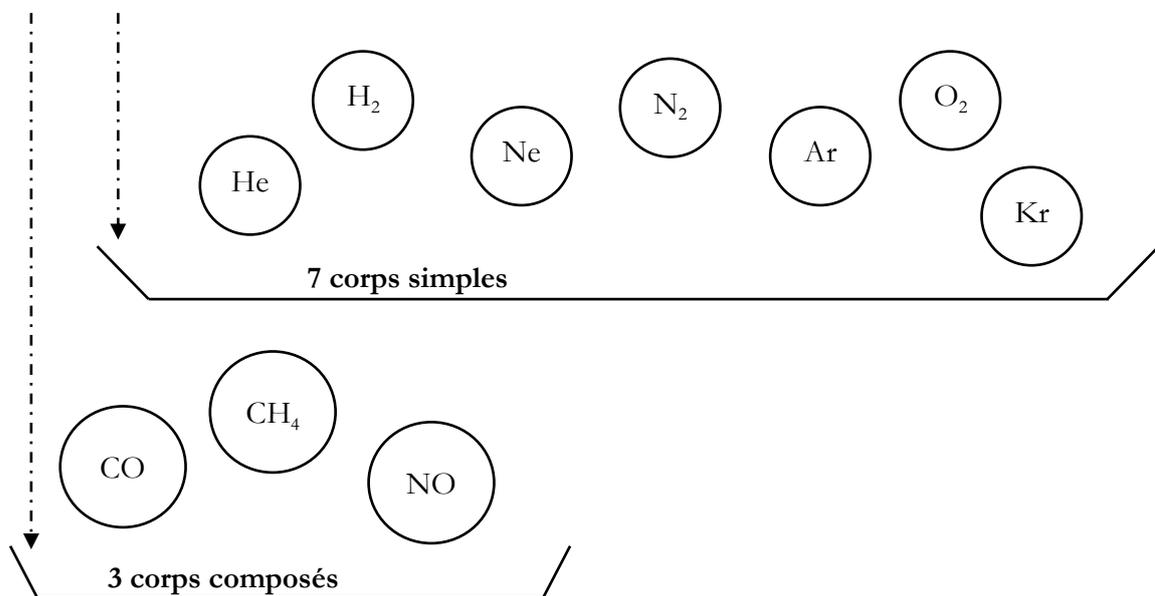


Chapitre 3 : Procédés de liquéfaction des gaz permanents

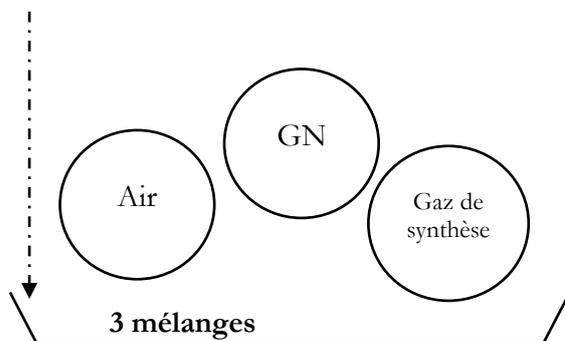
1. Introduction

- Dans ce chapitre, il sera essentiellement question de quelques procédés de liquéfaction de **gaz permanents**, purs ou en mélange. Il sera cependant fait mention de quelques gaz ou mélanges de gaz qui, sous pression, peuvent être obtenus à l'état liquide à des températures relativement basses (comprises entre + 10 et + 40 °C), et aussi de gaz ou mélanges de gaz qui, sous pression, demeurent liquides jusqu'à des températures de l'ordre de + 100 °C. Ces derniers sont parfois appelés **gaz liquides** (propane, butane, ammoniac...).
- 10 corps purs répondent à la définition précédemment donnée des **gaz permanents** :



- On ajoutera 3 mélanges de gaz qui concernent tout particulièrement le domaine industriel : l'air, le gaz naturel (GN) et le gaz de synthèse...

(Source : <https://direns.mines-paristech.fr/Sites/Thoip/fr/co/cryogenie.html>)



- 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** est un gaz qui ne peut se liquéfier par simple augmentation de pression (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 est un **gaz permanent**.

Il faut toutefois préciser où l'on situe la température ambiante. L'examen du réseau des courbes de pression de vapeur des gaz montre qu'à l'exception de l'ozone (molécule qu'il est difficile de rencontrer à l'état pur en raison de son instabilité) aucun gaz n'a son point critique dans la zone des températures comprises entre - 64 °C (Kr) et + 10 °C (C₂H₄). Si l'on situe le seuil inférieur de la température ambiante dans cette zone, le **krypton** est le premier des gaz à se classer dans la catégorie des **gaz permanents**.

(Source : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-traitement-des-gaz-42485210/separation-et-liquefaction-des-gaz-j3600/gaz-concernes-j3600niv10001.html>)

- Voici ce que le Professeur **Julien LEFÈVRE** avait écrit en 1899 : (On en reviendra, la prochaine fois)

Les recherches relatives à la **liquéfaction des gaz**, commencées par **Faraday vers 1820**, n'ont été terminées que tout récemment ; c'est seulement dans ces dernières années que les gaz les plus incoercibles ont été réduits en liquides statiques.

Si l'élude de la liquéfaction paraît terminée au point de vue théorique, il n'en est pas de même au point de vue des applications et en particulier de la production des grands froids.

Jusqu'ici l'industrie n'a utilisé que les gaz pouvant être amenés à l'état liquide, à la température ordinaire, pour la compression seule ; ces gaz sont employés surtout dans les machines frigorifiques, pour la fabrication de la glace et la production de l'air froid.

Les appareils qui permettent aujourd'hui d'obtenir l'**air liquide** dans des conditions économiques n'ouvriront pas seulement une voie nouvelle aux recherches de laboratoire ; elles permettront également à l'industrie de réaliser des températures encore inconnues et feront naître évidemment un grand nombre d'applications nouvelles. Il y a donc intérêt à connaître les méthodes dont nous disposons aujourd'hui pour la production des grands froids, les résultats qu'elles peuvent fournir et les limites qu'elles semblent ne pouvoir dépasser.

Julien LEFÈVRE

(Ref : Julien Lefèvre, 'Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire : La liquéfaction des gaz et ses applications' (1899), Iris - Lilliad - Université Lille 1 - Gauthier - Villars & Masson et Cie, Éditeurs.

2. Liquéfaction des gaz non permanents*

Avant d'arriver à la liquéfaction des gaz permanents, qu'en était-il pour les gaz non permanents ?

Au début du XVII^e siècle, **Van Helmont** admettait encore que les gaz sont des fluides aériformes, incapables d'être réduits à l'état liquide par le refroidissement, tandis que les vapeurs ont besoin du secours de la chaleur pour se maintenir à l'état gazeux.

C'est dans les œuvres de **Lavoisier** qu'on trouve les premières idées nettes sur la nature des gaz et sur la possibilité de les liquéfier.

Si la terre se trouvait tout-à-coup placée dans des régions très froides, par exemple, de Jupiter et de Saturne, l'eau qui forme aujourd'hui nos fleuves et nos mers, et probablement le plus grand nombre des liquides que nous connaissons, se transformeraient en montagnes solides et en rochers très durs.

L'air, dans cette supposition, ou au moins une partie des substances aériformes qui le composent, cesserait sans doute d'exister dans l'état de fluide invisible, faute d'un degré de chaleur suffisant : il reviendrait donc à l'état de liquidité, et ce changement produirait de nouveaux liquides, dont nous n'avons aucune idée.

(Vues générales sur la formation et la constitution de l'atmosphère de la terre. Œuvres, II, 805).

C'est d'ailleurs au hasard que fut due la première liquéfaction de gaz.

Van Marum, cherchant à vérifier la **loi de Mariotte** avec le gaz ammoniac, enferma ce corps dans une éprouvette, sur le mercure, et, l'ayant soumis à une pression de 6 atm, le vit se changer en un liquide transparent.

D'un autre côté, **Monge** et **Clouet** liquéfièrent l'anhydride sulfureux sec en le faisant arriver dans un vase maintenu à -10 °C, et **Guyton de Morveau**, en 1799, obtint le même résultat avec le gaz ammoniac, en le refroidissant à -50 °C dans un mélange de chlorure de calcium et de neige.

Ces expériences restèrent d'abord isolées, et la remarquable prévision de **Lavoisier** ne fut pleinement confirmée que par les recherches de **Faraday**, qui présenta, à la Société Royale de Londres, le 13 mars 1823, un premier mémoire Sur le **chlore fluide** et sur la **condensation de divers gaz en liquides**.

➤ Différentes méthodes de liquéfaction :

Nous savons aujourd'hui que tous les corps, sans exception, peuvent, suivant la température, se présenter sous trois états : solide, liquide et gazeux.

* Ref : Julien Lefèvre, 'Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire : La liquéfaction des gaz et ses applications' (1899), Iris - Lilliad - Université Lille 1 - Gauthier - Villars & Masson et C^o, Éditeurs.

La méthode la plus générale et la plus naturelle **pour liquéfier un gaz** consiste donc à le **refroidir au-dessous de son point d'ébullition** normal. Malheureusement, cette température est souvent extrêmement basse et, par conséquent, difficile à atteindre.

D'un autre côté, le point d'ébullition s'élève avec la pression. Il suffit donc parfois de comprimer un gaz pour le rendre susceptible de se liquéfier à la température ordinaire.

Il y a donc deux procédés pour amener les gaz à l'état liquide :



Le premier est absolument général

L'autre, n'est pas applicable dans tous les cas

En réalité, on combine le plus souvent les deux méthodes, car il est plus facile de produire à la fois un froid modéré et une pression moyenne que d'obtenir, soit une très forte pression, qui d'ailleurs ne suffirait pas toujours, soit un refroidissement très énergétique.

Liquéfaction par le refroidissement seul

Bien que cette méthode soit absolument générale, elle n'a été que fort peu employée. Cependant, dès 1821, **Bussy** liquéfiait l'ammoniac, sous la pression atmosphérique, dans un tube refroidi à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; trois ans plus tard, il liquéfia le gaz sulfureux en grande masse dans un mélange de glace et de sel marin.

A l'époque de **Bussy**, cette méthode ne pouvait s'appliquer qu'à un petit nombre de gaz, car on ne connaissait pas d'autres agents de refroidissement que les mélanges dits **réfrigérants**, qui ne permettent d'abaisser la température que vers $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ces mélanges auraient néanmoins suffi pour :

- **le cyanogène**, qui se liquéfie à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- **le chlore**, qui se transforme à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un liquide jaune d'or,
- **l'acide chlorhydrique**, qui bout à la même température.

Depuis cette époque, on a eu recours à d'autres procédés de refroidissement beaucoup plus énergiques. C'est ainsi qu'on utilise l'évaporation des liquides très volatils, tels que les gaz liquéfiés; si l'on opère sous la pression atmosphérique, le froid produit par la vaporisation abaisse la température jusqu'au point d'ébullition de la substance employée. En faisant bouillir dans le vide ou en activant l'évaporation par un courant d'air, qu'on peut refroidir préalablement, on obtient un froid encore plus énergétique et d'autant plus intense qu'on a eu recours à un corps plus volatil.

Cette méthode est plus facile à appliquer lorsqu'on opère par cascade, c'est-à-dire en utilisant successivement plusieurs gaz dont les points d'ébullition vont en décroissant (**appareil Pictet**).

On peut aussi obtenir le froid nécessaire **par la détente du gaz** même qu'on veut liquéfier ; cette détente peut s'effectuer de deux manières :

- soit, comme dans l'**appareil Caillelet**, avec production d'un travail extérieur
- soit en utilisant seulement le travail interne (**machine Linde**).

Liquéfaction par la pression seule

La compression peut aussi être employée seule ; ainsi :

- L'**acide sulfureux** se liquéfie à 7.5 °C sous une pression de 3 atm.
- À 15 °C, il suffit d'une pression de 4 atm pour le **chlore**, de 40 atm pour l'**acide chlorhydrique**.
- À 10 °C, l'**acide sulfhydrique** n'exige que 17 atm, le **gaz ammoniac** 6.4 atm, l'**anhydride carbonique** 36 atm.
- Le **cyanogène** et le **protoxyde d'azote** deviennent liquides à 7.2 °C, sous des pressions respectives de 3.7 et 50 atm.

C'est ainsi que ces huit gaz ont été liquéfiés par **Faraday** dans sa première série d'expériences. L'appareil de **Thilorier** et celui de **M. Berthelot** utilisent aussi la compression seule.

Liquéfaction par pression et refroidissement

Dans la plupart des expériences, on a fait agir, en même temps que la pression, un refroidissement plus ou moins énergétique.

En outre, la pression peut être produite de deux manières distinctes :

- soit en accumulant le gaz dans un réservoir à l'aide d'une pompe,
- soit en produisant dans un récipient, au moyen d'une réaction chimique, une masse de gaz de plus en plus grande.

Emploi de la pression du gaz

Ce dernier procédé a été mis en usage par **Faraday** dans sa première série d'expériences, **publiée en 1823**. Dans l'une des branches d'un tube en forme de V renversé, on a enfermé les substances nécessaires pour produire le gaz, généralement sous l'influence de la chaleur. Le tube étant scellé à la lampe, on chauffe la première branche et on refroidit la seconde, si c'est nécessaire. Dès que le gaz atteint une force élastique supérieure à sa tension maxima pour la température de la branche froide, il vient se liquéfier dans cette branche, d'après le **principe de Watt**.

- Le **nitrate d'ammoniaque**, chauffé dans ce tube, donnait du **protoxyde d'azote**.
- L'**acide chlorhydrique** et le **sulfure de fer** fournissaient l'**acide sulfhydrique**.
- Le **mercure** et l'**acide sulfurique** produisaient l'**anhydride sulfureux**, etc.

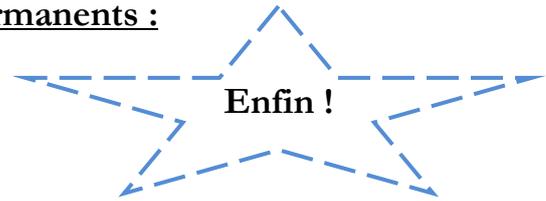
Faraday vit ces gaz se liquéfier aux températures et sous les pressions indiquées plus haut.

Cette méthode a été modifiée, en 1872, par **Melsens**, qui a liquéfié divers gaz : chlore, anhydride sulfureux, chlorure d'éthyle, cyanogène, acide sulfhydrique, ammoniaque et acide iodhydrique.

Cependant, jusqu'à l'époque des travaux de **Faraday**, on n'avait liquéfié les gaz qu'en petite quantité et on n'en avait solidifié aucun.

➤ Premières expériences sur les gaz permanents :

Les méthodes précédentes avaient permis de liquéfier presque tous les gaz ; **six seulement** avaient résisté et ne présentaient aucune trace de condensation, même à $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous des pressions variant de 27 à 60 atm.



Ces **six gaz**, qui avaient reçu pour cette raison le **nom de gaz permanents** sont :

- l'**oxygène**,
- l'**hydrogène**,
- l'**azote**,
- le **bioxyde d'azote**,
- l'**oxyde de carbone**,
- le **méthane**

Quelques tentatives faites en vue d'utiliser la pression seule, sans le secours du froid, n'avaient pas été plus heureuses !

Aimé, en 1843, reprenant un mode d'expérimentation antérieurement employé par **Perkins**, descendait dans la mer une vessie pleine de gaz et communiquant avec un tube manométrique rempli de mercure : il alla, sans succès jusqu'à 220 atm pour l'hydrogène et l'azote.

En **1850**, **M. Berthelot** comprima l'oxygène à 780 atm dans une sorte de thermomètre en verre très épais, dont le réservoir était rempli de mercure et la tige de gaz : en chauffant le réservoir, on fait dilater le mercure qui pénètre dans la tige et comprime le gaz de plus en plus.

En **1854**, **Natterer** soumit les gaz permanents à une pression de **2790 atm** sans plus de succès.

Les résultats négatifs des expériences qui précèdent semblaient démontrer qu'une augmentation de pression, même considérable, est insuffisante pour liquéfier les gaz permanents.

Cette conclusion s'accorde avec celles qu'on peut déduire d'expériences antérieures.

En effet, dès **1822**, **Cagniard de la Tour**, chauffant en vase clos différents liquides, les vit se transformer en vapeur presque sans changement de volume.

En **1845**, **Drion** obtint des résultats identiques avec le **gaz sulfureux**, le **chlorure d'éthyle**, l'**éther ordinaire**.

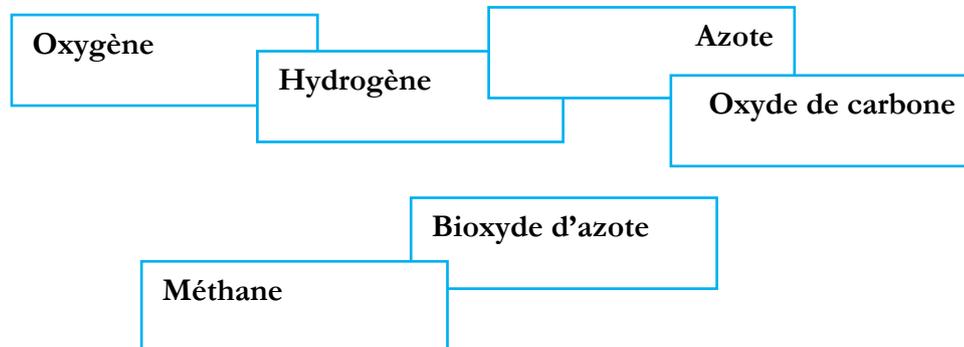
A la même époque :



Faraday concluait, de ses propres expériences et de celles de **Cagniard de la Tour**, qu'il était **impossible de liquéfier les gaz permanents sans recourir à un refroidissement énergétique**.

3. Liquéfaction des gaz permanents*

Comme il a été vu précédemment, presque tous les gaz ont été liquéfiés en utilisant les toutes premières méthodes de liquéfaction, mais **6 gaz** avaient présenté une résistance avec aucune trace de condensation, même à -110 °C et sous des pressions variant de 27 à 50 atmosphères. Ces 6 gaz, qui avaient reçu pour cette raison le nom de **gaz permanents**, sont :



Quelques tentatives faites en vue d'utiliser la pression seule, sans le secours du froid, n'avaient pas été plus heureuses !

Les différentes méthodes de liquéfaction déjà vues sont :

- Liquéfaction par le refroidissement seul
- Liquéfaction par la pression seule
- Liquéfaction par pression et refroidissement
- Emploi de la pression du gaz

En outre, une quatrième méthode a été utilisée :

Emploi de la pression mécanique

En **1845**, dans une deuxième série d'expériences, **Faraday** a employé la pression mécanique associée avec un refroidissement intense. Le gaz, bien sec, traversait successivement deux pompes, qui élevaient sa pression d'abord à 16 ou 20 atm, puis, au besoin, jusqu'à 40 atm, et s'accumulait dans un tube en U, renfermant un petit manomètre à air comprimé : ce manomètre se composait d'un simple tube capillaire divisé, rempli d'air, fermé par un bout et bouché à l'autre par un index de mercure ; le tube en U était entouré d'un mélange réfrigérant d'acide carbonique solide et d'éther (mélange de Thilorier). Dans certains cas, l'appareil était recouvert d'une cloche où l'on faisait le vide afin d'abaisser la température jusque vers -110 °C .

La plupart des gaz furent liquéfiés ou même solidifiés avec ce dispositif !

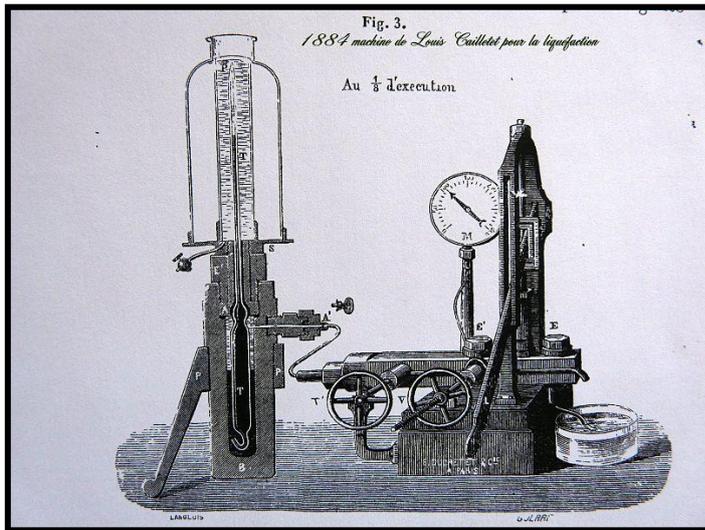
* Ref : Julien Lefèvre, 'Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire : La liquéfaction des gaz et ses applications' (1899), Iris - Lilliad - Université Lille 1 - Gauthier - Villars & Masson et C^{ie}, Éditeurs.

Liquéfaction des gaz permanents par Cailletet et par Pictet

C'est en s'appuyant sur les considérations relatives au point critique que **Cailletet** et **Pictet** sont parvenus simultanément, et par des méthodes distinctes, à **liquéfier les gaz permanents**, en 1877.

Cailletet a employé le refroidissement seul ; mais ce qui caractérise sa méthode, c'est le procédé ingénieux par lequel il a obtenu la température très basse qui était nécessaire.

La figure ci-dessous montre la forme définitive donnée à l'appareil.



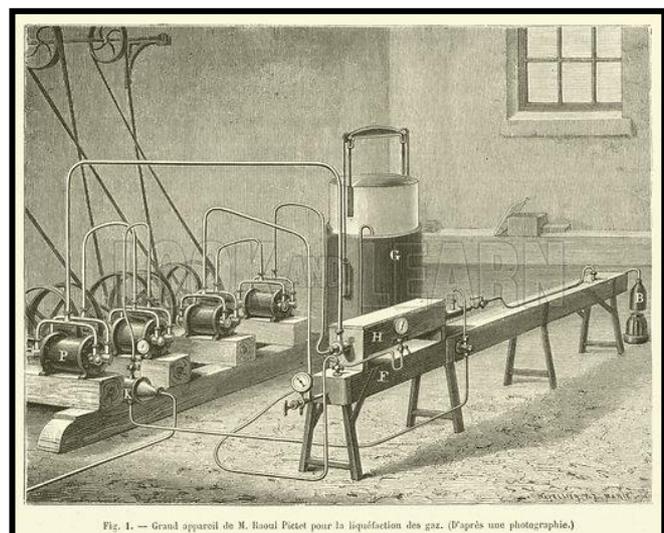
L'appareil de liquéfaction de **Cailletet** est composé des éléments suivants :

- Une pompe hydraulique de 0-300 bars.
- Une cuve à mercure.
- Un tube de liquéfaction avec son système de refroidissement.
- Un manomètre.

Appareil de Cailletet

(Source : https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c6/Deuxi%C3%A8me_machine_de_liqu%C3%A9faction_de_Louis_Cailletet.jpg/800px-Deuxi%C3%A8me_machine_de_liqu%C3%A9faction_de_Louis_Cailletet.jpg)

Grand appareil de Pictet pour la liquéfaction des gaz



(Source : <https://www.lookandlearn.com/history-images/M508862/Grand-appareil-de-M-Raoul-Pictet-pour-la-liquefaction-des-gaz?t=4&c=27&n=149821>)

La température finale T est donnée, en admettant qu'il n'y ait pas liquéfaction, par l'équation* :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

En partant de 0 °C et 300 atm, on trouve – 233 °C.

Le refroidissement peut donc être évalué à 200 °C environ.

Tous les gaz permanents furent ainsi liquéfiés par détente :

- Le **bioxyde d'azote** avait été porté d'abord à – 11 °C et 104 atm.
- L'**oxygène** et l'**oxyde de carbone** – 29 °C et 300 atm.
- L'**azote** comprimé à 200 atm à la température de 13 °C, puis subitement détendu, se condensait de la manière la plus nette en produisant d'abord une masse semblable à un liquide pulvérisé, en gouttelettes d'un volume appréciable ; puis le liquide disparaissait peu à peu, des parois vers le centre du tube, en formant à la fin une sorte de colonne verticale dirigée suivant l'axe du tube lui-même.
- L'**hydrogène**, comprimé vers 300 atm, puis brusquement détendu, donna un brouillard excessivement fin et subtil qui remplit le tube et disparut subitement,
- Le **méthane**, l'**air** dépouillé de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique se comportèrent d'une manière analogue.

Le jour même où la découverte de **Caillelet** était communiquée à l'Académie des Sciences, **Pictet** annonçait, de son côté, qu'il était parvenu à **liquéfier l'oxygène** et l'**hydrogène** par un procédé tout différent, le 22 décembre 1877.

* Équation donnée par la thermodynamique en appelant γ le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz.

4. Procédé de liquéfaction Linde-Hampson

4.1. Principe

Il s'agit d'un processus de liquéfaction des gaz, en particulier pour la séparation de l'air. **William Hampson** et **Carl von Linde** ont déposé indépendamment des brevets du cycle en 1895 : **Hampson** le 23 mai 1895 & **Linde** le 5 juin 1895.

Le **cycle Linde-Hampson (LH)** a introduit le refroidissement régénératif*, un système de refroidissement à réaction positive. La disposition de l'échangeur de chaleur permet une différence de température absolue pour dépasser une seule étape de refroidissement et atteindre les basses températures nécessaires à la liquéfaction des gaz fixes.

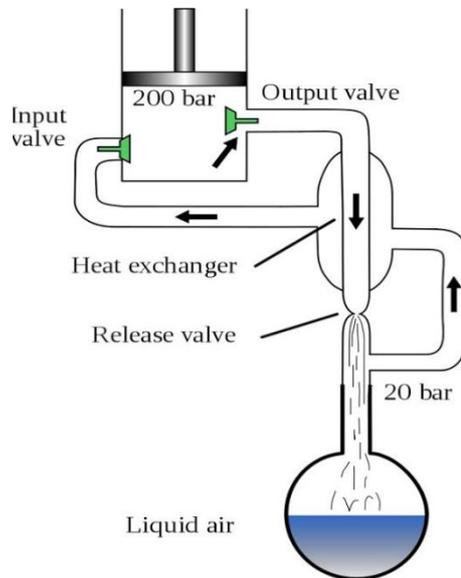
Le **cycle Linde-Hampson (LH)** ne diffère du **cycle Siemens**** que dans l'étape d'expansion. Alors que le cycle Siemens fait travailler le gaz à l'extérieur pour réduire sa température, le **cycle Linde-Hampson (LH)** repose uniquement sur l'**effet Joule - Thomson** (Voir Chapitre 2) ; ceci a l'avantage que le côté froid de l'appareil de refroidissement n'a pas besoin de pièces mobiles.

Le cycle de refroidissement se déroule en plusieurs étapes :

- 1) Le gaz est comprimé, ce qui ajoute de l'énergie externe au gaz, pour lui donner ce dont il a besoin pour parcourir le cycle. Le brevet américain de Linde donne un exemple avec la basse pression latérale de 25 atm standard (370 psi, 25 bar) et la haute pression latérale de 75 atm standard (1100 psi, 76 bar).
- 2) Le gaz à haute pression est ensuite refroidi en immergeant le gaz dans un environnement plus frais; le gaz perd une partie de son énergie (chaleur). L'exemple de brevet de Linde donne un exemple de saumure à 10 °C.
- 3) Le gaz à haute pression est en outre refroidi avec un échangeur de chaleur à contre-courant ; le gaz plus froid sortant du dernier étage refroidit le gaz allant au dernier étage.
- 4) Le gaz est encore refroidi en faisant passer le gaz à travers un orifice Joule-Thomson (détendeur); le gaz est maintenant à la pression la plus basse.
Le gaz à basse pression est maintenant à son niveau le plus froid dans le cycle actuel.
Une partie du gaz se condense et devient un produit de sortie.
- 5) Le gaz à basse pression est redirigé vers l'échangeur de chaleur à contre-courant pour refroidir le gaz chaud, haute pression, entrant.

* Le refroidissement régénératif est une méthode de refroidissement des gaz dans laquelle le gaz comprimé est refroidi en lui permettant de se dilater et de prendre ainsi la chaleur de l'environnement. Le gaz détendu refroidi passe ensuite à travers un échangeur de chaleur où il refroidit le gaz comprimé entrant.

- 6) Après avoir quitté l'échangeur de chaleur à contre-courant, le gaz est plus chaud qu'il ne l'était à son plus froid, mais plus froid qu'il ne l'avait commencé à l'étape 1.
- 7) Le gaz est renvoyé au compresseur, mélangé au gaz d'appoint entrant chaud (pour remplacer le produit condensé), et renvoyé au compresseur pour faire un autre voyage à travers le cycle (et devenir encore plus froid).



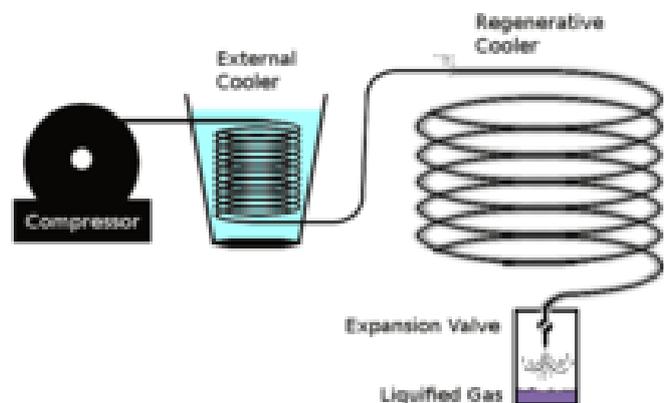
Cycle Linde - Hampson

Ce diagramme n'inclut pas le refroidisseur externe, ne met pas en surbrillance l'échangeur de chaleur à contre-courant ou montre une rétention importante

(Source :

<https://www.youtube.com/watch?v=YGUOCVCZqk8>)

Dans chaque cycle, le refroidissement net est supérieur à la chaleur ajoutée au début du cycle. À mesure que le gaz passe plus de cycles et se refroidit, il devient plus difficile d'atteindre des températures plus basses au détenteur.



Croquis du cycle Hampson-Linde

Ce croquis ne montre pas la régénération (Gaz renvoyé au compresseur)

(Source : <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/thumb/e/e0/HampsonLinde.png/220px-HampsonLinde.png>)

** Le **cycle Siemens** est une technique utilisée pour refroidir ou liquéfier les gaz.

Un gaz est comprimé, ce qui entraîne une augmentation de sa température en raison de la relation directement proportionnelle entre la température et la pression.

Le gaz comprimé est ensuite refroidi par un échangeur de chaleur et décomprimé, ce qui donne un gaz (éventuellement condensé) plus froid que l'original à la même pression.

Carl Wilhelm Siemens a breveté le **cycle Siemens** en 1857.

(Source :

https://translate.google.com/translate?hl=fr&sl=en&tl=fr&u=https%3A%2F%2Fen.m.wikipedia.org%2Fwiki%2FHampson%E2%80%93Linde_cycle&prev=search)

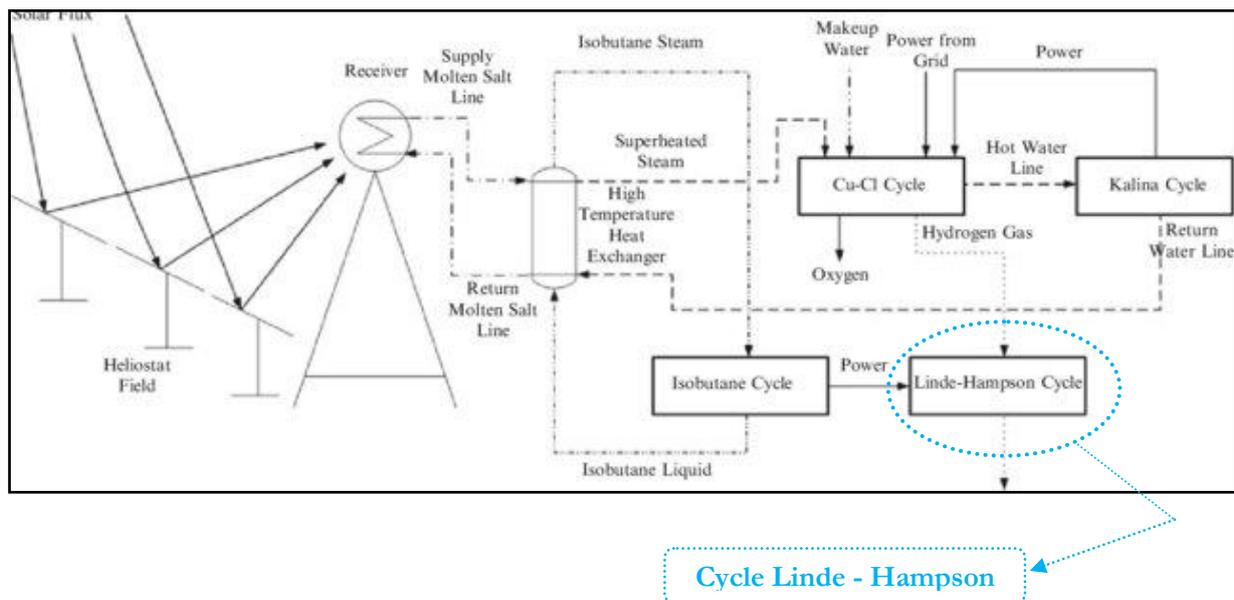
4.2. Exemples d'application

➤ Exemple 1 :

(Ref : Ratlamwala, T. A. H., & Dincer, I. (2014). Energy and Exergy Analyses of an Integrated Solar Based Hydrogen Production and Liquefaction System. Progress in Exergy, Energy, and the Environment, 99–110. doi:10.1007/978-3-319-04681-5_9)

L'exemple 1 concerne une étude sur des analyses énergétique et exergetique d'un système intégré avec champ d'héliostat, cycle Cu – Cl, cycle Isobutane et **système Linde – Hampson (LH)**.

Le Schéma du système intégré est représenté sur la figure ci-dessous :



Le Cycle Linde – Hampson (LH) : (Voir figure ci-dessous)

Le système utilise l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène en utilisant le cycle Cu – Cl et plus tard le **liquéfié** en utilisant le **cycle Linde – Hampson (LH)**.

L'énergie produite par le cycle d'isobutane est fournie au cycle de **Linde – Hampson (LH)** pour liquéfier l'hydrogène produit par le cycle Cu – Cl.

Dans le **système LH**, le gaz d'appoint est mélangé à l'hydrogène gazeux provenant du cycle Cu – Cl et le mélange à l'état 1 est comprimé à l'état 2 de 101 kPa à 10 MPa.

La chaleur est rejetée du gaz comprimé vers un liquide de refroidissement. Le gaz haute pression est refroidi à l'état 3 dans un échangeur de chaleur à contre-courant régénératif (I) par le gaz non condensé, et est encore refroidi par écoulement à travers deux bains d'azote (II et IV) et deux échangeurs de chaleur régénératifs (III et V) avant étranglé à l'état 8, où il s'agit d'un mélange liquide-vapeur saturé.

Le liquide est collecté comme sortie souhaitée pour une utilisation ultérieure et la vapeur est acheminée à travers la moitié inférieure du cycle.

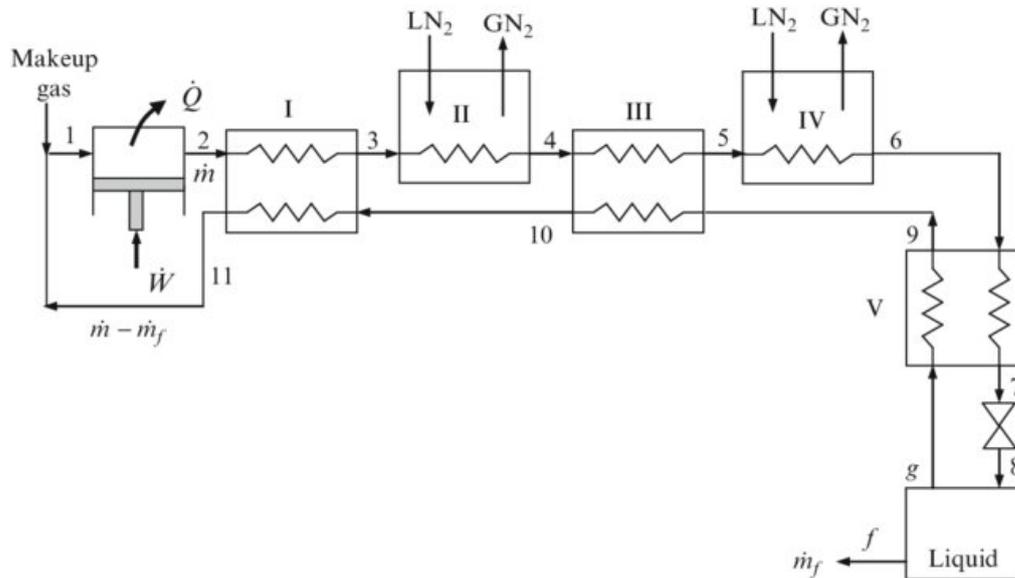


Schéma du cycle Linde – Hampson (LH)

(Source :

https://www.researchgate.net/publication/271015170_Energy_and_Exergy_Analyses_of_an_Integrated_Solar_Based_Hydrogen_Production_and_Liquefaction_System/figures?lo=1)

➤ Exemple 2 :

(Ref: Lerou, P. P. P. M., Jansen, H., Venhorst, G. C. F., Burger, J. F., Veenstra, T. T., Holland, H. J., Brake, H.J.M. ter., Elwenspoek, M., and Rogalla, H. (2005). Progress in Micro Joule-Thomson Cooling at Twente University. Cryocoolers 13, 489–496. doi:10.1007/0-387-27533-9_62)

Dans l'exemple 2, un cycle Linde-Hampson (Figure ci-dessous) est présenté. En effet, le gaz est mis sous pression à l'aide d'un compresseur (1 - 2).

Après compression, le gaz s'écoule du compresseur à travers un échangeur de chaleur à contre-courant (CFHX) vers une restriction de débit (2 - 3).

Grâce à cette restriction, le gaz subit une expansion isenthalpique vers le côté basse pression et change généralement sa phase en liquide (3 - 4).

En absorbant la chaleur de son environnement, le liquide s'évapore (4 - 5) et la vapeur produite retourne à travers le CFHX en absorbant la chaleur du côté chaud à haute pression (5 - 1). Une fois que le gaz a atteint le compresseur, il peut être à nouveau comprimé, fermant le cycle.

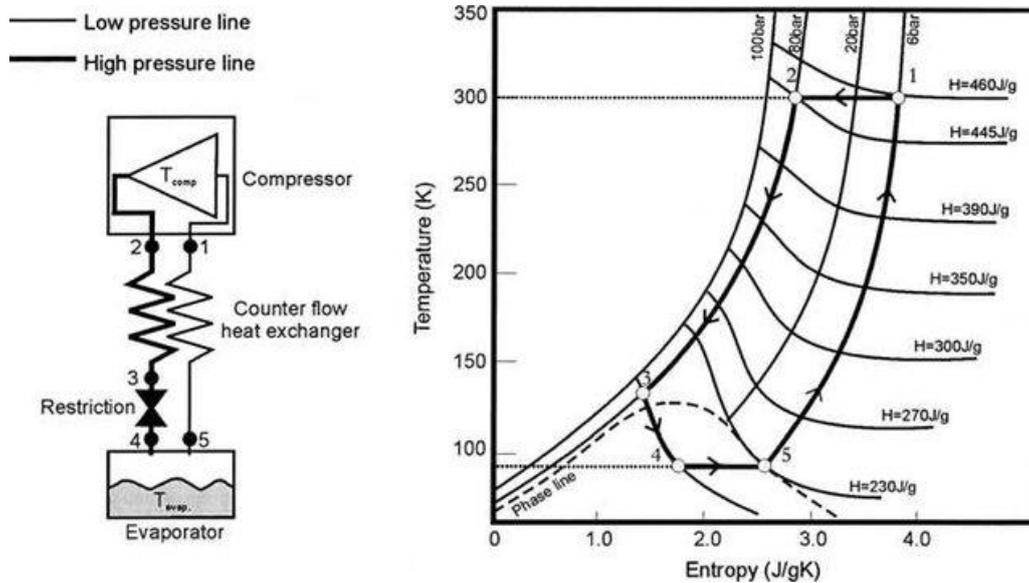
Dans certaines applications, le dispositif à refroidir présente une très faible dissipation ou aucune dissipation du tout. Dans ces cas, la puissance de refroidissement requise est déterminée par la charge calorifique parasite totale de l'environnement. Grâce à une conception intelligente de l'enceinte cryogénique d'un si petit appareil, la puissance de refroidissement requise peut être limitée à quelques mW seulement.

Le gaz utilisé dans un cycle Linde-Hampson (LH) en combinaison avec la basse pression choisie déterminera la température de l'étage froid. Dans la recherche d'un gaz bon marché, non

toxique et ininflammable pouvant créer une température cryogénique (environ $T < 120$ K), l'azote est un choix évident.

La température d'ébullition de l'azote à 1 bar est d'environ 77 K.

L'échangeur de chaleur à contre-courant (CFHX) est l'une des parties les plus cruciales d'un cycle **Linde-Hampson (LH)**. Le CFHX maintient le gradient de température entre les extrémités chaudes et froides du refroidisseur. Le CFHX améliore également l'efficacité du refroidisseur en échangeant l'enthalpie entre le côté haute et basse pression.



Sur le côté gauche, un schéma de principe du cycle Linde-Hampson.
A droite, le diagramme T-S de l'azote avec isobares et isenthalpes.
La ligne en gras avec des chiffres représente le cycle.

(Source: https://www.researchgate.net/publication/48340443_Progress_in_Micro_Joule-Thomson_Cooling_at_Twente_University/figures?lo=1)

5. Procédé de liquéfaction de Claude

Fils d'un instituteur inventif qui l'a éduqué, chimiste de formation, ingénieur de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris, **Georges Claude** commence sa carrière d'ingénieur par ses travaux sur la dissolution de l'acétylène dans l'acétone, découverte qui conduit à l'utilisation industrielle de ce gaz.

Indépendamment de **Carl von Linde** (Voir 4^{ème} séance de ce Chapitre 3), il met au point en **1902** un procédé industriel de liquéfaction de l'air.

Les brevets qu'il prend à cette occasion (avec l'appoint d'**André Helbronner**) sont à l'origine de la **société Air liquide**.

Claude imagine un procédé de **liquéfaction de l'air** qui améliore le rendement de celui imaginé par **Linde** (Voir 4^{ème} séance de ce chapitre 3) et où le travail fourni par la détente adiabatique* de l'air après sa compression est utilisé dans le compresseur.

Le refroidissement qui l'accompagne (effet Joule-Thomson) est mis à profit dans un échangeur de chaleur qui refroidit l'air à la sortie du compresseur.

Claude réalise ainsi la séparation par distillation fractionnée (Voir Chapitre 2) de l'oxygène, de l'azote, de l'argon.

Le froid nécessaire à la liquéfaction industrielle de l'air est obtenu **par détente**, en tirant parti des deux propriétés suivantes de l'effet Joule-Thomson (Voir chapitre 2) :

- L'abaissement de température provoqué par la détente est proportionnel à la différence entre les pressions initiale et finale.
- L'énergie dépensée au moment de la compression est proportionnelle au logarithme du rapport des pressions, ce qui signifie que la dépense est la même pour comprimer une masse de gaz de 1 à 10 atm ou de 10 à 100. Dans ce second cas, pour la même dépense d'énergie, l'abaissement de température après la détente est dix fois plus fort que dans le premier.

En pratique, l'air est dépoussiéré, débarrassé de son gaz carbonique et de son humidité, comprimé vers 200 atm, refroidi dans un échangeur, puis détendu jusqu'à 25 atm. Une série de compressions et de détentes aboutit à la liquéfaction.

Dans la plupart des usines, l'air liquide est immédiatement soumis à une distillation fractionnée qui sépare l'oxygène, l'azote et les gaz nobles. Les installations industrielles sont importantes et il n'est pas rare de voir traiter plusieurs centaines de milliers de m³ d'air/heure.

* La compression et la détente adiabatiques sont des transformations thermodynamiques décrivant le comportement de fluides, notamment de gaz, soumis à des variations de pression. Le terme adiabatique signifie qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur. (Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Compression_et_d%C3%A9tente_adiabatique)

Le cycle de Linde utilise une **détente isenthalpique** qui présente deux inconvénients :

Le travail de détente est perdu.

Le refroidissement ne peut être obtenu que si l'état thermodynamique du fluide est tel que la détente de Joule-Thomson conduit à un abaissement de la température.

Georges Claude a quant à lui proposé un cycle qui met en jeu **une turbine** et **un détendeur** et présente la particularité que l'installation fonctionne **avec un seul fluide** comprimé à un seul niveau de pression, comme le montre la figure ci-dessous.

Le cycle de **Claude** a été utilisé dans de nombreuses installations de **liquéfaction de l'air**.

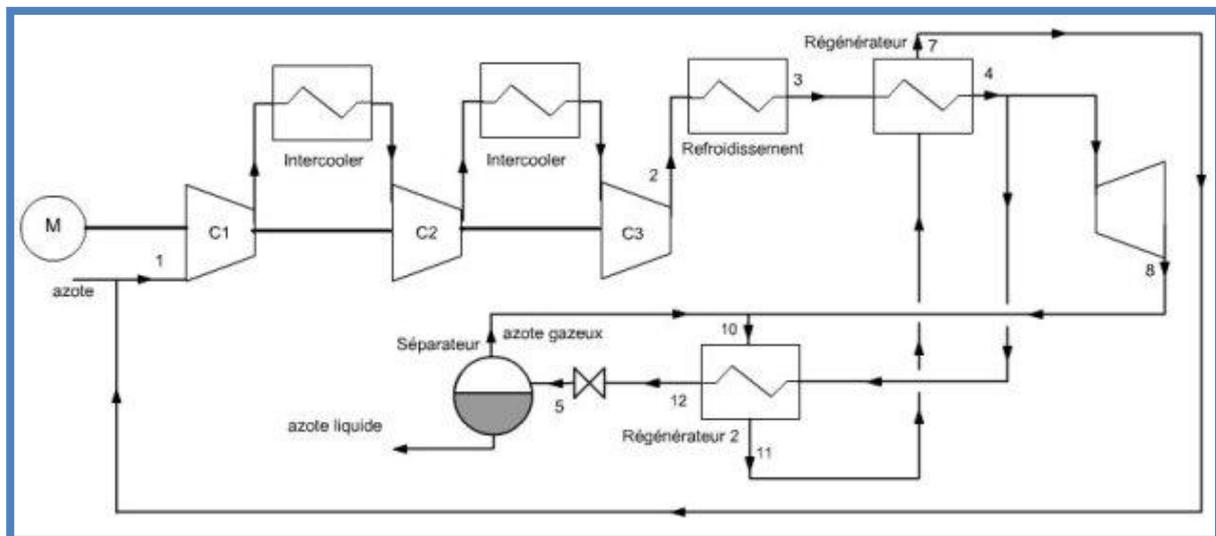


Schéma du cycle de Claude

(Source : https://dicens.mines-paristech.fr/Sites/Thopt/fr/res/Claude_1.jpg)

L'intérêt de ce cycle est que le rapport de compression peut être notablement plus faible que dans le cas du **cycle de Linde**.

L'une des difficultés est que la machine de détente ne peut fonctionner avec un bon rendement que si le fluide reste dans la zone vapeur ou conserve un titre élevé.

L'originalité du **cycle de Claude** est donc de combiner détente isentropique dans la turbine, et détente isenthalpique dans la seule détente conduisant à la liquéfaction du gaz.

- Le début du cycle \equiv début du cycle de Linde : compression du gaz à liquéfier, puis refroidissement à la température ambiante environ (1-3).
- Le gaz passe ensuite dans un régénérateur qui permet de le refroidir à environ -105 °C (3-4).
- Le flux est alors divisé, environ 15 % étant détendu dans une turbine (4-8).

- Le flux principal passe alors dans un deuxième régénérateur dont il sort à très basse température (4-12).
- Il subit alors une détente isenthalpique (12-5) et la phase liquide est extraite.
- La phase vapeur est alors mélangée au flux sortant de la turbine, et sert de fluide de refroidissement au deuxième régénérateur (10-11), puis au premier (11-7) avant d'être recyclé par mélange avec le gaz entrant dans le cycle.