

Cours de Cryogénie

3^{ème} année Licence Energétique L3
2022 - 2023

Contenu de la matière

Chapitre 1. Rappels thermodynamiques

Chapitre 2. Cycles à gaz (Brayton)

Chapitre 3. Cycles à changement de phase (Rankine)

Etude des cycles de turbine à vapeur à compression et détente

Chapitre 4. Principales méthodes industrielles d'obtention des basses températures

Chapitre 5. Cycles idéaux de liquéfaction et travail minimal

Chapitre 6. Cycles réels de liquéfaction

Chapitre 7. Séparation des gaz - aspects descriptifs de quelques procédés d'obtention des gaz industriels

Bibliographie

- Machine thermique, Emilian Koller. Edition DUNOD
- Cours de cryogénie du Dr SELADJI Chakib université Tlemcen
- Cours de cryogénie du Dr KAHIL YACINE université Tissemsilt
- Cours de cryogénie du Dr Slimane Benferhat Université de Tiaret

Chapitre I : INTRODUCTION GENERALE.

Que veut dire Cryogénie ?

Cryo – Très froid (gel)

Génie – production

La cryogénie est la science et technologie associée à la production de très basses températures inférieures à 123 K.

1. a. Applications Spatiales

1. Propulsion des fusées
2. Refroidissement des capteurs infrarouges (IR) Simulation spatiale
3. Les moteurs cryogéniques sont alimentés par des propulseurs cryogéniques.
 - L'hydrogène liquide est utilisé comme carburant pour propulser la fusée.
 - L'oxygène liquide est utilisé comme oxydant

Le refroidissement des détecteurs IR, des télescopes, des sondes froides, etc. sont quelques-unes des principales applications de la cryogénie.

- Développement de Cryo-refroidisseurs miniatures et petits pour les satellites pour une précision et une fiabilité améliorée de l'observation de la Terre.
- Les chambres de simulations spatiales sont un environnement réaliste pour les engins spatiaux. L'espace froid est simulé à des températures cryogéniques.
- Les niveaux de vide requis dans les chambres de simulation spatiale sont très élevés.
- Ceci est obtenu grâce à l'utilisation de Cryo-pompes.

1. b. Applications Mécaniques

La technique de séparation magnétique est utilisée dans diverses applications telles que l'amélioration de la luminosité du kaolin, l'amélioration de la qualité du quartz ultra-haute pureté, etc. L'aimant supraconducteur assure une séparation adéquate.

La vie des outils, les moulages sous pression et leurs matrices, les pièces forgées, les gabarits et les accessoires etc. augmentent lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique cryogénique.

La vie des cordes de guitare augmente de 4 à 5 fois sans avoir besoin de réglage.

Le recyclage cryogénique - transforme la ferraille en matière première en la soumettant à des températures cryogéniques.

Ceci est principalement utilisé pour le PVC, et les caoutchoucs

1. c. Applications Médicales

La cryothérapie est une technique nouvelle dans laquelle les tissus nuisibles sont détruits en les congelant à une température cryogénique.

- Cette technique permet un séjour hospitalier plus court, moins de perte de sang et un petit temps de récupération.
- Il est généralement utilisé chez les patients atteints de cancer localisé de la prostate et du rein, des troubles de la peau, des problèmes de rétine, etc.
- Les systèmes sont développés pour préserver les cellules sanguines, les cellules plasmatiques, les organes humains et les organes des animaux aux températures cryogéniques.

1. d. Applications – Industrie du gaz

- Liquéfaction
- Séparation
- Stockage
- Le transport de gaz à travers le monde se fait à l'état liquide. Cela se fait en stockant le liquide à la température cryogénique.
- L'utilisation de gaz inertes dans l'industrie du soudage a entraîné une demande accrue de production de gaz dans le passé récent.
- Cryogènes comme LOX, LH2 (propergol et l'ergol) sont utilisés dans la propulsion de fusée.
- L'azote liquide est utilisé comme pré-refroidisseur dans la plupart des systèmes cryogéniques.
- Industrie de l'acier - L'oxygène est utilisé dans la production d'acier. Le four d'oxygène de base (BOF) utilise de l'oxygène au lieu de l'air.
- L'azote et l'argon sont principalement utilisés pour fournir une atmosphère inerte dans les industries chimiques, métallurgiques et de soudage.

1.e. Applications – Supraconductivité

RMN, IRM

Maglev Locomotion

Transformateur et générateurs

- NMR (Nuclear Magnetic Resonance) est utilisé par l'industrie pharmaceutique pour étudier la structure moléculaire.

- Les machines IRM (imagerie par résonance magnétique) sont utilisées pour la numérisation corporelle.
- Les aimants du scanner RMN et IRM sont refroidis par l'hélium liquide.



NMR (Nuclear Magnetic Resonance)



IRM (imagerie par résonance magnétique)

Le train Maglev fonctionne selon le principe de la lévitation magnétique.

- Le train se lève de façon guidée en utilisant des forces électromagnétiques entre des aimants supraconducteurs sur le véhicule et des bobines sur le sol.
- Il en résulte un mouvement de contact et donc pas de frottement.



Le train Maglev

2. A. Historique

Historiquement vers 1790 Van Marum fut le premier à liquéfier de l'ammoniac en le comprimant sous 6 atmosphères. D'autres gaz furent ainsi liquéfiés. Ces gaz présentent tous une température critique supérieure à la température ambiante.

2. B. Principe

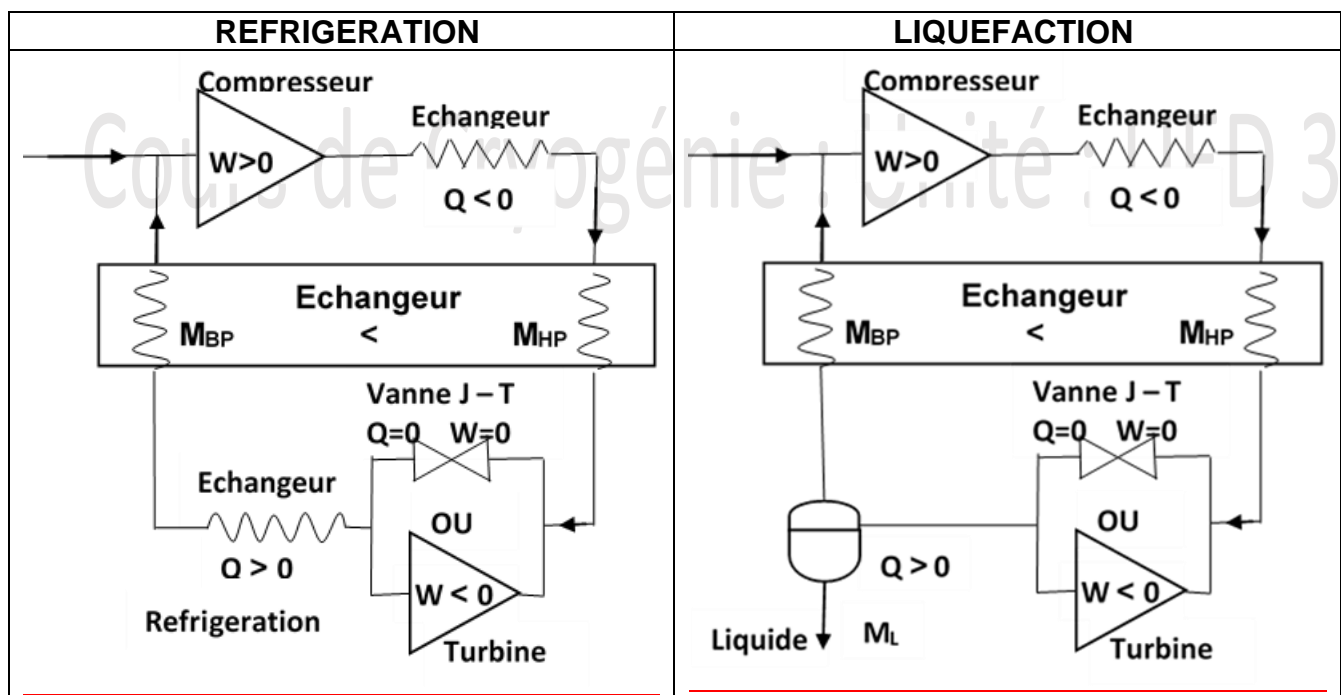
Pour les gaz dont la température critique est inférieure à la température ambiante les premiers essais de liquéfaction furent réalisés en France et en Suisse en 1877.

En 1895, Linde réussit à fabriquer pour la première fois de grandes quantités d'air liquide. La machine de Linde sera perfectionnée par Claude en 1905. Ces machines utilisent des cycles à détente.

On peut distinguer trois grandes familles de procédés thermodynamiques cryogéniques ($T < 125K$) :

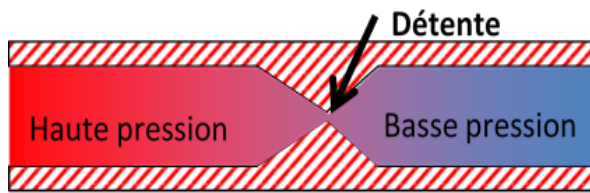
1. Les procédés à détente isenthalpique de Joule-Thomson
2. Les cycles inverses de Brayton à détente isentropique
3. Les procédés mixtes associant une détente isenthalpique et une détente isentropique (cycle de Claude)

Comparaison entre l'installation frigorifique et de liquéfaction

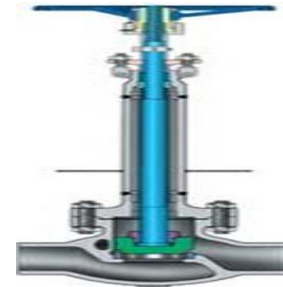


3. 1. Détente de Joule-Thomson

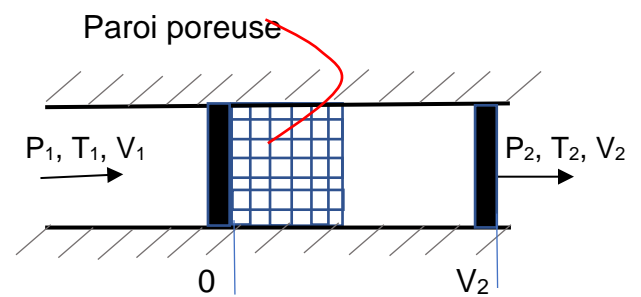
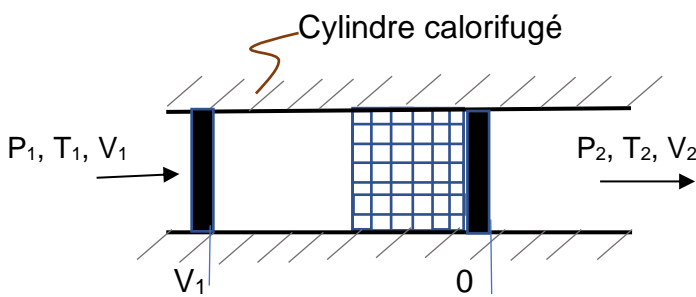
L'expérience de Joule-Thomson est effectuée sur un système ouvert, où le régime permanent est établi. Un gaz subit une expansion adiabatique rentre dans une conduite isolée, à la pression P_1 , à la température T_1 , son volume spécifique étant V_1 . La chute de pression est produite par la traversée d'une paroi poreuse. L'état de sortie du gaz est caractérisé par les P_2 , V_2 et T_2 .



Orifice de détente



Vanne à volant utilisé pour la détente



Cours de Cryogénie : Unité : UED 3.2

$P_1 > P_2$

- Eclt stationnaire,
- Détente isentropique,
- Expansion adiabatique (vanne de détente calorifugé) $Q=0$

L'Energie interne

$$\Delta U = \overset{=0}{Q} + W$$

Nous avons deux travaux (compression P_1 et détente P_2)

Donc l'énergie devient

$$\Delta U = W_1 + W_2$$

$$W_1 = - \int_{v_1}^0 P_1 dv = -P_1 \int_{v_1}^0 dv \Rightarrow W_1 = P_1 V_1 > 0 \text{ Travail reçu.}$$

$$W_2 = - \int_0^{v_2} P_2 dv = -P_2 \int_0^{v_2} dv \Rightarrow W_2 = -P_2 V_2 < 0 \text{ Travail ceder}$$

$$\Delta U = P_1 V_1 - P_2 V_2 = U_2 - U_1 \Rightarrow U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

$H_2 \qquad H_1$

$H_2 = H_1 \Rightarrow dH = 0 \Rightarrow H = cte$

3. 2. Cycle de base de liquéfaction du méthane par la détente de Joule-Thomson

Sur la figure ci-dessous nous illustrerons le cycle de base de la liquéfaction du méthane (CH4) et former du Gaz Naturel Liquéfié (GNL).

Pour liquéfier du gaz naturel, on comprime à 100 bars du méthane pris à 1 bar et 280 K, puis on le refroidit jusqu'à 210K.

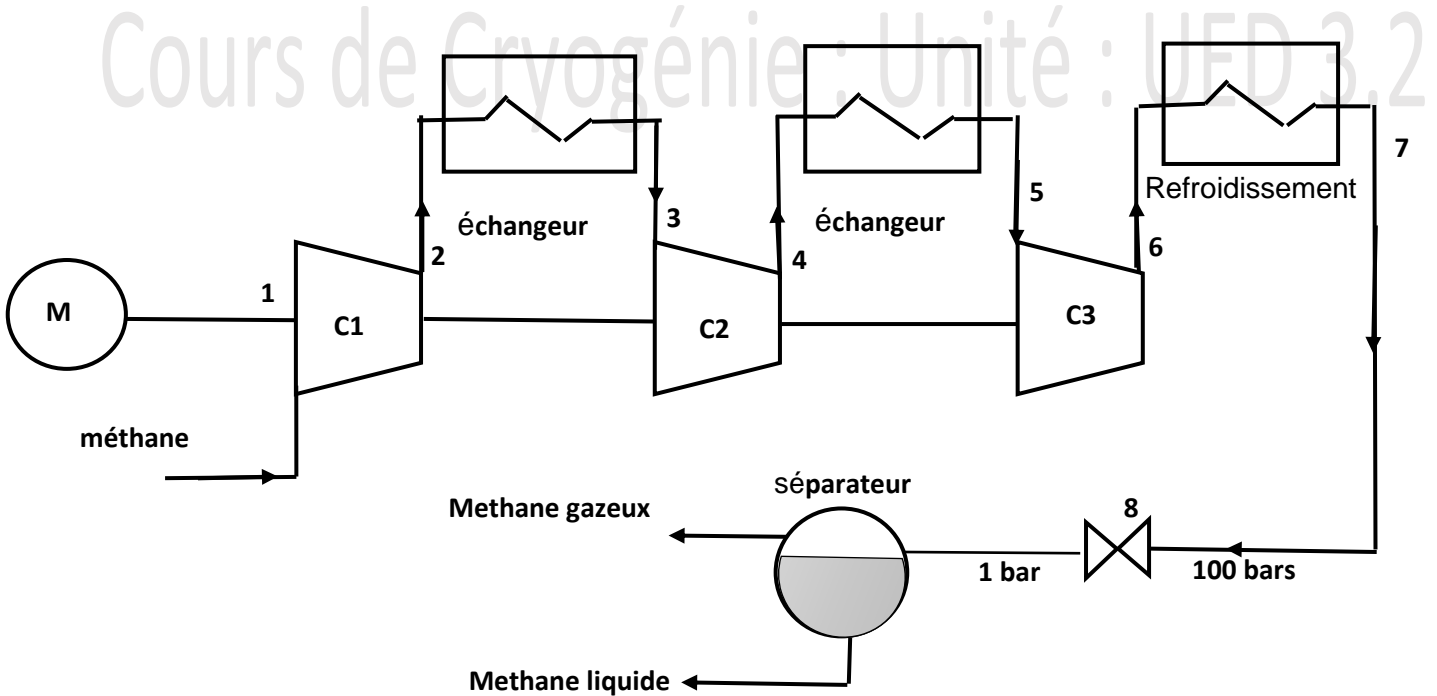
La compression est supposée isentropique, mais le rapport de compression très élevé nécessite le recours à plusieurs compresseurs (3 dans cet exemple) avec refroidissement intermédiaire à 280 K.

Les pressions intermédiaires sont égales à 5 et 25 bars.

$$\tau = \frac{P_6}{P_1} = \frac{P_2 P_4 P_6}{P_1 P_3 P_5}$$

τ : représente le taux de compression entre la pression à l'entrée au détendeur la pression d'entrée au premier compresseur.

On a : $P_2 = P_3, P_4 = P_5$ et $P_6 = P_7$



Le gaz refroidi à 210 K est détendu isenthalpiquement de 100 bars à 1 bar, et ses phases liquide et gazeuse séparées. Comme le montre le schéma de l'installation de la figure ci-dessous, le méthane entre dans la partie supérieure gauche, et les fractions liquide et gazeuse sortent en bas à droite.

Chapitre II : Cycle de Brayton

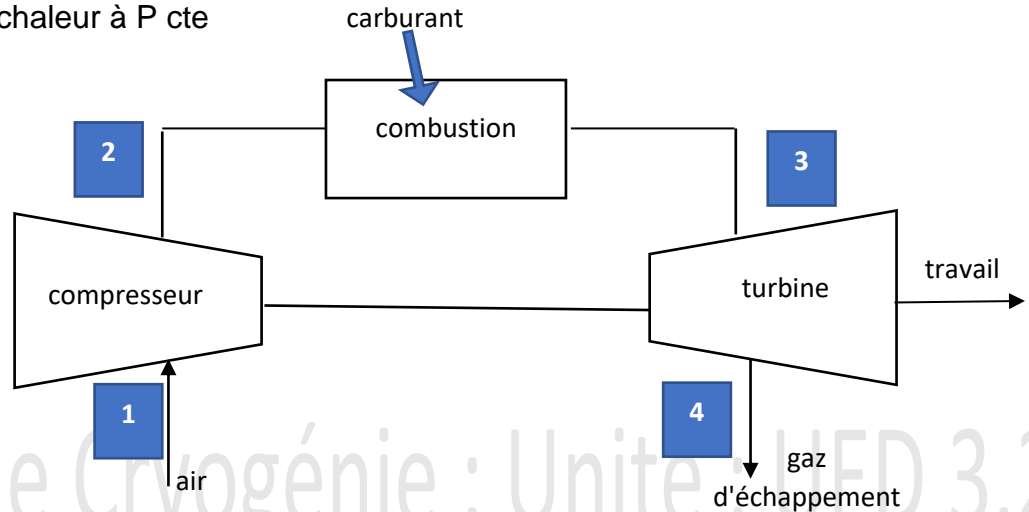
1. A. Définition

Le cycle de Brayton ne fait pas appel à l'effet Joule-Thomson. Le froid est produit par la détente du gaz dans une turbine. La chaleur est extraite du système sous forme de travail mécanique.

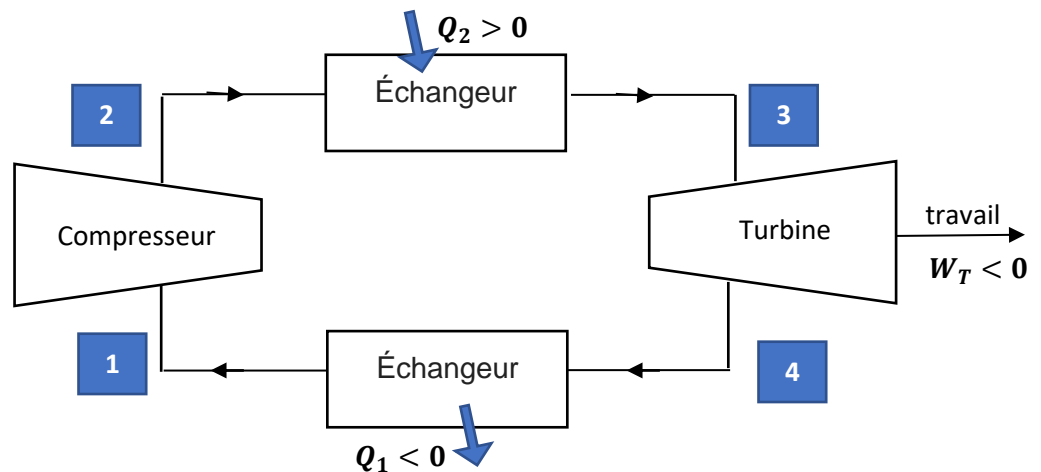
Il est utilisé en général pour les turbines à gaz qui fonctionnent en cycle ouvert

Combustion : apport de chaleur à P cte

Echappement : rejet de chaleur à P cte



Ce cycle il peut être modélisé par un cycle fermé.

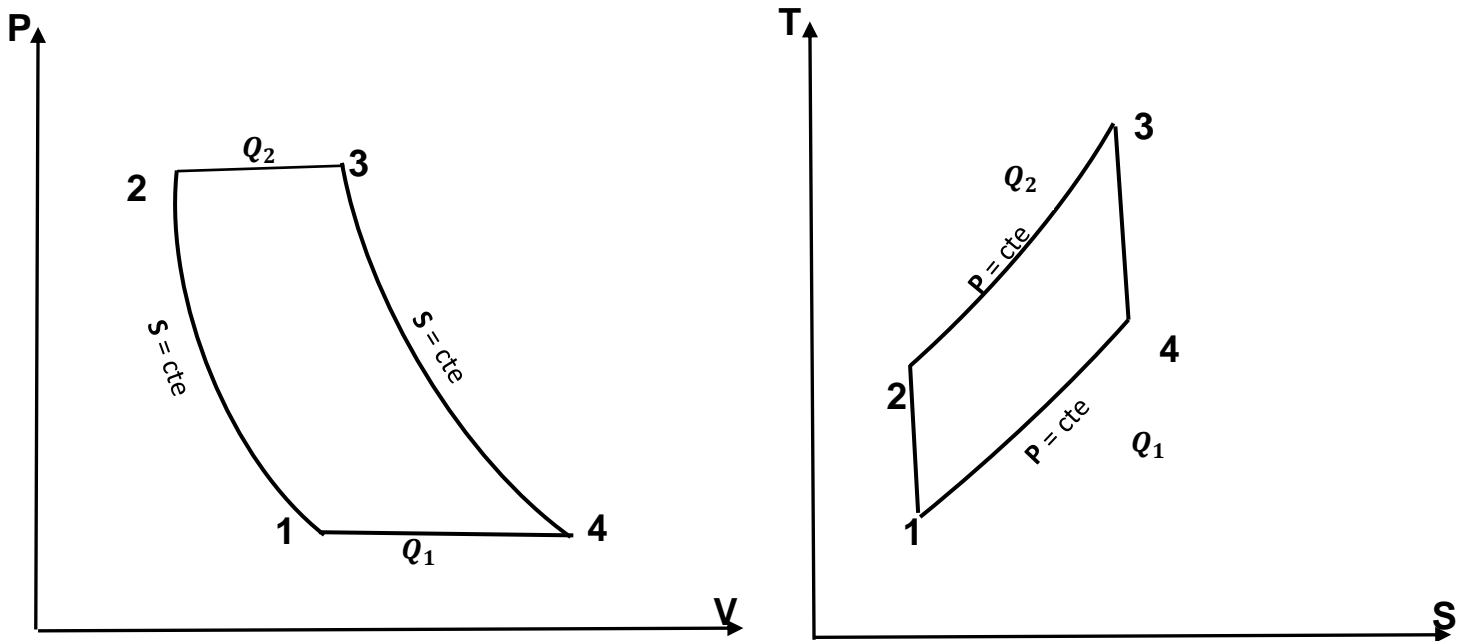


Le travail net développer par l'installation est :

$$W_{net} = W_T - W_C$$

1 – 2 : Compression isentropique. 2 – 3 : Apport de chaleur à P cte.

3 – 4 : Détente isentropique. 4 – 1 : Rejet de chaleur à P cte.



1. B. BILAN ENERGETIQUE DU SYSTEME

Pour chaque composant du cycle, on a la variation d'enthalpie :

$$\Delta h = W + Q$$

$$h_2 - h_1 = W_C (RECU) = C_p(T_2 - T_1)$$

$$h_3 - h_2 = Q_2 = C_p(T_3 - T_2)$$

$$h_4 - h_3 = W_T (FOURNI) = C_p(T_4 - T_3)$$

$$h_1 - h_4 = Q_1 = C_p(T_1 - T_4)$$

Sur le cycle

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

Le rendement thermique du cycle peut être estimé :

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$\eta = 1 + \frac{C_p(T_1 - T_4)}{C_p(T_3 - T_2)} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Rappel thermodynamique sur la transformation adiabatique

$$\left\{ \begin{array}{l} PV^\gamma = cte \\ PV^{(\gamma-1)} = cte \\ TP^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = cte \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_p - C_v = R \\ \frac{C_p}{C_v} = \gamma \end{array} \right.$$

Donc on a :

$$T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

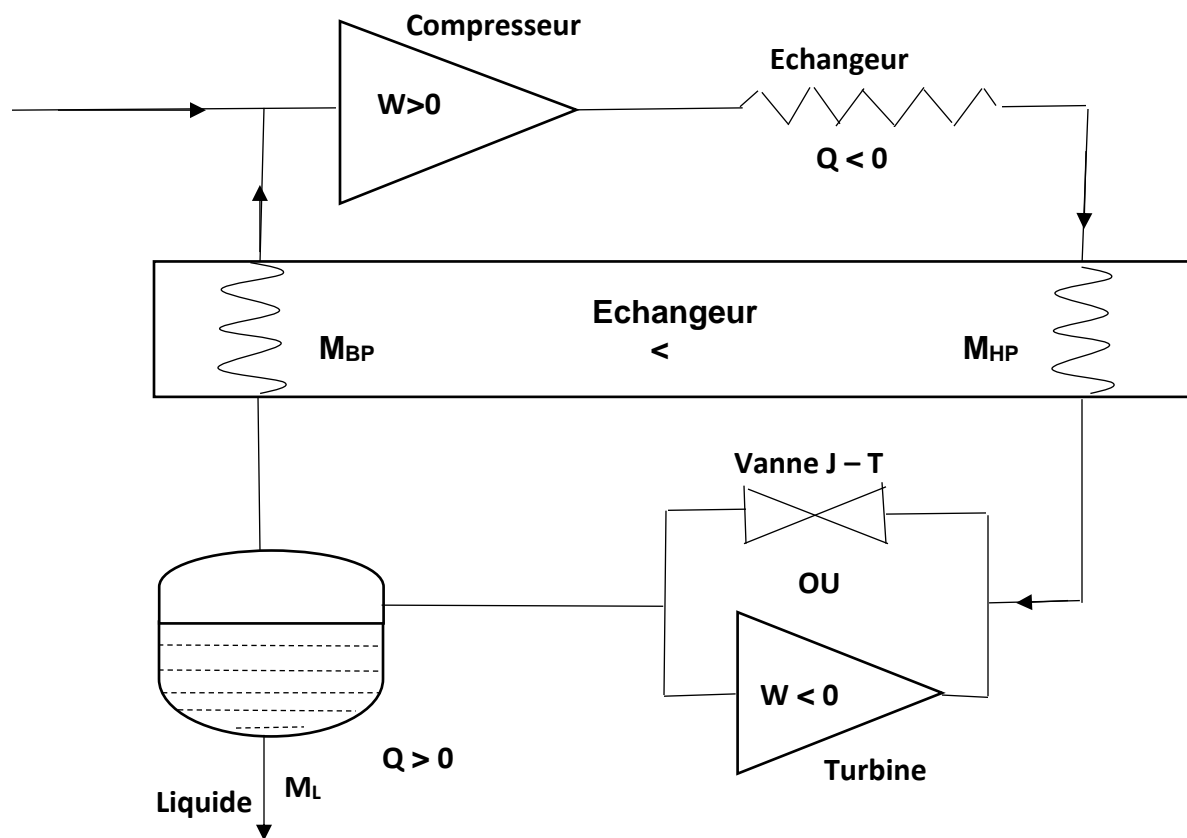
$$T_3 P_3^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_4 P_4^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_4}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

On a aussi la transformation dans les échangeurs sont isobares :

$$\begin{aligned} P_2 &= P_3 \Rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \\ P_1 &= P_4 \Rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \\ \eta &= 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \end{aligned}$$

2. Combinaison de la détente isenthalpique et de la détente isentropique sur un même procédé.

Procédé mixte associant une détente isentropique (dans la turbine) et une détente isenthalpique utilisant une vanne a volant comme appareil de détente. Figure ci-dessous.



- L'enthalpie (h) et l'entropie (S) sont deux propriétés d'état thermodynamique de la matière qui sont des fonctions de pression et de température.
- Lorsque les gaz subissent une transformation à une enthalpie constante comme dans une détente Joule-Thomson on l'appelle détente isenthalpique.
- Si un gaz à haute pression subit une transformation à entropie constante on l'appelle détente isentropique ou détente adiabatique réversible et le procédé est utilisé des turbines et moteurs à pistons alternatifs (compresseur à piston).

3. Comparaison entre la détente isenthalpique et la détente isentropique

Détente isenthalpique $h = cte$	Détente isentropique $S = cte$
- Il existe une température d'inversion	- Aucune condition d'inversion
- Processus avec travail interne	- Travail avec processus externe
- Dispositif simple	- Mécanisme complexe
- Utilise pour un changement de phase du fluide	- Utilisé pour les fluides monosphasés
- Bouchage du dispositif est un inconvénient	- Maintenance périodique est nécessaire

Chapitre III : Cycle de Rankine

Le cycle de Rankine est un cycle à changement de phase qui se rapproche au cycle de Carnot. Il se distingue par deux isobares et deux isothermes.

1. Différence avec le cycle de Carnot

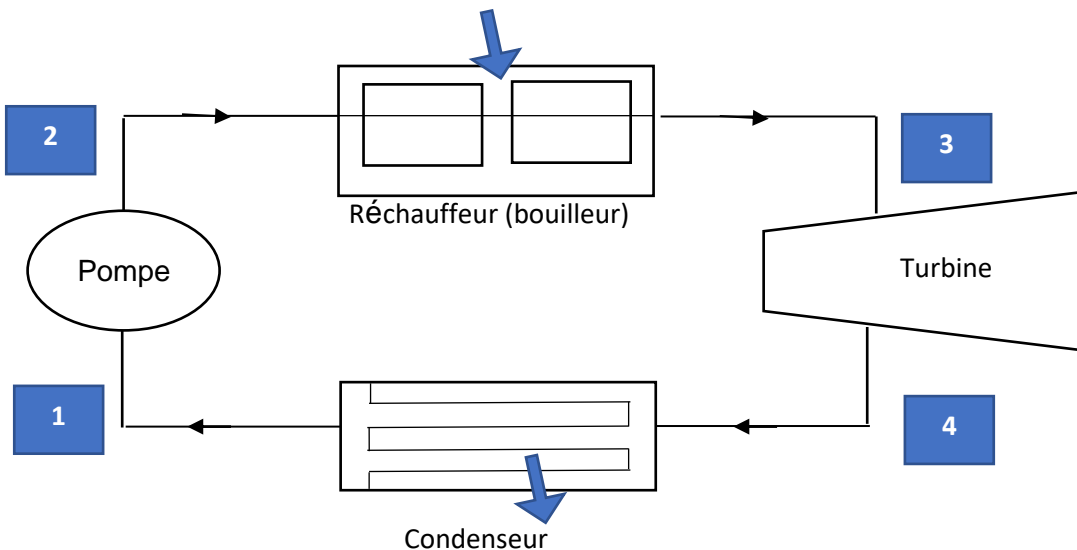
Le cycle de Carnot est un cycle idéal réversible. Les phases de compression, de détente et de condensation sont trop délicates d'un point de vue technique. La notion de réversibilité (des transferts de chaleur et de travail) exige des surfaces d'échanges grandes et des transformations trop lentes qui ne sont pas réalisables en pratique. Le cycle de Rankine, physiquement réalisable, est le cycle thermodynamique qui se rapproche le plus du cycle de Carnot.

Dans le cycle de Rankine, la condensation est totale. La compression qui suit nécessite un travail faible car le fluide est sous forme liquide qui nécessite qu'une pompe, peu consommatrice d'énergie. Cependant, son rendement est inférieur à celui du cycle de Carnot.

2. Cycle de changement de phase de Rankine

2. A. Etude des cycles de turbine à vapeur à compression et détente

Soit une machine à vapeur modélisé sur la figure ci-dessous.



L'eau subit des transformations avec les deux sources de chaleur. Ces échanges provoquent des transitions de phase entre liquide et vapeur.

Le cycle comprend deux isobares et deux adiabatiques.

2. B. Bilan Energétique

Pour chaque composant du cycle, la variation d'enthalpie par unité de masse :

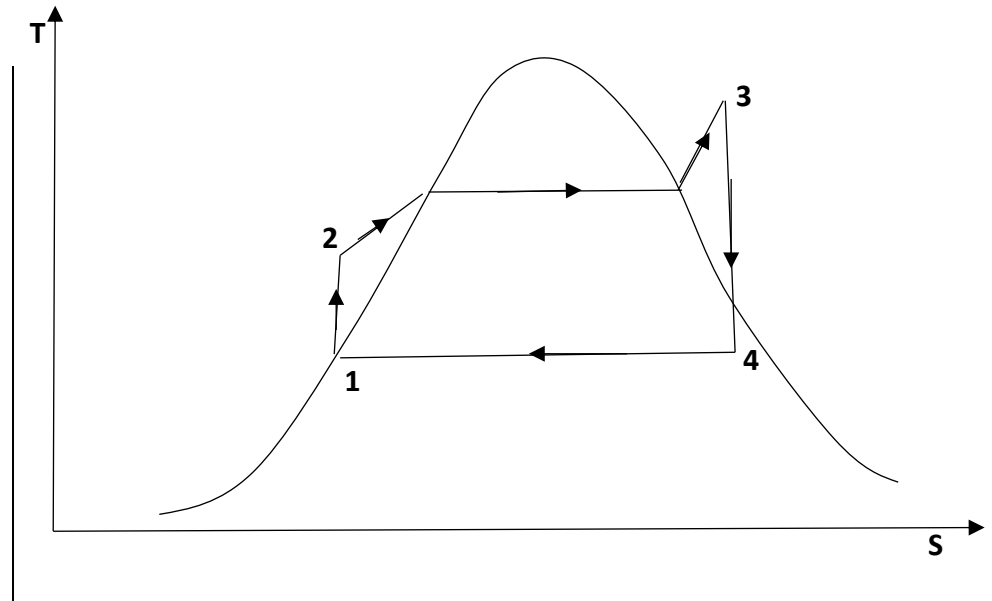
$$\Delta h = Q + W$$

Pour la Pompe : $h_2 - h_1 = W_P$

Bouilleur : $h_3 - h_2 = Q_2$

Turbine : $h_4 - h_3 = W_T$

Condenseur : $h_1 - h_4 = Q_1$



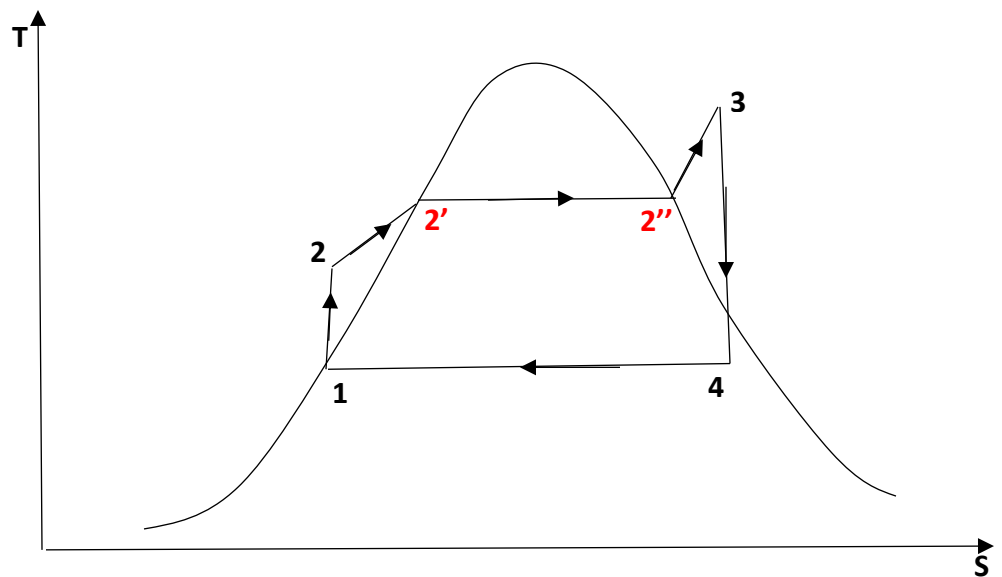
1-2, Compression adiabatique réversible (isentropique) dans la pompe.

2-3, Chauffage à pression constante (isobare) qui est une vaporisation dans le réchauffeur.

3-4, Détente adiabatique (isentropique) dans la turbine.

4-1. Refroidissement à pression constante (isobare) liquéfaction dans le condenseur.

Le recours aux tables et diagrammes thermodynamiques est nécessaire pour le calcul des états intermédiaires 2' et 2''.



Chapitre IV : Principales méthodes industrielles d'obtention des basses températures

Les cycles de réfrigérations et de liquéfaction cryogéniquement en jeu des combinaisons de compression, de refroidissement, de régénération thermique et de détente.

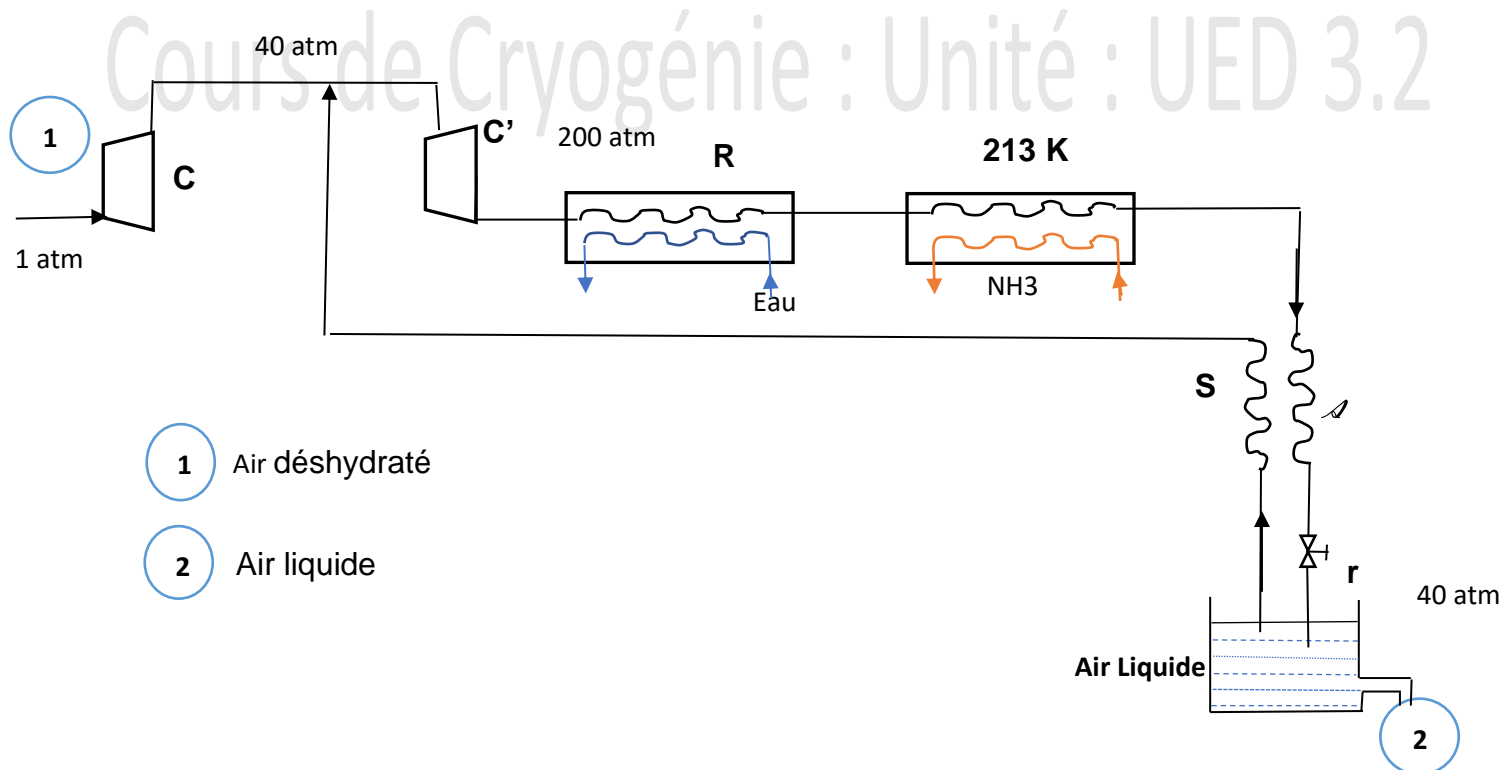
On peut observer quatre méthodes de cryogénisations :

1. Détente Joule-Thomson dite isenthalpique.
2. Cycles inversés de Brayton à détente isentropique.
3. Procédé mixte associant détente isenthalpique et détente isentropique appelé Cycle de Claude.

1. A. Cycle de Linde

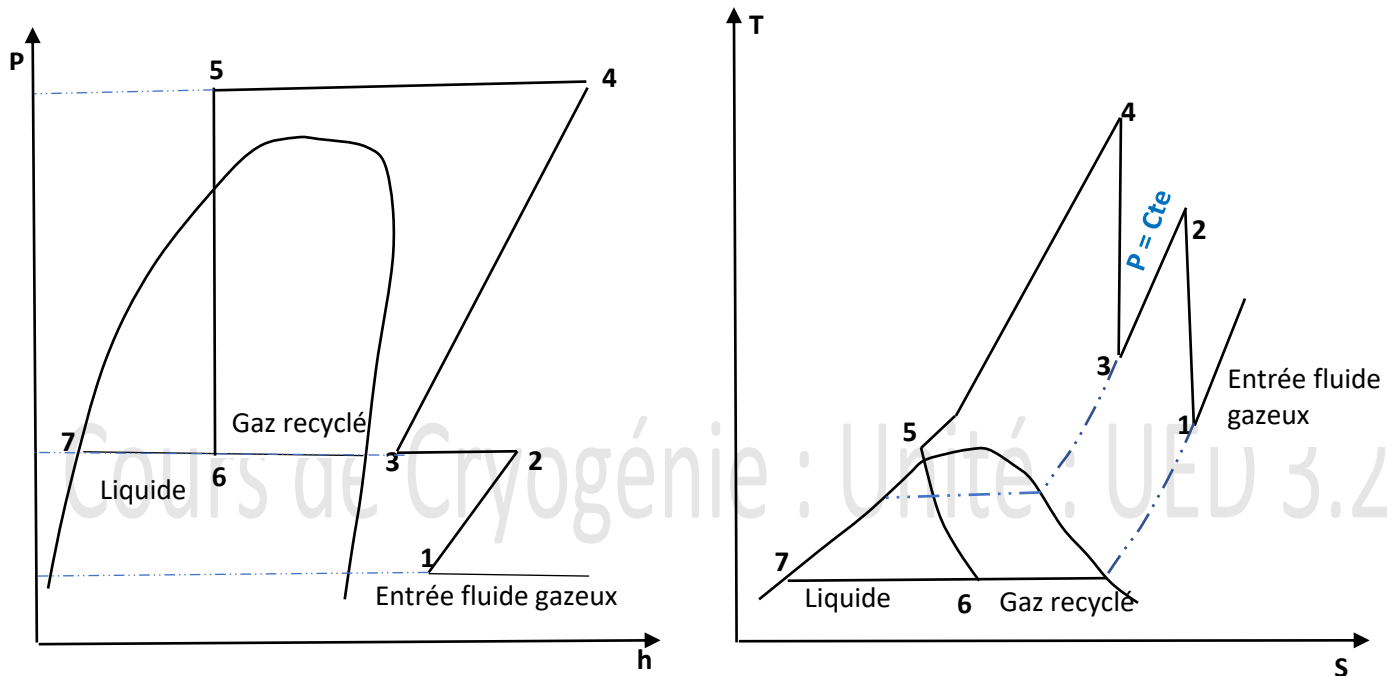
Le cycle de Linde est un cycle de Joule-Thomson amélioré en deux points du cycle :

- Le fluide gazeux après détente isenthalpique est recyclé et reconduit vers la compression.
- Un échangeur de chaleur est intégré entre le fluide gazeux et celui sortant du refroidisseur, afin de refroidir le gaz comprimé.



Installation de LINDE de liquéfaction de l'air

La liquéfaction de l'air a été réalisée par Linde en 1899. L'air déshydraté est comprimé de 1 atm à 40 atm dans le compresseur C puis de 40 atm à 200 atm dans le compresseur C' il est ensuite refroidi dans un échangeur R à la température ambiante par l'eau puis à 213 K par l'ammoniac (NH₃) liquide et passe ensuite dans le serpentin s et se détente par le robinet r jusqu'à 40 atm et le liquide est récupéré en 7 et la quantité non liquéfiée retourne vers le compresseur C' en traversant le serpentin S.



1. B. Analyse du procédé

L'abaissement de la température est proportionnel à la chute de pression Δp .

A la mise en marche de la machine l'air comprimé arrive au robinet à la température 213 K et la détente l'amène à 173 K, l'air est obtenu liquide sous une pression de 40 atm avant la liquéfaction le travail avant la détente serait :

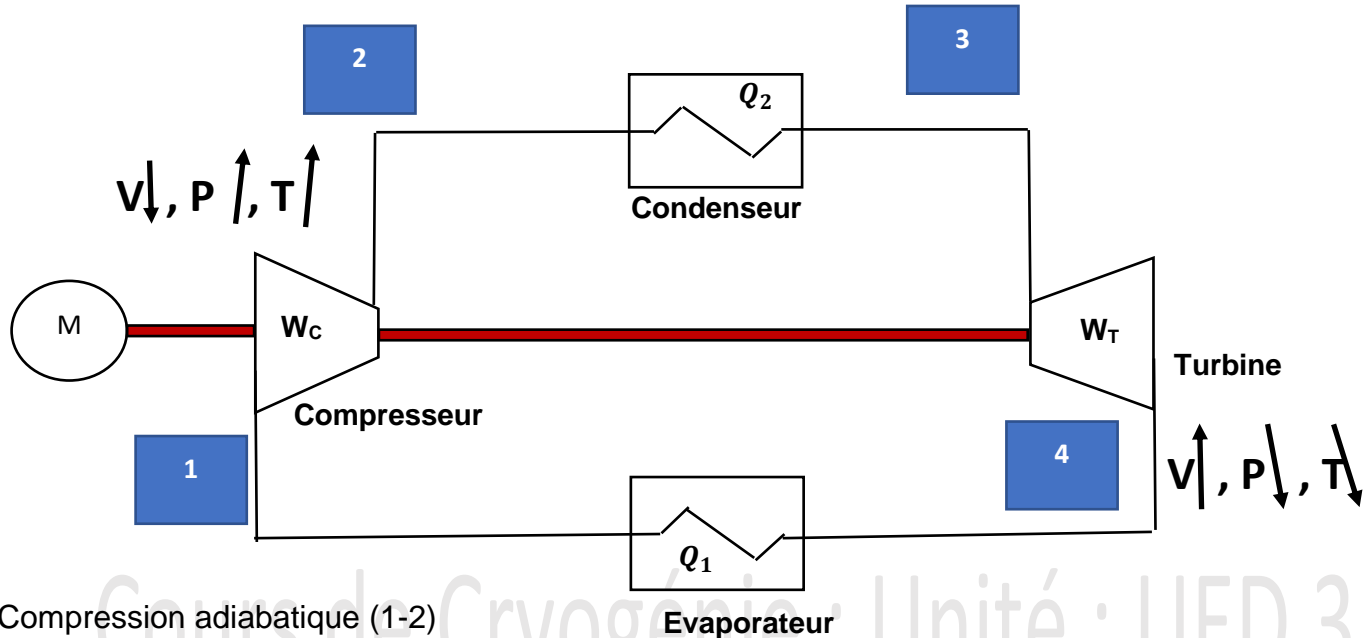
$$W = R \ln \frac{P_2}{P_1} = R \ln 200$$

La variation de température avant la liquéfaction Linde donne :

$$\Delta T = 0,276 \Delta p \left(\frac{273}{T} \right)^2$$

2. A. CYCLES DE BRAYTON INVERSE

Comme l'indique son nom, un cycle de Brayton inverse réalise un effet **frigorifique** en inversant le cycle de Brayton, c'est-à-dire celui de la turbine : un gaz est comprimé, refroidi, puis détendu (figure ci-dessous). La température de fin de détente étant basse.



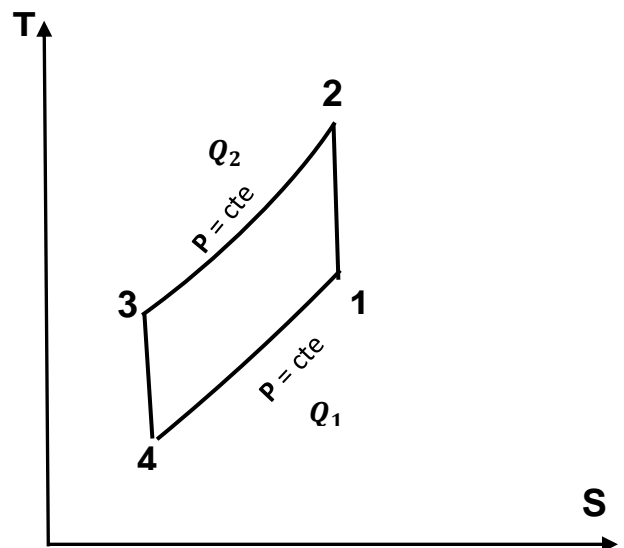
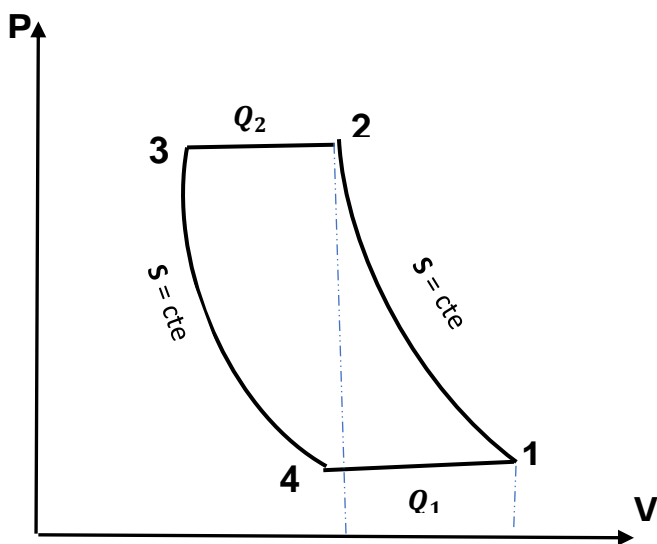
Compression adiabatique (1-2)

Refroidissement isobare (2-3) dans un condenseur

Détente (3-4) dans une turbine adiabatique

Evaporation (4-1) évaporation

Les diagrammes PV et TS sont donné ci-dessous



2. B. Bilan thermique du cycle de Brayton inverse sur le diagramme h S

Les transformations 2' et 4' sont polytropique (réelle).

Compression adiabatique (1-2) isentropique

Compression polytropique (1-2')

Refroidissement isobare (2-3) dans un condenseur

Détente isentropique (3-4) dans une turbine adiabatique

Détente polytropique (3-4')

Evaporation (4-1) évaporation

Pour chaque composant du cycle :

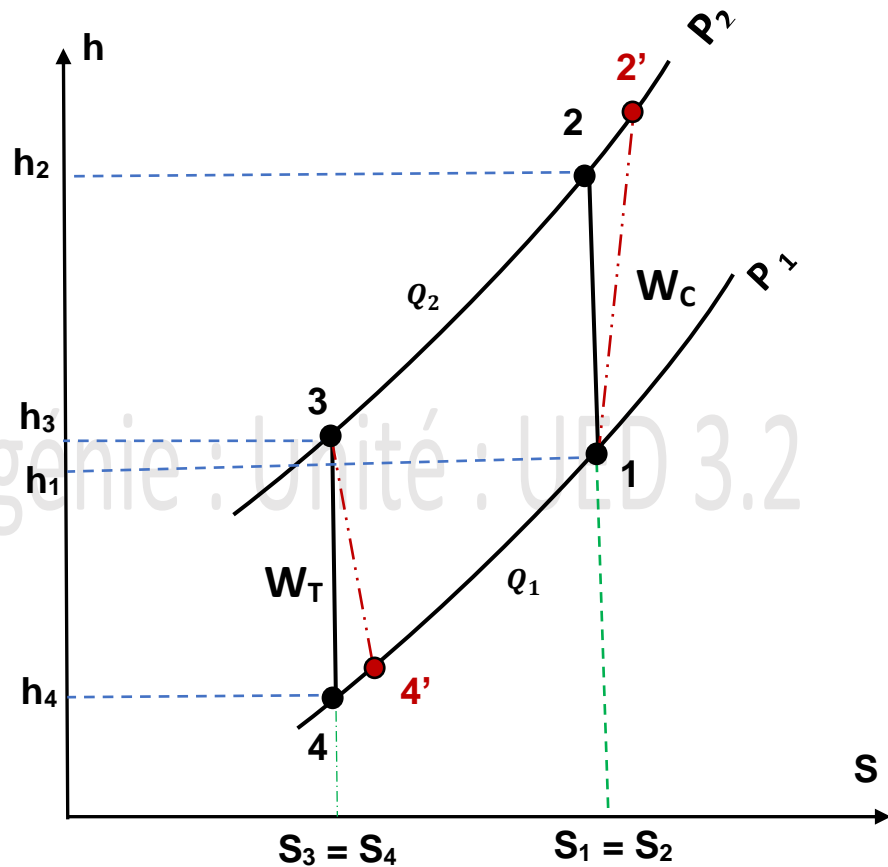
$$W_{net} = W_C - W_T$$

$$h_2 - h_1 = W_C \text{ (RECU)}$$

$$h_2 - h_3 = Q_2$$

$$h_3 - h_4 = W_T \text{ (FOURNI)}$$

$$h_1 - h_4 = Q_1$$



Donc le travail net devient :

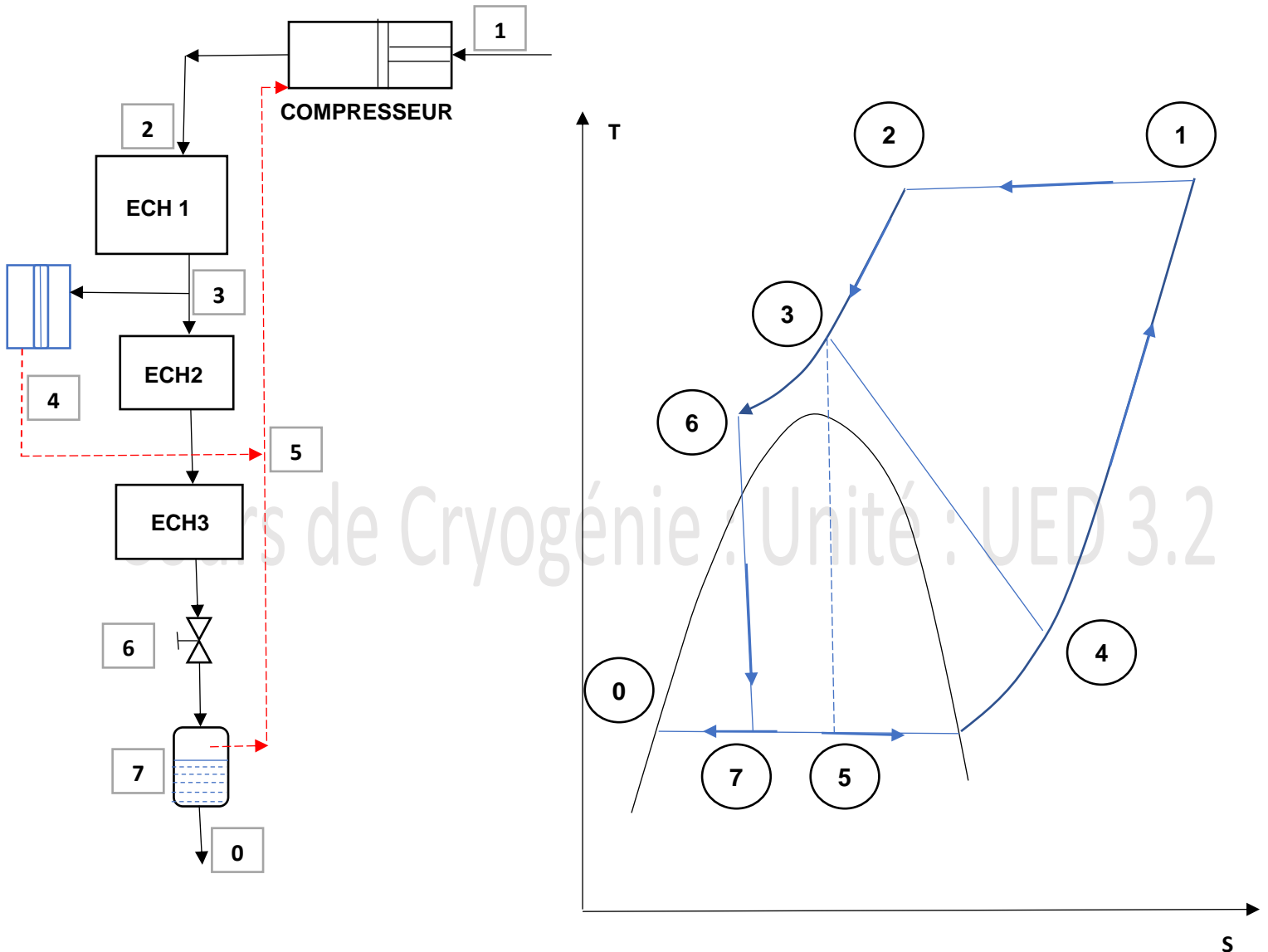
$$W_{net} = (h_2 - h_1) - (h_3 - h_4)$$

Les rendements, de la turbine et du compresseur sont :

$$\eta_T = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_{4'}} \text{ et } \eta_C = \frac{h_2 - h_1}{h_{2'} - h_1}$$

3. MACHINE DE CLAUDE AMELIOREE

Procédé mixte combine l'effet J-T (détente isenthalpique) et la détente dans une TURBINE (détente isentropique) appelé Cycle de Claude.



Dans cette machine le gaz aspiré est comprimé isothermiquement de P_1 à P_2 à 40 atm, il est refroidi dans l'échangeur 1 à contre-courant suivant l'isobare (2-3) puis une fraction de ce gaz passe dans le cylindre à détente pour être détendu à pression atmosphérique suivant l'isentropique (3-5) mais en réalité suivant (3-4) et refroidi l'air comprimé dans l'échangeur 2 et 1 la fraction néant pas passer dans le système de détente 6. (6-7) donne lieu à la liquéfaction de l'air.

Chapitre V : Cycles idéaux de liquéfaction et travail minimal

1. Généralités sur la liquéfaction des gaz

La liquéfaction d'un gaz permet de l'emmagasiner et de le transporter dans un récipient de faible volume elle permet aussi d'obtenir des basses températures par l'évaporation du liquide. Si la température critique est supérieure à la température ordinaire il suffit pour le liquéfier de le comprimer.

Exp : * un gaz sulfureux se liquéfie à 20 °C en le comprimant à 4 bars.

* l'NH3 se liquéfie par compression à partir de 9 bars.

La liquéfaction des gaz est un procédé extrêmement important dans l'industrie en particulier dans la production des gaz pure par distillation fractionnée.

2. Analyse des cycles idéaux de liquéfaction

a/ cycle de Carnot

L'installation fonctionnant suivant le cycle de Carnot comporte un compresseur, un détendeur produisant du travail, un évaporateur et un condenseur.

L'Evolution de ce cycle sont les suivants :

- Détente isentropique du liquide saturé (CD),
- La vaporisation isotherme au cours de laquelle la chaleur est absorbée au milieu à réfrigéré (DA'),
- Compression isentropique (AB) jusqu'à une température T_c ,
- Condensation isotherme ou la chaleur est rejetée à la source chaude.

b/ Travail minimum de liquéfaction

L'élément essentiel d'une installation est le rapport de la quantité d'énergie effectivement employé pour la liquéfaction d'une quantité de gaz à l'énergie nécessaire pour la réalisation de la liquéfaction de cette quantité.

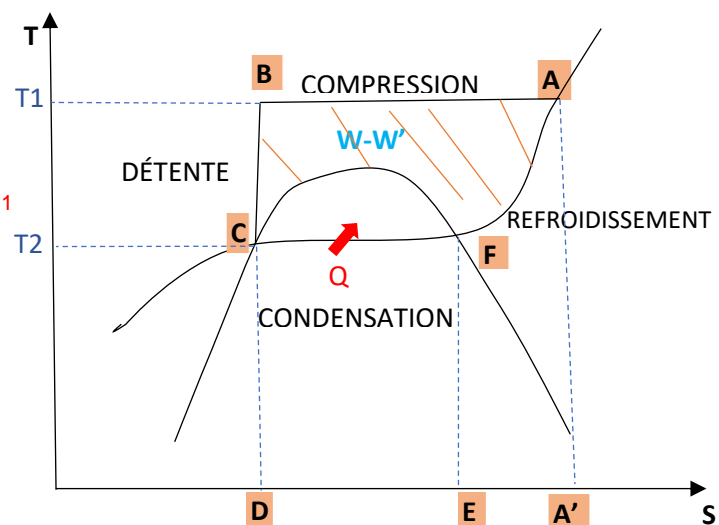
Dans une opération monotherme et réversible.

**UNE SOURCE DE CHALEUR Q,
DE L'AIR A PRESSION ATMOSPHERIQUE A T_1 ET P_1**

Le travail W est la valeur définie par le passage réversible de A à C.

La variation de l'énergie interne $W - Q = U_c - U_A$

On a une compression isotherme AB, une détente isentropique BC, un refroidissement AF et une condensation FC



Le travail à fournir du point A (P_1, V_a) au point C (P_1, V_C) (l'aire ABC)

$$W = Q + U_C - U_A = T_1(S_A - S_B) + U_C - U_A$$

Rq : une partie du travail est fournie par l'atmosphère. $W' = P_1(V_A - V_C)$

Donc le travail minimum à produire est :

$$\begin{aligned} W - W' &= (T_1(S_A - S_B) + U_C - U_A) - P_1(V_A - V_C) \\ &= (T_1(S_A - S_B) + U_C + P_1V_C - U_A - P_1V_A) \\ &= (T_1(S_A - S_B) - [(U_A + P_1V_A) - (U_C + P_1V_C)]) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \begin{matrix} H_A & H_C \\ W - W' = (T_1(S_A - S_B) - [(H_A) - (H_C)]) \end{matrix}$$

Le travail minimum $W - W'$ est représenté par l'aire ABCFA. En pratique la compression isotherme est difficilement réalisable. Elle est remplacée par la compression adiabatique suivie d'un refroidissement à pression constante et la détente isenthalpique est remplacée par la détente adiabatique à travers une vanne.

3. PROCEDES INDUSTRIELS DE LIQUEFACTION

Le cycle parfait de réfrigération est le cycle de Carnot. Le procédé est un cycle ouvert qui exige seulement les deux premières étapes d'un cycle de Carnot, à savoir une compression isothermique réversible suivie d'une détente adiabatique (isentropique) réversible jusqu'à l'obtention du liquide saturé.

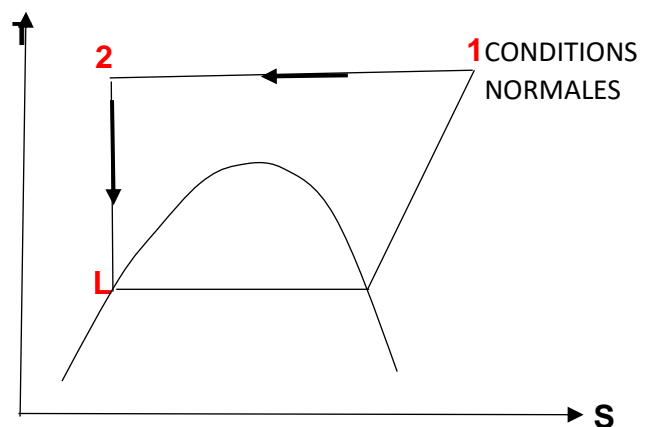
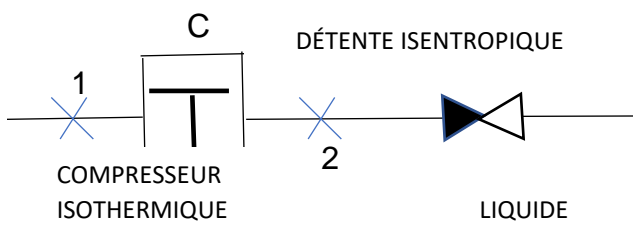


Schéma de principe système idéal thermodynamique pour la liquéfaction des gaz

NB : Le point 1 conditions normales du gaz en conditions ambiantes,

Le point 2 est choisi de sorte que les gaz du fluide atteignent l'état liquide saturé.

Le premier principe thermodynamique appliquée au système 'compresseur et le détendeur'.

$$Q_r - W = q_m (h_L - h_1) \dots\dots\dots 1$$

On a :

- Q_r : transfert de chaleur du compresseur [kJ],
- W : travail nécessaire pour la liquéfaction [kJ],
- q_m : masse du fluide s'écoulant dans le système [kg],
- h_L : enthalpie de la phase liquide [kJ / kg],
- h_1 : enthalpie du gaz [kJ / kg].

Le deuxième principe thermodynamique on obtient :

$$Q_r = q_m T_1 (S_2 - S_1) \dots\dots\dots 2$$

- S_L : entropie du liquide [kJ / kg. K],
- S_1 : entropie en condition normale [kJ / kg. K],
- $S_2 = S_L$: entropie du gaz sortant du compresseur [kJ / kg. K].

En substituant 1 de 2 on aboutit.

$$(Q_r - W) - Q_r = q_m (h_L - h_1) - q_m T_1 (S_2 - S_1) \iff \text{le travail par unité de masse devient :}$$

$$- W / q_m = (h_L - h_1) - T_1 (S_L - S_1) \iff \mathbf{W / q_m = (- h_L + h_1) + T_1 (- S_L + S_1) = T_1 (S_1 - S_L) - (h_1 - h_L)}$$

CHAPITRE VI : Cycles réels de liquéfaction.

1. CYCLES A CASCADE CLASSIQUE ET A CASCADE INCORPOREE

Les deux cycles sont utilisés essentiellement dans les unités de liquéfaction du gaz naturel.

1. A. CYCLE CRYOGENIQUE A CASCADE CLASSIQUE

Le procédé est celui mis en œuvre à Arzew (Oran) dans trois unités de $0,5 \times 10^9 \text{ Nm}^3/\text{an}$ (mètre cube normal/an) de la CAMEL (Compagnie Algérienne de Méthane Liquéfié), mises en service en 1963. Donnée sur le croquis ci-dessous.

Il s'agit d'une cascade classique à aspiration froide, fonctionnant avec 3 étages au propane, 4 étages à l'éthylène et 3 étages au méthane. Le transfert de froid se fait par étapes successives à des températures progressivement décroissantes

C'est un procédé à CASCADE qui à plusieurs étages on utilise dans le premier l'ammoniac (NH_3) comme premier fluide qui sera comprimé jusqu'à 5 atm et liquéfier par détente isenthalpique son évaporation inférieure à la pression atmosphérique permet d'atteindre 215 K (-30°C).

Le deuxième étage c'est un cycle à éthylène (C_2H_4) la température 230 K permet de liquéfier l'éthylène à son évaporation après détente abaisse la température à 173 K (-100°C).

Le troisième étage c'est un cycle à méthane (CH_4) qui sera liquéfier à 230 K est après détente sa température atteint 112K.

Le quatrième étage est un étage d'azote qui sera liquéfier par le méthane à 112 K sous pression d'une dizaine d'atmosphère après détente l'évaporation de l'azote liquide permet d'atteindre une température 63 K.

Son rendement thermodynamique est le rapport entre l'efficacité du système sur l'efficacité de Carnot

$$\eta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}$$

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W}$$

$$\varepsilon_c = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

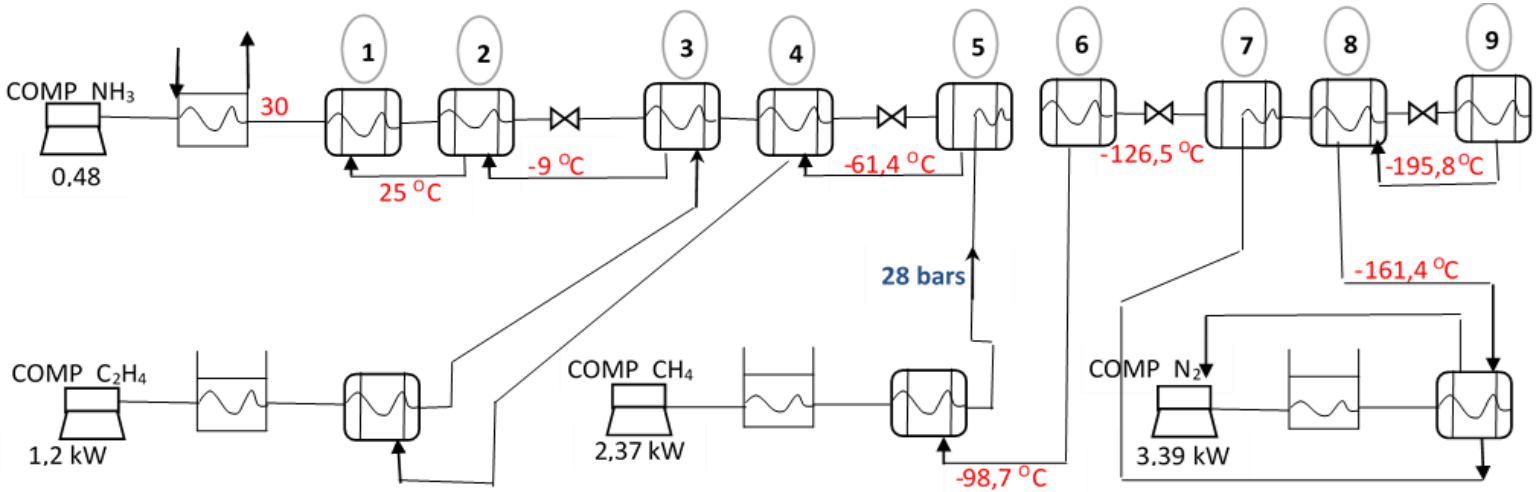


Schéma du procédé de liquéfaction à cascade classique

1. B. CYCLE A CASCADE INCORPOREE

C'est un cycle à cascade, mais à fluide frigorigène unique constitué d'un mélange adéquat de certains composants du gaz naturel. Les pressions de condensation et de vaporisation sont, aux pertes de charge près, les mêmes de bout en bout.

Description du schéma de base

Le gaz de cycle, constitué d'un mélange d'azote, de méthane, d'éthane, de propane, de butane et de pentane (figure 15), est comprimé en C à 32 bars, puis refroidi et partiellement condensé dans le réfrigérant R à eau de mer. Les phases sont séparées en S1.

La phase liquide est sous-refroidie dans l'échangeur E1 jusqu'à -60 °C, puis détendue dans une vanne à la pression de 2,7 bars. Sa vaporisation dans l'échangeur E1, facilitée par la présence des vapeurs plus légères provenant de l'échangeur E2, fournit le froid nécessaire :

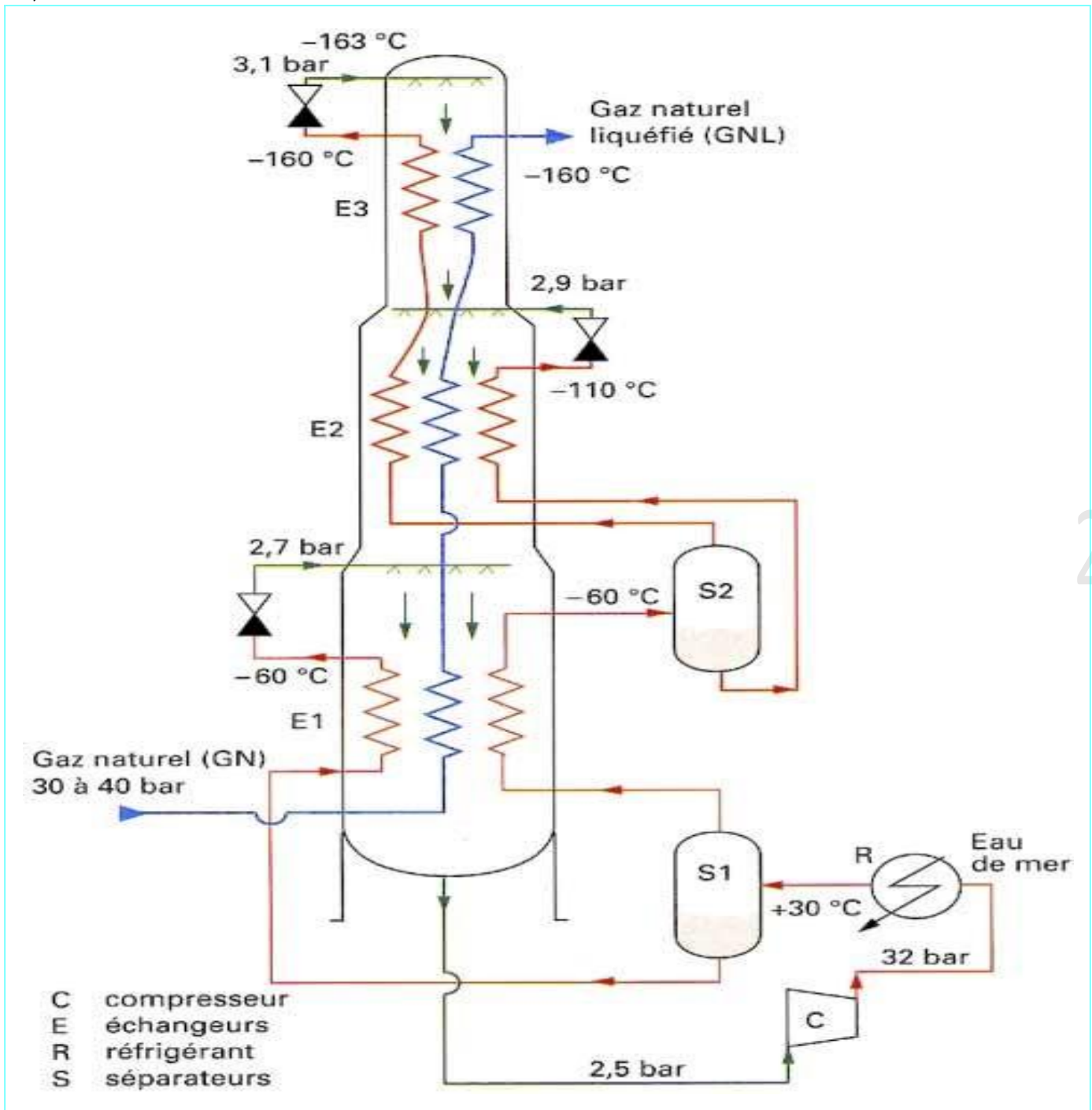
- À son propre sous-refroidissement ;
- Au prérefroidissement du gaz naturel à -60 °C ;
- À une deuxième condensation partielle du fluide frigorigène, figurant ainsi la source chaude de l'étage suivant de la cascade.

Le fluide totalement vaporisé en fin de réchauffement est renvoyé à l'aspiration du compresseur.

S₁ et S₂ : Séparateur liquide

ECH : Echangeur

D₁, D₂ et D₃ : Détendeurs



Cycle à « cascade incorporée appelé aussi MRC et ARC (document Techniques de l'Ingénieur)

1. C. Avantage et inconvénients du système par rapport aux autres systèmes :

Son avantage est de point de vue d'énergie et à un rendement important par rapport à la machine de Linde ou de Claude.

Cycle	Dépenses énergétique -195,8 OC	Rendement thermique
Cascade	7,44	44,6 %
Linde	21,5	15,4%
Claude	9,25	35,9 %

Mais il représente quelques complications

- Difficulté de réglage,
- Point de vue encombrement (grande installation),
- Grand nombre de cycle.

Cours de Cryogénie : Unité : UED 3.2

CHAPITRE VII : Séparation et liquéfaction des gaz

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

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

Dans d'autres cas, la liquéfaction est une fin en soi ; c'est le cas du **gaz naturel**, pour son transport par voie maritime, et aussi de l'**hydrogène** pour son utilisation comme carburant de fusées.

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 : He, H₂, Ne, N₂, Ar, O₂, Kr.
- ✓ Trois corps composés : CO, CH₄, 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** (N₂ + 3 H₂).

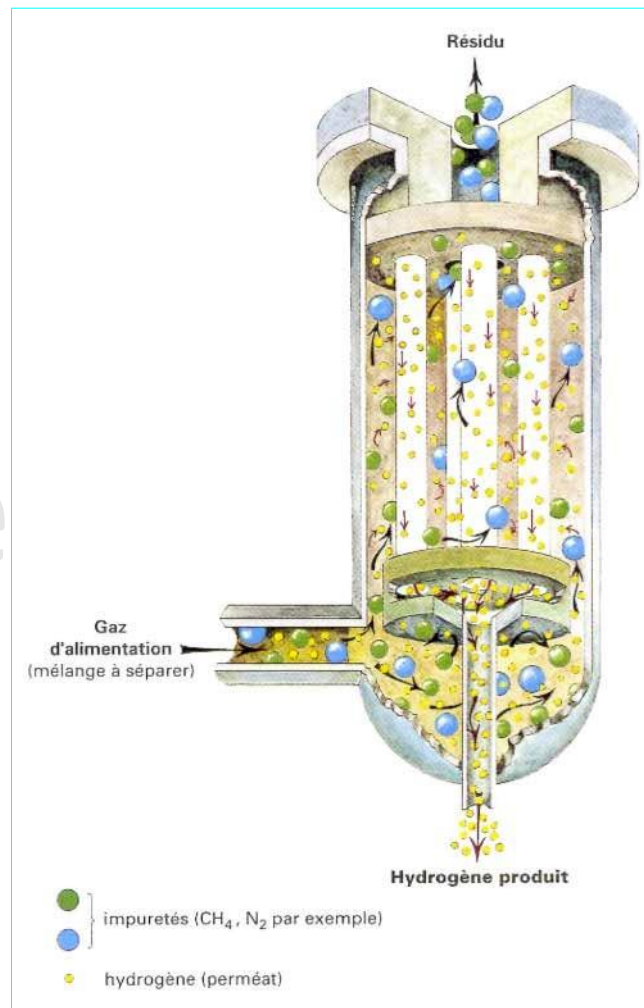
Techniques de séparation des gaz

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).

2. Séparation et épuration par adsorption

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



– Système Medal de séparation d'hydrogène sur membrane
(document Techniques de l'Ingénieur)

3. Séparation par distillation

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

- Par barbotage (bulles à travers un liquide sur des plateaux) ;
- Par chute de gouttelettes (écoulement du liquide en pluie 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).

4. Séparation par condensation fractionnée

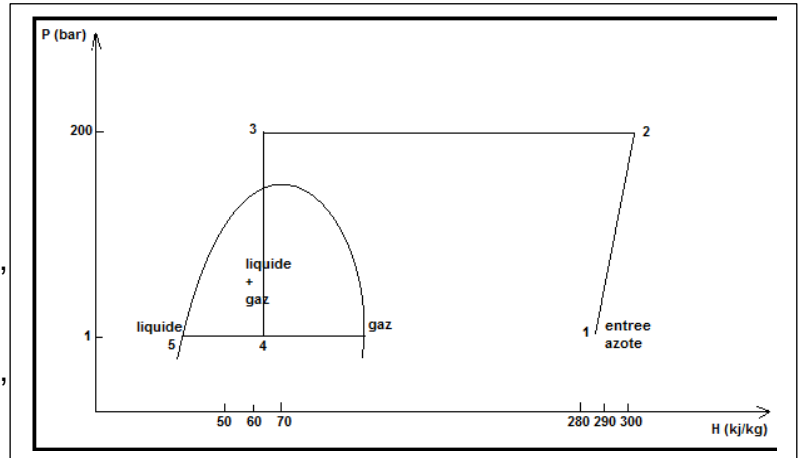
Elle concerne les mélanges constitués d'hydrogène, gaz léger, et d'un ensemble de constituants plus lourds, le traitement commence par des étapes de refroidissement au cours desquelles on soutire les fractions condensées. Cette condensation peut être à contact ou à reflux. Les liquides recueillis à un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

Exercice 1

La figure représente le diagramme (P, H) du procédé cryogénique utilisé pour produire de l'azote liquide (cycle de Joule-Thomson).

Données :

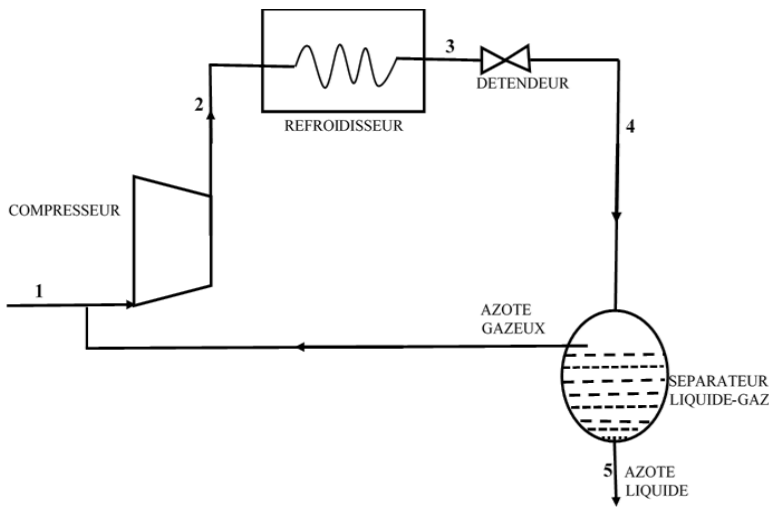
$P_1 = 1 \text{ bar. } T_1 = -2.55 \text{ °C. } H_1 = 281.24 \text{ kJ/kg,}$
 $P_2 = 200 \text{ bars. } T_2 = 49.94 \text{ °C, } H_2 = 308.66 \text{ kJ/kg,}$
 $P_3 = 200 \text{ bars. } T_3 = -107.95 \text{ °C, } H_3 = 63.45 \text{ kJ/kg,}$
 $P_4 = 1 \text{ bar. } T_4 = -195.77 \text{ °C, } H_4 = 63.45 \text{ kJ/kg,}$



- 1 Donner le schéma du procédé cryogénique de liquéfaction de l'azote lié à ce diagramme (P, H).
- 2 Expliquer les transformations : 1-2, 2-3, 3-4 et 4-5.

Solution

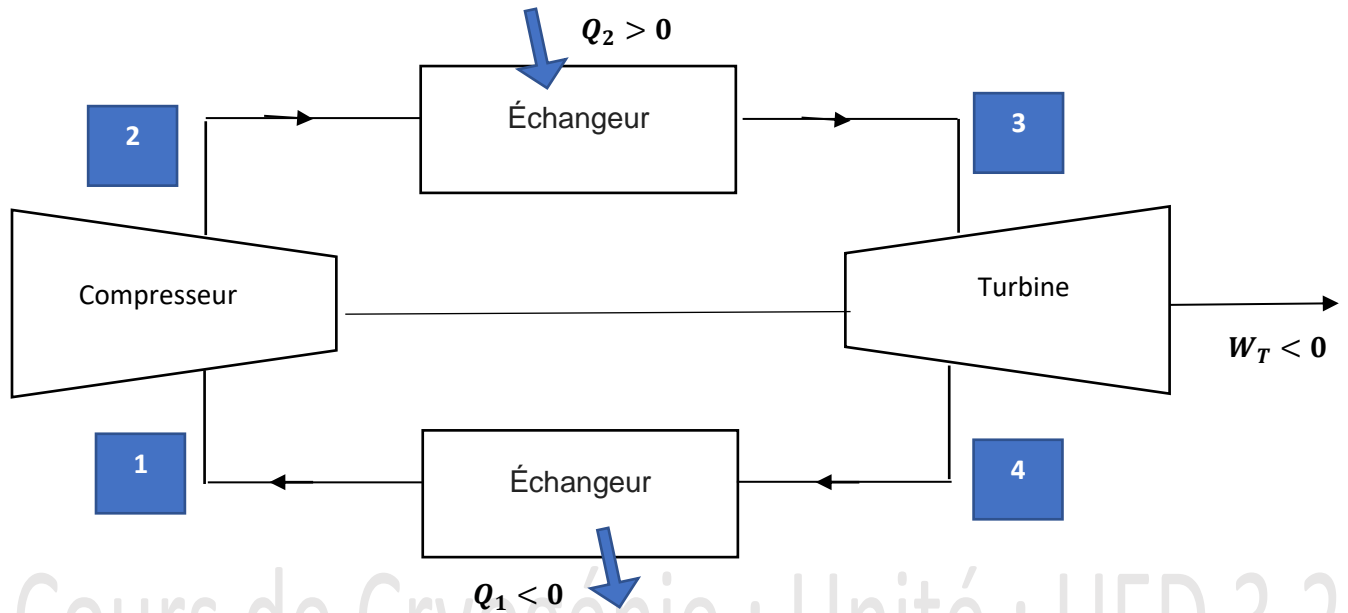
Le schéma du procédé c'est les éléments constitutifs du système de cryogénisation qui sont le compresseur, l'échangeur, le détendeur et un séparateur liquide/gaz.



- 1-2 : compression adiabatique $Q = 0$
- 2-3 : échangeur de chaleur (refroidissement à pression constante)
- 3-4 : détente isenthalpique
- 4-5 : soutirage de la phase liquide
- 5-1 : retour de la quantité non liquéfiée

Exercice 2

La figure ci-dessous représente le cycle à gaz de Brayton, les transformations subies par le fluide au cours d'un cycle sont :



1-2, Compression adiabatique dans le compresseur.

2-3, Apport de chaleur (Q_2) à pression constante.

3-4, Détente adiabatique dans la turbine.

4-1. Dégagement de chaleur (Q_1) à pression constante.

Le gaz subissant les différentes transformations sera assimilé à un gaz parfait de coefficient « γ ».

Toutes les transformations seront supposées réversibles.

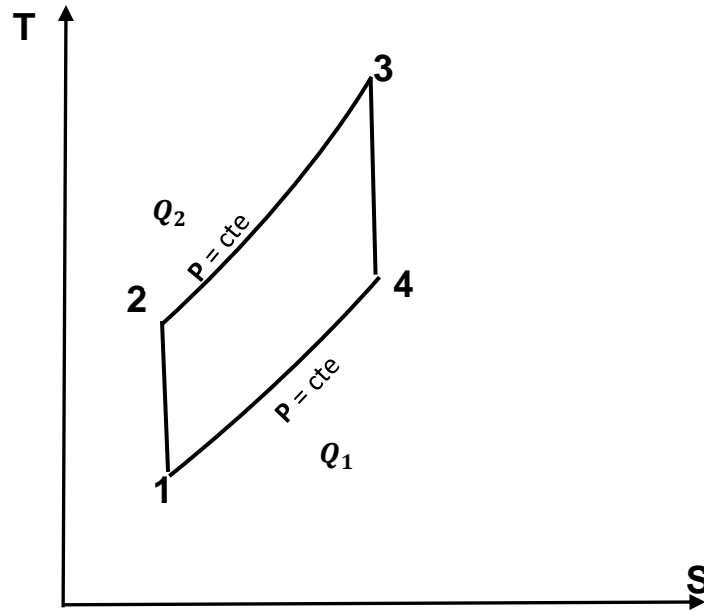
1 Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron

2 Définir le rendement du cycle en fonction des températures du gaz dans les états : 1,2,3,4

3 Calculer ce rendement en fonction de « γ » et du rapport des pressions $\frac{P_2}{P_1}$.

4 En quel point du cycle la température est-elle maximale ?

5 Soit $T_{\max} = 1000$ K et $T_{\text{sortie}} = 300$ K, calculer le rendement correspondant.

Solution-2- Le rendement du cycle en fonction des températures.

On a :

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

-3- Le rendement en fonction de " γ " :

Les transformations sur 1 - 2 et 3 - 4 sont adiabatiques réversibles (compression et détente).

$$\text{On a : } TP^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} = cte \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \text{et} \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_4}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Les transformations entre 2 - 3 et 1 - 4 s'effectuent dans les échangeurs à pression constante (isobare).

$$P_1 = P_4 \quad \text{et} \quad P_2 = P_3$$

$$\text{D'où } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \Rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \Rightarrow \frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{Donc : } \eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)} = 1 - \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Le rendement en fonction de « γ » et de la pression.

$$\Rightarrow \eta = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

-4- Du diagramme entropique TS, la température maximale du cycle se trouve au point 3.

-5- AN : Calcule du rendement thermique $T_{\max} = 1000 \text{ K}$ et $T_{\text{sortie}} = 300 \text{ K}$.

La température maximale est définie au point 3 sortie du compresseur et la température de sortie se trouve au point 4 à la sortie de la turbine.

$T_{\max} = T_3 = 1000 \text{ K}$ et $T_{\text{sortie}} = T_4 = 300 \text{ K}$.

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3}$$

$$\eta = 1 - \frac{300}{1000} = 0,7 \quad \text{soit} \quad 70\%$$

Exercice 3

La figure 3 représente le schéma de principe du procédé cryogénique (cycle de Linde) utilisé pour produire du méthane. C'est une installation multi étagé soit plusieurs compressions. L'intercooler, le refroidisseur et régénérateur sont des échangeurs isobares. Et la détente s'effectue à l'aide d'une vanne avec effet Joule-Thomson.

Données : ($P_1 = 1 \text{ bar}$, $T_1 = -44.3 \text{ °C}$, $H_1 = 830 \text{ kJ/kg}$),

($P_2 = 5 \text{ bars}$, $T_2 = 62.75 \text{ °C}$, $H_2 = 1063.13 \text{ kJ/kg}$),

($P_3 = 5 \text{ bars}$, $T_3 = 6.85 \text{ °C}$, $H_3 = 935.45 \text{ kJ/kg}$),

($P_4 = 25 \text{ bars}$, $T_4 = 129.94 \text{ °C}$, $H_4 = 1217 \text{ kJ/kg}$),

($P_5 = 25 \text{ bars}$, $T_5 = 6.85 \text{ °C}$, $H_5 = 909.7 \text{ kJ/kg}$),

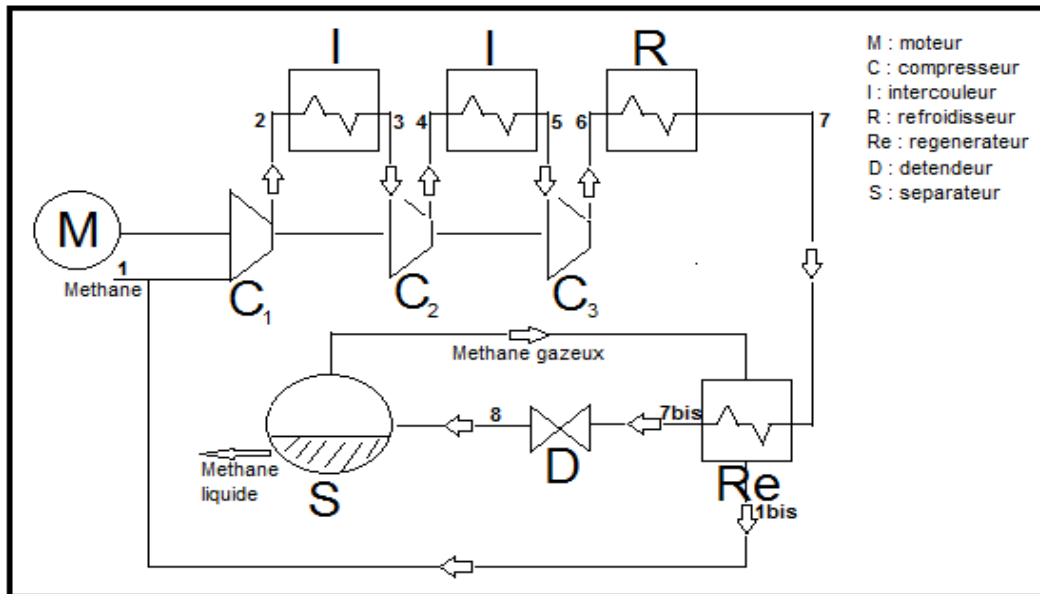
($P_6 = 100 \text{ bars}$, $T_6 = 115.73 \text{ °C}$, $H_6 = 1144.9 \text{ kJ/kg}$),

($P_7 = 100 \text{ bars}$, $T_7 = -63.15 \text{ °C}$, $H_7 = 489.55 \text{ kJ/kg}$),

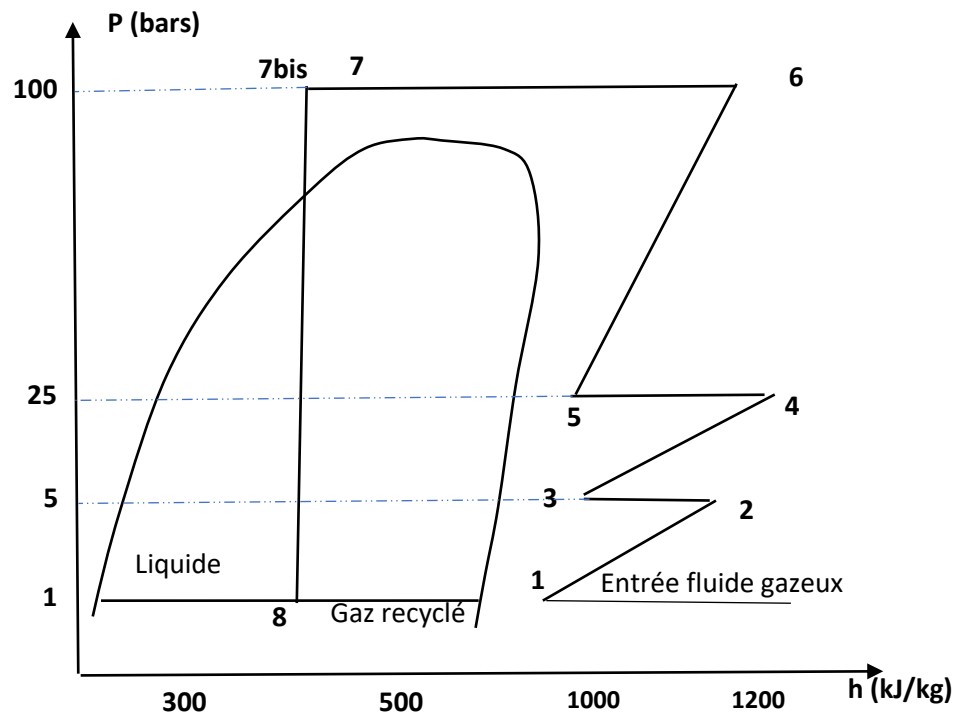
($P_{7\text{bis}} = 100 \text{ bars}$, $T_{7\text{bis}} = -82.09 \text{ °C}$, $H_{7\text{bis}} = 380.76 \text{ kJ/kg}$),

($P_8 = 1 \text{ bar}$, $T_8 = -161.68 \text{ °C}$, $H_8 = 380.76 \text{ kJ/kg}$),

($P_{1\text{bis}} = 1 \text{ bar}$, $T_{1\text{bis}} = -77 \text{ °C}$, $H_{1\text{bis}} = 63.45 \text{ kJ/kg}$),



- 1) Représenter le cycle de liquéfaction du méthane dans le diagramme (P, H) dans le domaine liquide-vapeur.
- 2) Expliquer toutes les transformations.

Solution

1-2 : Compression adiabatique $Q = 0$

2-3 : Refroidissement à pression constante

3-4 : Compression adiabatique $Q = 0$

4-5 : Refroidissement à pression constante

5-6 : Compression adiabatique $Q = 0$

6-7 : Refroidissement à pression constante

7-7bis : Refroidissement à pression constante à l'aide du régénérateur

7bis-8 : détente isenthalpique

Exercice 4

On considère 1 kg d'air (gaz parfait) subissant un cycle de Carnot ABCDA.

AB et CD isotherme et BC et DA adiabatiques réversibles. La température au point A est $T_1 = 350$ K.

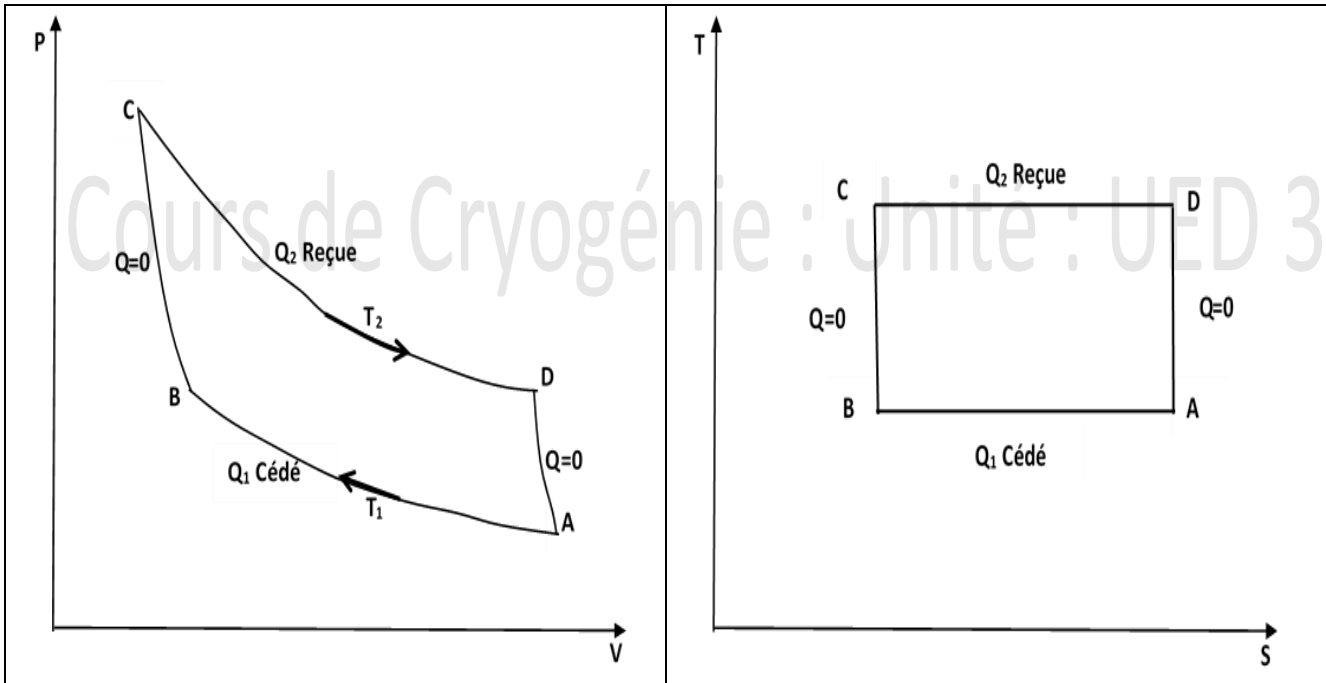
Les pressions aux A, B et C sont respectivement $P_1 = 1$ atm, $P_2 = 4$ atm et $P_3 = 11$ atm. On donne

$C_p = 10^3$ J/kg.K, $\gamma = 1,4$

1. Représenter le cycle dans les diagrammes PV et TS.
2. Calculer le rendement thermodynamique
3. Calculer les variations d'entropie de l'air.

Solution

1. Représenter le cycle dans le diagramme de Brayton.



2. Calculer le rendement thermodynamique

Le rendement thermodynamique du cycle $\eta = \frac{|W|}{|Q|}$

Le travail dégagé est la variation des quantités de chaleurs.

$$W = |Q_2| - |Q_1|$$

Le bilan thermique

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = Cp \frac{\gamma-1}{\gamma} T_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = 10^3 \cdot \frac{0,4}{1,4} \cdot 350 \cdot \ln \frac{1}{4} \Rightarrow Q_1 = -138,63 \text{ KJ}$$

$$Q_2 = Cp \frac{\gamma-1}{\gamma} T_2 \ln \frac{P_3}{P_4}$$

$$\text{L'adiabatique BC on a } T_1 P_B^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_2 P_C^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\text{L'adiabatique DA on a } T_1 P_A^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_2 P_D^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\text{De BC on a } T_2 = T_1 \left(\frac{P_C}{P_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 350 \left(\frac{11}{4} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Rightarrow T_2 = 467,3 \text{ K}$$

$$\text{Et } \frac{P_B}{P_A} = \frac{P_C}{P_D} \Rightarrow P_D = \frac{P_A P_C}{P_B} = \frac{11}{4} \Rightarrow P_D = 2,75 \text{ atm}$$

$$\text{Donc } Q_2 = Cp \frac{\gamma-1}{\gamma} T_2 \ln \frac{P_C}{P_D} = 10^3 \cdot \frac{0,4}{1,4} \cdot 467,3 \ln \frac{11}{2,75} \Rightarrow Q_2 = 185,48 \text{ KJ}$$

- Au cours de BC et DC la chaleur échangée est nulle.
- Nous avons $Q_1 < 0$ et $Q_2 > 0$

D'où le rendement :

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$\eta = 1 - \frac{138,6}{185,48} = 0,25 \approx 25\%$$

Aussi on peut la calculer en fonction des températures.

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{350}{467,3} = 0,25 \approx 25\%$$

3. Calculer les variations d'entropie de l'air.

La variation d'entropie

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{-138,6}{350} = 0,396 \frac{\text{KJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_2 = 0 \text{ (Adiabate)}$$

$$\Delta S_3 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-185,48}{467,3} = 0,396 \frac{\text{KJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_4 = 0 \text{ (Adiabate)}$$

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = 0$$