REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE





UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1 FACULTE DE TECHNOLOGIE DEPARTEMENT DE MECANIQUE

Projet de Fin d'Etudes Pour l'obtention du Diplôme de Master e mécanique Option : installation énergétique et turbomachines

Titre : Etude thermodynamique du cycle de Linde pour la liquéfaction de l'azote.

Proposé et encadré par : Pr.Y.Benkheda Réalisé par : Ali-Moussa Abderraouf Djilali Billel

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

On tient à remercier avant tout le bon dieu, le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et la patience nécessaire pour la réalisation de ce modeste travail.

A notre promoteur Pr Y. Benkheda On vous remercie pour tout : votre gentillesse, votre disponibilité, vos conseils et surtout votre confiance qui nous a permis d'exprimer notre compétence durant ce travail.

On voudrait également exprimer nos vifs remerciements aux membres de jury pour avoir accepté d'évaluer notre travail.

Nos remerciements aussi le chef de département mécanique Mr Temmar Mustapha.

On voudrait aussi exprimer notre profonde gratitude à nos familles pour leur soutien moral et leur encouragement prodigué pendant tous ces années d'études.

Notre reconnaissance va également à tous nos amis.



A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessés de faire depuis ma naissance. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitte jamais assez. Puisse Allah, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mon frère djamel

Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Allah le tout puissant vous protège et vous garde.

A mes sœurs amina, meriem, sara

Qui m'ont beaucoup aidée par leur présence, leur encouragement et leur motivation.

A ma femme soumia

Qui m'ont beaucoup aidée par leur présence, leur encouragement et leur motivation que Allah le tout puissant vous protège et vous garde.

A mon oncle zerouk cateur



A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessés de faire depuis ma naissance. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitte jamais assez. Puisse Allah, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mes frères Imad et Walid

Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Allah le tout puissant vous protège et vous garde.

A mes sœurs

Qui m'ont beaucoup aidée par leur présence, leur encouragement et leur motivation

A ma tante adore Khadija et leurs enfants, et ma grande mère que dieux le protège,

A mon oncle Mohamed

Résumé :

Le but de ce travail est de procéder à une étude thermodynamique et d'établir le bilan énergétique du cycle de Linde pour la liquéfaction de l'azote, déterminer les facteurs qui influent sur les différentes performances du cycle et obtenir le meilleur point de fonctionnement sur une base de calcul établi sur les différents paramètres.

Mots clé : cryogénie, cycle de Linde, séparation de l'air, thermodynamique.

Abstract:

The purpose of this work is the thermodynamic study and energy balance of the Linde cycle for nitrogen liquefaction, and to find the factors that influence the different cycle performances, as well as to try to find the best operating point of this cycle, according to a calculation that makes on the different parameters.

Keywords: cryogenics, Linde cycle, air separation, thermodynamics.

ملخص

الهدف من هدا العمل هو دراسة الديناميكية الحرارية وتقييم طاقوي لدورة ليند من اجل تكثيف النيتروجين وابجاد مختلف العوامل التي تؤثر على هذه الدورة ومحاولة العثور على أفضل نقطة عمل لدورة ليند. بعد اجراء عمليات على مختلف العوامل المؤثرة.

كلمات مفتاحية

درجات الحرارة المتدنية. دورة ليند. فصل الهواء. الديناميكا الحرارية.

Sommaric
Introduction générale :
Chapitre I :
Généralité sur la cryogénie :15
I.1 .Introduction :
I.2. Historie de la cryogénie dans le monde : 16
1.3Points d'ébullition des composants de l'air26
I.4. Les propriétés physiques aux basses températures
I.4.1. Les propriétés des fluides cryogéniques : 28
I.4.2. Les propriétés des matériaux : 29
I.4.3. Propriétés mécaniques : 29
I.5. transfert thermique : 29
I.5.1. Conduction
I.5.2. Convection
I.5.3. Rayonnement
Chapitre II : séparation de l'air 32
II.1 INTRODUCTION :
II.2. Caractéristiques des fluides cryogéniques 33
II.2. 1. Néon :
II.2. 2. Azote :
II.2. 3. Oxygène
II.2.4. Argon
II.3.Séparation de l'air :
II.4. Processus du Linde gaz de séparation et liquéfaction de l'air :
II.5Principales applications de L'azote
II.6Stockage et transport de l'azote 39
Chapitre III : les cycles de liquéfaction 43
III 3. Principe de liquéfaction des gaz : 44
III.2 Production de basses températures : 44
III.2.1détent de Joule- Thomson : 44
III.2.2 La détente adiabatique :
III.3Les différents types des systèmes de liquéfaction :

Sommaire

III.3.1 Cycle idéal de liquéfaction : 4	7
III.3.2 Cycle de Linde	8
III.3.3 Cycle de Brayton inverse	9
III.3.4 Cycle de Claude pour la liquéfaction50	0
III.3.4.1 Principe de fonctionnement	0
III.3.4.2 Diagramme T-S du cycle de Claude :5	2
Chapitre IV : étude thermodynamique d'un cycle de Linde à deux compresseurs et doubles détentes	2
IV.1Rappel thermodynamique :	3
IV.1.1 Premier principe de la thermodynamique appliqué à un système	3
IV 2 Cycle de Carnot :	л
IV 2 1 Principe de fonctionnement et leur diagramme T-S :	т Л
IV 2 2 Bilane énergétique :	5
Le travail nécessaire par unité de masse du gaz comprimée :	5
IV 3Cucle de Linde à deux compresseurs :	6
IV 3 1Principe de fonctionnement :	6
IV 3.2. Schéma de cycle de Linde a deux, compresseurs et leur diagramme $T_{-}S$:	7
IV 4 Les nerformances et les naramètres à calculer :	, 8
a/ travaille requis par unité de masse pour le premier compresseur :	2
h/l a fraction de gaz liquide :	0
c/Le travail nécessaire par l'unité de masse du gaz liquéfiée :	1
d/EOM : (figure of morit)	1 1
U/FOM: (ligure of ment)	1
IV.6. Los Paramètros calculós sont :	1 1
Chapitro V : résultate at discussion	
V 1. Influence de la procesión intermédiaire sur les performances du cycle :	5
V.1. Influence de la pression intermediare sur les performances du cycle	6
V 1 h Effet sur la travaille : C	ט 7
V.I.J. Effet sur travail par unité de masse liquéfiée et le FONA .	, 0
	ð
V.2. Influence de la temperature à l'entree de compresseur :	0
v.2. a. επετ sur la masse liquetiee	J

V.2. b. Effet sur le travail idéal :	71
V.2. c. Effet sur le travail :	72
V.2.d. Effet sur le FOM et le travail par masse liquéfie :	73
V.3. Influence de coefficient d'effet isotherme :	75
V.3. a. Effet sur le travail	75
V.3. b. Effet sur le travail par masse liquéfie et FOM :	76
V.3 La variation de FOM en fonction de y pour différent i :	78
Conclusion V.4 :	79
Conclusion générale	80

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : l'appareil de Cailletet
Figure I-2 : système de réfrigération et de liquéfaction en cascade 19
Figure I-3 : Laboratoire de tripler montrant un compresseur d'air multi étagée et un
liquéfacteur à air
Figure I-4 : usine de gaz d'azote pour alimenter la raffinerie d'huile Esso Fawley 22
Figure I-5 : un schéma d'un des trois moteurs de fusée Shuttle 25
Figure I-6 : une coupe transversale de Joint Européen Torus
Figure II-1 : Composition de l'air sec
Figure II-2 : les cuves de stockage 41
Figure III.1 détente de Joule-Thomson 44
Figure III.2 courbe d'inversion
Figure III.3 Principe de fonctionnement d'un cycle de linde Hampson et diagramme
<u>T-S</u>
Figure III.4 Schéma de cycle Brayton inverse et leur diagramme T-S 49
Figure III.5 principe de fonctionnement du cycle de Claude
Figure III.6 diagramme T-S du cycle de claude 52
Figure IV.1 schéma de fonctionnement et diagramme T-S du cycle de Linde 54
Figure IV.2 Schéma et principe de fonction pour le cycle de Linde
Figure IV.3 Diagramme T-S pour le cycle de Linde 58
Figure IV.4 volume de control V1 58
<u>Figure IV.5 volume de contrôle V2</u> 60
Figure V.1.1. Diagramme de fraction de liquide en fonction de la pression
<u>intermédiaire pour différent i</u> 66
Figure V.1.2. Diagramme de travaille net en fonction de la pression intermédiaire
<u>pour différent i</u>
Figure V.1.3. Diagramme du travail de masse liquéfiée en fonction de pression
<u>intermédiaire</u>
Figure V.1.4.Diagramme de FOM en fonction de pression intermédiaire
Figure V.2.1. Diagramme de la fraction de liquide en fonction de la température
<u>d'entrée</u>

Figure V.2.2. Diagramme de travail idéal en fonction de la température	71
Figure V.2.3.Diagramme de travail en fonction de la température	72
Figure V.2.4. Diagramme de travail de masse liquéfiée en fonction de la	
<u>température</u>	73
Figure V.2.5. Diagramme de FOM en fonction de la température d'entrée	74
Figure V.3.1. Diagramme de travail actuel en fonction d'effet isotherme	75
Figure V.3.2. Diagramme de travail actuel de masse liquéfié en fonction d'effet	
<u>isotherme</u>	77
Figure V.3.3.Diagramme de FOM en fonction d'effet isotherme	
Figure V.4.1.Diagramme de la variation de FOM en fonction de Y pour un i =0.6	78
Figure V.4.2.Diagramme de la variation de FOM en fonction de Y pour un i =0.7	78
Figure V.4.3.Diagramme de la variation de FOM en fonction de Y pour un i =0.7	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : les applications d'azote	.38
Tableau IV.1 : les paramètres P, T, S, H aux chaque points du cycle pour une	
pression intermédiaire 5atm	62
Tableau IV.2 : les paramètres S, H aux chaque points du cycle pour différents	
pression intermédiaire	.62
Tableau IV.3 : les paramètres S, H pour T=300K et la pression intermédiaire	
20atm	63
Tableau IV.4 : les paramètres S, H pour T=290K et la pression intermédiaire	
20atm	63
Tableau IV.5 : les paramètres S, H pour T=280K et la pression intermédiaire	
20atm	63

ANNEXES

[Annex 1]	Processus de Linde gaz pour la liquéfaction de l'air	83
[Annex 2]	Diagramme (T_S) de L'azote	.84

NOMENCLATURE

Symbole	Désignation	Unité
---------	-------------	-------

R	Constant des gaz parfait	J/mol.k
I	Fraction qui passe par	Sans unité
	l'échangeur	
W _{idéal} /m	Travail idéal	kj/kg
W/m	Travail de compression	kj/kg
W/m_f	Travail de compression	kj/kg
	de masse liquéfié	
FOM	Coefficient de mérite	Sans unité
E _c	Energie cinétique	Кј
E _p	Energie potentiel	Кј
PFD	Process flow diagramme	
LOX	Oxygène liquide	
LIN	L'azote liquide	
GOX	Gaz d'oxygène	
3	Coefficient d'effet	Sans unité
	isotherme	
$rac{W_{actuel}}{m}$	Le travail actuel	Kj/kg

Introduction général:

La cryogenine, un terme couramment utilisé pour designer les trés bases temperatures, a débuté dans la second moitié du siècle dernier, lorsque l'homme a appris, pour la première fois, à refroidir des objets à une temperature plus basse que jamais auparavant.

Notre travail est devise on trois parties, La premier partie est consacré pour le Processes de separation de l'air et leurs liquefaction, La deuxième partier et une étude thermodynamique et énergétique sur le cycle de Linde, La troisième partier et consacré au calcul des bilans énergétiques.

En termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel de ce travail.

CHAPITRE 1: GÉNÉRALITÉ SUR LA CRYOGÉNIE

I.1. Introduction :

La cryogénie est définie comme *l'étude* scientifique des matériaux et de leur comportement à des températures extrêmement basses. Le mot vient du grec' Cryo', qui signifie "froid", et génique, qui signifie "produire". Le terme est généralement utilisé dans le contexte de la physique, de la science des matériaux et de la médecine. Un scientifique qui étudie la cryogénie s'appelle un **"cryogéniste".** Un matériau cryogénique peut être appelé un **"cryogène"**. Les échelles de Kelvin et de Rankine sont le plus courantes car il s'agit d'échelles absolues aves des nombres positifs. [1]

La question qui se pose à quel point une substance doit être considérée comme **"cryogénique"** doit faire l'objet d'un débat au sein de la communauté scientifique. L'Institut national des normes et de la technologie des États-Unis (NIST) considère que la cryogénie comprend les températures inférieures à -180 ° C (93,15 K), soit une température au-dessus de laquelle les réfrigérants courants (par exemple, le sulfure d'hydrogène, le fréon) sont des gaz et en dessous de quels "gaz permanents" (par exemple, air, azote, oxygène, néon, hydrogène, hélium) sont des liquides. Il existe également un domaine d'étude appelé "cryogénie à haute température", qui implique des températures supérieures au point d'ébullition de l'azote liquide à pression ordinaire (-195,79 ° C (77,36 K), jusqu'à -50 ° C (223,15 K;) La mesure de la température des cryogènes nécessite des capteurs spéciaux. [2]

I.2. Historie de la cryogénie dans le monde :

• 1877 le début de la cryogénie :

Le point de départ pour la cryogénie a été déterminé par Cailletet et Pictet en 1877 par leur liquéfaction d'oxygène, le premier des soi-disant gaz permanents à être liquéfiés. Le terme 'permanent' est survenu du fait expérimentalement déterminé que de tels gaz 'permanents' ne pouvaient pas être liquéfiés par la pression seule à la température ambiante.

• Glace naturelle et glace artificielle en 1877 :

L'utilisation de la glace naturelle dans les aliments remonte à très longtemps. Les Chinois l'utilisèrent dans les aliments, tandis que les Romains mélangeaient la neige et les jus de fruits pour fabriquer des sorbets. Premièrement, des progrès considérables ont été accomplis depuis 1850 dans le développement des machines frigorifiques et des compresseurs de gaz associés pour faire de la glace artificielle [3]

• Cailletet Paris, décembre 1877 :

La figure (I-1) montre l'appareil que Cailletet utilisait pour produire un brouillard momentané de gouttelettes d'oxygène dans un tube de verre à paroi épaisse (P). L'oxygène gazeux a été comprimé à l'aide du compresseur la pression atteignant 200 atm ont été générées par un vérin à vis à commande manuelle. La pression était transmise à l'oxygène gazeux dans le tube de verre par transmission hydraulique utilisant de l'eau et du mercure. Le gaz a été refroidi à -110 ° C en entourant le tube de verre d'éthylène liquide, puis dilaté soudaine en relâchant la pression via le volant (O). Un brouillard momentané a été observé et la procédure a pu être répétée pour que d'autres observateurs puissent voir le phénomène. [3][2]



Figure I-1 : l'appareil de Cailletet

• Pictet : Genève, décembre 1877 :

La figure (I-2) montre le système de réfrigération en cascade de Pictet, dans lequel l'oxygène était d'abord refroidi par le dioxyde de soufre, puis par le dioxyde de carbone liquide dans des échangeurs de chaleur, avant d'être libéré dans l'atmosphère par l'ouverture d'une vanne (N).

La figure(**I-2**) montre comment Pictet a utilisé des paires de compresseurs pour piloter les cycles de réfrigérant SO2 (-20 ° C) et CO2 (-60 ° C) de façon continue. Il s'agit probablement du premier exemple de système de réfrigération en cascade fonctionnant à plus d'un niveau de température. [3]



Figure I-2 : système de réfrigération et de liquéfaction en cascade

• 1882 : le laboratoire cryogénique à Leiden :

En 1882, Kamerlingh Onnes entreprit de créer un laboratoire cryogénique à l'Université de Leiden aux Pays-Bas. Son laboratoire a été inspiré essentiellement par les travaux systématiques de Van derWaals à Amsterdam puis à Leiden sur les propriétés des gaz et des liquides. En 1866, Van derWaals avait publié le premier article sur « la continuité des états liquide et gazeux », à partir duquel devait se développer la compréhension physique de l'état critique, de la liquéfaction et de l'évaporation, il réussit à découvrir la supraconductivité en 1911.

• 1895 : liquéfaction de l'air par les ingénieurs :

18 ans après la première liquéfaction de l'oxygène, peu de progrès ont été réalisés en matière de liquéfaction. Puis, en 1895, Hampson à Londres et Linde à Munich ont simultanément breveté des liquéfacteurs d'air compacts et efficaces qui utilisaient le refroidissement auto-intensif. En 1898, Charles Tripler, ingénieur à New York, avait construit un liquéfacteur similaire, mais beaucoup plus gros, entraîné par un moteur à vapeur de 75 kW produisant littéralement des litres d'air liquide par heure (Figure **I-3).**

En 1902, un jeune ingénieur français innovant, Georges Claude, qui avait de nombreuses relations dans le monde scientifique parisien, avait réussi à fabriquer un moteur à détente à piston, fonctionnant aux basses températures requises pour la liquéfaction de l'air. L'augmentation de l'effet de refroidissement par rapport à la détente de Joule-Thomson.

Claude a ensuite développé des liquéfacteurs d'air avec détendeurs de pistons dans la société nouvellement formée, l'Air Liquide. [2]

En 1906, le Brin Oxygène Compagnie, basée à Westminster, à Londres, Hampson et Linde ont réussi à la production et la distillation d'air liquide afin de produire de l'oxygène. La société changea alors de nom pour devenir la British Oxygène Compagnie (BOC).



Figure I-3 : Laboratoire de tripler montrant un compresseur d'air multi étagée et un liquéfacteur à air.

• La distillation de l'air liquide pour les applications industrielles :

L'air liquéfié en tant que tel présentait peu d'intérêt commercial : c'est la composante d'oxygène et sa séparation de l'air liquide à un coût relativement

bas qui ont donné naissance à la première application commerciale de la liquéfaction de l'air coûteux à produire par des voies chimiques telles que l'adsorption réversible sur l'oxyde de baryum chauffé.[3]

Aujourd'hui, la demande globale en azote a dépassé celle en oxygène un taux de croissance extraordinaire, presque nul dans les années 1960. (Figure I-4) montre une usine récemment mise en service à Fawley, au Royaume-Uni, destinée à alimenter le complexe de raffinerie de pétrole Esso Fawley adjacent en azote. Cette usine est également conçue pour éliminer la majeure partie de l'argon de l'air traité. L'air contient 0,9% d'argon, un gaz totalement inerte chimiquement, même à haute température. Au cours des 20 dernières années, la demande d'argon, en tant que gaz de protection dans le soudage à l'arc et dans l'industrie métallurgique de haute technologie, a augmenté encore plus rapidement que la demande d'azote. Toutes les nouvelles installations de distillation cryogénique de l'air incorporent une colonne de distillation secondaire pour l'élimination de l'argon. L'usine Fawley est un exemple. Pour les grands utilisateurs des gaz industriels, il peut être justifié de prévoir une usine de séparation d'air de tonnage voisin. Cependant, de nombreux utilisateurs tels que les réparateurs de navires, les fabricants de produits métalliques et les congélateurs, ont besoin de petites quantités de manière irrégulière. Pour eux, le moyen le plus commande de stocker et de manipuler les gaz consiste à utiliser du liquide. La réduction de volume entre l'oxygène ou l'azote gazeux à la pression atmosphérique et l'état liquide est d'environ 700 fois. Les conteneurs isolés sont très légers comparés au poids du gaz liquide contenu et la distribution du gaz liquéfié est une industrie bien organisée. Les camions citernes sont couramment utilisés pour distribuer de l'azote liquide, de l'oxygène et de l'argon chez le client.



Figure I-4 : usine de gaz d'azote pour alimenter la raffinerie d'huile Esso Fawley

• Gaz naturel liquéfié (GNL) :

Le gaz naturel liquéfié (GNL) consiste principalement en méthane, a une densité de 450kg/m^3 et une température d'ébullition de 112 K (- $161 \degree \text{ C}$). Le GNL est une source d'approvisionnement en énergie et en produits chimiques de première qualité et fait aujourd'hui partie intégrante du paysage énergétique mondial. Les réservoirs souterrains de gaz naturel sont très répandus, qu'ils soient associés au pétrole brut extrait des puits de pétrole comme dans le golfe Persique ou à des champs de gaz tels que ceux de l'Algérie ou de la moitié sud de la mer du Nord. Bien que les gazoducs coûtent moins cher sur quelques centaines de kilomètres, le transport du gaz sous forme de liquide cryogénique devient plus économique pour des distances supérieures à milles. L'utilisation possible du gaz naturel sous forme liquide à 112K est à l'étude dans de nombreux pays depuis 1936, année de la construction du premier GNL liquéfié à Kharkov (URSS), conçu par Ruhemann.

Le premier site industriel a été installé à Cleveland (États-Unis) en 1941 avec une capacité de 200 m3 par jour de GNL. En 1944, un réservoir de stockage tomba en panne et l'usine entière et les propriétés voisines furent détruites, entraînant la perte d'environ 200 vies. C'était 20 ans avant la mise en service de la prochaine opération commerciale de GNL en 1964 pour la liquéfaction, le transport maritime, la manutention et le stockage du GNL entre Arzew (Algérie) et Canvey Island (Royaume-Uni). Avec une meilleure compréhension des propriétés des matériaux et des normes de sécurité améliorées, le secteur du GNL est devenu un élément de plusieurs milliards de livres dans le secteur de l'énergie. Le développement de pétroliers géants, capables de transporter 125 000 m3 de GNL, a eu lieu au cours des 20 dernières années. Il en va de même pour la chaîne de réfrigération associée aux usines de liquéfaction, aux stockages et terminaux d'exportation, aux terminaux d'importation et réservoirs de stockage, ainsi qu'aux vaporisateurs de liquide. Les réservoirs de 70 m de haut et de 70 m de diamètre sont couramment utilisés. Ils contiennent chacun environ 250000 m3 de GNL, assez pour l'ensemble du Royaume-Uni pendant une semaine

L'échelle de l'ingénierie cryogénique dans ces entreprises de GNL est assez impressionnante. Tout a été mis au point depuis les premières expéditions d'essais transatlantiques du North Thames Gas Board (qui fait maintenant partie de la British Gas Corporation) du golfe du Mexique à Canvey Island, qui a démontré la faisabilité du transport maritime de GNL en 1960. Le développement a été réalisé par la technologie britannique et française pour l'industrie du pétrole et du gaz.

Aujourd'hui, le GNL est une industrie mondiale, limitée uniquement par les investissements nécessaires pour liquéfier le gaz naturel actuelle « en flammes » et gaspillé en tant que ressource énergétique dans la plupart des champs pétroliers.

• Hydrogène et oxygène pour les propulseurs de fusée :

L'utilisation des liquides cryogéniques dans les fusées spatiales, les satellites et les sondes spatiales sont de l'ordre de deux ordres de grandeur, à plus petite échelle. Il ne fait aucun doute que le développement de la technologie spatiale actuelle aurait été impossible en absence de la cryogénie. La raison principale en est la forte impulsion spécifique (impulsion totale par unité de masse de propulseur consommée) pouvant être atteinte avec kérosène / oxygène liquide (2950 m s-1) et hydrogène liquide / oxygène liquide (3840 m 5 "') - valeurs beaucoup plus élevée qu'avec des propergols liquides ou solides stockés à la température ambiante.

Le premier test de vol d'une fusée à combustible liquide utilisant de "l'oxygène / essence" liquide a été réalisé par Goddard en 1926. Cependant, il s'agissait de la mise au point de la fusée V2 utilisant "l'oxygène / kérosène" liquides comme agents propulseurs pendant la seconde guerre mondiale par l'Allemand Pecnamunde équipe qui a ouvert la voie à la technologie des fusées. La cryogénie spatiale s'est développée rapidement au début des années 1960, parallèlement à la technologie GNL, pour la série de fusées Apollo Moon. La concurrence entre les États-Unis et la Russie dans l'exploration de l'espace et de la surface de la Lune en particulier, ainsi que dans le maintien de la détente dans la guerre froide, a été le moteur de ce développement. Parmi les exigences particulières à l'époque et maintenant dans la série des vols de la navette spatiale, figurent l'utilisation de l'hydrogène liquide comme carburant propulsif, de l'oxygène liquide comme oxydant propulsif et des systèmes de maintien de la vie, à la fois liquides pour l'alimentation électrique de la pile à combustible et pour hélium liquide. Mettre les réservoirs de propulseur sous pression.

Le développement réussi de la technologie cryogénique nécessaire a fourni une gamme extraordinaire de retomber et un niveau de confiance remarquable dans la conception, la construction et la manipulation de systèmes cryogéniques. La figure montre le lancement du lanceur de la navette spatiale avec son moteur de fusée "hydrogène / oxygène" assisté par les deux fusées à propergol solide. (Figure **I-5**) est un schéma d'un des trois moteurs de fusée Shuttle et illustre la plomberie cryogénique simple qui permet à ces moteurs de fonctionner avec une puissance variable via une commande d'accélérateur ; un moteur à réaction. La figure montre Ariane 3,



le lanceur spatial européen, qui constitue peut-être un moyen moins coûteux de mettre des satellites en orbite terrestre.[3]

Figure I-5 : un schéma d'un des trois moteurs de fusée Shuttle

Réacteurs de fusion, jets et réseaux |

Des études de recherche de plus en plus importantes et coûteuses depuis la fin des années 1950 ont montré que les réacteurs de fusion nucléaire, dans lesquels des noyaux d'hydrogène fusionnent pour produire de l'hélium avec la libération nette d'énergie, dépendront de control et mise en forme de grands volumes de plasma ou gaz hautement ionisé à basse pression. Des volumes encore plus importants de champs magnétiques élevés seront utilisés pour contrôler le plasma et ceci ne peut être réalisé que par l'utilisation d'aimants supraconducteurs très grands - une application de la cryogénie à laquelle "je reviendrai plus tard. **(Figure I-5)** Montre une coupe transversale de Joint Européen Torus (JET) à Culham, au Royaume-Uni, qui est une machine expérimentale et "beaucoup trop petite pour produire de l'énergie par fusion nucléaire. La figure indique la taille considérable des bobines du tore et du champ magnétique. Le prochain « Torus européen » (NET) qui sera construit dans les années 90 sera considérablement plus grand, mais on notera qu'il s'agit d'un réacteur produisant de l'énergie. Il convient de noter de la Supraconductivité.[3]



Figure I-6 : une coupe transversale de Joint Européen Torus

1.3Points d'ébullition des composants de l'air : [7]

Les points d'ébullition des composants de l'air, représenté par le tableau, sont mesurés à la pression atmosphérique et sont sujets à des variation de pression.

L'échelle de Kelvin, au point zéro absolu, qui est de -273.15°c et la température qui peut exister dans l'univers. Les unités de Kelvin sont employées couramment dans la science et la technologie cryogéniques, car elles sont beaucoup plus pratiques. . [7]

L'eau	273k
Propane	231k
Ethane	169k
Methane	112k
Oxygen	90k
Argon	87k
Azotes	77k
Hydrogen	20k
Helium	4k

Tableau I.1: Points d'ébullition des gaz de l'air

I.4. Les propriétés physiques aux basses températures [5][15][6]

I.4.1. Les propriétés des fluides cryogéniques :

Les liquides cryogéniques ont des caractéristiques spécifiques, qui nécessitent une attention toute particulière, mais qui offrent également de nouvelles possibilités d'utilisation. Au a vu de leurs faibles températures critiques et de leurs pressions critiques modérés, les cryogènes sont souvent utilisés dans le domaine super critique ; avec une transition continue de la phase liquide à la phase gazeuse et une divergence de certaines propriétés thermodynamiques au point critique.

Plus la viscosité diminue à basse température, plus les écoulements de liquide ou de vapeur deviennent fortement turbulents ; permettant d'atteindre des nombres de Reynolds très élevés lors d'expérience de laboratoire, ce qui constitue un outil précieux pour étudier les lois d'échelle de la turbulence des fluides. De plus, la variation simultanée de la densité de la viscosité et de la température permet de maintenir les conditions de similitude de Reynolds et de Mach dans les écoulements à échelle réduite ; ce phénomène est à la base des souffleries cryogéniques, outils essentiels pour la Conception des ailes d'avions supersoniques pour lesquels les effets de la compressibilité ne peuvent être négligés. Enfin, le taux de dilatation volumique élevé à basse température engendre des nombres de Rayleigh élevés et une forte convection naturelle. Des expériences pionnières ont récemment été menées sur les écoulements contrôlés à très hauts nombres de Reynolds et de Rayleigh en utilisant l'hélium cryogénique [5][15]

I.4.2. Les propriétés des matériaux :

Les techniques de réalisation des matériaux cryogéniques et la préparation d'ensembles expérimentaux aux basses températures mettent en œuvre des matériaux très variés : Matériaux isolants, conducteurs, voire surproducteurs électriques, Matériaux de structure

I.4.3. Propriétés thermiques :

Les Propriétés thermiques sont associées aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre, aux mouvements des électrons, etc. L'amplitude des vibrations diminue avec la température. D'autres effets peuvent aussi contribuer aux propriétés thermiques (caractéristiques magnétiques, état supraconducteur, etc.).[5][6]

I.4.3. Propriétés mécaniques :

Lorsqu'on construit une « structure » cryogénique, il est essentiel de prendre en compte les propriétés mécaniques des matériaux utilisés à la température de fonctionnement.

La plupart des matériaux ductiles à température ordinaire deviennent fragiles à basse température.

Le comportement aux basses températures des différents métaux et alliages dépend de leur structure cristalline. Parmi les systèmes cubiques à face centrées (C.F.C) on peut citer le cuivre, nickel et ses alliages, l'aluminium et ses alliages, les aciers inoxydables (série 300), l'argent, le plomb, le laiton, L'or, le platine, en général ils restent ductiles jusqu'aux très basses températures.

Les systèmes cubiques centrés (C. C) tels que le fer a, les aciers ferritiques ; les aciers au carbone, Les aciers au nickel (< 10 %), le molybdène, le niobium, le chrome le tungstène deviennent souvent Fragiles aux basses températures.

Dans les structures hexagonales compactes, on peut citer le zinc, le béryllium le titane, le cobalt, le magnésium. Ils sont parfois fragiles, (zinc), parfois ductiles (titane), leur ductilité étant toutefois diminuée par la présence d'impuretés et principalement par l'O2, N2, H2, ... [5][15]

I.5. Transfert thermique :

L'enthalpie de formation des fluides cryogéniques est faible, la capacité thermique massique des matériaux tend vers zéro, la conséquence immédiate est que toute entrée de chaleur va entraîner une évaporation notable des fluides cryogéniques et/ ou des échauffements importants La connaissance des caractéristiques à basse température des processus de Transfert thermique nécessite donc une approche particulière. [15]

I.5.1. Conduction :

C'est le procède de transfert de chaleur à l'intérieur de la matière sans transfert de masse. Il est décrit par la loi de FOURIER : $\phi = -K.S.\frac{dT}{dx}$

Avec ϕ : flux de chaleur en [W] passant à travers la section S en [m2] au gradient de température $\frac{dT}{dx}$.

La conductivité thermique "K " en [W/m.K] est une propriété extrêmement importante en cryogénie : dans certains cas, il faut qu'elle soit très bonne (contact thermique) et, dans d'autres il faut qu'elle soit particulièrement faible pour éviter les transferts de chaleur parasites (isolement des cryostats). [5]

I.5.2. Convection :

C'est le transfert d'énergie thermique par déplacement macroscopique de matière. On peut écrire : $\phi = h.s. (T_p - T_f)$

Avec :

- *h* : coefficient de convection en [W/m2. K].
- S : surface d'échange en [m2].
- T_p : Température de la paroi en [K].
- T_f : Température du fluide loin de la paroi en [K].

I.5.3. Rayonnement :

Le rayonnement que l'on considère à basse température est essentiellement de très grande longueur d'onde. C'est- à - dire dans l'infrarouge lointain.

Le maximum d'énergie spectacle émise correspond en effet à des longueurs d'onde qui vont de 9.65 Nm à température ordinaire à 725 Nm à 4 K.

L'énergie 'Wr' émise par rayonnement d'une surface 'A' est donnée par l'équation de STEFAN BOLTZMANN : $W_r = \sigma. \mathcal{E}. A. T^4$

Avec :

- W_r : Énergie rayonnée exprimée en Watts.
- E : pouvoir émissif de la surface [A].
- σ : Constante de S. B : 5,67. 10-12 W.cm⁻².K⁻⁴ .
- T : température en [K].

L'énergie rayonnée entre deux surfaces de températures T1 etT2 (T2 > T1) s'écrit :

$$W_r = \sigma. \epsilon_r. A_r. (T_2^4 - T_1^4)$$

Avec :

- A_r : aire en cm2 de la surface qui reçoit l'énergie à température T1.
- E_r: facteur qui tient compte des pouvoirs émissifs e2 et e2 des surfaces aux températures T1 et T2. [5]

CHAPITRE 2: SÉPARATION CRYOGÉNIQUE DE L'AIR

II.1 INTRODUCTION :

Les gaz de l'air, plus communément appelés « gaz industriels » font partie de notre vie quotidienne et concernent toutes les industries. Tout a commencé avec l'électrolyse de l'eau afin d'en extraire l'oxygène pour une utilisation médicale et alors la première clientèle était donc constituée de pharmaciens et cela s'est produit dans les années 1890. Peu de temps après sont en 1895, deux méthodes développées en parallèle par CARLVAN LINDE et GEORGES CLAUDE et qui ont abouti à la production industrielle d'air liquide puis des gaz qui le constituent (d'azote et d'oxygène...).

II.2. Caractéristiques des fluides cryogéniques :

II.2.1. Néon :

C'est un liquide clair et incolore dont le point d'ébullition se situe à 27.1 K. et de masse volumique $0.9*10^{-3}$ g. cm^{-3}

- Le néon liquide est utilisé commercialement comme matériau cryogénique réfrigérant.
- Il est compact, inerte et moins cher par rapport à l'hélium liquide.
- Il a 3 isotrope Ne-20 (90.48%), Ne-21 (0.27%) and Ne-22 (9.25%).

II.2. 2. Azote :

Bouillonne à 77,36 K, Ressemble à l'eau en apparence de masse volumique 807 kg/ m^3 (L'eau - 1000 kg/m3).

- Existe en 2 isotopes stables N14 et N15.
- La chaleur de vaporisation est de 199.3kJ (eau 2257kJ/kg) et il est obtenu par distillation d'air liquide.

II.2. 3. Oxygène :

De couleur bleue - en raison des longues chaînes d'O4.

- Bouillonne à 90,18 K et gèle à 54,4 K.
- Densité de 1141 kg/m3 (eau 1000 kg/m3).
- O2 est légèrement magnétique et existe en 3 isotopes O16, O17, O18

II.2.4. Argon :

C'est un gaz incolore, inerte et non toxique.

- Il boulle à 87,3 K et gèle à 83,8 K.
- Il a une densité de 1394 kg/m3 (eau 1000 kg/m3).
- Existe en 3 isotopes stables Ar35, Ar38, Ar40 et Ar40.[5].



Figure II-1 : Composition de l'air sec

II.3. Séparation de l'air :

Le procédé de la séparation de l'air comporte les opérations suivantes :

- La compression.
- L'épuration.
- Le refroidissement.
- La liquéfaction.
- La distillation.

II.4. Processus du Linde gaz de séparation et liquéfaction de l'air :

Le compresseur d'air (C1161) qui est entrainé par un moteur électrique comprime l'air de processus à environ 5 bar, l'aire de processus après le 3em étage
est refroidi dans un refroidisseur de sortie (E2418) à environ 20°C. L'eau condensée est éliminée par un séparateur d'eau (D2431).

Après le séparateur d'eau, l'aire traverse l'un des adsorbeurs à tamis moléculaires (A2626A/B) ou sont éliminés le CO2, les hydrocarbures. L'un des deux adsorbeurs fonctionne pendant que l'autre est en cours de régénération.

De l'azote impur provenant de la boite froide est utilisé pour la régénération des adsorbeurs. Ce gaz est chauffé dans le chauffage électrique(E2618) et traverse l'adsorbeur. Le cycle de chauffage est assisté par un accumulateur de chaleur (E2621) qui est chargé durant les étapes de refroidissement, de pressurisation, de changement et de dépressurisation.

Durant le cycle de refroidissement, l'adsorbeur est refroidi par l'azote résiduaire.

Après l'adsorbeur à tamis moléculaire, une petite partie de l'air sec et nettoyé est prélevé en tant qu'air instrument.

En aval de l'adsorbeur à tamis moléculaires, la quantité totale de l'air de processus et l'air recyclé provenant de la boite froide sont ensuite comprimés à 33 bars par un turbocompresseur d'aire de recyclage a 3 étages avec refroidissement intermédiaire(C1461).

Après le dernier étage du compresseur de recyclage, l'air est refroidi dans un refroidisseur de sortie (E1421), puis comprimé encore à 50bars par l'unité de compresseur/suppresseur à turbine de détente (C3461). Le flux de recyclage en aval du compresseur est ensuite refroidi dans un refroidisseur de sortie(E3421) par de l'eau de refroidissement, puis refroidi encore par l'eau refroidie de l'unité de réfrigération(K2476) dans le refroidisseur (E3427).

La quantité totale d'aire de processus comprimé pénètre dans la boite froide ou il est refroidi par les flux de produit froids en tant qu'azote résiduaire, azote basse pression et sous pression, oxygène et une partie d'aire de recyclage dans le principal échangeur de chaleur (E3116). Une partie de l'air comprimé quitte le centre de l'échangeur de chaleur avec une température de -70C°.Ce flux est détendu dans la turbine de détente et génère la réfrigération requise pour le processus cryogénique. En aval de la turbine de détente, ce flux est divisé. Une partie est dirigée vers la colonne de pression(T3211) et l'autre partie est recyclée vers le compresseur de recyclage (C1461).

L'autre partie de l'air comprimé est ensuite encore refroidi jusqu'à sa température de liquéfaction et directement détendu vers la colonne de pression T3211.

Dans la colonne de pression (T3211), l'air de processus est pré-séparé en liquide enrichi en oxygène en bas (au fond) et en azote pur en haut. Le reflux requis pour la rectification est généré par la condensation de l'azote gazeux contre l'oxygène bouillant dans le condenseur (E3216). Une partie de l'azote liquide sert de reflux pour la colonne de pression, la partie restante est sous-refroidie dans sousrefroidisseur (E3316) et alimentée dans la colonne basse pression (T3212) dans laquelle elle sert de reflux pour la colonne basse pression.

L'azote liquide en excédent est dévié du haut de la colonne basse pression et envoyé dans le réservoir de stockage de LIN(D7310).

Une partie d'air liquide est prélevée d'un collecteur séparé dans la colonne de pression, puis est sous refroidie et sert à améliorer la rectification dans la colonne basse pression.

Le liquide enrichi en oxygène du fond de la colonne de pression est également sous-refroidi dans le sous- refroidisseur (E3316) et l'évaporateur d'argon(E4118) puis est détendu dans le condenseur d'argon brut(E4116). Le liquide enrichi en oxygène sert de réfrigérant pour le condenseur d'argon brut(E4116) et pour le condenseur d'argon pur (E4117). Le liquide en excédent du condenseur d'argon brut s'écoule par le trop-plein dans la colonne basse pression en tant qu'alimentation d'oxygène.

Dans la colonne basse pression, la séparation finale en oxygène liquide pur a lieu, en tant que produit inférieur et azote gazeux en haut de la colonne.

Le produit d'oxygène liquide prélevé au fond de (T3212) est pompé par une pompe cryogénique (P3366) et divisé en deux flux.

L'un des flux est directement dirigé via le sous-refroidisseur (E3316) vers le réservoir de stockage de LOX D7110.

L'autre flux est alimenté dans le condenseur (E3216) et vaporisé contre l'azote en condensation. L'oxygène gazeux prélevé dans le condenseur est divisé en gaz résiduaire d'oxygène (GOX) et en oxygène alimenté dans la colonne basse pression.

Le gaz d'azote pur en haut de la colonne basse pression est réchauffé dans le sous-refroidisseur (E3316) et l'échangeur de chaleur principale(E3116), puis quitte la boite froide en tant que produit LP-GAN. (Annexe 1)

II.5Principales applications de L'azote : [16]

Activités	Application
Chimie et pétrochimie	Protection de la qualité des
	produits et des installations.
Alimentaire	Froid cryogénique pour surgeler,
	congeler et refroidir (azote liquide)
Artisans et, entrepreneurs, automobile	Détection de fuite par gaz traceur
	avec le mélange N ₂ -H ₂ (95/5)
Verre	Inertage du bain d'étain sur les
	lignes de fabrication du verre
	(float)
Santé	Conservation à basse température
	des cellules et tissus vivants (azote
	liquide)
Laboratoires	Utilisé pur ou en mélanges pour
	les analyses et le contrôle qualité
	en milieu industriel et hospitalier
	Gamme ALPHAGAZ™
Construction mécanique/métallique	Traitement thermique de divers
	métaux
	Coupage laser (pur ou en mélange
	avec d'autres gaz)
	Gamme LASAL™
Semi-conducteurs	Utilisé ultra-pur pour la protection
	globale contre les impuretés et
	l'oxydation.
	Gamme ALPHAGAZ

II.6Stockage et transport de l'azote : [9][10][17]

Le stockage de gaz cryogéniques à l'état liquide est assuré par des grandes citernes qui gardent les basses pressions.

• Réservoirs cryogéniques fixes :

Un réservoir de double paroi isolé thermiquement pour être utilisé avec un ou plusieurs fluides cryogéniques, est composé d'un réservoir interne, d'une enveloppe extérieure et du système de tuyauteries associé. Ce réservoir fixe n'est pas destiné à être transporté plein. Il peut être transporté d'un emplacement fixe à un autre, vide ou contenant des quantités marginales de fluide cryogénique à moins de 2 Bar effectifs.

• Réservoir intérieur :

Le récipient sous pression destiné à contenir le fluide cryogénique. Construit en acier cuivre et le nickel.

• Enveloppe extérieure :

L'enceinte, étanche à l'air, qui supporte le réservoir intérieur, contient l'isolation et permet d'établir le vide. Construit en acier. [9][10]

• Les différents isolants :

Les différents types d'isolants utilisés pour le stockage et le transfert de liquides cryogéniques peuvent être classés en cinq catégories : (1) le vide ; (2) isolation multicouche ; (3) isolant en poudre et fibreux ; (4) isolation en mousse ; et (5) isolants spéciaux.

La conductivité thermique du matériau étant un facteur important ainsi que d'autres critères qui doivent être aussi examinés pour le choix d'un isolant : la facilité de mise en œuvre, la durée de vie, la fiabilité de l'isolation réalisée, le prix, l'inflammabilité, la masse, les caractéristiques mécanique, les caractéristiques physiques, etc....

Pour l'isolation des réservoirs cryogéniques, le choix de l'isolant dépend souvent de la taille du réservoir (plus le réservoir est petit, plus les caractéristiques thermiques doivent être bonnes).

1) Le vide :

L'efficacité de l'isolation sous vide réduit au minimum les pertes de chaleur dans les systèmes cryogéniques. La propriété isolante entre deux surfaces maintenues à des températures différentes est due à la minimisation des mécanismes de transfert de chaleur radiatifs, convectifs et conductif.

2) Isolation multicouche :

Le concept d'isolation multicouche (MLI) a été motivé par la volonté de minimiser tous les modes de transfert de chaleur possibles.

3) Isolation en mousse :

Les isolants en mousse cryogénique, tels que le polystyrène et le polyuréthane, sont produits par expansion gazeuse de solides organiques ou inorganiques. Les gaz de détente les plus courants sont le dioxyde de carbone et le fréon. Ce mélange de gaz solide crée un matériau de faible densité avec de nombreux vides.

4) Isolant en poudre et fibreux :

Les principaux attributs d'un isolant en poudre comprennent une faible conductivité thermique, une faible densité et une distribution granulométrique afin de minimiser les effets de choc et de vibration. Les poudres peuvent être utilisées soit sous vide, soit gaz rempli.

5) Isolants spéciaux :

Le système d'isolation optimal doit combiner entre l'efficacité thermique maximale, le poids minimal et la facilité de fabrication. Bien qu'il soit souhaitable d'utiliser un seul matériau isolant, aucun isolant ne présente toutes les caractéristiques physiques et de résistance parfois nécessaires.[17]



Figure II-2 : les cuves de stockage

Les lignes de transfert peuvent être classées en deux catégories : lignes non isolées et lignes isolées. Le choix de l'un des modes d'isolation dépendra de l'utilisation prévue et des considérations économiques.

• Lignes non isolées :

Des lignes non isolées sont couramment employées pour le remplissage de conteneurs de stockage en azote ou oxygène liquide, à partir de citernes mobiles. Les lignes sont parcourues par un débit de fluide important pendant des temps relativement courts.

• Lignes isolées :

Dans ce type de lignes, le tube dans lequel circule le fluide cryogénique est placé dans une enveloppe ou dans l'espace inter-parois, règne un vide poussé. La construction de telles lignes est très voisine de celle des conteneurs de stockage.[11][17]

CHAPITRE 3: LES CÝCLE DE LIQUEFACTION

III 1. Principe de liquéfaction des gaz :[7][8][18]

La liquéfaction des gaz est toujours réalisée en les réfrigérant à une température inférieure à sa température critique, de sorte que le liquide puisse se former à une pression appropriée inférieure à la pression critique. La liquéfaction de gaz est donc un cas particulier de réfrigération au gaz et ne peut en être séparée. Dans les deux cas, le gaz est d'abord comprimé à une pression élevée dans un compresseur à température ambiante. Ce gaz à haute pression est envoyé dans un échangeur de chaleur à récupération à contre-courant vers une vanne de détente ou une turbine de détente. Lors de l'expansion à la pression inférieure un refroidissement peut avoir lieu et un peu de liquide peut se former. Le gaz froid à basse pression retourne à l'entrée du compresseur pour répéter le cycle.

L'échangeur de chaleur à contre-courant a pour but de réchauffer le gaz à basse pression avant la recompressions et de refroidir simultanément le gaz haute pression à la température la plus basse possible avant la détente. Les réfrigérateurs et les liquéfacteurs fonctionnent sur ce principe de base.[7][8][18]

III.2 Production de basses températures :[14]

III.2.1détent de Joule-Thomson :

C'est une détente isenthalpique sans travail extérieur et est le premier mode fondamental de production du froid, il se produit par un passage d'un gaz réel dans un orifice étroit, où les échanges de chaleur avec l'extérieur sont supprimés par un calorifuge.

Lorsque la masse de gaz s'écoule à travers l' orifice .la pression passe de P_1 à P_2 et de volume V_1 à V_2 .



Figure III.1. Détente de Joule-Thomson

• Le travail qui traverse l'orifice est :

$$W=P_2V_2 - P_1V_1$$

Tube cylindrique est calorifuge et donc la chaleur échangée avec l'extérieur est nulle **(Q=0).**

• La variation d'énergie interne sera alors :

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$

$H_1=H_2$

- L'enthalpie est constante donc la détente de Joule-Thomson est isenthalpique.
- L'abaissement de la température en fonction de la pression peut être caractérisé par un Coefficient μ talque $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ coefficient de JOUL-THOMSON qui se calcule comme suit

Ce coefficient est une mesure de la variation de la température avec la pression durant un processus isenthalpique (c'est aussi la pente de la courbe h=cste dans le diagramme T-P).

A partir de la figure, III-12 nous constatons que :

- $\mu < 0$ détente avec augmentation de la température (T2 > T1).
- $\mu=0$ détente sans variation de température (T2= T1).
- $\mu > 0$ détente avec diminution de température (T2 < T1).

La courbe d'inversion de l'effet Joule Thomson regroupe l'ensemble des points maximums des isenthalpiques, elle est donc donnée par la relation $\mu=0$. Il est tout à fait clair (figure III.2) qu'un effet de refroidissement par détente de joule – Thomson ne peut avoir lieu que si le fluide est en dessous de la température d'inversion maximale notée **Tinv**.

- Si T1 > Tinv alors T2 >T1 (réchauffement du fluide).
- Si T1 <Tinv alors T2 <T1 (refroidissement du fluide).



Figure III.2 : courbe d'inversion

Le point maximum des courbes T = f(P) représente le point d'inversion.

La ligne qui traverse les points d'inversion est appelée ligne d'inversion.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mathbf{0}$$

III.2.2 La détente adiabatique :

La deuxième méthode pour produire les basses températures ; est la détente adiabatique du gaz à travers une machine d'expansion, pour ce cas idéal la détente doit être réversible et adiabatique (isentropique), on définit alors un coefficient de détente isentropique.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \mathbf{0}$$

On pouvait d'ailleurs s'y attendre car le travail produit par le système est, en vertu du principe de l'équivalence compensé par diminution d'énergie interne, donc de la température.

Pour une même température de départ et entre deux pressions données, la détente adiabatique provoque un abaissement de température plus important que la détente isenthalpique.

III.3Les différents types des systèmes de liquéfaction :

Les premiers essais pour les gaz dont la température critique est inférieure à la température ambiante de liquéfaction pour furent réalisés par Cailletet (France) et Pictet (Suisse) en 1877. En 1895 Linde réussit à fabriquer pour premier fois de grandes quantités d'air liquide.

La machine de Linde sera perfectionnée par Claude en 1905. Pour être utilisée dans les cycles à détente.

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

- Les procédés à détente isenthalpique de Joule-Thomson.
- Les cycles inverses de Brayton à détente isentropique.
- Les procédés mixtes associant une détente isenthalpique et une détente isentropique (cycle de Claude)

III.3.1 Cycle idéal de liquéfaction :

Un cycle idéal de liquéfaction est caractérisé par une production de liquide avec un meilleure rendement, soit avec minimum de consommation d'Energie.

Un tel cycle devra faire appel à certaine transformation caractérisant le cycle de Carnot.

La différence avec celui -ci est qu'il s'agit d'un cycle ouvert, car le liquide produit est supposé être retiré du système en continue.

III.3.2 Cycle de Linde :

III.3.2.1 Principe de fonctionnement :

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.



Figure III.3 : Principe de fonctionnement d'un cycle de linde Hampson et leur diagramme T-S

- 1==>2 : compression isotherme.
- 2==>3 : refroidissement isobare.

- 3==>4 : détente isenthalpique.
- 5==>1 : réchauffement isobare du gaz non liquéfié.

III.3.3 Cycle de Brayton inverse :

Dans le cycle de Linde, le refroidissement isenthalpique est obtenu au cours d'une détente sans production de travail. On peut imaginer de refroidir le gaz en actionnant une turbine et donc, de fournir en même temps du travail. Si l'on veut se rapprocher d'un cycle idéal (amélioration du rendement), le gaz doit être détendu dans une turbine idéalement réversible. La substitution de la vanne de laminage par une turbine reviendrait à faire fonctionner la turbine en milieu humide, ce qui d'un point de vue technologique est impossible. On ne peut utiliser la turbine que dans une zone de température plus élevée (détente sèche). On obtient alors le cycle de Brayton qui fournit du travail mais ne génère pas de liquide.

III.3.3.1 Diagramme T-S du cycle de Brayton inverse :

Les mêmes transformations par apport au cycle de Linde, sauf que la détente ici c'est isentropique avec production d'un travail.



Figure III.4 : Schéma de cycle Brayton inverse et leur diagramme T-S

III.3.4 Cycle de Claude pour la liquéfaction :

III.3.4.1 Principe de fonctionnement : [15]

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.

Ce cycle comprend comme illustre la figure :

- 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 haut 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 III.5 : principe de fonctionnement du cycle de Claude.

L'avantage de ce cycle est que le taux de compression est considérablement inférieur à celui du cycle de Linde.

Une des difficultés dans ce cycle tient au fait que la machine de détente ne peut fonctionner correctement si le fluide reste dans la zone de vapeur humide.

L'originalité du cycle de Claude est de combiner une expansion isentropique dans la turbine et une expansion isenthalpique conduisant à la liquéfaction de gaz.

III.3.4.2 Diagramme T-S du cycle de Claude :



Entropy

Figure III.6 : Diagramme T-S du cycle de Claude

CHAPITRE: ETUDE THERMODÝNAMIQUE D'UN CÝCLE DE LINDE À DEUX COMPRESSEUR ET DOUBLES ET DÉTENTES

IV.1Rappel thermodynamique :

IV.1.1 Premier principe de la thermodynamique appliqué à un système ouvert :

La variation d'énergie totale d'un système ouvert résulte des échanges d'énergies avec le milieu extérieur.

$$\Delta E_T = \Delta \cup \Delta E_C + \Delta E_P = \mathbf{Q} + W = \Delta U_{ij} + \Delta E_{Cij} + \Delta E_{Pij} + \Delta W_{ij}$$

 $\Delta E_T = \mathbf{Q} + W = \sum (U_i + \frac{1}{2}m_iC^2 + m_igz_i + P_iV_i) - \sum (U_j + \frac{1}{2}m_jC^2_j + m_jgz_j + P_jV_j)$

- Energie interne : $\Delta U_{ij} = \sum U_i \sum U_j$.
- Energie cinétique : $\Delta E_{Cij} = \frac{1}{2} m_i C_i^2 \frac{1}{2} m_j C_j^2$.
- Energie potentielle : $\Delta E_{Pij} = m_i g z_i m_j g z_j$

Si en introduit l'enthalpie :

$$\Delta E_T = \mathbf{Q} + W = \sum (H_i + \frac{1}{2}m_i C_i^2 + m_i g z_i) - \sum (H_j + \frac{1}{2}m_j C_j^2 + m_j g z_j)$$

De plus si on note par : l'enthalpie totale par unité de masse

 h_T = H+ C^2 + gz_j ΔE_T = Q+W= $\sum_i m_i (h_T) - \sum_i m_i (h_T)$

- ΔE_T : énergie totale échangée avec le milieu extérieur.
- **Q** : Puissance thermique échangée avec le milieu extérieur.
- *W* :Le travail fournit ou reçoit par le système.
- m_i , m_j : Débit massique de fluide.

IV.2 Cycle de Carnot : [13]

IV.2.1 Principe de fonctionnement et leur diagramme T-S :

Dans ce cycle est utilisé un compresseur isotherme réversible et une détente isentropique ou adiabatique et nécessite une très haute pression si nous voulions liquéfier la masse totale. Et qui est pratiquement on ne peut pas réaliser. Donc c'est un cycle idéal théorique.

Dans ce processus la masse totale du gaz est comprimée dans un compresseur de façon isotherme. '**Q'** est la chaleur rejetée pour garder la même température puis elle est refroidie.

Par une expansion isentropique afin de récupérer la masse liquéfier dans un vase. Toute la masse va être liquéfiée.[13]



Figure IV.1. Schéma de fonctionnement et diagramme T-S du cycle de Linde

IV.2.2. Bilane énergétique :

Le travail nécessaire par unité de masse du gaz comprimée :

La loi générale de la thermodynamique du gaz :

$$Q_{net}$$
- W_{net} = $\sum_{sortie} m(h + \frac{v^2}{2} + gz) - \sum_{entrée} m(h + \frac{v^2}{2} + gz)$

- Q_{net} : La quantité de chaleur transférée du / au système.
- W_{net} : Le travail net fourni ou absorbé par le système.
- **h**: L'enthalpie.
- **gz**: L'énergie potentielle.
- $\frac{V^2}{2}$: L'énergie cinétique.

Hypothèse :

•
$$\frac{V^2}{2} et gz \ll h$$

 $Q_{net} = \sum m_s h_s - \sum m_e h_e$

D'après la 1ère loi de la thermodynamique :

- $Q_R = m T (S_2 S_1)$.
- $Q_R W_i = \dot{m}(h_f h_1)$.

Puisque dans le cycle de Carnot le transfert de chaleur est réversible et

isothermique et que le processus de point 2 au point f est isentropique : $S_2 = S_f$

Donc le travail nécessaire pour le système idéal :

$$\frac{W_i}{m} = T_1(S_1 - S_f) - (h_1 - h_f) = \frac{W_i}{m_f}$$

Pour le système idéal, la totalité du gaz comprimé est liquéfiée donc :

$$Y = 1 et m = m_f$$

IV.3Cycle de Linde à 2 compresseurs :

Motivation :

Toujours une petite proportion de gaz est liquéfiée : quel que soit la quantité de gaz comprimé, une seule petite fraction de ce gaz est liquéfiée.

Le travail de compression est proportionnellement au logarithme de taux de compression :

W=R T ln
$$(\frac{P_2}{P_1})$$
.

Si nous pouvons réduire ce taux de compression, alors nous serons en mesure de réduire l'exigence de travail, mais, en même temps, la liquéfaction sera également réduite. Maintenant, il faut voir si la réduction de l'exigence de travail peut compenser la réduction de la liquéfaction.

IV.3.1Principe de fonctionnement :

Le gaz est d'abord comprimé à une pression intermédiaire, puis à la haute pression d'après l'ajoutant d'un courant de retour m_i .le gaz à haut pression passe par un échangeur à trois flux. Détendu dans la première vanne jusqu'à la pression ou une partie du gaz est liquéfier. Le liquide saturé et la vapeur sont séparés. La vapeur est renvoyée au deuxième compresseur à travers l'échangeur et le reste est subit à une 2em détente.

IV.3.2. Schéma de cycle de Linde à deux compresseurs et leur diagramme T-S :

Nous avons fait le schéma de fonctionnement PFD (process flow diagramme) de ce cycle par logiciel de simulation 'HYSYS'



Figure IV.2 Schéma et principe de fonction pour le cycle de Linde



Figure IV.3 Diagramme T-S pour le cycle de Linde

IV.4. Les performances et les paramètres à calculer :



a/ travaille requis par unité de masse pour le premier compresseur :

Figure IV.4 : volume de control V1

On appliquant la 1ère loi de la thermodynamique sur le volume de contrôle V1 le premier compresseur :

$$Q_{R1}-W_{C1}=\sum_{i}m_{i}(h_{T})-\sum_{j}m_{j}(h_{T})$$

$$Q_{R1}-W_{C1}=(m-m_{i})h_{1}-(m-m_{i})h_{2}$$

$$W_{C1}=(m-m_{i})(h_{2}-h_{1})+Q_{R1}$$

D'après le deuxième principe de la thermodynamique : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

$$Q_{R1}$$
= (m- m_i) $T_1(s_2 - s_1)$.

Donc:

$$W_{C1}$$
= (m- m_i) ($T_1(s_1 - s_2)$ - (h_1 - h_2))

Pour le 2em compresseur :

$$W_{C1}$$
= m ($T_1(s_2 - s_3) - (h_2 - h_3)$)

La somme des travaux des deux compresseurs :

On met : i = $\frac{m_i}{m}$ représente la fraction de gaz de retour qui passe par

l'échangeur et on devise le tout par m :

$$W_{C1} + W_{C2} = W_C$$

$$\frac{w_c}{m} = T_1(s_1 - s_3) - (h_1 - h_3) - i (T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2))$$

b/La fraction de gaz liquide :



Figure IV.5 : volume de contrôle V2

On applique la 1^{ère} loi de la thermodynamique sur le volume de contrôle V2 :

 $\mathbf{Q} + \boldsymbol{W}_{t} + \sum_{i} \boldsymbol{m}_{i} \left(\boldsymbol{h}_{T} \right) - \sum_{j} \boldsymbol{m}_{j} \left(\boldsymbol{h}_{T} \right)$

- Q = 0.
- **W=0** il n'y a pas un travail fournir au système.

 $\dot{m}h_3 = m_ih_2 + (m - m_i - m_f)h_1 + m_fh_f.$

$$\dot{m}(h_3 - h_1) = m_i((h_2 - h_1) + m_f(h_f - h_1))$$

On devise par m :

$$rac{m_f}{m}(h_f-h_1)$$
 = (h_3-h_1) -i (h_2-h_1)

On met : $\frac{m_f}{m} = y$

Donc :

$$Y = \frac{(h_1 - h_3)}{(h_f - h_1)} - i \frac{(h_1 - h_2)}{(h_f - h_1)}.$$

c/Le travail nécessaire par l'unité de masse du gaz liquéfiée :

La formule générale est donnée par :

$$\frac{W_C}{m_f} = \frac{W_C}{m} * \frac{1}{y}$$

$$\frac{W_{C}}{m_{f}} = \frac{(T1(s1-s3) - (h1-h3) - i(T1(s1-s2) - (h1-h2)))}{\frac{(h_{1}-h_{3})}{(h_{f}-h_{1})} - i\frac{(h_{1}-h_{2})}{(h_{f}-h_{1})}}.$$

d/FOM : (figure of merit) : Représente le rendement thermodynamique

Il est donné par la formule :

$$FOM = \frac{\frac{W_i}{m}}{\frac{W_C}{m_f}}$$

IV.5. Paramètres d'opération d'un système de liquéfaction :

Pour l'investigation de cycle de Linde pour la liquéfaction de l'azote, quatre paramètres d'opération ont étaient considérés pour minimiser le travail et augmenter la quantité liquéfiée :

- 1) La pression intermédiaire.
- 2) La température à l'entrée de premier compresseur.
- 3) La fraction du gaz passant par la première vanne.
- 4) Coefficient d'effet isotherme.

IV.6. Les Paramètres calculé sont :

- Le travail requis par unité de masse : $\frac{W_c}{m}$.
- Le travail idéal : $\frac{W_i}{m}$.
- La fraction de gaz liquide : y.

- Le travail nécessaire par l'unité de masse du gaz liquéfiée : $\frac{W_c}{m_f}$.
- **FOM** coefficient de mérite.

Les paramètres connus (donnés) :

Quelques paramètres sont donnés par l'utilisateur tels que :

Les paramètres à l'entrée du compresseur :

- La pression : 1atm.
- La pression finale sortie de 2em compresseur : 140atm.

Les paramètres tirés à partir des diagrammes :

Point	P (atm)	Т (К°)	H (J/g)	S (J/g.K°)
1	1	300	470	4.8
2	5	300	462	4
3	140	300	435	2.5
F	1	85	60	0.5

Tableau IV.1: les paramètres P, T, S, H aux chaque points du cycle pour une pression

intermédiaire 5atm

Pour les autres pressions intermédiaires :

Р	н	S
20	458	3.5
50	453	3.2
70	448	3
100	442	2.9

Tableau IV.2 : les paramètres S, H aux chaque points du cycle pour différents

pression intermédiaire

Pour les différentes températures : 300k, 290k, 280k pour une pression intermédiaire de 20 atm :

Pour T=300K

Р	1atm	20atm	140atm
Н	470	458	435
S	4.8	3.5	2.5

 Tableau IV.3 : les paramètres S, H pour T=300K et la pression intermédiaire 20atm

Pour T=290K

Р	1atm	20atm	140atm
Н	452	448	428
S	4.5	3.5	2.9

 Tableau IV.4 : les paramètres S, H pour T=290K et la pression intermédiaire 20atm

Pour T=280K

Р	1atm	20atm	140atm
Н	442	440	415
S	4.2	3.2	2.8

Tableau IV.5 : les paramètres S, H pour T=280K et la pression intermédiaire 20atm

D'après les relations thermodynamiques des différentes performances du cycle, et les données tirées à partir de diagramme T-S de l'azote, et pour faciliter des calcule nous avons fait un calcule numérique sur 'MATLAB'



Chapitre 5: Résultats et discussion

V.1. Influence de la pression intermédiaire sur les performances du cycle :

L'affichage des résultats est représenté dans les figures :

V.1. a. L'effet sur la masse liquéfié :



Figure V.1.1 : Diagramme de fraction de liquide en fonction de la pression intermédiaire pour différent i

Interprétation des résultats :

On remarque que : pour un **i** donné lorsque la pression intermédiaire augmente, la fraction du liquide va diminuer presque linéairement et la fraction de liquide diminue lorsque le **i** augment à une pression donnée.





Figure V.1.2 : Diagramme de travail en fonction de la pression intermédiaire pour différents i

Interprétation des résultats :

On remarque que pour une valeur donnée du rapport massique **i**, le travail W/m du système diminue avec l'augmentation de la pression intermédiaire.

Plus le rapport massique i augmente, plus le W/m diminue, et que la pente de

 $\frac{w}{m}$ est plus raid au début puis va être diminue.



V.1.c. Effet sur travail par unité de masse liquéfiée et le FOM :

Figure V.1.3 : Diagramme du travail de masse liquéfiée en fonction de pression

intermédiaire



Figure V.1.4 : Diagramme de FOM en fonction de pression intermédiaire

Interprétation des résultats :

On observe que le travail par unité de masse liquéfié $\frac{W}{m_f}$ passe par un minimum lorsque la pression intermédiaire augmente et la valeur minimale correspond à une pression intermédiaire égale 50atm. Par contre le FOM passe par un maximum lorsque la pression intermédiaire augmente et la valeur maximale correspond la même pression intermédiaire.
V.2. Influence de la température à l'entrée de compresseur :





Figure V.2.1 : Diagramme de la fraction de liquide en fonction de la température d'entrée

Interprétation des résultats :

On observe que Lorsque la température à l'entrée de compresseur diminue, la fraction en liquide augmente à une pression intermédiaire donné et pour **i** donné. Et toujours la fraction de liquide diminue lorsque le i augmente.





Figure V.2.2 : Diagramme de travail idéal en fonction de la température

Le travail idéal augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la température à l'entrée du compresseur. Le travail idéal n'est pas influencé par le **i**.





Figure V.2.3 : Diagramme de travail en fonction de la température

Le travail augmente lorsque la température augmente à une pression donnée pour i donné.



V.2.d. Effet sur le FOM et le travail par masse liquéfie :





Figure V.2.5 : Diagramme de FOM en fonction de la température d'entrée

Le $\frac{W}{m_f}$ augment lorsque la température à l'entrée du compresseur augmente à une valeur de **i** donné par contre le FOM et proportionnellement inverse de $\frac{W}{m_f}$.

Les valeurs de FOM se rapprochent entre elle à une température de 300K.

V.3. Influence de coefficient d'effet isotherme :

On définit un coefficient d'effet isotherme tel que :

•
$$\mathbf{E} = \frac{W_{ideal}}{W_{actuel}}$$

On varie de la valeur de E [0.90-1] et puis nous avons fait les calculs pour trouver

 W_{actuel}





Figure V.3.1 : Diagramme de travail actuel en fonction d'effet isotherme

On remarque que le travail de compression diminue linéairement lorsque le coefficient d'effet isotherme augment jusqu'à atteindre la valeur minimale pour un $\mathcal{E}=1$





Figure V.3.2 : Diagramme de travail actuel de masse liquéfié en fonction d'effet isotherme



Figure V.3.3: Diagramme de FOM en fonction d'effet isotherme

Et la même chose pour $\frac{W}{m_f}$ diminue linéairement à l'augmentation de coefficient d'effet isotherme. Par contre le FOM augmente avec l'augmentation de ϵ



V.3 La variation de FOM en fonction de y pour différent i :

Figure V.4.1. Diagramme de la variation de FOM en fonction de Y pour un i =0.6



Figure V.4.2 : Diagramme de la variation de FOM en fonction de Y pour un i =0.7





On remarque que lorsque la fraction de liquide diminue le FOM passe par un maximum puis il subit à une chute plus rapide.

Lorsque le **i** augment le **y** diminue car la quantité de masse du gaz détendu dans la vanne diminue et le FOM augment est la valeur maximale de FOM égale à 0.164 pour i=0.8

V.4 Conclusion :

L'analyse énergétique du cycle de Linde a deux compresseurs évaluée sur :

- La pression intermédiaire, température à l'entrée de compresseur, débit massique passe par la vanne.
- Le cycle de Linde est une modification du cycle de Linde Hampson, a pour but principal la réduction de travail requis aussi il réduite la fraction en liquide.
- La réduction de travail requis implique la réduction de taux de compression W=R T Ln $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ pour cela la compression fait en deux étapes.

- L'échangeur de chaleur est utilisé pour pré-refroidissement de gaz avant la détente.
- Il existe toujours une plage de rapport de pression dans laquelle le fonctionnement est meilleur.
- L'étude et l'économie globale sera basée sur tous les paramètres influents donc il faut faire un compromis entre la fraction de liquide et le travail par unité de masse liquéfie et le FOM.
- Le point de fonctionnement désiré correspond la pression intermédiaire ou le travail par unité de masse liquéfier est minimum.
- Les usines de liquéfaction des gaz typique fonctionnent avec :

i=0.8, P_3 =200atm, P_2 =40atm jusqu'à 50atm.

Conclusion générale

La demande croissante de l'azote liquide nous. Poussé nous à faire une étude thermodynamique sur un cycle de Linde de liquéfaction de l'azote.

Ce cycle de Linde est parmi les cycles le plus utilisé dans le monde et le plus performant dans la liquéfaction de l'air et l'azote.

L'objectif principal de ce travail est de déterminer le point de fonctionnement adéquat pour ce cycle, et obtenir une grande quantité de masse liquéfiée qui corresponde à un minimum de consommation d'énergie.

L'analyse thermodynamique et énergétique effectuée nous a permis de calculer et évaluer les échanges ou cour des transformations (travail, chaleur, quantité de masse, rendement ...).

Nous avons fait l'évaluation du cycle d'après la variation des quelques paramètres qui influent sur les performances de ce cycle :

- La pression intermédiaire.
- La température à l'entrée de premier compresseur.
- La fraction du gaz passant par la première vanne.
- Coefficient d'effet isotherme.

Nous avons utilisé dans notre travail un calcule numérique par 'MATLAB' pour trouver des résultats plus précis.

REFERENCES BIBLIOGRAPHQUES:

- [1] An introduction to cryogenics. Ph brun. CERN GENOVA.
- [2] Process design of turbo expander-based nitrogen liquefier.
- [3] Review A matter of degrees "a brief history of cryogenic" R.G. Ssurlock.
- [4] Thermodynamic Properties of Cryogenic Fluids "second edition".
- [5] Thèse doctorat « effet Thermique dans les Systèmes d'absorption » (université de Québec a trois rivière).
- [6] Froid industrielle « propriété physique au basse températures ».
- [7] mémoire fin d'étude en master de Medjdoul Hamza « SEPARATION CRYOGENIQUE DE L'AIR » 2015.
- [8] livre Thermodynamique de l'ingénieure .l'auteur d'Olivier Cleynen
- [9] The Linde group Réservoirs isolés sous vide pour le stockage d'azote,
 d'oxygène, d'argon et de dioxyde de carbone liquide.
- [10] stockage de gaz l'air cryogénique.
- [11] cryosystems, tout ce qu'il vous faut pour le stockage à basse températures.
- [12] cours de cryogénie département de génie mécanique université Saad
 Dahleb Blida.
- [13] Thermodynamique une approche pragmatique Yunes Cengel ,2009.
- [14] Cryogenic engineering Prof Milind Atrey.
- [15] Cryogenic Process Engineering Klaus D. Timmerhaus · Thomas M. Flynn

- [16] livre MASSON EDITEUR.Paris1970.
- [17] Société Air liquide France (azote pour cryogénie alimentaire ou pour les industrie chimique).
- [18] A thermodynamic review of cryogenic refrigeration cycles for liquefaction of natural gas.
- [19] mémoire fin d'étude AMIRAT MOHAMED CHERIF 'Étude thermodynamique et simulation du cycle de liquéfaction d'Azote' Annaba 2017.

Annexes



