



2020

Dr. Réda KHAMA

Maître de Conférences classe A
à l'Université de Batna 2, Algérie

[PROCEDES CRYOGENIQUES]

Support de Cours destiné aux étudiants de troisième année de la licence
académique Génie des Procédés

À

tous mes étudiants

Avant-propos

Ce support pédagogique a pour objectif de fournir des notions de base sur les différents procédés du domaine de froid et de la cryogénie. Il s'adresse principalement aux étudiants de troisième année de la licence académique génie des procédés et également aux étudiants ayant une spécialisation en la matière. En outre la matière enseignée vise à présenter quelques applications dans le domaine des basses températures.

Il est à noter également que des connaissances préalables en TTC (Thermodynamique & Transfert de Chaleur) et en mathématiques sont fortement recommandées.

Ce document résulte de la lecture d'ouvrages et de documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie. En particulier, je me suis largement inspiré des nombreux documents accessibles en ligne.

Le polycopié est composé de quatre chapitres :

Chapitre 1 : La technologie du vide

Chapitre 2 : Procédés de séparation et de purification des fluides cryogéniques

Chapitre 3 : Procédés de liquéfaction des gaz permanents

Chapitre 4 : Applications cryogéniques

L'Auteur

Bibliographie*

1. Ayela F., Decool P., Duchateau J.L., Gandit P., Kircher F., Sulpice A., Zani L., “Températures cryogéniques - Mesures spécifiques”, Techniques de l'ingénieur, Réf : R2811 v1, <https://doi.org/10.51257/a-v1-r2811>, 2004.
2. “Bases en technique du vide”, Soc Fr Du Vide, France, 2017.
3. Boulahlib M.S., “Installations thermiques industrielles”, TEC 329 (cours polycopié), Université Mentouri de Constantine - Algérie, 2007.
4. Carapelle A., “Caractérisation des fluides bi-phasiques (slush mixture) cryogéniques par absorption différentielle de rayonnements gamma”, Mémoire de DES en Sciences Nucléaires.
5. Çengel Y. A., Boles M.A. & Lacroix M., “Thermodynamique : une approche pragmatique”, Chenelière McGraw-Hill, Montréal (Québec) - Canada, 2008.
6. Chappel E. & Böhm A., “Techniques du vide”, Université Joseph Fourier, France, DOI:10.13140/RG.2.2.18359.47522, 1999.
7. Conte R.R., “Éléments de cryogénie”, Masson, Paris - France, 1970.
8. Delahaye A., Derens-Bertheau E., Fournaison L., Leducq D., Ndoye F.T., Osswald V., “La chaîne du froid”, Quae, France, 2017.
9. Gianese C., “Propriétés des fluides cryogéniques”, Techniques de l'ingénieur, Réf : BE9810 v1, <https://doi.org/10.51257/a-v1-be9810>, 2015.
10. Lallemand A., “Machines à froid et pompes à chaleur, de la théorie à la pratique”, Collection : Technosup, Ellipses, France, 2015.
11. Lefèvre J., “Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire : La liquéfaction des gaz et ses applications”, Iris - Lilliad - Université Lille 1 - Gauthier - Villars & Masson et C^{ie}, Éditeurs, France, 1899.
12. “Les fluides cryogéniques”, ICMM (N/REF : HS-BC-CS011), CNRS & Université Paris Sud, France, 2012.
13. Rappin P. & Jacquard P. “Formulaire du froid”, Collection : Aide-mémoire de l'ingénieur, Dunod, Paris, France, 13^{ème} édition, 2006.
14. “Risques liés aux bouteilles de gaz et liquides cryogéniques”, Rencontre trans-réseaux. Réseau des Mécaniciens - Réseau de Technologie des Hautes Pressions du CNRS, 17/11/2011. Kevin Geiger, IRPS DR10 CNR.
15. Van Hecke G., “Cryogénie”, Collection : Mon petit éditeur, Publibook, France, 2017.
16. Van Wylen G.J., Sonntag R.E. & Desrochers P., “Thermodynamique Appliquée”, ERPI (Édition du Nouveau Pédagogique Inc), Québec, Canada, 3^{ème} édition, 1992.
17. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/technique-du-vide/1-historique/>
18. <https://demaco-cryogenics.com/fr/blog/tout-sur-les-fluides-cryogeniques-caracteristiques-qualites-et-applications/>
19. https://www.sante-securite-paca.org/depot_prstpaca/depot_arko/articles/180/equipements-sous-pression_doc.pdf

* Les références (17-28) ont été consultées en ligne, durant la période Février - Avril 2020.

D'autres références consultées en ligne, durant la même période, sont citées dans le polycopié.

20. <https://www.bing.com/search?q=Les+fluides+cryogéniques+sont+des+gaz+liquéfiés+conservés+à+l%27état+liquide+à+basse+température.+Le+terme+cryogénique+signifie+produisant+du+froid+ou+en+rapport+avec+les+basses+températures+%3B+tous+les+fluides+cryogéniques+sont+extrêmement+froids.+Les+points+d%27ébullition+des+fluides+cryogéniques+sont+<+-150+°C.&aqs=edge..69i57.5537j0j1&pqlt=2083&FORM=ANCMS9&PC=EDGEDB>
21. <https://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/cryogenic/cryogen1.html>
22. <https://demaco-cryogenics.com/fr/blog/la-polyvalence-de-la-cryogenie-11-applications-cryogeniques/#:~:text=Applications%20cryogéniques%20dans%20l%27industrie%20pharmaceutique%20Dans%20l%27industrie%20pharmaceutique%2C,sont%20la%20congélation%20sèche%20et%20la%20palettisation%20cryogénique.>
23. <https://fr.linkfang.org/wiki/Cryogénie>
24. <http://www.iifir.org/fr/doc/1052.pdf>
25. <https://vivre demain.fr/2020/09/30/http://la-cryogenie-alimentaire/>
26. <https://www.techno-science.net/definition/3217.html>
27. <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/matiere-univers/essentiel-sur-supraconductivite-et-applications.aspx>
28. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-supraconductivite-2107/>

Table des matières

Avant-propos	ii
Bibliographie	iii
Chapitre 1 La technologie du vide	1
1. Un peu d'histoire	2
2. Le vide c'est quoi au juste ?.....	3
3. Notions utiles	8
4. Importance du vide en cryogénie.....	9
4.1. Cryogénie	9
4.2. Vide en cryogénie.....	10
5. Systèmes de production du vide.....	11
Exemple 1	11
Exemple 2.....	12
Exemple 3.....	13
Chapitre 2 Procédés de séparation et de purification des fluides cryogéniques	15
1. Introduction : A propos de fluides cryogéniques	16
2. Procédés de séparation des fluides cryogéniques.....	18
2.1. Distillation cryogénique	19
2.2. Perméation.....	21
3. Vanne de Joule Thomson.....	24
4. Procédés de séparation de l'air.....	28
Chapitre 3 Procédés de liquéfaction des gaz permanents	32
1. Introduction	33
2. Liquéfaction des gaz non permanents	35
3. Liquéfaction des gaz permanents	39
4. Procédé de liquéfaction Linde-Hampson	42
4.1. Principe.....	42
4.2. Exemples d'application	44
5. Procédé de liquéfaction de Claude.....	46
Chapitre 4 Applications cryogéniques	49
1. Introduction	50
2. Découverte de la supraconductivité.....	51
2.1. Définitions	51
2.2. Découverte & Historique	52
3. Application dans l'agroalimentaire.....	54
Annexe : Programme officiel de la matière	56

Chapitre 1

La technologie du vide

Chapitre 1 : La technologie du vide

1. Un peu d'histoire

Le concept du vide est admis par les philosophes grecs fondateurs de l'atomisme.

Leucippe (vers **440 av. J.-C.**) et Démocrite (**420 av. J.-C.**) postulent que « toutes les choses sont composées d'atomes en incessant mouvement dans le vide ». Hélas, cette approche mécanistique ne trouve pas sa place dans la perfection aristotélicienne.

En **1644**, Torricelli établit l'existence de la pression atmosphérique avec pour conséquence immédiate la notion du vide. Naturellement, c'est la pression atmosphérique qui constitue le sujet d'intérêt.

Vers **1650**, O. V. Guericke montre, par les effets produits, la force que l'on peut en attendre.

Une application est tentée par D. Papin en **1690** et réussie par T. Newcomen en **1712** : en utilisant le vide partiel créé par la condensation de la vapeur d'eau dans un cylindre, un piston mobile déplace des charges. Le rendement n'est pas bon, mais ces inventions contribueront à la naissance de la thermodynamique (Revoir Cours de la thermodynamique des 1^{ère} & 2^{ème} années TC_ST).

Au XVII^e siècle, R. Boyle et E. Mariotte établissent la loi de la compressibilité des gaz.

Au XIX^e siècle, J. Dalton justifie l'hypothèse atomique, tandis que les lois de l'électromagnétisme et la théorie cinétique des gaz seront l'œuvre de J. C. Maxwell.

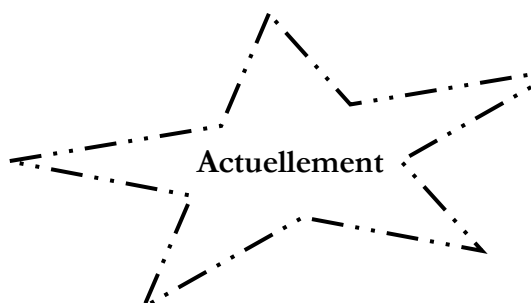
Un tube à électrodes est construit par H. Geissler en **1855**. Les décharges électriques dans les gaz seront un sujet d'études réclamant des moyens de pompage.

A. Toepler invente la pompe à chute de mercure en **1862**.

.
.

.

Après Aristote, l'Homme a, pendant près de vingt siècles, voulu croire que la nature avait horreur du vide. Au XVII^e siècle quelques esprits éclairés, dont B. Pascal, qui joua un rôle déterminant avec entre autres sa fameuse expérience du Puy de Dôme, réussirent à ébranler cette croyance en mettant en évidence le rôle de la pression atmosphérique.



- Le vide n'est pas l'exception mais, bien au contraire, c'est l'atmosphère qui est l'exception.
- Que l'on se tourne vers l'infiniment grand, le cosmos dans lequel le vide est la règle, ou vers l'infiniment petit, l'atome dans lequel les distances entre noyau et électrons sont très grandes devant la taille de ces particules, c'est le vide qui prédomine.

2. Le vide c'est quoi au juste ?

De quoi parlons-nous quand on évoque Le **Vide** ? Pour y voir plus clair, il est essentiel de se référer à notre milieu normal : l'atmosphère. L'atmosphère qui nous entoure est constituée d'un nombre considérable de molécules de gaz puisqu'il y a, au niveau de la mer, environ 2.7×10^{19} de molécules dans chaque cm^3 de l'air que nous respirons.

Si l'on pouvait juxtaposer toutes les molécules sans espace entre elles, elles n'occuperaient qu'un peu plus du millième du volume qui leur est offert. On conçoit, dans ces conditions, qu'il leur reste de l'espace pour se mouvoir ; et c'est ce qu'elles font ! Elles se déplacent sans cesse dans toutes les directions à des vitesses importantes ($\approx 470 \text{ m.s}^{-1}$ pour l'azote & 1700 m.s^{-1} pour l'Hydrogène, à la température ambiante).

Si ce milieu dans lequel nous sommes immergés ne nous est pas habituellement perceptible et ne contrarie pas nos mouvements, il n'en est pas de même pour un certain nombre de processus mis en œuvre dans la recherche et l'industrie. C'est pour cette raison que, pour le fonctionnement de ces processus, il va falloir faire le vide, c'est-à-dire réduire le nombre de molécules présentes.

Réduire le nombre de molécules, c'est aussi réduire la pression qu'elles exercent. On va donc quantifier le niveau de vide obtenu, soit en termes de densité moléculaire, soit en termes de pression. Cette dernière est la grandeur la plus fréquemment utilisée, elle s'exprime en Pascals ou, plus fréquemment dans la pratique, en mbar ou hPa ($1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$). La pression atmosphérique normale qui correspond à la densité moléculaire de 2.7×10^{19} molécules par $\text{cm}^3 = 101325 \text{ Pa}$ (1013 mbar).

Faire le vide dans un volume, c'est donc partir de la pression atmosphérique et en évacuer les molécules, ce qui fait baisser la pression. Le niveau de vide recherché dépend de l'application : de quelques mbar pour la manutention sous vide à moins de 10^{-11} mbar (10^{-9} Pa) pour les accélérateurs de particules ou les analyses de surfaces. Notons au passage que le vide parfait n'existe pas et qu'à une pression de 10^{-10} Pa qui n'est pas si facile à obtenir, il reste encore 27000 molécules par cm^3 .



Vide = absence de toute matière.

Vide absolu = milieu sans particules élémentaires.

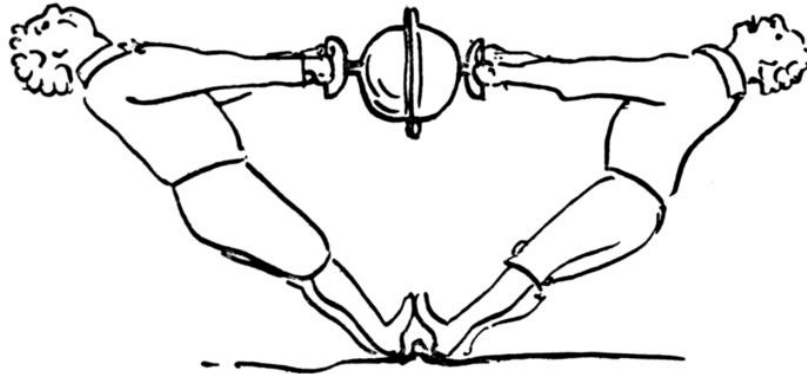
Un espace dans lequel les molécules sont fortement raréfiées peut donc être retenu comme une première définition du vide approximatif.

Ainsi, il suffit d'utiliser une pompe à vide pour extraire l'air d'une enceinte étanche pour y faire le vide.

La qualité du vide est alors définie par la pression d'air résiduelle, généralement exprimée en pascal, en millibar ou en torr. Seul un vide partiel peut être atteint avec un tel processus, quelle que soit la température.



Le vide correspond à une diminution de la quantité de gaz dans un volume donné. Cette donnée est impossible à mesurer directement et, en réalité, on la mesure indirectement par la pression, c'est à dire la force exercée par les molécules sur les parois du récipient.



TRYING TO SEPARATE THE TWO
"MAGDEBURG HEMISPHERES"

Expérience des hémisphères de Magdebourg* revisitée,
Herbert Hall Turner, *Voyage in Space*, 1913.

Par Herbert Hall Turner — A Voyage in Space, Domaine public,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=45743296>

But/Objectif du vide

Le but de la technique du vide est d'obtenir des pressions inférieures à la pression atmosphérique en diminuant la quantité de matière présente sous la forme de gaz ou de vapeur. On utilise à cet effet différents modèles de pompes selon la pression que l'on souhaite obtenir.

Les procédés mis en œuvre sont fondés pour l'essentiel sur la connaissance de l'état gazeux. C'est avec l'apparition de l'ère industrielle, quand la compréhension de la chaleur puis celle de la nature atomistique de l'énergie devinrent des questions pertinentes, que l'étude de l'état gazeux prit toute son importance. Conduite au moyen de l'outil mathématique et conceptuel de l'époque, cette étude aboutit, à la fin du XIX^e siècle, à la théorie cinétique des gaz qui permet de prédire les rapports entre les propriétés microscopiques d'un gaz et son comportement moyen. Disposant désormais de règles formalisées suffisantes, l'emploi des basses pressions devint possible à toute échelle, du laboratoire à l'industrie.

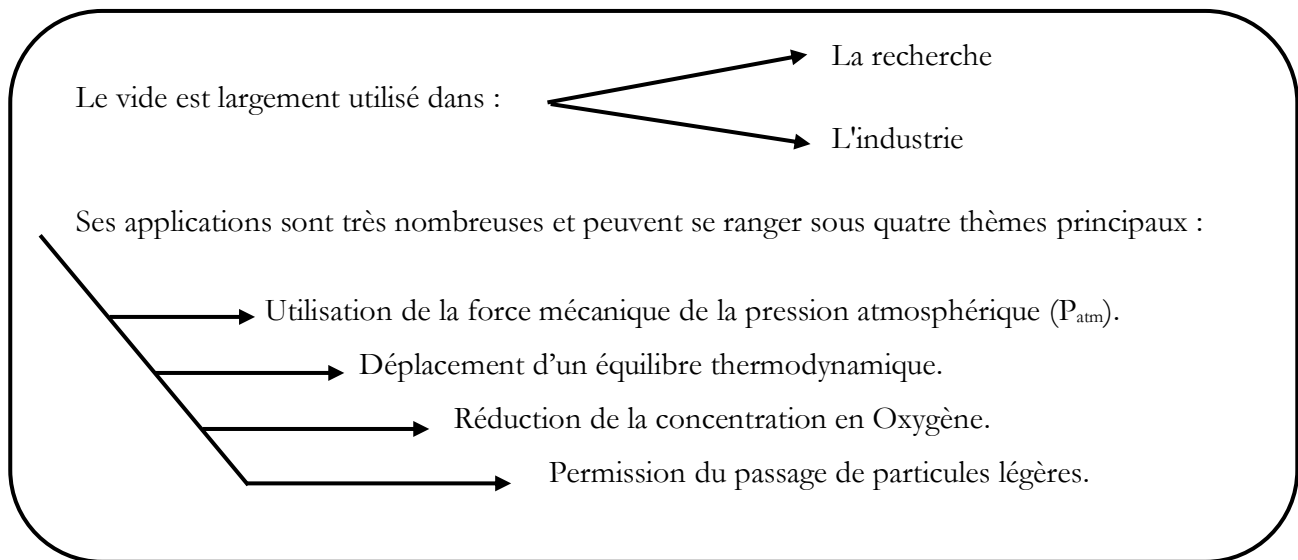
* Les hémisphères de Magdebourg = dispositif expérimental d'Otto von Guericke, bourgmestre de Magdebourg, ayant servi à démontrer l'existence du vide et la notion de pression de l'air.

Avec le développement des inventions liées à l'électricité, il a fallu simultanément approfondir les connaissances et perfectionner les techniques.

La technique du vide présente des imbrications particulières avec la physique de l'état solide, la caractérisation des interfaces, les technologies des couches minces. De ce fait, c'est très souvent dans les mêmes lieux et par les mêmes personnes que les objectifs d'amélioration ont été poursuivis.

Malgré la spécialisation croissante du travail, il est vraisemblable que le domaine des hautes énergies, la détection des ondes gravitationnelles, les nanotechnologies et la conquête de l'espace sont autant de défis qui perpétueront les caractères spécifiques de la technique du vide.

Applications du vide



Quand on parle de vide, il faudrait plutôt parler d'atmosphère raréfiée. En effet, le vide absolu n'existe pas, même au plus profond de l'espace intergalactique où l'on rencontre encore entre 1 et 10 particules par m^3 .

Dans notre environnement où nous utilisons le vide de manière quotidienne, du paquet de café emballé sous vide au tube de notre téléviseur, l'écart peut être considérable, de 0.1 atm dans le premier cas à 10^{-9} atm dans le second (ce qui représente encore de l'ordre de 27 milliards de molécules par cm^3).

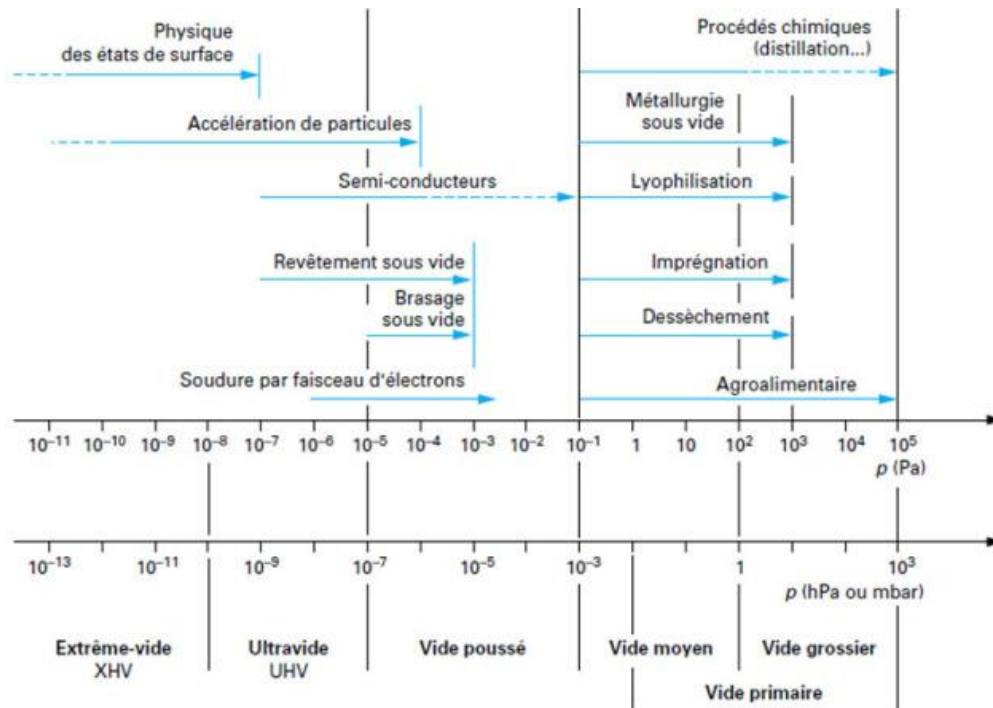
Le meilleur ultravide obtenu sur terre (10^{-14} mbar, soit 10^{-17} atmosphère ou 270 molécules/ cm^3) est encore très supérieur au vide interstellaire (de l'ordre de 10^{-16} mbar, soit environ 10 molécules/ cm^3) et au vide intergalactique (environ 10^{-22} mbar ou 10^{-25} atm).

En microscopie électronique, on retrouve cet écart, de la chambre objet d'un microscope à chambre environnementale (ou à pression contrôlée) au canon à émission de champ.

Classification des domaines de vide

Les différents domaines du vide.

Source : Techniques de l'ingénieur

http://gpip.cnam.fr/ressources-pedagogiques-ouvertes/hydraulique/co/3grain_vide.html**Vide grossier ou vide industriel** (10^5 Pa à 10^2 Pa) :Débits volumiques de pompage très grands (plusieurs centaines de m^3 par heure).

Applications : grosses installations, distillation sous vide, métallurgie, procédés chimiques.

Vide primaire (jusqu'à 1 Pa) :

Obtenu par la première pompe du système de pompage (pompe volumétrique).

Permet d'évacuer 99 % des gaz en volume voire plus.

Vide moyen (10^2 Pa à 10^{-2} Pa) :

Obtenu par pompe de type roots.

But : favoriser le fonctionnement de la pompe secondaire.

Vide poussé (10^{-1} Pa à 10^{-5} Pa) ou vide secondaire :

Obtenu par pompe secondaire (pompe à diffusion ou turbomoléculaires).

L'état du gaz est raréfié (vide moléculaire).

Ultravide (10^{-5} Pa à 10^{-8} Pa) :

Applications : fabrications de tubes électroniques, simulation spatiale, satellites.

Extrême vide (au-delà de 10^{-8} Pa) :

Les problèmes de mesures et de validité commencent.

Applications : étude de la structure de la matière (accélérateurs de particules, etc.).

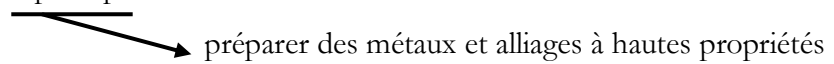
Propriétés particulières du vide

Les propriétés particulières du vide, ou plutôt des basses pressions, sont mises à profit dans des domaines très variés. Un grand nombre d'objets manufacturés, de matières premières dont ils émanent, font appel aux techniques du vide, que ce soit au cours des études de mise au point ou de leur élaboration.

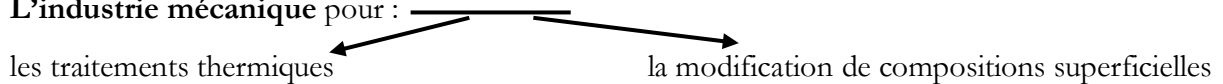
La diminution de la pression permet :

- d'exercer des contraintes isostatiques ;
- de diminuer les agressions chimiques ;
- de modifier des propriétés superficielles ;
- d'accroître la vitesse d'élimination de certaines espèces ;
- de transporter de la matière ou du rayonnement sans diffusion ;
- de réaliser des isolations thermiques ou phoniques.

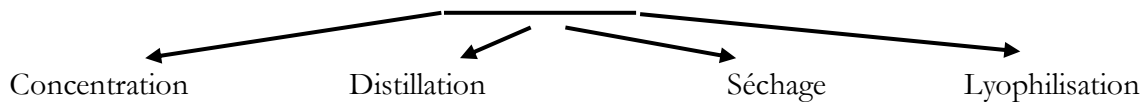
L'industrie métallurgique l'emploie pour :



L'industrie mécanique pour :



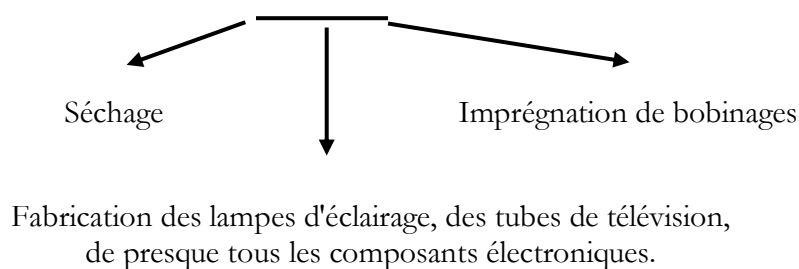
En chimie et chimie fine, on utilise la technique du vide pour les opérations de :



En agroalimentaire, pour la :



Les industries électrique et électronique l'emploient pour :



3. Notions utiles

Les unités de pression utilisées

La pression est donc une force par unité de surface et s'exprime, dans le système légal, en pascal (Pa) et qui correspond à 1 N.m^{-2} . Cette unité, quoique légale, reste encore assez peu usitée (encore que son multiple, l'hectopascal ou hPa, soit devenu courant en météorologie) et on rencontre encore fréquemment d'autres unités dont les principales sont :

- le bar (et son sous multiple le millibar)
- le torr
- le millimètre de mercure (mmHg)
- l'atmosphère (atm)

Le mbar, le torr ou le mmHg sont du même ordre de grandeur, de même que le bar et l'atmosphère. Les conversions exactes entre ces unités sont données comme suit :

Unités de mesure de pression

Unité	Symbole unité	Correspond à	Pays/région
Pascal	Pa	1 bar = 100 000 Pa	-
Bar	bar	1 bar = 1 bar	Europe de l'ouest
Kilopascal	kPa	1 bar = 100 kPa	Australie
Megapascal	MPa	1 bar = 0,1 MPa	Chine
Pound per square inch (livre par pouce au carré)	psi	1 bar = 14,5 psi	Amérique du nord
Kilogramme par cm ²	kg/cm ² ou Kg(f)/cm ²	1 bar = 1,02 kg/cm ²	Inde, Corée
Inch of mercury column (pouce de colonne de mercure)	inHg	1 bar = 29,53 inHg	Amérique du nord

Auteur : Pierre Forestier, 28/08/2015
Source : <https://blog.wika.fr/savoir-faire/unites-mesure-de-pression/>

Conversion des unités de pression

	Pascal (Pa) ou N.m ⁻²	Bar	mmHg (= torr)	Atmosphères (atm)
Pascal (Pa) ou N.m ⁻²	1	10 ⁻⁵	7.5×10 ⁻³	9.87×10 ⁻⁶
Bar	10 ⁵	1	7.5×10 ²	9.87×10 ⁻¹
mmHg (= torr)	1.33×10 ²	1.33×10 ⁻³	1	1.32×10 ⁻³
Atmosphères (atm)	1.01×10 ⁵	1.01	7.6×10 ²	1

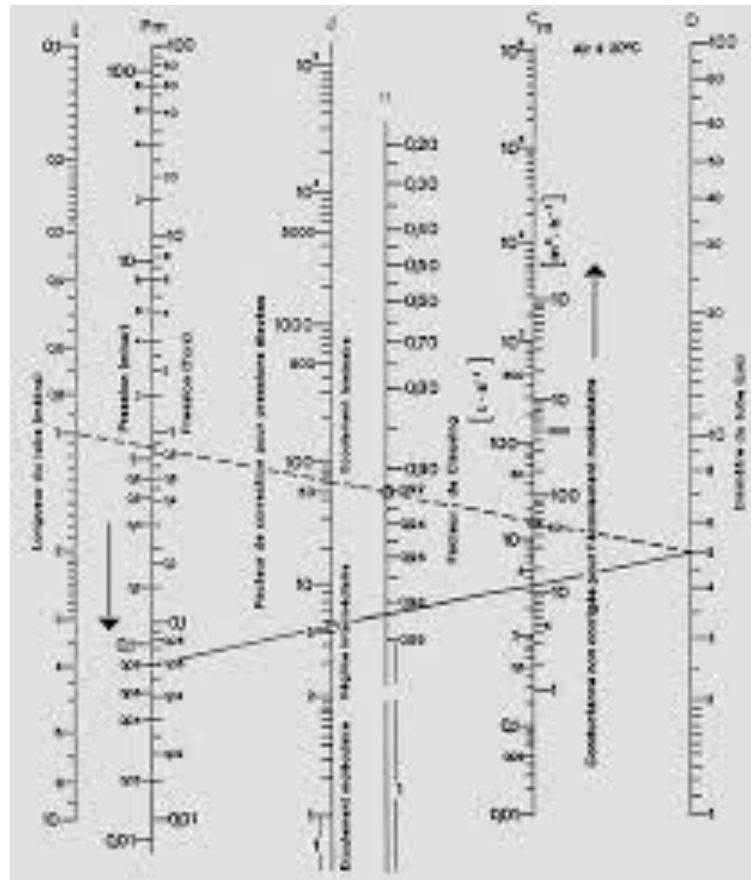
A retenir :

1 millibar = 1 hPa (= 100 Pa)

1 atm = 1013 millibars = 760 mmHg

1 torr = 1 mmHg

Principales caractéristiques physiques d'un gaz liées à la pression (Les différentes grandeurs associées à la pression)



Source : <https://cel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/92956/filename/cel-30.pdf>

4. Importance du vide en cryogénie

4.1. Cryogénie

La cryogénie est l'étude et la production des basses températures (inférieures à -150 °C) dans le but de comprendre les phénomènes physiques qui s'y manifestent.

La limite de -153.15 °C représente la limite à partir de laquelle les gaz de l'air se liquéfient. La cryogénie possède de très nombreuses applications notamment dans les secteurs alimentaire, médical, industriel, physique et de l'élevage. La cryogénie a ouvert beaucoup de possibilités comme :

- la conservation des aliments à l'aide d'azote liquide ;
- la suspension du métabolisme ;
- l'étude de la supraconductivité (absence de résistance électrique) ;
- l'étude de la superfluidité (absence de viscosité pour un liquide) ;
- la transformation en une fine poudre de toutes sortes de matières ;
- la récupération de plus de 90 % des gaz destructeurs de la couche d'ozone ;
- la création, à partir d'azote liquide, de toutes sortes de neiges ;
- le transport sur de longues distances de gaz naturel à un coût réaliste ;
- le traitement de certaines maladies de peau comme les verrues.

On parle de **cryogénie** pour désigner les procédés de réfrigération à très basse température et les distinguer des cycles de réfrigération ordinaires. Bon nombre de ces procédés concernent la liquéfaction des gaz dits permanents, comme l'air, le gaz naturel, l'hydrogène ou l'hélium. (Voir chapitre 2)

La **cryogénie** est donc le domaine de l'ingénierie qui s'intéresse aux systèmes fonctionnant à très basse température, ce qui pose des problèmes particuliers, notamment en termes de fluides et de matériaux. (Source : <https://diren.mines-paristech.fr/Sites/Thopt/fr/co/cryogenie.html>)

La **cryogénie** tient d'ores et déjà une place prépondérante dans la recherche et l'industrie (aérospatiale, santé, informatique, agroalimentaire...).

Une sensibilisation aux techniques du vide les plus courantes devient donc nécessaire.

(E. Chappel & A. Böhm. Techniques du vide. Université Joseph Fourier 1999)

La **cryogénie industrielle** fait référence aux applications dans lesquelles des gaz liquides (comme l'azote, le dioxyde de carbone, l'hélium et l'hydrogène) sont utilisés comme réfrigérants pour :

- modifier les propriétés physiques des matériaux,
- maintenir une température donnée durant les différentes étapes d'un procédé.

Ces gaz liquides peuvent également être utilisés comme sources d'énergie pour alimenter diverses applications, telles que les véhicules à hydrogène (pile à combustible) ou la microélectronique.

(Source : <https://www.airliquide.com/fr/industrie/cryogenie-industrielle>)

4.2. Vide en cryogénie

➤ Super isolés sous vide

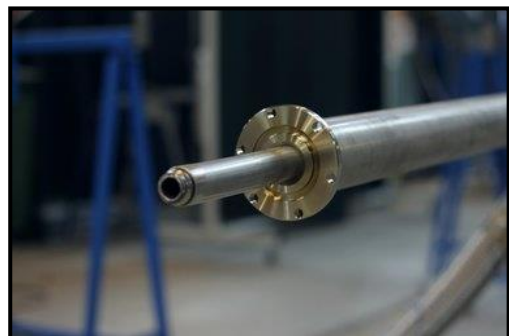
On entend souvent parler du vide en cryogénie. Il y est utilisé comme isolant thermique. En effet, l'utilisation de la cryogénie dans le secteur alimentaire, qui a pour but la congélation rapide de nombreux produits alimentaires, est couramment réalisée au moyen de tunnels de congélation dans lesquels circule un fort flux d'azote liquide et d'air. L'azote liquide stocké à l'extérieur des bâtiments alimentaires dans des réservoirs appelés super isolés sous vide est acheminé vers ces tunnels de congélation par des tuyauteries également super isolées sous vide.

➤ Lignes sous vide (Systèmes de canalisations pour fluides cryogéniques)

Afin d'optimiser le processus de transfert des fluides cryogéniques (Voir Chapitre 2), des lignes isolées sous vide sont proposées sur mesure. Elles sont rigides ou flexibles, pour l'azote, l'oxygène, l'argon et le CO₂ liquides.

Il s'agit de produits en acier inoxydable avec une isolation sous vide de haute qualité grâce à l'expertise des technologies du vide pour la cryogénie.

Parmi les champs d'application, il y a la cryobiologie (discipline scientifique qui étudie le comportement des êtres vivants à de basses températures).



Lignes de vide super isolées

(Source: <https://www.cryopal.com/lignes-vide-0>)

Les techniques du **vide** sont intimement liées au développement de la **cryogénie**.

La **cryogénie** :

- rassemble l'ensemble des techniques liées à la production, au stockage ou à l'utilisation des fluides cryogéniques (Voir chapitre 2). Un bon isolement de ces fluides va nécessiter un **vide très poussé**.
- va apporter un complément à la **technique du vide** : l'utilisation de cryopompes comme pompes primaires associées à des pompes ioniques ou l'utilisation de cryopompes à hélium liquide est de plus en plus fréquente.

(E. Chappel & A. Böhm. Techniques du vide. Université Joseph Fourier 1999)

5. Systèmes de production du vide

Trois exemples de systèmes de production du vide sont cités et étudiés ci-dessous.

Le premier exemple parle d'un système de vide dans le procédé de fabrication du savon, le deuxième présente un système de vide pour aider le processus de fabrication de batterie et il s'agit, dans le dernier exemple, d'une centrale de production de vide (CPV).

En examinant les trois exemples, on conclut rapidement que la pièce maîtresse d'un système de production du vide est la **pompe à vide**.

Exemple 1 : Un système de vide dans le procédé de fabrication du savon

La figure ci-dessous montre le processus de fabrication du savon. Le processus commence tout d'abord par l'envoi du savon du malaxeur à l'atomiseur par le biais d'une pompe volumétrique.

Une fois dans l'atomiseur le savon est séché par un **système de vide** composé d'une **pompe à vide** et d'un **thermo compresseur** qui en envoyant la vapeur par sa buse à haute pression crée une dépression dans la chambre de l'atomiseur.

Le savon ainsi séché passe par une boudineuse où il sort sous forme de boudons par une filière ensuite le savon est découpé en morceau, moulé, emballé et enfin encartonné.

(Source : https://www.memoireonline.com/01/17/9548/m_Activite-zero-panne-sur-ligne-de-production7.html)

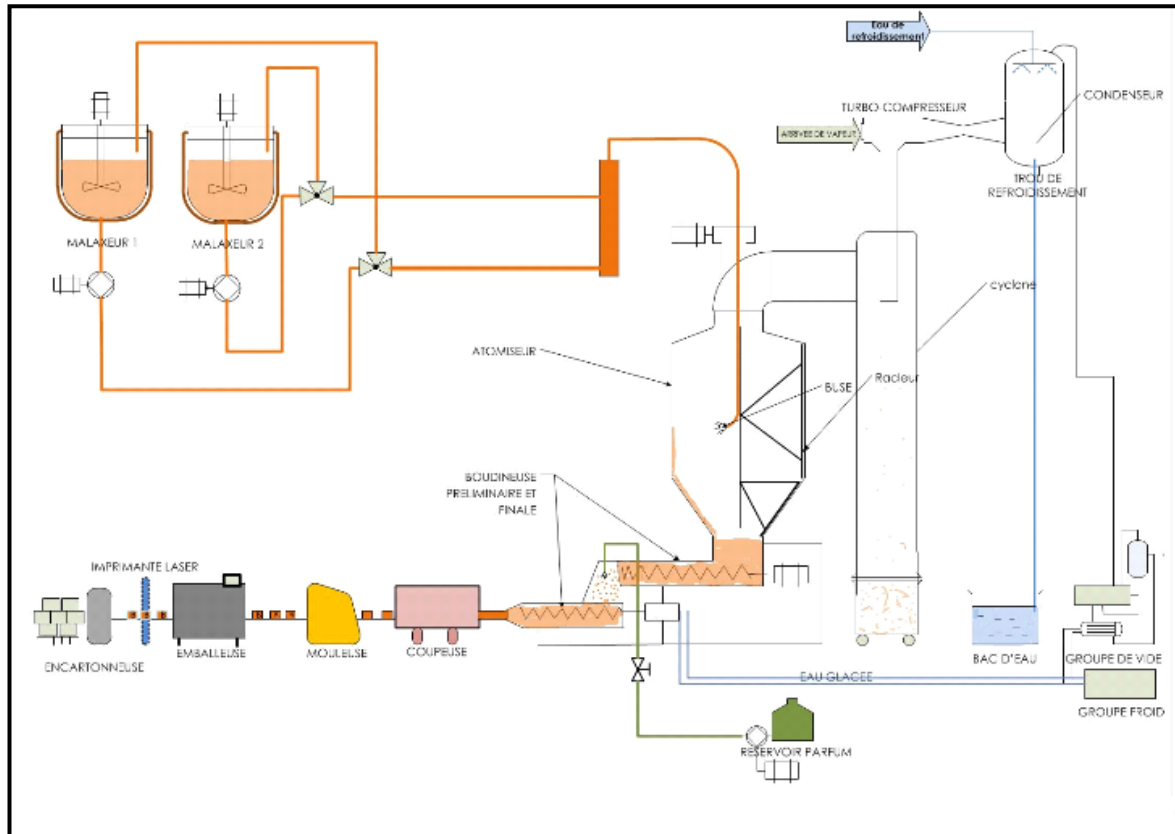


Schéma du processus de fabrication du savon

(Source : https://www.memoireonline.com/01/17/9548/m_Activite-zero-panne-sur-ligne-de-production7.html)

Exemple 2 : Un système de vide pour aider le processus de fabrication de batterie

Afin d'améliorer la productivité et la qualité dans la fabrication de batteries de lithium-ion, plusieurs lignes de production sont équipées de **systèmes de vide**. Ces systèmes sont employés pour le séchage d'électrode. (Figure ci-dessous)

Chaque système combine une **pompe à vide à vis** avec un **ventilateur à piston rotatif**.

Dans la fabrication de cellules de batterie, la **technologie du vide** peut jouer un rôle dans plusieurs processus de fabrication.

Les systèmes peuvent :

- fournir l'environnement de production sec requis pour le séchage d'électrode.
- aider à l'assemblage des cellules et aux tests de détection des fuites.

Les exigences du vide pour la production de Li-batterie incluent :

- la production d'anodes ;
- l'élimination des solvants et de l'humidité lors du remplissage ;
- dégazage sous vide et étanchéité des unités,
- chargement de la batterie.



(Dr. Martin Füllenbach, Irex Way, Burgettstown, PA 15021, USA <https://trends.directindustry.fr/project-111203.html>)

Exemple 3 : Centrale de production de vide (CPV)

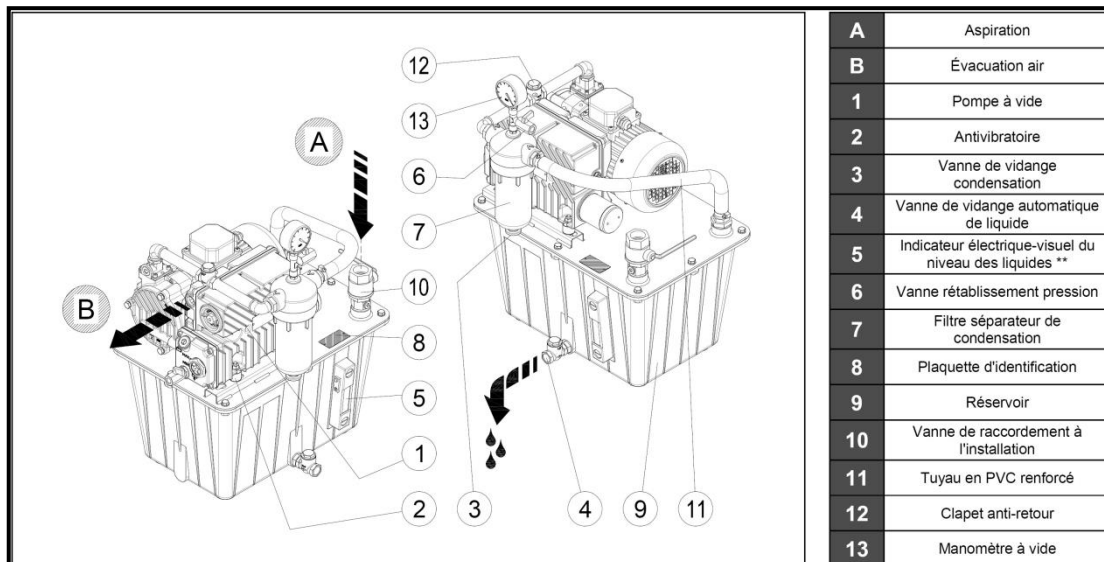
La figure ci-contre est une centrale de production du vide (CPV).

La CPV est constituée par une **pompe à vide à palettes à recirculation d'huile** située sur un **réservoir**, réalisé en aluminium, muni d'une structure spéciale de protection de la pompe. Sur le réservoir sont montés une **vanne** à boisseau sphérique reliée à un **vacuomètre** à glycérine, qui indique le niveau de pression à l'intérieur du réservoir, et un **filtre** pour protéger la pompe contre l'aspiration de toutes les impuretés présentes dans l'installation. La pompe est déjà pourvue d'un **clapet anti-retour**, elle est reliée au réservoir par un **tuyau flexible**.



(Source: <https://www.allforvacuum.com/219-centrale-de-production-de-vide>)

La figure ci-dessous décrivant la CPV_Débit 25 m³/h - Vide 5 mbar (abs) est suivie par le tableau des caractéristiques techniques :



(Source : <https://www.allforvacuum.com/img/cms/plan%20descriptif%20cpv25-25%281%29.jpg>)

CARACTERISTIQUES TECHNIQUES		CPV 25/25	
		50 Hz	60 Hz
Débit	m ³ /h	25	29
Pression finale (Abs.)	mbar - hPa	5	
Puissance moteur	kW (1~ / 3~)	0,75 / 0,75	0,90 / 0,90
Nombre de tours nominaux	n/min	1400	1700
Niveau de pression sonore (UNI EN ISO 2151) (K 3dB)	dB(A)	56	58
Capacité du réservoir	dm ³	25	
Poids	kg (1~ / 3~)	56 / 55	
Type huile	cod. DVP	SW60	
Ø Raccord conduite	"G	1	
Vidange pompe	"G	1/2	
Température de fonctionnement (temp. ambiante 20°C)	°C	80 + 85	85 + 90
Température ambiante de travail exigée	°C	12 + 40	
Température de stockage/transport	°C	-20 + 50	
Humidité / altitude MAX		80% / 1000m au-dessus du niveau de la mer *	

(*) En cas de conditions ambiantes différentes de celles prescrites, contacter le Constructeur.

(Source: <https://www.allforvacuum.com/img/cms/descriptif%20cpv25-25.jpg>)

La **centrale de production de vide** avec **séparateur air-liquide** CPV25/25 est constituée d'une **pompe à vide** à palettes à recirculation d'huile (type LC 25 WR) de $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ située sur un **réservoir** de 25 L.

Une **vanne à boisseau** sphérique à l'entrée du réservoir permet d'isoler ce dernier de l'installation.

A l'intérieur du **réservoir de récupération des liquides**, réalisé en aluminium, se produit la première séparation air / liquide par l'intermédiaire d'un **dispositif interne à cyclone**. Ce réservoir est équipé d'un **indicateur de niveau à flotteur** (contrôle visuel de la quantité de liquide contenu), muni d'un **capteur électrique** indiquant que le réservoir est plein et d'une **vanne automatique d'évacuation du liquide récupéré**.

Ensuite, l'air présent dans le réservoir, sans gouttes de liquide mais encore humide, passe à travers le **filtre séparateur de condensation** sur lequel sont montés un **indicateur de vide** et une **vanne pour le rétablissement de la pression atmosphérique** à l'intérieur du filtre et du réservoir (nécessaire pour l'évacuation de l'eau récupérée).

Le filtre séparateur est raccordé à la pompe par l'intermédiaire d'une conduite rigide à laquelle est intégré un **clapet anti-retour**.

Chapitre 2

Procédés de séparation et de purification des fluides cryogéniques

Chapitre 2 : Procédés de séparation et de purification des fluides cryogéniques

1. Introduction : A propos de fluides cryogéniques

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, la **cryogénie** recouvre l'ensemble des techniques permettant de refroidir un échantillon (macroscopique) de matière bien en deçà de la température ambiante.

La façon la plus aisée de refroidir et de maintenir aux **basses températures** un objet ou une expérience (atteindre des températures bien plus froides que 0 °C) demeure l'utilisation de **fluides cryogéniques (cryogènes ou cryofluides)**, provenant de gaz liquéfiés par procédés industriels.

Un **refroidissement par fluide cryogénique** :

- est extrêmement simple à mettre en œuvre
- ne comporte aucune pièce mécanique (hormis le container).

Mais, il faut constamment réapprovisionner l'expérience en fluide cryogénique, ce qui devient vite contraignant ...



développer des **machines frigorifiques (cryostat à pulse-tube)**, pouvant fonctionner en continu sans fluide cryogénique, qui sont moins contraignantes mais d'emploi plus compliqué.

➤ Fluides cryogéniques ?

Les **fluides cryogéniques** sont des gaz liquéfiés conservés à l'état liquide à basse température. Le terme **cryogénique** signifie produisant du froid ou en rapport avec les basses températures ; tous les **fluides cryogéniques** sont extrêmement froids.

Les points d'ébullition des **fluides cryogéniques** sont **< -150 °C**.

Tous les **fluides 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
- De petites quantités de liquide peuvent occuper de très grands volumes en passant à l'état gazeux.

➤ Différents types de liquides cryogéniques :

Chacun des fluides cryogéniques est caractérisé par des propriétés spécifiques, mais on peut classer la plupart d'entre eux dans l'une des trois catégories ci-dessous :

- **Gaz inertes** : Ces gaz ne réagissent pas chimiquement de façon appréciable, et ils n'entretiennent pas non plus la combustion. Exemples : l'**azote**, l'**hélium**, le **néon**, l'**argon** et le **krypton**.
- **Gaz inflammables** : Certains liquides cryogéniques libèrent un gaz qui peut brûler dans l'air, comme l'**hydrogène**, le **méthane** et le **gaz naturel** liquides.
- **Oxygène** : De nombreuses matières considérées comme non combustibles peuvent brûler en présence d'oxygène liquide; par exemple, il peut y avoir une réaction explosive entre ce dernier et des matières organiques.

Mais, les **fluides cryogéniques** les plus fréquemment utilisés sont :

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

ainsi que le **néon**, le **xénon** et l'**hélium** (3He) **liquides**, Fluides présentant des propriétés intéressants pour certaines applications spécifiques.

L'azote est extrait de l'air par un processus cryogénique.

Il est ensuite utilisé :

- soit sous forme gazeuse pour fournir une atmosphère inerte nécessaire aux procédés chimiques, métallurgiques, à l'élaboration de composants électroniques ou pour les emballages en atmosphère neutre. Dans ce cas, il est très souvent stocké sous forme liquide (1 L liquide \approx 650 L de gaz), avant d'être vaporisé ;
- comme réfrigérant, sous forme liquide, par exemple :
 - ➔ dans les équipements électroniques (refroidissement de détecteurs infrarouge, de laser),
 - ➔ dans l'industrie alimentaire (refroidissement très rapide des aliments, surgélation, maintien de la température pendant leur transport),
 - ➔ en génie civil (gel de sols meubles avant excavation).

La température d'ébullition de l'azote liquide saturée (à 1 bar) = 77.3 K.

Dans cet état : la densité du liquide = 808.9 kg/m³

l'enthalpie de vaporisation = 198.3 kJ/kg.

L'azote liquide se solidifie à 63.2 K.

➤ Propriétés des fluides cryogéniques :

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

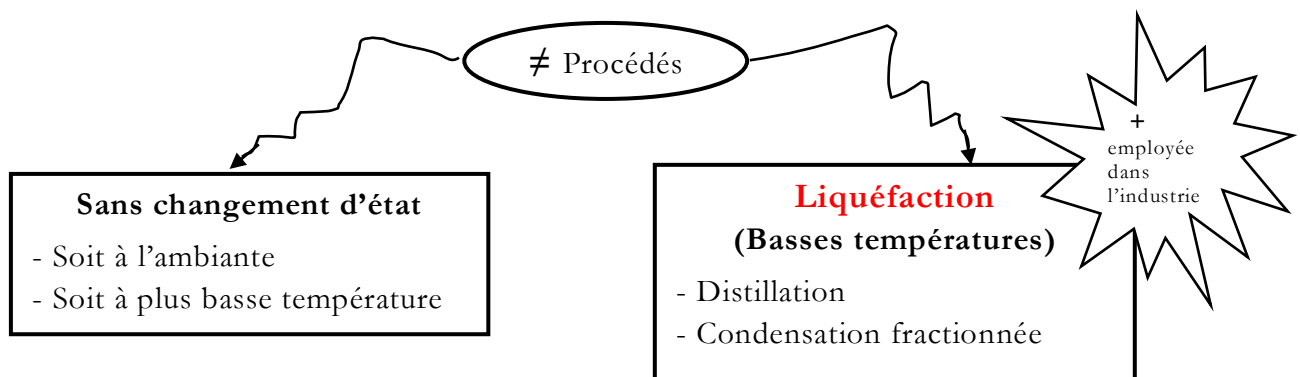
(Source : http://www.technobio.fr/pages/Les_fluides_cryogeniques-2051357.html)

2. Procédés de séparation des fluides cryogéniques

La séparation des mélanges gazeux à l'aide de la cryogénie s'applique à tout un ensemble de molécules dont le point d'ébullition se situe entre - 40 °C et - 270 °C. Elle peut faire référence à un certain nombre de techniques utilisées pour séparer des gaz entre eux :

- soit pour donner plusieurs produits ;
- soit pour purifier un seul produit.

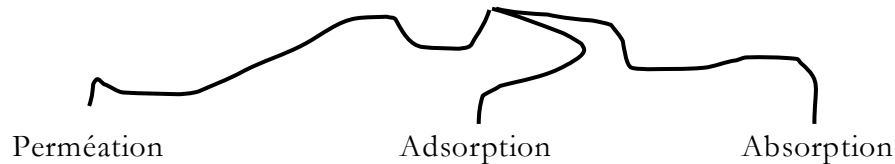
Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour la séparation des fluides cryogéniques :



- Une partie des produits de la séparation demandée à l'état liquide
Combinaison : séparation + liquéfaction



- Les mélanges gazeux les plus concernés sont l'air et le gaz naturel (GN).
- Dans d'autres cas, la liquéfaction est une fin en soi :
 - Cas du gaz naturel (GN) pour son transport par voie maritime.
 - Cas de l'hydrogène pour son utilisation comme carburant de fusées.
- En plus de la distillation et de la condensation fractionnée, autres techniques de séparation, les plus utilisées industriellement, peuvent être utilisées :



2.1. Distillation cryogénique

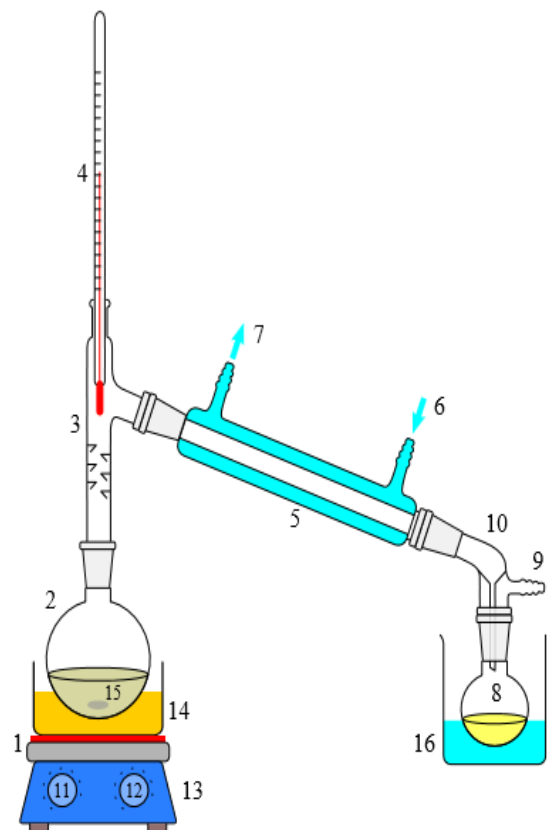
➤ La distillation

La **distillation** est un **procédé de séparation** de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes.

Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits), les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

Dès le **XVIII^e siècle**, des opérations de distillation sont réalisées dans l'industrie pour obtenir entre autres du coke à partir de la houille, ou des gaz manufacturés.

Ces opérations doivent être plus justement appelées pyrolyse : le terme **pyrolyse** est apparu probablement au **XIX^e siècle** pour distinguer les **opérations de décomposition** ou **thermolyse**, d'un composé organique par la chaleur pour obtenir d'autres produits (gaz et matière) qu'il ne contenait pas : dans la pyrolyse, le matériau est détruit.



Distillation simple

1. Source de chaleur (ici, un bec Bunsen).
2. Ballon à distiller
3. Tête de distillation
4. Thermomètre
5. Réfrigérant à eau
6. Entrée d'eau de refroidissement
7. Sortie d'eau de refroidissement
8. Ballon de réception des gouttes de distillat
9. Vers une pompe à vide éventuelle
10. Adaptateur pour la pompe à vide

(Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Distillation#/media/Fichier:Simple_distillation_apparatus.svg)

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

Distillation cryogénique de l'O₂ :

L'air est composé de :

(Voir Cours Pollution : Air, Eau, Sol' (L3_GP_Semestre 5))

78% (N₂) (78%)

+ 21% (O₂) 1% (gaz en faibles proportions : CO₂, Ar, Ne, He...)

+ Vapeur d'eau.

Température de liquéfaction de l'O₂ = - 183°C ➡ > + 13 °C à celle de l'N₂ liquide (= - 196 °C) ➡ possibilité d'isoler l'O₂ sous sa forme liquide par une **distillation cryogénique** !

Liquéfaction du GN :



Pour transformer du GN (gaz naturel) en GNL (gaz naturel liquéfié), il faut le refroidir à une température d'environ - 160 °C.



Des gazoducs l'acheminent du site d'extraction vers une usine de liquéfaction proche, où il passe par plusieurs étapes :

Traitement, Refroidissement & Stockage

Train de liquéfaction de gaz naturel à l'usine de Balhaf, au Yémen.

(Source :

https://www.planete-energies.com/sites/default/files/styles/media_full_width_940px/public/thumbnails/image/36958_0_0.jpeg?tok=sbulvAsh)

- Le traitement :

Après son extraction, le gaz naturel contient des composés (eau, mercure, ..) qu'il faut éliminer pour respecter les conditions de commercialisation et préparer l'étape de liquéfaction.

Certains composés présents risquent de corroder ou d'altérer les installations et de provoquer des dépôts lors de la liquéfaction à très basse température.

- Le refroidissement :

Après un premier refroidissement du gaz, une distillation sépare les hydrocarbures (propane, butane, gaz de pétrole liquéfié, ..);

Propane & Butane ➡ rejoignent la filière du **GPL**.

Gaz de pétrole liquéfié ➡ peut être utilisé comme carburant.

Le gaz passe ensuite dans une succession d'échangeurs thermiques qui, suite à plusieurs étapes de refroidissement, abaissent sa température jusqu'à -160 °C et l'amènent à l'état liquide.

Ces refroidissements sont obtenus par échange thermique avec un ou plusieurs fluides hydrocarbures tournant en circuit fermé.

- **Le stockage :**

Le gaz naturel liquide est environ 600 fois moins volumineux que sous forme gazeuse aux conditions ambiantes, tout en conservant les mêmes propriétés il est :

- incolore,
- non toxique,
- ininflammable en absence d'oxygène.

Le **stockage** se fait à pression atmosphérique dans de **grands réservoirs**, dans l'attente de son chargement à bord des **méthaniers**.

Les **usines de liquéfaction** sont situées au plus près des zones de production.
Lorsque le gaz est produit en mer, il est souvent amené à terre par **gazoduc**.
Mais récemment, des systèmes de liquéfaction **offshore** font l'objet de développement.

Les équipements qui permettent de produire le GNL sont appelés **trains de liquéfaction**.

➤ **Condensation fractionnée :** Lors d'une **séparation par condensation fractionnée**, le mélange gazeux est refroidi en plusieurs étapes au cours desquelles les fractions condensées sont retirées. Pour des molécules dont la phase liquide n'est pas stable à pression atmosphérique comme le CO_2 , la condensation peut être directement sous forme solide et nécessite un grattage régulier du support.

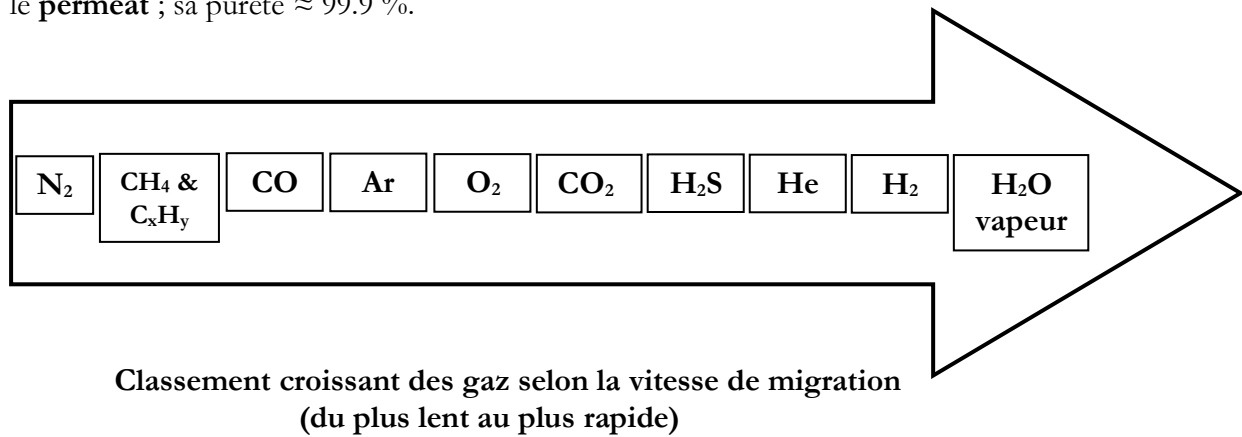
2.2. Perméation

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

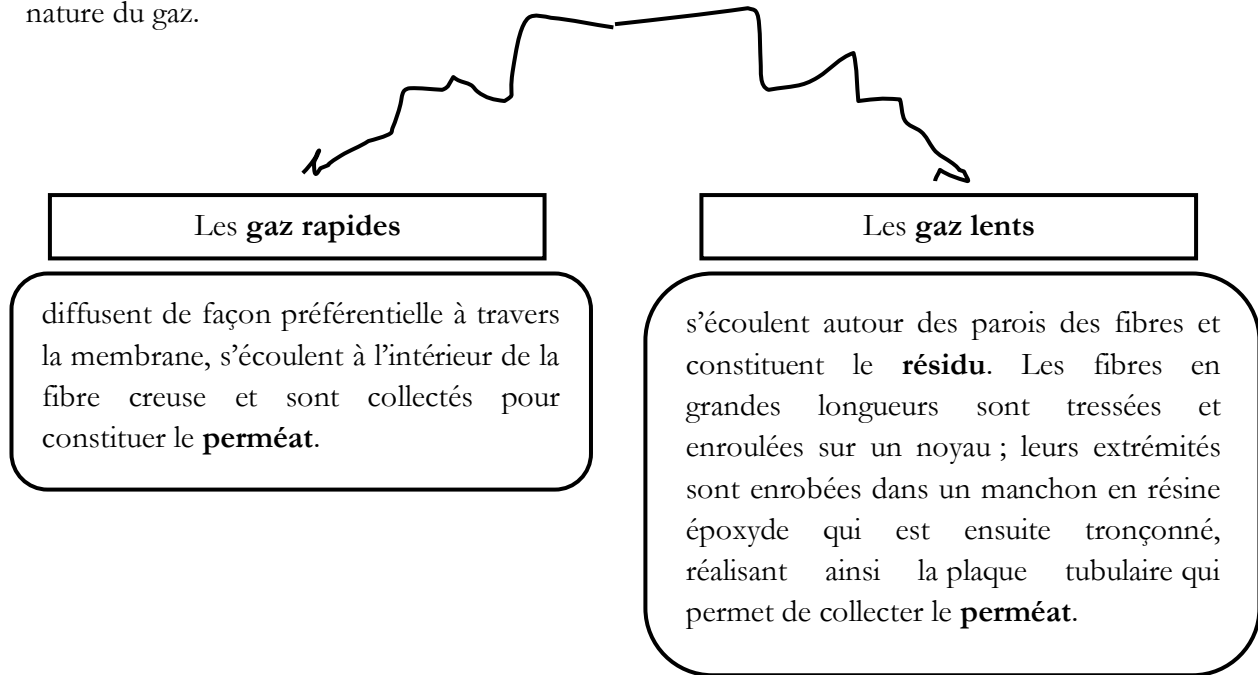
La **sélectivité de la membrane** est assurée par une peau très fine supportée par une sous couche de même nature mais plus poreuse, ou de nature différente (membrane composite) qui assure la résistance mécanique de l'ensemble.

L'épaisseur de la peau = $1/100\text{ }\mu\text{m} \div 1\text{ }\mu\text{m}$, pour une épaisseur totale de la membrane = $25 \div 250\text{ }\mu\text{m}$.

La **sélectivité** n'est pas uniquement fonction de la taille des molécules, qui joue cependant un rôle majeur quand les tailles sont très différentes : cas de l'obtention d'hydrogène pur à partir de mélanges contenant N₂, CH₄, CO, Ar, etc. L'hydrogène qui a traversé la membrane constitue le **perméat** ; sa pureté ≈ 99.9 %.



Les **gaz** ont la tendance à migrer au travers des membranes avec une vitesse qui dépend de la nature du gaz.



Les **membranes de perméation** sont denses et exclusivement polymériques* (élastomères, plastomères vitreux, polymères semi-cristallins ou polymères semi rigides).

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



* Les **polymères** constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un **polymère** est un ensemble constitué de plusieurs macromolécules (molécule constituée de la répétition de nombreuses sous-unités). Les polymères les plus connus sont : les fibres naturelles, les matières plastiques, les caoutchoucs naturels (latex) et artificiels, les colles, les peintures, les résines, ...

(Ref : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A8re>)

Les principales applications industrielles sont :

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

La perméation gazeuse présente :

- Une faible consommation énergétique.
- Un appareillage compact  facile à installer.
- Une automatisation facile  installation de petites unités décentralisées.
- Une grande sécurité de fonctionnement.

(Ref : <http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=3110#menuright>)

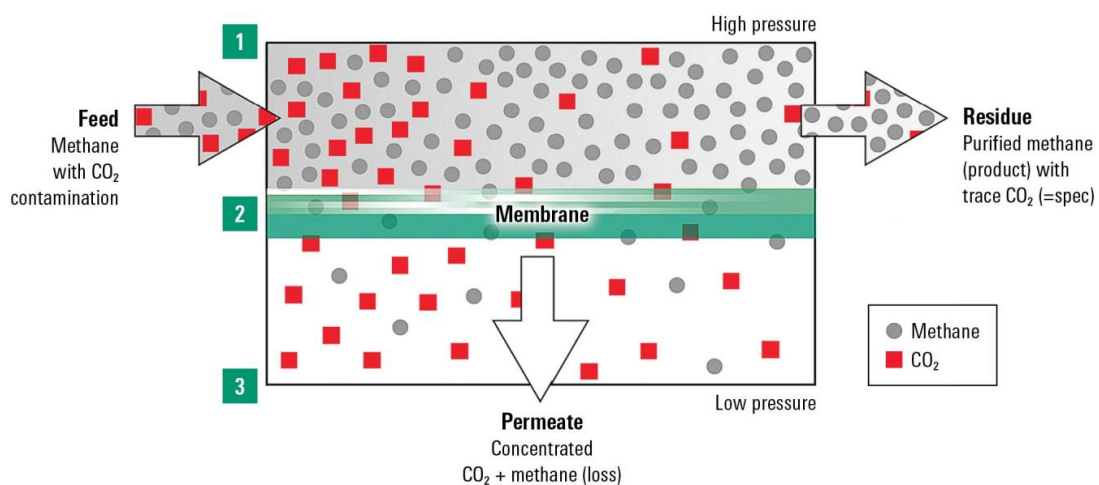
Sur la figure ci-dessous :

Le gaz d'alimentation (ex : CH₄) pénètre par le côté de la membrane enroulée en spirale, permettant aux plus petites molécules (ex : CO₂) de traverser les multiples couches de manière transversale.

Elles pénètrent ensuite dans le tube central perforé à plus basse pression.

Le flux de gaz à haute pression (High pressure) non perméable, riche en hydrocarbures et épuisé en CO₂, s'écoule vers la section suivante des modules à membranes pour répéter ce processus jusqu'à ce que les spécifications nécessaires du gaz produit soient respectées.

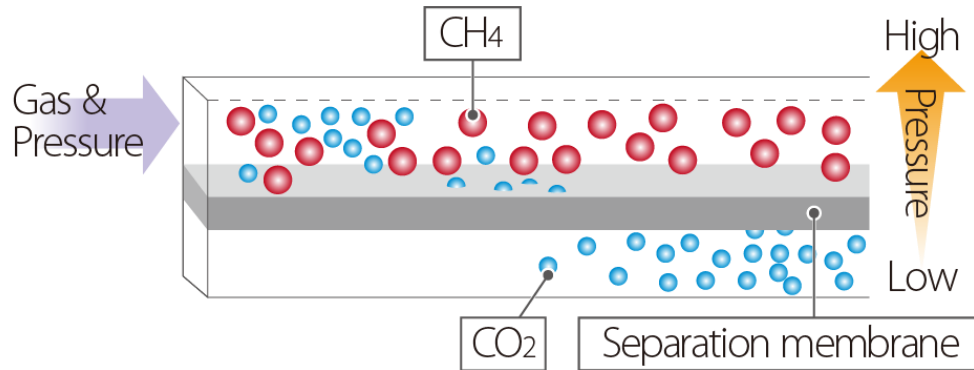
Le flux de perméat riche en CO₂ à basse pression (Low pressure) est collecté dans le tube perforé central et acheminé vers l'emplacement souhaité en tant que flux de déchets.



(Source : https://www.slb.com/-/media/images/osf/gas-treatment/apura_max.ashx?h=958&w=2068&la=en&hash=F83D251BEACE69B124E28B6B5A6F432D)

Sur la figure ci-dessous :

Lors d'une **purification des gaz** à l'aide d'une membrane de séparation, la différence de pression partielle à travers la membrane provoque une **perméation** du gaz tout en ne laissant passer que le gaz cible.



(Source : http://fujifilm.in/Documents/Innovation/Landing/Technology/separation_of_gases/img/index/1/pic_02.png)

3. Vanne de Joule Thomson

En parlant toujours de cryogénie mais, cette fois-ci, de quelques grandes dates historiques :

En 1783 et 1784, **Gaspard Monge & Jean François Clouet** inventent la liquéfaction de l'anhydride sulfureux (SO_2) par refroidissement (à $-8\text{ }^\circ\text{C}$).

➡ Liquéfaction par refroidissement

En 1792, **Martin van Marum** réalise la première liquéfaction de l'ammoniac (NH_3) à température ordinaire par simple compression (à $5\text{ }^\circ\text{C}$ et 7.3 bars).

➡ Liquéfaction par compression

En effet, la façon la plus simple de liquéfier un gaz est d'augmenter sa pression à température ambiante jusqu'à atteindre les conditions où l'état stable est l'état liquide.

La température critique de l'ammoniac est de $132\text{ }^\circ\text{C}$, sa pression de condensation = 10 atm (à $26\text{ }^\circ\text{C}$). Il suffit donc d'augmenter la pression de l'ammoniac au-delà de 10 atm sans dépasser $26\text{ }^\circ\text{C}$ de température pour l'obtenir dans l'état liquide.

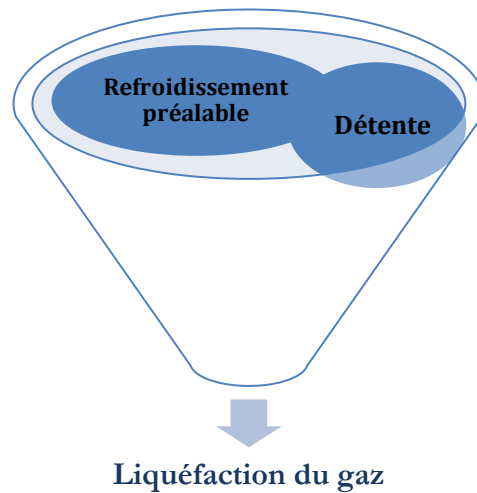
Par contre il en va autrement pour de nombreux autres gaz dont la température critique est inférieure à l'ambiante. Par exemple, la température critique de l'air = $-140.6\text{ }^\circ\text{C}$. Aucune condensation ne sera donc possible sans abaisser sa température en dessous de cette valeur.

Pour ces gaz, il faudra donc faire appel à des machines frigorifiques pour abaisser la température en dessous de l'ambiante.

En 1852, **James Prescott Joule & William Thomson (Lord Kelvin)** découvrent que la détente d'un gaz réel à travers **une vanne** provoque un refroidissement brusque, ce qu'on appelle l'**effet Joule-Thomson** ou encore **détente Joule-Thomson** (ou bien **détente Joule-Kelvin**).

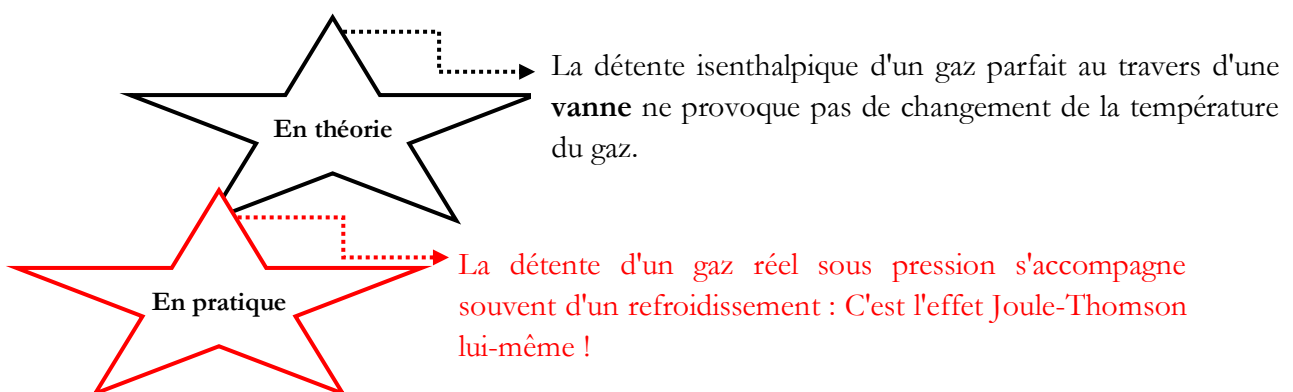
➡ Liquéfaction par détente

En 1869, **Thomas Andrews** découvre l'existence de la **température critique** et reconnaît la continuité des états liquide et gazeux. Il montre qu'il est impossible de liquéfier un gaz au-dessous de sa température critique (**point de liquéfaction**), même en augmentant sa pression infiniment.



➤ Principe de l'effet Joule-Thomson

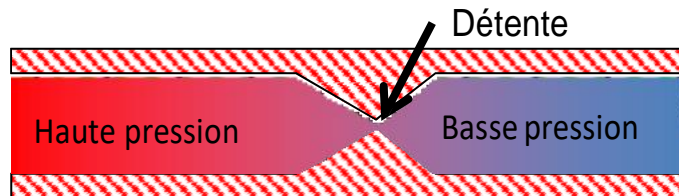
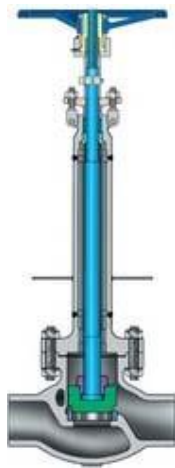
Joule & Thomson ont mis en évidence qu'un gaz réel soumis à une détente isenthalpique pouvait sous certaines conditions de pression et de température voir leur température baisser. Ce phénomène n'était pas prédit par la théorie des gaz parfaits, puisque l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température et donc, à enthalpie constante, la température d'un gaz parfait est constante.



L'effet Joule-Thomson est largement utilisé pour refroidir de nombreux gaz à de très basses températures, tels que leur liquéfaction devient possible !

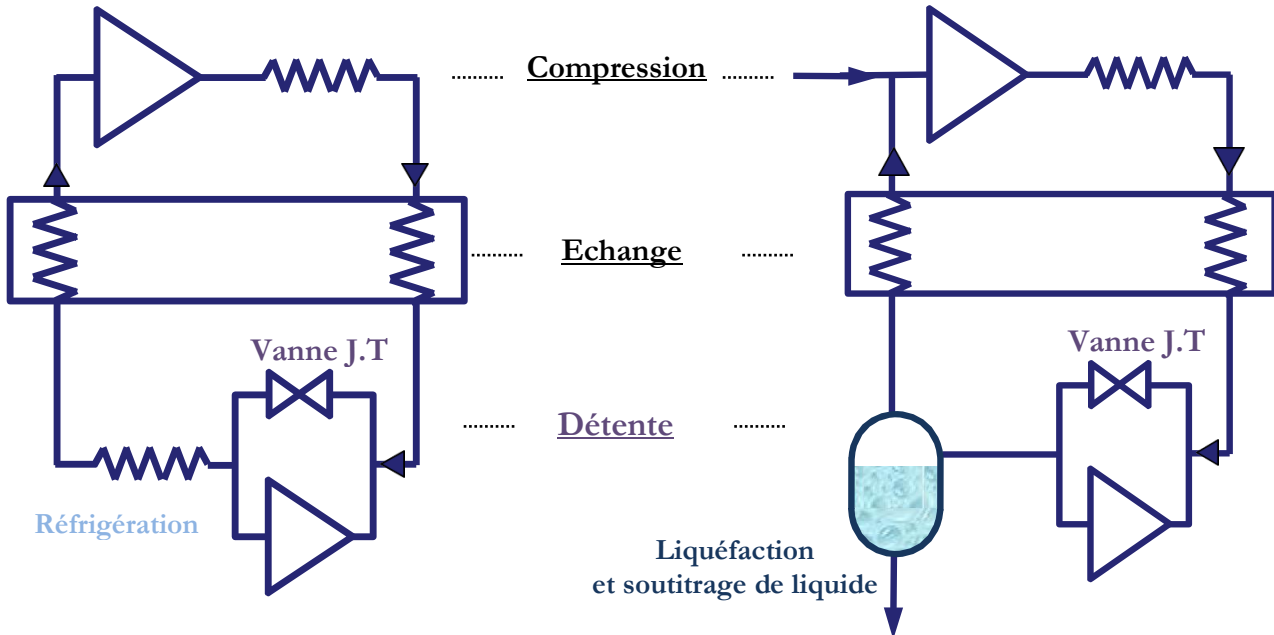
Alors :

- Parler de la détente Joule-Thomson c'est parler d'une détente à travers une vanne dite **vanne de Joule Thomson** (ou encore **vanne J.T**) !
- La détente de **Joule Thomson** est une brusque chute de pression lors du passage du fluide à travers un orifice.



(Source : http://formation.in2p3.fr/accélérateurs16/Introduction_cryogenie_2016.pdf)

- On retrouve **une vanne J.T** dans les deux cycles suivants :



Cycle de réfrigération

Cycle de liquéfaction

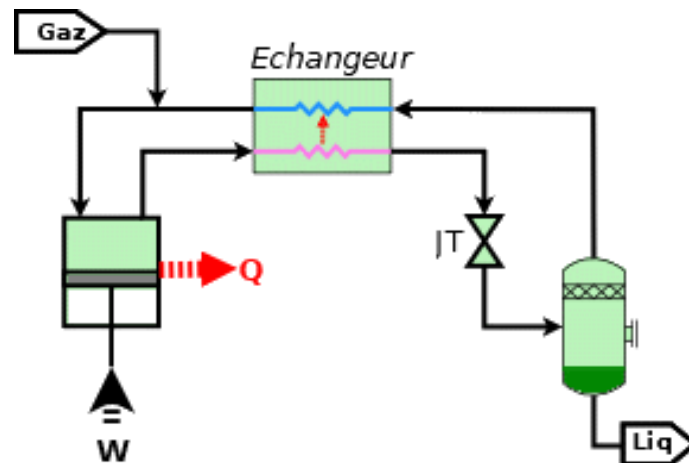
(Source : http://formation.in2p3.fr/accélérateurs16/Introduction_cryogenie_2016.pdf)

Outre, le phénomène en question a été mis à profit par **Carl von Linde** en 1895 pour liquéfier l'air. Ce cycle frigorifique est depuis appelé **Cycle de Linde** (voir le dernier titre de ce chapitre & le Chapitre 3, également).

Dans ce procédé, le gaz est comprimé à haute pression et est refroidi à température ambiante. Puis il est refroidi aussi près que possible de la température du gaz liquéfié dans un échangeur à contre-courant avec le gaz non liquéfié à basse pression.

Le gaz haute pression froid est détendu dans **une vanne** où l'abaissement de température supplémentaire est suffisant pour le liquéfier partiellement.

Le liquide est séparé et le gaz est retourné au compresseur après avoir assuré le refroidissement du gaz haut pression.



Cycle à détente isenthalpique de Joule-Thomson
 (Source : <http://processs.free.fr/Mementos/images/DetenteJT-pcf.png>)

➤ **Diagrammes enthalpiques :**

Le comportement d'un gaz réel lors d'une détente se déduit des diagrammes enthalpiques.

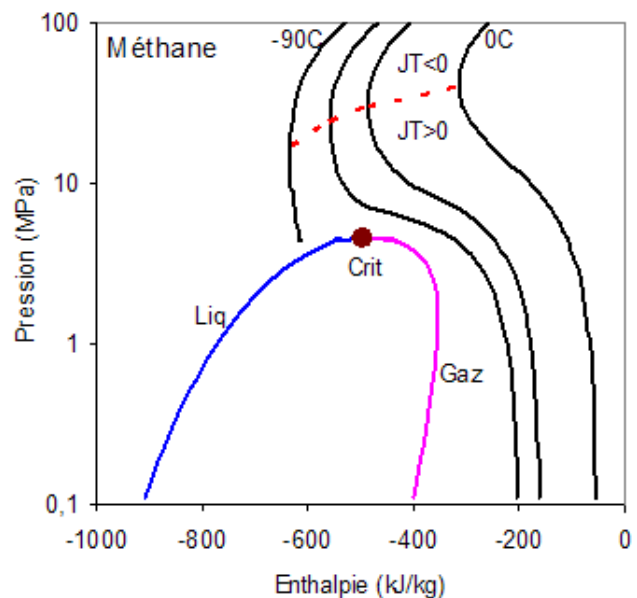
Le diagramme P-h (Pression-Enthalpie) montre l'évolution de l'enthalpie d'un gaz en fonction de sa pression et de sa température.

En effet :

- Pour les faibles pressions et les températures très éloignées de la température critique du gaz : l'enthalpie dépend peu de la pression et dépend surtout de la température (la courbe isotherme est quasiment verticale dans le diagramme).



La température ne changera donc pratiquement pas lors d'une détente isenthalpique. Le gaz se comporte quasiment comme un gaz parfait.



(Source : http://processs.free.fr/Mementos/images/PH-JT_methane.GIF)

- **Pour les pressions élevées ou les températures proches du point critique :**

L'enthalpie varie avec la pression même si la température est constante (la courbe isotherme n'est plus verticale dans le diagramme).

➡ Une détente isenthalpique provoquera une variation de température du gaz.

- **Pour les pressions les plus élevées :**

La détente isenthalpique provoquera une augmentation de la température, tandis que **pour les pressions plus proches du point critique**, elle provoquera une diminution de la température.

Le phénomène s'inverse à une certaine pression : C'est le point d'inversion du coefficient de Joule-Thomson. Il dépend bien sûr de la nature du gaz mais aussi de la température.

Le point d'inversion du phénomène est intéressant à connaître car si l'objectif de la détente est de refroidir le gaz, il sera inutile de le porter à une pression supérieure à ce point d'inversion. On obtiendrait l'inverse du but recherché !

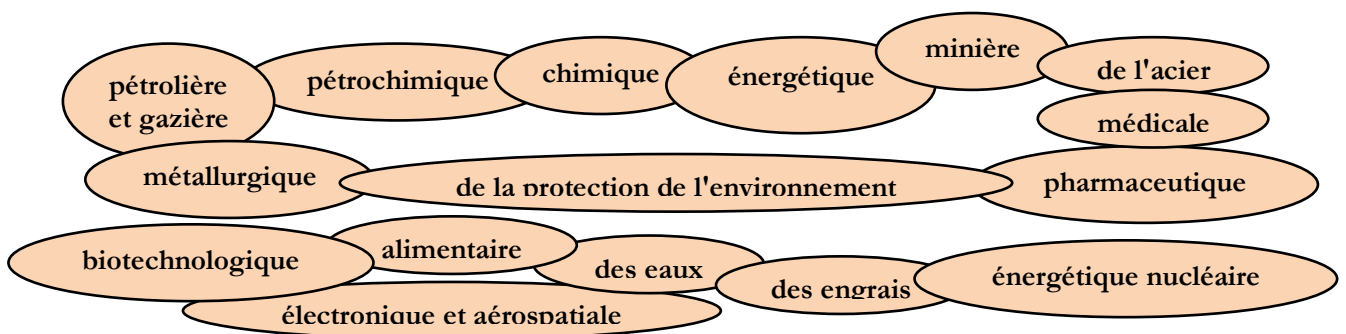
4. Procédés de séparation de l'air

La séparation des mélanges gazeux peut faire référence à un certain nombre de techniques utilisées pour séparer des gaz entre eux (Voir début de ce chapitre 2). Parmi les mélanges gazeux les plus concernés, on retrouve l'air.

La **distillation cryogénique** (Voir début de ce chapitre 2) n'est généralement utilisée que pour des volumes très élevés en raison de sa relation non linéaire coûts-échelle, ce qui rend le procédé plus économique à plus grande échelle. Pour cette raison, elle est généralement utilisée uniquement pour la **séparation des composants de l'air**.

Les gaz de l'air sont fréquemment utilisés dans le secteur industriel. Ces gaz (principalement l'oxygène et l'azote) peuvent être traités et séparés grâce à des **pompes cryogéniques** et des **échangeurs de chaleur brasés** ultra performants.

Toutes les principales sociétés de gaz industriels produisent et commercialisent des gaz et liquides variés produits dans des usines de séparation de l'air. Ces usines, à l'aide d'une méthode de **distillation cryogénique** (Voir début de ce chapitre), divisent l'air atmosphérique en ses différents composants : l'**azote (N₂)** et l'**oxygène (O₂)**, l'**argon (Ar)** et d'**autres gaz inertes rares**. L'**oxygène (O₂)** et l'**azote (N₂)** sont employés pour de nombreux usages et pour un large éventail de différents secteurs industriels dont les industries :



- Production de carburant liquide de synthèse à partir de charbon (CTL) ou de gaz naturel (GTL).
- Production d'acier.
- Liquéfaction d'azote pour la distribution.
- Industries papetière et du verre.
- Extraction de cuivre et d'or à partir du minerai.
- Production d'engrais.
- Production de puces électroniques.

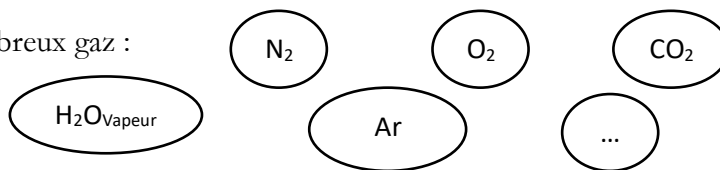
(Source : <https://cryogenics-energy.fivesgroup.com/fr/application/production-de-gaz-industriel/separation-de-lair.html>)

➤ **Équipements :**

Les échangeurs de chaleur brasés et les pompes cryogéniques font partie intégrale des procédés cryogéniques de séparation des gaz de l'air.

Les échangeurs de chaleur brasés, dont certains sont reliés aux colonnes de distillation, sont intégrés dans des coffrages métalliques, habituellement appelés boîtes froides, et peuvent contenir la tuyauterie et le revêtement isolant et protègent l'équipement des éléments externes comme la pluie etc.

- L'air est composé de nombreux gaz :



- On peut liquéfier l'air en abaissant sa température ...

...  Son stockage est plus facilement

- L'industrie sépare les constituants de l'air par distillation (voir début de ce chapitre 2).
- Chaque gaz est récupéré quand sa température d'ébullition est atteinte. Pur, le gaz isolé peut alors être à nouveau liquéfié si nécessaire.

➤ **Deux procédés principaux pour la séparation de l'air :**

En réalité, il y a deux procédés principaux pour la séparation de l'air :



Procédé cryogénique

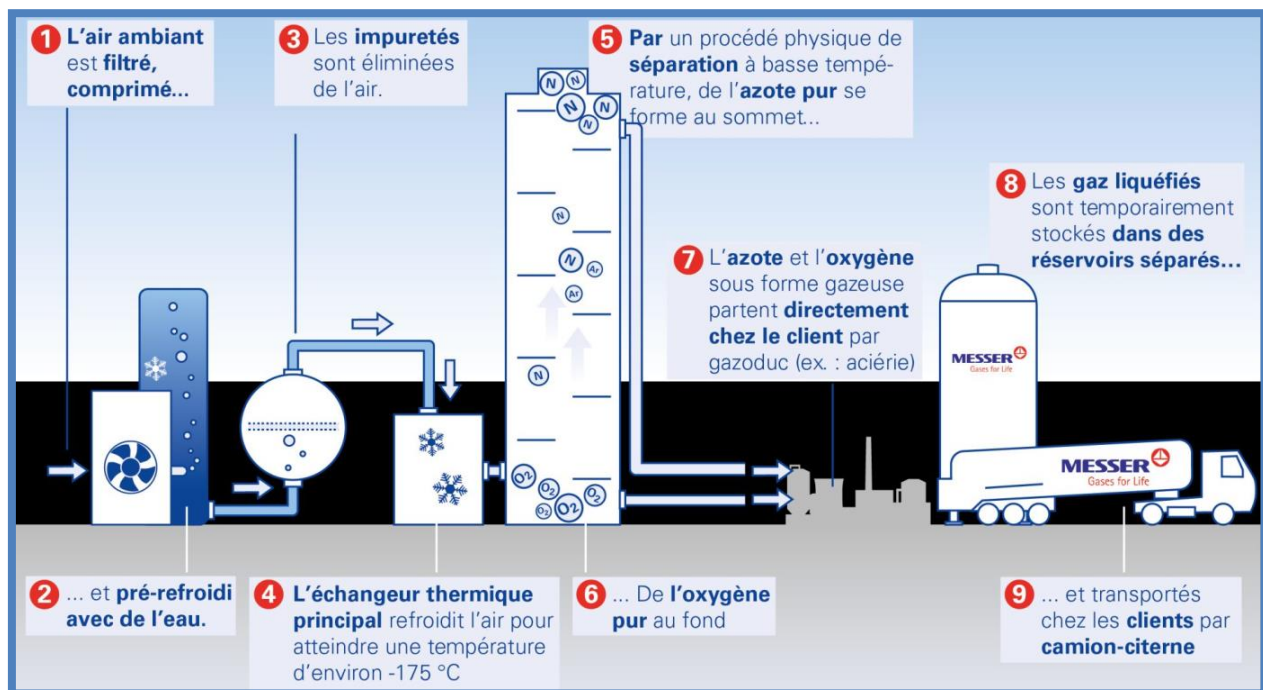
Procédé non-cryogénique

1^{er} procédé principal : Séparation cryogénique de l'air

Dans une installation de **séparation cryogénique de l'air**, les gaz contenus dans l'air ambiant sont séparés selon le principe de la rectification à basse température, en utilisant leurs différents points d'ébullition.

Sur la figure ci-dessous, le principe de séparation cryogénique est appliqué pour les types d'installations suivants :

- Installation d'un unité de séparation d'air à grosses capacités et liquéfaction facultative.
- Générateurs d'azote.
- Générateurs d'oxygène.



(Source : https://www.messer.ch/documents/20563/1586052/Luftzerlegung_FR_1920x1035.jpg/2b431f60-6c70-1060-d0dc-4cac56669109?t=1532349409800)

2^{ème} procédé principal : Séparation non cryogénique de l'air

Les **procédés non-cryogéniques** pour la **séparation de l'air** fonctionnent par l'adsorption par inversion de pression ou opèrent la séparation au moyen de membranes semi-perméables.

Les types d'installations qui peuvent être utilisées lors d'un fonctionnement par adsorption -
----- sont :

- L'**adsorption par inversion de pression**, appelée aussi **adsorption à pression modulée (APM)** ou **PSA** (acronyme de l'anglais **Pressure Swing Adsorption**).

Swing Adsorption de Pression (PSA) est un procédé reposant sur les qualités d'adsorption physiques de tamis moléculaires spécialement traités. Afin d'assurer une production rentable de N₂ ou O₂ d'une pureté allant jusqu'à 99.9 % (N₂) ou 93 % (O₂).

Cet air sera comprimé jusqu'à 10 bar, nettoyé et soufflé à travers un récipient rempli avec un tamis moléculaire. Selon le type de gaz désiré (N₂ ou O₂), ce récipient sera rempli soit de

tamis moléculaires en carbone pour la production de N₂ ou de pastilles zéolitiques (O₂). Alors que la pression est construite dans un récipient, le second récipient est régénéré par une diminution de pression. Les gaz indésirés seront évacués par le système.

- **Adsorption aidée par le vide (VPSA : Vacuum Pressure Swing Adsorption):** Il s'agit en fait d'un procédé PSA modifié.

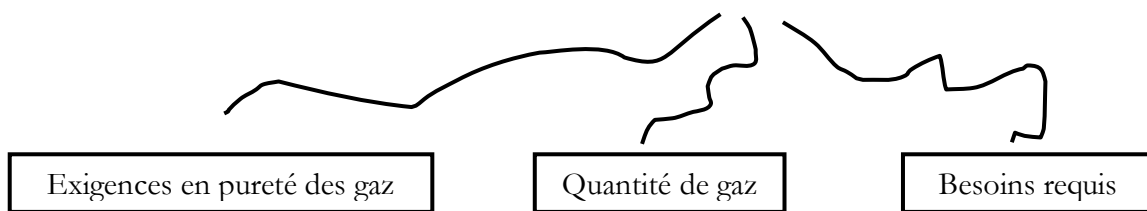
Les installations VPSA fonctionnent avec un ventilateur générant une pression de surcharge d'environ 1.5 bar et d'une pompe à vide utilisée pendant le cycle de régénération.

Les méthodes de séparation membranaire -----

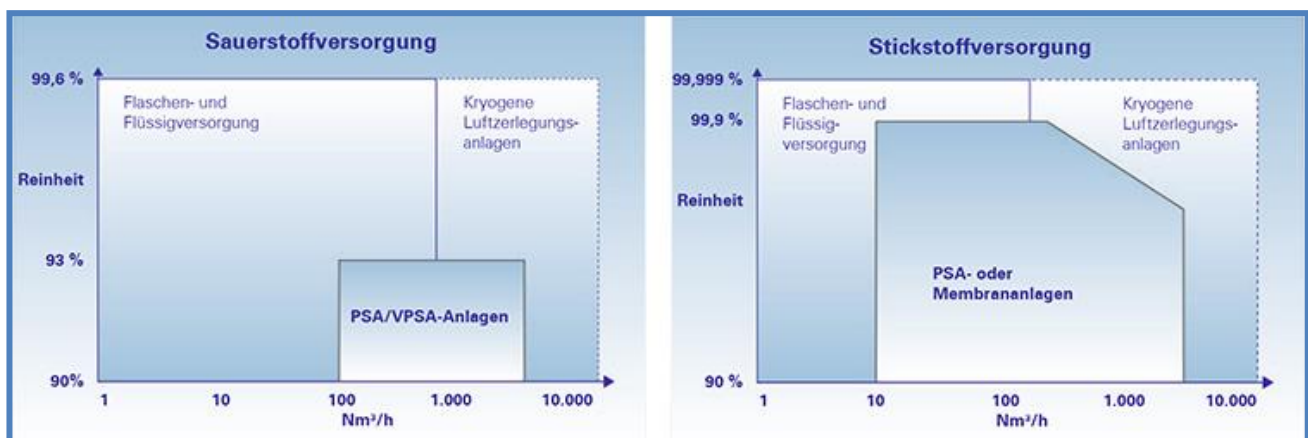
----- utilisent les différentes vitesses de diffusion des gaz à travers une membrane polymère. De l'air ambiant est filtré, comprimé à la pression désirée, séché et passé par un module membranaire. Les particules d'air avec une vitesse de diffusion plus élevée (O₂ & CO₂) passent plus rapidement à travers les fibres des membranes polymères, résultant dans un premier courant riche en azote. La pureté de ce courant gazeux de N₂ ∈ [93.0 ; 99.5 %].

Enfin : quel est le meilleur type d'installation ?

Il n'existe pas de réponse universelle à cette question. Mais il s'agira de vérifier :



Sur la base des diagrammes suivants, un premier choix du type d'installation approprié pourra se faire :



(Source : <https://www.messer.ch/documents/20563/1586052/Diagramm+On+Site/80c553f1-2508-c71d-8bbf-375f72e709c8?t=1508924551677>)

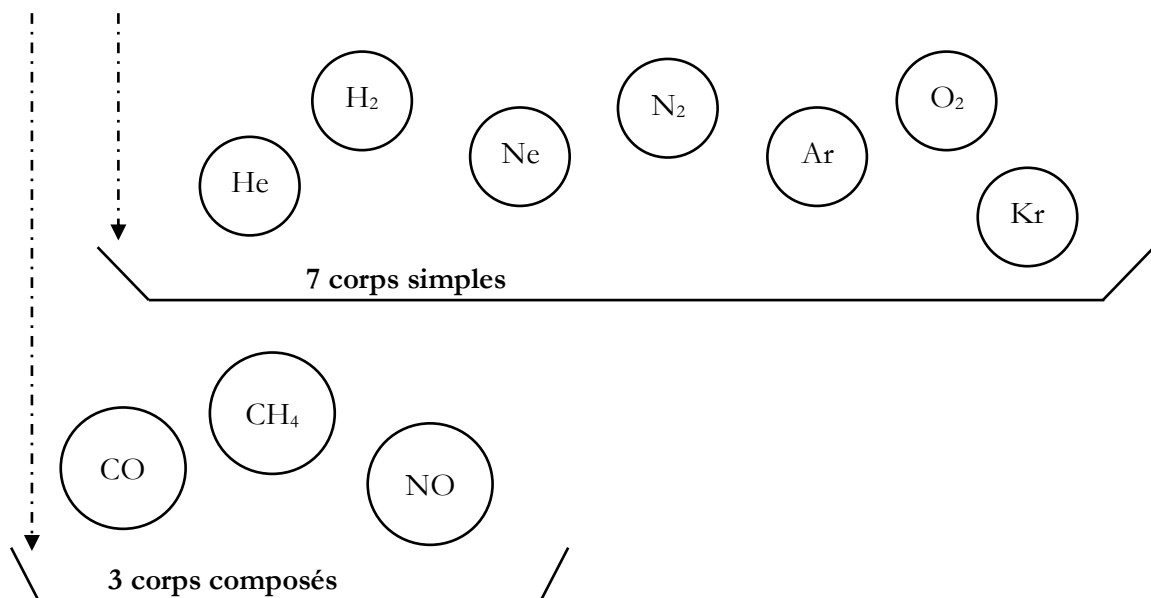
Chapitre 3

Procédés de liquéfaction des gaz permanents

Chapitre 3 : Procédés de liquéfaction des gaz permanents

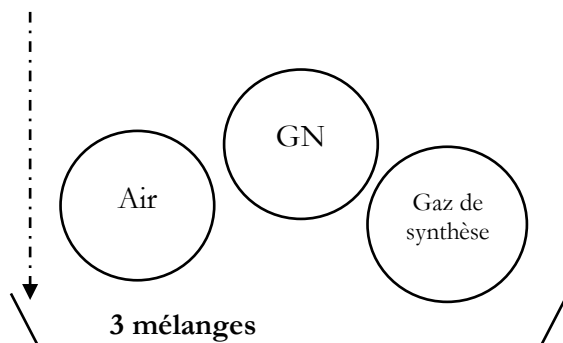
1. Introduction

- 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://dirrens.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 :

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 C^{ie}, 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 :

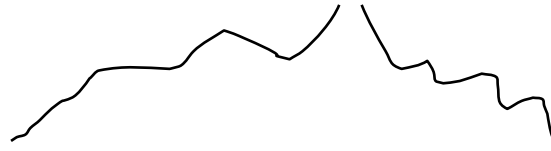
Nous savons aujourd'hui que tous les corps, sans exception, peuvent, suivant la température, se présenter sous trois états : solide, liquide et gazeux.

* 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 énergique.

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 énergique 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 énergique.

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.

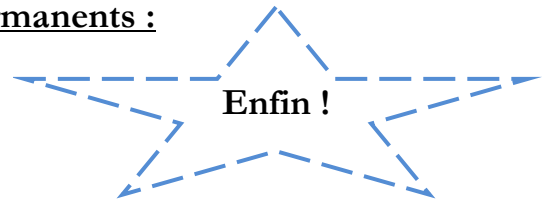
Faraday vit ces gaz se liquéfier aux températures et sous les pressions indiquées plus haut.

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**.

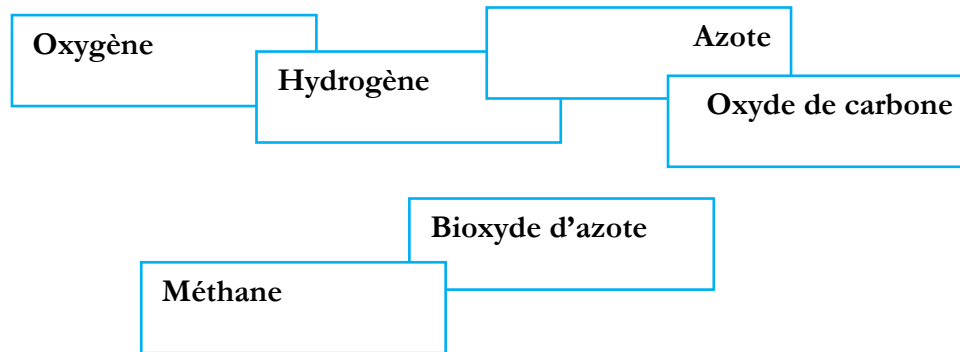
À la même époque :



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 !

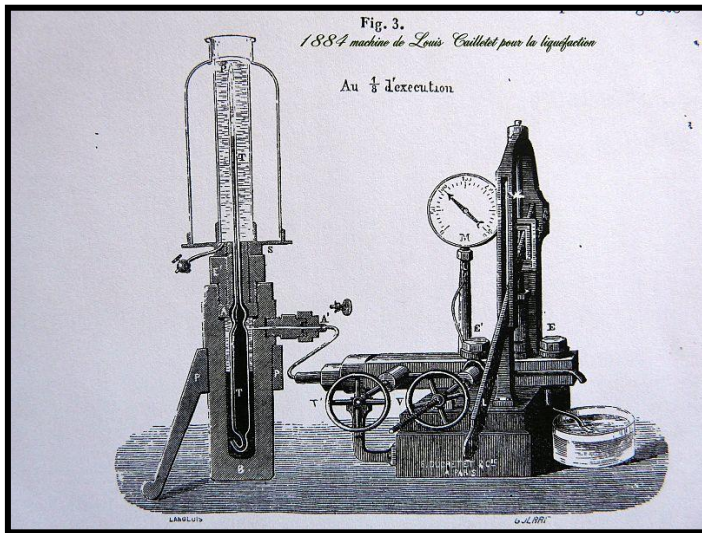
* Ref : Julien Lefèvre, 'Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire : La liquéfaction des gaz et ses applications' (1899), Iris - Lilliad - Université Lille 1 - Gauthier - Villars & Masson et C^{ie}, Éditeurs.

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.



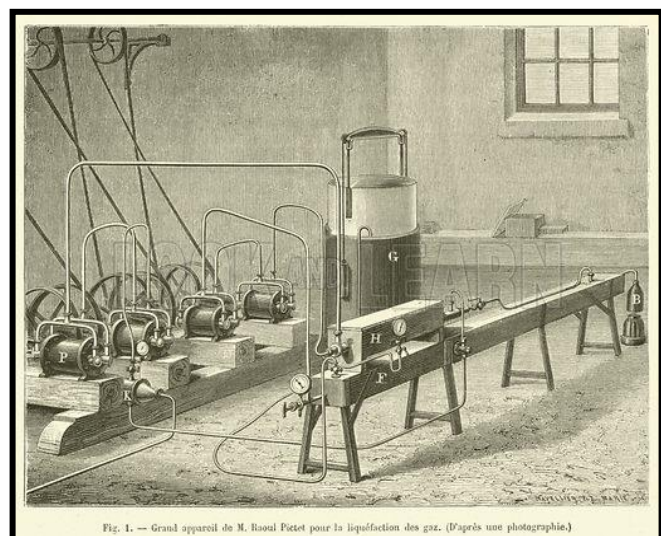
L'appareil de liquéfaction de **Cailletet** est composé des éléments suivants :

- 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.

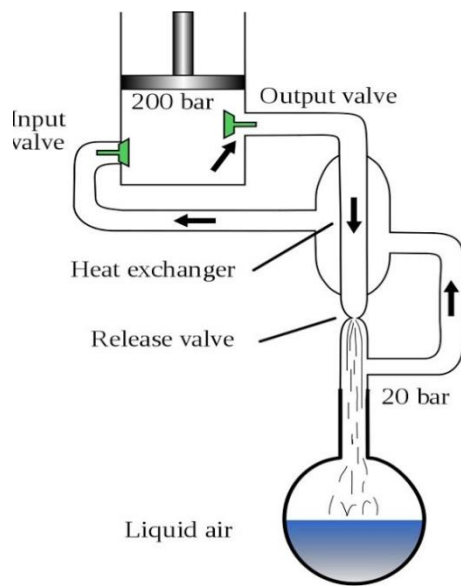
Le **cycle Linde-Hampson (LH)** a introduit le refroidissement régénératif*, un système de refroidissement à réaction positive. La disposition de l'échangeur de chaleur permet une différence de température absolue pour dépasser une seule étape de refroidissement et atteindre les basses températures nécessaires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

* 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.

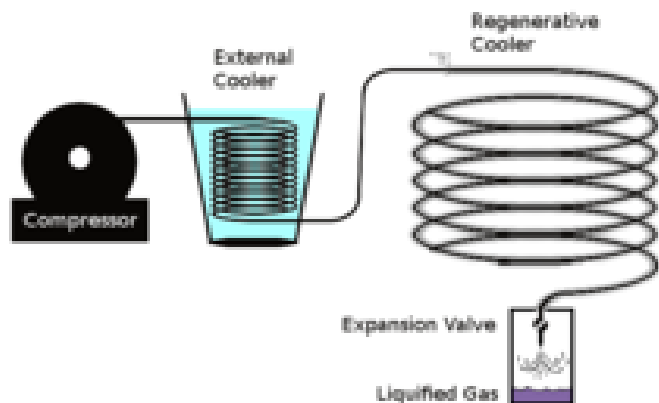


Cycle Linde - Hampson

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 détendeur.



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.

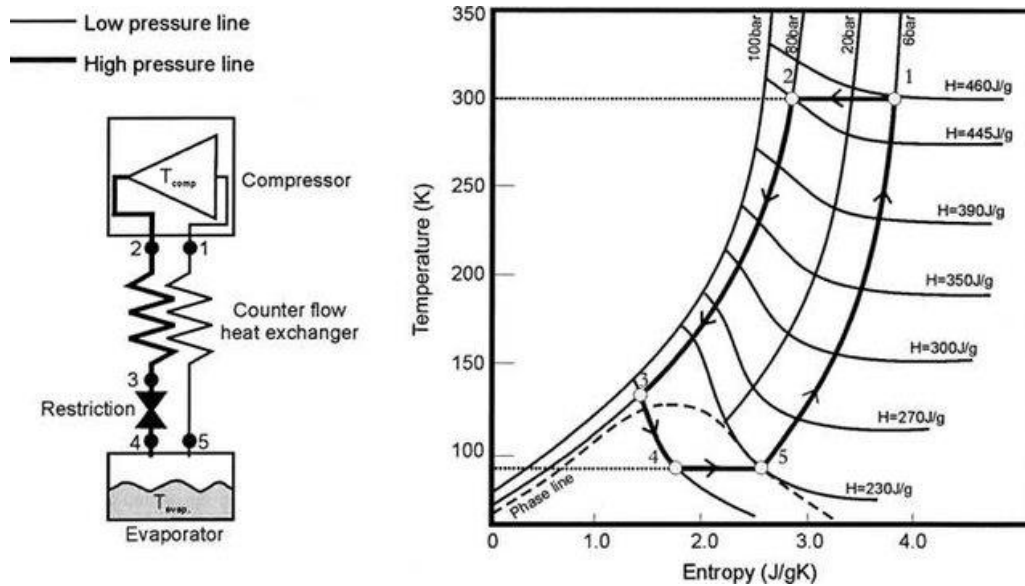
Carl Wilhelm Siemens a breveté le **cycle Siemens** en 1857.

(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)

toxique et inflammable pouvant créer une température cryogénique (environ $T < 120\text{ K}$), 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**, 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** 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.

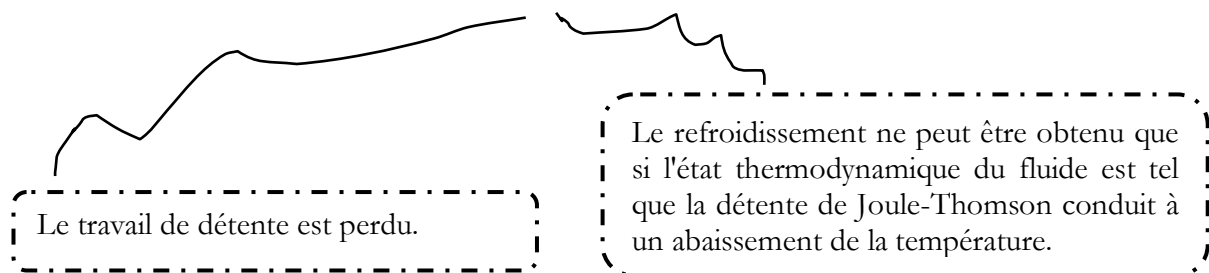
Le froid nécessaire à la liquéfaction industrielle de l'air est obtenu **par détente**, en tirant parti des deux propriétés suivantes de l'effet Joule-Thomson (Voir chapitre 2) :

- 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.

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



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.

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

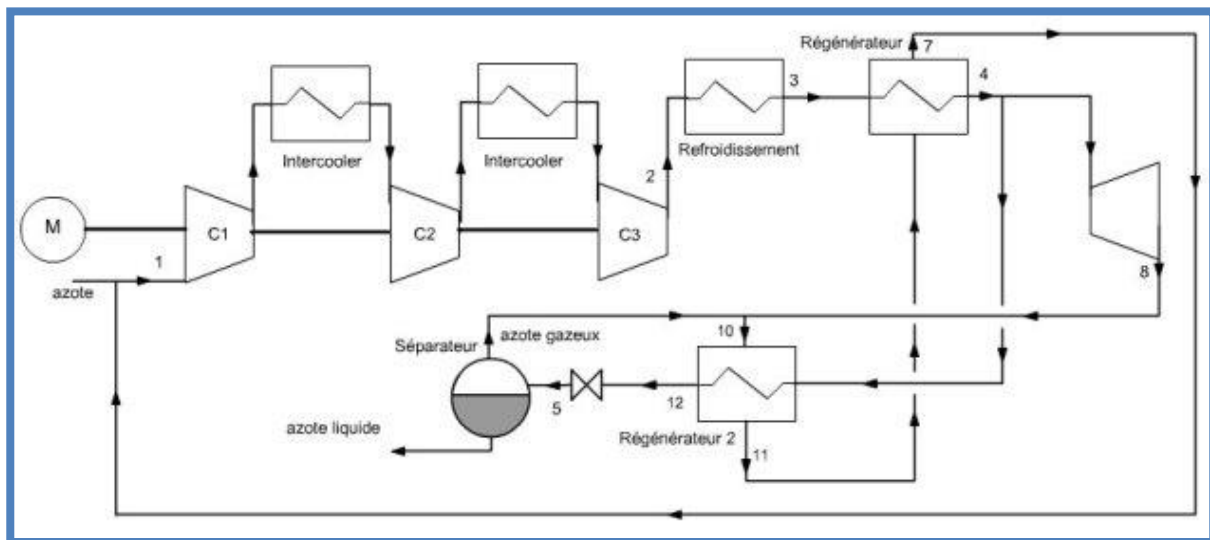


Schéma du cycle de Claude

(Source : https://direns.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.

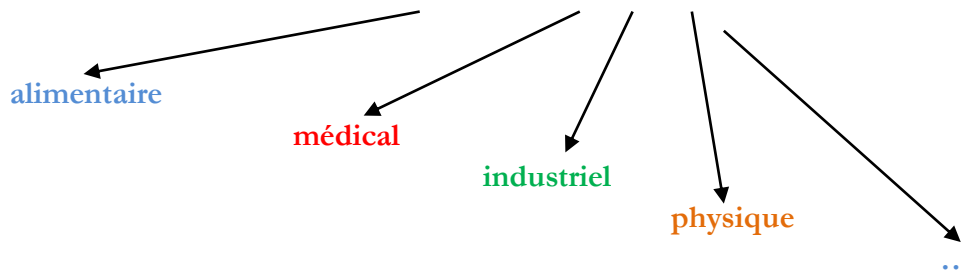
Chapitre 4

Applications cryogéniques

Chapitre 4 : Applications cryogéniques

1. Introduction

La **cryogénie** possède de **très nombreuses applications**, notamment dans le secteur :



- La **cryogénie alimentaire** consiste en la conservation d'aliments par une surgélation très rapide figeant l'aliment (il est conservé dans l'état dans lequel il était au moment de la cryogénie). Pour cela, l'aliment est plongé dans de l'azote liquide.
- La **cryoconservation** appelée aussi **cryosuspension**, **cryofixation** ou **cryopréservation**, est un procédé où des cellules ou tissus entiers sont conservés en les refroidissant à très basse température, typiquement 77 K ou -196 °C (le point d'ébullition de l'azote liquide).
Elle a pour but de suspendre l'évolution des cellules et de pouvoir les remettre en mouvement par la suite. Elle est utilisée pour conserver le sperme, les tissus et comme dernier recours pour les gens atteints de maladies graves n'ayant plus d'espoir de guérison avec les techniques médicales actuelles.
Elle fonctionne comme la cryogénie alimentaire mais elle est plus complexe à appliquer, car les dégâts que peuvent entraîner les très basses températures, qui ne sont pas un problème en cryogénie alimentaire, doivent obligatoirement être évités pour la cryoconservation.
- La **supraconductivité** est un phénomène rencontré dans certains matériaux à de très basses températures, elle est caractérisée par l'absence totale de résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur du matériau.
Elle est utilisée pour l'imagerie médicale et les accélérateurs de particules.
Elle permet aussi de stocker de l'énergie et de réaliser la fusion thermonucléaire contrôlée.
- La **superfluidité** est une phase de matière caractérisée par l'absence totale de viscosité. Ainsi, les superfluides, placés dans une boucle fermée, peuvent couler indéfiniment sans frottements. La science qui étudie la superfluidité s'appelle "quantum hydrodynamics". La superfluidité est utilisée dans les réfrigérateurs cryogéniques et comme "dissolvant de quantum" dans les techniques spectroscopiques.
- Le **cryo-broyage** utilise un liquide cryogénique (azote liquide) pour refroidir avec précision les matériaux jusqu'à leur point de fragilisation afin d'en faciliter la réduction mécanique.
- Le procédé de **givrage** est un système cryogénique de récupération des composés organiques volatils (COV) dans les flux gazeux. L'azote liquide refroidit le flux de gaz chargé en solvants.

Les COV (Voir Cours "Pollution" du 1^{er} semestre) se condensent et gèlent pour former une neige qui est alors éliminée grâce à des filtres en acier inoxydable.

- Le **nettoyage par cryogénie** est un procédé qui permet de nettoyer par projection de micro-pellets de glace carbonique, sans qu'il en résulte d'effluents.

Le principe de ce nettoyage repose sur trois effets simultanés qui se produisent lors du contact de la glace carbonique et de la surface polluée :

- L'effet thermique provient de la différence de température entre la glace carbonique (-78.2 °C) et la surface à nettoyer. Cette différence provoque un choc thermique qui va fissurer et rétracter la pollution, ce qui va la détacher de la surface.
- L'effet cinétique ou mécanique provient de l'impact de la glace carbonique sur la pollution, l'effet produit est une fragilisation mécanique de la pollution.
- L'effet physique de sublimation provient des caractéristiques physiques du CO_2 . Le changement d'état du CO_2 de -78.2 °C à 20 °C (température normale) est un changement de solide à gaz sans passer par la phase liquide : c'est la sublimation.

Ce procédé, très efficace, est un procédé à sec qui ne génère pas de déchets secondaires.

Il préserve la surface des supports de par son action mécanique très douce.

2. Découverte de la supraconductivité

2.1. Définitions

- La **supraconductivité** (ou **supraconduction**) est un phénomène caractérisé par l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique à l'intérieur de certains matériaux dits **supraconducteurs**.

La **supraconductivité** découverte historiquement en premier, et que l'on nomme communément **supraconductivité conventionnelle**, se manifeste à des températures très basses, proches du zéro absolu. La supraconductivité permet notamment de transporter de l'électricité sans perte d'énergie. Ses applications potentielles sont stratégiques.

(Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Supraconductivité%C3%A9#Historique>)

- La **supraconductivité** nous est connue depuis que l'on a découvert les matériaux supraconducteurs au début du XX^e siècle. Ces matériaux ont une résistance électrique strictement nulle en dessous d'une température dite température critique. Ils transportent alors les courants électriques sans aucune perte et permettent aussi d'atteindre des champs magnétiques intenses.

(Source : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-supraconductivite-2107/>)

- La supraconductivité c'est la résistance quasi nulle au sein de certains métaux, alliages ou céramiques **lors du passage du courant**.



Les courants peuvent donc circuler sans dissipation d'énergie.

(Source : <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-supraconductivite-103/>)

2.2. Découverte & Historique (Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Supraconductivité#C3%A9#Historique>)

- Le phénomène est découvert **en 1911** par le physicien néerlandais **Heike Kamerlingh Onnes** et son équipe composée de **Gilles Holst**, **Cornelis Dorsman**, et **Gerit Flim**.
- **Kamerlingh Onnes** avait réussi à liquéfier, pour la première fois, de l'hélium **en 1908**, ce qui lui avait permis de mener des mesures physiques jusqu'à des températures de 1.5 K. Il avait alors entrepris un programme de mesures systématiques des propriétés de la matière à très basse température, en particulier la mesure de la résistance électrique des métaux.
- **Le 8 avril 1911**, l'équipe mesure que la résistivité électrique (ou résistance électrique) du mercure devient nulle en dessous d'une certaine température appelée température critique T_c , de l'ordre de 4.2 K pour le mercure. **C'est la première observation d'un état supraconducteur, bien qu'à cette époque on pût le confondre avec un conducteur idéal.**
- Une rumeur attribue le mérite de la découverte au seul **Gilles Holst** (un étudiant de **K. Onnes**), mais le cahier d'expérience découvert ensuite, écrit de la main même de **Kamerlingh Onnes**, montre que ce dernier était bien aux commandes de l'expérience ce jour-là, **Gilles Holst** mesurant la résistance électrique avec un Pont de **Wheatstone**, **Cornelis Dorsman**, et **Gerit Flim** s'occupant des aspects de cryogénie.
- Pour l'ensemble de son travail sur la liquéfaction de l'hélium et l'utilisation de l'hélium liquide, **Kamerlingh Onnes** reçoit le prix Nobel de physique **en 1913**.
- Des expériences avec de nombreux autres éléments montrent que certains possèdent des facultés de supraconductivité et d'autres non : **en 1922**, notamment, le plomb à -266.15 °C ; et **en 1941**, le nitrure de niobium à 16 K.
- **En 1933** : **Meissner** et **Ochsenfeld** découvrent la seconde caractéristique de l'état supraconducteur, le fait qu'il repousse le champ magnétique, un phénomène connu sous le nom d'effet Meissner.
- **En 1935**, les frères **Fritz** et **Heinz London** montrent que l'effet Meissner est une conséquence de la minimisation de l'énergie libre transportée par le courant supraconducteur.
- **En 1950**, on constate que la température critique dépend de la masse isotopique.
- **En 1950 encore**, une théorie phénoménologique dite de Ginzburg-Landau est élaborée par **Lev Landau** et **Vitali Ginzburg**. Cette théorie explique **les propriétés macroscopiques des supraconducteurs** près de leur transition de phase en utilisant l'équation de **Schrödinger** (Voir Cours Chimie 1 de la 1^{ère} année TCST). En particulier, **Alexei Abrikosov** montre qu'avec cette théorie on peut prévoir l'existence de deux catégories de supraconducteurs :
 - Types I
 - Types II
- **Abrikosov** et **Ginzburg** recevront le prix Nobel **en 2003** pour ce travail.
- **En 1957**, un chimiste Hollandais découvre le premier supraconducteur organique-synthétique.

- Une théorie complète de la supraconductivité est proposée **en 1957** par **John Bardeen, Leon Cooper** et **John Schrieffer**. Connue sous le nom de théorie BCS, elle explique la supraconductivité. Pour leur travail, les auteurs recevront le prix Nobel de physique en 1972.
- **En 1959**, **Gorkov** montre que la théorie BCS se ramène à la théorie de **Ginzburg-Landau** au voisinage de la température critique d'apparition de la supraconductivité.
- **En 1962**, les premiers fils supraconducteurs (en alliage de niobium-titane) sont commercialisés par **Westinghouse**. La même année, **Brian Josephson** prévoit théoriquement qu'un courant peut circuler à travers un isolant mince séparant deux supraconducteurs. Ce phénomène, qui porte son nom (**l'effet Josephson**), est utilisé dans les SQUID. Josephson recevra le prix Nobel en 1973.
- .
- .
- .
- **En 2016**, une température critique > 200 K est observée dans de l'**hydrure de soufre (Sulfanyle)**. Bien qu'apparemment due au hasard, cette découverte a en fait été prédite par le théoricien **Neil Ashcroft** dès 1968, sur la base de la **supraconductivité conventionnelle** (Voir début du paragraphe). L'expérience a cependant nécessité l'imposition d'une très forte pression, > 50 GPa.



Le liquéfacteur d'hélium utilisé par K. Onnes et son équipe lors de la découverte de la supraconductivité dans le mercure - Museum Boerhaave, Leiden.

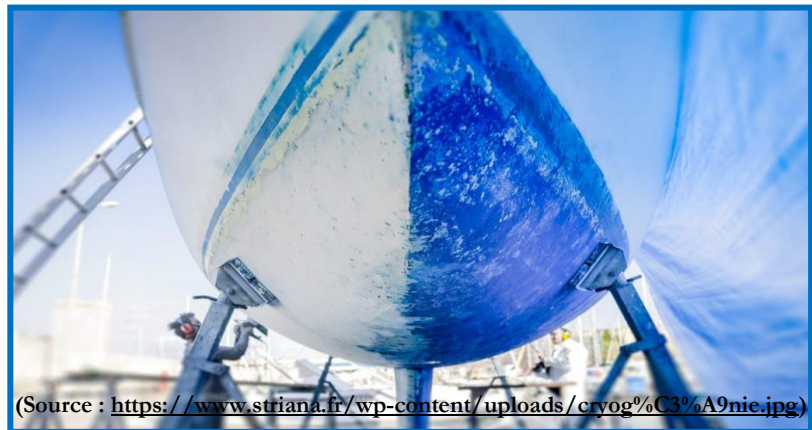
(Source : https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/79/Museum_Boerhaave_-_Helium_Liquefier.jpg)

3. Application dans l'agroalimentaire

Les défis majeurs de l'industrie alimentaire sont assez nombreux. Mais parmi eux, il y en a quelques-uns qui revêtent d'une importance particulière :

- Qualité du produit.
- Contrôle de l'activité bactérienne.
- Préservation de l'apparence et de la couleur du produit.
- Solution de surgélation respectueuse de l'environnement.
- ...

La surgélation cryogénique a été mise en place dans le but d'aider les produits à conserver leur hydratation naturelle sans perte de poids.



Surgélation cryogénique et nettoyage par cryogénie

Dans le **secteur de l'agroalimentaire**, la **cryogénie** est utilisée en effet pour **conserver les aliments**. Ceux-ci sont plongés dans de l'azote liquide et gèlent quasi instantanément. Une fois réchauffé, l'aliment est récupéré dans le même état que celui dans lequel il était au moment de sa surgélation.

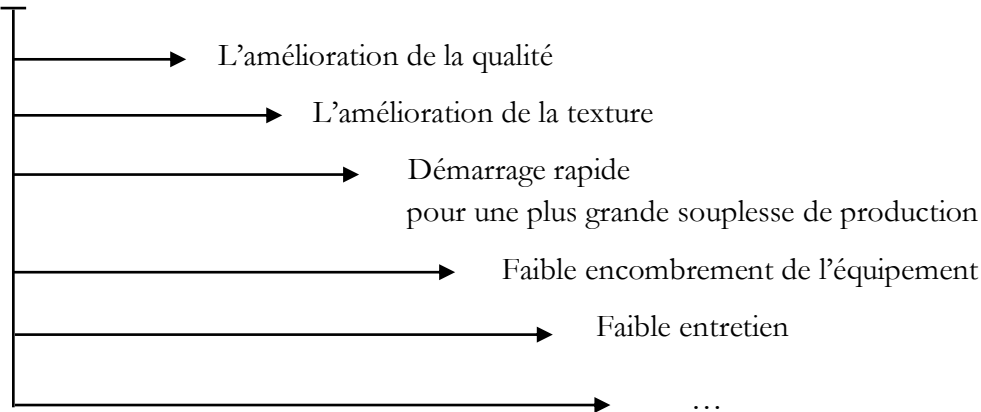
➤ En quoi consiste la surgélation cryogénique ?

La **surgélation cryogénique** est en réalité la seule méthode qui puisse garantir la préservation des membranes cellulaires des aliments grâce à la vitesse de la descente en froid. C'est une technique de froid qui met en œuvre directement l'azote ou le gaz carbonique^{*}. Il faut dire que la cryogénie a su faire preuve en tous points.

En plus d'être une solution de surgélation qui prône le respect de la nature, la **surgélation rapide par cryogénie** présente aussi d'autres avantages.

* L'utilisation des gaz cryogéniques est une solution alternative, techniquement intéressante par rapport au froid mécanique dans les procédés de refroidissement et de surgélation de produits alimentaires. Les deux principaux fluides utilisés sont l'azote et le dioxyde de carbone.

On peut par exemple parler de :



➤ Le principe ?

Le principe est simple. Grâce à la vaporisation de certains gaz liquéfiés, au contact direct d'aliments, on note une absorption de leur chaleur et énergie afin de les refroidir très vite.

La cryogénie peut intervenir depuis la production jusqu'à la vente des produits alimentaires surgelés. Elle permettra de maintenir les aliments en parfait état.

La **surgélation cryogénique** représente aussi le meilleur moyen en vue de surgeler les aliments possédant une haute valeur ajoutée (plats surgelés, viandes, poissons, champignons, etc.).

➤ Lutter contre les différentes sources de contamination grâce à la cryogénie :

La cryogénie n'intervient pas seulement pour assurer la surgélation dans le domaine de l'industrie agroalimentaire. En effet, étant donné qu'il s'agit là d'un secteur particulièrement exigeant, il a fallu rehausser le niveau.

Face aux exigences et normes relatives à l'hygiène et à la propreté, la lutte contre les différentes sources de contamination est plus que jamais engagée. La majeure partie de ces différences surviennent lors de la transformation et du conditionnement d'aliments. Alors même si le nettoyage n'est pas réellement perçu comme étant une garantie de décontamination, il n'en reste pas moins qu'il peut s'agir d'une étape nécessaire à l'élimination des corps étrangers avant la désinfection.

La cryogénie fait partie de ces procédés qui sont parvenus à bien faire leurs preuves.

(Source 1 : <https://www.striana.fr/la-cryogenie-dans-lindustrie-alimentaire-surgelation-cryogenique-et-nettoyage-par-cryogenie/>)

(Source 2 : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-du-genie-industriel-alimentaire-42430210/refrigeration-et-surgelation-cryogeniques-en-agroalimentaire-f3247/>)

Annexe

Programme officiel de la matière

Procédés Cryogéniques

Volume horaire semestriel : 22h30 Cours : 1h30 Crédits : 1 Coefficient : 1

Contenu de la matière : Programme officiel de la matière

Chapitre 1 : (2 semaines)

La technologie du vide : Importance du vide en cryogénie ; Systèmes de production du vide.

Chapitre 2 : (5 semaines)

Procédés de séparation et de purification des fluides cryogéniques : Procédé de séparation : système idéal ; Procédés de séparation – rectification ; Rôle et description de la vanne de Joule Thomson ; Procédés de séparation de l'air.

Chapitre 3 : (5 semaines)

Procédés de liquéfaction des gaz permanents : Procédé de liquéfaction Linde-Hampson ; Procédé de liquéfaction Linde-Hampson à double compression ; Procédé de liquéfaction de Claude.

Chapitre 4 : (3 semaines)

Applications cryogéniques : Découverte de la supraconductivité ; Application dans l'agroalimentaire.

