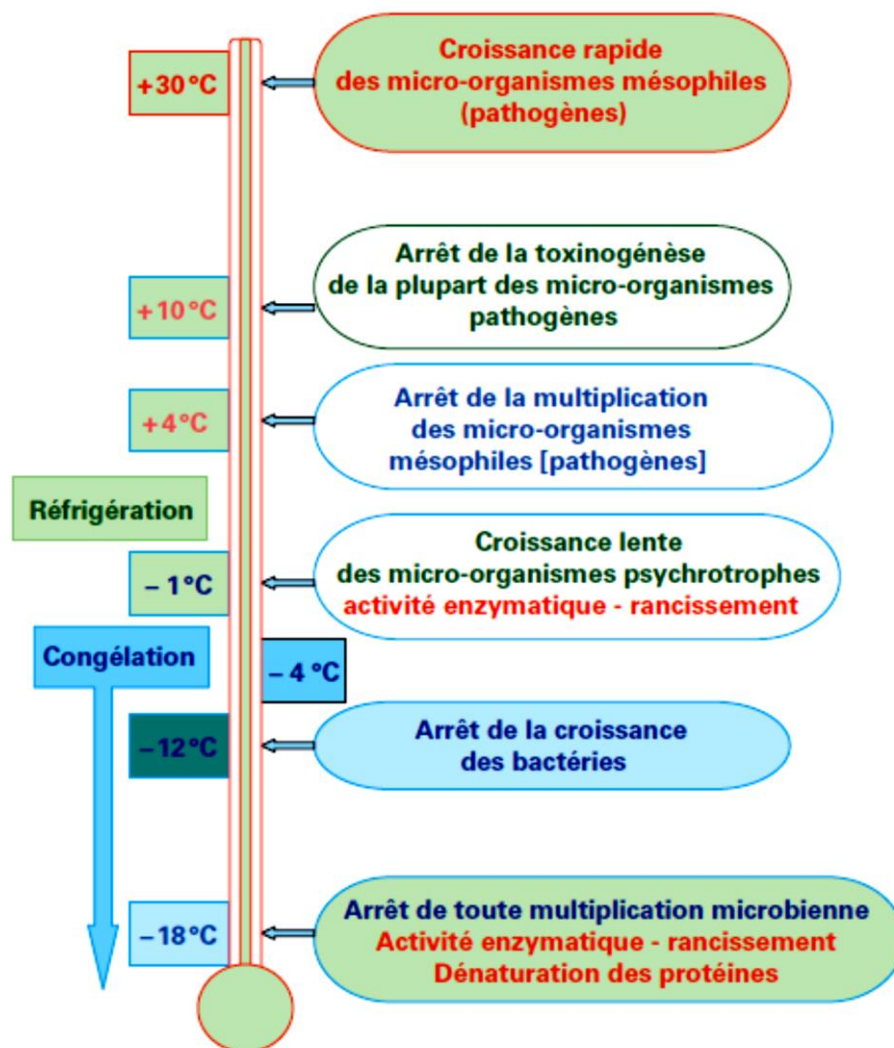
## **IV.2. Agroalimentaire**

L'application du froid aux denrées alimentaires est le seul procédé de conservation qui ne dénature pas, dans le cas de la réfrigération, ou très peu, dans le cas de la congélation, la denrée [21]. L'abaissement de la température d'une denrée alimentaire se traduit par un ralentissement des réactions biochimiques qui y ont lieu. C'est dans cette optique que la cryogénie intervient afin d'assurer une production de froid continue. En effet, l'azote ou le dioxyde de carbone sont des auxiliaires technologiques pouvant être employés sans réserve pour la réfrigération et la congélation des aliments et sont compatibles avec tous les aliments.

### **IV.2.1. Intérêt**

Commençons d'abord par définir deux termes importants du lexique de la conservation des aliments, à savoir d'abord, la **réfrigération**, dont le sens premier est le refroidissement artificiel d'un corps. Pour une denrée alimentaire, on utilise ce terme pour un refroidissement à une température supérieure à sa température de congélation commençante. Le deuxième terme souvent rencontré et le mot **congélation** qui désigne le phénomène de la transformation de l'eau en glace et par extension la transformation physique des produits qui en résulte ; il s'est vu détrôner par le mot **surgélation** et les congélateurs sont devenus des « surgélateurs ». Le terme « surgelé » est utilisé pour désigner un produit congelé rapidement à cœur et dont la température est abaissée au moins à  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , voire en dessous, pour y être conservé [21].

Dans les produits congelés, les processus biologiques, bactériologiques, chimiques et physiques sont fortement ralentis voire stoppés (voir **Figure IV.5**).



**Figure IV.5** : Application du froid aux denrées alimentaires [21].

Les processus de congélation traditionnels sont relativement lents. Durant la congélation, les cristaux de glace se formant, ont le temps de coalescer et forment des cristaux de taille plus importante, qui peuvent se former aussi bien à l'intérieur des cellules du produit qu'entre celles-ci. Ils endommagent ainsi la structure cellulaire et l'enveloppe des aliments [22].

Lors d'une congélation cryogénique, on opère avec de très fortes différences de température, ce qui permet une vitesse extrêmement élevée de surgélation. Les nombreux petits cristaux se formant lors de cette congélation n'ont pas le temps de coalescer et se forment uniquement à l'intérieur des parois cellulaires de l'aliment. Les aliments une fois décongelés ont une meilleure fraîcheur et conservent mieux leurs propriétés organoleptiques (aspect,

structure, couleur, goût). Les composants importants comme les vitamines sont préservés, même pour les aliments les plus sensibles.

De plus, le froid cryogénique peut présenter d'autres avantages. En effet, l'intégration des applications cryogéniques dans les lignes de production permet par exemple : la mise en place de températures standardisées, un meilleur débit, d'assurer la stabilité du produit nécessaire à sa transformation ultérieure, une efficacité accrue et une durée de conservation prolongée. Une variante intéressante est la combinaison du froid cryogénique et du froid mécanique. Par utilisation des avantages des deux technologies du froid, on obtient un résultat optimal en termes de qualité, de coût et de rendement. La capacité d'une installation mécanique existante peut être augmentée par le froid cryogénique. Des investissements importants dans une nouvelle et plus grande installation de congélation mécanique peuvent ainsi être évités ou retardés.

Les applications cryogéniques fréquemment utilisées sont :

- La congélation choc ;
- L'enrobage d'aliments ;
- La cristallisation et la granulation de liquides et de graisses ;
- Le refroidissement après cuisson ;
- Le durcissement et la stabilisation de surfaces ;
- Le refroidissement des processus de mélange et de pétrissage ;
- Le refroidissement des processus de broyage ;
- Le transport réfrigéré (pour produits frais et surgelés).

On va s'intéresser particulièrement au cas de la congélation choc qui reste l'application cryogénique la plus classique dans l'industrie agroalimentaire.

#### **IV.2.2. Congélation choc**

Celle-ci peut être réalisée dans un tunnel de congélation (**Figure IV.6**) ou dans une cellule de congélation (**Figure IV.7**). L'eau contenue dans le produit est cristallisée tellement rapidement lors de la congélation choc, que les pertes de poids sont minimales et la qualité des denrées alimentaires congelées optimale. Les avantages les plus notables sont : moins de

brûlures de congélation, moins d'eau qui goutte durant la décongélation et une meilleure restitution de la fraîcheur d'origine après cette décongélation [22].

Le tunnel de congélation est de loin l'installation cryogénique la plus polyvalente et la plus souvent employée. Ils peuvent être utilisés pour la quasi-totalité des produits alimentaires : de la viande à la charcuterie en passant par le poisson, les plats cuisinés et les légumes jusqu'aux pâtisseries. Le tunnel de congélation s'intègre parfaitement aux lignes de production. Son haut rendement se fonde sur une utilisation optimale du gaz froid. Le réfrigérant cryogénique est pulvérisé sur l'aliment et le gaz froid qui se dégage est dirigé à contre-courant sur le produit. La régulation de la pulvérisation se fait à l'aide d'une sonde thermique. La chaleur du produit est extraite par la vaporisation voire la sublimation et le réchauffement du gaz. Le gaz froid réchauffé est dirigé vers l'extérieur par l'intermédiaire d'un dispositif d'aspiration actif.



**Figure IV.6 :** Tunnel de congélation [22].

La cellule de congélation, quant à elle, est adaptée au refroidissement par charges successives, à la réfrigération et à la congélation d'aliments. Le réfrigérant cryogénique est pulvérisé sur le côté de la chambre. Le gaz froid est ventilé à l'aide de ventilateurs, ce qui assure une réfrigération ou une congélation particulièrement régulière. En règle générale, les cellules de congélation ne requièrent pas de dispositif d'aspiration actif car le gaz froid est évacué à l'extérieur, au moyen d'une gaine d'évacuation d'air, par la surpression créée à l'intérieur de la chambre. Le congélateur allie polyvalence et flexibilité avec un haut rendement.



**Figure IV.7 :** Cellule de congélation [22].

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

## **Références bibliographiques**

- [1] : Chappel E, Böhm A. *Techniques du vide*. Université Joseph Fourier, France, 1999.
- [2] : Barron RF. *Cryogenic Systems (Second Edition)*. OUP USA, ISBN 978-0195035674, 1985.
- [3] : Bredy P. *Introduction à la cryogénie et à la supraconductivité*. ETBD Cargèse, France, 2013.
- [4] : Fournel JL. *Lignes de transfert cryogénique – Lignes isolées sous vide*. Techniques de l'ingénieur, BE9813, 2017.
- [5] : Dolégiéviez P. *Le vide dans les accélérateurs*. Ecole des Accélérateurs, France, 2016.
- [6] : Bredy P, Communal D, Gandit P, Gautier B, Kircher F, Rousset B, Thermeau JP *Températures cryogéniques - Thermomètres et fluides*. Techniques de l'ingénieur, R2810, 2004.
- [7] : Arianer J. *Technique du Vide*. DEA, cel-00092956, 2006.
- [8] : Hewitt GF. *Measurement of Two Phase Flow Parameters*. Academic Press, ISBN 978-0123462602, 1978.
- [9] : Gianese E. *Propriétés des fluides cryogéniques*. Techniques de l'ingénieur, BE9810, 2015.
- [10] : Petit P. *Séparation et liquéfaction des gaz*. Techniques de l'ingénieur, J3600, 1995.
- [11] : Lebrun P. *Cryophysique et Cryo-ingénierie*. CERN, Organisation européenne pour la Recherche Nucléaire, Bulletin de l'IIF, 2003.
- [12] : Sun LM, Thonnellier JY. *Perméation gazeuse*. Techniques de l'ingénieur, J2810, 2004.
- [13] : <https://www.slb.com/-/media/images/osf/gas-treatment/apura%20max.ashx?h=958&w=2068&la=en&hash=F83D251BEACE69B124E28B6B5A6F432D>
- [14] : *Amines washing machine*. Document technique, BASF, Allemagne, 2009.
- [15] : Gistau Baguer G. *Liquéfaction de l'hélium et réfrigération à l'hélium de moyennes et fortes puissances*. Techniques de l'ingénieur, BE9816, 2012.
- [16] : Fischer B, Ferschneider G. *Liquéfaction du gaz naturel*. Techniques de l'ingénieur, J3601, 2010.

- [17] : Damak C, Leducq D, Hoang HM, Negro D, Delahaye A. *Liquid Air Energy Storage(LAES) as a large-scale storage technology for renewable energy integration - A review of investigation studies and near perspectives of LAES*. International Journal of Refrigeration, 110, p208-218, 2020.
- [18] : Tixador P, Brunet Y. *Supraconducteurs - Bases théoriques*. Techniques de l'ingénieur, D2701, 2003.
- [19] : Tixador P, Brunet Y. *Supraconducteurs - Structure et comportement des fils*. Techniques de l'ingénieur, D2702, 2004.
- [20] : Lebrun P. *Cryogénie, supraconductivité et accélérateurs de particules : 50 ans de développements croisés*. Reflets de la Physique n° 53, p20-26, 2017.
- [21] : Derens-Bertheau E, Letang G. *Chaîne du froid - Conservation des aliments, produits réfrigérés et congelés*. Techniques de l'ingénieur, BE9770, 2017.
- [22] : *Cryogénie. Le froid au service de l'industrie alimentaire*. Document technique, Air Liquide, France, 2010.