

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Polycopié de Cours

Procédés Cryogéniques

Présenté par :

Dr : LADJALI SAMIR

Ce cours est destiné aux étudiants de Licence 3^{ème} année / Génie Des Procédés

Algérie
2021

Table des matières

Chapitre 1	Introduction	1
Chapitre 2	La technologie de vide	Erreur ! Signet non défini.
2.1	Introduction.....	3
2.1.1	Qu'est ce que le vide ?.....	3
2.2	Technique du vide.....	3
2.2.1	Force mecanique de la pression atmosphérique	Erreur ! Signet non défini.
2.2.2	Deplacer un un équilibre thermodynamique.....	Erreur ! Signet non défini.
2.2.3	Réduire la concentration en oxygène	5
2.2.4	Permettre le passage de particules légères	5
2.3	Le vide dans l'espace.....	5
2.3.1	Les unité utilisées dans le domaine du vide.....	5
2.3.2	Domaines du vide	6
2.4	Propriétés des gaz	7
2.4.1	Gaz parfait	7
2.4.1.1	Equation d'état du gaz parfait	7
2.4.2	Les gaz réels.....	8
2.4.2.1	l'équation de Van der Waals.....	8
2.5	System de production du vide.....	9
2.5.1	Le densité moléculaire.....	8
2.5.2	Théorie cinétique des gaz paarfait	9
2.5.3	Distribution des vitesses (Maxwell-Boltzmann).	Erreur ! Signet non défini.
2.5.4	Type de vitesse.....	Erreur ! Signet non défini.
2.5.5	Libre parcours moyen.....	11
Chapitre 3	Mesure de vide	13
3.1	Introduction.....	13
3.2	Les manomètres mécaniques	13
3.3	Manomètre à ionisation	13

3.4	Manomètre à décharge élémentaire	14
3.5	Les jauges électriques	14
3.6	Jauges à « thermocouple »	14
3.7	Jauge de type « Pirani»...	14
3.8	Jauges de type « Penning ».....	15
3.9	Jauges de type ionique (ou « Bayard-Alpert ».....	15
Chapitre 4	Les différent type de pompes	17
4.1	Genéralté.....	17
4.2	Pompes volumétriques.....	17
4.3	Les pompes à entrainement.....	19
4.4	Les pompes à diffusion de l’huile.....	19
4.5	Les pompes turbomoleculaires	20
4.6	Les pompes à fixation	Erreur ! Signet non défini.
4.7	Les pompes à sorption	Erreur ! Signet non défini.
4.8	La pompe à sublimation de titane	Erreur ! Signet non défini.
4.9	La pompe ionique	Erreur ! Signet non défini.
4.10	La pompe cryogénique.....	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre 5	Procédés de séparation.....	25
5.1	Introduction.....	25
5.2	Les mélanges à séparer	25
5.3	Principale opération de séparation	25
5.4.1	Principe :.....	25
5.4	Les adsorbants.....	29
5.4.1	Principe :.....	29
5.5	Procédés de séparation rectification.....	29
5.5.1	Principe :.....	29
5.6	Rôle et description de vanne de Joule Thomson.....	31
5.4.1	Principe :.....	31
5.7	Température d’inversion.....	34
Chapitre 6	Liquéfaction des gaz	36
6.1	Introduction.....	36
6.2	Les liquides cryogéniques.....	Erreur ! Signet non défini.
6.3	La liquéfaction	36

6.4	L'importance du digramme TS.....	37
6.5	Paramètre de système performant.....	37
6.6	Le système thermodynamique idéal.....	38
Chapitre 7	Cycles cryogéniques.....	41
6.1	Cycle de LIND Hamson à colonne simple	41
6.2	Cycle de LIND à colonne de rectification	43
6.3	Colonne de rectification.....	44
6.4	Explication du procédé au sein d'une colonne de rectification.....	44
6.5	Cycle de CLAUDE	45
6.6	Cycle de KAPITZA	47
6.7	Cycle DE HEYLANDT	49
Chapitre 8	Applicatiois de la cryogénie	51
8.1	Les gaz à l'origine du froid cryogénique	51
8.2	Qualité optimal des produits	51
8.3	Un froid rapide sur commande	52
8.4	Compact et felxible.....	52
8.5	Rentabilité.....	52
8.6	Une varainte intéressante et la combinaison entre le froid cryogénique et mecanique ...	52
8.7	Les applications cryogéniques fréquemment utilisées.....	53
References	54

Chapitre 1

Introduction

La cryogénie est l'étude et la production des basses températures (inférieures à -150 °C ou 120 K) dans le but de comprendre les phénomènes physiques qui s'y manifestent. La limite de $-153,15\text{ °C}$ 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.

La cryogénie alimentaire consiste en la conservation d'aliments par une surgélation très rapide laissant l'aliment dans l'état dans lequel il était avant, contrairement à la congélation classique qui provoque la déshydratation de surface et la formation de gros cristaux de glace dans le produit. Pour arriver à ce résultat, il faut plonger l'aliment dans de l'azote liquide.

La cryoconservation a pour but de suspendre l'évolution des cellules et de pouvoir les remettre en mouvement par la suite. Elle est utilisée pour conserver les tissus, les ovules Elle fonctionne comme la cryogénie alimentaire mais elle est plus complexe à appliquer, car les dégâts que peuvent entraîner les très basses températures ne sont pas un problème en cryogénie alimentaire mais elles doivent obligatoirement être évitées 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.

La superfluidité est une phase de matière caractérisée par l'absence totale de viscosité. Ainsi, les superfluides, peuvent couler indéfiniment sans frottements. La science qui étudie la superfluidité s'appelle "quantum hydrodynamics". La superfluidité est utilisée dans les réfrigérateurs cryogéniques.

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 se condensent et gèlent pour former une neige qui est alors éliminée grâce à des filtres en acier inoxydable.

Chapitre 2

La Technologie du Vide

2.1 Introduction

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. 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 atmosphère dans le premier cas à 10^{-9} atmosphères dans le second. Le meilleur « ultravide » obtenu sur terre (10^{-14} mbar, soit 10^{-17} atmosphère ou 270 molécules/cm³). Les raisons de faire le vide sont multiples : il peut s'agir de réduire l'effet de certains gaz actifs comme l'oxygène, de favoriser le dégazage, de réduire les interactions d'un échantillon avec son environnement et en microscopie électronique, de réduire les interactions avec le faisceau d'électrons. Pour obtenir ce vide, un certain nombre de techniques sont employées, faisant appel à divers processus physiques.

2.1.1 Définitions : Qu'est ce que le vide ?

En physique, le vide est l'absence de toute matière. Le vide absolu est donc un milieu statistiquement sans particules élémentaires. Un espace dans lequel les molécules sont fortement raréfiées peut donc être retenu comme une première définition du vide approximatif. Ainsi, pour « faire le vide », il suffit d'utiliser une pompe à vide pour extraire l'air d'une enceinte étanche. 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.

- Petit Larousse: espace où les particules matérielles sont fortement raréfiées

($P < P$ atmosphérique)

$n_v < 2,5 \times 10^{19}$ molécules/cm³

2.2 Technique du vide

Technologie mise en œuvre pour obtenir et maintenir des pressions $< P$ atm.

Mais de quoi parlons-nous quand on évoque « le vide » pour avoir plus claire, il est essentiel de se référer à notre milieu normal : l'atmosphère. L'atmosphère qui nous entoure est constituée d'un nombre considérable de gaz puisqu'il y a, au niveau de la mer, environ 27 milliard de milliard de molécules ($2,7 \times 10^{19}$) dans chaque centimètre cube de l'air que nous respirons.

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'elle exerce. On va donc quantifier le niveau de vide obtenu, soit en terme de densité moléculaire, soit en terme de pression. Cette dernière est la grandeur la plus fréquemment utilisée, elle s'exprime en Pascal ou, plus fréquemment dans la pratique, en mbar ou hPa (1 mbar = 100 Pa). La pression atmosphérique normale qui correspond à la densité moléculaire de $2,7 \times 10^{19}$ molécules par cm^3 est 101 325 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 27 000 molécules par cm^3 .

Le vide est largement utilisé dans la recherche et dans l'industrie. Ses applications sont très nombreuses et peuvent se ranger sous quatre thèmes principaux.

On fait le vide pour :

- utiliser la force mécanique de la pression atmosphérique
- déplacer un équilibre thermodynamique
- réduire la concentration en oxygène
- permettre le passage de particules légères.

2.2.1 Force mécanique de la pression atmosphérique

On peut aussi évoquer le maintien d'objets sur une machine. Si l'on a affaire à des surfaces lisses, une série de trous reliés à une pompe à vide permettra de maintenir en place une pièce sans devoir recourir à des mâchoires de fixation pouvant l'endommager ou marquer la surface.

2.2.2 Déplacer un équilibre thermodynamique

De nombreuses applications utilisent ce phénomène : pour sécher des surfaces ou des poudres sans les chauffer, par exemple sécher une gaine électrique entrée après réparation. On pourra également utiliser le vide pour distiller une substance fragile à basse température de façon à éviter une dégradation

chimique de la molécule. En combinant vide et chauffage, il est possible d'accélérer le séchage de circuit complexes tels que circuits frigorifiques ou certain circuits d'où l'eau doit être bannie.

2.2.3 Réduire la concentration en oxygène

L'industrie agroalimentaire fait largement appel au vide pour améliorer la conservation des aliments car, en réduisant la teneur en oxygène, on freine le développement des bactéries, on limite également les réactions d'oxydation.

L'emballage sous vide permet de conserver plus longtemps la fraîcheur des denrées organiques. Dans certains cas, la mise sous vide est parfois suivie d'une réinjection de gaz, on parle alors d'atmosphère contrôlée.

2.2.4 Permettre le passage de particules légères

Un vide très poussé est requis dans les accélérateurs de particules de façon à ce que les particules légères qui sont accélérées ne soient pas freinées par des collisions fréquentes avec des molécules de gaz, on a alors recours à des vides extrêmes mettant en jeu des pressions inférieures à 10^{-10} mbar (10^{-8} Pa), c'est là le domaine de l'ultravide.

2.3 Le vide dans l'espace

Tableau 2.1 les différents pressions pour chaque altitude

Le vide dans l'espace

Altitude	(km)	Pression (Pa)
Niveau de la mer	0	$1013 \cdot 10^2$
Sommet du Mont-Blanc	4,8	$560 \cdot 10^2$
Sommet de l'Everest	8,8	$320 \cdot 10^2$
Croisière des avions	15	$120 \cdot 10^2$
Satellites géostationnaires	35800	$2 \cdot 10^{-3}$
Dans l'espace, à l'altitude de la lune	384000	$5 \cdot 10^{-7}$
Surface de la lune	0	$5 \cdot 10^{-6}$
Dans notre galaxie (1 à 100 molécules/cm ³)		10^{-13} à 10^{-15}
Dans l'espace intergalactique (1 molécule pour 4 m ³ ...mais très rapides !)		10^{-20} à 10^{-22}

2.3.1 Les unités utilisées dans le domaine du vide

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. 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 newton.m⁻². Cette unité, quoi que 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 (du physicien Torricelli¹, encore très utilisé), le millimètre de mercure (mm Hg) et 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 dans le tableau 1.

Tableau 2.2 Conversions entre les principales unités de pression

	Pa	bar	mbar	torr	mmHg	atm
Pa	1	10 ⁻⁵	10 ⁻²	7,5 10 ⁻³	7,5 10 ⁻³	9,87 10 ⁻⁶
bar	10 ⁵	1	10 ³	750	750	0,987
mbar	10 ²	10 ⁻³	1	0,75	0,75	9,87 10 ⁻⁴
torr	133,3	1,333 10 ⁻³	1,333	1	1	1,316 10 ⁻³
mmHg	133,3	1,333 10 ⁻³	1,333	1	1	1,316 10 ⁻³
atm	1,013 10 ⁵	1,013	1013	760	760	1

Quelques exemples :

Tableau 2.3 la densité moléculaire pour chaque objet

Dans...	La pression est égale à ... (mbar)	Il reste encore ... molécules par cm ³
Un paquet de café sous vide	100	2,7.10 ¹⁸
Un tube de télévision (cathodique), une machine de dépôt sous vide	10 ⁻⁶	27 milliards
Un accélérateur de particules	10 ⁻¹⁰	2,7 millions
Le meilleur réalisé en labo	10 ⁻¹³	2700

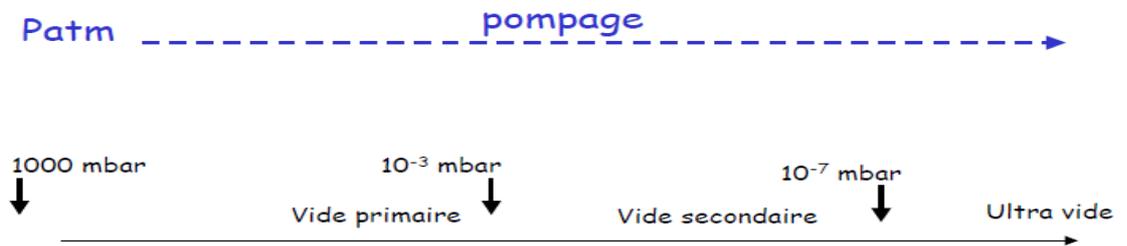
2.3.2 Domaines du vide

Les limites doivent être considérées comme approximatives :

- de 10⁵ à 10² Pa: vide industriel ou vide primaire
- de 10² à 10⁻¹ Pa : vide moyen
- Le vide secondaire a une pression comprise de 10⁻¹ à 10⁻⁵ pascal (soit encore un milliard de molécules par cm³).
- de 10⁻¹ à 10⁻⁵ Pa : vide poussé
- < 10⁻⁵ Pa : ultra-vide

- L'ultra ultra-vide est à moins de 10 000 molécules par cm³. Le trajet moyen d'une molécule avant d'en rencontrer une autre est alors d'environ 100 000 kilomètres et la pression est inférieure à 10⁻¹⁰ pascals.

Les domaines du vide



2.4 Propriétés des gaz

2.4.1 Le gaz parfait

2.4.1.1 Équation d'état du gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression.

Rappelons la définition d'un gaz parfait :

1. L'interaction entre les molécules se limite à des chocs élastiques. Il n'existe pas des forces d'attraction et/ou de répulsion entre elles.
2. Les molécules n'occupent pas d'espace (volume nul)
3. Les molécules se déplacent aléatoirement.

Les deux premières suppositions sont fausses pour tous les gaz puisque à des températures suffisamment basses tous les gaz se condensent et se transforment en liquides. De plus les liquides et solides ont des volumes non nuls, ce qui est une manifestation du volume occupé par les molécules.

L'équation d'état du modèle du gaz parfait pur est :

$$PV = nRT$$

2-1

Avec P est la pression V le volume, n la quantité de matière, R la constante du gaz parfait, et T la température absolue.

Elle relie donc $k + 3 = 4$ variables d'état. Ce modèle est assez bien vérifié par l'expérience dans les domaines usuels de température et de pression. Il l'est d'autant mieux que la pression est faible.

2.4.2 Les gaz réels

2.4.2.1 L'équation de Van der Waals.

Dans le modèle du gaz parfait les particules, supposées ponctuelles (diamètre nul), sont à des distances très grandes les unes des autres, les forces d'interaction entre elles sont nulles.

Mais, pour un gaz réel, ces forces existent et bien que faibles, on ne peut pas tout à fait les négliger. Elles sont dues à des dissymétries dans la distribution des charges électriques (électrons – protons) présentes à l'intérieur de chaque particule et sont de nature attractive.

L'équation de Van der Waals fournit un exemple relativement simple d'une équation d'état plus réaliste, que l'on peut obtenir à partir de l'équation des gaz parfaits grâce à quelques considérations physiques.

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \quad 2-2$$

Qui peut également s'écrire pour l'état intensif :

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) (\bar{V} - b) = RT \quad 2-3$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad 2-4$$

Les grandeurs a et b dépendent du gaz considéré, elles valent par exemple, pour du diazote N_2 on a $a \approx 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ et $b \approx 39 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Lorsque a et b tend vers 0, cette expression tend vers l'équation des gaz parfaits.

2.5 Système de production de vide

2.5.1 La densité moléculaire

C'est le nombre de molécule d'un gaz par unité de volume pour une pression et température donnée.

Relation entre la pression et la densité

$$PV = n_m RT \quad 2-5$$

avec n_m le nombre de mole et $R=8.315 \text{ J/mol K}$ la constante des gaz parfait

$$R=KN_A$$

K : Constante de Boltzman

$$K=1.38.10^{-23} \text{ J/K}$$

T : Température absolue (K)

N_A : Nombre d'Avogadro

$$N_A=6.032 \cdot 10^{23} \text{ molécule/mole}$$

$$PV=n_mKN_A T \quad 1.4 \text{ avec}$$

$$PV=n_{\text{molécule}} KT \quad 1.5 \text{ avec } n_{\text{molécule}}=n_m N_A \quad 1.6$$

$$\frac{n_{\text{molécule}}}{V} = \frac{P}{KT} = n \quad 1.7$$

2-6

$$n = \text{molécule/m}^3 \text{ on le donne molécule/cm}^3$$

2.5.2 Théorie cinétique des gaz parfait

La théorie des gaz donne la distribution des vitesses des molécules d'un gaz à une pression et température donnée

Le comportement des gaz est souvent décrit à partir de la vitesse des molécules basé sur les hypothèses suivantes :

Les gaz sont composés de molécules dont les caractéristiques physiques et thermodynamiques ne dépendent que de leur nature chimique,

- Les molécules sont en état d'agitation permanente qui ne dépend que de la température.
- Molécules de gaz identique, sphérique et de même masse,
- Gaz homogène et isotrope
- Interaction négligeable entre les molécules du gaz \rightarrow seulement les chocs (collision élastique)
- -la répartition des particules est uniforme dans le volume
- Les molécules se déplacent dans toutes les directions, avec toutes les vitesses possibles.
- Entre deux chocs, le mouvement de chaque molécule est supposé rectiligne et uniforme

2.5.3 Distribution des vitesses (Maxwell-Boltzmann)

Considérons un volume gazeux en équilibre thermique avec son enceinte à la température absolue T, enfermé dans un volume isothermique occupé par des particules toutes semblables qui interagissent sans effets quantiques (atomes ou de molécules dont le spin est négligé), base de la théorie cinétique des gaz. Ces particules ont une vitesse dont on pourrait penser naïvement qu'elle est la même pour toutes les particules. Un tel état est instable parce que les collisions inter-particules induisent des échanges d'énergie. L'état le plus probable, donc stable, est celui dans lequel :

- -la répartition des particules est uniforme dans le volume
- -le nombre de particules dans un intervalle fixe d'énergie autour d'une valeur donnée est constant
- -la distribution des vitesses est identique dans toutes les directions.

Si N est le nombre de particules occupant le volume, le nombre dN de celles qui ont une vitesse comprise entre v et v+dv est montré obéissant

$$F(V)dV = \frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{m}{2KT} \right]^{3/2} V^2 \exp\left(-\frac{mV^2}{2KT}\right) dV \quad 2-7$$

F(v) est la fonction de distribution des vitesses, dite de Maxwell-Boltzmann, est représentée pour N à la température ambiante sur la figure 2-1.

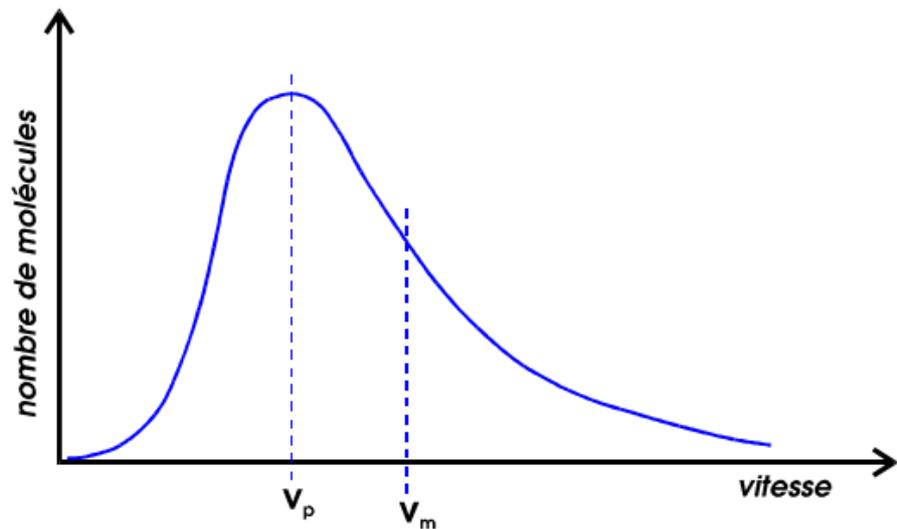


Figure 2.1 - distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses.

N : nombre de molécule.

M : masse de molécule kg.

V : volume de comportement m^3 .

T : température des molécules de gaz K.

F(v) : la fonction de distribution des vitesses (fraction des molécules dont la vitesse est comprise entre V et V+dV).

2.5.4 Type de vitesse

La vitesse la plus probable de 0 à ∞ avec plus en moins de probabilité

la vitesse la plus probable à celle des molécules, V_p (m/s)

$$V_p = \sqrt{\frac{2KT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 128 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad 2-8$$

La vitesse moyenne V_m

$$V_m = \sqrt{\frac{8KT}{m\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} = 145,5 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad 2-9$$

La vitesse quadratique V_q

$$V_q = \sqrt{\frac{3KT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 158 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad 2-10$$

La plupart des molécules ont des vitesses proches de V_p

Toutes les vitesses sont en fonction de $\sqrt{\frac{T}{m}}$ ou $\sqrt{\frac{T}{M}}$

$$V_p < V_m < V_q$$

Tableau 2.4 vitesses moléculaires à 300 K de quelques gaz.

gaz	masse (g) ⁽¹⁾	v_p (m.s ⁻¹)	v_m (m.s ⁻¹)	vitesse du son (m.s ⁻¹)
H ₂	3,3 10 ⁻²⁴	1554	1754	1315
N ₂	4,65 10 ⁻²³	417	470	394
O ₂	5,31 10 ⁻²³	390	440	328

sur la base $m(O)=16$ daltons

2.5.5 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est défini comme étant la distance moyenne que parcourt une molécule entre deux chocs successifs i et $i+1$ (collisions). Il dépend évidemment du nombre de molécules par unité de volume n (et donc de la pression P et de la température T), et de la section efficace d que l'on peut déterminer par le diamètre effectif σ de la molécule :

$$\lambda = \frac{1}{\pi\sigma^2 n\sqrt{2}} = \frac{1}{\pi\sigma^2\sqrt{2}} \frac{KT}{P} \quad 2-11$$

Avec $n = \frac{p}{kT}$

P : pression de gaz (Pa)

K : constante de Boltzmann (1.38.10⁻²³ J/K)

T : température de gaz absolue (K)

σ : diamètre effectif de la molécule du gaz (m)

Tableau 2.5- Libre parcours moyen de quelques molécules à 300 K.

gaz	diamètre effectif σ (10^{-10} m)	vitesse moyenne v_m ($m.s^{-1}$)	$P.\lambda$ (mm.Pa)
N ₂	3,77	470	6,41
O ₂	3,75	440	7,1
air(*)	3,75	459	6,7
H ₂	2,74	1754	12,2
Ar	3,66	391	6,9
He	2,18	1234	19,2
Hg	5,10	176	3,5

(*) Valeurs moyennes

Chapitre 3

Mesure du Vide

3.1 Introduction

La diminution de la quantité de gaz dans un volume donné (molécules) est impossible à mesurer d'une manière directe, on mesure le vide d'une manière indirecte par la pression.

On peut distinguer deux types de manomètres, les manomètres mécaniques (le plus souvent destinés à la mesure du vide primaire) et les jauges électriques, destinées au vide secondaire et à l'ultravide.

3.2 Les manomètres mécaniques

Une différence de pression pouvant entraîner une déformation mécanique, on peut utiliser cette déformation, soit directement (de type « bourdon » ou « à capsule anéroïde »), soit indirectement par une variation de capacité (« à capacitance ») ou de résistivité électrique (« à jauge de contrainte ») pour mesurer la pression dans l'enceinte. Le tableau 8 résume les caractéristiques essentielles de ces manomètres.

Tableau 1.1 Manomètres mécaniques.

Type	Gamme de pression	Principe	Caractéristiques
bourdon	1000 à 10 mbar	déformation d'un tube	- dépend de la pression atmosphérique
capsule anéroïde	1000 à 0,5 mbar	déformation d'une capsule	- indépendante de la pression atmosphérique et du gaz
capacitance	1000 à 10^{-6} mbar	variation de la capacité d'un condensateur	- indépendante de la pression atmosphérique et du gaz
jauge de contrainte	1000 à 1 mbar	modification de la résistance électrique	- indépendante de gaz

3.3 Manomètre à ionisation

Pour mesurer les vides poussés et ultra vides les manomètres précédents ne peuvent pas mesurer ce vide puisque

La réduction de pression se traduit par une disparition d'échange thermique via les molécules gazeuses.

L'idée est d'associer un champ électrique important à une source contrôlée d'électrons dont la trajectoire favorisera l'ionisation par les chocs des molécules gazeuse et la mesure se traduit par la récupération des ions sur une électrode.

3.4 Manomètre à décharge élémentaire

La relation entre le courant et la pression est approximatives dans laquelle (A) est une constante qui dépend de la construction du dispositif.

(P) la pression à mesurer et (P₀) celle en dessous de laquelle il n'ya plus de décharge (et donc plus de mesure possible).

$$i \cong A \log \frac{P}{P_0} \text{ 3-1}$$

3.5 Les jauges électriques

Ces jauges utilisent les propriétés de conductibilité thermique ou électrique des gaz sous faible pression et, de ce fait, ne peuvent fonctionner à la pression atmosphérique. Elles sont destinées à la mesure des vides secondaires et de l'ultravide.

3.6 Jauges à « thermocouple »

Un thermocouple est placé à proximité d'une sonde de température (figure 17). La conductivité thermique du gaz dépend directement de la pression. La différence de potentiel mesurée aux bornes du thermocouple est convertie en indication de pression. La gamme de pression va de 5 à 10⁻³ mbar. La mesure est fonction de la nature du gaz.

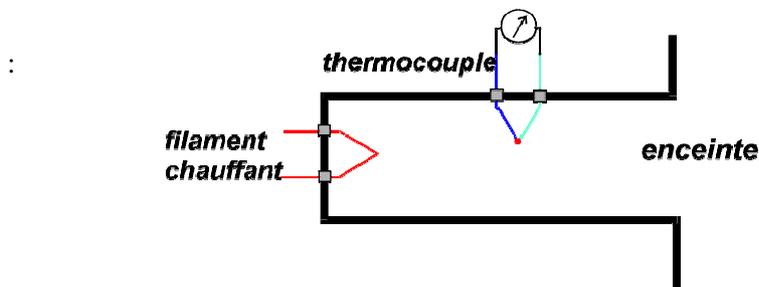


Figure 3.1 Jauge de mesure à thermocouple.

3.7 Jauge de type « Pirani »

Un filament chauffant possède une résistance électrique dont la valeur dépend de la température. A pression élevée, elle est correctement refroidie, mais lorsque la pression diminue, le refroidissement diminue et la résistance varie. On la mesure à l'aide d'un pont de Wheatstone

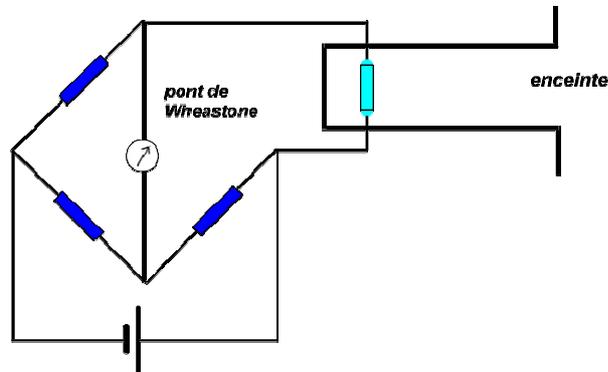


Figure 3.2 Jauge « Pirani ».

La gamme de pression va de 100 à 10^{-3} mbar, l'indication est également dépendante de la nature du gaz.

3.8 Jauges de type « Penning »

On applique entre deux électrodes, distantes d'environ 10 mm, une différence de potentiel de 2300 volts. Le gaz s'ionise et devient conducteur. On mesure le courant de décharge. Pour améliorer l'ionisation à de très faibles pressions, on ajoute un aimant afin d'allonger la trajectoire des électrons. La gamme de mesure va de 0,01 à 10^{-8} mbar. Si la mesure est assez imprécise, elle est par contre très bien reproductible (tant que la jauge reste propre).

3.9 Jauges de type ionique (ou « Bayard-Alpert »)

Ce type de jauge appartient à la famille des « jauges triodes » et est destinée à la mesure des très faibles pressions (ultravide). Un filament chauffé (potentiel nul) produit une émission d'électrons provoquant l'ionisation du gaz, favorisée par la présence d'une grille accélératrice portée à un potentiel positif de 200 V. Une électrode, à un potentiel négatif de 20 à 30 V, collecte les ions (figure 19). Plus forte sera la pression, plus importante sera l'ionisation et le courant détecté. La gamme de mesure va de 10^{-3} à $5 \cdot 10^{-11}$ mbar et dépend de la nature du gaz. Le filament chauffé à 1500°C est fragile et doit être protégé contre toute remontée de pression.

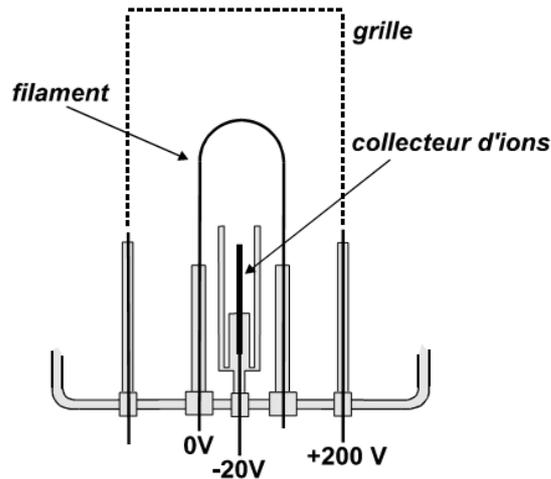


Figure 3.3 Manomètre de Bayard-Alpert à collecteur caché de Groszkowski.

Application :

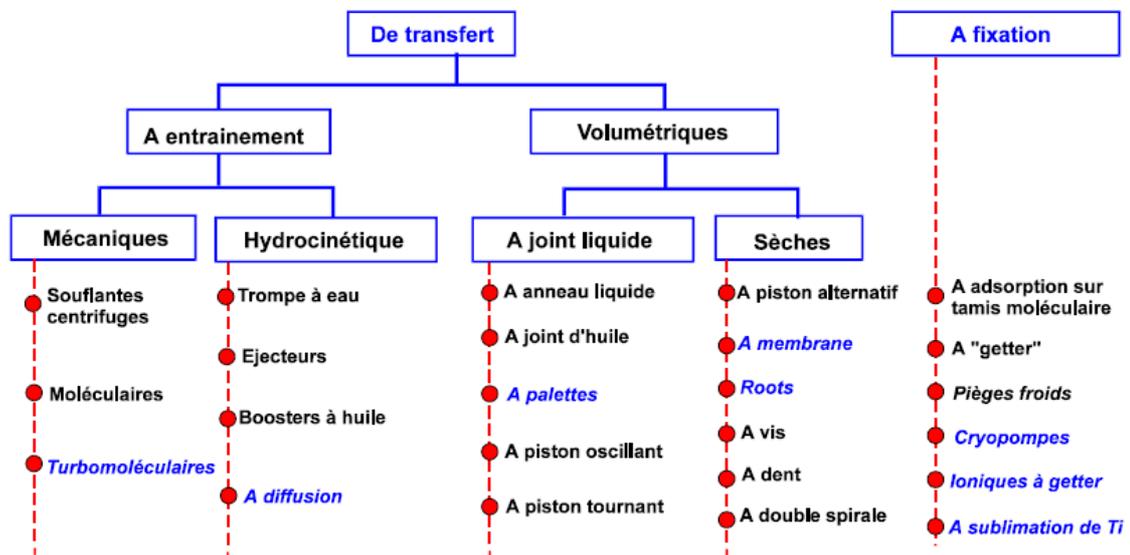
- bouteilles thermiques
- Aspirateurs
- La distillation des résidus du pétrole
- L'élimination de l'O₂ atmosphérique des ampoules électriques
- La réfrigération industrielle à grand échelle est une des applications récentes de la technique du vide
- La vitesse d'évaporation de l'eau est augmentée sous vide et ce processus est utilisé pour **lyophilisation** des aliments, l'eau des aliments s'élimine par sublimation (transforme en glace) cette glace gèle à son tour la nourriture.
- Evaporation du métal dans le vide poussé
- Pompe à vide performant → obtention rapide d'un vide poussé pour accélérer la production des tubes cathodiques pour les postes TV
- Traitement sous vide des métaux et améliore leur propriété physiques en éliminant le gaz et autre impureté
- Des cristaux monométalliques utilisés dans les transitions sont préparés dans les fours à vide poussé
- Transformateurs électriques et câbles à haute tension
- Bac de stockage des fluides cryogéniques
- Accélérateurs des particules atomiques se fondent sur des vides poussés
- Pour tester les équipements spatiaux.

Chapitre 4

Les Différent Types de Pompes

4.1 Généralités

Une pompe pouvant fonctionner dès la pression atmosphérique est dite « primaire », et « secondaire » lorsqu'elle nécessite un vide moyen pour s'amorcer. Lorsque le gaz est aspiré, comprimé puis refoulé, la pompe est dite « d'extraction » ou de « transfert » (par compression et réduction de volume ou par compression et entraînement moléculaire). Certaines pompes utilisent les propriétés de sorption ou de condensation, ce sont les pompes à fixation. Le diagramme suivant résume les principaux moyens de pompage utilisés.



Les différents types de pompes

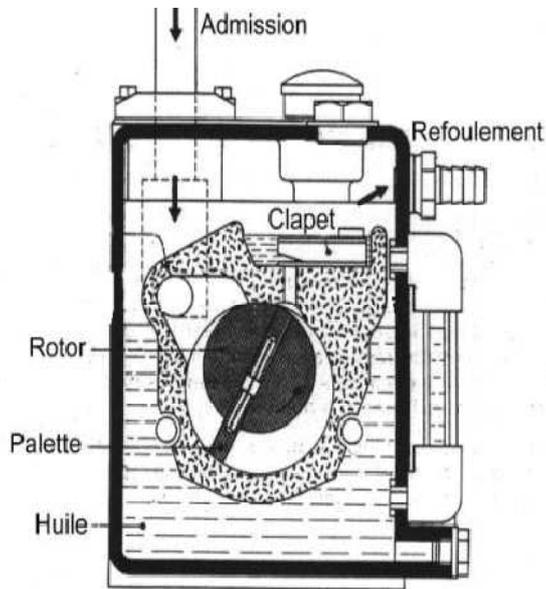
Figure 4.1 les différents types de pompes

Une pompe sera caractérisée par sa pression d'amorçage, son vide limite, son débit volumique (exprimé en $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$, $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, $\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$ ou $\text{m}^3.\text{mn}^{-1}$) et son taux de compression dans le cas des pompes d'extraction.

4.2 Les pompes volumétriques

Appelée également « pompe à palettes », la pompe volumétrique rotative est constituée d'un stator cylindrique, d'un rotor excentré sur lequel se trouvent deux palettes coulissantes, d'une vanne d'admission reliée à l'enceinte et d'une vanne de refoulement munie d'une soupape (figure 4.2). Un

ressort intérieur applique l'extrémité des palettes sur la surface intérieure du stator. Un film d'huile assure l'étanchéité et limite les fuites. Le vide limite peut atteindre 0,5 Pa (et même 0,05 Pa dans le cas des pompes à 2 étages). Le débit volumique est assez important, de 0,5 à 70 $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Certaines pompes peuvent être munies de plus de 2 palettes.



(a) Schéma de principe.



(b) Aspect extérieur d'une pompe à palette.

Figure 4.2 La pompe volumétrique à palettes.

Il existe cependant des pompes primaires sèches n'utilisant donc aucun fluide : les pompes à membranes et les pompes « Roots » en particulier (Figure 4.2). Les premières ont des débits très faibles ($5 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ maximum et une pression limite de 100 Pa) et sont généralement associées aux pompes à fixation. Les secondes sont beaucoup plus performantes mais pour un coût très élevé.

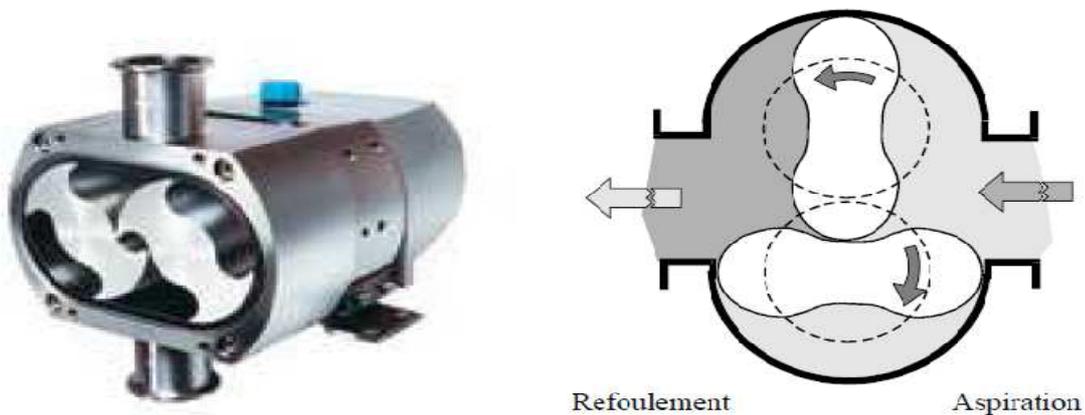


Figure 4.3 Schéma d'une pompe Roots.

4.3 Les pompes à entraînement

Deux types de pompes à entraînement sont utilisés en microscopie : les pompes à diffusion d'huile et les pompes turbomoléculaires.

4.4 Les pompes à diffusion d'huile

Une pompe à diffusion d'huile (Figure 4.4) est constituée d'un cylindre métallique (le corps de pompe) refroidi extérieurement par une circulation d'eau et contenant une série de tubes coaxiaux de hauteurs décroissantes à partir du centre (les collecteurs) ; ces collecteurs sont surmontés d'un chapeau formant tuyère. Le fond de la pompe, rempli d'une huile spéciale, est muni d'un élément chauffant. Cette huile possède une masse molaire élevée (> 250), une très faible pression de vapeur saturante à température ambiante (10^{-5} Pa) mais assez élevée à 200°C (10^2 Pa). Sous l'action de la chaufferette, l'huile est vaporisée, monte dans les collecteurs et se trouve projetée à des vitesses supersoniques par les tuyères vers la paroi. Sur la paroi refroidie, l'huile se condense et coule vers le bas où elle se vaporise de nouveau dans un cycle continu. Durant son trajet, elle entraîne avec elle vers le bas les molécules du gaz à pomper (aspiration). Ce gaz est libéré lors de la re-vaporisation de l'huile et extrait par une pompe primaire (refoulement).

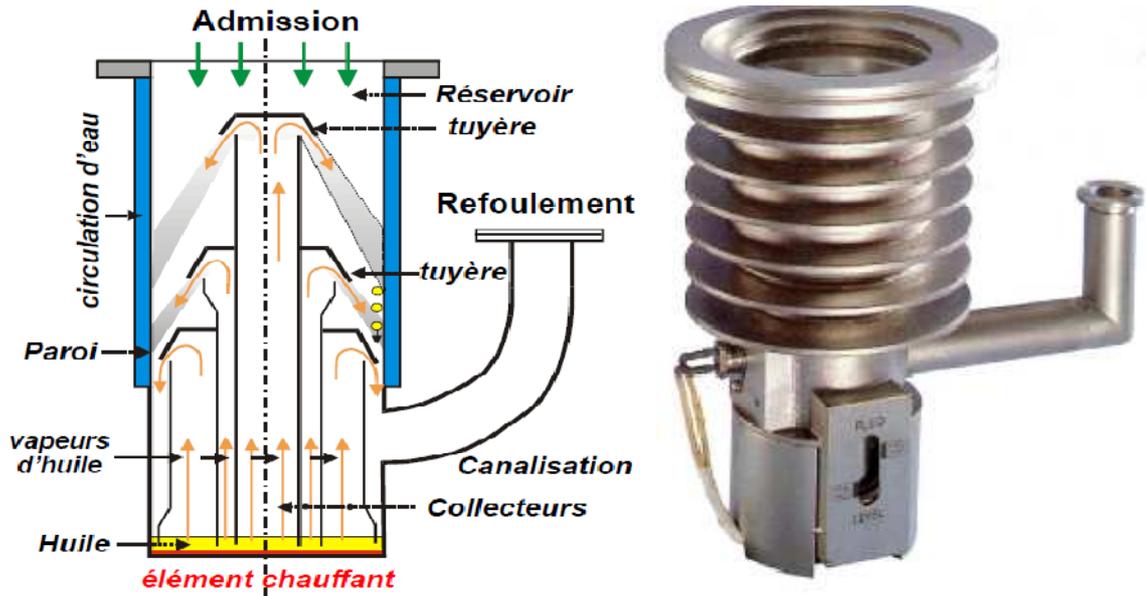


Figure 4.4 Schéma d'une pompe à diffusion d'huile

Ces pompes se caractérisent par un débit volumique important qui dépend directement de la taille de la pompe. Pour des pompes de dimension standard (100 mm de diamètre) le débit volume est de l'ordre de $250 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; il peut atteindre $10000 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les plus grandes. Ces pompes ne peuvent fonctionner à partir de la pression atmosphérique (pompe secondaire). La pression d'amorçage est de l'ordre de 30 à 50 Pa et sera obtenue à l'aide d'une pompe primaire. La pression limite est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ ($2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$). En utilisant des huiles spéciales, on peut les utiliser en ultravide (vide limite de 10^{-7} à 10^{-9} Pa).

4.5 Les pompes turbomoléculaires

Les pompes turbomoléculaires ressemblent à des turbocompresseurs axiaux mais avec un profilage des aubes différent. L'absence d'huile et donc de rétrodiffusion a favorisé leur pénétration dans les groupes de pompage des microscopes électroniques depuis quelques années. L'absence éventuelle d'alimentation en eau est également un avantage.

Cependant, les risques de vibration, leur coût ainsi que la fragilité apparente de ces pompes limitent encore leur emploi.

Une pompe turbomoléculaire (figure 4.5) est constituée d'un rotor muni d'aubes (disques à ailettes inclinées) insérées dans des aubes fixes, inclinées dans l'autre sens. La vitesse de rotation élevée des aubes (jusqu'à $70\,000 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1}$) et leur profilage entraînent les molécules de gaz vers la canalisation de refoulement, reliée à une pompe primaire. Il faut pour cela atteindre des vitesses de rotation voisine de celle des molécules, soit plusieurs centaines de $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ aux extrémités des aubes. Le temps de séjour (par adsorption-désorption) doit être bref.

Le taux de compression atteint est considérable mais diffère selon les molécules. Les molécules légères comme l'hydrogène sont en effet moins bien pompées que les molécules lourdes (taux de compression de 10^3 pour H_2 , 10^{12} pour N_2 et 10^{36} pour une masse molaire de 250). Le débit volume est assez grand (quoique plus faible à taille égale que celui d'une pompe à diffusion d'huile) et dépend également de la taille de la pompe. Il peut varier de 100 à $3000 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La pression d'amorçage est de

l'ordre de 0,1 Pa mais il n'est pas nécessaire d'isoler la pompe de l'enceinte à la pression atmosphérique, ce qui simplifie le montage. La pression limite peut atteindre 10^{-10} Pa (10^{-12} mbar).

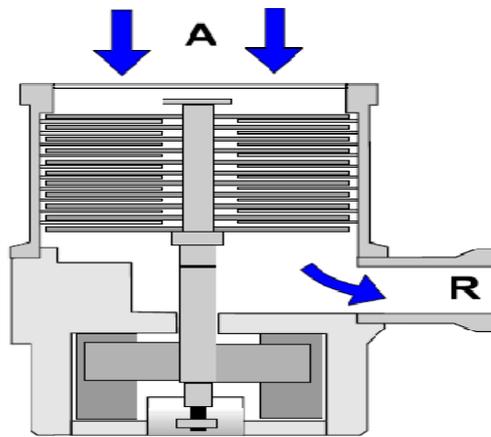


Figure 13 - Schéma de principe d'une pompe turbomoléculaire.

A : admission
R : refoulement

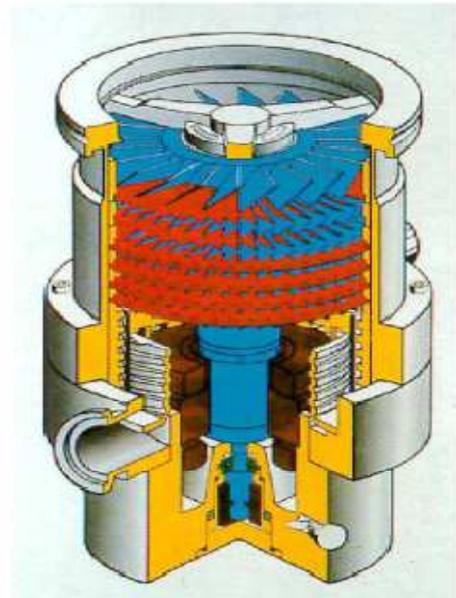


Figure 4.5 Schéma de principe d'une pompe turbomoléculaire.

4.6 Les pompes à fixation

Il existe des pompes primaires utilisant les propriétés de sorption des zéolithes mais qui ne sont utilisées généralement qu'en complément d'autres pompes, en particulier pour l'adsorption de certains gaz (légers en particulier).

4.7 Les pompes à sorption

Ces pompes primaires sont constituées d'une enceinte contenant un matériau de forte surface spécifique (charbon actif, zéolithes...). Elles sont régénérées partiellement par chauffage (250°C sous atmosphère). Elles possèdent un faible débit-volume (2 à $3 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et sont utilisables pour des enceintes de faible volume (30 à $50 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

4.8 La pompe à sublimation de titane

La pompe à sublimation de titane utilise le phénomène de chimisorption, c'est-à-dire l'adsorption des molécules du gaz par une surface recouverte d'une couche de titane qui possède une forte activité chimique avec certains gaz, comme l'oxygène (avec formation d'oxydes), l'azote (nitrures) et l'hydrogène (dont la solubilité est très élevée, jusqu'à 1 %). Ce mécanisme n'est valable uniquement que pour des gaz chimiquement actifs.

La couche de titane est renouvelée régulièrement par évaporation sous vide (filament de W ou évaporation par bombardement électronique). La surface de l'enceinte est refroidie à l'air, à l'eau ou à l'azote liquide.

Le débit-volume, pour un puits de sublimation Ti de diamètre 300 mm et 450 mm de hauteur (soit un volume de 32 dm³) est de 3 103 dm³.s⁻¹ (refroidissement air) et de 5 103 dm³.s⁻¹ (refroidissement à l'azote liquide).

4.9 La pompe ionique

La pompe ionique, comme la pompe à sublimation de titane, est basée sur les propriétés de chimisorption du titane. Dans la pompe ionique, il y a d'abord ionisation, puis pulvérisation du titane qui forme le dépôt actif alors que dans la pompe à sublimation, ce dépôt est obtenu par sublimation thermique.

Une pompe ionique est constituée d'une anode (polarisation +5000 volts) réalisée par un assemblage de tubes en acier inoxydable et de deux cathodes en titane (figure 5).

L'ensemble baigne dans un champ magnétique axial.

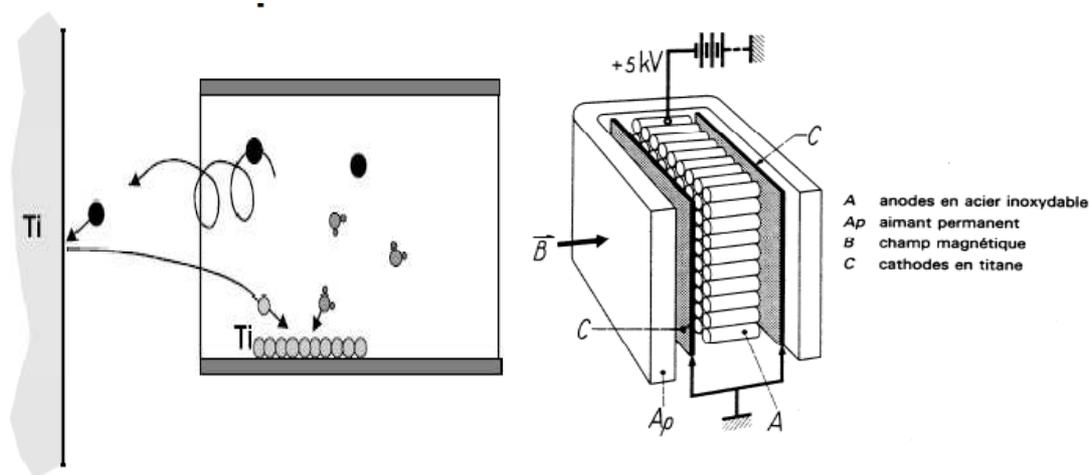


Figure 4.6 Schéma de principe d'une pompe ionique.

A faible pression, le gaz est rendu conducteur et s'ionise. Le mouvement des électrons et des ions est allongé (trajectoire spiralée) sous l'effet du champ magnétique, ce qui amplifie les ionisations par chocs. Les cathodes en titane subissent un bombardement ionique qui provoque une pulvérisation cathodique. Le titane vient se déposer sur les parois des tubes en acier et forme un revêtement adsorbant par chimisorption. La pompe ionique a un débit volumique faible (quelques dm³.s⁻¹) et possède un rendement très variable selon la nature du gaz ; elle est peu efficace pour des gaz neutres (He, Ne, A... environ 0,1 à 0,01 dm³.s⁻¹.cm⁻²) en raison de leur faible efficacité d'ionisation due à un potentiel d'ionisation élevé ; par contre elle est particulièrement bien adaptée au pompage de l'hydrogène (de l'ordre de 3 dm³.s⁻¹.cm⁻²).

Elle ne se régénère pas et sa durée de vie dépend de la pression de travail (c'est à dire du flux moléculaire et donc de la pulvérisation de la cathode) : de quelques semaines à 10⁻³ Pa à plusieurs années en dessous de 10⁻⁶ Pa.

4.10 La pompe cryogénique

Le pompage cryogénique utilise les propriétés de la paroi froide. Si dans une enceinte la pression partielle d'un gaz est supérieure à la pression de vapeur saturante à la température de la paroi, ce gaz va se condenser sur la paroi jusqu'à ce que les pressions s'équilibrent. A la température de l'hélium liquide (4,2 K) tous les gaz (sauf l'hydrogène) ont une pression de vapeur saturante inférieure à 10⁻¹¹ Pa (10⁻¹³ mbar). On réalise une pompe cryogénique à l'aide d'une surface absorbante refroidie à l'hélium liquide.

La pression limite PL dépend des températures respectives T_1 et T_2 de l'enceinte et de la paroi froide et de la pression de vapeur saturante P_S :

$$P_L = P_S (T_1/T_2)^{1/2}$$

Compte tenu du coût élevé de l'hélium liquide, on réduit les pertes en refroidissant les parois de la pompe avec de l'azote liquide (figure 4.7). Les capacités de pompage étant faibles pour l'hydrogène et nulle pour l'hélium, on ajoute des charbons actifs.

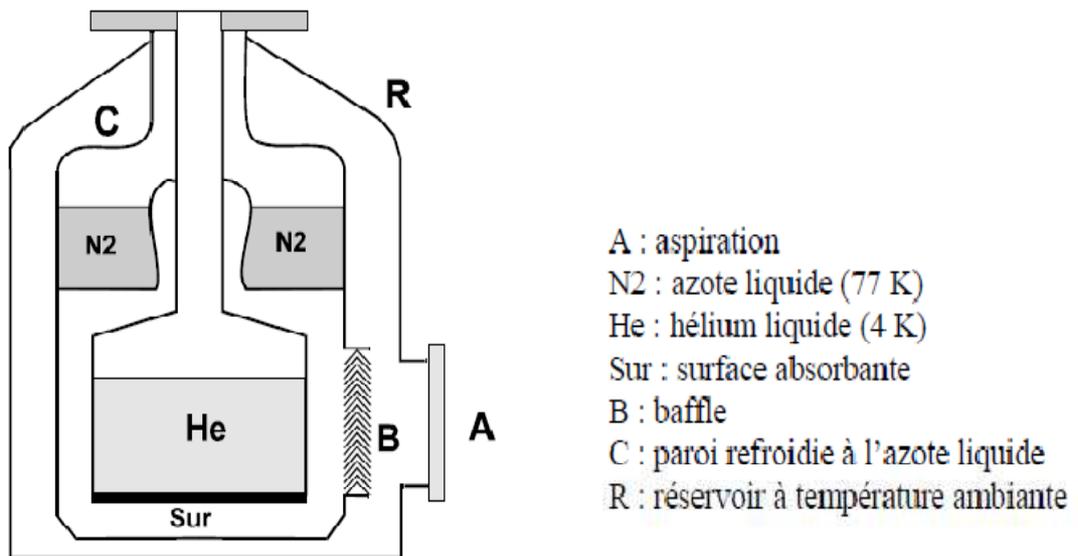


Figure 4.7 Pompe cryogénique à bain d'hélium

En réalité, ce type de pompe est peu utilisé et l'on rencontre plutôt des pompes à cryoréfrigérateur. Ces pompes (figure 4. 7) utilisent le même principe que les réfrigérateurs : elles sont constituées d'un compresseur qui comprime de l'hélium, d'un échangeur pour éliminer les calories dues à la compression, d'un détendeur pour refroidir le gaz et d'un échangeur froid pour le pompage. Les cryoréfrigérateurs sont à deux étages, le premier à 77 K le second à 20 K.

La mise en route de ces pompes est longue (plusieurs heures), le temps d'atteindre la température désirée. Les débits volumiques sont sélectifs mais peuvent être très importants (plusieurs milliers de $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) :

$$\text{Ar} : 5\ 107 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3$$

$$\text{H}_2 : 3\ 105 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3$$

$$\text{He} : 3\ 103 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3$$

Elles ont une capacité de pompage limitée (quoique élevée) et doivent être régénérées régulièrement par réchauffage.

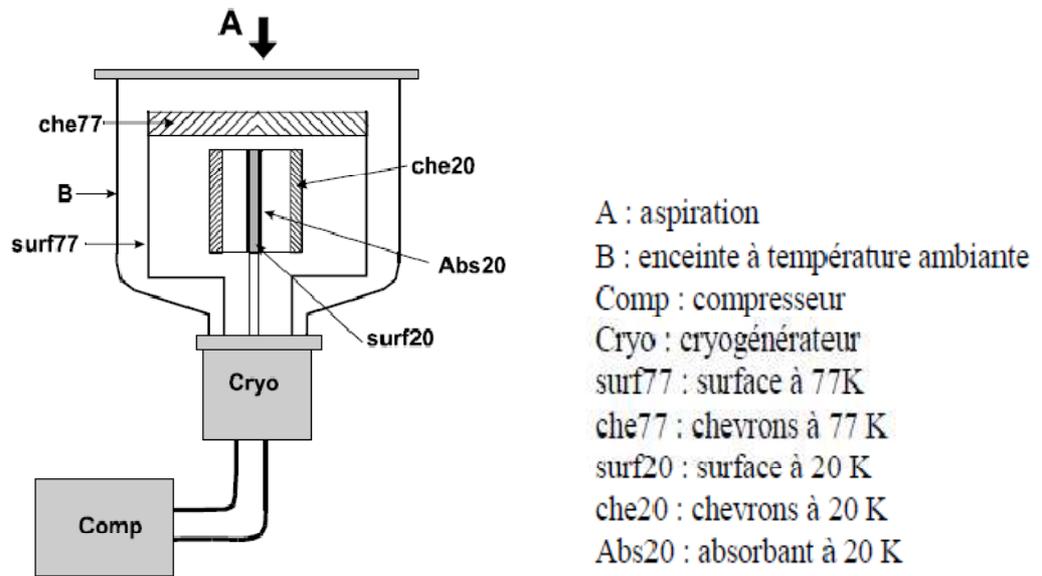


Figure 4.8 Pompe à cryoréfrigérateur.

Chapitre 5 Procédés de Séparation

5.1 Introduction

En chimie, un procédé de séparation est une technique ou une technologie permettant de transformer un mélange de substances en deux ou plusieurs composants distincts.

Les buts de ce type de procédé peuvent être divers :

- Purification : des impuretés doivent être extraites du composé d'intérêt ;
- Élimination d'une partie du solvant. Voir aussi Dessiccation ;
- Fractionnement : séparation d'un mélange complexe en plusieurs mélanges différents.

Le principe d'un procédé de séparation est d'utiliser une différence de propriétés entre le composé d'intérêt et le reste du mélange. Plus la différence de propriété ne sera grande, plus la séparation sera meilleure.

Les séparations sont effectuées en fonction des différences de propriétés chimiques ou de propriétés physiques telles que la taille, la forme, la densité ou l'affinité chimique entre les constituants d'un mélange, et sont souvent classées selon les différences particulières qu'elles utilisent pour réaliser les différences particulières qu'elles utilisent pour réaliser la séparation

5.2 Les mélanges à séparer

Les mélanges à séparer peuvent être :

1-Des mélanges hétérogènes :

Solide - solide

Solide - liquide

Liquides non miscibles : décantation, flottation ;

2-des mélanges homogènes : distillation, cristallisation.

5.3 Principales opérations de séparation

Les opérations de fractionnement et de purification font appel à divers procédés de séparation telles que l'absorption par solvant, l'adsorption, le fractionnement par réfrigération et la perméation gazeuse.

Les opérations de séparation basées sur une sélectivité d'équilibre peuvent être classées selon l'agent de séparation utilisé (matière ou énergie) ainsi que la nature des phases en présence. Les principales opérations de séparation utilisées sont résumées sur le tableau 1

Tableau 5.1 Principales opérations de séparation

Tableau 1. Principales opérations de séparation

	Agent de séparation	Nature des phases	Opération
Sélectivité d'équilibre	Energie	L/V	Distillation
		L/S	Cristallisation
	Solvant	G/L	Absorption
		L/L	Extraction
			Liquide -liquide
	Eluant	L/V ou L/G	Stripping
	Energie+solvant	L/V	Distillation extractive
Adsorbant	L/S ou G/S	Adsorption	
Sélectivité cinétique	Membrane	G/G	Perméation gazeuse
		L/L	Ultrafiltration/ Osmose inverse
		L/V	pervaporation

L : Liquide. V : Vapeur. G : Gaz. S : Solide.

5

5.3.1 Purification

En chimie, la purification est le fait de séparer, plus ou moins efficacement, la (les) substance(s) voulue(s) du reste des molécules présentes. Dans l'idéal, on devrait pouvoir isoler n'importe quelle molécule du reste du mélange.

5.3.2 Chromatographie

La Chromatographie est utilisée pour purifier des composés chimiques ou biologiques à des fins d'analyse ou de purification en quantité.

5.3.3 Principe Évaporation

L'évaporation est utilisé pour séparer des liquides en s'aidant des différences de volatilité (on ne peut en effet ici procéder à une filtration).

5.3.4 Centrifugation

La centrifugation est un procédé de séparation des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide. L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée centrifugeuse. Cette technique fait partie des opérations unitaires en génie des procédés.

5.3.5 Le raffinage

Le raffinage (surtout utilisé dans l'industrie pétrolière) permet la séparation des liquides volatils grâce aux différences de points de condensation (ce qui crée diverses étapes dans le processus).

5.3.6 Extraction

L'extraction est un procédé de séparation en génie chimique et en chimie de laboratoire, Un moyen d'extraction est utilisé pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques.

5.3.6.1 Extraction liquide-liquide

Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant (phase d'alimentation), à l'aide d'un autre solvant, appelé phase solvant d'extraction, dans lequel elle est plus soluble.

5.3.6.2 Extraction solide-liquide

Il s'agit d'extraire une substance présente dans un solide pour la faire passer dans un solvant liquide.

5.3.7 Filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux. L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les trous du filtre (porosité). Le liquide ayant subi la filtration est nommé filtrat ou perméat, tandis que la fraction retenue par le filtre est nommé résidu, rétentat ou gâteau.

5.3.8 *L'absorption*

Autrement appelée filtration en profondeur. Ce mécanisme consiste à retenir à l'intérieur du réseau poreux du filtre des particules dont la taille peut être inférieure au diamètre des pores. C'est un phénomène physique,

5.3.9 *L'osmose inverse*

L'osmose inverse est un procédé de filtration à travers une membrane semi-perméable à l'inverse du gradient osmotique par application d'une pression sur le liquide à filtrer. Elle est utilisée pour le traitement de l'eau, notamment la désalinisation de l'eau de mer et la production d'eau purifiée, et dans l'industrie agroalimentaire.

5.3.10 *Cristallisation*

La cristallisation est une opération unitaire du génie chimique consistant à isoler un produit sous forme de cristaux. La cristallisation est l'une des opérations physiques les plus anciennes pratiquées, avec l'évaporation de l'eau de mer pour isoler du sel.

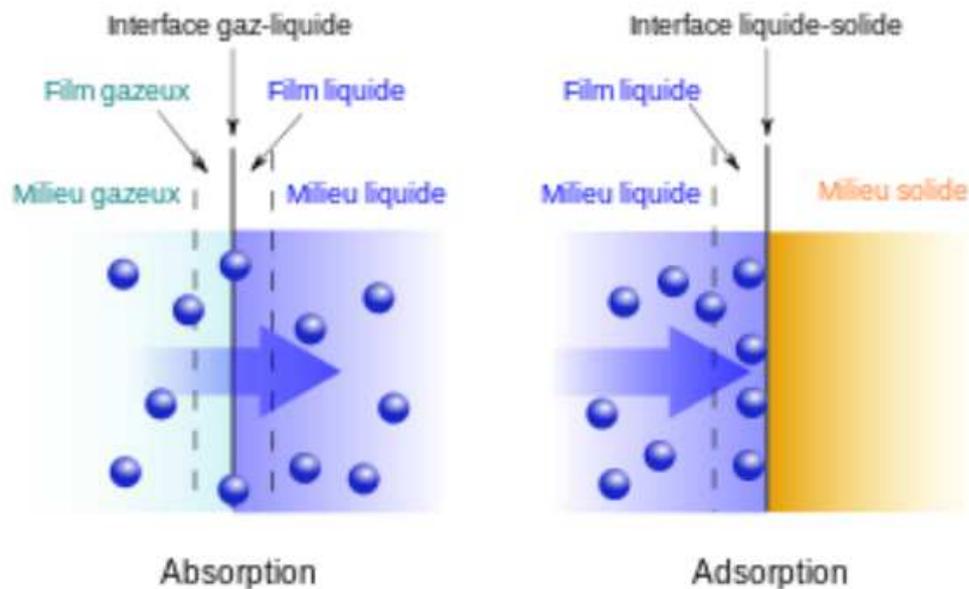
L'objectif de la cristallisation peut être :

- isoler un produit pour le récupérer sous forme solide ;
- c'est en quelque sorte l'inverse d'une distillation;
- purifier un produit : lors de la cristallisation, les impuretés sont rejetées dans la phase liquide;

conférer au produit la bonne forme cristalline (morphologie, taille de particules structure cristalline...),4.8.L'adsorption

5.3.11 *L'adsorption*

L'adsorption est l'accumulation de substances à partir de gaz ou de liquide sur la surface d'un solide, généralement à l'interface entre deux phases. Ceci permet d'éliminer des impuretés.



12

Figure 5.1 entre adsorption et absorption

En chimie, l'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals ou les interactions dipolaires. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

5.4 Adsorbants

Les adsorbants sont généralement utilisés sous forme de granulés sphériques ou de tiges. Ils doivent avoir une bonne résistance à l'abrasion et à la température et avoir des pores de faibles diamètres, ce qui résulte en une surface spécifique élevée.

Les adsorbants industriels les plus connus peuvent être classés en trois familles :

Tableau 5.2 propriétés de quelque adsorbant

Classe	Exemples	Propriétés
Adsorbants carbonés	<u>Charbon actif</u> et <u>graphite</u>	Hydrophobes et apolaires
Adsorbants oxygénés	<u>Alumine activée</u> , <u>gel de silice</u> et <u>zéolithes</u>	Hydrophiles et polaires
Adsorbants polymères	Souvent des <u>polymères</u> <u>styréniques</u> réticulés	Fonctions polaires et apolaires dans une matrice polymère

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant l'adsorption peut être classée en deux familles :

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals ; l'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant.

5.5 Procédés de séparation –rectification

5.5.1 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. La distillation sépare des liquides volatils sur la base de leurs points d'ébullition. La distillation peut être effectuée de plusieurs manières : discontinue, continue, sous vide.

5.5.2 Distillation discontinue

Une distillation discontinue est une distillation où le mélange à séparer est chargé une fois dans l'installation et d'où les composants sont distillés les uns après les autres. Ceci implique un changement permanent de la composition du mélange initial et des profils de température.

5.5.3 Distillation continue

Une distillation continue est une distillation où l'installation de distillation est continuellement alimentée avec le mélange à séparer. Ce type d'installation permet de travailler sans modification des profils de composition ainsi que de température.

5.5.4 Distillation sous vide

Certains produits sont trop peu volatils à pression ambiante ou se décomposent avant de s'évaporer du fait de leur haut point d'ébullition. Dans ce cas, la pression de l'installation est réduite à l'aide d'une pompe à vide afin de réduire le point d'ébullition

5.5.5 Distillation fractionnée

La distillation fractionnée, aussi appelée rectification, est un procédé de séparation par fractionnement. Son but est de séparer les différents constituants d'un mélange de liquides miscibles, possédant des températures d'ébullition différentes. Pour cela, elle exploite le même principe que la distillation classique mais se distingue par l'utilisation d'une colonne de séparation, qui permet une meilleure discrimination des constituants du mélange.

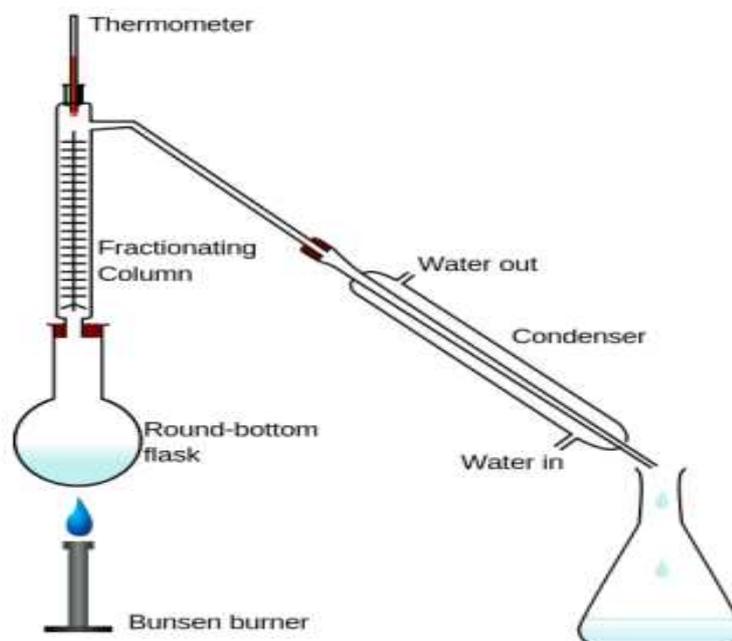


Figure 5.2 distillation fractionnée

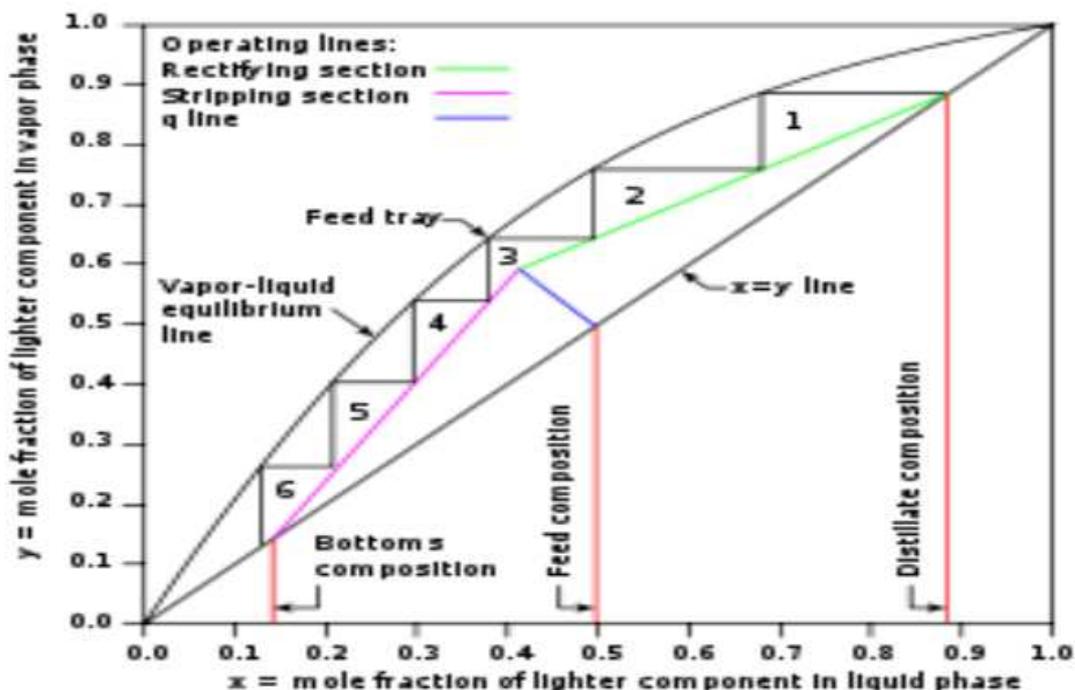


Figure 5.3 Diagramme de McCabe et Thiele utilisé pour calculer le nombre de plateaux théoriques pour la séparation d'un mélange de deux constituants

5.6 Rôle et description de la vanne de Joule Thomson

1852- Joule Thomson (lord Kelvin) montrent que la détente d'un gaz à travers une vanne provoque un refroidissement brusque (détente Joule-Thomson).

1863 : Thomas ANDREWS montre qu'il existe une température dite critique au-dessus de laquelle il est impossible de liquéfier un gaz même en augmentant la pression de façon infinie.

⇒ Il est donc nécessaire de combiner la détente d'un gaz et un refroidissement préalable de ce gaz (en dessous de la température critique) pour le liquéfier.

1877 : Caillet et Pictet réussissent à liquéfier l'oxygène, première liquéfaction d'un gaz dit « permanent »

5.6.1 Détente d'un gaz combinée par son refroidissement préalable

- Le gaz est comprimé
- Le gaz est refroidi dans un échangeur
- Le gaz subit une détente
-

Schéma de principe :

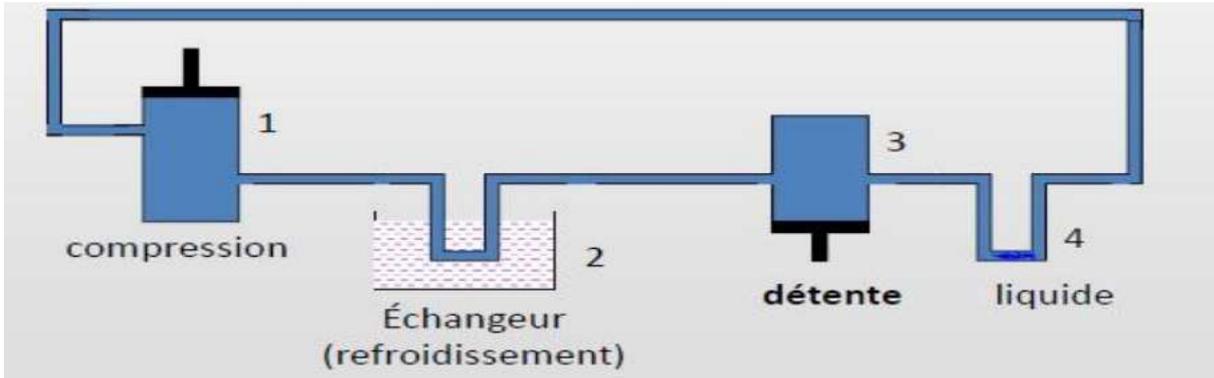


Figure 5.4 détente d'un gaz

La détente provoque une diminution de la pression et donc une diminution importante de la température, produisant ainsi du liquide.

5.6.2 Détente Joule –Thomson (Détente à travers une vanne)

La détente de Joule –Thomson est une brusque chute de pression lors du passage du fluide à travers un orifice.

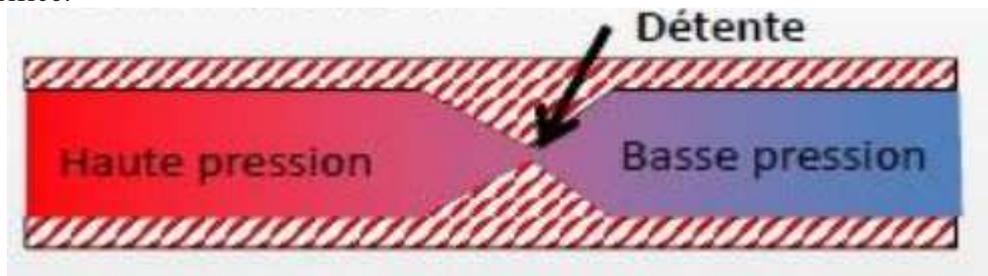


Figure 5.5 Détente à travers une vanne

La variation de température dépend des conditions de pression et température à l'entrée de la détente. C'est une détente isenthalpique sans travail extérieur ce type de détente, qui est le premier mode fondamental de production du froid, se produit par passage d'un gaz réel dans un orifice étroit, les échanges de chaleur avec l'extérieur étant supprimés par un calorifuge

Soit une masse de gaz unité qui s'écoule à travers un orifice, la pression passe de P_1 à P_2 et le volume de V_1 à V_2

Le travail de transversement est :

$$W = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad 5-1$$

La chaleur échangée avec l'extérieur est nulle par hypothèse ($Q = 0$).

La variation d'énergie interne est alors :

$$U_2 - U_1 = -W = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad 5-2$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad 5-3$$

$$H_2 = H_1 \quad 5-4$$

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

L'abaissement de température en fonction de la pression peut être caractérisé par un coefficient μ_{j-T} tel que $\mu_{j-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$ coefficient JOULE THOMSON qui se calcule comme suit :

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = 0 \quad 5-6$$

L'expression $dU + PdV$ représente δQ (principe de l'équivalence), d'où :

$$dH = \delta Q + VdP = 0 \quad 5-7$$

Par ailleurs, en prenant T et P comme variables indépendantes, on a :

$$\delta Q = C_p dT + h dP \quad 5-8$$

L'expression $dU + PdV$ représente δQ (principe de l'équivalence), d'où :

$$dH = \delta Q + VdP = 0 \quad 5-9$$

Par ailleurs, en prenant T et P comme variables indépendantes, on a :

$$\delta Q = C_p dT + h dP \quad 5-10$$

Avec

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P : \text{Chaleur spécifique à pression constant}$$

$$h = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T : \text{Chaleur de compression isotherme}$$

D'où

$$C_p dT + (h + V)dP = 0 \quad 5-11$$

Et

$$\mu_{j-T} = -\frac{h+V}{C_p} \quad 5-12$$

Le coefficient h peut s'exprimer de différentes façons, et notamment

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad 5-13$$

D'où l'expression du coefficient μ_{j-T}

$$\mu_{j-T} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_p} \quad 5-14$$

Les gaz réels, leur coefficient est en général positif et les gaz se refroidissent par détente, mais l'inverse peut être vrai selon les valeurs respectives de

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad v$$

5.7 Température d'inversion

- On peut tracer dans un diagramme (T, p) le réseau des courbes $H(T, p) = Cste$ pour un fluide donné (Figure 5.6).

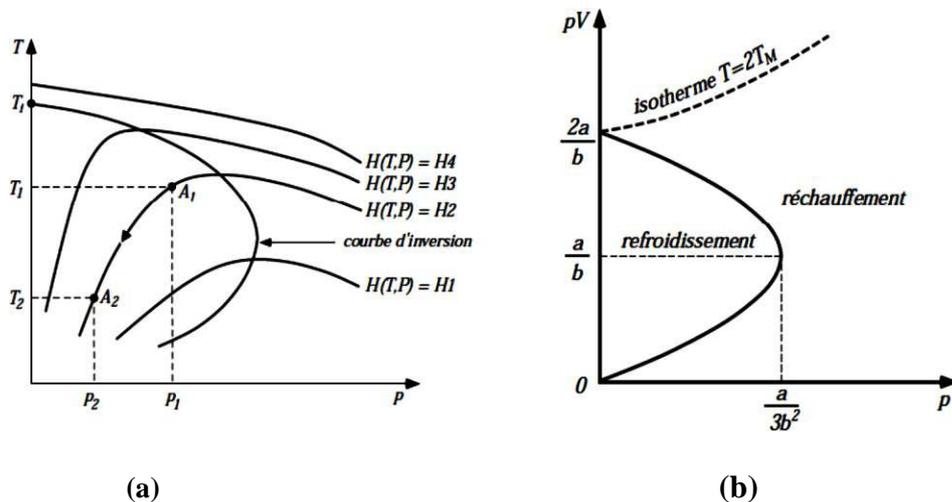


Figure 5.6 (a) Diagramme T-P pour un gaz réel

(b) Courbe d'inversion de la détente de Joule-Thomson

- Ainsi, pour une DJT élémentaire, lorsque

μ_{JT}
 $\left\{ \begin{array}{l} < : \text{ la température du fluide augmente} \\ = : \text{ la température du fluide est constante} \\ > : \text{ la température du fluide diminue} \end{array} \right.$

On observe que certaines des courbes isenthalpiques passent par un maximum, c'est-à-dire un point où la pente est nulle :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H=0} \quad 5-15$$

La courbe en pointillé qui relie ces points maximaux est appelée la « courbe d'inversion » » température en ces points, la « 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 (Tableau 5.3) donne les températures d'inversion maximale pour quelques gaz.

Tableau 5.3 Températures d'inversions maximales pour quelques gaz

Fluid	Maximum inversion temperature	
	K	°R
Oxygen	761	1370
Argon	722	1300
Nitrogen	622	1120
Air	603	1085
Neon	250	450
Hydrogen	202	364
Helium	40	72

Chapitre 6

Liquéfaction des gaz

6.1 Introduction

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'alimentaire, la médecine avec l'imagerie médicale, le spatial ou encore les applications à haut champ magnétique (accélérateur de particules, réacteurs de fusion).

6.2 Les liquides cryogéniques

Les principaux liquides utilisés dans le labo: N_2 liquide dans la gamme [64-104K]; H_2 liquide [14-30K] ; He liquide [1-5K]. Cependant, dans les applications particulières dans le labo et dans l'industrie le CH_4 , Ar, O_2 , l'air, le F, Kr, le Xe..., le deutérium et l'hélium sont des fluides dont l'usage se révèle intéressant du point de vue économique et pratique.

6.3 La liquéfaction

La liquéfaction consiste à lui retirer de l'énergie afin de le refroidir de puis la température ambiante jusqu'à son point de rosée, puis à condenser la vapeur saturée.

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.

Il existe plusieurs techniques de production des basses températures, et parmi ces techniques :

- 1- Cycle idéal de liquéfaction (Cycle de Linde),
- 2- Détente de Joule-Thomson (Joule-Kelvin),
- 3- Cycle réel de liquéfaction (Cycle de Linde –Hampson),
- 4- Cycle de Claude,
- 5- Cycle de Kapitza,
- 6- Cycle de Heylandt,

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.
- Pomper sur un bain liquide en équilibre avec sa vapeur. Cela a pour effet d'abaisser la

pression du fluide et donc la température en suivant la ligne de saturation gaz/liquide.

- 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 $\Delta S = 0$).

6.4 L'importance du diagramme TS

Le diagramme TS est la base de séparation d'un mélange gazeux ou liquide-vapeur ou liquide, il nous permet de comprendre la nature de notre mélange.

- Un gaz sec qui se trouve loin de la courbe de saturation et dépourvu de son liquide.
- Un liquide sec est dépourvu de sa vapeur. Ce type de fluide se trouve aussi loin de la courbe de saturation.
- La vapeur saturante ou liquide saturé se trouve dans la courbe de saturation.

Note :

- L'entropie faible signifie que le mélange est sous forme liquide.
- L'entropie du gaz est plus importante à celui du liquide car le mouvement des molécules de gaz est plus important que celui du liquide

6.5 Paramètres de système performant

Il existe trois moyen pour indiqués les performances d'un système de liquéfaction soit par :

- Le travail requis par unité de massa du gaz compressé ($-\frac{\dot{W}}{\dot{m}}$)
- Le travail requis par unité de massa de gaz liquéfié ($-\frac{\dot{W}}{\dot{m}_f}$)
- La fraction totale du flux de gaz liquéfié $y = (\frac{\dot{m}_f}{\dot{m}})$

Les deux dernières fonctions sont reliées à la première par la relation :

$$\left(-\frac{\dot{W}}{\dot{m}}\right) = \left(-\frac{\dot{W}}{\dot{m}_f}\right) \cdot y \quad 6-1$$

Dans tous les systèmes de liquéfaction, on doit minimiser le travail requis et augmenté au maximum la fonction du gaz liquéfié. Ses moyens de fonctionnement différent d'un gaz à un autre, pour cela on doit tenir compte d'un autre paramètre qui permettra la comparaison du même système utilisé pour différents fluides : qui est la Figure of merit FOM Qui est définie comme le travail théorique minimal requis pour le système :

$$FOM = \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \frac{-\dot{W}_i/\dot{m}_f}{-\dot{W}/\dot{m}_f} \quad 6-2$$

Sachant que le travail de la FOM varie entre 1 et 0 elle donne la mesure au quel le système réel approche les performances du système idéal.

Il existe plusieurs paramètres de performance qui s'appliquent aux composants du système réel, cela inclut :

- L'efficacité des compresseurs et des expanders adiabatique
- Efficacité mécanique des compresseurs et des expanders
- L'efficacité des échangeurs de chaleur
- Les chutes de pression dans les canalisations, les échangeurs de chaleur, etc
- Transfert de chaleur de l'environnement ambiant vers le système

Tout au départ nous ne devrions pas parler initialement sur les performances du système et nous ne devrions pas prendre compte de ses facteurs, nous nous les retrouverons après avoir premièrement assuré que tout le système est efficace à 100% et que les chutes de pression sont irréversibles et les pertes de chaleur sont nulles.

6.6 Le système thermodynamique idéal

Le système idéal est un procédé de performance qui représente un système réversible, l'énergie employée pour séparer un mélange est la même pour les réunir une autre fois. Afin d'avoir un moyen de comparaison des systèmes de liquéfaction par rapport à la FOM, on doit premièrement analyser le système idéal thermodynamique.

On dit qu'un système est idéal thermodynamiquement, mais pratiquement il n'est pas idéal, Le cycle le plus parfait en thermodynamique est le cycle de Carnot.

La liquéfaction est un processus d'un système ouvert donc pour le système idéal de liquéfaction nous allons choisir le premier processus du cycle de Carnot.

La liquéfaction est un processus d'un système ouvert donc pour le système idéal de liquéfaction nous allons choisir les premiers processus du cycle de Carnot, une compression isotherme réversible suivie d'une détente isentropique réversible, le cycle idéal est indiqué sur le diagramme TS avec le schéma du système :

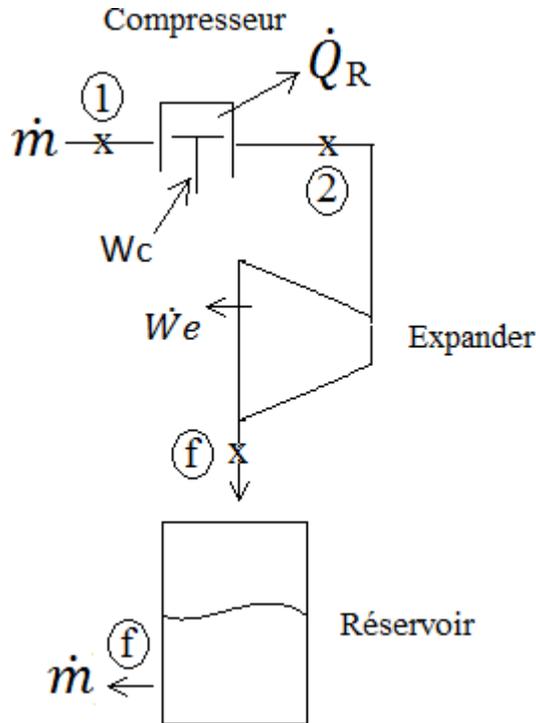


Figure 6.1 Système de liquéfaction thermodynamique idéal

Le gaz à liquéfier est comprimé réversiblement et iso thermiquement de l'état ambiante point 1 à une certaine pression point 2 cette pression est choisit du sorte que le gaz devient liquide saturé sur une détente isentropique réversible par l'expander au point f l'état finale au point f est prise à la même pression que la pression initiale au point 1 la pression attende à la fin de la compression isotherme est extrêmement haute de l'ordre de 70 à 80 Gpas pour l' N_2 ce qui est impossible pratiquement d'attendre ses pression dans un système de liquéfaction , ce qui est la raison à la quelle il ne peut pas être un système idéal pratiquement.

Dans l'analyse des systèmes de liquéfaction nous appliquons la première loi de la thermodynamique pour le flux stationnaire, écrit en générale comme :

$$\dot{Q}_{net} - \dot{W}_{net} = \sum_{sortie} \dot{m}h - \sum_{entree} \dot{m}h \quad 6-3$$

$$\dot{Q}_R - \dot{W}_i = \dot{m}(h_f - h_1) = -\dot{m}(h_1 - h_f) \quad 6-4$$

Etant le processus de transfert de chaleur réversible et isothermique dans le cycle de carnot on appliquant la seconde loi de la thermodynamique

$$\dot{Q}_R = \dot{m}T_1(S_2 - S_1) = \dot{m}T_1(S_1 - S_f) \quad 6-5$$

Car le processus du point 2 au point f est isentropique $S_2=S_1$ ou s est l'entropie du fluide en combinaison de l'eq (6.5) dans (6.4) on peut déterminer le travail requis pour le système idéal :

$$\frac{W_i}{m_f}$$

$$\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}} = T_1(S_1 - S_f) - (h_1 - h_f) =$$

66-6

Dans le système idéal 100% du gaz est compressé et liquéfié ou $\dot{m} = \dot{m}_f$, ce qui implique $Y=1$.

L'équation (6.6) nous donne le travail minimum requis pour liquéfaction d'un gaz.

Le travail idéal requis dépend uniquement de la pression et de la température au point 1 et du type de gaz à liquéfié, en générale on prend le point (1) dans les conditions ambiante.

Dans le tableau suivant on trouve la liste de quelques travail requit idéal pour quelques gaz pour un point (1) pris a 101.3 Kpas et a 300K.

Tableau 6.1 : Point d'ébullition et le travail idéal de liquéfaction de quelques gaz

gaz	Pt d'ébullition (K)	Travail idéal de liquéfaction ($-w_i/m_f$) (Kj/Kg)
He ₃	3.19	8178
He ₄	4.21	6819
H ₂	20.27	12019
N ₂	77.36	768.1
Air	78.8	738.9
CH ₄	111.7	1091
O ₂	90.18	635.6

Il existe plusieurs systèmes de séparation de l'air qui passe par plusieurs étapes :

- La compression à l'aide d'un compresseur
- Refroidissement en utilisant des échangeurs de chaleur
- La séparation des mélanges en passant à la fin à travers la colonne de séparation.

Le système le plus simple connu est le système de LIND Hampson simple dont sa simplicité réside dans le nombre de compresseur, d'échangeur, résistance de la J.T, et les turbines à gaz utilisées.

7.1 Cycle de LIND Hampson à colonne simple

Le système de LIND Hampson à colonne simple est utilisé pour la liquéfaction des gaz spécialement l'air. Il est composé d'un compresseur, d'un échangeur de chaleur, d'une vanne de JT et d'une seule colonne.

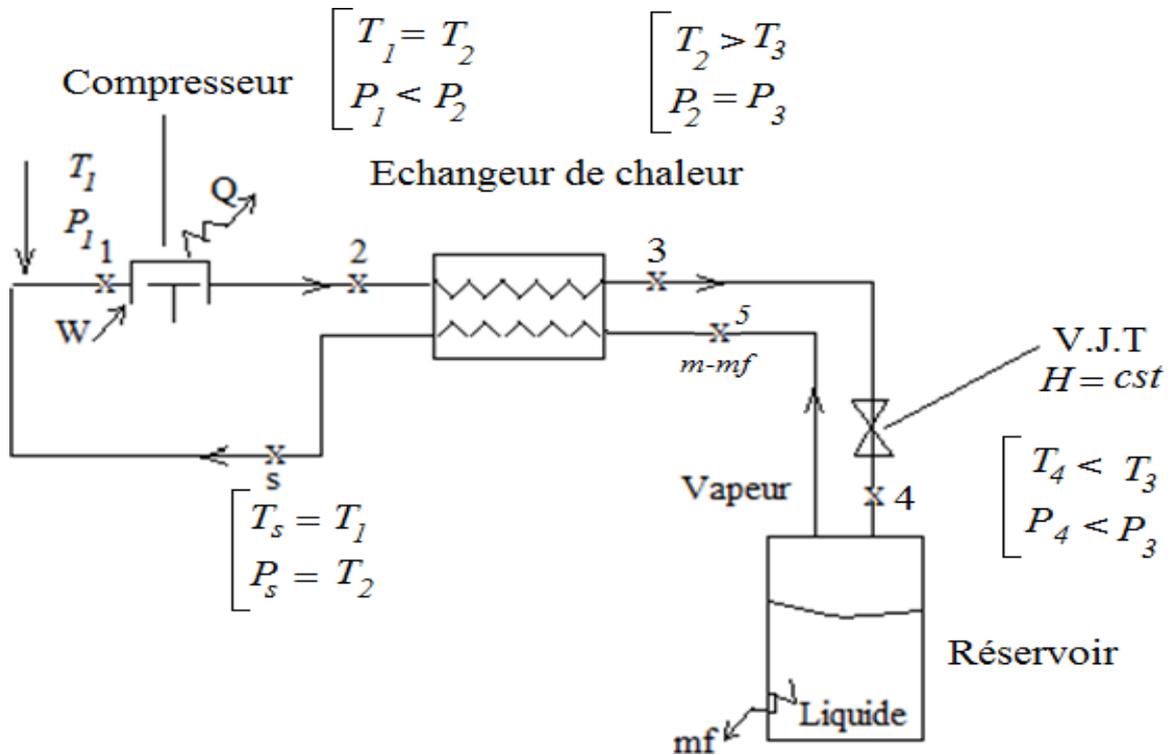


Figure 7.1 procédé de LIND Hampson à colonne simple.

Le gaz introduit au point 1 dans les conditions ambiantes T_1, P_1 passe par un compresseur dans cette première étape ce nécessite une utilisation importante d'énergie suivi par un dégagement de chaleur à la sortie d'un compresseur au point 2 : $P_2 > P_1$, le gaz passe ensuite à travers un échangeur de chaleur où il subira une détente isobare dont ses conditions à la sortie au point 3 : $T_3 < T_2$. En suite il traversera la vanne de J.T ou il va subir une détente isenthalpique $H = \text{Cst}$ ou le gaz sera liquéfié partiellement et on aura à la sortie (point 4) un mélange (L+G) après la décantation au niveau du bac de stockage le liquide sera récupéré en bas du bac et la vapeur froide sera retournée dans le procédé de nouveau, il repassera par l'échangeur de chaleur où il subira une détente isobare ou sa température revient à son état initial, et le gaz sera recyclé introduit avec le gaz du départ.

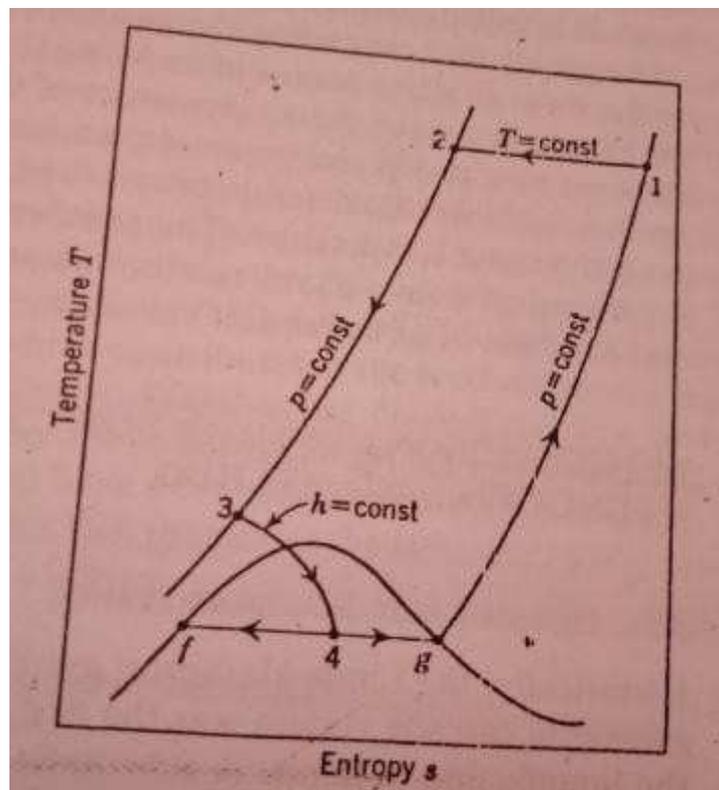


Figure 7.2 Diagramme TS du procédé de LIND Hampson à colonne simple.

On appliquant la première loi de la thermodynamique en supposant que le travail se fait dans des conditions idéales :

- Pas de chute de pression
- Pas de perte de chaleur
- Echangeur de chaleur efficace à 100%

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{\text{net}} - \dot{W}_{\text{net}} &= \sum_{\text{sortie}} \dot{m}h - \sum_{\text{entree}} \dot{m}h \\ &= (\dot{m} - \dot{m}_f) h_1 + \dot{m}_f h_f - \dot{m}h_2\end{aligned}$$

La fraction du gaz liquide est donnée par l'expression suivante

$$y = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} \quad 7-2$$

7.2 Cycle de Linde à colonne de rectification:

La colonne simple de Linde présente 2 sérieux inconvénients :

- Seulement de l'oxygène pur peut être produit
- Une large quantité d'O₂ est perdue dans le N₂.

L'imperfection du système de Linde à simple colonne a été remédié par un autre système qui est le système de Linde à colonne de rectification. Dans la colonne de bas fonctionne à 1 P égale à 5 à 6 atm et celle de haut est opérationnelle à 1 atm. Sachant que à 5 atm est le point d'ébullition de N₂ pure qui est supérieure à celui de O₂ à 1 atm donc une réfrigération est requise par le N₂ en haut de la colonne du bas.

De l'air est comprimé la vapeur d'H₂O et le dioxyde de carbone est rejeté à l'extérieur l'air chaud est alors passé à travers un échangeur pour être refroidi l'échangeur. La chaleur peut-être à 3 courants si l'O₂ désiré est un gaz ou à 2 courants si il est liquide, l'air pré refroidi sera refroidi une seconde fois lorsqu'il passera dans le bouilleur de la colonne du bas, l'air refroidi est détendu à travers la vanne de JT et le mélange liquide-vapeur est introduit au milieu de la colonne du bas, le liquide va couler le long des plateaux à contre courant avec la vapeur qui monte du bouilleur, elle sera condensée lorsqu'elle atteindra le condenseur bouilleur en haut de la colonne du bas en ce point la vapeur est condensée, une partie du liquide N₂ remonte de la colonne d'en haut et l'autre partie coulera le long de la colonne du bas comme un reflux le N₂ liquide récupéré du bas de la colonne du bas sera le LN₂ pur, l'air liquéfié enrichi de l'azote est récupéré en bas de la colonne du bas détendu à travers une VJT une partie du liquide est vaporisée le tout est introduit au milieu de la colonne d'en haut cette vapeur continue de monter de la colonne du haut et s'enrichit au fur et à mesure d'O₂ alors que le liquide coule le long de la colonne du haut s'enrichit en O₂.

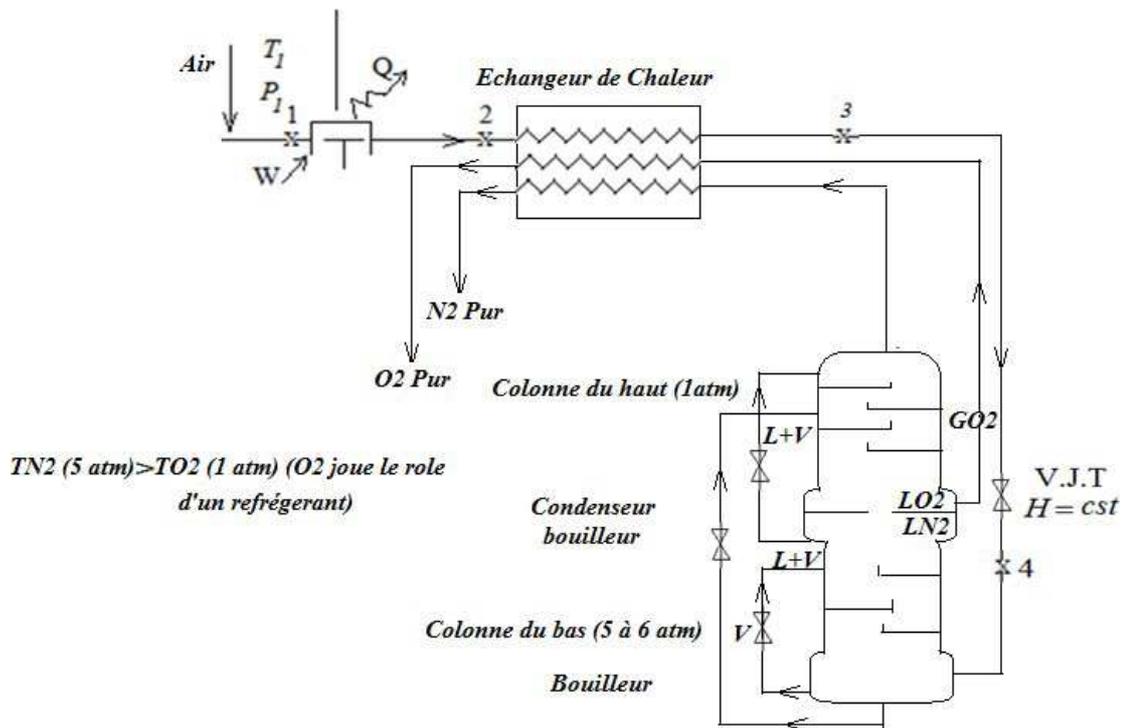


Figure 7.3 procédé de LIND Hampson à colonne de rectification

7.3 Colonne de rectification

Une rectification est une cascade de plusieurs évaporations et condensations, les 2 se trouvent dans un contrecourant. Une colonne de rectification est une colonne qui permet la séparation d'un mélange contenant 2 corps ou plus.

7.4 Explication du procédé au sein d'une Colonne de rectification

Les vapeurs saturées entrent dans la colonne de rectification directement dans le plateau d'alimentation la bulle d'air soumise à la température du plateau la quantité de chaleur de bouilleur va traverser les plateaux se trouvant au-dessus du plateau d'alimentation (la partie volatile au fur et à mesure et à mesure qu'elle remonte dans cette section elle s'enrichit de l'élément N₂ azote et s'appauvrit de l'élément O₂.

Elle gagne une quantité de vapeur N₂ et perd une quantité condensée d'O₂, cette section est dite section riche en azote. L'azote ayant un point d'ébullition non élevé se volatilise plus vite et plus tôt que l'O₂, la quantité de chaleur qui permet l'ébullition de la bulle au-dessous du plateau d'alimentation va subir le même mécanisme c'est-à-dire

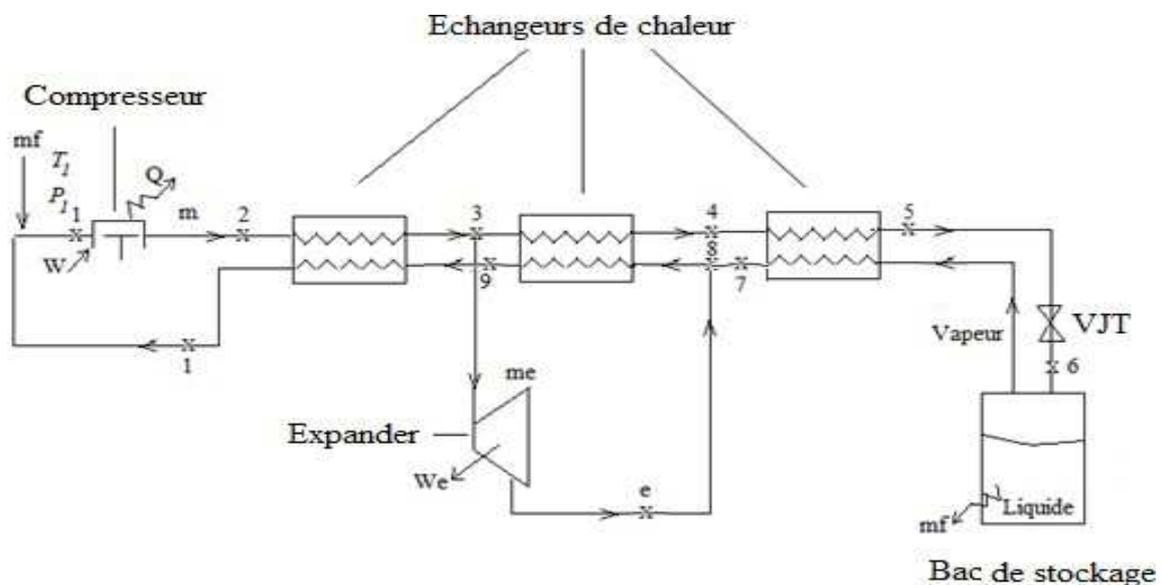
condensation et évaporation partielle du niveau de chaque plateau, la quantité de chaleur dégagée par chaque condensation sera récupérée en haut de la colonne la bulle d'air plus elle descend plus elle s'appauvrit de N_2 et s'enrichit de O_2 elle est dite section pauvre.

7.5 Cycle de CLAUDE

L'expansion à travers une vanne est un processus irréversible thermodynamiquement parlant pour cela on veut s'approcher au maximum du système idéal, à cet effet pour un meilleur processus de production de basse température dans le système de Claude l'expander a été introduit pour atteindre les plus basses températures possible.

Dans le système de Claude, le gaz est comprimé à l'aide du compresseur à 24 Mpa (40 atm) Puis passe dans le premier échangeur de chaleur ou 60 à 80% du gaz est dévillé de son chemin principale pour qu'il soit étendu dans un expander et pour qu'il soit retourné avec le flux de retour après le deuxième échangeur de chaleur. La vapeur parcourue vers le 2ème et le 3ème échangeur de chaleur pour se liquéfier et étendu par la VJT. La vapeur froide est retournée dans l'échangeur de chaleur pour qu'elle soit encore refroidie.

Une vanne de détente est encore nécessaire dans le système de Claude car le liquide à une compression plus faible que le gaz, par conséquent, si le liquide est formé dans le cylindre d'un moteur d'expansion ca entraîne des contraintes momentanées élevées.



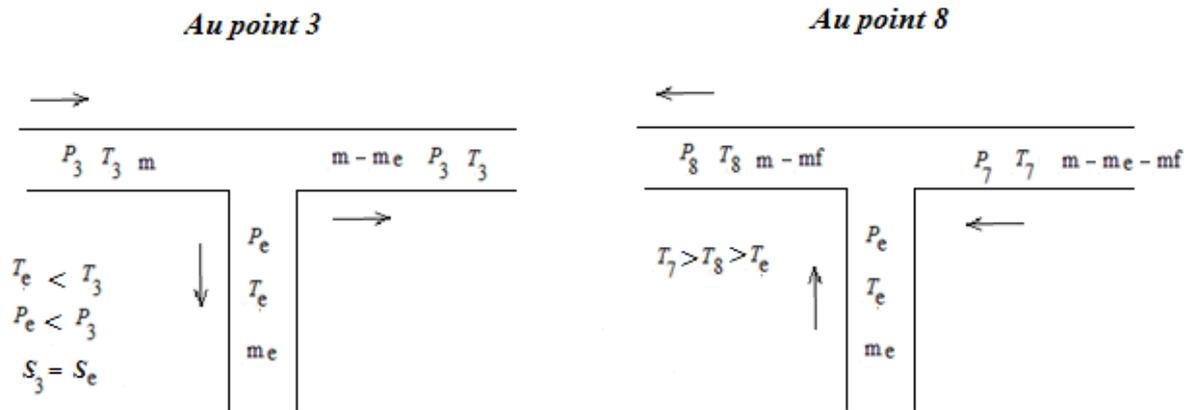


Figure 7.4 Cycle de Claude

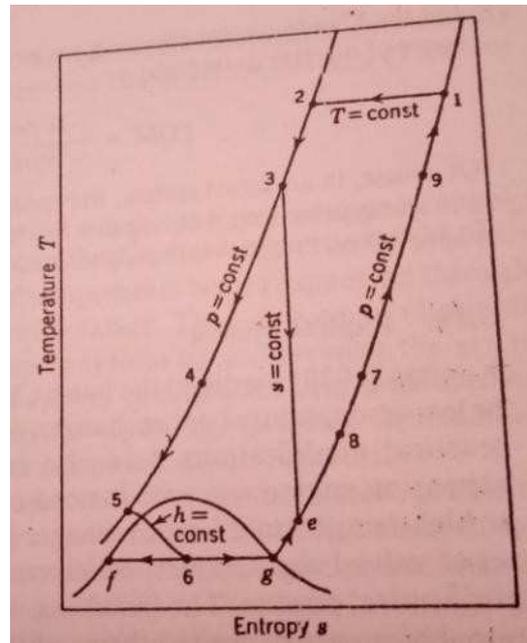


Figure 7.5 Diagramme TS du procédé de Claude.

Pour analysé les performances du système de Claude on doit d'abord travailler dans les conditions idéal :

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{net} - \dot{W}_{net} &= \sum_{sortie} \dot{m}h - \sum_{entree} \dot{m}h \\ &= (\dot{m} - \dot{m}_f) h_1 + \dot{m}_e h_3 + \dot{m}_f h_f - (\dot{m}h_2 - \dot{m}_e h_e) \quad 7-3 \end{aligned}$$

La fraction totale du flux qui passe à travers l'expander

$$x = \frac{\dot{m}_e}{\dot{m}}$$

$$y = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + x \frac{h_3 - h_e}{h_1 - h_f} \quad 7-4$$

$$- \frac{W}{\dot{m}} - \frac{W_c}{\dot{m}} - \frac{\dot{m}_e}{\dot{m}}$$

$$\dot{W}_e = \dot{m}_e (h_3 - h_e) \quad 7-5$$

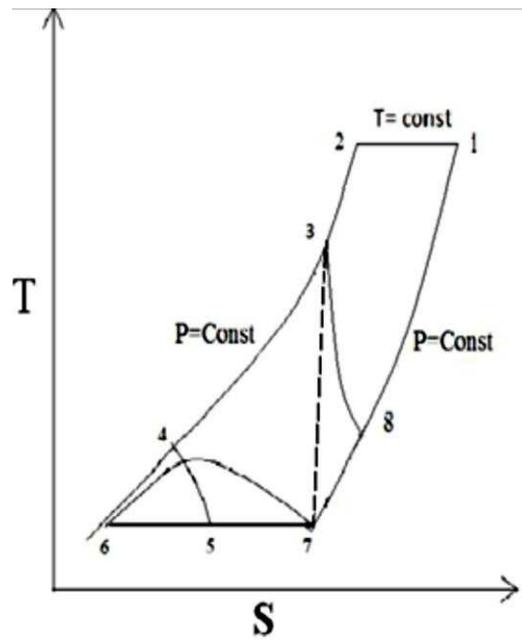
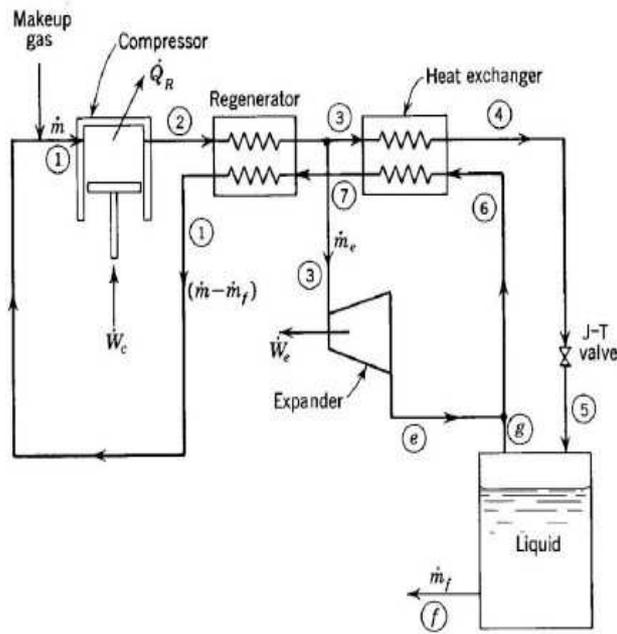
7.6 Cycle de KAPITZA

- Le cycle Kapitza est une version modifiée du cycle Claude dans laquelle le troisième échangeur de chaleur à basse température (BT) est supprimé du système.
- Le premier échangeur de chaleur est en fait un régénérateur qui combine le processus de pré-refroidissement avec le processus de purification.
- Une autre modification pratique notable par rapport au cycle Claude est que la turbine à mouvement alternatif est remplacée par un moteur d'expansion rotatif.
- Les états de haute pression (HP) de cycle 4 et 5 et les états de basse pression (BP) 7 et 8 sont identiques.
- Les performances des cycles de Claude et Kapitza sont généralement étudiées pour l'air, l'azote, l'oxygène, l'argon, le fluor et méthane.
- L'état d'entrée du compresseur est pris à 25 ° C et 1 atm pour les deux cycles mais la pression de sortie du compresseur est pris 40 atm pour le cycle Claude et 7 atm pour le cycle Kapitza.
- Les détendeurs sont supposés être isentropiques. Le

cycle Kapitza est illustré sur la Figure 7.6.

7.6.1 Hypothèses

- Le système est à l'état d'équilibre. Tous les processus sont des processus de débit constant.
- Négliger les effets de l'énergie cinétique et potentielle dans l'analyse de tous les composants du système.
- Équilibre de la masse et pas de chaleur en fuite dans le système



(b)

(b)

Figure 7.6 Le cycle de Kapitza (a) Représentation schématique (b) Diagramme T-s

Taux de liquéfaction

$$xe = \frac{h3 - he}{h1 - hf} \quad 7-6$$

$$y = \frac{qmf}{qm} \left[\frac{h1 - h2}{h1 - hf} \right] +$$

Où $xe = \frac{qme}{qm}$

le rapport de débit massique de la fraction de gaz détendue dans la turbine au débit massique total du gaz,

Le travail mécanique dépensé par Kg de gaz comprimé

$$\Rightarrow -\frac{Wc}{qm} = [T1(S1 - S2) - (h1 - h2)] - [xe(h3 - he)] \quad 7-7$$

Le travail mécanique dépensé par Kg de gaz liquéfié

$$-\frac{Wc}{qmf} = -\frac{Wc}{yqm} = \frac{1}{y} \{ [T1(S1 - S2) - (h1 - h2)] - [x(h3 - he)] \} \quad 7-8$$

7.7 Cycle de Heylandt

Le cycle Heylandt est une autre version modifiée du cycle Claude dans laquelle le premier échangeur de chaleur à basse température (BT) est éliminé du système et par le recours à la compression du gaz à haute pression (HP).

La Figure 7.7 présente le cycle Heylandt.

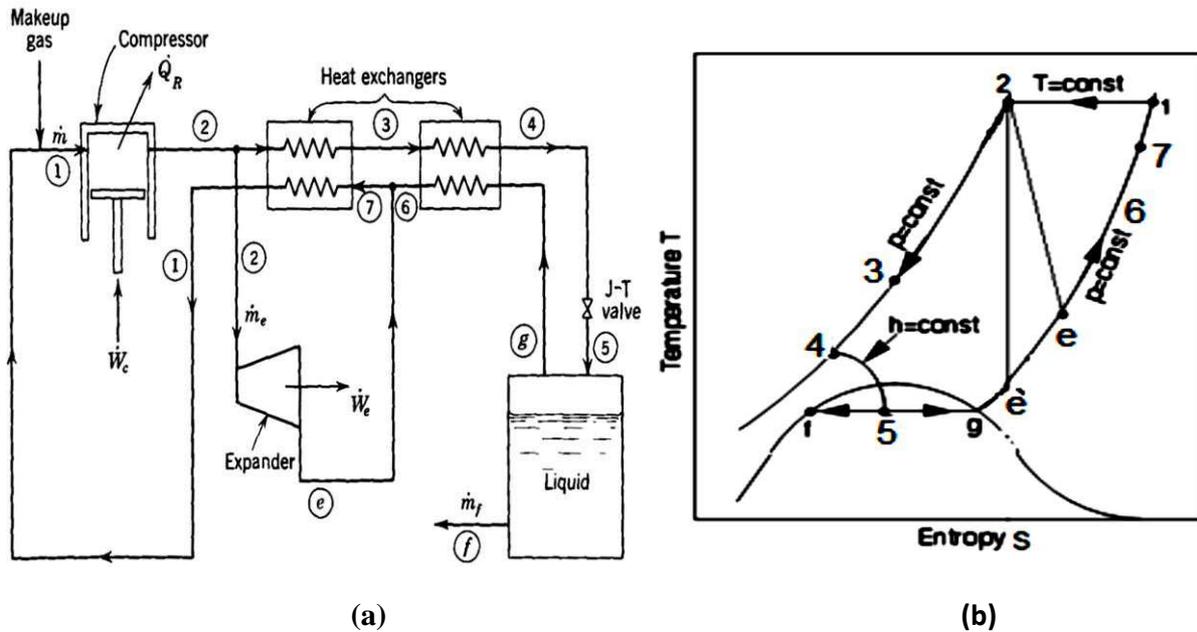


Figure 7.7 Le cycle de Heylandt (a) Représentation schématique (b) Diagramme T-S

Taux de liquéfaction

$$y = \frac{qm_f}{qm} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_f} + x \frac{h_2 - h_e}{h_1 - h_f} \quad 7-9$$

où le rapport de débit massique de la fraction de gaz détendue dans la turbine

$$x = \frac{qm_f}{qm}$$

au débit massique total du gaz,

Le travail mécanique dépensé par Kg de gaz comprimé

$$\Rightarrow -\frac{\dot{W}_c}{qm} = [T_1(S_1 - S_2) - (h_1 - h_2)] - [x(h_2 - h_e)]$$

77-10

Le travail mécanique dépensé par Kg de gaz liquéfié

$$-\frac{W_c}{qmf} = -\frac{W_c}{yqm} = \frac{1}{y} \{ [T_1(S_1 - S_2) - (h_1 - h_2)] - [x(h_2 - h_e)] \} \quad 7-11$$

Chapitre 8

Applications de la cryogénie

8.1 *Les gaz à l'origine du froid cryogénique*

La cryogénie et la cryologie sont des domaines de la physique traitant des basses températures et de leurs effets. «Cryo» vient du grec et signifie gel, glace. Lorsque l'air que nous respirons est exposé à des températures très basses, il passe de l'état gazeux à l'état liquide. On l'appelle alors «air liquide».

L'air est un mélange gazeux d'azote, d'oxygène et d'argon qui contient des traces d'autres gaz. Grâce à la distillation fractionnée de l'air liquide, nous parvenons à isoler ses composants. Nous obtenons ainsi de l'azote liquide, de l'oxygène liquide et de l'argon liquide à très basses températures.

Grâce à d'autres procédés, d'autres gaz peuvent être produits et liquéfiés comme l'hydrogène, l'hélium et le dioxyde de carbone.

De nombreuses applications industrielles utilisent les basses températures des gaz liquéfiés. Dans l'industrie agro-alimentaire, l'azote liquide et le dioxyde de carbone liquide sont le plus souvent employés pour des applications de réfrigération et de congélation.

L'azote liquide et le dioxyde de carbone liquide sont les gaz cryogéniques les plus fréquemment utilisés dans l'industrie agro-alimentaire. Sous pression atmosphérique, l'azote liquide s'évapore à une température d'environ $-195,8\text{ °C}$.

Le gaz carbonique par contre existe en tant qu'agrégat liquide uniquement sous une pression supérieure à 5,18 bars. Si du gaz carbonique liquide sous pression est soumis à la pression atmosphérique, il se crée à parts égales de la neige carbo-nique et du dioxyde de carbone gazeux d'une température d'environ $-78,9\text{ °C}$.

8.2 *Qualité optimale des produits*

L'azote (N_2) et le dioxyde de carbone (CO_2) sont des auxiliaires technologiques pouvant être employés sans réserve pour la réfrigération et la congélation des aliments et sont autorisés sans restriction pour tous les aliments. Dans les produits congelés, les processus biologiques, bactériologiques, chimiques et physiques sont fortement ralentis voire stoppés.

Les processus de congélation traditionnels sont relativement lents. Durant la congélation, les cristaux de glace se formant, ont le temps de coalescer et forment des cristaux de taille importante. Les gros cristaux résultants se trouvent aussi bien à l'intérieur des cellules du produit qu'entre celles-ci. Ils endommagent ainsi la structure cellulaire et l'enveloppe des aliments. Lors d'une congélation cryogénique, on opère avec de très fortes différences de température, ce qui permet une vitesse extrêmement élevée de surgélation. La congélation dite «choc» de la surface des produits permet une perte minimale des arômes et du poids.

Les nombreux petits cristaux se formant lors de cette congélation n'ont pas le temps de coalescer et se forment uniquement à l'intérieur des parois cellulaires de l'aliment. Les aliments une fois décongelés ont une meilleure fraîcheur et conservent mieux leurs propriétés organoleptiques (aspect, structure, couleur, goût). Les composants importants comme les vitamines sont préservés, même pour les aliments les plus sensibles

8.3 Un froid rapide sur commande

Les gaz cryogéniques sont stockés à l'état liquide dans des réservoirs de stockage sous vide. Le gaz liquéfié à très basse température, ou plutôt le froid qu'il contient, peut être extrait dans un laps de temps très court, transporté dans presque n'importe quelle quantité et apporté au site d'utilisation souhaité. Il est utilisé dans l'installation cryogénique comme réfrigérant ou bien est introduit directement dans le processus de production, par exemple dans les processus de mélange et de pétrissage.

8.4 Compact et flexible

Les installations cryogéniques fonctionnent à des températures allant de +5 °C –196 °C. Le temps passé par le produit dans l'installation varie de quelques secondes à près d'une heure. La température d'utilisation désirée peut être atteinte en un laps de temps très bref, grâce à une capacité frigorifique très élevée. Les installations cryogéniques sont compactes et flexibles. Elles peuvent

Être facilement intégrées au processus de production. On peut obtenir à moindre frais une augmentation des capacités des lignes de production existantes. Vu le nombre important de possibilités de réglage des paramètres de fonctionnement, différents produits peuvent être congelés et /ou réfrigérés de manière optimale avec une seule et même installation. Les installations cryogéniques sont relativement peu exigeantes en termes d'infrastructures et de moyens d'exploitation.

De nouveaux projets peuvent donc être rapidement réalisés après une brève interruption du processus de production.

8.5 Rentabilité

La construction des installations cryogéniques est simple, les investissements nécessaires sont donc réduits au minimum. L'essentiel des coûts de la réfrigération n'est généré que lors de la production. La fiabilité des installations cryogéniques est remarquable. Les frais d'entretien sont bas car aucun condenseur n'est nécessaire à la production du froid. Plusieurs points d'utilisation peuvent être - approvisionnés en gaz cryogénique par le même système d'approvisionnement.

Le branchement d'installations supplémentaires se fait généralement sans grands investissements Augmentation du rendement grâce à la combinaison du froid cryogénique et du froid mécanique

8.6 Une variante intéressante est la combinaison du froid cryogénique et du froid mécanique

Par utilisation des avantages des deux technologies du froid, on obtient un résultat optimal en termes de qualité, de coût et de rendement. La capacité d'une installation mécanique existante peut être augmentée par le froid cryogénique. Des investissements importants dans une nouvelle et plus grande installation de congélation mécanique peuvent ainsi être évités ou retardés.

L'application cryogénique classique dans l'industrie agro-alimentaire est la congélation dite «choc». Celle-ci peut être réalisée dans un tunnel de congélation ou dans une cellule de congélation. L'eau contenue dans le produit est cristallisée tellement rapidement lors de la congélation choc, que les

pertes de poids sont minimales et la qualité des denrées alimentaires congelées optimale. Les avantages les plus notables sont: moins de brûlures de congélation, moins d'eau qui goutte durant la décongélation et une meilleure restitution de la fraîcheur d'origine après cette décongélation.

De plus, le froid cryogénique peut présenter des avantages pour vos processus de production. L'intégration des applications cryogéniques dans les lignes de production permet par exemple: la mise en place de températures standardisées, un meilleur débit, d'assurer la stabilité du produit nécessaire à sa transformation ultérieure, une efficacité accrue et une durée de conservation prolongée. Dans de nombreuses applications, les produits sont uniquement réfrigérés ou croûtés. Cela signifie qu'un déroulement optimal du processus peut être obtenu avec une quantité minimale de gaz cryogéniques.

8.7 Les applications cryogéniques fréquemment utilisées

- ❖ la congélation choc
- ❖ la congélation individuelle (IQF)
- ❖ l'enrobage d'aliments
- ❖ la cristallisation et la granulation de liquides et de graisses
- ❖ le refroidissement après cuisson
- ❖ le durcissement et la stabilisation de surfaces
- ❖ le refroidissement des processus de mélange et de pétrissage
- ❖ ·le refroidissement des processus de broyage
- ❖ le transport réfrigéré (pour produits frais et surgelés)
- ❖ Réduction de volume Stockage et transport de combustibles et fluides cryogéniques

References

- 1] R.F. BARRON, « Cryogenic Systems », 2nd Edition, Oxford University Press, NY, 1985.
- 2] PETIT, « Oxygène, Azote, Gaz Rares De l'Air », Techniques De l'Ingénieur, Traité Génie Et Procédés Chimiques, J 6020, 1973.
- 3] F.Ayela, P. Decool, J.L.Duchateau, P.Gandit, F.Kircher, A.Sulpice,L.Zani, « Températures Cryogéniques Et Fluides », Techniques De l'Ingénieur, R2811, 2004.
- 4] Rojey, B. Durand, C. Jaffret, S. Jullian et M. Valais, « Le gaz naturel », Ed. Technip, 1994.
- 5] P. Wuttier, Tome II, « Raffinage et génie chimique », Edition Technique, France 1972.
- 6] Engineering Data Book, « Physical properties », Section 23, Edition 1994. R.C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, « The Properties of gases and liquids », Third Edition Mc. Graw Hill 1977.
- 7] R.C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, « The Properties of gases and liquids », Third Edition Mc. Graw Hill 1977.