

II-1- Procédé de séparation :

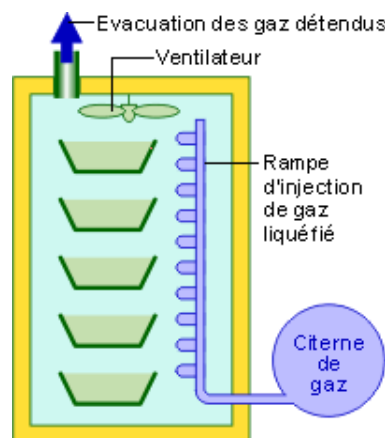
II-1-1 Introduction :

Les liquides cryogéniques sont des gaz liquéfiés conservés à l'état liquide à basse température. Les points d'ébullition des liquides cryogéniques sont inférieurs à -150°C (le gaz carbonique et l'oxyde nitreux, qui ont cependant des points d'ébullition légèrement plus élevés, sont parfois classés dans cette catégorie). Tous les liquides cryogéniques sont des gaz aux températures et pressions normales. Il faut les refroidir sous la température ambiante avant de pouvoir les liquéfier par compression. Les divers gaz cryogéniques se liquéfient dans différentes conditions de température et de pression, mais tous ont les deux propriétés suivantes : ils sont extrêmement froids et de petites quantités de liquide peuvent occuper de très grands volumes en passant à l'état gazeux.

De plus, les vapeurs et les gaz produits par les liquides cryogéniques restent très froids. Ils condensent souvent l'humidité de l'air en formant un brouillard très visible. Dans les contenants mal isolés, il arrive que certains liquides cryogéniques liquéfient l'air environnant et forment un mélange avec cet air liquéfié.

Lorsque l'on comprime un gaz, il se liquéfie; lorsqu'on le détend il retourne à l'état gazeux. Ce changement d'état s'accompagne d'effets énergétiques : le passage de l'état gazeux à l'état liquide libère de la chaleur; le passage de l'état liquide à l'état gazeux (évaporation) absorbe de la chaleur.

Pour produire du froid cryogénique, on utilise un fluide à basse température d'ébullition. Ce fluide est préalablement liquéfié industriellement puis stocké sous pression. Ce fluide est vaporisé via des buses dans l'enceinte à refroidir. En entrant dans celle-ci, il se détend, passe de l'état liquide à l'état gazeux en absorbant une grande quantité de chaleur. (figure1)



II-1-2 Système idéal :

Un cycle idéal de liquéfaction sera idéal s'il réalise la production de liquide avec le maximum de rendement, c'est -à -dire le minimum de consommation d'énergie extérieure. Un tel cycle devra donc pour cela faire appel à certaines transformations qui caractérisant le cycle de Carnot. La différence avec celui - ci est qu'il s'agira d'un cycle ouvert, car le liquide produit est supposé être retiré du système en continu.

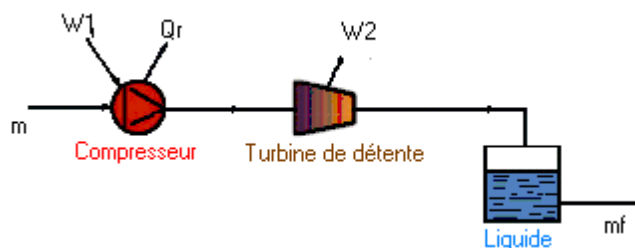
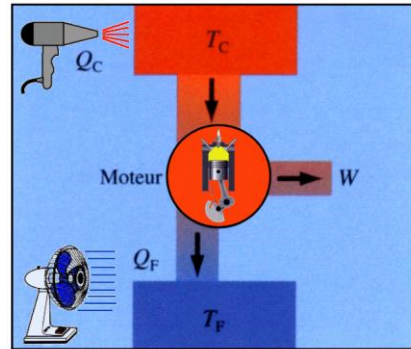


Figure 3.1.b Schéma de principe d'un cycle idéal

Le cycle idéal comprendra donc deux phases :

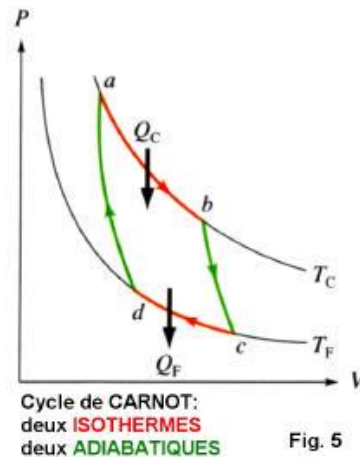
- de 1 en 2 : **une compression isotherme réversible**.
- de 2 en 3 : **une détente isentropique** ; le point 2 sera choisi de telle sorte qu'en 3 le palier de liquéfaction correspondant à la pression la plus basse possible (celle du point 1, c'est-à-dire la pression atmosphérique) soit atteint. On obtiendra ainsi la liquéfaction à 100% du gaz comprimé en 1-2, le travail nécessaire à la liquéfaction est représenté par l'aire 1- 2- 3- 4.

Un moteur thermique absorbe une quantité de chaleur Q_c d'un réservoir thermique chaud, effectue un travail W et cède une quantité de chaleur Q_f au réservoir froid. Le travail accompli par le moteur dans un processus cyclique est égal à l'apport net de chaleur : $W = |Q_c| - |Q_f|$ (figure 2)



Le rendement thermique d'un moteur thermique est défini comme étant le travail fourni divisé par la chaleur absorbée : $\eta = \frac{W}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$

En 1824, Sadi Carnot imagina un cycle réversible d'opérations constituant un cycle idéal. Nous allons supposer que le fluide est un gaz parfait enfermé dans un cylindre par un piston sans frottement. En 1834, E. Clapeyron simplifia le cycle original de Carnot et le représenta sur un diagramme PV (figure 3).



Le cycle de Carnot est formé de deux transformations **ISOTHERMES** et de deux transformations **ADIABATIQUES**.

1. Le système part du point « a » à la température T_c . Le gaz est soumis à une détente isotherme de « a » à « b » tout en restant en contact avec un réservoir chaud à la température T_c . Durant ce processus, l'énergie interne du gaz parfait, qui dépend uniquement de sa température, ne varie pas. Le gaz absorbe une quantité de chaleur $|Q_c|$ et accomplit une quantité égale de travail W_{ab} sur le piston.
2. On supprime le réservoir chaud et on isole thermiquement le système du milieu extérieur. Le gaz est soumis à une détente adiabatique ($Q = 0$) de « b » à « c ». Il effectue un travail positif W_{bc} , aux dépens de son énergie interne jusqu'à ce que la température tombe à T_f .
3. Le gaz est mis en contact avec un réservoir froid à la température T_f et il subit une compression isotherme de « c » à « d ». Le gaz effectue un travail négatif W_{cd} et cède une quantité égale de chaleur $|Q_f|$ au réservoir froid.

4. La dernière étape est une compression adiabatique de « d » à « a » durant laquelle la température monte jusqu'à T_c . Le travail adiabatique effectué par le gaz est égal à l'opposé du travail de l'étape 2, c'est-à-dire $W_{da} = -W_{bc}$, parce que les variations d'énergie interne ont la même valeur absolue.

Le cycle étant fermé, l'énergie interne du gaz ne varie pas. Par conséquent le travail total effectué par le gaz sur le piston est égal à la quantité nette de chaleur absorbée:

$$W = I_{Qc} - I_{Qf}$$

Puisque $dW = P.dV$, ce travail est représenté par l'aire délimitée par le cycle «abcd».

❖ Rendement du cycle de Carnot :

Le travail effectué par un gaz parfait dans une détente isotherme est connu. Ainsi, au cours de la transformation allant de « a » à « b », la chaleur absorbée au réservoir chaud est : $|Q_c| = nRT_c \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$ Alors que la chaleur cédée au réservoir froid est :

$$|Q_f| = nRT_f \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$$

D'après la relation $PV^\gamma = \text{constante}$ pour une transformation adiabatique, on peut démontrer que $TV^{\gamma-1} = \text{constante}$. À l'aide de ce résultat, on peut écrire :

$$T_c.V_b^{\gamma-1} = T_f.V_c^{\gamma-1} \quad T_c.V_a^{\gamma-1} = T_f.V_d^{\gamma-1} \quad \text{D'où :} \quad \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}$$

Le rendement de Carnot est :

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Le rendement de Carnot dépend uniquement des températures Kelvin des deux réservoirs. Le rendement est toujours inférieur à 100 %, sauf si $T_f = 0$.

Carnot énonça le théorème suivant:

- Tous les moteurs réversibles fonctionnant entre deux réservoirs donnent le même rendement.
- Aucun moteur thermique cyclique n'a un rendement plus élevé qu'un moteur réversible fonctionnant entre les deux mêmes réservoirs thermiques.

❖ Coefficient de performance

Pour caractériser l'efficacité d'un cycle on définit le coefficient de performance (COP) comme suit :

Le coefficient de performance d'un cycle frigorifique, noté COP se définit comme le rapport entre ce que l'on récupère (la chaleur extraite de la source froide) par rapport à ce que l'on apporte (l'énergie mécanique).

Dans le cas d'une pompe à chaleur (figure 4a) l'énergie recherchée est la chaleur de la source chaude. Le coefficient de performance d'une pompe à chaleur est toujours supérieur à 1. Par conséquent : $COP = Q_c/W$

$$COP_{\text{chauffage}} = \frac{Q_{\text{chaud}}}{Q_{\text{chaud}} - Q_{\text{froid}}}$$

Pour une pompe à chaleur fonctionnant avec une efficacité théorique maximum (i.e. efficacité de Carnot), on peut montrer que

$$\frac{Q_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}}} = \frac{Q_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}}}$$

Et
$$Q_{froid} = \frac{Q_{chaud} \cdot T_{froid}}{T_{chaud}}$$

où T_{chaud} et T_{froid} sont respectivement la température du réservoir chaud et du réservoir froid.

D'où,
$$COP_{chauffage} = \frac{T_{chaud}}{T_{chaud} - T_{froid}}$$

≈ 23 pour : $T_2 = 20\text{ °C}$ (293 K) et $T_1 = 7\text{ °C}$ (280K)

Efficacité théorique max très élevée (≈23 pour $T_1=7\text{°C}$), à comparer avec une efficacité réelle de 3 environ pour une température extérieure T_1 de 7°C (280 K) !!!

L'efficacité d'une machine frigorifique s'exprime par un coefficient de performance. Ce coefficient est positif et compte tenu des échanges énergétiques (figure 4b), il peut être supérieur à 1.

On a ainsi : $COP = Q_f/W$

$$COP_{refroidissement} = \frac{Q_{froid}}{Q_{chaud} - Q_{froid}} = \frac{T_{froid}}{T_{chaud} - T_{froid}}$$

Peut varier de 0 à l'infini.

≈ 6,5 pour $T_2 = 27\text{ °C}$ et $T_1 = -13\text{ °C}$

Le réfrigérateur est d'autant plus efficace que T_1 est proche de T_2 ...ce qui n'est pas l'objectif d'un frigo

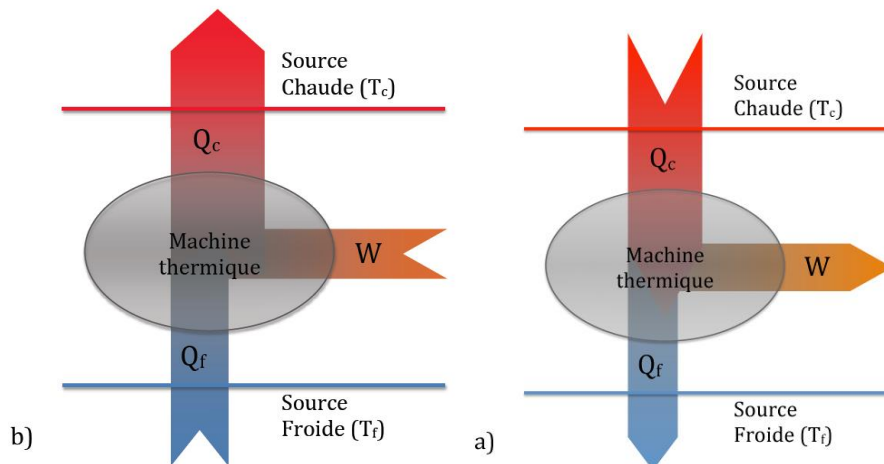


Figure 4

II-1-3 Procédés de séparation – rectification

1) Introduction

La détente est une transformation thermodynamique au cours de laquelle le système contenant un fluide, passe d'un état initial caractérisé par une pression initiale à un état final caractérisé par une pression finale inférieure à la pression initiale.

Les détente d'un fluide permettent de connaître ses propriétés. Deux détente historiques ont joué un rôle important dans la détermination des propriétés des fluides et dans les machines produisant du froid : détente de joule-Gay Lussac et la détente de Joule-Kelvin appelé aussi détente de Joule-Thomson.

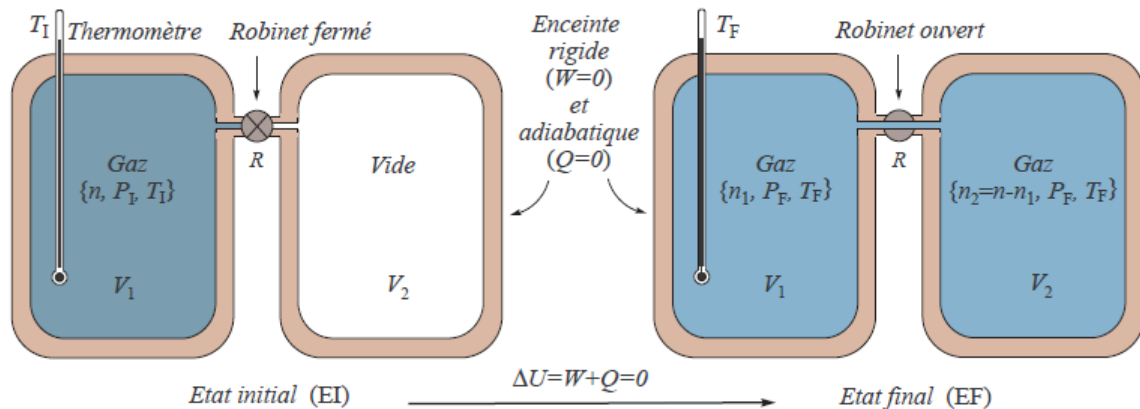
2) Bilan énergétique de la détente de Joule- Gay Lussac

Cette expérience a été réalisée en 1806 par Louis Gay Lussac, est reprise en 1845 par James Joule. La détente de Joule-Gay Lussac est souvent appelée détente dans le vide car la détente se fait dans un compartiment où règne le vide.

L'enceinte est calorifugée et il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur on a donc des transformations **adiabatiques**.

Deux récipients calorifugés aux parois rigides ont des volumes respectifs V_1 et V_2 , peuvent communiquer par l'intermédiaire un robinet (R) qui, initialement est fermé. Le compartiment de gauche contient un gaz en équilibre à la pression P_1 , le compartiment de droite est vide et ne contient donc aucune molécule.

On ouvre le robinet : le gaz se détend de façon **brutale** dans le vide et occupe alors les deux récipients, la transformation est donc **irréversible** et on obtient alors un nouvel état d'équilibre. Il n'y a pas d'échange de chaleur (**adiabatique**) ni d'échange de travail (**pas de paroi mobile**); donc **l'énergie interne U est constante**.



Nous savons, en exploitant le premier principe de la thermodynamique, que cette transformation se fait à énergie interne constante : $\Delta U = W + Q = 0$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de la température, on en déduit que $\Delta U = nC_v\Delta T = 0$, soit : $T_F = T_1 = T_0$

L'équation d'état des gaz parfaits nous permet ensuite de trouver que

$$P_F = \frac{P_0 V_1}{V_F} = \frac{P_0 V_0}{2V_0} = \frac{P_0}{2}$$

L'état final d'équilibre est donc $(\frac{P_0}{2}, T_0, 2V_0)$

Calculons la variation d'entropie ΔS :

$\Delta S = S_e + S_i = S_f > 0$ car la transformation est adiabatique.

Imaginons une évolution réversible entre l'état initial et l'état final.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{où} \quad \delta Q = dU + p \cdot dV = p \cdot dV$$

Car l'énergie interne est constante.

$$dS = \frac{p \cdot dV}{T} = \frac{n \cdot R \cdot T \cdot dV}{T \cdot V}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

La détente de Joule & Gay-Lussac s'accompagne d'une augmentation d'entropie : $\Delta S > 0$ car $V_f > V_i$. Dans une situation où le volume doublerait, on aurait : $\Delta S = n \cdot R \cdot \ln 2$

3) Rôle et description de la vanne de Joule Thomson :

Les vannes Joule-Thomson sont des vannes très particulières pour les procédés cryogéniques car elles permettent la dernière détente afin d'obtenir de l'hélium liquide. La transformation Joule-Thomson est une détente isenthalpique

La détente de Joule-Thomson intervient lors d'un écoulement gazeux irréversible lent et adiabatique à travers un orifice ou une paroi poreuse (**figure 6**). La pression passe de P_1 en amont à P_2 en aval de la paroi. Le premier principe appliqué à la transformation adiabatique (lorsque le fluide passe de l'état 1 à l'état 2) s'écrit :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1 \quad \text{avec} \quad Q=0 \text{ (adiabaticité),}$$

$$\text{Ou encore} \quad U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad \text{soit} \quad H_2 = H_1$$

La détente de Joule-Thomson est donc isenthalpique

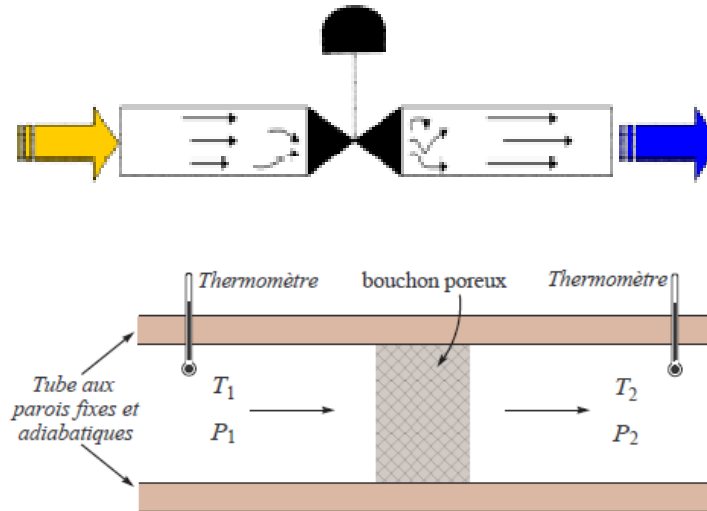


Figure 6: Schéma de la vanne Joule Thompson

L'effet de Joule -Thomson est associé le plus souvent aux applications frigorifiques où il est à la base de la baisse de température que subit le fluide frigorigène dans une détente adiabatique. Cet effet est mis à profit en particulier pour abaisser la température au-dessous de la température ambiante dans les installations frigorifiques (réfrigération et climatisation) et pour la liquéfaction des gaz (cycle de Linde).

L'effet de JT est caractérisé par le coefficient de JT, μ_{JT} , défini comme étant la variation de la température du fluide par unité de chute de pression lors d'une détente isenthalpique :

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

Le dénominateur correspond en fait à la capacité calorifique isobare : $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$

Le terme $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ n'est pas mesurable facilement, mais à l'aide d'une relation de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{Et en réunissant toutes ces équations, on trouve:} \quad \mu_{JT} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_p}$$

Pourquoi le coefficient J-T est nul pour un gaz parfait! (en utilisant $pV=nRT$)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T} \quad \text{Donc:} \quad \mu_J = -\frac{T\left(\frac{V}{T}\right) - V}{C_p} = 0$$

On réalise la détente du gaz à travers un verre fritté et on mesure l'abaissement de température ΔT en fonction de la variation de pression ΔP . Le gaz, à une pression P_1 à la sortie du manodétendeur, est porté à une température T_1 (qui sera notée) à l'intérieur d'un serpentin métallique S qui plonge dans un bain thermostatique. Après passage dans un capteur de pression différentiel le gaz est détendu dans un tube de verre fermé par une paroi poreuse (en verre fritté) jusqu'à la pression atmosphérique P_2 . La faible variation de température $\Delta T = T_2 - T_1$ de part et d'autre de la paroi poreuse est détectée par une batterie de six thermocouples pour amplifier le signal. Elle est ensuite repérée à l'aide d'un enregistreur. (**Figure 7, 8**).

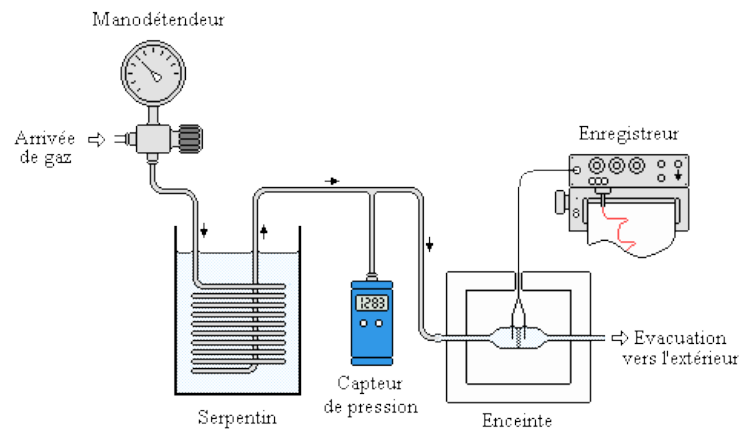


Figure 7

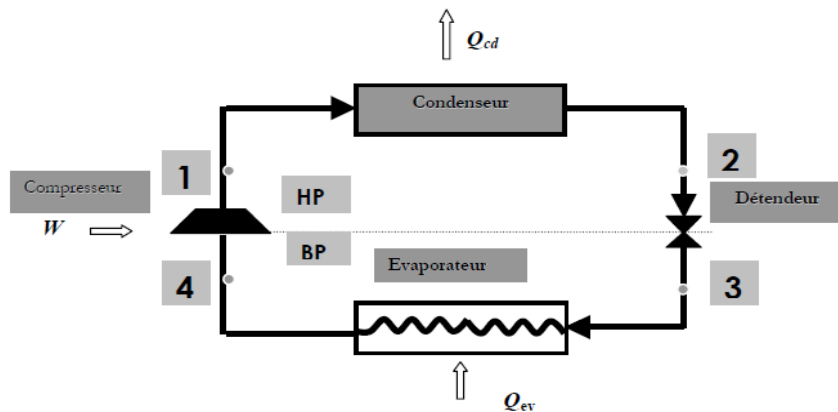


Figure 8 : Cycle frigorifique de l'installation

• **Applications :**

On appelle « détendeur » les éléments qui produisent un effet Joule- Thomson (détente isenthalpique d'un fluide). De tels détendeurs ont trouvé de nombreuses applications selon qu'on désire produire une diminution de pression ou une diminution de température.

II-2 Procédés de séparation de l'air

Pour mesurer, l'air est la matière première à partir de laquelle les différents composants gazeux sont extraits à l'état pur : l'oxygène, l'azote et l'argon ainsi que les gaz rares, le krypton et le xénon. Les gaz purs sont produits dans des unités de séparation de l'air ; ils sont utilisés dans de nombreux procédés industriels et assurent leur sécurité et leur rentabilité.

L'air peut être séparé dans ses composants au moyen de distillation dans les unités spéciales. Les usines dites de fractionnement ou de séparation de l'air utilisent un processus thermique connu sous le nom de rectification cryogénique pour séparer les différents composants les uns des autres afin de produire l'azote et l'oxygène de haute pureté sous forme liquide et gazeuse.

Les différentes technologies de séparation de l'air qui ont été développées sont :

- ✓ la séparation cryogénique
- ✓ la séparation par membrane
- ✓ la séparation par adsorption
- ✓ et autres

Le procédé cryogénique de séparation de l'air c'est le procédé le plus populaire de séparation d'air et il est le plus utilisé fréquemment dans toutes les usines et à une large échelle.

La figure 9 montre les étapes de base de la séparation cryogénique d'air. Les étapes de base de cette technologie sont décrites comme :

- 1-** Compression d'air: De l'air ambiant est absorbé, filtré et comprimé approximativement à 5- 6 bars par un compresseur.
- 2-** Pré-refroidissement de l'air: Dans un premier temps, l'air comprimé est pré réfrigéré avec de l'eau généralement jusqu'à une température ambiante.
- 3-** Purification d'air: des impuretés telles que la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique sont alors enlevées de l'air par les tamis moléculaires.
- 4-** Refroidissement d'air: puisque les gaz qui composent l'air sont liquéfiés à très basses températures, l'air épuré est refroidi dans l'échangeur de chaleur principal.
- 5-** Séparation d'air: La séparation d'air dans l'oxygène pur et l'azote pur est effectuée dans deux colonnes, les colonnes à moyenne et basse pression. La différence des points d'ébullition des constituants de l'air est exploitée pour réaliser la séparation. L'oxygène devient liquide à - 183°C et l'azote à - 196°C.
- 6-** Retrait et stockage: L'oxygène et l'azote gazeux sont introduits dans des canalisations pour transport aux utilisateurs. En forme liquide, l'oxygène, l'azote sont stockés dans les réservoirs et transportés aux clients par des camions-citernes.

Points d'ébullition des gaz de l'air

Propane	-42°C = 231°K
CO ₂	-79 = 195
Acetylene	-84 = 190
NO ₂	-89 = 185
Xenon	-108 = 165
Krypton	-153 = 120
Methane	-162 = 112
Oxygen	-183 = 90
Argon	-186 = 87
Nitrogen	-196 = 77
Neon	-246 = 27
Hydrogen	-253 = 20
Helium	-269 = 4



Figure 9: les étapes de bases de séparation cryogénique de l'air