

Procédés de liquéfaction des gaz

Introduction:

La liquéfaction est un changement d'état qui fait passer un corps de l'état gazeux à l'état liquide. Elle est la transformation inverse de la vaporisation. Bien qu'incorrect selon la terminologie de la thermodynamique, le terme condensation (liquide) est couramment utilisé à la place. Elle peut se produire par compression ou refroidissement d'un gaz. La première industrialisation du procédé est due à Carl Von Linde. La liquéfaction des gaz a lieu:

- Pour réduire leur volume et donc mieux les stocker et les transporter.
- Pour les utiliser dans les différents domaines de la cryogénie.

Les basses températures ont contribué à de nombreux développements scientifiques comme par exemple la découverte de la supraconductivité en 1911.

Aujourd'hui, de nombreuses applications industrielles utilisent les basses températures: l'agroalimentaire, la médecine avec l'imagerie médicale, le spatial ou encore les applications à haut champ magnétique (accélérateur de particules, réacteurs de fusion).

1852	Joule et Thomson (Angl.) parviennent à refroidir du CO_2 par détente de 2 bars à 1 bar pour atteindre une température de $-0,26^\circ C$	$-0,26^\circ C$
1883	Olszewski (Pologne) obtient quelques cm^3 de diazote et de dioxygène liquéfiés, 10 ans après la découverte de l'équation d'état de Van der Waals.	$77,3 K$
1898	Sir James Dewar (Londres, Angl.) liquéfie du dihydrogène à $-253^\circ C$.	$20,4 K$
1908	Kamerlingh Onnes (Leyde, Pays-Bas) obtient de l'hélium liquide à $-269^\circ C$	$4,2 K$

— Historique de la liquéfaction des gaz obtenue par DJT —

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

1. Les procédés à détente isenthalpique de Joule-Thomson
2. Les cycles inverses de Brayton à détente isentropique

3. Les procédés mixtes associant une détente isenthalpique et une détente isentropique (cycle de Claude)

La liquéfaction

La liquéfaction consiste à lui retirer de l'énergie afin de le refroidir depuis la température ambiante. Le processus de liquéfaction assure que le liquide produit est pur et, en conséquence, n'a pas besoin d'être purifié davantage par la suite.

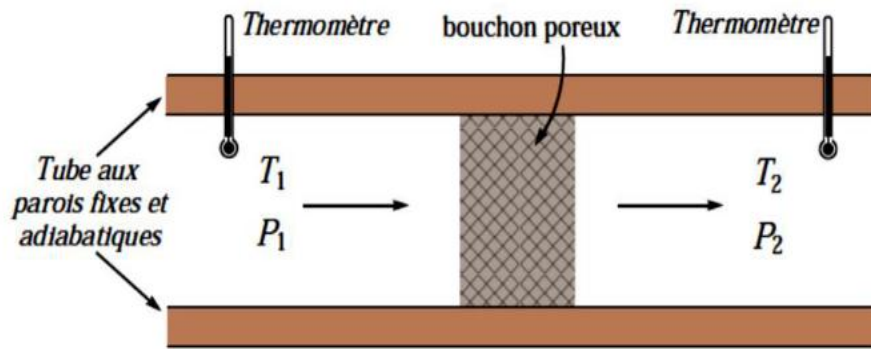
Pour refroidir un fluide cryogénique, on lui applique une série de transformations thermodynamiques. Les principales transformations utilisées sont:

- Transférer de la chaleur entre un fluide chaud et un fluide froid via un échangeur de chaleur.
- Effectuer une détente isenthalpique, souvent appelée détente Joule Thomson ($\Delta H = 0$). Cela consiste à détendre le gaz à travers un orifice. Si cette détente s'effectue au-dessous de la température d'inversion, elle s'accompagne d'un refroidissement du gaz (la température d'inversion de l'hélium est d'environ 40K).
- Extraire de la chaleur via un travail extérieur sur une turbine ou un piston (transformation isentropique $\Delta S = 0$).

Détente de Joule-Thomson (Joule-Kelvin)

L'effet Joule-Thomson J-T est le terme utilisé pour désigner la chute de température d'un gaz comprimé causée par une expansion libre. Celle-ci se définit par un gaz de haute pression qui passe à travers un étranglement important (bouchon poreux, verre fritté, coton tassé, robinet à pointeau, ...).

Le phénomène J-T est irréversible puisque le système n'est pas à l'équilibre. La figure ci-dessous présente un exemple d'une expansion J-T



Expérience de Joule-Thomson

Description de l'expérience

Dans ce système, la membrane qui sépare les deux sections, une remplie de gaz et l'autre vide, est rompue pour laisser le gaz passer de la zone de haute pression à la zone de basse pression.

- Les parois du tuyau sont rigides et adiabatiques.
- La pression P_1 en amont du tampon est plus forte que la pression P_2 en aval (cette baisse de pression pouvant être comprise par l'existence de forces de frottements à la traversée du bouchon poreux provoquant un ralentissement du gaz et une diminution de pression).

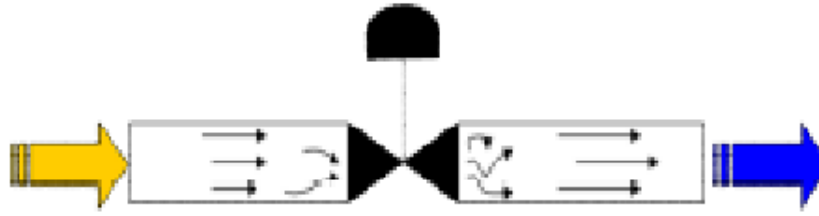
La détente de Joule-Thomson intervient lors d'un écoulement gazeux irréversible lent et adiabatique à travers un orifice ou une paroi poreuse. La pression passe de P_1 en amont à P_2 en aval de la paroi. Le premier principe appliqué à la transformation adiabatique (lorsque le fluide passe de l'état 1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

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

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

L'enthalpie du gaz n'a pas donc varié, la détente JOULE THOMSON est isenthalpique $dH = 0$.

La détente de Joule-Thomson est donc isenthalpique.



Propriété 1 : La détente de Joule-Thomson d'un gaz quelconque est une détente adiabatique, irréversible et « isenthalpique » :

$$H(T_2, P_2) = H(T_1, P_1)$$

Propriété 2 : Dans le cas d'un Gaz Parfait, l'énergie interne ne dépendant que de la température, on en déduit que la détente de Joule-Thomson d'un gaz parfait est une détente « isotherme ».

Coefficient Joule-Thomson (J-T)

L'abaissement de température en fonction de la pression peut être caractérisé par un coefficient μ_{JT} (JOULE -THOMSON)

On appelle coefficient de Joule- Thompson la pente d'une courbe isenthalpique dans le diagramme (T, P) du fluide considéré.

Il mesure la variation élémentaire dT de la température que provoque une variation élémentaire dP de la pression pendant une détente élémentaire isenthalpique du fluide :

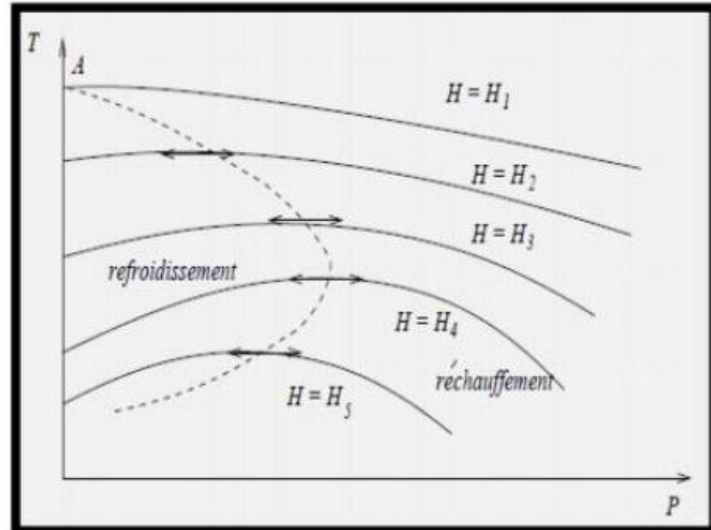
$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

où μ_{JT} le coefficient Joule-Thomson en (K/Pa)

- $\mu_{JT} < 0$ détente avec augmentation de la température ($T_2 > T_1$).
- $\mu_{JT} = 0$ détente sans variation de température ($T_2 = T_1$).
- $\mu_{JT} > 0$ détente avec diminution de température ($T_2 < T_1$).

Température d'inversion

On peut tracer dans un diagramme (T, P) le réseau des courbes $H(T, P) = \text{Cste}$ pour un fluide donné



Les lignes isenthalpiques et les points d'inversion dans le diagramme (T-P)

Les courbes $T = f(P)$ passent par un maximum nommé point d'inversion. c'est-à-dire un point où la pente est nulle:

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

- La courbe en pointillé qui relie ces points maximaux est appelée la « courbe d'inversion », et la température en ces points « *température d'inversion* ».
- La température au point où la courbe d'inversion intercepte l'ordonnée ($P = 0$) est appelée la « *température d'inversion maximale* ».
- On remarque que le coefficient de Joule-Thompson (la pente d'une courbe isenthalpique) est négatif à droite de la courbe d'inversion ($\mu_{JT} < 0$) et positif à gauche ($\mu_{JT} > 0$).
- Une détente isenthalpique se produit lorsqu'elle parcourt une courbe isenthalpique dans un diagramme (T, P) de la droite vers la gauche. Par conséquent, la température du fluide augmente durant une détente qui se produit

du côté droit de la courbe d'inversion. La température du fluide diminue durant une détente qui se produit du côté gauche de la courbe d'inversion.

- L'effet de refroidissement ne peut donc être réalisé à moins que la température du fluide soit inférieure à la température d'inversion maximale.

Le tableau ci-dessous donne les températures d'inversion maximales pour quelques gaz.

Fluid	Maximum inversion temperature
	K
Oxygen	761
Argon	722
Nitrogen	622
Air	603
Neon	250
Hydrogen	202
Helium	40

Tableau Températures d'inversions maximales pour quelques gaz

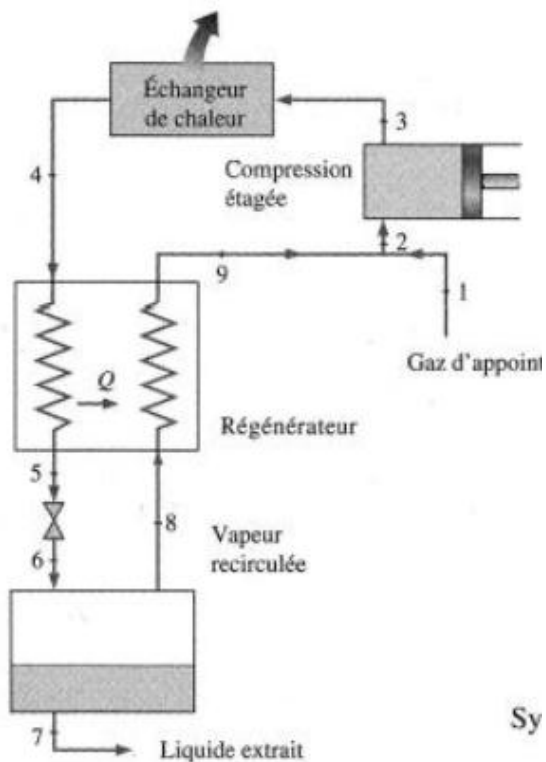
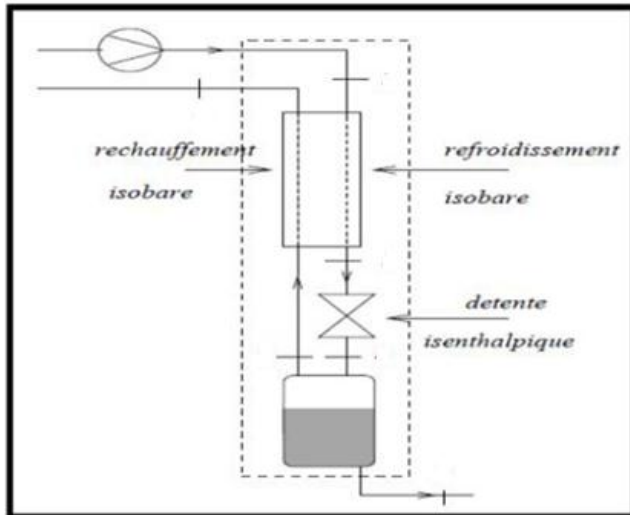
Cycle de Linde

Ce cycle comporte un refroidissement préliminaire permettant d'abaisser la température du gaz sous la température d'inversion de Joule-Thomson. Cette température reste néanmoins supérieure à la température critique et ne permet donc pas la liquéfaction du gaz. Le gaz est ensuite détendu selon le processus de Joule-Thomson permettant d'atteindre une température inférieure à la température critique.

Le cycle Linde est décrit par le fluide est constitué de quatre transformations successives qui ont les propriétés suivantes:

- Une compression isotherme du mélange (gaz d'appoint et gaz non condensé du cycle précédent) dans le compresseur,
- Un refroidissement isobare dans un échangeur de chaleur par le gaz non condensé du cycle précédent.

- Une détente isenthalpique dans la vanne de Joule-Thomson,
- Un réchauffement isobare de la fraction vapeur non liquéfiée dans l'échangeur de chaleur (l'état g) pour refroidir le gaz pressurisé avant qu'il ne s'engage dans le détendeur et mélangée au gaz d'appoint.
- La fraction liquide du mélange liquide-vapeur résultant est recueillie (l'état f).



Sy

Figure: Cycle de Linde.

Cycle de Claude pour la liquéfaction

Le cycle de Claude a perfectionné le processus de liquéfaction de l'air en associant l'utilisation d'une machine de détente et d'une vanne à effet Joule-Thomson.

Le cycle de Claude associe deux détente, une isenthalpique et l'autre isentropique.

Ce cycle comprend comme illustre la figure ci- dessous:

- un compresseur
- Un premier échangeur de chaleur, à la suite duquel une fraction importante du gaz à haute pression passe dans une machine de détente et est envoyé vers le gaz à basse pression.
- Un deuxième et un troisième échangeur, dans lesquels passe le reste du gaz à haute pression.
- Une vanne de détente.
- Un réservoir de liquide avec séparation du gaz qui retourne au compresseur à travers les trois échangeurs.
- Une entrée du gaz frais au compresseur.
- Une extraction du liquide

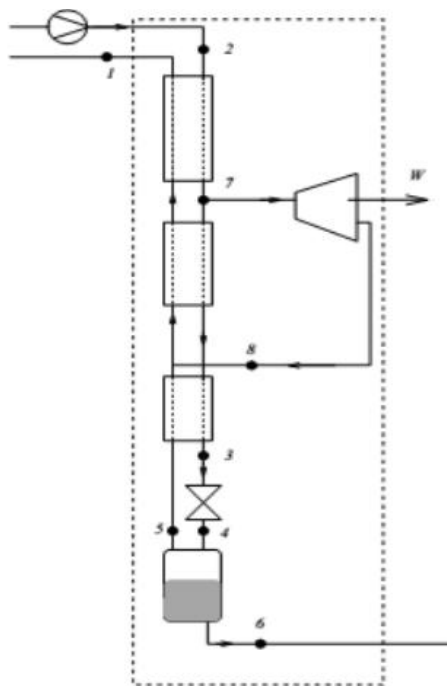


Figure: Schéma de principe de cycle de Claude