



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT LMD

Spécialité : *Physique des gaz et des plasmas*

Par :

Mr Smahi Housseyn

Sur le thème

Etude des transferts thermiques d'un écoulement de fluide supercritique

Soutenue publiquement le 30 Avril 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Zine El Abidine BENTALHA	Professeur	Université Tlemcen	Président
Mr Djilali AMEUR	Maître de Conférences A	Université Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} Joanna DIB	Maître de Conférences A	Université Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr Nouredine RETIEL	Professeur	Université Mostaganem	Examineur
Mr Rachid SAIM	Professeur	Université Tlemcen	Examineur
M ^{me} Isabelle Raspo	Chargée de recherche	École centrale de Marseille	Invitée

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier *Dieu le Tout Puissant et Miséricordieux*, qui nous a donnés la force et la patience pour accomplir ce modeste travail.

Mes vifs remerciements à *Monsieur Djilali Ameur*, mon directeur de thèse qui m'a fait partager ses brillantes intuitions, ses connaissances et expériences dans ce milieu, tout en m'accordant sa confiance et son savoir-faire précieux. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à *Mme Joanna Dib*, pour ses précieux conseils, sa confiance et sa méthode de travail rigoureuse pour m'orienter en tant que co-directrice de thèse. J'ai eu l'honneur d'apprendre auprès d'elle afin de me développer scientifiquement et moralement.

Je remercie *Madame Isabelle Raspo*, cette thèse est le fruit d'une collaboration de plusieurs années avec elle, c'est à ses côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire.

J'adresse aussi mes sincères remerciements aux membres du jury à commencer par *Monsieur Zine El Abidine Bentalha*, Professeur à l'Université de Tlemcen qui nous a fait l'honneur de présider notre jury.

J'exprime ma gratitude à ceux qui les premiers ont jugé ce travail en acceptant d'être examinateurs de ce travail de thèse : Merci à mes rapporteurs *Monsieur Nouredine Retiel*, Professeur à l'Université Mostaganem et *Monsieur Rachid Saim*, Professeur à l'Université de Tlemcen.

Je remercie également l'Université de Tlemcen pour avoir mis à ma disposition le Supercalculateur ALTAIR, le Laboratoire de Physique Théorique de l'Université de Tlemcen pour son accueil et le Laboratoire M2P2 de la Centrale de Marseille de l'Université d'Aix

Marseille qui nous a permis de lancer une partie des simulations numériques sur le calculateur de Mme Isabelle Raspo.

Dédicaces

Je dédie ce travail à

A mes chers parents, je n'oublierai jamais vos sacrifices exprimés à mon égard, votre attention corrective et votre dévouement pour mon éducation.

À mon fils Ahmed Rassime

A la mémoire de ma femme qui nous a quittés et que Dieu le tout Puissant l'accueille en son vaste paradis.

Une dédicace particulière pour Naima et sa famille qui m'ont encouragé pour terminer ma thèse.

A tous les membres de ma famille.

A mes chers amis, pour tous les moments qu'on a partagés.

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	5
------------------------------------	---

Chapitre 1

<i>Introduction aux fluides supercritiques</i>	10
1.1. Définition d'un fluide supercritique et historique	11
1.2. Domaine hypercritique ou supercritique	14
1.3. Propriétés thermo-physiques du CO ₂ supercritique	18
1.3.1. Propriétés physiques.....	18
1.3.2. Propriétés du solvant	21
1.4. Mélanges binaires et solubilité d'un solide dans le CO ₂ supercritique	21
1.5. Quelques fluides supercritiques	24
1.6. Applications industrielles des fluides supercritiques	25

Chapitre 2

<i>Phénoménologie et instabilités thermiques</i>	29
2.1. Transfert de chaleur et de matière dans les fluides supercritiques	30
2.1.1. Convection dans un écoulement horizontal de fluide supercritique	30
2.1.2. Classification des différents régimes de transferts thermiques dans les fluides supercritiques	31
2.1.3. Effet du mélange dans le domaine supercritique.....	31
2.2. Instabilités thermo-convectives	32
2.2.1. Convection naturelle	32
2.2.2. Convection forcée.....	33
2.2.3. Convection mixte	33
2.2.4. Instabilité de Rayleigh	34
2.2.5. Instabilité thermo-convective de Rayleigh-Bénard.....	36
2.2.6. Instabilité de Poiseuille-Rayleigh-Bénard	38
2.2.7. Instabilité de Marangoni	38
2.3. Adsorption et désorption dans les fluides supercritiques	39
2.3.1. Modèles d'adsorption.....	43
2.3.1.1. Modèle de Langmuir.....	43
2.3.1.2. Modèle de Freundlich	45
2.3.2. La désorption	46
2.4. Solubilité du naphthalène dans le CO ₂ supercritique.....	47

2.5.	Microfluidique supercritique	48
2.6.	Effet piston	50

Chapitre 3

Modélisation mathématique et résolution numérique		52
3.1.	Modélisation mathématique	53
3.1.1.	Position du problème	53
3.1.2.	Equations adimensionnelles de Navier-Stokes	54
3.2.	Résolution numérique	61
3.2.1.	Introduction	61
3.2.2.	Méthode spectrale	62
3.2.2.1.	Transformée de Fourier	63
3.2.2.2.	Le développement discret de Fourier	64
3.2.3.	Discrétisation spatio-temporelle	64
3.2.4.	Résolution des équations de Navier-Stokes	66
3.2.5.	Méthode numérique employée dans la thèse	67
3.2.5.1.	Calcul des variables thermodynamiques	68
3.2.5.2.	Solution des équations de Navier-Stokes	69

Chapitre 4

Résultats et discussions		72
4.1.	Introduction	73
4.2.	Effet de proximité au point critique	74
4.2.1.	Stabilité et convergence vers l'état stationnaire	75
4.2.2.	Transfert de chaleur et de masse à proximité du LCEP	80
4.2.3.	Effet de proximité LCEP sur l'adsorption	87
4.3.	Effet du chauffage	91
4.3.1.	Chauffage et transfert de masse	92
4.3.2.	Champ de vitesse	93
4.4.	Effet du confinement	95
4.4.1.	Effet du confinement sur l'adsorption	96
4.4.2.	Profil de perturbation de la fraction massique	97

Conclusion générale et perspectives		99
--	--	-----------

Références		102
-------------------------	--	------------

الملخص **113**

Abstract **113**

Résumé **113**

Table des figures

Figure 1. Diagramme de phase d'un corps pur : Projection P-V-T [34].	15
Figure 2. Diagramme de phase d'un corps pur : Projection P-T[34].	16
Figure 3. Diagramme de phase d'un corps pur ; Projection P-V [34].	17
Figure 4. Densité du CO ₂ en fonction de la pression pour différentes températures [35].	19
Figure 5. Diagramme de phase P-T pour un système solide-FSC [36].	22
Figure 6. Diagrammes de phases P-T et y ₂ -T pour un système solide-FCS [31].	23
Figure 7. Entrée d'un réacteur multi-injection [45].	26
Figure 8. Convection naturelle (gauche) et convection forcée (droite) [57].	33
Figure 9. Cellule expérimentale de MRC (Microgravity Research Centre) [62].	35
Figure 10. Illustration de l'expérience de Bénard [62].	36
Figure 11. Principaux avantages du microréacteur supercritique [77].	49
Figure 12. Configuration physique [31].	53
Figure 13. Évolution temporelle de la température dans la couche limite chaude pour les trois températures initiales 308.15K, 309.15K et 318.15K.	76
Figure 14. Évolution temporelle de la température à mi-hauteur pour les trois températures initiales 308.15 K, 309.15 K et 318.15 K.	77
Figure 15. Profils verticaux de la température à x=L/2 pour 308.15K.	77
Figure 16. Profils verticaux de la température à x=L/2 pour 309.15K.	78
Figure 17. Profils verticaux de la température à x=L/2 pour 318.15K.	79
Figure 18. Évolution temporelle de la perturbation de pression pour les trois températures initiales.	80
Figure 19. (a) Isolines de la température pour un temps réel t=2.5t _{PE} (en haut) et t=430t _{PE} (en bas), (b) isolines de la perturbation de la fraction de masse w _i -w pour un temps réel t=2.5t _{PE} (en haut) et t=430t _{PE} (en bas) et pour une température initiale T _i =308.15K, avec le chauffage de 10mK.	81
Figure 20. (a) Isolines de la température pour un temps réel t=2.5t _{PE} (en haut) et t=430t _{PE} (en bas), (b) isolines de la perturbation de la fraction de masse w _i -w pour un temps réel t=2.5t _{PE} (en haut) et t=430t _{PE} (en bas) et pour une température initiale T _i =309.15K, avec un chauffage de 10mK.	82
Figure 21. (a) Isolines de la température pour un temps réel t=3.13s (en haut) et t=125.33s (en bas), (b) isolines de la perturbation de la fraction de masse w _i -w pour un temps réel t=0.59s (en haut) et t=127s (en bas) et pour une température initiale T _i =318.15K, avec un chauffage de 10mK.	83
Figure 22. Champ de vortacité (lignes noires) avec les isolines de w _i -w dans la partie centrale de la cavité (au-dessus de la plaque chauffante) pour les trois conditions initiales.	84
Figure 23. Évolution du nombre moyen de Sherwood par rapport à la température initiale : comparaison entre nos résultats (croix rouges) et la corrélation (carrés noirs) proposée par Lim et al [92].	86
Figure 24. Profil sur la limite inférieure à t=128s de la perturbation de la fraction massique relative pour les trois températures initiales.	88
Figure 25. Evolution temporelle de la perturbation de la fraction massique relative pour les trois températures initiales.	89
Figure 26. Profils de vitesse verticale pour les trois températures initiales.	91

Figure 27. Isolignes de température (colonne de gauche) et perturbation de la fraction massique $(w_i-w)/w_i$ (colonne de droite) pour les quatre valeurs de ΔT (20, 30, 50 et 100mK respectivement) et une hauteur $H=1\text{mm}$	92
Figure 28. Champ de vitesse avec les isolignes de $(w_i-w)/w_i$ dans la partie centrale de la cavité (au-dessus de la plaque chauffée) pour (a) $\Delta T=10\text{mK}$, (b) $\Delta T=20\text{mK}$, (c) $\Delta T=50\text{mK}$ et (d) $\Delta T=100\text{mK}$, et une hauteur $H=1\text{mm}$	94
Figure 29. Profils de la perturbation de la fraction massique relative sur la limite inférieure pour les quatre ΔT ($H=1\text{ mm}$).	95
Figure 30. Perturbation de la fraction massique $(w_i-w)/w_i$ (colonne droite) et isolignes de température (colonne gauche) pour un chauffage de 100mK, $T_i = 308,15\text{K}$ et pour trois valeurs de hauteur $H = 1\text{ mm}$, 0.5mm et 0.25mm	96
Figure 31. Profils de la perturbation de la fraction massique relative à $t = 4\text{s}$ sur la limite inférieure pour $\Delta T = 100\text{mK}$ pour trois valeurs de hauteur $H = 1\text{ mm}$, 0.5mm et 0.25mm	97
Figure 32. Evolution temporelle du nombre de Sherwood moyen pour $\Delta T = 100\text{mK}$ pour les trois valeurs de hauteur $H = 1\text{ mm}$, 0.5mm et 0.25mm	98

Table des tableaux

Tableau 1. Comparaison entre les propriétés d'un liquide, d'un fluide supercritique et d'un gaz [32].	14
Tableau 2. Propriétés physiques du CO ₂ à l'état gazeux, supercritique et liquide [36].	20
Tableau 3. Coordonnées critiques de divers fluides [34].	24
Tableau 4. Propriétés physiques des composants étudiés [38].	59
Tableau 5. Valeurs initiales de la température, la fraction massique et des coefficients de transport.	74
Tableau 6. Valeurs des paramètres adimensionnels pour les trois températures initiales.	75
Tableau 7. Temps caractéristiques pour les trois températures initiales, temps de l'effet piston t_{PE} , temps de diffusion thermique t_d et temps de diffusion massique t_{md}	75
Tableau 8. Nombre moyen de Nusselt et de Sherwood sur la plaque chauffante pour les trois températures initiales.	86
Tableau 9. Quantité moyenne adsorbée de soluté q_{mean} , à $t=128s$ pour les trois conditions initiales avec gravité et sans convection ($g=0$).....	90

Nomenclature

A_1	Coefficient de condensation
C_V	Capacité calorifique isochorique spécifique (J/kg.K)
C_P	Chaleur spécifique à pression constante (J/kg.K)
C_0	Vitesse du son (m/s)
D	Diffusivité (m ² /s)
E	Énergie (J)
Fr	Nombre de Froude
f	Vecteur des forces volumiques
g	Accélération de la pesanteur (m/s ²)
H	Hauteur caractéristique (m)
k	Constante
k_{12}	Paramètre d'interaction binaire
L	Longueur caractéristique (m)
Le	Nombre de Lewis
l_{12}	Paramètre d'interaction binaire
M	Masse molaire (g/mol)
Ma	Nombre de Mach
Nu	Nombre de Nusselt
N_{AVO}	Nombre d'Avogadro
n	Quantité de soluté adsorbé
n_m	Nombre de molécule adsorbé
P	Pression (Pa)

P_S	Pression de saturation (Pa)
P_{th}	Pression thermodynamique (Pa)
P_{hyd}	Pression hydrodynamique (Pa)
P_N	Polynôme de degré N
P_{N-2}	Polynôme de degré N-2
Pr	Nombre de Prandtl
p	Pression partielle
R	Constante de gaz parfait (J/mol.K)
Ra	Nombre de Rayleigh
Re	Nombre de Reynolds
r_{ads}	Taux de l'adsorption
r_{des}	Taux de désorption
S	Tenseur de déformation
Sh	Nombre de Sherwood
T_c	Température critique (K)
T	Température (K)
T_1	La température de la limite supérieure (K)
T_2	La température de la limite inférieure (K)
T_{cm}	Température critique de mélange (K)
t_{PE}	Temps de l'effet piston (s)
t_d	Temps de diffusion (s)
V	Vitesse (m/s)
V_{PE}	Vitesse de l'effet piston (m/s)
ν_1	Fréquence vibratoire (s^{-1})
w	Fraction massique

y_i Fraction molaire

Symboles

β Coefficient de dilatation thermique volumétrique (K^{-1})

ϕ Coefficient de fugacité

χ Compressibilité isotherme

λ Conductivité thermique (W/m.K)

α Diffusivité thermique (m^2/s)

$\nabla \cdot$ Divergence

$\bar{\tau}$ Dyade de stress visqueux

$\overline{U_k}$ Energie interne molaire partielle (J/mole)

θ_1 Fraction des sites d'adsorption occupés

θ_0 Fraction des sites libre.

ω Facteur acentrique

∇ Gradient

ρ Masse volumique (kg/m^3)

ρ_{cm} Masse volumique du mélange (kg/m^3)

ε Proximité au point critique

γ_m Rapport de capacité du mélange

θ Température (K)

τ Tenseur de contrainte visqueuse

μ Viscosité dynamique ($kg/m.s$)

ν Viscosité cinématique (m^2/s)

\overline{V}_k Volume molaire partielle (m³/mole)

Indices

Ads Adsorption

AVO Avogadro

c Critique

Des Désorption

i Valeur initiale

LCEP Lower Critical End Point

m Mélange

PE Effet piston

S Saturation

Abréviations

FSC Fluide supercritique

TRF Transformée Rapide de Fourier

Introduction
générale

Introduction générale

L'adsorption permet un transfert sélectif des espèces de la phase liquide vers un adsorbant solide. Lorsqu'un adsorbant est exposé à une phase liquide, les molécules de la phase liquide se diffusent sur sa surface. Le type d'isotherme d'adsorption d'un système particulier peut fournir une source d'information sur les caractéristiques de surface et les propriétés interstitielles de l'adsorbant. L'isotherme de type réversible est obtenu lorsque l'adsorption est limitée à quelques couches moléculaires. Cette condition est généralement satisfaite pour l'adsorption sur des matériaux microporeux ayant de petites surfaces externes tels que les carbones activés.

L'adsorption à partir de fluides supercritiques sur des surfaces ou des surfaces intérieures de particules poreuses, est plus complexe. Très proche de la température critique, l'isotherme d'adsorption peut présenter une forte poussée près de la pression critique tandis qu'une diminution de la quantité excédentaire adsorbée est observée pour les pressions plus grandes [1]. L'adsorption sur le charbon actif peut être associée à l'extraction supercritique des fluides (EFS) pour l'assainissement du sol. Le procédé EFS a déjà été utilisé dans l'assainissement du sol en utilisant à la fois du propane et du CO₂ comme solvant [2]. Il a été appliqué à des composés organiques de nature chimique différente, principalement des hydrocarbures de poids moléculaire élevé [3]. L'extraction de divers composés organiques comme le naphthalène, l'anthracène, l'hexachlorobenzène et le phénol du sol à l'aide de dioxyde de carbone supercritique a été signalée dans [4, 5]. La législation environnementale exige une faible concentration de contaminants dans le sol et par conséquent, lorsque le solvant supercritique est remis en circulation, le processus doit être presque exempt de contaminants. Avec les polluants volatils, la séparation du solvant et du soluté par décompression n'est pas suffisamment efficace pour atteindre la faible concentration requise dans le sol et une deuxième étape d'adsorption sur le charbon actif est nécessaire. Dans ce contexte, Madras et al. [6] ont proposé un processus combinant l'extraction supercritique et l'adsorption pour

la restauration des sols contaminés par des composés organiques de poids moléculaire élevé [7]. Les polluants organiques sont continuellement extraits à l'aide de dioxyde de carbone supercritique, puis déposés sur du charbon actif. Il a été constaté que le procédé fonctionnerait dans le mode optimal si la désorption du sol était effectuée à des températures basses suivies d'une adsorption à des températures élevées [8].

Quelques études théoriques et numériques ont été réalisées sur l'adsorption à partir de fluides supercritiques. Lucas et al [9] ont proposé un modèle tenant compte de l'équilibre (isotherme d'adsorption), de la diffusion dans le solide (coefficient de diffusion efficace), du transfert massique de la majeure partie de la phase liquide (solvant supercritique) à la surface du solide, de la dispersion axiale (coefficient de dispersion efficace) et d'une réaction d'adsorption/désorption réversible de premier ordre au site de surface solide. Le modèle à trois paramètres proposés pour l'adsorption supercritique du CO₂ sur le charbon actif permet d'ajuster les données expérimentales (acétate d'éthyle par exemple) avec une déviation moyenne inférieure à 8%. Pour une réaction générique hétérogène (pertinente pour l'adsorption/désorption), les simulations numériques montrent que le comportement hydrodynamique des fluides supercritiques peut s'associer au comportement critique de la solubilité des solides pour déclencher la réaction dans des mélanges supercritiques binaires dilués. Plus précisément, en chauffant le mélange d'un côté, l'effet piston (par l'augmentation forte et homogène de la pression qu'il provoque dans l'ensemble du fluide) provoque la libération d'une réaction hétérogène à la plaque opposée qui a été maintenue à la température initiale [10, 11]. Wannassi et al. [12] ont étudié l'adsorption dans un mélange binaire modèle, le mélange naphthalène-CO₂ près du point critique du solvant dans une cavité chauffée latéralement. Le comportement divergent de la constante d'équilibre et de l'effet piston a été pris en compte et leur influence sur le processus d'adsorption est soulignée. Les résultats ont montré que, très près du point critique, l'augmentation du chauffage de la paroi affecte

de façon remarquable la quantité adsorbée aux deux limites réactives et la fraction de masse à l'intérieur de la cavité.

Pour concevoir une usine d'adsorption, il est nécessaire d'avoir des modèles fiables de transfert de masse qui permettent de déterminer les conditions optimales de fonctionnement et l'échelle. Néanmoins, peu de tentatives ont été faites pour modéliser le processus d'adsorption supercritique [8, 13] et la plupart des efforts ont été concentrés sur l'extraction des fluides supercritiques [14].

Dans ce mémoire de thèse, l'adsorption d'un soluté modèle à partir de CO₂ supercritique est étudiée dans une petite cavité chauffée latéralement au moyen de simulations numériques 2D. Le naphthalène a été choisi comme soluté modèle parce que son équilibre de phase avec le CO₂ a été étudié en profondeur dans les travaux de Raspo et al [10, 11]. Les effets du chauffage et du confinement sont discutés. Les résultats montrent une forte influence de la hauteur de la cavité.

Le chapitre 1 se présente comme un chapitre d'introduction aux fluides supercritiques où le domaine hypercritique ou supercritique est défini et on montre les propriétés physiques du solvant CO₂ supercritique qui est l'un des fluides les plus utilisés en littérature à cause de son importance.

Dans le chapitre 2, on évoque les phénomènes de l'adsorption et le transfert de chaleur et de la matière dans les fluides supercritiques et on énonce les différents types de convection.

Le chapitre 3 comprend deux parties : Le premier partie porte sur une explication de notre modèle physique et mathématique employé dans cette étude. La deuxième partie est consacrée à une étude numérique pour la configuration employée par le biais d'une méthode spectrale.

Le dernier chapitre a été consacré aux résultats et à la discussion des différents phénomènes qui ont été étudiés dans ce travail afin d'éclairer sur la meilleure réaction

d'adsorption. Nous avons traité trois cas, le premier porte sur l'effet de l'approximation au point critique, le deuxième sur l'effet du chauffage appliqué au-dessous de la cavité, et le dernier porte sur l'effet du confinement.

Chapitre 1

Introduction aux fluides supercritiques

Sommaire

1.1.	Définition d'un fluide supercritique et historique	11
1.2.	Domaine hypercritique ou supercritique	14
1.3.	Propriétés thermo-physiques du CO ₂ supercritique	18
1.3.1.	Propriétés physiques.....	18
1.3.2.	Propriétés du solvant	21
1.4.	Mélanges binaires et solubilité d'un solide dans le CO ₂ supercritique	21
1.5.	Quelques fluides supercritiques	24
1.6.	Applications industrielles des fluides supercritiques	25

1.1. Définition et historique d'un fluide supercritique

Un fluide supercritique (FSC) est un fluide dont la température et la pression dépassent son point critique gaz-liquide. De plus, les propriétés physiques du fluide sont entre celles d'un liquide et d'un gaz dans l'état supercritique de la matière, ce qui constitue en fait un très bon solvant. En outre, les FSC sont vulnérables aux changements de température et de pression, de sorte qu'un petit changement de pression entraîne de grandes variations de la densité des fluides ainsi que de la solubilité des solutés. Plus précisément, à proximité du point critique, ces solvants accordables présentent de meilleures propriétés de transfert de masse par rapport à celles du solvant liquide en raison de leur coefficient de diffusion plus élevé et de leur viscosité plus faible.

Les applications potentielles des FSC ont connu une participation croissante et des progrès importants dans un large éventail de technologies industrielles, par exemple dans différentes industries pharmaceutiques concernant l'extraction de composés naturels d'intérêt biologique [15, 16], champs agro-alimentaires [17, 18], énergie [19] et de traitement des déchets [20, 21]. L'importance du dioxyde de carbone supercritique (scCO_2) a connu une hausse rapide au cours des dernières décennies. Il a été minutieusement examiné dans la majorité des processus de dépôts de fluides supercritiques (DFS) ou de croissance des cristaux et a fait l'objet de plusieurs recherches et publications [22, 23]. En fait, le DFS est une technique montante destinée à déposer des métaux et des métaux-oxydes sur les surfaces, et est particulièrement pertinente pour les processus technologiques visant à préparer des nanoparticules métalliques ou des films métalliques supportés [24, 25]. En outre, le DFS qui emploie du dioxyde de carbone supercritique est intéressante, car il présente de nombreux avantages pour des raisons économiques et environnementales : Il est ininflammable, non toxique, principalement peu coûteux et reste un solvant attrayant puisque la température critique du dioxyde de carbone (CO_2) est proche de la température ambiante.

De plus, le scCO_2 a été employé dans la plupart des dépôts parce qu'aucun déchet liquide n'est produit, aucun résidu de solvant n'est laissé sur le substrat et les taux de transfert massique sont rapides par rapport à ceux des liquides [25]. En outre, la vitesse de dépôt du substrat peut être contrôlée en variant la pression et la température du solvant supercritique.

De plus, les FSC présentent des qualités très intéressantes dans plusieurs processus potentiels, y compris l'extraction des FSC pour la restauration du sol associée à l'adsorption sur le carbone actif [7]. Ce modus convient principalement aux composés organiques d'hydrocarbures de poids moléculaire élevé [26]. En fait, de nombreuses extractions organiques telles que celle de l'hexachlorobenzène, du phénol et du naphthalène provenant de sols employant du scCO_2 ont été signalées dans [26, 27]. Toutefois, en raison de la législation environnementale, une faible concentration de contaminants est obligatoire. Par conséquent, un processus presque exempt de contaminants est nécessaire lorsque le solvant supercritique est redistribué. En ce qui concerne les polluants volatils, la disjonction de solvant et de soluté par décompression reste inefficace pour atteindre le critère de faible concentration demandé, de sorte qu'une étape supplémentaire d'adsorption sur le carbone actif reste nécessaire. Dans ce contexte, Madras et al. [28] ont proposé un processus associant l'extraction supercritique et l'adsorption pour la décontamination du sol, ainsi que des composés organiques de poids moléculaire élevé. En fait, les polluants organiques sont constamment extraits par le scCO_2 avant d'être adsorbés sur du carbone actif. Il a été établi que si la désorption du sol est mise en œuvre à basse température, alors le processus fonctionne en mode optimal si la désorption est suivie d'une adsorption à haute température [6].

Bien que l'extraction du dioxyde de carbone supercritique soit la plus répandue, le processus d'adsorption utilisant le scCO_2 fait actuellement l'objet d'une plus grande attention et présente un certain nombre d'applications potentielles. En fait, plusieurs études ont étudié les différentes singularités d'adsorption supercritiques de nombreux systèmes [21, 27-29],

permettant ainsi un transfert sélectif des espèces de la phase liquide vers un adsorbant solide. De plus, Jha et al. [30] ont démontré que la chaleur d'adsorption ne dépend pas du soluté considéré. Lorsqu'un adsorbant est exposé à une phase liquide, les molécules du fluide diffusent sur sa surface. L'adsorption isothermique d'un système particulier fournit une source d'information sur les propriétés des pores adsorbants et les caractéristiques de surface. Lorsque l'adsorption est restreinte à quelques couches moléculaires, un isotherme de type réversible est ainsi obtenu. Cette condition est habituellement corroborée pour l'adsorption sur des matériaux microporeux de petites surfaces externes tels que les carbones actifs. Cependant, l'adsorption des FSC sur des surfaces ou des surfaces internes de particules poreuses est beaucoup plus complexe. En fait, dans un voisinage très proche du point critique, la constante d'équilibre d'adsorption est extrêmement sensible aux changements de température et de pression conduisant, en particulier, à une diminution de la quantité excédentaire adsorbée lorsque la pression est augmentée [12].

Ce travail se consacre à plusieurs simulations numériques afin d'étudier l'impact de la proximité du point critique [31], dans le but de tirer profil des propriétés thermodynamiques des FSC pour améliorer l'adsorption et assurer un transfert de masse efficace.

Lorsqu'un fluide se trouve dans des conditions de température et de pression au-dessus de son point critique, il entre dans un état appelé état supercritique ou « hypercritique ». Les propriétés supercritiques des fluides sont différentes de celle d'un gaz ou d'un liquide, mais se situent entre les deux. Effectivement, ces fluides possèdent une viscosité semblable à celle d'un gaz, une densité similaire à celle d'un liquide et une diffusivité nettement supérieure à celle d'un fluide liquide. Cela rend leur infiltration dans le milieu poreux plus aisée (voir Tableau 1).

Tableau 1. Comparaison entre les propriétés d'un liquide, d'un fluide supercritique et d'un gaz [32].

Propriétés	Liquide	FSC	Gaz
Masse volumique (k./m ³)	1000	100-800	1
Viscosité (Pa.s)	0.05 – 1	0.005 – 0.01	0.001
Diffusivité thermique (m ² /s)	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵

Suite à des essais avec des machines à vapeur vers la fin du XVII^{ème} siècle et au début du XVIII^{ème} siècle, une multitude de chercheurs s'est penchée sur le comportement des fluides sous des températures et pressions élevées. En 1822, Caniard de la Tour a introduit une sphère en silex dans une chambre partiellement remplie de liquide et fermée, motivé par son intérêt pour l'acoustique. Le bruit causé par l'impact de la bille à l'interface entre la vapeur et le liquide a cessé à une certaine température, en raison de la dissipation de la limite entre les phases gazeuse et liquide. C'est ainsi que le domaine supercritique a été découvert.

1.2. Domaine hypercritique ou supercritique

La technologie supercritique est parmi les moyennes plus économiques dans le domaine de mécanique des fluides pour résoudre beaucoup de problème à cause de leur capacité de compréhension et de prédiction des équilibres de phases.

Lors des processus de production de poudres, il est essentiel de régler plusieurs paramètres afin d'optimiser la méthode. Il est donc capital de comprendre et de saisir les diagrammes de phases des systèmes dans les conditions d'utilisation. Cette section est dédiée à la présentation des équilibres de manière progressive en complexité, commençant par le diagramme de phases du CO₂ pur, suivi de ceux des mélanges binaires [33]. La Figure 1 illustre le diagramme de phases d'une substance pure, qui reflète le rapport pression-volume-température (P-V-T) en trois dimensions.

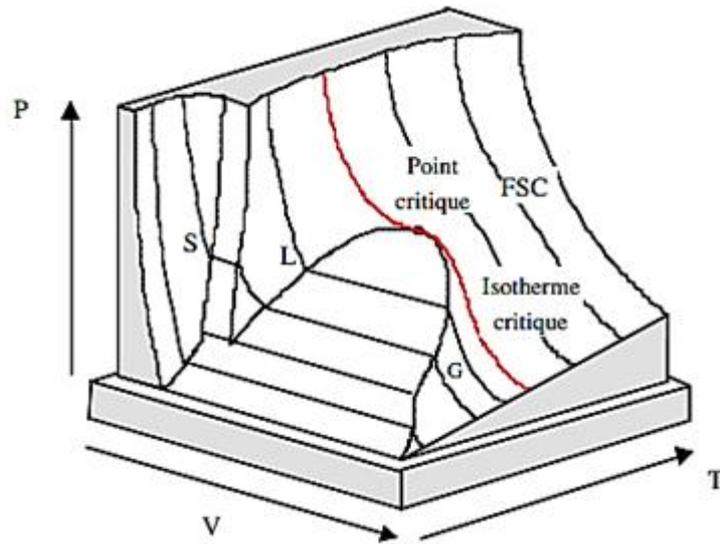


Figure 1. Diagramme de phase d'un corps pur : Projection P-V-T [34].

La projection du diagramme de phases dans le plan P-T est présentée sur la Figure 2. Les domaines d'existence des états solide (S), liquide (L) et gazeux (G) sont limités par les courbes d'équilibre biphasique : la sublimation (solide-gaz), la fusion (solide-liquide) et l'évaporation (liquide-gaz). La courbe d'équilibre entre le liquide et le gaz s'étend du point triple au point critique identifié par les coordonnées P_C et T_C , où les caractéristiques du liquide et du gaz deviennent indistinctes.

L'état d'un fluide est déterminé par l'énergie cinétique d'agitation de ses molécules et les potentiels des forces qui agissent entre ces dernières. Lorsque les forces intermoléculaires surpassent l'énergie cinétique d'agitation, le fluide se trouve à l'état liquide, sinon il se trouve à l'état gazeux possédant une structure moins organisée que lorsqu'il est à l'état liquide. De plus, l'énergie cinétique d'agitation s'accroît avec la température et, plus les molécules se rapprochent, plus les forces intermoléculaires dominent.

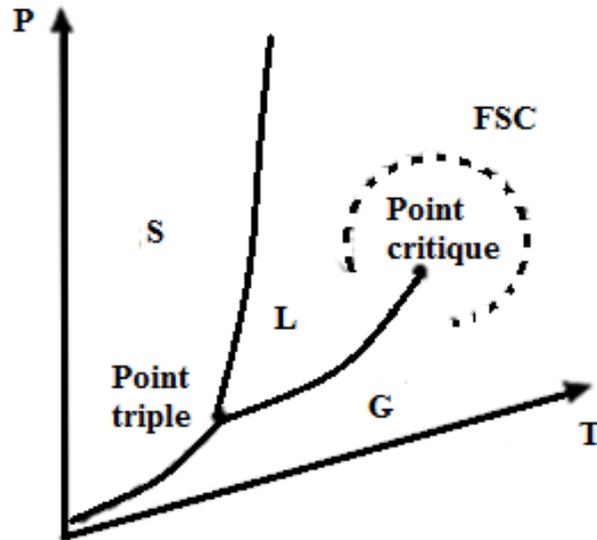


Figure 2. Diagramme de phase d'un corps pur : Projection P-T [34].

La Figure 2 illustre, dans le cadre de l'espace pression-température (P, T), les zones distinctives et spécifiques des états auxquels un corps pur peut se conformer à volume constant. Tout corps pur peut se présenter sous trois états : L'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Ces zones sont délimitées par des courbes de changement d'état, tout en étant l'endroit où les trois états de la matière coexistent, connu sous le nom de point triple. Le « point critique », qui est propre à chaque corps pur, fait référence à la condition où les phases liquide et gazeuse existent simultanément. Ce dernier est déterminé par la pression critique (P_c) et la température critique (T_c). Au-delà de P_c et T_c , l'interface entre le liquide et le gaz s'évanouit, laissant place à une phase unique. Ce domaine monophasique n'est autre que le domaine supercritique [34].

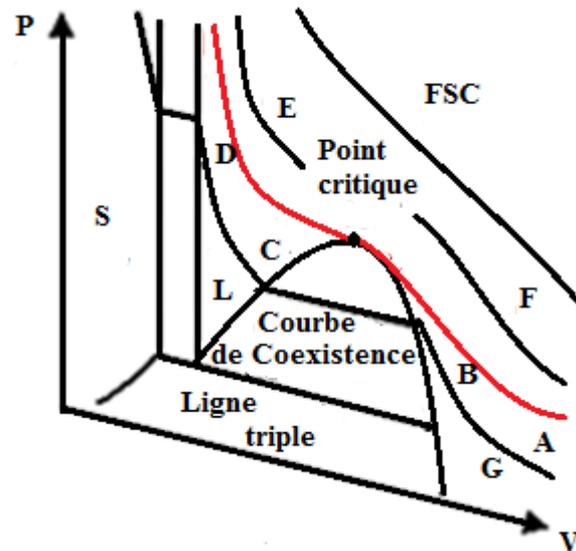


Figure 3. Diagramme de phase d'un corps pur : Projection P-V [34].

Le diagramme P-V des isothermes est illustré dans la Figure 3. La région diphasique est située en dessous de la courbe de coexistence, également connue sous le nom de courbe en « cloche ». La compression isotherme d'un gaz pur dilué G est responsable de l'accroissement de sa masse volumique, du point A au point B, sous les températures subcritiques. Dès que la région diphasique est touchée, une première goutte de liquide se forme et le gaz commence à se condenser en liquide, tout en maintenant une pression constante qui équivaut à sa pression de vapeur saturante. Il s'établit ainsi un équilibre entre le gaz, symbolisé par le point B, et le liquide, illustré par le point C. Quand la phase gazeuse disparaît, la compression provoque une élévation de la masse volumique de la phase liquide en suivant le trajet CD.

Dans le cas d'une compression à une température dépassant celle du point critique, aucune formation de seconde phase n'a été observée (trajet FE). La conversion du gaz dilué en un fluide se réalise sans altérer les caractéristiques physico-chimiques. La possibilité à parcourir le diagramme de phases sans traverser la ligne diphasique prévient la création d'interfaces liquide-vapeur et, par conséquent, les forces capillaires associées. Ces forces peuvent en effet provoquer la destruction de la matrice structurale du composé, comme par exemple dans le cas de la formation d'aérogels [34].

1.3. Propriétés thermo-physiques du CO₂ supercritique

1.3.1. Propriétés physiques

Le procédé du CO₂ supercritique, qui exploite le dioxyde de carbone dans des conditions spécifiques de pression et de température, agit en tant que solvant. Cette méthode, utilisée depuis près de 25 ans dans le secteur industriel, présente de multiples avantages. Elle offre la possibilité de travailler à une température tempérée dès 31°C, sans altérer les caractéristiques organoleptiques ni les principes actifs de l'extrait obtenu qui demeure dans un état proche de sa condition initiale.

En général, le CO₂ supercritique a la capacité de dissoudre des composés de faible poids moléculaire qui ne sont pas polaires. Avec une température critique basse (T_c avoisinant les 31°C), le CO₂ se positionne comme le leader des fluides industriels supercritiques : Il offre la possibilité de mettre au point des procédures à température réduite pour les produits sensibles à la chaleur. Par rapport à l'hexane, un solvant couramment employé dans le secteur alimentaire, le CO₂ supercritique ne présente pas de risque d'inflammabilité et soulève moins de préoccupations en matière de sécurité. La densité de celle-ci à une température de 31.1°C et une pression de 73.8 bar est approximativement 0.47 g/cm⁻³, tandis que la densité de l'hexane à une température de 20°C et à la pression atmosphérique se situe autour de 0.66 g/cm⁻³ [35].

Le CO₂ supercritique possède de nombreuses propriétés qui en font un solvant de choix (Figure 4) :

- ✓ Pas de solvant résiduel en fin de traitement (pompe sous pression atmosphérique) ;
- ✓ Non toxique ;
- ✓ Inerte chimiquement, aucun problème d'oxydation du produit ;
- ✓ Sans odeur ;
- ✓ Ininflammable ;

- ✓ Basse température critique.

De plus, la solubilité d'un grand nombre de solutés dans le domaine supercritique est dû à la précipitation de ce soluté résulté par la relaxation (retour du CO₂ à l'état gazeux), ce qui conduit à l'absence de solvant résiduel en fin du traitement et donc une récupération facile du CO₂, qui possède en outre une puissance de diffusion élevée ainsi qu'une densité proche du liquide dans le domaine des fluides supercritiques [36].

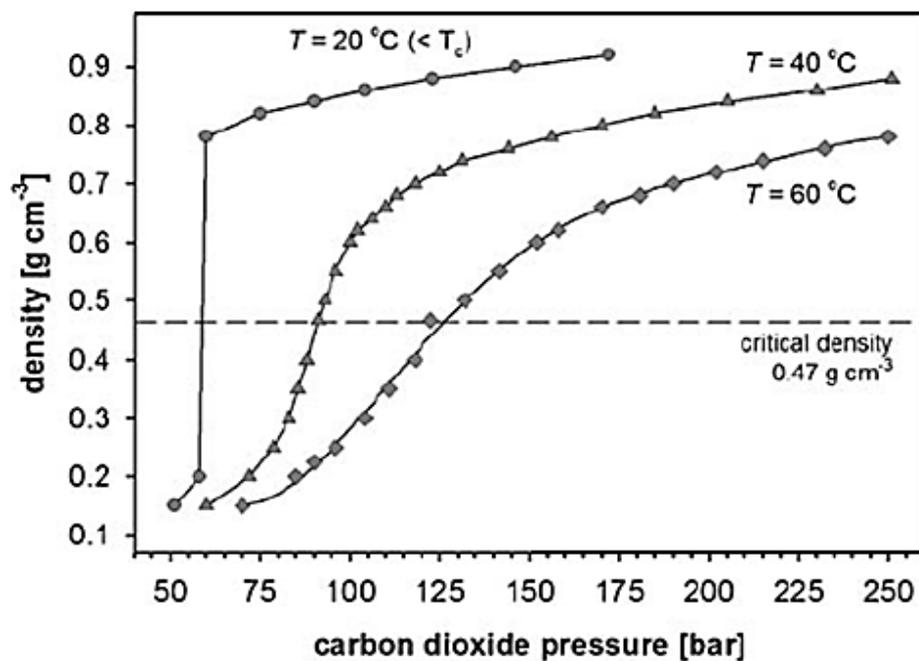


Figure 4. Densité du CO₂ en fonction de la pression pour différentes températures [35].

À l'instar de tout fluide en état supercritique, le CO₂ présente des caractéristiques qui oscillent entre celles d'un fluide gazeux et celles d'un fluide liquide. Nous avons la possibilité d'ajuster les caractéristiques en changeant les paramètres externes, comme la température et/ou la pression. On déclare donc qu'il détient un pouvoir de résolution à géométrie variable. Par instance, la densité d'un fluide supercritique peut fluctuer de celle d'un gaz à celle d'un liquide en modifiant la pression appliquée au fluide. Cette variation autorise une dissolution sélective d'un composé plutôt qu'un autre, ce qui favorise l'obtention d'un unique composé

lors de l'extraction [36] (Tableau 2). En outre, étant donné que la structuration de ces fluides varie promptement à proximité du point critique, un grand nombre de leurs propriétés physiques endurent également des fluctuations significatives. Le Tableau 2 affiche les caractéristiques physiques des FSC [36].

Tableau 2. Propriétés physiques du CO₂ à l'état gazeux, supercritique et liquide [36].

Propriétés	Gaz	CO ₂ Supercritique	Liquide
Masse volumique $\rho(\text{kg/m}^3)$	10^{-3}	0.47×10^3	$0.6 - 1.6 \times 10^3$
Diffusivité massique $D(\text{m}^2/\text{s})$	10^{-5}	10^{-7}	5×10^{-5}
Viscosité $\mu(\text{kg/m.s})$	10^{-5}	10^{-5}	10^{-3}

La viscosité d'un FSC est généralement supérieure à celle d'un gaz à la même température, tandis que sa masse volumique est plus importante. Dans la zone supercritique, le rapport entre ces deux quantités, désigné sous l'appellation de viscosité cinématique, une caractéristique physique déterminant la résistance à l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible, présente donc une valeur faible. En mécanique des fluides, on appelle convection naturelle, un processus qui survient lorsque le gradient provoqué par un mouvement traduit un transfert d'énergie thermique à l'intérieur d'un fluide en mouvement ou entre celui-ci et une paroi solide. Ce transfert d'énergie est effectué par la combinaison de deux modes élémentaires de transfert : L'advection et la diffusion. Le gradient peut s'appliquer à diverses grandeurs intensives telles que la température, la concentration d'un soluté ou la tension superficielle, et est inversement proportionnel à la racine carrée de la viscosité cinématique. Ce phénomène aura une importance capitale dans les transferts de grande masse au sein des FSC [37].

1.3.2. Propriétés du solvant

Aux alentours de la température critique, des masses volumiques significatives sont obtenues, sous une pression légèrement plus élevée que la pression critique. L'état des molécules à proximité du point critique est défini par une concurrence entre des systèmes dispersés par l'énergie cinétique d'agitation et structurés par les forces intermoléculaires. À l'échelle microscopique, c'est un état où les molécules ont la capacité de se mouvoir rapidement tout en conservant un ordre particulier. Ainsi, de modestes fluctuations de pression ou de température provoqueront d'importantes variations dans la masse volumique. La Figure 3 démontre cette caractéristique par la pente horizontale de l'isotherme critique à la pression critique, qui est associée à une compressibilité infinie [34].

1.4. Mélanges binaires et solubilité d'un solide dans le CO₂ supercritique

Le premier type d'équilibre binaire se rapporte aux équilibres impliquant uniquement des phases fluides. Puis, nous examinerons le cas des mélanges impliquant un solide et une ou plusieurs phases liquides. Dans le contexte des mélanges binaires solide-fluide supercritiques, la fusion du solide se produit à une température supérieure à celle critique du fluide supercritique. Il est intéressant d'examiner les deux diagrammes de phases illustrant le scénario d'un solide, appelé composé 2, en équilibre avec un FSC appelé composé 1 [38-41].

Le diagramme P-T pour un système solide-FSC, illustré à la Figure 5, s'applique aux mélanges dont les constituants présentent des similarités chimiques [40]. Les courbes (L-V)₁ et (L-V)₂, ainsi que les points C₁ et C₂, illustrent conjointement les courbes de pression de vapeur et les points critiques pour des composés purs. Les courbes (S-L)₂ et (S-V)₂ symbolisent les courbes de fusion et de sublimation du composé lourd, tandis que le point τ_2 indique son point triple. La courbe L=V représente la trajectoire critique du mélange.

La Figure 6 [31] illustre les diagrammes de pression-température P-T et composition-température y_2 -T. L'attribut essentiel de ce type de diagramme est que la ligne S-L-V et la courbe critique ne sont plus continues.

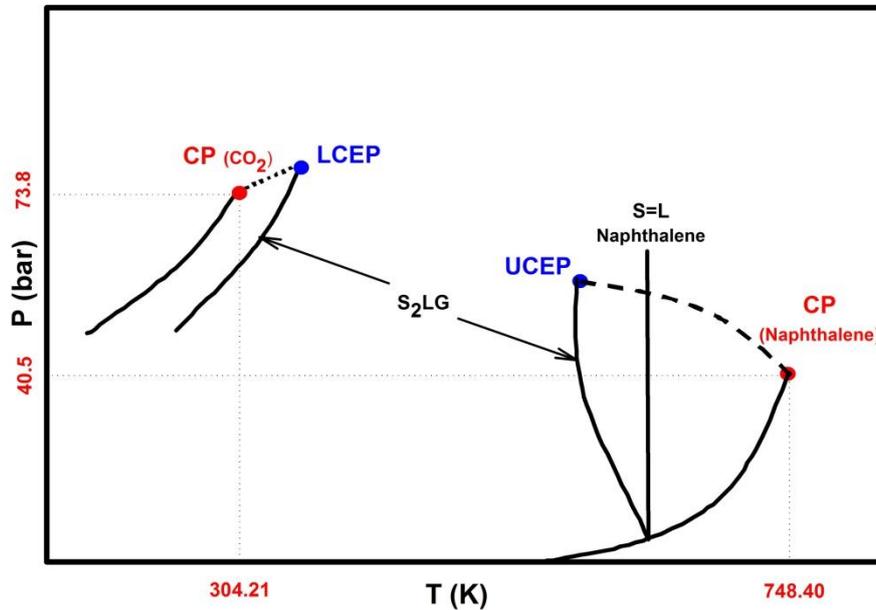


Figure 6. Diagrammes de phases P-T et y_2 -T pour un système solide-FCS [31].

La section de la ligne S-L-V, qui commence à l'endroit où trois états solides se rencontrent, finit à la rencontre avec la courbe critique L=V. La seconde branche, à une température inférieure, se termine aussi à l'endroit où elle croise la courbe critique L=V. Il n'y a qu'un équilibre solide-vapeur S-V entre ces deux extrémités de la ligne S-L-V. Lorsque les températures approchent le TLCEP (Lower Critical End Point), la courbe représentant la solubilité du solide montre un point d'inflexion à des pressions proches de la pression du LCEP. Pour chaque point critique, la courbe de vapeur devrait présenter une pente nulle dans le diagramme P-x. Cela entraîne une hausse significative de la solubilité de la phase solide dans la phase liquide à l'échelle locale. Si on élève la température, la solubilité du composé solide s'accroît. Cependant, la température ne peut pas être indéfiniment augmentée pour accroître la solubilité du solide car l'autre branche de la ligne S-L-V apparaît à plus haute

température. Cette autre phase commence à la température normale de fusion du solide et se conclut à l'intersection avec la courbe critique du mélange, à un point appelé « Upper Critical End Point » (UCEP). Ici, une caractéristique cruciale du mélange L-V se manifeste en présence d'une quantité excessive de solide, de façon comparable à ce qui a été observé au LCEP. On observe une hausse significative de la solubilité près de la pression de l'UCEP lorsque les températures sont légèrement inférieures à celle-ci, ce qui est dû au comportement du point critique du mélange liquide-vapeur [40].

1.5. Quelques fluides supercritiques

Une autre définition fréquemment adoptée des FSC est qu'un fluide est considéré comme supercritique lorsque sa température et sa pression dépassent conjointement les valeurs critiques. Le fluide supercritique est traditionnellement désigné sous les termes de gaz dense ou gaz comprimé. Le Tableau 3 ci-dessous présente quelques fluides supercritiques couramment rencontrés ainsi que leurs coordonnées critiques :

Tableau 3. Coordonnées critiques de divers fluides [34].

Fluide	Température critique (K - °C)	Pression critique (MPa)
Dioxyde de carbone	304.2 – 31.1	7.4
Ethane	305.3 – 32.2	4.9
Propane	369.7 – 96.6	4.2
Pentane	469.7 – 196.6	3.3
Ethylène	282.5 – 9.4	5.0
Ammoniac	405.5 – 132.4	11.2
Eau	647.2 – 374.1	22.1
Méthanol	512.5 – 239.4	7.8
Ethanol	516.2 – 243.1	6.4

Le dioxyde de carbone (CO₂) est soumis à un état supercritique à une température de 31,1 °C et une pression de 73,8 bar. Dans cet état, ce composé exhibe d'étonnantes propriétés de dissolution des substances organiques. À l'exception de nombreux solvants organiques non polaires tels que l'hexane ou le tétrachlorure de carbone, il n'est ni toxique ni combustible.

1.6. Applications industrielles des fluides supercritiques

De plus en plus, on s'intéresse à la mise au point de procédés technologiques alternatifs ayant un impact environnemental minimisé, comme la réduction de la consommation d'énergie et la réduction des résidus toxiques [42]. Le fluide supercritique est durable, respectueux de l'environnement et économique, et offre la possibilité d'obtenir de nouveaux produits. Son principal avantage réside dans la possibilité de séparer et de sécher le produit par simple expansion, tandis que le gaz peut être récupéré, recyclé et réutilisé sans avoir besoin d'étapes de purification.

Les avantages environnementaux de l'utilisation des FSC dans les procédés industriels, tels que la faible consommation d'énergie en cours d'exploitation, montrent son potentiel de remplacement de la distillation [43, 44]. En outre, les FSC ont d'excellentes propriétés de transfert de chaleur, et ont été étudiés en tant que fluides de transfert de chaleur respectueux de l'environnement.

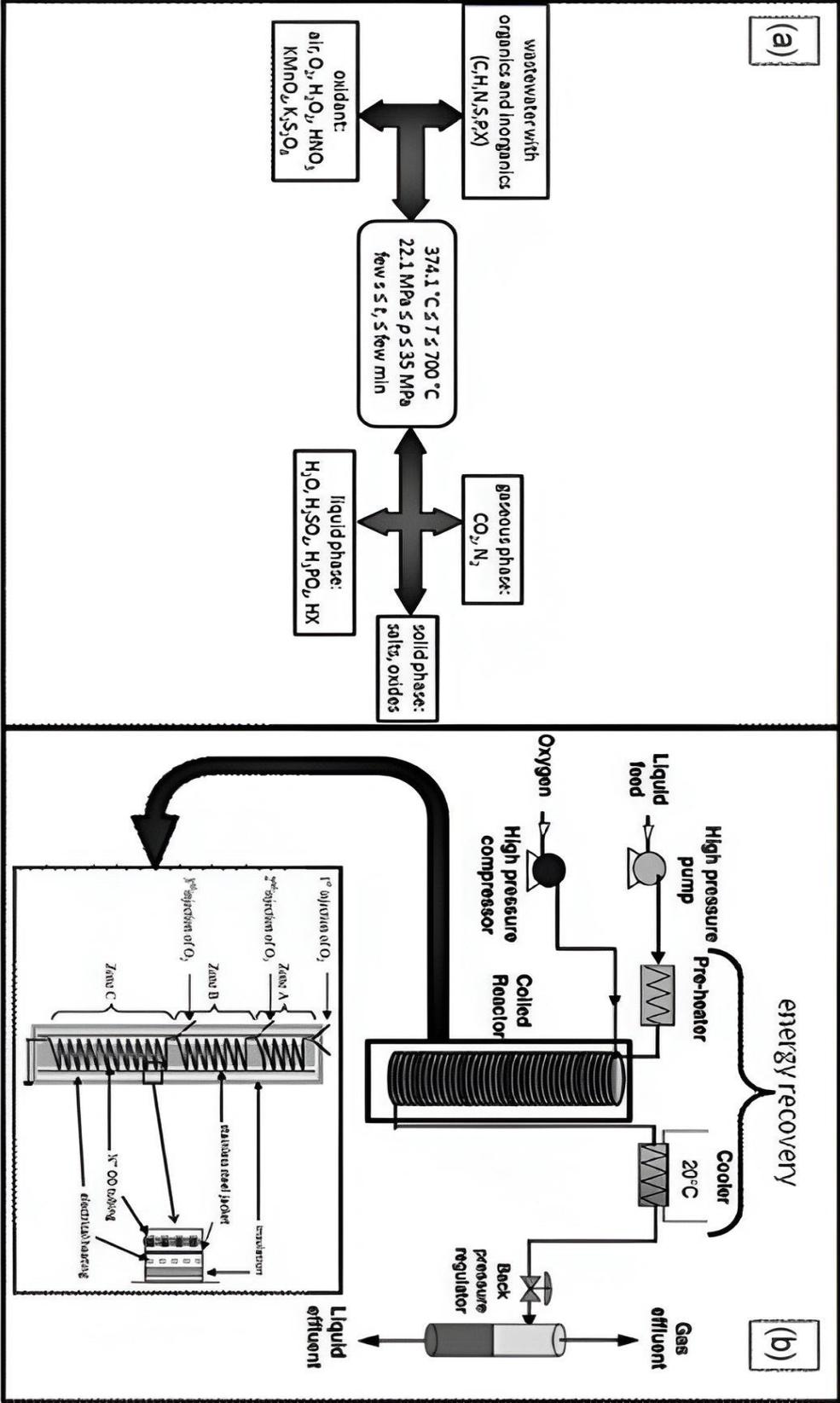


Figure 7. Entrée d'un réacteur multi-injection [44].

Un autre avantage majeur concerne la possibilité d'ajuster les propriétés thermo-physiques des FSC, telles que la diffusivité, la viscosité, la densité ou la constante diélectrique variant simplement la pression et/ou la température de fonctionnement. Ils ont été proposés comme alternative durable aux fluides utilisés aujourd'hui dans les systèmes de climatisation et de réfrigération (chlorofluorocarbures, ammoniac, dioxyde de soufre, propane) et qui sont des gaz à effet de serre toxiques ou puissants.

Les FSC sont déjà appliqués dans plusieurs processus développés à l'échelle commerciale dans les industries pharmaceutique, alimentaire et textile [45]. Des FSC sont employés pour la synthèse de nouveaux matériaux et de nouveaux supports catalyseurs tels que les aérosols, pour des techniques spéciales de séparation telles que la chromatographie et les procédés d'extraction [46, 47], et pour la formation de particules et la formulation de produits. Il existe plusieurs nouvelles applications développées à l'échelle industrielle, telles que l'extraction de solides et de liquides, le nettoyage à sec, la stérilisation à haute pression, la coupe à jet, le dépôt de couches minces pour la microélectronique, la séparation des produits à valeur ajoutée des bouillons de fermentation dans les domaines de la biotechnologie et comme solvants dans une vaste gamme de synthèses impliquant des métaux de transition [48].

Le scH₂O et le scCO₂ sont les fluides supercritiques les plus fréquemment utilisés pour substituer les solvants organiques. On recourt également à d'autres substances, mais particulièrement au propane supercritique pour la production de polyéthylène. De ce fait, scH₂O se présente comme un milieu de réaction particulièrement performant pour l'exécution de réactions d'oxydation. Néanmoins, c'est un environnement où les coordonnées critiques sont ardues à obtenir. En dépit de ces contraintes, le scH₂O trouve une application industrielle dans le domaine du traitement des eaux usées [49].

Parmi les applications importantes des fluides supercritiques est l'adsorption, à laquelle on s'intéresse dans ce travail. Cet intérêt découle de l'importance des applications telles que le

Introduction aux fluides supercritiques

stockage du gaz naturel et de l'hydrogène. De plus, il découle des différents comportements intéressants observés pour les fluides supercritiques qui ne se manifestent pas pour les fluides sous-critiques, comme un maximum dans l'adsorption isotherme, une pression excessive ou la fugacité lorsque la pression est suffisamment élevée [1].

Chapitre 2

Phénoménologie et instabilités thermiques

Sommaire

2.1.	Transfert de chaleur et de matière dans les fluides supercritiques	30
2.1.1.	Convection dans un écoulement horizontal de fluide supercritique	30
2.1.2.	Classification des différents régimes de transferts thermiques dans les fluides supercritiques	31
2.1.3.	Effet du mélange dans le domaine supercritique.....	31
2.2.	Instabilités thermo-convectives	32
2.2.1.	Convection naturelle	32
2.2.2.	Convection forcée.....	33
2.2.3.	Convection mixte	33
2.2.4.	Instabilité de Rayleigh	34
2.2.5.	Instabilité thermo-convective de Rayleigh-Bénard.....	36
2.2.6.	Instabilité de Poiseuille-Rayleigh-Bénard	38
2.2.7.	Instabilité de Marangoni	38
2.3.	Adsorption et désorption dans les fluides supercritiques	39
2.3.1.	Modèles d'adsorption.....	43
2.3.1.1.	Modèle de Langmuir.....	43
2.3.1.2.	Modèle de Freundlich	45
2.3.2.	La désorption	46
2.4.	Solubilité du naphthalène dans le CO ₂ supercritique.....	47
2.5.	Microfluidique supercritique	48
2.6.	Effet piston	50

2.1. Transfert de chaleur et de matière dans les fluides supercritiques

Par la suite, nous allons analyser la convection des fluides supercritiques en régime de turbulence. Plus précisément, nous nous focaliserons sur l'examen des diverses formes de convection présentes dans un écoulement turbulent horizontal de fluide supercritique [50].

2.1.1. Convection dans un écoulement horizontal de fluide supercritique

De façon générale, le terme convection désigne les mouvements causés par l'agitation thermique, qui entraînent des différences de densité parmi les molécules d'un liquide. On évoque la convection naturelle lorsque les variations de la masse volumique dues aux gradients de température peuvent provoquer le mouvement du fluide dans un écoulement non isotherme sous l'effet d'un champ gravitationnel. La convection forcée fait référence aux mouvements convectifs sous l'influence d'un dispositif de circulation. L'écoulement peut se poursuivre même en l'absence d'un gradient de température. En définitive, on qualifie de convection mixte la convection qui découle de l'association des effets de ces deux modes de convection précédemment cités [49].

Il y a peu de recherches sur les phénomènes de convection dans les écoulements horizontaux en ce qui concerne les fluides supercritiques. En raison des modifications significatives des propriétés thermo-physiques des fluides supercritiques, de nombreux chercheurs ayant étudié les écoulements horizontaux de ces fluides ont observé des phénomènes de convection mixte dans certains régimes d'écoulement. Ils ont également constaté que la convection naturelle entraîne une stratification de l'écoulement dans la zone supérieure [51]. Pour modéliser ce phénomène de convection mixte, plusieurs critères ont été définis afin de déterminer si la convection naturelle doit être prise en compte dans un écoulement horizontal de fluide supercritique [52, 53].

2.1.2. Classification des différents régimes de transferts thermiques dans les fluides supercritiques

Dans un écoulement de fluide supercritique, les fluctuations significatives des caractéristiques thermo-physiques des fluides peuvent entraîner diverses modalités de transfert thermique. On distingue trois catégories de régimes de transfert thermique :

- ✓ Un système optimisé où les valeurs du coefficient d'échange convectif dépassent celles dérivées des corrélations établies pour la convection forcée dans des fluides monophasiques présentant des propriétés thermo-physiques constantes, sous le point critique.
- ✓ Un régime normal standard où l'évaluation du coefficient d'échange convectif de l'écoulement, fondée sur les lois monophasiques sous-critiques, génère des résultats exacts.
- ✓ Un régime dégradé se manifestant par des valeurs du coefficient d'échange convectif considérablement plus basses que celles dérivées des corrélations de convection forcée monophasique [54, 55].

2.1.3. Effet du mélange dans le domaine supercritique

La microfluidique profite d'un rapport surface sur volume élevé, entraînant par conséquent une réduction significative des distances de transfert de masse et de chaleur. Par ailleurs, dans l'étude du phénomène de mélange, les petites échelles dictent généralement un régime laminaire aux flux. L'absence de turbulences ou de recirculation signifie que les mélanges dépendent essentiellement du processus de diffusion entre les fluides. Pour un flux laminaire monophasique traversant un capillaire, les coefficients de diffusion des molécules dans des fluides supercritiques sont habituellement deux fois plus élevés que ceux des liquides, ce qui conduit à une diminution considérable des temps de mélange. Il est possible

de noter que ces courts laps de temps de mélange sont effectués sans recourir à des micro-mélangeurs [56].

2.2. Instabilités thermo-convectives

On appelle convection thermique le transfert de la chaleur dans un gaz ou un liquide lorsque ses molécules sont en mouvement. L'éventail d'applications du transfert de chaleur par convection est si vaste qu'une énumération exhaustive serait impossible. La convection thermique a lieu chaque fois qu'un liquide ou un gaz est chauffé ou refroidi. Cela peut se manifester, par exemple, lors de l'ébullition de l'eau dans une casserole, du fonctionnement d'un radiateur de chauffage central, ou encore dans un échangeur de chaleur, qu'il s'agisse d'un évaporateur ou d'un condenseur.

Il existe trois types de convection :

- ✓ La convection naturelle, qui découle de la poussée d'Archimède ;
- ✓ La convection forcée, engendrée par une force extérieure ;
- ✓ La convection mixte, qui émane de l'interaction entre la poussée d'Archimède et cette force externe [57].

2.2.1. Convection naturelle

La convection naturelle, aussi appelée convection libre, fait référence au type de l'écoulement qui se produit quand un fluide est réchauffé sans qu'il y ait d'écoulement externe imposé. C'est la force d'Archimède, due aux changements de densité provoqués par la chaleur, qui provoque le mouvement du liquide.

On distingue quatre grandes catégories d'écoulement de convection naturelle :

- ✓ Les panaches, qui se forment en l'absence de murs proches ;
- ✓ La convection naturelle externe, observée lorsqu'une paroi est présente ;

- ✓ La convection naturelle interne, qui a lieu dans des espaces restreints avec une entrée et une sortie séparées ;
- ✓ La convection naturelle dans des espaces fermés ou partiellement ouverts.

2.2.2. Convection forcée

Pour la convection forcée, le mouvement d'un fluide est provoqué par une source d'énergie externe telle qu'une pompe. La figure 8 représente une petite comparaison des deux types de convection naturelle et forcée.

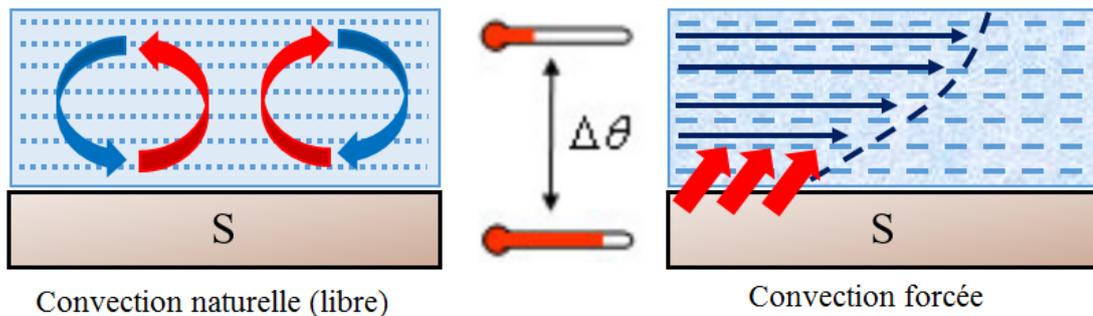


Figure 8. Convection naturelle (gauche) et convection forcée (droite).

2.2.3. Convection mixte

La convection mixte se réfère à une forme de convection qui combine des procédés de convection forcée et de convection naturelle, possédant des échelles comparables. L'impact principal des forces de flottabilité est de changer les distributions de vitesse et de température, ainsi que d'autres caractéristiques physiques, en comparaison avec leurs valeurs dans le contexte d'une convection forcée pure. Ainsi, les caractéristiques et les propriétés du transfert de chaleur par convection mixte se distinguent complètement de celles que l'on retrouve dans le cas de la convection forcée pure ou de la convection libre. Les deux types de convection, la convection naturelle et la convection forcée, peuvent se soutenir ou s'opposer l'un à l'autre, selon la manière dont le mouvement forcé se positionne par rapport au mouvement

gravitationnel, qui aura une importance primordiale. Si les effets de la pesanteur s'opposent au mouvement forcé, l'écoulement est freiné et le transfert thermique a tendance à diminuer et on parle alors de convection mixte contrariée. Si l'écoulement forcé est dans la même direction que l'écoulement libre (situation de la plaque verticale réchauffée dans un fluide en mouvement ascendant), les transferts sont intensifiés par rapport à la seule convection forcée, et on évoque alors la convection mixte assistée [58].

Ces fluides, en raison de leur position spécifique dans le diagramme des phases, possèdent des caractéristiques intermédiaires entre celles des liquides et des gaz, ce qui peut être mis à profit dans de nombreux procédés industriels (extraction, séparation...) [59]. Plusieurs ordres de grandeur font varier à cause de ces propriétés thermo-physiques. Un diagramme de stabilité de cette configuration est établi en fonction de trois paramètres : La proximité du point critique, la différence de température imposée à l'interface entre les deux couches, et l'épaisseur de la couche inférieure [60].

2.2.4. Instabilité de Rayleigh

Horton et Rogers [60] ont été les pionniers dans l'étude des instabilités thermo-convectives au sein de milieux poreux. Leur modèle illustre une analogie du problème de Rayleigh dans le cadre des milieux poreux.

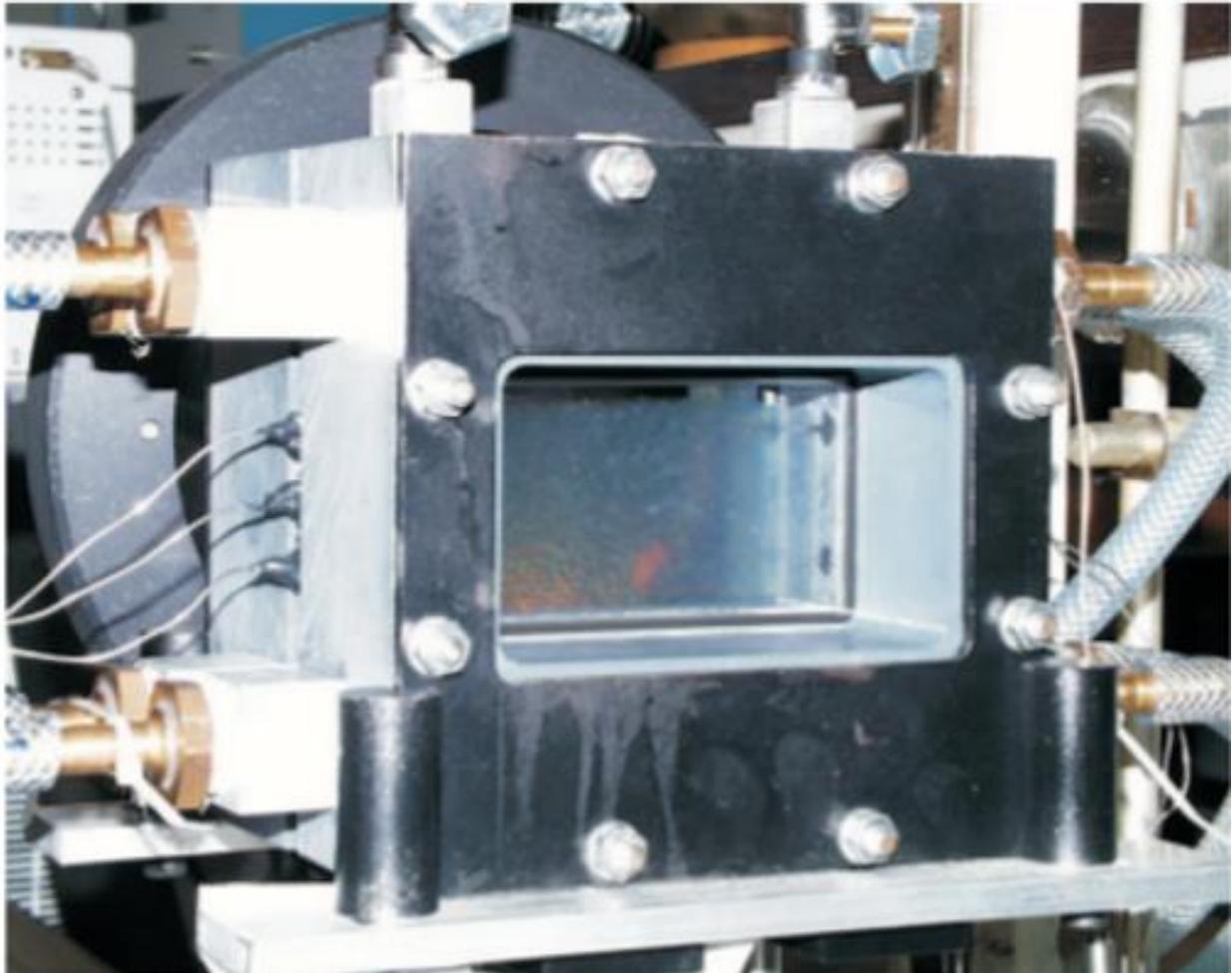


Figure 9. Cellule expérimentale de MRC (Microgravity Research Centre) [60].

Outre les nombreuses études théoriques sur le problème de Rayleigh dans les milieux poreux, il existe également des recherches expérimentales. Au Centre de Recherche en Microgravité (MRC) de l'Université Libre de Bruxelles, une cellule de convection a été développée (cf. Figure 9) dans le but d'examiner en particulier l'impact des fractures sur la convection dans un milieu poreux [60].

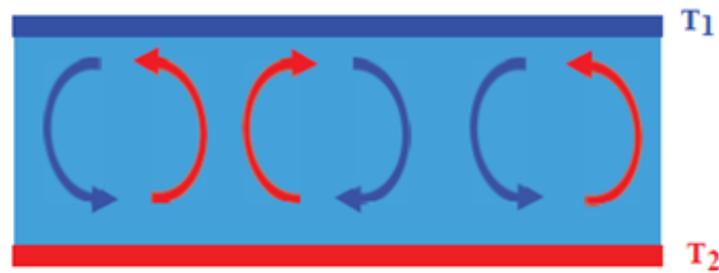


Figure 10. Illustration de l'expérience de Bénard [61].

2.2.5. Instabilité thermo-convective de Rayleigh-Bénard

La manifestation de l'instabilité thermo-convective de Rayleigh-Bénard se produit lorsqu'une couche de fluide confinée horizontalement est réchauffée par le bas et refroidie par le haut, tout en étant exposée à un champ gravitationnel. Ce phénomène a été largement étudié pour les fluides newtoniens, alors que les recherches sur les fluides non newtoniens sont nettement moins courantes. La première étude théorique et expérimentale concernant l'instabilité de Rayleigh-Bénard dans un fluide rhéofluidifiant, confiné entre deux plaques horizontales, a été menée par Tien et al. [58]. Bénard [61] a observé l'émergence de cellules de convection sous la forme de cylindres verticaux à base polygonale, qui se créent en raison de l'instabilité croissante de la solution pure par diffusion. Peu de temps ensuite, Lord Rayleigh présente une première explication physique des résultats que Bénard a obtenus. D'après son point de vue, l'apparition de la convection naturelle dans une couche infinie est liée au franchissement d'un seuil critique du gradient thermique appliqué. Cette question, connue sous le nom de « problème de Rayleigh-Bénard », traite de la stabilité et du mouvement d'un fluide, à la fois visqueux et incompressible, retenu entre deux plaques horizontales à des températures uniformes différenciées, comme démontré dans la Figure 10. La convection de Rayleigh-Bénard peut se manifester lorsqu'une couche de liquide est réchauffée par le bas et refroidie par le haut. Un gradient vertical de température est alors créé avec des couches supérieures de fluide plus lourdes que les couches inférieures. Quand un liquide est réchauffé par le bas, la portion inférieure du liquide se dilate et perd en densité par

rapport aux couches qui la surmontent. La zone inférieure, plus chaude et moins dense, a une propension à monter, alors que la zone supérieure, plus froide et plus dense, tend à descendre. La poussée d'Archimède est à l'origine du mouvement convectif, dont l'intensité est déterminée par la divergence de température entre le haut et la base de la couche de fluide concernée. La complexité de ce phénomène découle du fait que le champ de température est largement affecté par le mouvement de convection, qui transporte la chaleur du bas vers le haut dans le système analysé. Ainsi, la force qui motive le mouvement est également affectée par ce même mouvement. C'est un système non linéaire, fréquemment lié à de nombreux défis. L'état dans lequel le fluide reste stationnaire et présente une stratification de densité est appelé état conductif.

Si T_1 est supérieure à T_2 (où T_1 indique la température maximale et T_2 la température minimale), la poussée d'Archimède a pour effet de faire descendre le liquide froid vers le bas (en direction de la surface froide). Dans ce contexte, la gravité a un effet stabilisant et il n'y a aucun impact de la poussée d'Archimède. Toutefois, si T_1 est inférieur à T_2 , la poussée d'Archimède favorise le mouvement ascendant du liquide, rendant ainsi la gravité source d'instabilité. Sous certaines conditions, cela peut provoquer la formation de tourbillons qu'on appelle « tourbillons convectifs de Rayleigh-Bénard ». Dans cette situation, quand la différence de température atteint $T = T_2 - T_1$, les forces de poussée deviennent assez fortes pour surpasser les forces visqueuses, ce qui provoque un déplacement ascendant des particules chaudes et un déplacement descendant des particules froides. Le mouvement des particules est également limité par la diffusion thermique. L'antagonisme entre ces différentes puissances se fait ressentir à travers un nombre adimensionnel désigné comme le nombre de Rayleigh [57] :

$$Ra = \frac{\text{Poussée d'Archimède}}{\text{Force visqueuse} \times \text{Diffusion thermique}} = \frac{g \beta (T_2 - T_1) H^3}{\nu \alpha} \quad (2.1)$$

où

✓ g est l'accélération de la pesanteur (m/s^2) ;

- ✓ β est le coefficient de dilatation thermique volumétrique (K^{-1}) ;
- ✓ T_1 est la température de la paroi (K) ;
- ✓ T_2 est la température du fluide loin de la paroi (K) ;
- ✓ H est la longueur caractéristique (m) ;
- ✓ ν est la viscosité cinématique (m^2/s) ;
- ✓ α est la diffusivité thermique (m^2/s).

2.2.6. Instabilité de Poiseuille-Rayleigh-Bénard

Les écoulements de Poiseuille-Bénard ou de Poiseuille-Rayleigh-Bénard (PRB) font référence à des écoulements laminaires de convection mixte qui se manifestent dans un conduit rectangulaire horizontal, réchauffé de manière uniforme par le bas et refroidi de manière homogène par le haut. Ces derniers sont le résultat de l'association de deux sources de convection : un gradient horizontal de pression qui déplace le fluide dans la conduite, et un gradient vertical de température à la base de la génération des structures thermo-convectives [62].

L'écoulement de PRB a suscité beaucoup d'intérêt et d'études en raison de son importance primordiale dans diverses applications industrielles, y compris dans le domaine des dépôts de vapeurs chimiques (DVC). Dans cette procédure, un gaz inerte riche en réactifs est introduit entre des substrats réchauffés, ce qui favorise la création d'une mince couche par pyrolyse. L'épaisseur de la couche de dépôt est directement influencée par les phénomènes d'instabilité thermo-convective susceptibles de se produire lors de l'écoulement des gaz. De plus, l'écoulement de PRB trouve également son application dans le refroidissement ou la production de composants électroniques [57].

2.2.7. Instabilité de Marangoni

Lorsque deux milieux l'air et l'eau, par exemple sont en contact mais ne se mélangent pas, il apparaît une tension de surface. À l'échelle macroscopique, celle-ci est dominée par la gravité.

Sur le plan microscopique, notamment pour les films minces qui forment des bulles de savon, la tension de surface a une importance essentielle. Quand cette tension n'est pas régulière, par instance résultant d'une variation de température, le fluide commence à se mouvoir en raison de l'effet Marangoni. L'effet Marangoni a été nettement moins exploré dans les milieux poreux. Admettant les postulats discutables qui sous-tendent leur modèle, ainsi que l'explication rudimentaire de la tension superficielle qu'ils offrent, ils ont initialement prouvé que la loi de Darcy ne pouvait pas expliquer ce phénomène. L'explication principale est que cette loi suggère un modèle comparable à celui d'un fluide non visqueux d'Euler, rendant ainsi la définition des contraintes de cisaillement dans le milieu poreux saturé impossible [63].

2.3. Adsorption et désorption dans les fluides supercritiques

Kaiser a introduit le terme « adsorption » en 1881 pour décrire la condensation des particules gazeuses à la surface. L'adsorption est définie comme l'enrichissement d'un ou de plusieurs composants sur une couche interfaciale et est le processus par lequel des molécules d'un liquide ou d'un gaz entrent en contact et adhèrent à une surface solide. L'adsorption est également un processus exothermique résultant des forces agissant entre la surface solide et les particules dans la phase fluide. Les processus d'adsorption peuvent être physiques ou chimiques. L'adsorption physique se produit lorsque les forces de Van der Waals entre les molécules lient la molécule d'adsorption au substrat solide et le processus est réversible. L'adsorption chimique se produit lorsque des liaisons covalentes ou ioniques non réversible se forment entre les molécules d'adsorption et le substrat solide [64].

Dans de nombreux processus d'adsorption, le composant d'absorption est fermement retenu du liquide pour permettre l'élimination complète de ce composant du liquide avec très peu d'absorption des autres composants. La régénération ou l'absorption du composant peut être effectuée pour obtenir de l'adsorbant dans le concentré [65]. L'adsorption revêt une

importance critique dans diverses interfaces technologiques, environnementales et biologiques pour de nombreuses applications industrielles.

L'adsorption des substrats est utilisée dans de nombreux procédés catalytiques pour séparer les mélanges et modifier la concentration des composants à l'interface. Les simulations informatiques et les nouvelles techniques qui testent les interfaces onde-couche sont quelques-unes des approches qui ont aidé à réaliser des descriptions théoriques de l'absorption par le développement de modèles moléculaires.

Les adsorbants les plus courants sont les matériaux hautement poreux, notamment le carbone activé, l'alumine activée, la silice et les zéolites. La silice est un oxyde minéral finement divisé dont les propriétés superficielles ont été étudiées en profondeur. L'adsorption sur la silice est importante pour des applications telles que les milieux chromatographiques, les catalyseurs et les agents de renforcement du caoutchouc. La silice possède des propriétés d'adsorption uniques et la production répandue d'adsorbants de silice raffinée a influencé les méthodes utilisées pour séparer les mélanges complexes dans les industries chimiques, pharmaceutiques, environnementales et alimentaires. La production de silice liée chimiquement au type, la taille, la forme, la densité, et à la topographie souhaitée, a fait de ce dernier un matériau attrayant pour l'industrie de la séparation [66].

L'adsorption à des températures supérieures aux températures critiques est parfois appelée adsorption de fluide supercritique. Cependant, il y a une compréhension différente des fluides supercritiques. Par exemple, un liquide est dit « supercritique » lorsque sa température et sa pression dépassent la température et la pression au point critique [67]. Par rapport au comportement d'adsorption, l'adsorption des gaz sur les solides peut être divisée en trois sections de température typiques par rapport à la température critique :

1. Région sous-critique ($T < T_c$) ;

2. Région quasi critique ($T_c < T < T_c + 10$) ;
3. La région $T > T_c + 10$.

Les isothermes de la première région présentent la caractéristique d'absorption sous-critique alors que dans la troisième région, la caractéristique d'absorption supercritique apparaîtra définitivement. La deuxième zone isotherme comportera un mécanisme de transmission. La transition prendrait une méthode quelque peu continue si les isothermes des deux côtés de la température critique appartenaient à la même espèce, comme l'adsorption sur le carbone activé à petits pores. Toutefois, en cas de changement des espèces isothermes, une transition discontinue sur les espèces isothermes peut être observée dans la deuxième région, comme c'est le cas pour le gel de silice mésoporique [68]. Le facteur décisif dans une telle classification de l'absorption est seulement la température indépendamment de la pression, et c'est parce qu'un fluide ne peut pas subir une transition vers la phase liquide à des températures plus élevées que critique, indépendamment de la pression appliquée. Cette loi fondamentale de la physique définit les différents mécanismes d'adsorption de la région critique et supercritique. Pour la région sous-critique, la pression d'équilibre la plus élevée de l'adsorption est la pression de saturation P_S de l'adsorbant, dans laquelle la condensation se produit. Par conséquent, il est raisonnable de supposer que l'adsorbant dans la phase adsorbée est dans une large mesure dans l'état liquide, basé sur diverses théories de l'adsorption et de la thermodynamique. Cependant, la condensation ne peut pas se produire, quelle que soit l'ampleur de la pression appliquée à la région supercritique. Il semble qu'il n'y a pas une limite supérieure qui s'applique par la pression. Par conséquent, l'adsorption à haute pression est semblée à une adsorption supercritique.

Pour étudier et concevoir le processus d'adsorption, un modèle mathématique général pour l'absorption supercritique du dioxyde de carbone sur le carbone activé, a été développé, où il est impératif d'avoir des modèles fiables de transfert de masse qui peuvent reproduire le

comportement du processus. Cependant, peu de tests ont été effectués pour modéliser les processus d'adsorption supercritiques. L'équilibre d'adsorption supercritique joue un rôle important dans la détermination du comportement d'adsorption supercritique. Lucas et al. [67] ont étudié l'adsorption de l'acétate d'éthyle et du furfural à partir de dioxyde de carbone supercritique sur du carbone actif. Les charges d'équilibre mentionnées sont probablement les quantités maximales de soluté adsorbées par le carbone actif à des densités constantes de dioxyde de carbone supercritique.

Les données expérimentales ont été obtenues en mesurant la concentration du soluté dissous à la sortie d'une colonne remplie de carbone actif, jusqu'à ce que l'effluent atteigne une concentration constante. Cela permet de déterminer la capacité d'adsorption du carbone actif pour ces solutés spécifiques.

L'adéquation iso-adsorption a montré que le modèle de Langmuir pouvait corréler les données expérimentales pour l'éthylacétate de façon plus satisfaisante et simplement par rapport aux autres modèles testés, tandis que l'isotherme de Freundlich convenait pour s'adapter aux données d'adsorption sur le carbone actif [69].

Wannassi et al. [12] ont étudié l'adsorption dans un mélange de modèle binaire près du point critique dans une cavité latérale chaude. Le comportement variable de la constante d'équilibre et de l'effet piston est pris en compte et leur effet sur le processus d'adsorption est indiqué. La modélisation est basée sur l'intégration numérique d'équations différentielles en tenant compte des équations de Navier-Stokes ainsi que des échelles de diffusion d'énergie et de masse. Ce modèle permet de tracer des profils de température, de densité et de concentration adsorbée à différents moments. Quelques concepts de base sur la réponse du système au chauffage sont expliqués. Les résultats révèlent que le processus d'adsorption est affecté par l'effet combiné de plusieurs facteurs tels que la gravité et la proximité du point critique. En particulier, la quantité adsorbée montre une dépendance inverse du chauffage des

murs près du point critique, ce qui souligne la complexité d'un tel processus dans les systèmes binaires près des conditions critiques.

La désorption des solutés à partir de matrices solides poreuses se produit par trois étapes consécutives de transport de masse : La dissolution et la diffusion intra-particule de l'intérieur de la surface externe de la particule, le transfert massique de l'organique de la surface externe de la particule à la phase mobile en vrac et le transport en vrac de l'organique dans la phase mobile (fluide supercritique). En outre, l'équilibre thermodynamique de l'organique dans la phase solide à l'organique dans la phase fluide joue un rôle crucial dans le processus de désorption.

2.3.1. Modèles d'adsorption

Un certain nombre de modèles ont été développés pour décrire mathématiquement les isothermes de différentes températures d'absorption. Ces modèles sont utiles pour comprendre les interactions entre les composants du système d'adsorption tels que l'adsorption-adsorption-adsorbate et les interactions adsorbate-adsorbate. D'un point de vue technique, ils sont également utiles dans la conception et l'extension des processus d'adsorption.

2.3.1.1. Modèle de Langmuir

En utilisant la théorie cinétique des gaz (TCG), on peut décrire le type isotherme I en supposant que l'adsorption était limitée à une seule couche. La surface d'adsorption est considérée comme un ensemble de sites d'adsorption indépendants et fortement équivalents pour l'adsorption locale (une molécule par site). Si θ est une fraction des sites d'adsorption nuls, alors le taux d'absorption est directement proportionnel à la pression et la fraction des sites nuls de TCG :

$$r_{\text{ads}} = k P \theta_0 A_1 \quad (2.2)$$

Phénoménologies et instabilités thermique

où : $k = N_{\text{AVO}} / (2\pi M R T)^{1/2}$

avec

- ✓ θ est la fraction des sites d'adsorption occupés ;
- ✓ N_{AVO} est le nombre d'Avogadro ;
- ✓ P est la pression de l'adsorbant ;
- ✓ M est la masse molaire de l'adsorbant ;
- ✓ R est la constante du gaz parfait ;
- ✓ T est la température absolue.

D'autre part, le taux de désorption est proportionnel au nombre de molécules adsorbées et à l'énergie d'adsorption E et est donné par :

$$r_{\text{des}} = n_m \theta_1 v_1 e^{-E/RT} \quad (2.3)$$

où

- ✓ n_m est le nombre de molécules adsorbées dans une monocouche terminée ;
- ✓ θ_1 est la fraction des sites occupés ;
- ✓ v_1 est la fréquence vibratoire de l'adsorbant normale à la surface lorsqu'il est adsorbé ;
- ✓ $e^{-E/RT}$ représente la probabilité qu'une molécule adsorbée possède une énergie suffisante pour surmonter le potentiel net attractif de la surface.

À l'équilibre, les taux d'adsorption et de désorption sont égaux, ce qui équivaut à l'équation (2.2) et (2.3) et reconnaît que la fraction des sites libres $\theta_0 = 1 - \theta_1$ devient :

$$k P A_1 - \theta_1 k P A_1 = n_m \theta_1 v_1 e^{-E/RT} \quad (2.4)$$

ce qui implique :

$$\theta_1 = \frac{k P A_1}{n_m v_1 e^{-E/RT} + k P A_1} \quad (2.5)$$

où K est défini comme suit :

$$K = \frac{k A_1}{n_m v_1 e^{-E/RT}} \quad (2.6)$$

l'isotherme Langmuir est alors donné par:

$$\theta_1 = \frac{K P}{1 + K P} \quad (2.7)$$

L'énergie d'adsorption E est considérée comme constante en invoquant l'équation (2.6), qui suppose implicitement l'homogénéité de surface et l'absence d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Une grande valeur de K indique une forte liaison d'adsorption et plus la valeur de K est grande, plus grande est la couverture de surface fractionnaire à des valeurs T et P fixes, ou plus est la température requise pour une couverture de surface fractionnaire spécifiée à un P fixe. À de faibles valeurs de P , la fraction des sites couverts est directement proportionnelle à P , tandis qu'à des valeurs élevées de P , la fraction s'approche de l'unité de façon asymptotique et devient essentiellement indépendante de P [68].

2.3.1.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est une formule expérimentale qui décrit l'isotherme d'adsorption, où l'on observe une corrélation linéaire entre l'enregistrement de la capacité d'adsorption et celui de la pression (ou concentration) d'adsorption.

L'équation de Freundlich est exprimée comme suit :

$$n = K P^a \quad (2.8)$$

où

- ✓ n est la quantité de soluté adsorbé par unité de quantité d'adsorbant utilisée ;
- ✓ K et a sont des constantes empiriques ;

- ✓ α est la pression partielle d'équilibre (ou concentration) de l'adsorbant dans la phase de masse.

Les constantes expérimentales sont déterminées dans l'équation (2.8) en ajustant les données d'iso-adsorption. L'équation de Freundlich est l'un des isomères les plus utilisés de la température d'adsorption, bien qu'il manque une base théorique [70]. La valeur de l'équation de Freundlich se trouve dans les cas où l'adsorbant n'est pas réellement déterminé [71].

2.3.2. La désorption

La désorption par fluide supercritique a été réalisée dans une colonne à lit fixe pour désorber les composés nitrophénoliques de la bentonite modifiée organiquement. Les expériences ont été réalisées dans la séquence de synthèse d'organobentonite (HDTMA-B), puis d'adsorption de composés phénoliques sur organobentonite dans des solutions aqueuses, de désorption de composés phénoliques sur organobentonite à l'aide de fluides supercritiques et d'adsorption de nitrophénols sur organobentonite régénérée [1].

Les huiles d'écorces d'agrumes, obtenues par pression à froid, contiennent de grandes quantités de terpènes hydrocarbonés et de plus petites quantités de psoralènes. Certains de ces derniers composés peuvent présenter une activité phototoxique. La désorption de l'huile d'écorce de citron "Eureka" par le CO₂ supercritique à partir d'un adsorbant polaire a été réalisée pour éliminer sélectivement les terpènes d'hydrocarbures et les psoralènes en opérant à différentes densités de CO₂. Les différentes fractions obtenues ont été analysées par W-MS. Quatre fractions ont été caractérisées : Fraction terpénique, fraction déterpénée, cires et résidu. La fraction déterpénée contenait environ 76 % de terpènes oxygénés [2].

2.4. Solubilité du naphthalène dans le CO₂ supercritique

Johnston et coll. ont discuté des mélanges binaires où la deuxième composante est à faible volatilité. Lorsque la pression est quasiment nulle, le soluté n'existe que sous forme de vapeur et la portion moléculaire du soluté est l'unité. Ensuite, une chute initiale presque à zéro à très basse pression se présente lorsque le solvant est ajouté et que le soluté est dilué sans trop se dissoudre. Après étant proche de zéro, une augmentation de la solubilité autour de la densité critique du fluide, se présente lorsque la densité augmente rapidement avec la pression. Cette augmentation est due à la solubilité causée par les forces d'attraction entre le solvant et les particules dissoutes.

La solubilité solide dans le FSC se rapporte à sa formation dans la phase de vapeur. Les solides d'intérêt dans la plupart des processus du FSC sont peu volatils et diffèrent grandement du FSC par leur nature chimique. Le comportement de phase est complexe dans ces systèmes, en particulier en présence de solutés multiples. L'état fini d'un système binaire constitué d'un seul solide dans le FSC, fournit une base pour réduire le comportement de phase dans les systèmes multi-composants [72].

L'application la plus importante de l'approche de l'état consiste à calculer les matières solubles pour les solides relativement non volatils dans les fluides supercritiques. Pour analyser ce phénomène, on débute par l'égalité des espèces échappées à chaque étape. Cependant, comme le fluide (liquide, gaz ou liquide supercritique) n'est pas présent dans le solide (ou qu'il contient une quantité négligeable), deux simplifications se produisent. Premièrement, le critère d'équilibre ne s'applique qu'au soluté solide désigné par l'indice i . Ainsi une relation d'équilibre unique sera représentée comme suit [68] :

$$f_i^S(T, P) = f_i^{FSC}(T, P, y_i) \quad (2.9)$$

où les exposants S et le FSC se réfèrent respectivement aux phases solides pures et aux phases fluides supercritiques. Ainsi f_i^{FSC} peut être exprimé comme suit :

$$f_i^{\text{FSC}} = \phi_i^{\text{FSC}} y_i P \quad (2.10)$$

où

- ✓ y_i est la fraction mole du solide dans les phases gazeuses ;
- ✓ ϕ_i^{FSC} est le coefficient de fugacité de la phase gazeuse ;
- ✓ f_i^{S} est la fugacité du solide.

2.5. Microfluidique supercritique

Depuis le début des années 1990, la microfluidique a connu une expansion significative et s'est subdivisée en diverses sous-disciplines qui vont de la mécanique des fluides à la biologie, sans oublier la chimie. La microfluidique est basée sur l'écoulement de fluides à une petite échelle, généralement entre 10 et 100 μm . La recherche expérimentale dans ce domaine a commencé il y a plus de 150 ans, grâce aux contributions du médecin français Jean-Louis-Marie Poiseuille [73]. Grâce à la microfluidique, la miniaturisation des systèmes est devenue possible, permettant ainsi une réduction du volume requis. Ces systèmes permettent d'améliorer de manière significative le rapport entre la surface et le volume des fluides, ce qui rend possible l'utilisation de quantités de fluides nettement réduites (10^{-9} à 10^{-18} L). Ces caractéristiques ont rendu possible le travail à l'échelle du très petit.

Voici les principaux atouts qui ont favorisé la croissance de la microfluidique :

- ✓ Une parfaite compréhension des conditions expérimentales (température, débits) ;
- ✓ Une optimisation des performances analytiques (séparation, résolution, sensibilité)
- ✓ Une diminution des conditions requises (volume, pH, concentration en sels) ;
- ✓ Une baisse des coûts rendant possible l'utilisation de quantités minimales [74] ;
- ✓ Un accès indispensable aux mesures optiques et les observations.

Le terme « microfluidique supercritique » est issu de la fusion de la technologie microfluidique et de l'emploi du flux FSC. Cette association nous offre les atouts spécifiques du FSC conjugués à ceux de la microfluidique, tels que l'adaptabilité de la micro-fabrication en ce qui concerne la géométrie du canal, la transparence facilitant l'accès optique au milieu réactionnel, la diminution des dangers chimiques ou thermiques, les transferts de contrôle et un ratio surface/volume important.

En outre, en fonction de la configuration des dispositifs, la microfluidique supercritique facilite l'incorporation de méthodes analytiques pour les mesures. La Figure 11 ci-dessous résume les principaux bénéfices de la microfluidique supercritique tels que décrits par Marre et al. :

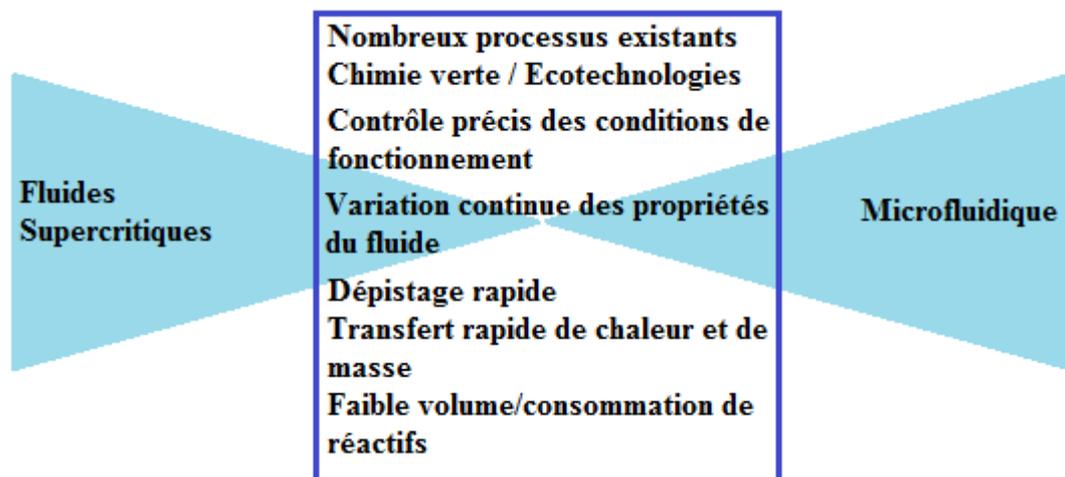


Figure 11. Bénéfices majeurs du microréacteur supercritique [75].

L'association de ces avantages attribue au microréacteur supercritique trois spécificités particulièrement attrayants en termes de processus :

- ✓ Le nombre de Reynolds peut être modulé sur une large gamme, allant des flux laminaires aux flux turbulents ;
- ✓ Mélange rapide dans le FSC ;
- ✓ La chute de basse pression le long du canal microfluidique.

2.6. Effet piston

Durant les années 1990, l'étude hydrodynamique et thermique des fluides non mélangés proches de leur point critique, sans la présence de la gravité, a mis en révélation l'effet piston. Cet effet provoque une thermalisation rapide et homogène du fluide conservé à volume constant. Ce chauffage adiabatique découle de la capacité hyperdilatante du fluide près de son point critique. Il traduit la transformation du travail des forces de pression en énergie thermique [76].

Hu et al. [23] ont étudié le processus de transfert thermique d'un mélange de fluide scellé près du point critique d'une vapeur liquide soumise à la diffusion de masse au-delà des limites. On a découvert que l'effet de piston de masse, un phénomène thermique rapide et efficace, peut se produire à la suite de trois mécanismes coopératifs ou concurrents : Vitesse limite, effet du four et changement de concentration. Ils ont présenté une proposition théorique pour formuler l'effet du piston de masse sur l'échelle de temps acoustique, y compris les amplitudes de forte houle, la propagation des vagues, l'efficacité énergétique, et la température qui a mesuré la performance de l'effet de piston de masse en termes de transfert d'énergie et de transformation thermique. Là où ils ont utilisé leur théorie sur le mélange $C_2H_6 - CO_2$ représentatif, nous présentons le comportement des différents indicateurs thermodynamiques dans la région critique sur toute la plage de concentration. La vitesse limite a été identifiée comme le principal facteur limitant l'efficacité du traitement thermique par comparaison avec des simulations numériques d'états initiaux et de conditions limites différents [77].

Près du point critique de la vapeur liquide, de fortes déviations de la thermodynamique et des relations de transfert correctes conduisent à un effet de piston. Hu et al. [23] ont effectivement étudié cet effet dans des cellules sphériques semi-critiques en conditions de microgravité et de faible turbulence thermique. Leur étude a utilisé des solutions numériques

pour modéliser les comportements thermodynamiques et les transferts de chaleur dans ces conditions. Les résultats montrent une température de masse réactive typique, ainsi qu'une efficacité de température élevée et stable, qui est déterminée par la nature particulière des fluides semi-critiques. La méthode de non-détermination dimensionnelle a été développée pour étudier les effets du rapport thermique spécifique sur l'effet du piston en simulant huit liquides semi-critiques. Les résultats ont montré que le rapport thermique spécifique est un indicateur efficace négativement lié au changement de température de masse non dimensionnelle [78].

Chapitre 3

Modélisation mathématique et résolution numérique

Sommaire

3.1.	Modélisation mathématique.....	53
3.1.1.	Position du problème.....	53
3.1.2.	Equations adimensionnelles de Navier-Stokes.....	54
3.2.	Résolution numérique.....	61
3.2.1.	Introduction.....	61
3.2.2.	Méthode spectrale.....	62
3.2.2.1.	Transformée de Fourier	63
3.2.2.2.	Le développement discret de Fourier	64
3.2.3.	Discrétisation spatio-temporelle	64
3.2.4.	Résolution des équations de Navier-Stokes.....	66
3.2.5.	Méthode numérique employée dans la thèse	67
3.2.5.1.	Calcul des variables thermodynamiques	68
3.2.5.2.	Solution des équations de Navier-Stokes	69

3.1. Modélisation mathématique

3.1.1. Position du problème

Le modèle physique consiste en un mélange dilué de naphthalène et de CO₂ supercritique, confiné dans une cavité rectangulaire de rapport d'aspect L/H = 10, où L représente la longueur de la cavité et H sa hauteur (voir la Figure 12).

Le naphthalène est l'espèce adsorbée sur la plaque inférieure chauffée comme le montre la Figure 12. Il a été sélectionné comme soluté modèle en raison de la disponibilité de ses données expérimentales de sa solubilité dans le scCO₂ [22], permettant une validation plus facile du modèle thermodynamique. Le mélange naphthalène-CO₂ peut être considéré comme un système de référence, représentatif des mélanges binaires d'intérêt pour les processus d'extraction (EFS) et d'adsorption des fluides supercritiques (AFS).

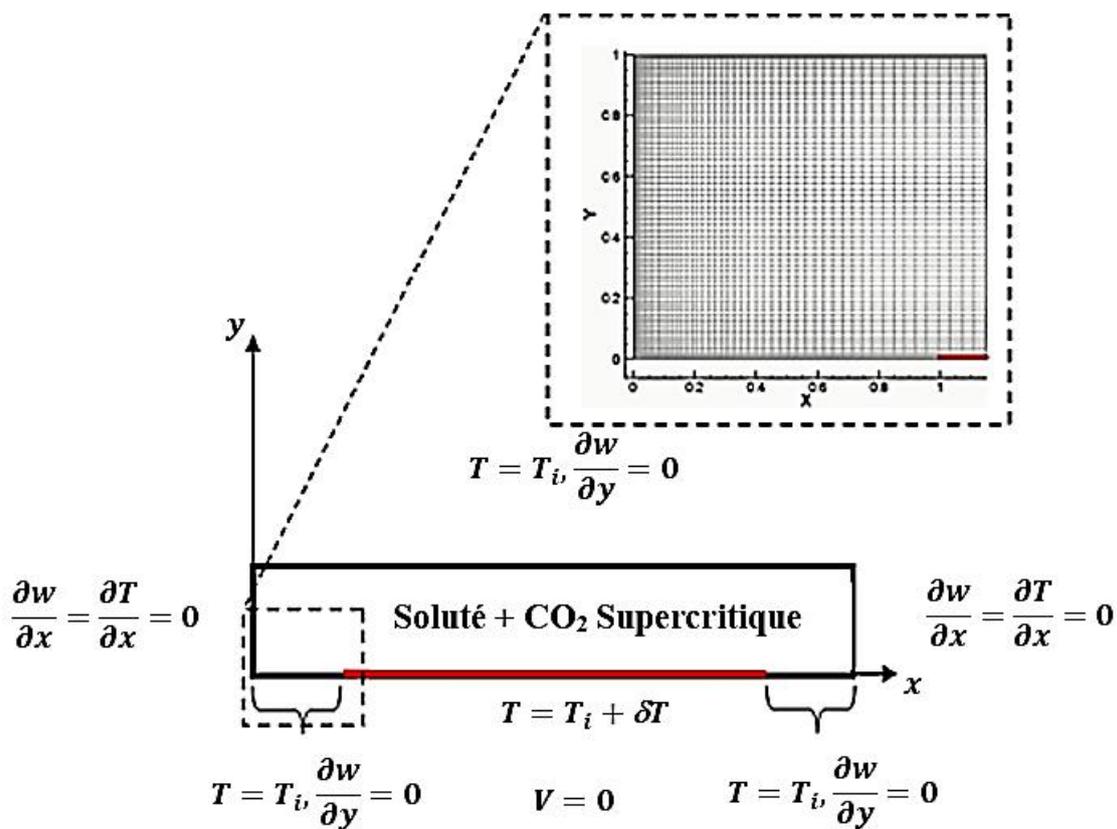


Figure 12. Configuration physique [31].

Initialement, à $t=0$, le fluide est supposé en équilibre thermodynamique à une température uniforme T_i légèrement supérieure à la température critique du mélange $T_{cm}=307.65\text{K}$. Ainsi, T_i s'écrit $T_i=(1+\varepsilon)T_{cm}$, où $\varepsilon=(T_i-T_{cm})/T_{cm}$ est un paramètre adimensionnel qui définit la proximité au point critique du mélange. Le mélange est saturé, c'est-à-dire que la fraction massique initiale w_i correspond à la solubilité du naphthalène dans CO_2 supercritique à la température T_i . Au temps $t=0$, le fluide a une masse volumique moyenne égale à la masse volumique critique du mélange $\rho_{cm}=470\text{ kg m}^{-3}$.

Un faible échauffement de l'ordre de quelques mK par seconde est alors progressivement appliqué au niveau de la plaque inférieure correspondant à $y=0$ (voir Figure 12).

Afin d'éviter les discontinuités entre les parties isothermes et chauffées de la limite inférieure, la fonction tangente hyperbolique suivante est employée :

$$\phi(x) = \left[\frac{\tanh(2x-4)-\tanh(-4)}{\tanh\left(\frac{2L}{H-4}\right)-\tanh(-4)} \right] \times \left[\frac{\tanh\left(\frac{2L}{H-2x-4}\right)-\tanh(-4)}{\tanh\left(\frac{2L}{H-4}\right)-\tanh(-4)} \right] \quad (3.1)$$

Ainsi, pour un chauffage ΔT égal à 10mK, 20mK, 50mK ou 100mK la température de la plaque inférieure est augmentée progressivement selon la formule :

$$\delta T(t) = \begin{cases} 0.5\Delta T \left[1 - \cos\left(\pi \frac{t}{t_{\text{chauffage}}}\right) \right] \phi(x) & \text{si } t \leq t_{\text{chauffage}} \\ \Delta T \phi(x) & \text{si } t > t_{\text{chauffage}} \end{cases} \quad (3.2)$$

3.1.2. Equations adimensionnelles de Navier-Stokes

Dans la modélisation numérique des écoulements compressibles à nombre faible de Mach, deux problèmes numériques se posent : Premièrement, les pas de temps des schémas explicites deviennent trop petits en raison du critère de stabilité CFL (courant de Freidrich Levy). Deuxièmement, les effets de diffusion inverse deviennent dominants lorsque les nombres de Peclet des écoulements sont inférieurs à l'unité ($Pe < 1$).

Pour résoudre ces problèmes, différentes approches ont été développées, notamment l'utilisation de méthodes spectrales basées sur des discrétisations Chebyshev-Fourier. Ces méthodes permettent de tenir compte des fortes variations de densité tout en négligeant les phénomènes acoustiques à des échelles de temps et d'espace très différentes définies par la vitesse du son. Elles sont appliquées à des écoulements de convection naturelle avec des résultats prometteurs [79, 80].

Puisqu'il s'agit de mélanges dilués avec le CO_2 comme composant majoritaire, les propriétés de transport telles que la viscosité dynamique μ , la chaleur spécifique à volume constant C_V et la conductivité thermique λ sont supposées égales à celles du CO_2 pur [81]. Comme l'échauffement des parois considéré dans cette étude est faible et que la divergence de C_V et μ près du point critique est faible, ces deux propriétés sont supposées constantes tout au long de la simulation et égales à leurs valeurs pour la condition initiale. On utilisera les valeurs données par le National Institute of Standards and Technology (NIST) pour μ [12]. D'autre part, la conductivité thermique λ est calculée à partir de la corrélation Arai et al.[82]. Le coefficient de diffusion de masse binaire D_{21} est modélisé avec l'équation de Wilke-Chang [83]. Toutes les propriétés de transport sont rendues adimensionnelles par rapport à leur valeur initiale.

Nous considérons le modèle mathématique des équations de Navier-Stokes compressibles 2D dépendant du temps, et les équations de diffusion d'énergie et de masse ainsi que l'équation d'état de Peng–Robinson qui prend en compte la divergence du coefficient de dilatation thermique β , la compressibilité isotherme χ et la chaleur spécifique à pression constante C_P près du point critique liquide-gaz du CO_2 . Le dioxyde de carbone et le naphthalène sont respectivement nommés composants 1 et 2.

Les équations gouvernantes sont résolues dans le cadre d'approximation à nombre faible de Mach [38] permettant de réduire les coûts de calcul tout en tenant compte

des variations de densité dues aux effets compressibles. Dans ce contexte, la pression P se décompose en deux parties : Une partie thermodynamique homogène dépendant du temps $P_{th}(t)$ et apparaissant dans les équations d'état et d'énergie, et une partie dynamique non homogène $P_{dyn}(x, y, t)$ apparaissant dans les équations de quantité de mouvement et en fonction du temps et de l'espace.

Nous avons utilisé la modification de l'approximation à nombre faible de Mach proposé par Accary et al [80] près du point critique afin de tenir compte de la forte stratification des fluides. Ainsi, les équations gouvernantes adimensionnelles s'écrivent [31] :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (3.3)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \rho \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} = -\nabla P_{dyn} + \frac{1}{Re} \Delta \mathbf{V} + \frac{1}{3Re} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{V}) + \frac{1}{Fr} \rho \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial t} + \rho \mathbf{V} \cdot \Delta \mathbf{T} = & -\frac{C_{v0}}{C_{vi}}(\gamma_0 - 1) \left[\mathbf{T} \left(\frac{\partial \mathbf{P}_{th}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{\rho, \omega} \right] (\nabla \cdot \mathbf{V}) + \frac{\gamma}{Re Pr} \nabla \cdot (\lambda \nabla \mathbf{T}) \\ & + \frac{1}{(\gamma-1)^2 Le} \nabla \cdot \left[(\bar{\mathbf{U}}_2 - \bar{\mathbf{U}}_1) + \frac{C_{v0}}{C_{vi}}(\gamma_0 - 1) \times \mathbf{P}_{th}(\bar{\mathbf{V}}_2 - \bar{\mathbf{V}}_1) \rho \mathbf{D}_{21} \nabla \omega \right] - \left[(\bar{\mathbf{U}}_2 - \bar{\mathbf{U}}_1) + \right. \\ & \left. \frac{C_{v0}}{C_{vi}}(\gamma_0 - 1) \times \left(\mathbf{P}_{th} - \mathbf{T} \left(\frac{\partial \mathbf{P}_{th}}{\partial \mathbf{T}} \right)_{\rho, \omega} \right) (\bar{\mathbf{V}}_2 - \bar{\mathbf{V}}_1) \right] \times \frac{1}{(\gamma-1)^2 Le} \nabla \cdot (\rho \mathbf{D}_{21} \nabla \omega) \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\rho \frac{\partial \omega}{\partial t} + \rho \mathbf{V} \cdot \nabla \omega = \frac{1}{(\gamma-1)^2 Le} \nabla \cdot (\rho \mathbf{D}_{21} \nabla \omega) \quad (3.6)$$

où

- ✓ u et v sont les composantes de la vitesse \mathbf{V} suivant les directions x et y respectivement ;
- ✓ ω est la fraction de masse ;
- ✓ γ est le rapport des chaleurs isobares et isochore spécifiques calculé à partir de l'équation d'état avec γ_0 et C_{v0} correspondant aux valeurs pour un gaz parfait ($\gamma_0 = 1.3$, $C_{v0} = 3R/M_1$) ;
- ✓ $\bar{\mathbf{U}}_K$ et $\bar{\mathbf{V}}_K$ sont respectivement l'énergie interne molaire partielle adimensionnelle et le volume molaire partiel.

Les nombres adimensionnels employés sont respectivement :

➤ Le nombre de Mach Ma :

$$Ma = \frac{V_{PE}}{C_0}$$

avec

✓ $C_0 = \sqrt{\gamma_0 \left(\frac{R}{M}\right) T_{cm}}$ est la vitesse de son ;

✓ $V_{PE}=H/t_{PE}$ est la vitesse caractéristique de l'effet piston où H est la hauteur de la cavité (m). On considère l'échelle de temps de l'effet piston [38] $t_{PE} = t_d/(\gamma - 1)^2$ comme étant le temps caractéristique, où t_d et γ sont respectivement le temps caractéristique de diffusion thermique et le coefficient de chaleur spécifique du mélange.

➤ Le nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{\rho_i V_{PE} H}{\mu_i}$$

où

✓ ρ_i est la masse volumique initiale du fluide ($kg.m^{-3}$) ;

✓ μ_i est la viscosité dynamique initiale du fluide (Pa.s).

➤ Le nombre de Froude Fr :

$$Fr = \frac{V_{PE}^2}{gH}$$

où g est l'accélération de la pesanteur.

➤ Le nombre de Prandtl Pr :

$$Pr = \frac{\mu_i \gamma C_{Vi}}{\lambda_i}$$

où

✓ C_{Vi} est la capacité volumique initiale ;

✓ λ_i est la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$).

➤ Le nombre de Lewis Le :

$$Le = \frac{\lambda_i}{\rho_i \gamma C_{Vi} (D_{21})_i}$$

λ_i et D_{21} correspondent respectivement à la conductivité et au coefficient de diffusion massique avec

$$D_{21} \frac{\partial w}{\partial y} = -K_a w \phi(x) \quad (3.7)$$

où K_a est une constante d'adsorption en fonction de la température et de la pression. Compte tenu des faibles différences de température ΔT prises en compte, K_a est linéarisé comme suit [12] :

$$K_a = K_{ai} + \left(\frac{\partial K_a}{\partial T} \right)_P (T - T_i) + \left(\frac{\partial K_a}{\partial P} \right)_T (P_{th} - P_{thi})$$

Les dérivées $(\partial K_a / \partial T)_P$ et $(\partial K_a / \partial P)_T$ dépendent de celles de la constante d'équilibre d'adsorption qui divergent près du point critique du solvant.

La relation suivante est utilisée pour définir $\theta(w)$:

$$\theta(w) = 1 - \left(1 - \frac{M_1}{M_2} \right) w$$

où M_1 et M_2 sont respectivement les masses molaires (kg/mol) des composants 1 et 2 du mélange.

L'état thermodynamique du mélange est décrit par l'équation d'état de Peng-Robinson dans le cadre de la théorie d'un seul fluide. Nous pouvons alors calculer la pression thermodynamique comme suit :

$$P_{th} = \frac{T \rho \theta(w)}{1 - \frac{b(w)\rho}{\theta(w)}} - \frac{a(T,w)\rho^2}{1 + 2 \frac{b(w)\rho}{\theta(w)} - \frac{\rho^2}{\theta(w)^2}} \quad (3.8)$$

où

$$a(T, w) = a_1(T)(1 - w)^2 + 2a_{12}(T)w(1 - w) + a_2(T)w^2,$$

$$b(w) = b_1(1 - w)^2 + 2b_{12}w(1 - w) + b_2w^2$$

avec

$$a_1(T) = 1.487422 \frac{T_{c1}}{T_{cm}} \frac{\rho_{cm}}{\rho_{c1}} \left[1 + \beta_1 \left(1 - \sqrt{T \left(\frac{T_{cm}}{T_{c1}} \right)} \right) \right]^2 ;$$

$$a_2(T) = 1.487422 \frac{M_1}{M_2} \frac{T_{c2}}{T_{cm}} \frac{\rho_{cm}}{\rho_{c2}} \left[1 + \beta_2 \left(1 - \sqrt{T \left(\frac{T_{cm}}{T_{c1}} \right)} \right) \right]^2 ;$$

$$a_{12}(T) = \sqrt{a_1(T)a_2(T)}(1 - k_{12}) ;$$

$$b_j = 0.253076 \left(\frac{\rho_i}{\rho_{cj}} \right), \text{ avec } j = (1,2) ;$$

$$b_{12} = \frac{1}{2} \left(b_1 \frac{M_1}{M_2} + b_2 \right) (1 - l_{12}) ;$$

$$\beta_j = 0.37464 + 1.54226\omega_j - 0.26992\omega_j^2, \text{ avec } (j = 1, 2)$$

où ω est un facteur acentrique (voir Tableau 4). Les valeurs a_i et b_i sont calculées à l'aide de la pression critique P_c , de la température critique T_c , et du facteur acentrique ω pour chaque composant.

Les propriétés physiques des composants purs utilisés dans le présent travail sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Propriétés physiques des composants étudiés [38].

Composé	v^2 (cm ³ /mol)	ω	P_c (bar)	T_c (K)
Dioxyde de carbone	-	0.2250	73.80	304.10
Naphtalène	0.1820	0.4396	28.97	878.78

La différence dans les propriétés infinies de dilution d'un soluté n'est pas spécifique au naphtalène mais plutôt c'est un comportement spécifique à tous les mélanges dilués.

L'état thermodynamique du mélange est décrit par l'équation d'état de Peng-Robinson dans le cadre de la théorie du fluide unique. Le coefficient binaire de diffusion de masse D_{21} (m²/s) est calculé à l'aide de l'équation de Wilke-Chang [83] :

$$D_{21} = 7.4 \times 10^{-15} \frac{T \sqrt{\phi 10^3 M_1}}{\mu v_{b2}^{0.6}} \quad (3.9)$$

où

- ✓ v_{b2} est le volume molaire de naphthalène au point d'ébullition (cm^3/mol) ;
- ✓ ϕ est le facteur d'association ($\phi = 1$ pour le CO_2).

Les paramètres d'interaction binaires k_{12} et l_{12} sont déterminés de manière à minimiser l'erreur entre les données de solubilité calculées et expérimentales. Ces deux paramètres dépendent de la température et sont obtenus par ces formules :

$$k_{12} = k'_{12} + k''_{12} \left(\frac{308.15}{T} - 1 \right)$$

et

$$l_{12} = l'_{12} + l''_{12} \left(\frac{308.15}{T} - 1 \right).$$

Les valeurs des paramètres d'interaction binaires prédites par les méthodes du moins carrées sont alors :

$$k'_{12} = 0.0395, k''_{12} = 0.0114$$

et

$$l'_{12} = -0.1136, l''_{12} = -0.3103.$$

Un autre défi se présente, est que les paramètres requis pour appliquer l'équation d'état, tels que la température critique, la pression de soluté, la pression de vapeur, et le facteur excentrique ne sont pas toujours disponibles. L'équation d'état de Peng-Robinson peut être utilisée pour relier les données sur une gamme finie de pression et de température. Cela permettra une interpolation et une extrapolation limitées pour des données empiriques. Sous forme adimensionnelle, la condition limite (3.7) s'écrit comme suit [12] :

$$\frac{\partial w}{\partial y} = - \left(\frac{D_a D_k}{D_{21}^*} \right) w \phi(x)$$

avec

- ✓ $D_a = HK_{ai}/(D_{21})_i$, le nombre de Damköhler ;
- ✓ $D_k = 1 + \frac{1}{K_{ai}} \left(\frac{\partial K_a}{\partial T} \right)_P (T - T_i) + \frac{1}{K_{ai}} \left(\frac{\partial K_a}{\partial P} \right)_T (P_{th} - P_{thi})$.

Le modèle mathématique est complété par les conditions aux limites ci-dessus (mentionnées dans la Figure 12) :

- ✓ Des conditions de non-glissement sont prescrites pour la vitesse sur toutes les limites ;
- ✓ Une condition limite de Neumann homogène est appliquée à w aux parois verticales et supérieures non réactives ;
- ✓ Les parois verticales sont adiabatiques tandis que celles horizontales sont maintenues à la température initiale, sauf pour la plaque chauffée où une condition limite de Dirichlet est utilisée pour T :

$$T = T_i + \delta T, \quad \text{avec } \delta T \text{ est dans l'équation (3.2).}$$

3.2. Résolution numérique

3.2.1. Introduction

Le code utilisé dans cette étude est celui employé par [12, 28, 31]. La méthode numérique est basée sur un schéma semi-implicite du second ordre pour la discrétisation temporelle et une méthode de collocation spectrale pour l'approximation spatiale afin de garantir une grande précision. Les points de collocation de Gauss-Lobatto sont utilisés. Le maillage est donc naturellement raffiné à proximité des parois, permettant une meilleure représentation des fines couches limites thermiques. La taille de la maille raffinée près des parois est de l'ordre de 3×10^{-4} mm (environ 20 % des points de la grille à l'intérieur des couches limites).

3.2.2. Méthode spectrale

Pour l'évaluation des termes de convection, les dérivées se réalisent dans le domaine spectral alors que les produits s'effectuent dans le domaine physique. L'algorithme de la transformée rapide de Fourier (TRF) assure le lien entre les deux domaines spectral et physique [12, 31]. Les méthodes spectrales ont atteint depuis les années 80 un niveau de haute performance. Il existe de nombreux bénéfices d'utilisation des méthodes spectrales en comparaison avec d'autres méthodes comme celles basées sur les éléments finis ou les différences finies. Parmi ces avantages, on trouve la fiabilité et la flexibilité dans la simulation précise des fluides compressibles et incompressibles aux régimes laminaire, transitoire et turbulent. Le succès précoce des méthodes spectrales a attiré l'attention d'un nombre croissant de numériciens. Les interactions profondes et fructueuses entre les numériciens et les praticiens des méthodes spectrales ont connu une hausse significative ces dernières années avec un retour d'information des deux côtés.

Les aspects des méthodes spectrales sont abordés dans la modélisation des équations compressibles et incompressibles de Navier-Stokes, qui sont d'avantage appuyées par une analyse mathématique solide. Une vision mathématique claire peut aider à concevoir de nouveaux algorithmes, à comprendre les performances des algorithmes existants, à les améliorer, et enfin et surtout à déboguer des codes [85].

Au cours du dernier quart de siècle, des avancées significatives ont été réalisés dans le développement de méthodes spectrales dans la dynamique des fluides computationnelles. Différents programmes ont été proposés pour faire face à divers problèmes. De nos jours, les méthodes spectrales sont reconnues comme l'une des principales méthodes de dépôts de fluides supercritiques [86].

Étant donné que la précision numérique des méthodes spectrales est tellement élevée, le nombre de points de grille nécessaires pour atteindre une précision souhaitée est très petit,

donc une méthode spectrale nécessite moins de mémoire que les autres méthodes. Cette minimisation est très cruciale, exceptionnellement pour l'exécution d'algorithmes. Les méthodes spectrales peuvent être utilisées pour la résolution des équations différentielles ordinaires (EDO), des équations aux dérivées partielles (EDP), ou des problèmes de valeurs propres concernant les équations différentielles.

3.2.2.1. Transformée de Fourier

La série de N termes $X(0), X(1), \dots, X(N-1)$ qui représente la transformée de Fourier discrète d'une suite de N éléments $x(0), x(1), \dots, x(N-1)$ est définie par :

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) e^{-f_2 \pi \frac{nk}{N}} \quad (3.10)$$

Les N termes $x(n)$ peuvent représenter N échantillons d'un signal analogique échantillonné $x_n = x(n T_e)$, et les N termes $X(k)$ correspondent à une approximation (multipliée par un facteur T_e) de la transformation de Fourier de ce signal aux N points de fréquence $f_k = k f_e/N$, avec k variant entre 0 et $N-1$, c'est-à-dire que f varie entre 0 et f_e .

La transformée rapide de Fourier n'est rien d'autre qu'une version optimisée de la transformée discrète de Fourier (TDF) mise en œuvre grâce à un algorithme visant à minimiser le nombre d'opérations, notamment les multiplications. Il est toutefois important de souligner que la diminution du nombre d'opérations arithmétiques à réaliser ne signifie pas forcément une réduction du temps d'exécution. Pour déterminer une TDF, il est nécessaire d'évaluer N valeurs $X(k)$ en se basant sur l'équation au-dessus et ce pour k allant de 0 à $N-1$.

Si le calcul est effectué directement sans algorithme efficace, il doit être fait :

$$\begin{cases} N^2 & \text{multiplications complexes} \\ N(N-1) & \text{additions complexes} \end{cases}$$

On trouve plusieurs types d'algorithmes TRF. Le plus connu est celui de Cooley-Tukey qui réduit à $\frac{N}{2} \log(N)$ le nombre de multiplications.

3.2.2.2. Le développement discret de Fourier

Le développement discret de Fourier permet de transformer mathématiquement un signal discret du domaine temporel en un signal discret du domaine fréquentiel. Cela signifie que nous pouvons exprimer un signal en termes de ses composantes fréquentielles.

Le développement discret de Fourier est étroitement lié à la transformée discrète de Fourier, dont l'algorithme le plus couramment utilisé est la transformée rapide de Fourier, un algorithme efficace pour le calculer. Ce dernier est largement utilisé dans le traitement numérique du signal, l'analyse spectrale et d'autres domaines.

3.2.3. Discrétisation spatio-temporelle

De nombreux schémas numériques existent pour la modélisation des fluides compressibles et incompressibles, chacun ayant des avantages et des inconvénients. Les méthodes utilisées sont : Les différences finies, les volumes finis et la méthode spectrale. Pour chaque méthode, la précision en fonction de la taille du maillage est cruciale, aussi le temps de calcul en fonction de la taille du maillage et celui nécessaire pour atteindre une précision optimale [87].

Dans ce travail, nous nous concentrons sur les équations compressibles de Navier-Stokes, en particulier les problèmes d'écoulement dominés par la convection. La discrétisation spatiale est établie par une méthode spectrale basée sur un développement en polynômes de Fourier et en polynômes de Chebyshev [12, 31]. Une formulation P_N/P_{N-2} (P_N est un polynôme de degré N et P_{N-2} est un polynôme de degré $N-2$) est utilisée pour satisfaire la condition inf-sup du problème de Stokes et éviter ainsi l'apparition de modes parasites de pression. De plus, cette formulation possède l'avantage d'utiliser une seule grille de points pour la vitesse et la pression, en l'occurrence les points de Gauss-Lobatto.

En outre, la discrétisation spectrale est une méthode numérique puissante pour résoudre des équations différentielles. Elle repose sur l'utilisation de bases associées à des polynômes orthogonaux, tels que les polynômes de Fourier, les polynômes de Chebychev, les polynômes de Legendre, ou encore les polynômes d'Hermite. L'une des caractéristiques remarquables de la discrétisation spectrale est sa convergence rapide vers la solution analytique (exacte) lorsque l'ordre de développement spectral augmente. Ci-dessous quelques points supplémentaires à considérer lors de l'application des méthodes spectrales :

Convergence exponentielle : Lorsque nous utilisons des bases spectrales telles que les polynômes de Fourier, les polynômes de Chebychev ou d'autres polynômes orthogonaux, la solution numérique converge vers la solution analytique avec une vitesse exponentielle. Cela signifie que l'erreur entre la solution exacte et la solution discrétisée diminue de manière très rapide à mesure que nous augmentons l'ordre de développement spectral (N).

Propriétés des polynômes orthogonaux : Les polynômes orthogonaux ont des propriétés spécifiques qui facilitent la convergence rapide. Par exemple, les polynômes de Chebychev sont optimaux pour approximer des fonctions régulières sur des intervalles bornés, tandis que les polynômes de Fourier sont adaptés à des problèmes périodiques.

Applications pratiques : La convergence exponentielle est particulièrement utile pour résoudre des problèmes complexes en mécanique des fluides, en électromagnétisme, en mécanique quantique, et dans d'autres domaines scientifiques, permettant par conséquent d'obtenir des résultats précis avec un nombre relativement réduit de termes spectraux.

Raspo et al. [88] ont proposé un nouvel algorithme pour une solution non couplée d'équations d'énergie et de Navier-Stokes dans l'approximation du nombre faible de Mach avec une méthode spectrale. En effet, les méthodes spectrales sont connues pour assurer une plus grande précision et permettre l'utilisation de techniques très rapides, telles que la TRF

et la diagonalisation complète des opérateurs, conduisant à des codes de simulation très efficaces.

La plupart des études numériques axées sur la résolution des équations de Navier-Stokes pour les fluides supercritiques à l'aide des méthodes spectrales, ont été réalisées dans le contexte de l'approximation à faible nombre de Mach [10-12, 22, 28, 31, 88, 90] qui offre la possibilité de séparer la densité de la pression dynamique présente dans les équations de quantité de mouvement. Il en résulte que les algorithmes itératifs nécessaires pour résoudre les équations fortement couplées, en raison des propriétés de transport critiques, conduisent à des temps de calcul considérables [89].

Ameur et Raspo dans [90] ont développés un autre code spectral pour la résolution de problèmes de Poiseuille-Rayleigh-Bénard des fluides supercritiques dans des micro-canaux. L'approximation spatiale est réalisée à l'aide d'une méthode de collocation de Chebyshev avec des points de Gauss Labatto. Pour le calcul des termes convectifs, les dérivées sont calculées dans l'espace spectral et les produits sont effectués dans l'espace physique. La connexion entre les espaces spectraux et physiques est réalisée grâce à l'algorithme TRF.

De plus, Wannassi et Raspo [12] ont proposé un modèle qui consiste à l'intégration numérique des équations à l'aide d'un schéma semi-implicite du second ordre où les termes convectifs sont évalués par un schéma d'Adams-Bashforth. Ensuite, l'intégration temporelle des équations différentielles résultantes a été réalisée avec un Schéma d'Euler. L'approximation spatiale est réalisée à l'aide de la méthode de collocation de Chebyshev avec des points de Gauss-Labatto.

3.2.4. Résolution des équations de Navier-Stokes

Les méthodes spectrales sont très populaires parmi la communauté des fluides dynamiques. En raison de leurs excellentes propriétés d'approximation, les méthodes spectrales peuvent en fait fournir des simulations très précises de schémas d'écoulement

complexes. Cependant, des soins spéciaux sont nécessaires pour le traitement de la contrainte d'incompressibilité. Cependant, les méthodes spectrales utilisant les polynômes de Chebyshev ou de Legendre ont donné de bons résultats dans l'approximation numérique de divers problèmes de valeurs limites. En revanche, la résolution des équations de Navier-Stokes avec méthode des différences finies consiste à discrétiser le domaine de calcul en un maillage uniforme. Les variables inconnues sont décrites par différentes valeurs à ce point de grille.

La convection naturelle avec de fortes fluctuations de densité dépasse les limites de l'hypothèse de Boussinesq. L'utilisation d'un modèle à nombre faible de Mach pour les équations de Navier-Stokes permet de mieux représenter ces variations de densité tout en négligeant les effets acoustiques, ce qui est crucial pour des échelles de temps et d'espace définies par la vitesse du son.

Les forts gradients présents dans ces écoulements nécessitent effectivement des méthodes numériques d'ordre élevé pour une description précise. Cependant, les travaux actuels utilisant des approximations d'ordre élevé sont principalement limités aux cas bidimensionnels, tels que les méthodes Chebyshev-Fourier. En 3D, les approximations numériques sont souvent limitées à des ordres 2 ou 4, ce qui peut ne pas être suffisant pour capturer tous les détails des écoulements complexes [91].

3.2.5. Méthode numérique employée dans la thèse

L'intégration numérique des équations du modèle a été réalisée en utilisant un schéma semi-implicite de second ordre. Les termes convectifs sont évalués par un schéma Adams-Bashforth, puis l'intégration temporelle des équations différentielles résultantes a été faite avec un schéma implicite de second ordre d'Euler. L'approximation de l'espace est effectuée à l'aide de la méthode Chebyshev-collocation avec des points Gauss-Lobatto. Pour le calcul des termes convectifs, les dérivées sont calculées dans l'espace spectral. Le calcul de

la divergence de vitesse a permis un couplage entre les variables thermodynamiques T , ρ , P_{th} et w et celle du champ dynamique [12, 31].

3.2.5.1. Calcul des variables thermodynamiques

Les équations discrétisées d'énergie et de diffusion peuvent être écrites comme des équations de Helmholtz avec des coefficients dépendant du temps afin de les résoudre à l'aide de la technique de diagonalisation développée. Pour les équations de Helmholtz avec des coefficients constants, la densité et les coefficients de transport λ et D_{21} sont divisés en une partie constante égale à la valeur initiale et une partie dépendante du temps [12, 31]

$$\alpha^{n+1} = 1 + (\alpha^{n+1} - 1), \quad \text{pour } \alpha = \rho, \lambda, D_{21}$$

Ainsi, l'équation d'énergie discrétisée obtenue par exemple sous forme d'équation de Helmholtz avec des coefficients constants, est écrite comme suit [12, 31] :

$$\begin{aligned} & \frac{\gamma}{\text{RePr}} \Delta T^{n+1} - \frac{3}{2\delta t} T^{n+1} = \\ & \frac{3}{2\delta t} (\rho^{n+1} - 1) T^{n+1} - \frac{\gamma}{\text{RePr}} \nabla \cdot \left((\lambda^{-n+1} - 1) \nabla T^{n+1} \right) + \rho^{n+1} \left(\frac{-4T^n + T^{n-1}}{2\delta t} \right) + \text{AB}(\rho V \cdot \nabla T)^{n,n-1} + \\ & \frac{C_{v0}}{C_{vi}} (\gamma_0 - 1) \left[P_{th}^{n+1} - T^{n+1} \left(\frac{\partial P_{th}}{\partial T} \right)_{\rho, w}^{n+1} \right] (\nabla \cdot V)^{n+1} - \\ & \frac{w_i}{\theta(w^{n+1})} A(\bar{U}^{n+1}, \bar{V}^{n+1}) \frac{1}{(\gamma-1)^2 \text{Le}} \nabla \cdot (\rho^{n+1} D_{21}^{n+1} \nabla w^{n+1}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

où δt est le pas de temps.

La notation $\text{AB}(\cdot)$ désigne une évaluation d'Adams-Bashforth de quantité [12, 31] :

$$\text{AB}(\phi)^{n,n-1} = 2\phi^n - \phi^{n-1}$$

Le processus de diagonalisation de l'opérateur Helmholtz avec des coefficients constants est exécuté une seule fois durant la phase de prétraitement. Ainsi, la solution de l'équation (3.11) réduit les produits de matrices à chaque étape de temps, qui est à l'origine d'une technique de solution très fiable [12, 31].

Ainsi, la solution de l'énergie donnée dans l'équation (3.11), l'équation de diffusion et l'équation de l'état sont établies par l'algorithme itératif suivant :

- ✓ Les variables T^{k-1} , P_{th}^{k-1} , ρ^{k-1} , $w^{(k-1)}$ et $(\nabla \cdot V)_T^{k-1}$ sont initialisées à leur valeur respective à l'étape n précédente ;

- ✓ La température T^k est obtenue par la solution de l'équation de Helmholtz :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{RePr} \Delta T^k - \frac{3}{2\delta t} T^k = \\ \frac{3}{2\delta t} (\rho^{k-1} - 1) T^{k-1} - \frac{\gamma}{RePr} \nabla \cdot \left((\lambda^{k-1} - 1) \nabla T^{k-1} \right) + \rho^{k-1} \left(\frac{-4T^n + T^{n-1}}{2\delta t} \right) + \\ AB(\rho V \cdot \nabla T)^{n,n-1} + \frac{C_{vo}}{C_{vi}} (\gamma_0 - 1) \left[P_{th}^{k-1} - T^{k-1} \left(\frac{\partial P_{th}}{\partial T} \right)_{\rho,w}^{k-1} \right] (\nabla \cdot V)^{k-1} - \\ \frac{w_i}{\theta(w^{k-1})} A(\bar{U}^{k-1}, \bar{V}^{k-1}) \frac{1}{(\gamma-1)^2} \nabla \cdot (\rho^{k-1} D_{21}^{k-1} \nabla T^{k-1}) \end{aligned}$$

- ✓ La fraction massique w^k est obtenue par la solution de l'équation de Helmholtz :

$$\begin{aligned} \frac{1}{(\gamma-1)^2 Le} \Delta w^k - \frac{3}{2\delta t} w^k = \frac{3}{2\delta t} (\rho^{k-1} - 1) w^{k-1} - \frac{1}{(\gamma-1)^2 Le} \nabla \cdot \left((\rho^{k-1} D_{21}^{k-1} - 1) \nabla w^{k-1} \right) + \\ \rho^{k-1} \left(\frac{-4w^n + w^{n-1}}{2\delta t} \right) + AB(\rho V w)^{n,n-1} \end{aligned}$$

avec les conditions aux limites de Robin suivantes sur les parois adsorbantes :

$$w^k + \frac{1}{Da} \frac{\partial w^k}{\partial x} = 1 + \left(\frac{1}{Da} - \frac{D_{21}^{k-1}}{Da} \frac{1}{D_k^{k-1}} \right) \frac{\partial w^{(k-1)}}{\partial x}, \quad \text{pour } x = 0$$

et

$$w^k + \frac{1}{Da} \frac{\partial w^k}{\partial x} = 1 - \frac{1}{Da} \left(1 - \frac{1}{D_k^{k-1}} \right) \frac{\partial w^{(k-1)}}{\partial x}, \quad \text{pour } x = 1$$

- ✓ Le couple des valeurs (P_{th}^k, ρ^k) est calculé à partir de la contrainte de la conservation de la masse globale et de l'équation de l'état via un processus itératif ;
- ✓ La conductivité thermique λ^k et le coefficient de diffusion D_{21}^k sont mis à jour.

3.2.5.2. Solution des équations de Navier-Stokes

A l'étape de la solution des équations de Navier-Stokes au pas de temps actuel (n + 1), la température, la densité et la divergence de vitesse sont à présent connues. Un algorithme de type projection, tel que ceux développés pour la solution des équations incompressibles de

Navier-Stokes peut alors être utilisé. Dans le présent travail, la méthode de projection originale a été modifiée pour tenir compte des flux de densité variable. L'avantage de cette méthode par rapport aux autres méthodes de projection est qu'elle permet d'améliorer la précision de la pression et de réduire la vitesse de glissement. Elle consiste à résoudre les équations de Navier-Stokes par trois étapes successives [12] :

✓ **1^{ère} étape** : Calcul d'une pression préliminaire

La pression préliminaire $\bar{P}_{\text{dyn}}^{n+1}$ est calculée à partir d'une équation de Poisson, dérivée de l'équation de moment discrétisée, avec des conditions aux limites de Neumann obtenues par la projection normale de l'équation de quantité de mouvements sur les bords :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \bar{P}_{\text{dyn}}^{n+1} = \nabla \cdot \left[-AB(\rho V \cdot \nabla V)^{n,n-1} + \rho^{n+1} \left(\frac{4V^n - V^{n-1}}{2\delta t} \right) + \frac{1}{\text{Fr}} \rho^{n+1} g \right] + \frac{4}{3\text{Re}} \Delta(\nabla \cdot V)_T^{n+1} \\ + \frac{3}{2\delta t} \left(\frac{3\rho^{n+1} + 4\rho^n + \rho^{n-1}}{2\delta t} \right), \quad \text{sur } \Omega \\ \frac{\partial \bar{P}_{\text{dyn}}^{n+1}}{\partial n} = n \cdot \left[-AB(\rho V \cdot \nabla V)^{n,n-1} + \rho^{n+1} \left(\frac{3V_B^{n+1} + -4V^n + V^{n-1}}{2\delta t} \right) + \frac{1}{\text{Fr}} \rho^{n+1} g \right] + \frac{4}{3\text{Re}} \Delta(\nabla \cdot V)_T^{n+1} \\ - \frac{1}{\text{Re}} AB(\nabla \times (\nabla \times V))^{n,n-1}, \quad \text{sur } \partial\Omega \end{array} \right.$$

✓ **2^{ème} étape** : Calcul d'une vitesse prédite V

Le champ de vitesse prédit V est calculé implicitement à partir de l'équation de la quantité de mouvement avec le gradient de la pression préliminaire au lieu de celui de la pression réelle $\bar{P}_{\text{dyn}}^{n+1}$. La vitesse prédite satisfait donc le problème suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho^{n+1} \frac{3V - 4V^n + V^{n-1}}{2\delta t} + AB(\rho V \cdot \nabla V)^{n,n-1} = -\nabla \bar{P}_{\text{dyn}}^{n+1} + \frac{1}{\text{Re}} \Delta V + \frac{1}{3\text{Re}} \nabla(\nabla \cdot V)_T^{n+1} + \frac{1}{\text{Fr}} \rho^{n+1} g \quad \text{dans } \Omega \\ V = V_B^{n+1} \quad \text{sur } \partial\Omega \end{array} \right.$$

✓ **3^{ème} étape** : Etape de correction

Le champ de vitesse convergent V est ensuite corrigé en tenant compte du gradient de pression au pas de temps courant (n+1) afin que le champ de vitesse final vérifie l'équation de continuité :

$$\begin{cases} \frac{3}{2\delta t}(\rho^{n+1}V^{n+1} - \rho^{n+1}V) = \nabla(P_{\text{dyn}}^{n+1} - \bar{P}_{\text{dyn}}^{n+1}), & \text{dans } \Omega \cup \partial\Omega \\ V^{n+1} \cdot n = V_B^{n+1} \cdot n, & \text{sur } \partial\Omega \\ \frac{3\rho^{n+1} - 4\rho^n + \rho^{n-1}}{2\delta t} + \nabla \cdot (\rho^{n+1}V^{n+1}) = 0, & \text{dans } \Omega \end{cases}$$

Ainsi, le système est résolu par le biais du problème de Poisson en considérant comme valeur intermédiaire $\varphi = 2\delta t(P_{\text{dyn}}^{n+1} - \bar{P}_{\text{dyn}}^{n+1})/3$ [12] :

$$\begin{cases} \Delta\varphi = \nabla \cdot (\rho^{n+1}V) + \frac{3\rho^{n+1} - 4\rho^n + \rho^{n-1}}{2\delta t} & \text{dans } \Omega, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial n} = & \text{sur } \partial\Omega. \end{cases}$$

Finalement, le champ de la vitesse et de la pression actuels à l'ordre (n+1), sont calculés par les formules suivantes dans $\Omega \cup \partial\Omega$:

$$V^{n+1} = V - \frac{1}{\rho^{n+1}} \nabla\varphi$$

$$P_{\text{dyn}}^{n+1} = \bar{P}_{\text{dyn}}^{n+1} + \frac{3}{2\delta t} \varphi$$

Chapitre 4

Résultats et discussions

Sommaire

4.1.	Introduction.....	73
4.2.	Effet de proximité au point critique.....	74
4.2.1.	Stabilité et convergence vers l'état stationnaire	75
4.2.2.	Transfert de chaleur et de masse à proximité du LCEP.....	80
4.2.3.	Effet de proximité LCEP sur l'adsorption.....	81
4.3.	Effet du chauffage	92
4.3.1.	Chauffage et transfert de masse.....	92
4.3.2.	Champ de vitesse.....	93
4.4.	Effet du confinement	95
4.4.1.	Effet du confinement sur l'adsorption	96
4.4.2.	Profil de perturbation de la fraction massique.....	97

4.1. Introduction

Dans cette thèse, des simulations numériques ont été réalisées pour trois cas, le premier cas correspondant à trois différentes températures initiales $T_i=308.15\text{K}$, 309.15K et 318.15K . Ces différentes températures correspondent à des distances à la température critique du mélange T_c égales respectivement à 0.5K , 1.5K et 10.5K . Le mélange est saturé, autrement dit la fraction massique initiale w_i correspond à la solubilité du naphthalène dans le scCO_2 , à la température T_i considérée dans les travaux de Smahi et al. [31].

Le deuxième cas de calcul correspond à des simulations réalisées pour une température initiale fixe égale à $T_i=308.15\text{K}$ et un chauffage variant. Quatre valeurs du chauffage de la plaque inférieure sont considérées : $\Delta T=10\text{mK}$, $\Delta T=20\text{mK}$, $\Delta T=50\text{mK}$ et $\Delta T=100\text{mK}$. Le mélange est saturé, ce qui signifie que la fraction massique initiale $w_i=7.6751\times 10^{-3}$ correspond à la solubilité du naphthalène dans le CO_2 à 308.15K . Les valeurs des différentes propriétés et coefficients de transport à l'état initial sont : $\mu_i=3.3402\times 10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{s}$, $\lambda_i=9.6172\times 10^{-2}\text{Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $C_{Vi}=1306.27\text{J/kgK}$, $(D_{21})_i =2.1969\times 10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $\beta_i =2.3134\times 10^{-1}\text{K}^{-1}$ et $\gamma=16.75$. Puisqu'il s'agit de mélanges dilués avec du CO_2 comme composant majoritaire, les propriétés de transport telles que la viscosité dynamique μ , la chaleur spécifique à volume constant C_v et la conductivité thermique λ sont supposées égales à celles du CO_2 pur. Comme le chauffage ΔT des murs considéré dans cette étude est faible et que la divergence de C_v et μ près du point critique est faible, ces deux propriétés sont supposées constantes tout au long de la simulation et égales à leur valeur pour la condition initiale. Le coefficient de dilatation thermique β et le rapport des capacités calorifiques γ ont été calculés à partir de l'équation de Peng-Robinson pour le CO_2 pur. Durant tous les calculs le nombre de Damköhler a été fixé à $Da = HK_{ai}/(D_{21})_i = 10^{-5}$, qui est une valeur pertinente pour l'adsorption du naphthalène. Le nombre de Damköhler mesure l'importance relative du taux d'adsorption par rapport au taux de diffusion. Ainsi, lorsque $Da \ll 1$, La diffusion de masse est beaucoup plus rapide que

l'adsorption, de sorte qu'elle atteint l'équilibre avant adsorption. Le nombre de Damköhler pour l'adsorption du naphthalène sur divers solides, peut être estimé au voisinage de 10^{-14} à 10^{-3} [27]. Cependant, il a été montré dans [12], que les phénomènes observés pour la réaction d'adsorption à proximité du LCEP sont qualitativement les mêmes quelle que soit la valeur de Da .

Pour la troisième série de simulations numériques, la distance par rapport à la température critique du mélange T_{mc} est fixée à 0.5K correspondant à une température initiale $T_i=308.15K$. Le chauffage de la plaque inférieure $\Delta T=10mK$ dans un premier temps et 20mK pour le reste des simulations. Pour chaque chauffage, la hauteur de la cavité varie entre 1mm, 0.5mm et 0.25mm. La fraction massique initiale $w_i=7.6751\times 10^{-3}$ correspond à la solubilité du naphthalène dans le CO_2 à 308.15K. Pour cette valeur de température, les dérivées d'adsorption sont $(\partial Ka/\partial T)=0.295$ et $(\partial Ka/\partial P)=-2.90\times 10^{-6}$.

4.2. Effet de proximité au point critique

Les valeurs des propriétés de transport pour cette première série de calculs sont indiquées dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5. Valeurs initiales de la température, la fraction massique et des coefficients de transport.

$T_i(K)$	$w_i(kg/m^3)$	$\mu_i(Pa\ s)$	$\lambda_i(W\ m\ K^{-1})$	$C_{vi}(J/kg.K)$	$(D_{21})_i\ (m^2\ s^{-1})$	$\beta_i\ (K^{-1})$
308.15	7.6751×10^{-3}	3.3402×10^{-5}	9.6172×10^{-2}	1306.27	2.1969×10^{-8}	2.3134×10^{-1}
309.15	$8,0713\times 10^{-3}$	3.3448×10^{-5}	9.1322×10^{-2}	1269.32	2.2009×10^{-8}	1.7465×10^{-1}
318.15	1.2557×10^{-2}	3.3870×10^{-5}	6.6804×10^{-2}	1074.57	2.2368×10^{-8}	5.4955×10^{-2}

Nous pouvons noter la forte augmentation de la conductivité thermique λ , du coefficient de dilatation thermique β et du rapport thermique spécifique γ à l'approche du point critique. Ce comportement est responsable d'une forte augmentation des nombres de Reynolds, Rayleigh, Froude et Prandtl (voir Tableau 6).

Tableau 6. Valeurs des paramètres adimensionnels pour les trois températures initiales.

T_i (K)	ε	Re	Le	Ma	Fr	Ra	Pr
308.15	1.6252×10^{-3}	59.46	0.43	1.54×10^{-5}	1.82×10^{-3}	34138.57	7.59
309.15	4.8756×10^{-3}	41,09	0.49	$1,06 \times 10^{-5}$	8.72×10^{-4}	21638,09	6.49
318.15	3.4129×10^{-2}	9.97	0.90	2.61×10^{-6}	5.26×10^{-5}	3490.59	3.55

Le Tableau 7 montre une augmentation du temps caractéristique de diffusion thermique t_d et une forte diminution du temps de l'effet piston t_{PE} proche du point critique. D'autre part, le temps caractéristique de diffusion de masse t_{md} ne varie pas beaucoup avec la température.

Tableau 7. Temps caractéristiques pour les trois températures initiales, temps de l'effet piston t_{PE} , temps de diffusion thermique t_d et temps de diffusion massique t_{md} .

T_i (K)	t_{PE} (s)	t_d (s)	t_{md} (s)
308.15	0.2366	106.9022	45.5194
309.15	0.3419	91.1253	45.4358
318.15	1.3916	49.2332	44.7069

4.2.1. Stabilité et convergence vers l'état stationnaire

La convergence de la solution vers un état stationnaire apparait à travers l'évolution temporelle de la perturbation de la température $T-T_i$ à $x=L/2$ et dans la couche limite chaude (Figure 13) et au milieu de la cavité (Figure 14) pour les trois températures initiales. Qualitativement, les différentes courbes de la Figure 13 et la Figure 14 indiquent qu'une solution stationnaire est obtenue. La température dans la couche limite chaude se stabilise plus rapidement pour les trois conditions initiales (autour de $t=60s$).

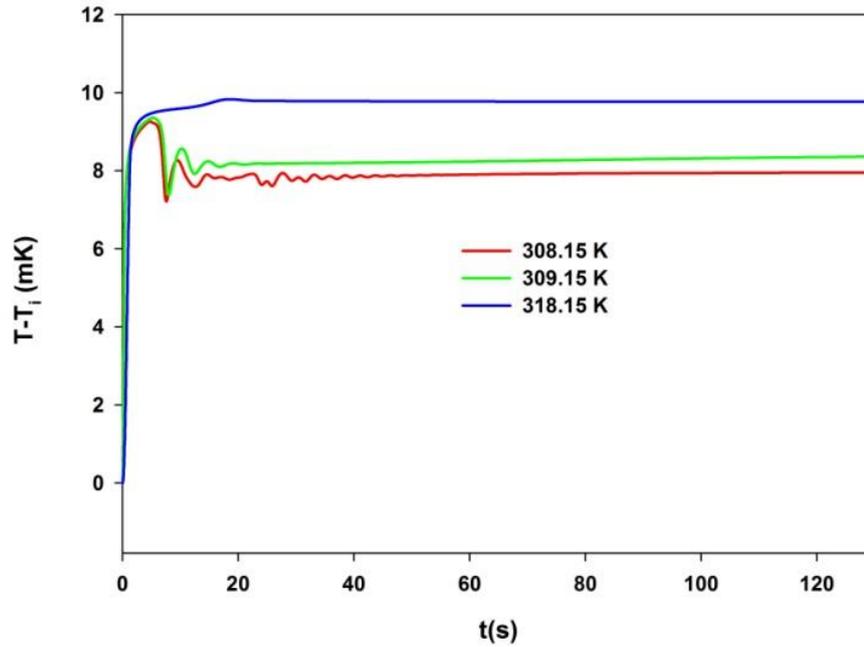


Figure 13. Évolution temporelle de la température dans la couche limite chaude pour les trois températures initiales 308.15K, 309.15K et 318.15K.

La Figure 14, montre qu'au milieu de la cavité (à mi-hauteur), le temps de stabilité de la solution augmente lorsque la température initiale s'approche du point critique (autour de 62s, 92s et 99s pour $T_i=318.15\text{K}$, 309.15K et 308.15K respectivement). Ces valeurs sont globalement cohérentes avec les temps caractéristiques de diffusion thermique indiqués dans le tableau 7.

Évidemment, la convection influence également l'homogénéisation de la température à l'intérieur de la cavité. Le tableau 6 montre que le nombre de Rayleigh augmente fortement lorsque T_i est plus proche de la température critique. Par conséquent, la convection est beaucoup plus intense à $T_i=308.15\text{K}$ qu'à $T_i=318.15\text{K}$.

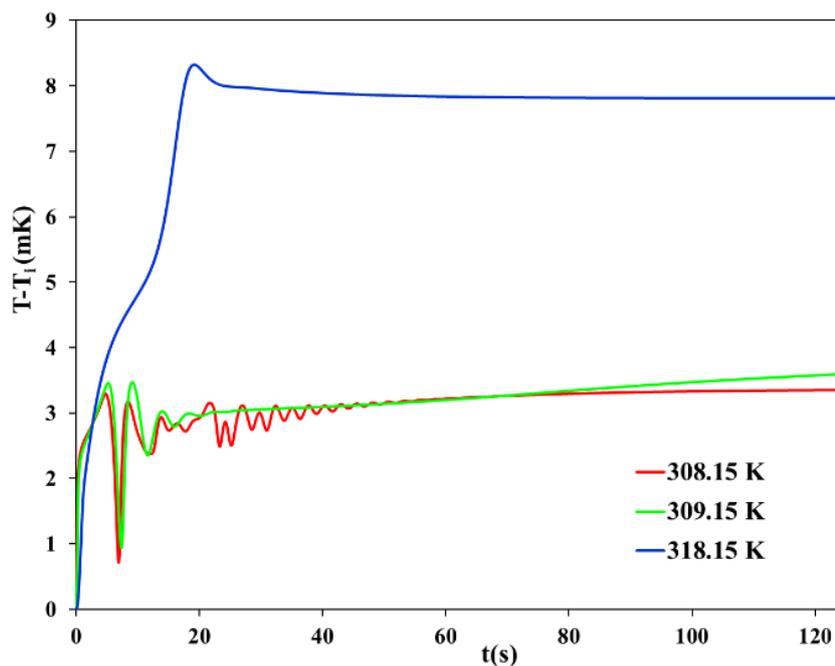


Figure 14. Évolution temporelle de la température à mi-hauteur pour les trois températures initiales 308.15 K, 309.15 K et 318.15 K.

Les Figures 15 et 17 présentent les profils verticaux de la température $x=L/2$ pour différents temps de simulation correspondant aux trois conditions initiales, 308.15K, 309.15K et 318.15K.

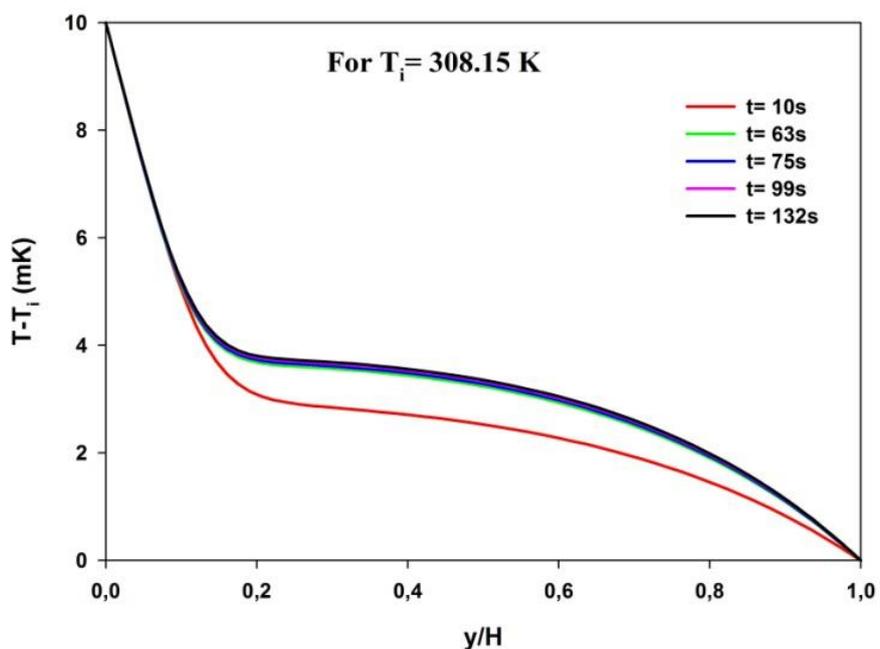


Figure 15. Profils verticaux de la température à $x=L/2$ pour 308.15K.

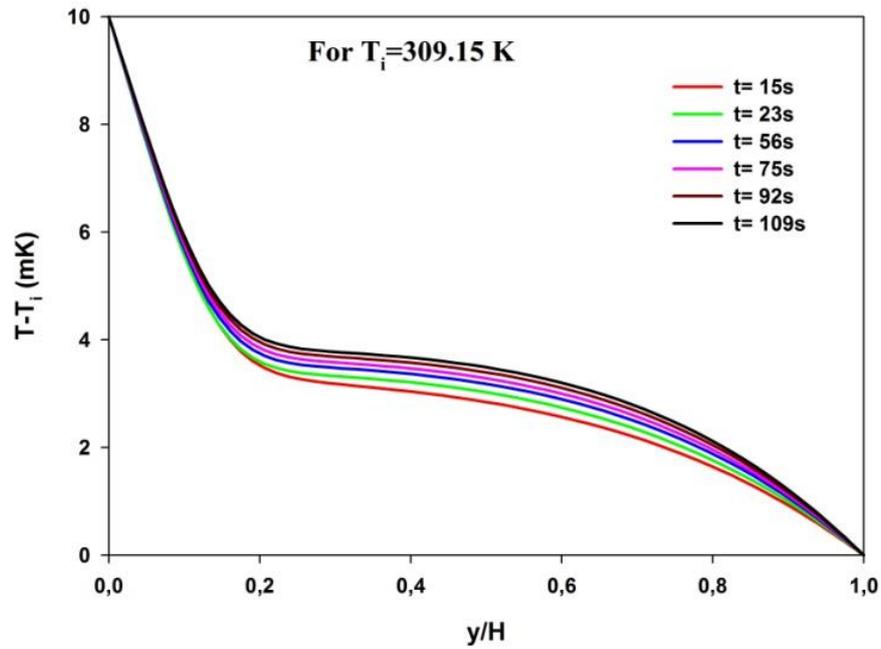


Figure 16. Profils verticaux de la température à $x=L/2$ pour 309.15K.

Un comportement complètement différent est observé loin et près du point critique du mélange. Pour $T_i = 318.15$ K, un profil diffusif est presque atteint à $t = 6$ s. Pour les deux plus petites températures initiales, le profil de température final présente toujours une variation de la couche limite. Les profils de température révèlent qu'une période de simulation supérieure à 100 est nécessaire pour atteindre la convergence. C'est la raison pour laquelle, pour le reste des calculs, tous les résultats sont représentés à un temps proche ou supérieur à ce temps de convergence.

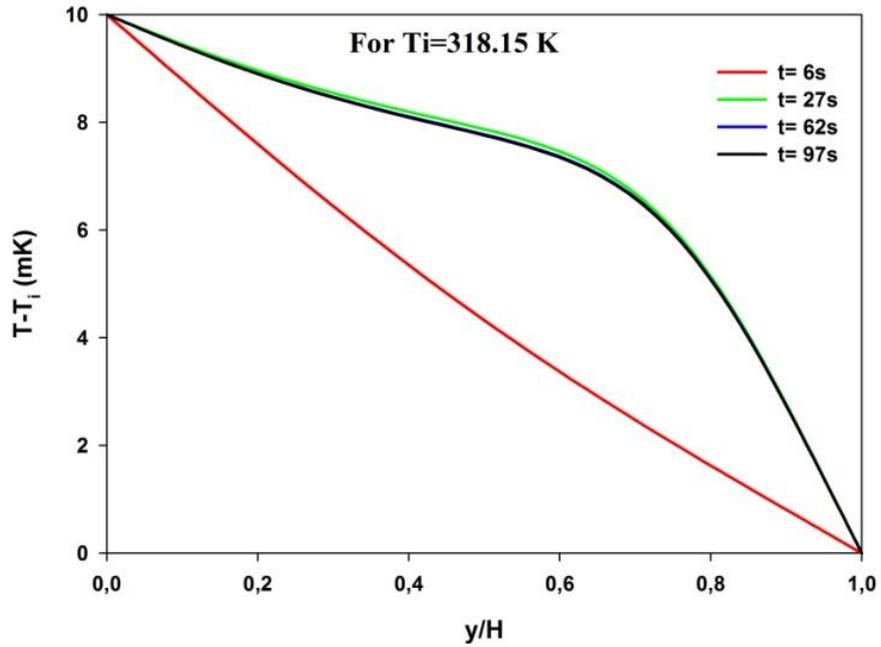


Figure 17. Profils verticaux de la température à $x=L/2$ pour 318.15K.

La Figure 18 montre l'évolution temporelle de la pression thermodynamique pour les trois températures initiales. Dans tous les cas, et dès le début de la simulation. On observe une forte augmentation de pression, due à l'effet piston, dès le début de la simulation. On remarque également que le niveau de pression ayant atteint la convergence est d'autant plus élevé que l'on s'approche de la température critique, correspondant à la divergence de compressibilité isotherme au voisinage du point critique. Cette augmentation de pression plus importante a évidemment un effet sur l'adsorption.

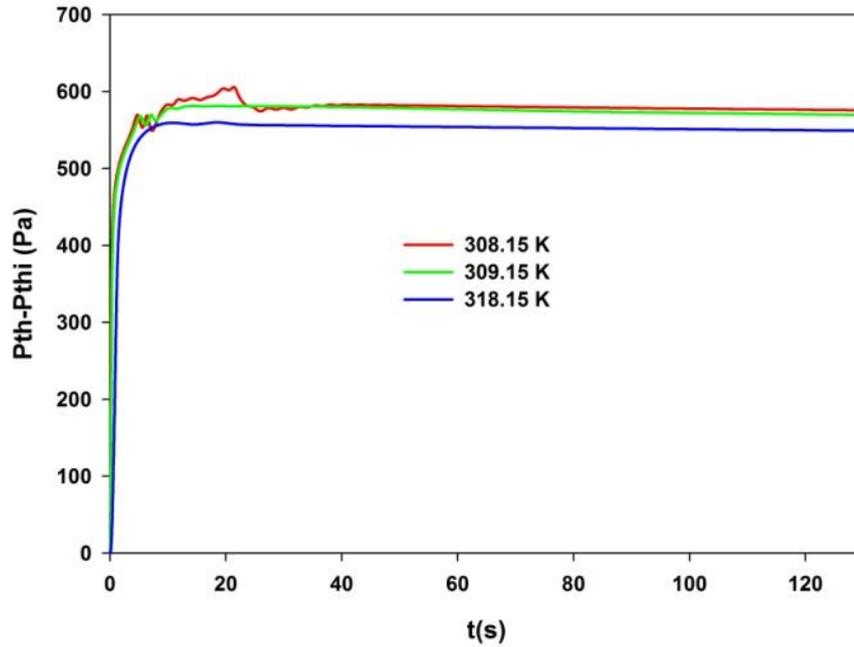
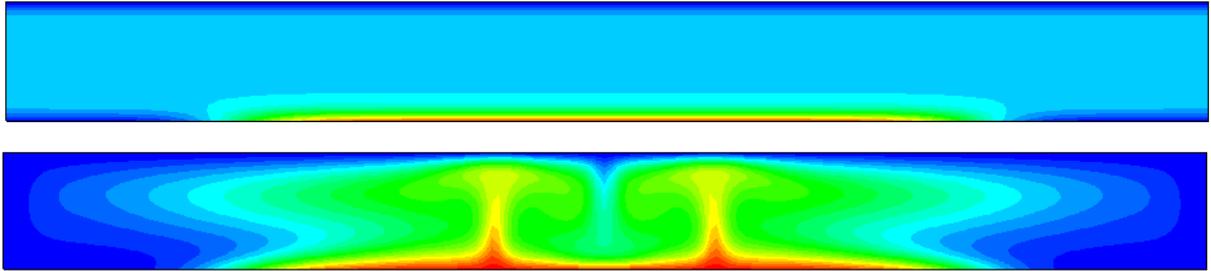


Figure 18. Évolution temporelle de la perturbation de pression pour les trois températures initiales.

4.2.2. Transfert de chaleur et de masse à proximité du LCEP

Dans cette section, nous analysons l'effet de la proximité du point critique du mélange sur les champs de température et de fraction de masse à l'intérieur de la cavité. Les Figures 19, 20 et 21 montrent les isolines de la température et de perturbation de la fraction massique à deux temps de calcul correspondant à $2.5t_{PE}$ et à $430t_{PE}$. Le champ de température est régi par l'effet Piston, comme dans le cas du CO_2 pur, avec trois zones distinctes : Une couche limite chaude le long de la plaque chauffée, des couches limites froides le long des parois isothermes et le volume de la cavité qui est chauffé de manière homogène par l'effet Piston. En outre, comme dans le cas du CO_2 pur, les couches limites thermiques sont plus minces à l'approche du point critique en raison de la forte diminution de la diffusivité thermique.

(a)



(b)

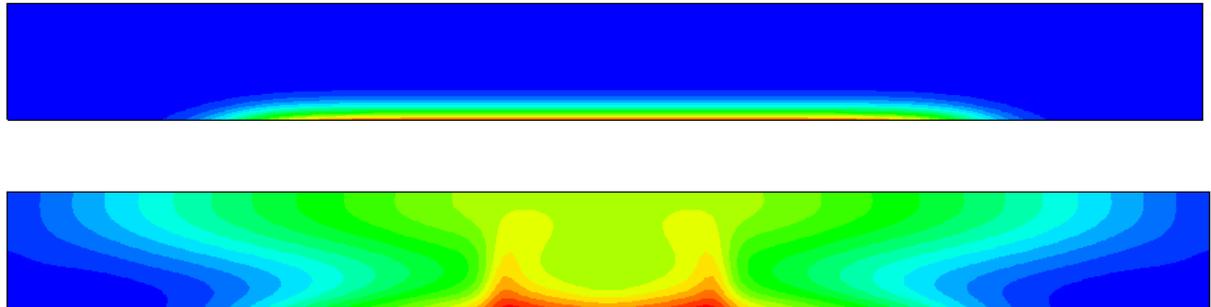
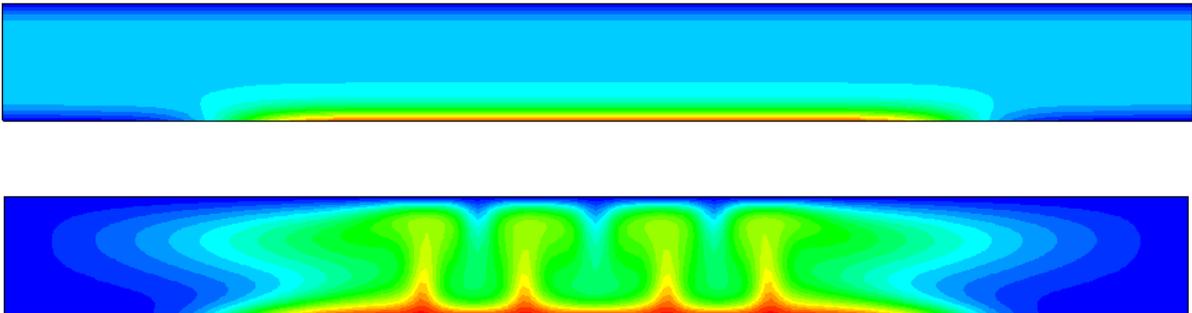


Figure 19. (a) Isolines de la température pour un temps réel $t=2.5t_{PE}$ (en haut) et $t=430t_{PE}$ (en bas), (b) isolines de la perturbation de la fraction de masse w_i-w pour un temps réel $t=2.5t_{PE}$ (en haut) et $t=430t_{PE}$ (en bas) et pour une température initiale $T_i=308.15K$, avec le chauffage de $10mK$.

(a)



(b)

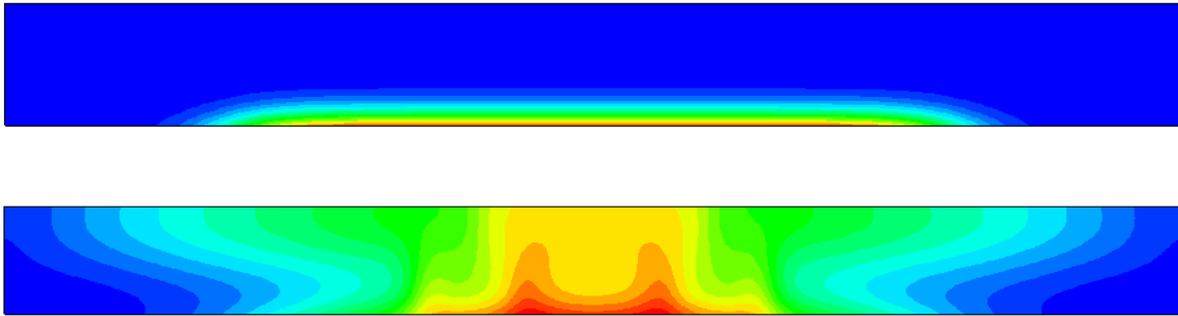
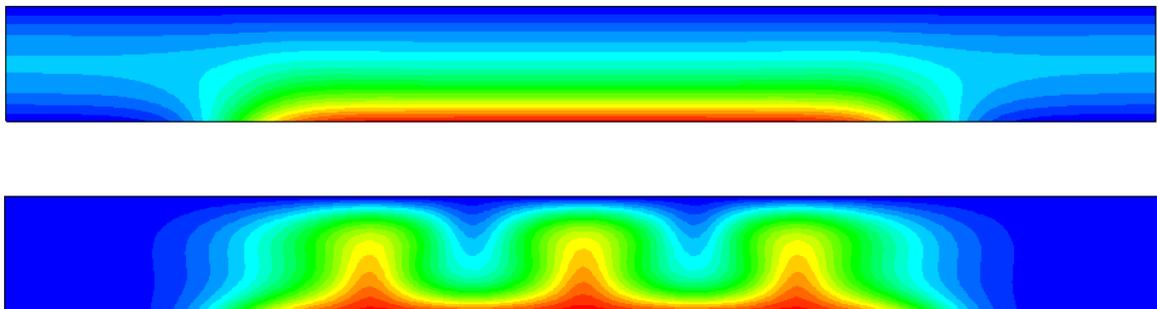


Figure 20. (a) Isolines de la température pour un temps réel $t=2.5t_{PE}$ (en haut) et $t=430t_{PE}$ (en bas), (b) isolines de la perturbation de la fraction de masse w_i-w pour un temps réel $t=2.5t_{PE}$ (en haut) et $t=430t_{PE}$ (en bas) et pour une température initiale $T_i=309.15K$, avec un chauffage de 10mK.

Pour $\Delta T=10mK$ et $T_i=318.15K$ (Figure 21), les isolines de température et de la perturbation de la fraction massique pour différents temps réels et pour une hauteur du canal de l'ordre de 1mm, sont illustrés dans les figures ci-dessous :

(a)



(b)

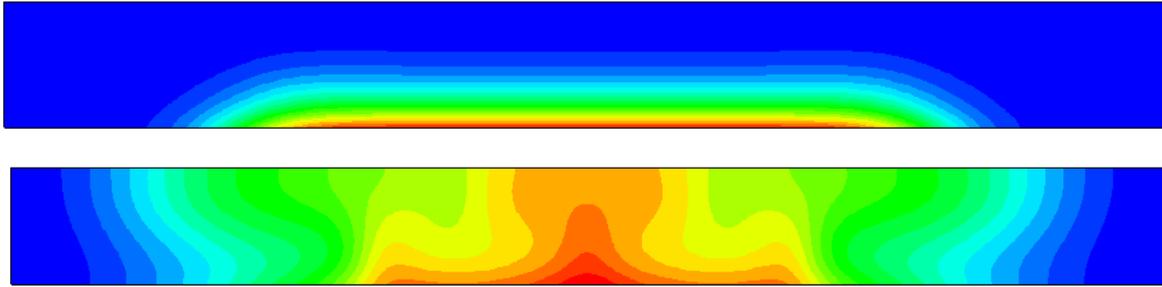
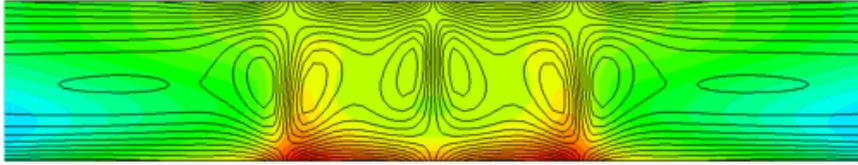


Figure 21. (a) Isolines de la température pour un temps réel $t=3.13s$ (en haut) et $t=125.33s$ (en bas), (b) isolines de la perturbation de la fraction de masse w_i-w pour un temps réel $t=0.59s$ (en haut) et $t=127s$ (en bas) et pour une température initiale $T_i=318.15K$, avec un chauffage de $10mK$.

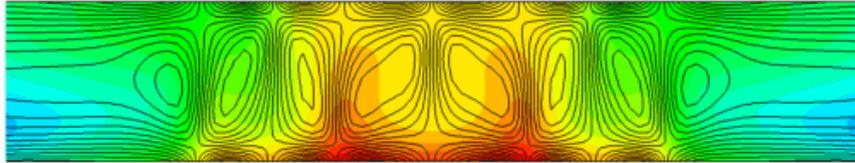
De la même façon, puisque le nombre $Da \ll 1$, la fraction de masse près de la plaque chauffante est gouvernée par la diffusion de masse. Les isolines de perturbation de la fraction massique révèlent l'existence, le long de la plaque adsorbante, d'une fine couche limite qui s'amincit à l'approche du point critique en raison de la diminution du coefficient de diffusion de masse D_{21} (voir Tableau 5).

La Figure 22 présente également la solution obtenue pour chaque condition initiale. En ce qui concerne la fraction massique, il faut souligner que, bien que les isolines n'évoluent plus, les valeurs de (w_i-w) continuent d'augmenter pendant que la réaction d'adsorption est en cours. Pour $Da \ll 1$, la réaction atteindra l'équilibre bien plus tard que la diffusion de masse.

$T_i=308.15\text{K}$



$T_i=309.15\text{K}$



$T_i=318.15\text{K}$

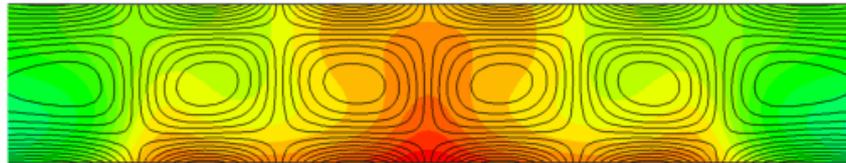


Figure 22. Champ de vorticité (lignes noires) avec les isolines de w_i-w dans la partie centrale de la cavité (au-dessus de la plaque chauffante) pour les trois conditions initiales.

Le champ de température est très différent selon la proximité du point critique. En raison du comportement divergent du coefficient de dilatation thermique β (Tableau 5), le nombre de Rayleigh augmente fortement à l'approche de la température critique : $Ra=3683$ pour $T_i=318.15\text{K}$, $Ra=21938$ pour $T_i=309.15\text{K}$ et $Ra=34139$ pour $T_i=308.15\text{K}$. En conséquence, le flux convectif est beaucoup plus intense pour $T_i=308.15\text{K}$ (voir la Figure 22), permettant un meilleur mélange à l'intérieur de la cavité.

Nous avons calculé l'ensrophie de flux défini par :

$$E = \iint |\nabla \times V|^2 dx dy$$

Cette quantité physique, directement liée à la norme de la vorticité ($\nabla \times V$), est une sorte de mesure de l'intensité des tourbillons à l'intérieur de la cavité. Il a été constaté que le facteur E

Résultats et discussions

augmente fortement proche du point critique : $E=3$ pour $T_i=318.15K$, $E=14$ pour $T_i=309.15K$ et $E=16$ pour $T_i=308.15K$. Par conséquent, l'enstrophie est plus de 5 fois plus grande à $308.15K$ qu'à $318.15K$, ce qui représente clairement une augmentation substantielle.

La distribution et l'intensité des cellules de convection affectent directement le champ de la fraction de masse, comme le montre la Figure 22, le champ de la vorticité avec les isolines de w_i-w . Le flux de jet entre les rouleaux contrarotatifs est beaucoup plus faible pour $T_i=318.15K$ permettant le développement d'une grande fraction de masse "panache" s'élevant au milieu de la plaque chauffante (voir les Figures 19, 20 et 21). En revanche, pour $T_i=308.15K$, le flux de convection très intense restreint la diffusion du soluté principalement dans la couche limite le long de la plaque. Le champ de fraction massique obtenu pour $T_i=309.15K$ est intermédiaire entre ceux décrits précédemment.

L'effet de la proximité du point critique du mélange sur la chaleur et le transfert de masse a également été évalué sur les valeurs moyennes du nombre de Nusselt Nu et le nombre de Sherwood Sh , respectivement définis par :

$$Nu = -\frac{1}{L_{plate}} \int_{plate} \frac{H}{\lambda_i \Delta T} \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial y} dx$$

et

$$Sh = -\frac{1}{L_{plate}} \int_{plate} \frac{H}{(D_{21})_i \left(w(x, 0, t) - w(x, \frac{H}{2}, t) \right)} D_{21} \frac{\partial w}{\partial y} dx$$

avec $L_{plate}=8$ correspondant à la longueur adimensionnelle de la plaque chauffante. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8 pour les trois températures initiales. Nous remarquons une forte augmentation de Nu et de Sh à l'approche de la température critique (+78% pour Nu et +46% pour Sh), ce qui signifie que le voisinage du point critique favorise la chaleur et le transfert de masse à partir de la plaque chauffante.

Tableau 8. Nombre moyen de Nusselt et de Sherwood sur la plaque chauffante pour les trois températures initiales.

T_i (K)	Nu	Sh
308.15	1.9069	4.4723
309.15	1.8298	3.9796
318.15	1.0731	3.0723

Lim et al [92] ont proposé plusieurs corrélations du nombre de Sherwood pour le transfert de masse aux interfaces solides-fluides dans des conditions supercritiques. Pour la convection naturelle, le nombre de Sherwood peut être exprimé en fonction du nombre de Schmidt $Sc = \mu_i / (\rho_{cm}(D_{21})_i)$ et du nombre de Grashof $Gr = Ra/Pr$ avec les corrélations suivantes :

$$Sh = m_2 (Sc Gr)^{\frac{1}{4}} \quad \text{pour une convection laminaire} \quad (4.1)$$

et

$$Sh = m_3 (Sc Gr)^{\frac{1}{3}} \quad \text{pour une convection turbulente} \quad (4.2)$$

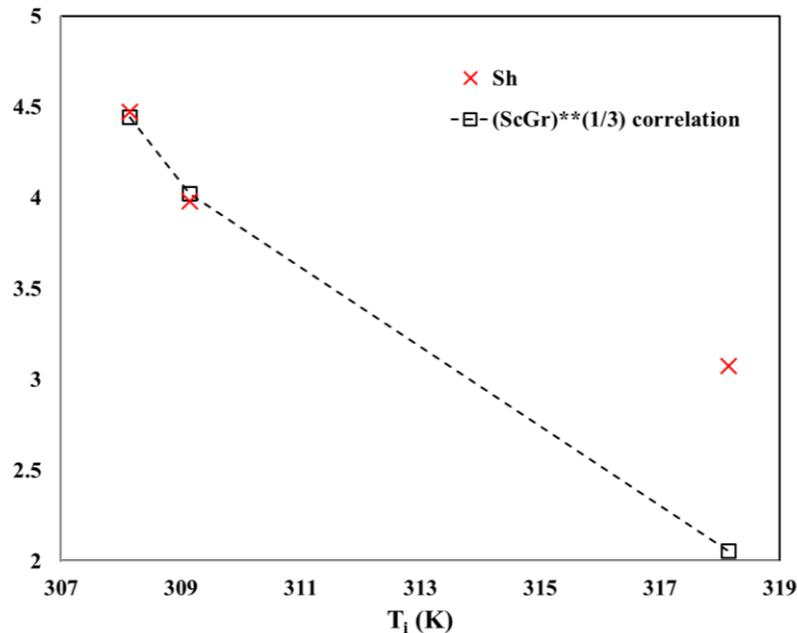


Figure 23. Évolution du nombre moyen de Sherwood par rapport à la température initiale : Comparaison entre les résultats obtenus dans ce travail de thèse (croix rouges) et la corrélation (carrés noirs) proposée par Lim et al [92].

Comme le montre la Figure 23, les valeurs du nombre moyen de Sherwood que nous avons obtenues, sont conformes à l'équation (4.2) à proximité du point critique (avec $m_3 = 0.182$). D'autre part, pour la température initiale la plus élevée 318.15K, le nombre de Sherwood est fortement sous-estimé par la corrélation.

4.2.3. Effet de proximité LCEP sur l'adsorption

Le flux de convection a également une forte influence sur l'adsorption. La Figure 24 représente le profil de la perturbation de la fraction massique relative $(w_i - w)/w_i$ le long de la paroi inférieure à $t=128s$ pour les trois températures initiales. Bien que la quantité maximale adsorbée sur la plaque augmente en s'éloignant du point critique, les profils révèlent que l'adsorption du soluté est fortement inhomogène pour $T_i=318.15K$, avec un pic d'adsorption au milieu de la plaque, correspondant à la grande fraction de masse "panache" observée sur la Figure 18 précédemment. D'autre part, près du point critique ($T_i=308.15K$), le pic dans la zone centrale est moins prononcé, ce qui conduit à une adsorption plus homogène du soluté et, par conséquent, à un matériau plus homogène dans le cadre des processus de dépôts des fluides supercritiques par exemple.

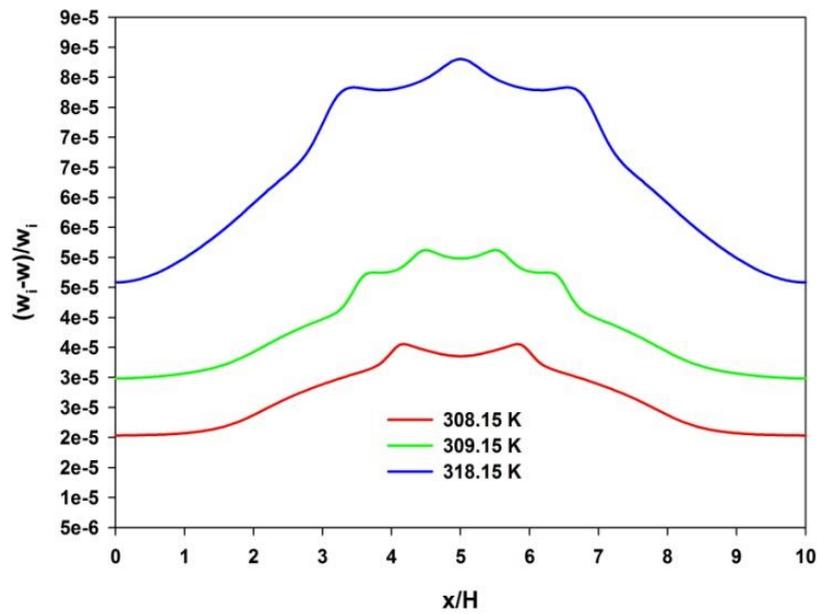


Figure 24. Profil sur la limite inférieure à $t=128s$ de la perturbation de la fraction massique relative pour les trois températures initiales.

Sur la Figure 25, on observe la même tendance en ce qui concerne la distance au point critique sur l'évolution temporelle de la perturbation de la fraction massique relative $(w_i - w)/w_i$. Comme déjà vu dans la section précédente et pour $Da \ll 1$, la réaction n'a pas atteint l'équilibre, bien que le champ de la fraction massique dans la cavité montre une solution stationnaire (Figures 19, 20 et 21), et, par conséquent, la perturbation de la fraction massique sur la plaque inférieure continue d'augmenter.

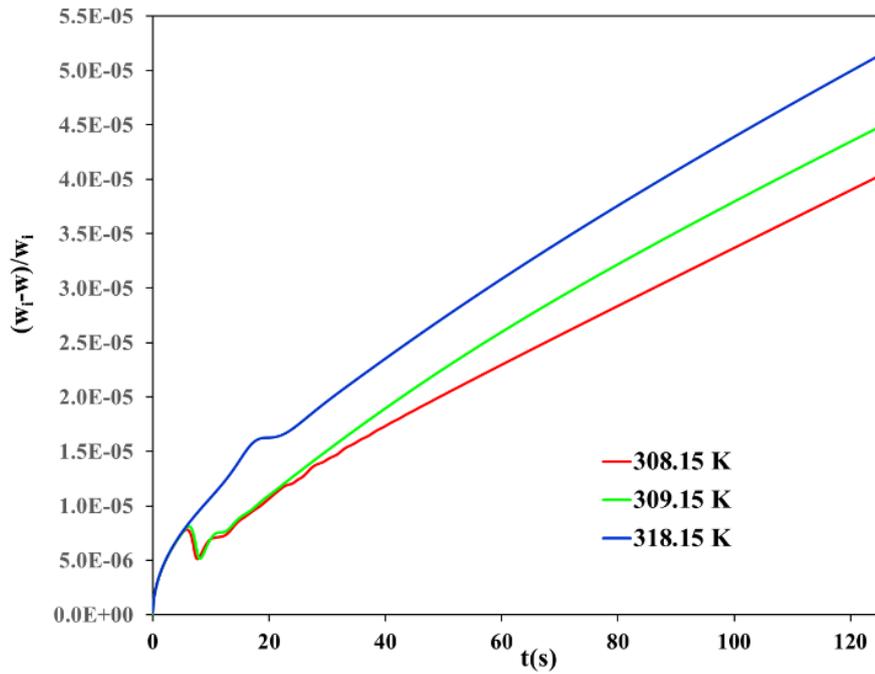


Figure 25. Evolution temporelle de la perturbation de la fraction massique relative pour les trois températures initiales.

Afin de quantifier l'effet de la convection sur la quantité adsorbée, nous avons réalisé des simulations dans la même configuration sans gravité. La quantité moyenne adsorbée de soluté définie par :

$$q_{\text{mean}} = \frac{1}{L_{\text{plate}}} \int_{\text{plate}} \frac{w_i - w}{w_i} dx$$

est obtenue avec et sans gravité et indiquée dans le Tableau 9. Tout d'abord, on peut noter que, même en l'absence de convection, la quantité adsorbée de soluté diminue à l'approche du point critique (-1.35% à $T_i=308.15\text{K}$ par rapport à la valeur obtenue à $T_i=318.15\text{K}$). Cette diminution est due à l'augmentation près du point critique de l'élévation de la pression induite par l'effet Piston (Figure 18) et à la valeur négative de la dérivée constante d'adsorption par rapport à la pression, ce qui conduit à une diminution de la constante d'adsorption K_a . Cependant, le Tableau 9 montre aussi que cette diminution de la q_{mean} avec la distance au point critique est beaucoup plus grande en présence de convection (-15% à $T_i=308.15\text{K}$ par

rapport à la valeur obtenue à $T_i=318.15\text{K}$). Cette forte diminution est directement due au flux de convection intense observé pour la plus petite température initiale (Figure 22). En effet, la quantité adsorbée dépend également du temps de contact du soluté avec la plaque adsorbante : Plus le soluté est en contact avec la surface adsorbante, plus la quantité adsorbée est grande.

Tableau 9. Quantité moyenne adsorbée de soluté q_{mean} , à $t=128\text{s}$ pour les trois conditions initiales avec gravité et sans convection ($g=0$).

T_i (K)	$(w_i - w)/w_i$	
	gravité	$g=0$
308.15	2.3981×10^{-5}	3.3332×10^{-5}
309.15	2.5267×10^{-5}	3.3385×10^{-5}
318.15	2.8329×10^{-5}	3.3787×10^{-5}

Afin d'étudier le temps de contact des molécules de soluté avec la plaque adsorbante, nous représentons dans la Figure 26 le profil x de la vitesse verticale V_y dans la couche limite le long de la limite inférieure pour les trois températures initiales.

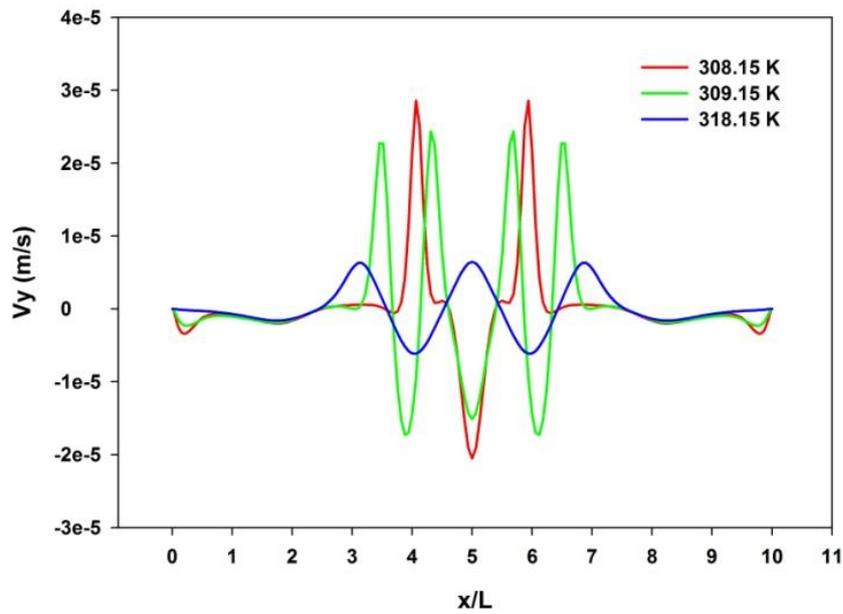


Figure 26. Profils de vitesse verticale pour les trois températures initiales.

Ces profils sont particulièrement intéressants car ils montrent que plus la température T_i est faible, plus la vitesse verticale V_y est élevée. Par conséquent, les molécules de soluté s'éloignent rapidement du voisinage de la paroi adsorbante. La Figure 26 montre aussi clairement que le temps de contact du soluté diminue avec la température initiale. De plus, la vitesse verticale V_y pour $T_i = 308.15\text{K}$ est 6 fois plus grande que pour $T_i = 318.15\text{K}$.

Nous pouvons ainsi conclure qu'en raison du nombre de Rayleigh croissant proche du point critique (induit par la divergence du coefficient de dilatation thermique), le temps de contact du soluté avec la plaque adsorbante est fortement réduit. Par conséquent, la quantité adsorbée de soluté diminue à l'approche de la température critique.

4.3. Effet du chauffage

Dans ce second temps de calcul, nous nous intéressons à l'investigation de l'effet du chauffage appliqué à la plaque inférieure sur l'adsorption du mélange. La distance au point critique est fixée et égale à 0.5K, ce qui correspond à une température initiale T_i égale à

308.15K et la hauteur de cavité est fixée et égale à 1mm. Pour la plaque inférieure, nous appliquons quatre différents chauffages 10mK, 20mK, 50mK et 100mK.

4.3.1. Chauffage et transfert de masse

La Figure 27 montre les isolignes de la perturbation de la température et de la fraction massique, pour quatre valeurs de chauffage $\Delta T=10\text{mK}$, 20mK , 50mK et 100mK .

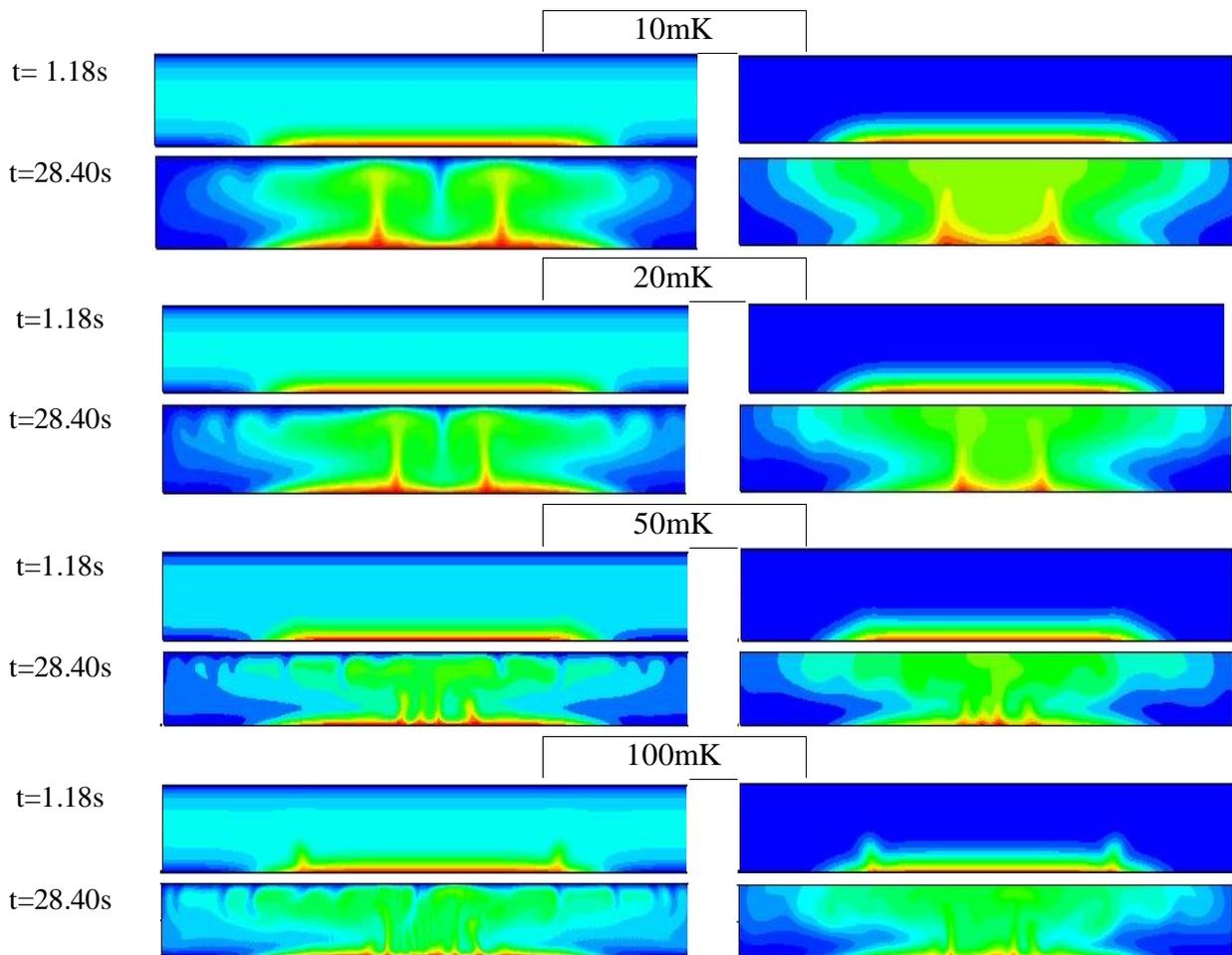


Figure 27. Isolignes de température (colonne de gauche) et perturbation de la fraction massique ($(w_i - w)/w_i$) (colonne de droite) pour les quatre valeurs de ΔT (20, 30, 50 et 100mK respectivement) et une hauteur $H=1\text{mm}$.

Les solutions obtenues pour les différentes valeurs de ΔT à 1.18s sont similaires. Le champ de température à ce temps est régi par l'effet Piston, comme dans le CO_2 pur [86]. La perturbation de la fraction massique montre seulement le transfert de masse par diffusion le long de la plaque adsorbante.

Pour $t \geq 28.40\text{s}$, les pics des isolines de la fraction massique n'évoluent plus. Cependant, il faut souligner que $(w_i - w)/w_i$ continue d'augmenter alors que la réaction d'adsorption se poursuit. Comme prévu, pour $t = 28.40\text{s}$, le champ de température est très différent en fonction du ΔT . En effet, en raison du comportement divergent du coefficient de dilatation thermique β , le nombre de Rayleigh augmente fortement avec le chauffage : $\text{Ra} = 3.4 \times 10^4$ pour $\Delta T = 10\text{mK}$, $\text{Ra} = 6.8 \times 10^4$ pour $\Delta T = 20\text{mK}$, $\text{Ra} = 1.7 \times 10^5$ pour $\Delta T = 50\text{mK}$ et $\text{Ra} = 3.4 \times 10^5$ pour $\Delta T = 100\text{mK}$. En conséquence, le flux convectif est beaucoup plus intense pour $\Delta T = 100\text{mK}$, permettant un meilleur mélange à l'intérieur de la cavité.

4.3.2. Champ de vitesse

La convection affecte directement le champ de fraction massique. La Figure 28 montre le champ de vitesse ainsi que les isolines de $(w_i - w)/w_i$ dans la partie centrale de la cavité (au-dessus de la plaque chauffée).

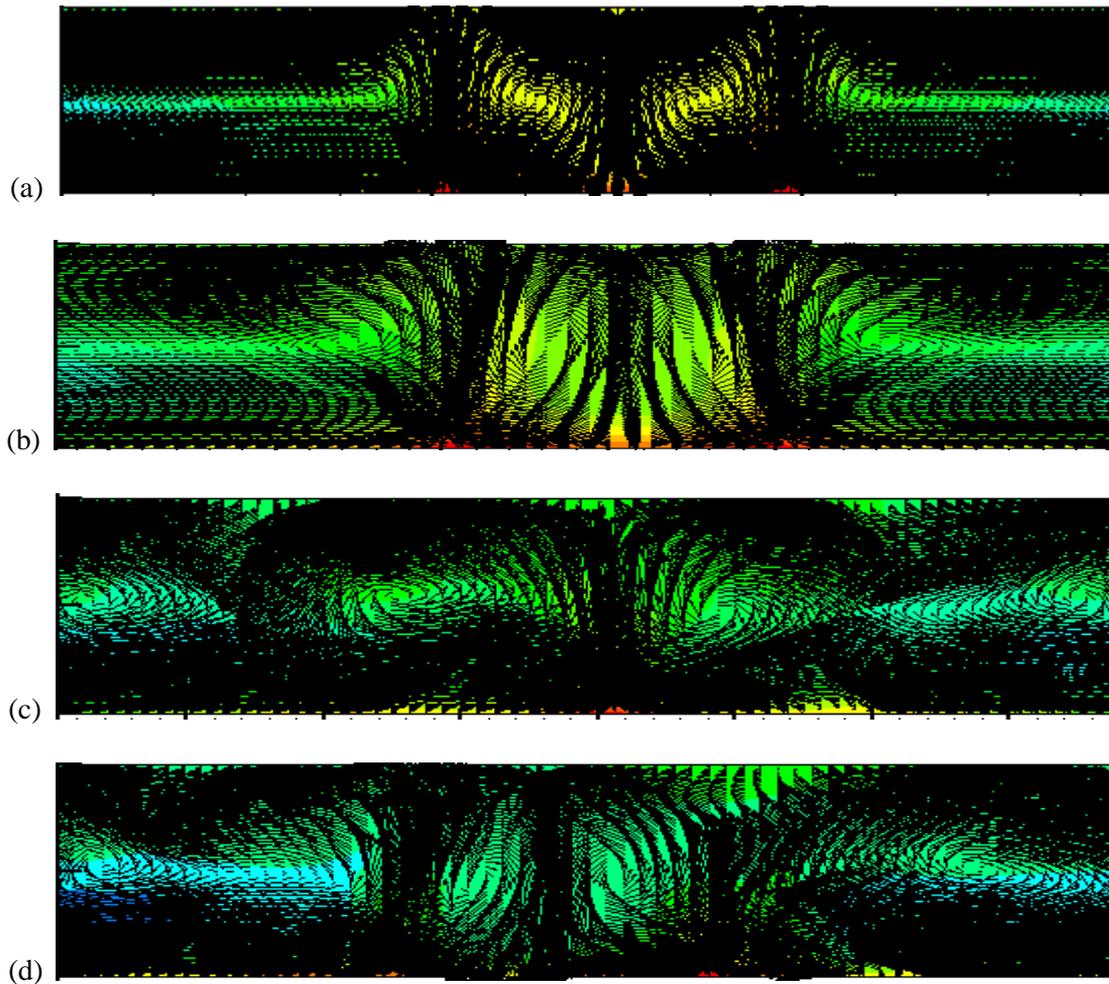


Figure 28. Champ de vitesse avec les isolignes de $(w_i - w)/w_i$ dans la partie centrale de la cavité (au-dessus de la plaque chauffée) pour (a) $\Delta T=10\text{mK}$, (b) $\Delta T=20\text{mK}$, (c) $\Delta T=50\text{mK}$ et (d) $\Delta T=100\text{mK}$, et une hauteur $H=1\text{mm}$.

L'écoulement du jet entre les rouleaux contrarotatifs est beaucoup plus faible pour $\Delta T=10\text{mK}$ et 20mK (Figure 28.(a-b)). Pour $\Delta T=50\text{mK}$ et 100mK (Figure 28.(c-d)), en revanche, les cellules convectives très intenses restreignent la diffusion du soluté dans la couche limite le long de la plaque.

Le flux convectif a également une forte influence sur la quantité de soluté adsorbée. La Figure 29 présente le profil de la perturbation de la fraction massique relative $(w_i - w)/w_i$ sur la limite inférieure pour les quatre chauffages ΔT . Cette figure montre que le profil est plus homogène pour les grands ΔT (50mK et 100mK) que pour les petits ΔT (10mK et 20mK).

Ainsi, dans le cadre de processus d'adsorption, par exemple, un matériau plus homogène peut être obtenu pour des ΔT importants.

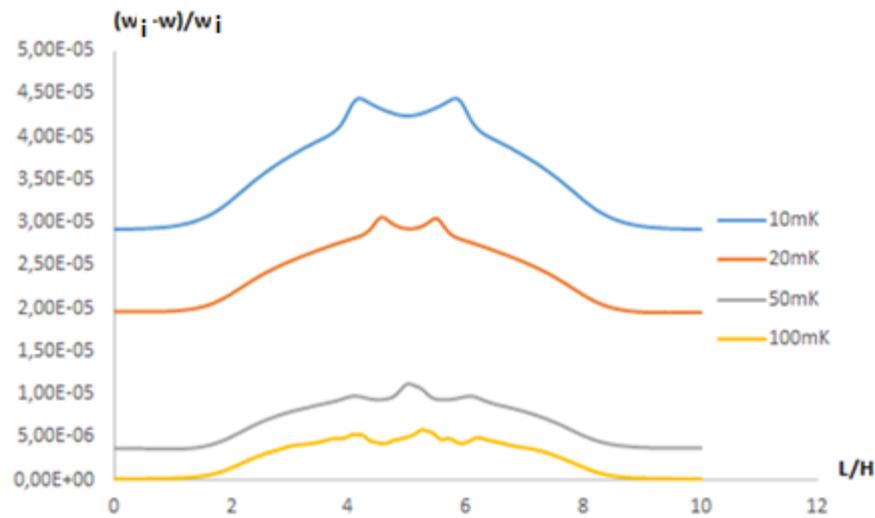


Figure 29. Profils de la perturbation de la fraction massique relative sur la limite inférieure pour les quatre ΔT ($H=1$ mm).

D'autre part, l'ampleur de la quantité adsorbée diminue lorsque ΔT augmente. Wannassi et Raspo ont montré dans [12], que cette diminution est due à l'effet Piston, couplé au comportement divergent de la dérivée ($\partial K_a / \partial P$) qui est négatif et induit une diminution de la constante d'adsorption K_a . Plus ΔT est grand, plus l'augmentation de pression générée par l'effet piston est importante et plus la constante d'adsorption est petite.

Il convient de noter que la divergence des propriétés de dilution infinie du soluté, responsable de la divergence de la dérivée de la constante d'équilibre d'adsorption, n'est pas spécifique du naphthalène mais qu'il s'agit d'un comportement universel pour les mélanges dilués [12].

4.4. Effet du confinement

Dans cette section, pour toutes les simulations effectuées, la distance au point critique du mélange est fixée à $0.5K$ pour une température initiale $T_i = 308.15K$ et une valeur

de chauffage de la plaque inférieure $\Delta T = 100\text{mK}$. La hauteur de la cavité varie entre 0.25mm à 1mm.

4.4.1. Effet du confinement sur l'adsorption

La Figure 30 montre que plus on descend dans la hauteur de la cavité H , plus les couches limites de diffusion thermique et de massique deviennent épaisses. Ceci s'explique par le fait que seul le coefficient de diffusion massique et la diffusivité thermique varient avec la distance au point critique. La comparaison des champs de température entre les différentes hauteurs montre que le confinement se multiplie et augmente le nombre de panaches thermiques.

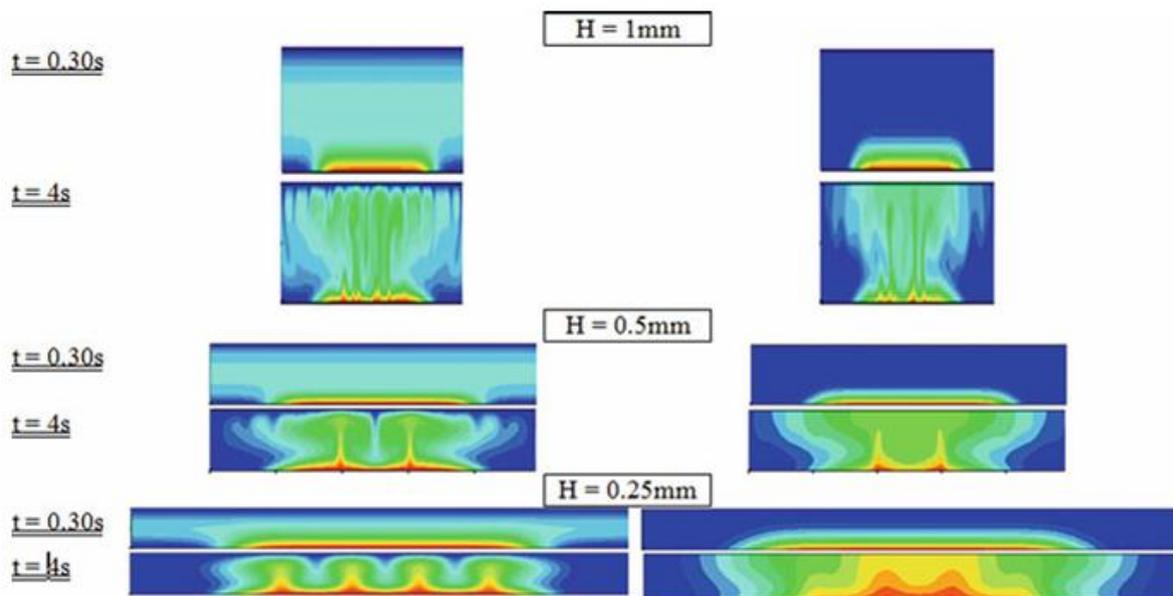


Figure 30. Perturbation de la fraction massique $(w_i - w)/w_i$ (colonne droite) et isolignes de température (colonne gauche) pour un chauffage de 100mK, $T_i = 308,15\text{K}$ et pour trois valeurs de hauteur $H = 1\text{mm}$, 0.5mm et 0.25mm

4.4.2. Profil de perturbation de la fraction massique

La Figure 31 montre les profils de la perturbation de la fraction massique sur la limite inférieure de la cavité pour un chauffage $\Delta T = 100\text{mK}$ correspondant à trois valeurs de hauteur H : 1 mm, 0.5 mm et 0.25 mm.

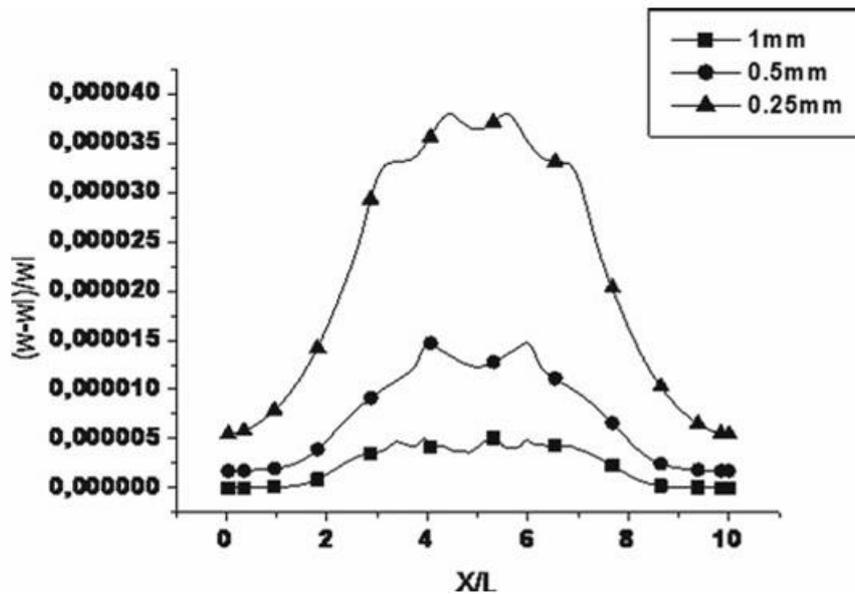


Figure 31. Profils de la perturbation de la fraction massique relative à $t = 4\text{s}$ sur la limite inférieure pour $\Delta T = 100\text{mK}$ et pour trois valeurs de hauteur $H = 1\text{mm}$, 0.5mm et 0.25mm .

Pour les trois cas de hauteur présentés dans la Figure 31, les profils révèlent que l'adsorption du soluté est fortement inhomogène. L'amplitude des profils de perturbation de la fraction massique relative $(w_i-w)/w_i$ montre que le maximum d'adsorption est observé pour $H = 0,25$ mm.

Ainsi, dans une cavité plus petite, il est possible d'augmenter la quantité de soluté adsorbé, ce qui est très intéressant dans le cadre des procédés de génie chimique. De plus, dans tous les cas, l'effet de la convection moins intense est également visible sur l'évolution temporelle du nombre de Sherwood moyen (Figure 32).

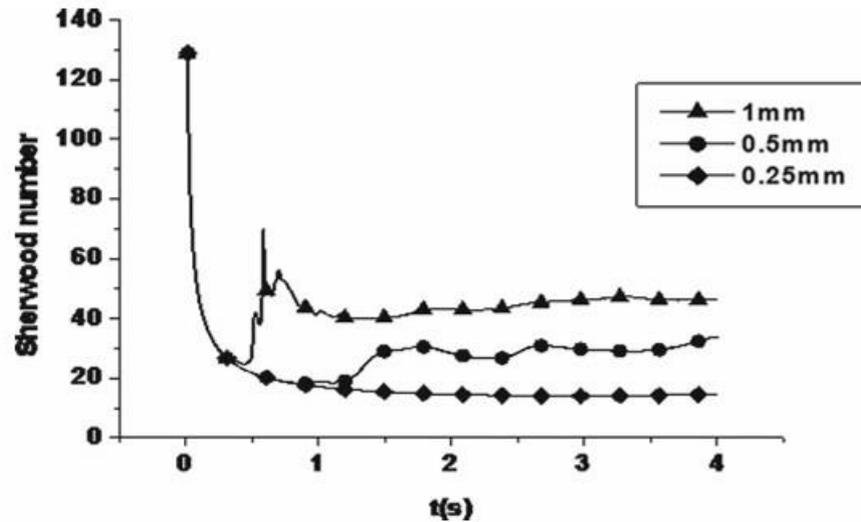


Figure 32. Evolution temporelle du nombre de Sherwood moyen pour $\Delta T = 100\text{mK}$ pour les trois valeurs de hauteur $H = 1\text{mm}$, 0.5mm et 0.25mm

Dans ce chapitre, on a étudié l'effet de proximité au point critique sur le comportement d'un mélange dilué binaire dans une cavité, ainsi que l'effet du chauffage et enfin l'effet du confinement. Les résultats montrent que dans le voisinage du point critique du mélange et pour une paroi très fortement chauffée, une convection intense s'étendant dans la cavité permettant ainsi une adsorption homogène du soluté. De plus, les isolines de perturbation de la fraction massique montrent l'existence, le long de la plaque adsorbante, d'une couche limite mince qui devient plus fine à l'approche du point critique. Ainsi, un confinement important de la cavité pour des hauteurs allant jusqu'à 0.25 mm conduit à une augmentation du transfert de masse.

Conclusion générale

et

perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons présenté une étude numérique ainsi qu'une investigation exhaustive de l'adsorption dans un modèle binaire de mélange dilué à proximité du point critique du solvant. Les résultats de notre étude ont révélé qu'en raison de la divergence du coefficient de dilatation thermique, le nombre de Rayleigh augmente fortement. En conséquence, un flux de convection intense se développe dans la cavité à l'approche du point critique, conduisant à un profil d'adsorption plus homogène cependant réduisant la quantité adsorbée de soluté. Cette diminution est due à l'augmentation près du point critique de la montée en pression induite par l'effet piston provoqué par la divergence de compressibilité isotherme. S'éloigner du point critique vise à réduire la vitesse verticale du fluide dans la couche limite le long de la paroi entourant la plaque adsorbante, augmentant ainsi le temps de contact du soluté avec la plaque et entraînant une augmentation de la quantité adsorbée de soluté. En revanche, l'approche du point critique permet une forte augmentation du transfert de masse au niveau de la plaque adsorbante, déduite de l'augmentation du nombre de Sherwood moyen.

Les résultats numériques ont aussi montré qu'en raison de la divergence du coefficient de dilatation thermique, un profil d'adsorption plus homogène peut être obtenu en augmentant le chauffage. Cependant, en raison de l'effet piston et de la divergence de la dérivée de la constante d'adsorption, l'amplitude de la quantité adsorbée diminue en même temps. La diminution de la hauteur de la cavité réduit la diminution de la quantité de soluté adsorbé pour de grandes valeurs de chauffage mais, d'autre part, le flux de convection est moins intense et conduit à un profil d'adsorption moins homogène.

Cependant, puisque le comportement divergent des coefficients de transport et de la constante d'équilibre près du point critique est universel, nous pensons que les conclusions de notre étude pourraient être appliquées à tout mélange binaire présentant le même type de diagramme de phase.

Enfin, il serait aussi intéressant d'élargir cette étude à des géométries 3D. En fait, ces perspectives peuvent être d'un grand intérêt pour les processus de dépôt de fluides supercritiques.

Références

Références

1. Kiselev SB, Ely JF (2000). Adsorption of critical and supercritical fluids. *Journal Of Chemical Physics*. Vol 112.
2. Hall DW, Sandrin JA, McBride RE (1990). An overview of solvent extraction treatment technologies. *Environ. Prog.* 9: 98-105.
3. James M, Becnel JM, Dooley KM (1998). Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures from contaminated soils. *Ind. Eng. Chem. Res* 37: 584-594.
4. Akgerman A, Erkey C, Ghoerishi SM (1992). Supercritical Extraction of Hexachlorobenzene from Soil. *Ind Eng. Chem. Res* 31: 333-339.
5. Kerry M, Dooley KM, Ghonasgi D, Knopf FC (1990). Supercritical CO₂-Cosolvent Extraction of Contaminated Soils and Sediments. *Prog* 9:197.
6. Madras G, Erkey C, Akgerman A (1994). Supercritical extraction of organic contaminants from soil combined with adsorption onto activated carbon. *Environ. Prog* 13: 45-50.
7. Alonso E, Cantero FG, Garcia J, Cocero MJ (2003). Scale-up for a process of supercritical extraction with adsorption of solute onto active carbon. Application to soil remediation. *J. Super. Fluids* 24 : 123 – 135. [https://doi.org/10.1016/s0896-8446\(02\)00016-5](https://doi.org/10.1016/s0896-8446(02)00016-5).
8. Reverchon E, Lamberti G, Subra P (1998). Modelling and simulation of the supercritical adsorption of complex terpene mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 53: 3537-3544. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(98\)00168-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(98)00168-7).
9. Lucas S, Calvo MP, Palencia C, Cocero MJ (2004). Mathematical model of supercritical CO₂ adsorption on activated carbon: Effect of operating conditions and adsorption scale-up. *J. Supercrit. Fluids* 32(1-3): 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.02.008>.
10. Raspo I, Meradji S, Zappoli B (2007). Heterogeneous reaction induced by piston effect in supercritical binary mixtures. *Chem. Eng. Sci* 62: 4182-4192. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.027>.

11. Raspo I, Meradji S, Zappoli B (2005). Progress in Computational Heat and Mass Transfer (Proceedings of the 4th ICCHMT), Lavoisier 132-137.
12. Wannassi M, Raspo I (2016). Numerical study of non-isothermal adsorption of Naphthalene in supercritical CO₂: Behavior near critical point. *J. Super. Fluids* 117: 203-218.
13. Kikic I, Alessi P, Cortesi A, Macnaughton SG, Foster NR, Spicka B (1996). An experimental study of supercritical adsorption equilibria of salicylic acid on activated carbon. *Fluid Phase Equilib* 117: 304-311. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02967-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02967-2).
14. Cocero MJ, García J (2002). Mathematical model of supercritical extraction applied to oil seed extraction by CO₂+saturated alcohol-I. Desorption model. *J. Super. Fluids* 20: 229-243. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02967-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02967-2).
15. Deshpande PB, Kumar GA, Kumar AR, Shavi GV, Karthik A, Reddy MS, Udupa N (2011). Supercritical Fluid Technology: Concepts and Pharmaceutical Applications, PDA. *Journal of Pharmaceutical Science and Technology* 65:333-344. <https://doi.org/10.5731/pdajpst.2011.00717>.
16. Peng J, Fan G, Wu Y (2005). Supercritical fluid extraction of aurenthamide acetate from *Patrinia villosa* Juss and subsequent isolation by silica gel and high-speed counter-current chromatography. *Journal of Chromatography A* 1083: 52-57. [doi:10.1016/j.chroma.2005.05.097](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.097).
17. Turner C, King JW, Mathiasson L (2001). Supercritical fluid extraction and chromatography for fat-soluble vitamin analysis. *Journal of Chromatography* 936: 215-237. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01082-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01082-2).

Références

- 18.** Brunner G (1994). Gas extraction: An introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. Topics in Physical Chemistry, Vol. 4, Steinkopff-Verlag Heidelberg.
- 19.** Chen L, Iwamoto Y (2017). Advanced Applications of Supercritical Fluids in Energy Systems. Chen, Lin and Yuhiro Iwamoto. IGI Global.
- 20.** Kuo L, Zhenming X (2019). A review of current progress of supercritical fluid technologies for e-waste treatment. Journal of cleaner production 227: 794-809. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.104>.
- 21.** Shi Q, Li A, Zhu Z, Liu B (2013). Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. J. Environ. Sci 25: 188-194. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60017-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60017-5).
- 22.** Ameer D, Raspo I (2013). Numerical simulation of the Poiseuille-Rayleigh-Bénard instability for a supercritical fluid in a mini-channel. Comput. Thermal Sci. 5: 107-118. <https://doi.org/10.1615/ComputThermalScien.2013006169>.
- 23.** Hu ZC, Zhang XR (2019). Coupled extraction and crystal growth in supercritical solutions: Model and theory. J. of Supercritical Fluids 153: 104-578. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104578>.
- 24.** Erkey C (2009). Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition. J. of Supercritical Fluids 47: 517-522. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.019>.
- 25.** Bozbag SE, Erkey C (2015). Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures. J. of Supercritical Fluids 96: 298-312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.036>.

26. Kothandaraman S, Ahlert RC, Venkataramani ES, Andrews AT (1992) Supercritical extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from soil. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 11: 220-222. <https://doi.org/10.1002/ep.670110317>.
27. Acca C, Lu JD, Li A, Hu D, Liu F, Zhang Q (2008). Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin: Equilibrium and kinetic characteristics. *J. Hazard. Mater.* 150: 656-661. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.015>.
28. Madras G, Erkey C, Orejuela M, Akgerman A (1993). Supercritical fluid regeneration of activated carbon loaded with heavy molecular weight organics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32(6) : 1163-1168. <https://doi.org/10.1021/ie00018a022>.
29. Smahi H, Ameer D, Dib J, Raspo I (2020). The Confinement Effect on a Supercritical Fluid Mixture Enclosed In a Micro-Cavity. In: Springer Proceedings in Energy.
30. Jha SK, Madras G (2004) Modeling of adsorption equilibria in supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids* 32(1-3): 161-166. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.12.010>.
31. Smahi H, Ameer D, Dib J, Raspo I (2022). On the modeling and simulation of coupled adsorption and thermosolutal convection in supercritical carbon dioxide. *Journal of Engineering and Applied Science*. <https://doi.org/10.1186/s44147-021-00054-4>.
32. Mathieu C (2012). Le CO₂ supercritique : un fluide prometteur dans la formulation pharmaceutique. Université Henry Poincaré.
33. Rowlinson J, Freeman P (1961) Lower critical solution points in hydrocarbon mixtures. *Pure Appl. Chem* : 329-334.
34. Martial S (2001). Mesure et modélisation de la solubilité de composés solides dans des fluides supercritiques : Application à la génération de poudre, Ecole des Mines de Paris.
35. Fages J (2001). Mesures et modélisation de la solubilité de composés solides dans des fluides supercritiques : Application à la génération des poudres. Ecole des Mines de Paris.
36. Samvura JC, Totté A. Utilisation du CO₂ supercritique dans le domaine agro-alimentaire

Références

37. Gerhard M, Schneider G (1980). Physicochemical principles of extraction gases. Extraction with Supercritical Gases. <https://doi.org/10.1002/anie.197807161>.
38. Koningsveld R, Diepen GAM (1983). Supercritical phase equilibria involving solids. Fluid Phase Equilib 10: 159-172. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80031-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80031-4).
39. McHugh M, Krukonis V (1994). Supercritical fluid extraction: principles and practice (2nd edition). Boston: Butterworths.
40. Chen HI, Chang HY, Huang E (2000). 3-D phase diagram to illustrate supercritical fluid extraction principle. Proceedings of the 5th International.
41. Chen HI, Chang HY, Huang E (2000). 3-D phase diagrams to illustrate supercritical fluid extraction principle. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, Atlanta (United States).
42. Reverchon E (2002). Micro and nano-particles produced by supercritical fluid assisted techniques: present status and perspectives. Chem Eng Trans 2: 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.02.017>.
43. Jessop PG, Leitner W (1999). Chemical synthesis using supercritical fluid, Weinheim. wiley-VCH.
44. Loppinet AS, Aymonier C, Canssel F (2010). Supercritical water for environmental technologies. J Chem Technol Biot 3: 230-44. <https://doi.org/10.1002/jctb.2323>.
45. Zheng S, Sun Q, Zhang Z, Zhang C, Gou W (2009). Mini review: green sustainable process using supercritical fluid using carbon dioxide. J Environ.Sci 21: 720-6. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62330-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62330-X).
46. Zhang S, Hu X, Ibrahim AR, Tan D, Li J (2010). Supercritical fluid drying ; classification and applications. Recent Pat Chem Eng 3: 230-44.
47. Kenz Z, Skerget M, Kenz M (2010). Principles of supercritical fluid extraction and applications in the food, beverage and nutraceutical industries. In: Rizvi Sh, editor,

- separation, extraction and concentration process in the food, beverage and nutraceutical industries, Cambridge: Woodhead Publishing 3-38.
<https://doi.org/10.1533/9780857090751.1.3>.
- 48.** Jung J, Perrut M (2004). Particle design using supercritical fluids; literature and patent survey. *J Supercrit Fluids* 20: 179-219. [https://doi.org/10.1016/s0896-8446\(01\)00064-x](https://doi.org/10.1016/s0896-8446(01)00064-x)
- 49.** Hayward TM, Sirshchev TM, Makija RC (2003). Stainless steel flow reaction for supercritical water oxidation: corrosion test. *J. Supercrit. Fluids* 27: 275-281. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00264-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00264-4).
- 50.** Cisse k (2018). Dimensionnement des échangeurs et étude des transferts thermiques des fluides supercritiques.
- 51.** Jackson JD, Cotton MA, Axcell BP (1989). Studies of mixed convection in vertical tubes. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 10: 2-15. [https://doi.org/10.1016/0142-727x\(89\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0142-727x(89)90049-0).
- 52.** Petukhov BS, Polyakov AF, Kulcohnov VA, Sheckler YL (1974). Turbulent flow and heat transfert in horizontal tubes with substantial influence of thermogravitational forces. *Proc. 5th int. heat transfer conf-Tokyo: paper °NC 4.8*.
- 53.** Piro IL, Duffey RB, Dumouchel TJ (2004). Hydraulic resistance of fluids flowing in channel at supercritical pressure. *Nuclear Engineering and Design* 231. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2004.03.001>. Licht J, Andeson M, Corradini M (2009) Heat transfer and fluid flow characteristics in supercritical pressure water. *Journal of Heat Transfert* 131.
- 54.** Roig Y (2012). Microfluidique supercritique : réactivité chimique et germination-croissance de monocristaux.
- 55.** Bammou L (2012). Instabilité thermoconvective d'un écoulement Poiseuille-Rayleigh-Bénard-Maragoni dans un canal ouvert à surface libre. Université Ibn Zhor-gadir. These.

Références

- 56.** Boutrouft K, Amiroudine S, Ambori A (2007). Diagramme de stabilité et effet de la stratification sur la stabilité de deux couches d'un même fluide supercritique. 18^{ème} Congrès Français de Mécanique.
- 57.** Zappoli B, Bailly D, Garrabos Y, Le Neindre B, Guernoun P, Beysens D (1990). Anomalous heat transport by the piston effect in supercritical fluids under zero gravity. *Phys.Rev. A.* 41(4): 2264-2267. <https://doi.org/10.1103/physreva.41.2264>.
- 58.** Tien C, Tsuei HS, Sun Z (1969). Thermal convection of horizontal layer of non-newtonian fluid heated from below. *Int Journal of Heat and mass transfer*, 12: 1173–1178. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(69\)90124-0](https://doi.org/10.1016/0017-9310(69)90124-0).
- 59.** Burghlea T, Kebiche Z, Castelain C Etude (2015). Etude expérimentale de l'instabilité de Rayleigh-Bénard dans les fluides rhéofluidifiants. LTN UMR CNRS 6607.
- 60.** Horton C, Rogers F (1945). Convection Currents in a Porous Medium. *Journal of Applied Physics* 16: 367-370.
- 61.** Nicolas X (2001). Revue Bibliographique sur les écoulements de Poiseuille-Rayleigh-Bénard : écoulement de convection mixte en conduites rectangulaires horizontales chauffée par le bas. *International Journal of thermal Sciences* 41: 961-1016. [https://doi.org/10.1016/s1290-0729\(02\)01374-1](https://doi.org/10.1016/s1290-0729(02)01374-1).
- 62.** Gregg SG, Sing KSW (1982). Adsorption, surface area and porosity. Academic press, London. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>.
- 63.** McCabe WL, Harriott P, Smith JC (2005). Unit operations of chemical engineering. McGraw Hill Chemical Engineering Series.
- 64.** Paprier E (2000) Adsorption on silica surfaces. *Surfactant Science Series* 90.
- 65.** Savage PE, Goplan S, Mizan TI, Martino CJ, Brock EC (1995). Reaction at Supercritical Condition: Application and Fundamentals. *AIChE J*, 41(7) 1723. <https://doi.org/10.1002/aic.690410712>.

66. Yang B (2000). Master's thesis. Tianjin University, Tianjin, China.
67. Lucas S, Cocero MJ, Zetzl C, Brunner G (2004). Adsorption isotherms for ethylacetate and furfural on activated carbon from supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 219: 171-179. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.01.034>.
68. Karim AA, Abdul Khader SI (2008). Phase equilibria modeling for separation of solid mixtures by supercritical carbon dioxide on Excel. Diayla J. For Applied Researches DJA R, vol. 4, no. 1.
69. Rezaei KA, Temelli F (2000). Using supercritical fluid chromatography to determine diffusion coefficients of lipids in supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids* 17: 35-44. [https://doi.org/10.1016/s0896-8446\(99\)00039-x](https://doi.org/10.1016/s0896-8446(99)00039-x).
70. Yu YK, Kim KL, Lee CH (2000). Adsorption and desorption of n-Hexane, Methyl Ethyl Ketone, and Toluene on an Activated Carbon Fiber from Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39: 2510-2518. <https://doi.org/10.1021/ie990673u>.
71. Morgenstern AS (2004). experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms. *Journal of Chromatography A* 1037: 255-272. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.11.108>.
72. Shi Q, Li A, Zhu Z, Liu B (2003). Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. *Journal of Environmental Sciences* 25: 188-194. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(12\)60017-5](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(12)60017-5).
73. Heurre A (2015). Migration de gouttes en Microfluidique : Caractérisation et Applications. These doctorat. Université Pierre et Marie Curie : 1-5.
74. Stauffer F (2018) La préparation d'émulsions doubles par un système microfluidique. [Hal.univ-lorraine.fr](https://hal.univ-lorraine.fr) : 33-34.

Références

- 75.** Marre S, Roig Y, Aymonier C (2012). Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science. *J. Supercrit. Fluids* 66: 251-264. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.029>.
- 76.** Geogin E, Lasseux D, Cherrier R, Zappoli B, Laugier S, Garrabos Y, Ouzzani J (2007). Etude de l'effet piston au sein d'un fluide supercritique en milieu poreux. Congrès français de thermique SFT.
- 77.** Ravipaty S, Chensey DJ (2003). Study on critical points of carbon dioxide+single and multicomponent solid solute systems.
- 78.** Prausnitz J (1998). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd Edition. Resource website : www.technicalbookstore.com.
- 79.** Paolucci S (1982). On the filtering of sound from the Navier-Stokes equation. Technical report, Sandia National Laboratories., USA, (SAND82-8257).
- 80.** Accary G, Raspo I, Bontoux I, Zappoli B (2005). An adaptation of the low Mach number approximation for supercritical fluid buoyant flows. *C. R. Mec.* 331: 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.crme.2005.03.004>.
- 81.** Zappoli B (2003). Near-critical fluid hydrodynamics. *C. R. Mécanique* 331(10): 713–726. <https://doi.org/10.1016/j.crme.2003.05.001>.
- 82.** Arai Y, Sako T, Takebayashi Y (2002) *Supercritical Fluids: molecular interactions, physical properties and new applications*. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56238-9>.
- 83.** Wilke CR, Chang P (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal* 1(2) : 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>.
- 84.** Bouarab S, Mokhtari F, Kaddeche S, Hamrani A, Merah A, Haddad F (2017). Résolution d'un problème de convection naturelle en 2D et 3D par la méthode spectrale et la méthode des différences finies. 23^{ème} Congrès Français de Mécanique.

- 85.** Canuto C (1993). Spectral method for viscous incompressible flows. Dipartimento di Matematica, Politecnico di Torino 10129 Torino, Italy.
- 86.** Wang JP (1997). Key to problems in spectral methods. Department of mechanics and Engineering Sciences. Peking University; Peking 100871.
- 87.** Kannan R, Wang ZJ (2009). A study of viscous flux formulations for a p-multigrid spectral volume Navier-Stokes Solver. <https://doi.org/10.1007/s10915-009-9269-1>.
- 88.** Raspo I, Ouazzani J (2009). Un algorithme nombre faible de Mach pour la simulation des écoulements de fluides supercritiques par des méthodes spectrales. Proceedings of the 19th Congrès Français de Mécanique, ISSN 2103_6225: 337-S05.
- 89.** Baudoin G, Bercher JF (2001). Transformée de Fourier discrète. Ecole Supérieure d'ingénieurs en Electrotechnique et Electronique.
- 90.** Ameer D, Raspo I (2013). Numerical simulation of the Poiseuille-Rayleigh-Bénard instability for a supercritical fluid in a mini-channel. Computational Thermal Sciences, 5(2), pp. 107-118, 2013. <https://doi.org/10.1615>.
- 91.** Arakawa A, Lamb VR (1977). Computational design of the basic dynamical processes of the UCLA general circulation model. in : Methodes in computational Physics 17: 173-265.
- 92.** Lim GB, Holder GD, Shah YT (1990). Mass transfer in gas-solid systems at supercritical conditions. J Supercrit Fluids 3(4): 186–197. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(90\)90022](https://doi.org/10.1016/0896-8446(90)90022).

المخلص الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو دراسة رقمية لتفاعل الامتزاز والتحويلات الجماعية المرتبطة به في خليط ثنائي بالقرب من النقطة الحرجة للمذيب. يتكون النموذج الفيزيائي من خليط مخفف (النفتالين - ثاني أكسيد الكربون في النقطة الحرجة) الموجود في تجويف متوازي المستطيلات مستطيل بارتفاعات مختلفة تتراوح بين 0.25 مم و 1 مم ويقدم على جداره السفلي صفيحة ساخنة. للاستفادة من الخصائص المحددة للمائع فوق النقطة الحرجة وتحسين الظروف الديناميكية الحرارية التي تسمح بنقل جيد للكتلة، فإن تأثيرات القرب من النقطة الحرجة والتسخين هي موضوع العديد من عمليات المحاكاة الرقمية في العمل الحالي. يعتمد النموذج الرياضي المستخدم على دقة معادلات نافيه-ستوكس، إلى جانب معادلات انتشار الطاقة والأنواع وكذلك معادلة بينج روبنسون للحالة. من أجل تقليل التكاليف الحسابية، يتم حل هذه المعادلات في ظل التقريب المنخفض لعدد *Mach*. يتم تقديم مجال السرعة واضطراب الكسر الكتلي بالإضافة إلى التطور الزمني لمتوسط عدد شيروود لدرجات حرارة مختلفة. يتم تحليل تأثير الحبس أيضًا. تظهر النتائج أنه بالقرب من النقطة الحرجة للخليط وللتسخين القوي للجدار، يتم الحصول على امتزاج متجانس للمذاب. وتشمل النتائج الرئيسية الأخرى، في ظل نفس الظروف المحسنة، نقل الكتلة على لوحة الامتزاز الأفضل.

Abstract The main goal of this thesis is the study of adsorption and mass transfer in a binary mixture near the solvent's critical point. The physical model consists of a dilute mixture (naphthalene-supercritical CO₂) enclosed in a rectangular cavity of different heights varying between 0.25mm and 1 mm with a hot and adsorbent plate at the bottom wall. To benefit from the supercritical fluid specific properties and optimize thermodynamics conditions allowing a better adsorption with a good mass transfer, effects of the critical point proximity and heating are the object of several numerical simulations in the present work. The mathematical model used is based on the solution of the Navier-Stokes equations, coupled with energy and mass diffusion equations with the Peng-Robinson equation of state. In order to reduce computational costs, these equations are solved in the low Mach approximation. The velocity field, perturbation of the mass fraction as well as the temporal evolution of the average Sherwood number are presented for different heatings. The confinement effect is also analysed. The results show that in the mixture critical point neighborhood and for a very high heated wall, the homogeneous adsorption of the solute is obtained. Among other key results, we cite that, under the same optimized conditions, the mass transfer on the adsorbent plate is better.

Résumé L'objectif principal de cette thèse est l'étude d'une réaction d'adsorption et des transferts de masse associés dans un mélange binaire près du point critique du solvant. Le modèle physique consiste en un mélange dilué (naphthalène- CO₂ supercritique) contenu dans une cavité rectangulaire de différentes hauteurs variant entre 0.25mm et 1 mm et présentant sur sa paroi inférieure une plaque chauffée et adsorbante. Pour tirer parti des propriétés spécifiques du fluide supercritique et optimiser les conditions thermodynamiques permettant une meilleure adsorption avec un bon transfert de masse, les effets de la proximité du point critique et du chauffage font l'objet de plusieurs simulations numériques dans le présent travail. Le modèle mathématique utilisé est basé sur la résolution des équations de Navier-Stokes, couplées aux équations d'énergie et de diffusion des espèces ainsi qu'à l'équation d'état de Peng-Robinson. Afin de réduire les coûts de calcul, ces équations sont résolues dans le cadre de l'approximation à nombre faible de Mach. Le champ de vitesse, la perturbation de la fraction massique ainsi que l'évolution temporelle du nombre moyen de Sherwood sont présentées pour différents chauffages. L'effet de confinement est également analysé. Les résultats montrent que, dans le voisinage du point critique du mélange et pour un fort chauffage de la paroi, on obtient l'adsorption homogène du soluté. Parmi les autres résultats clés, citons que, dans les mêmes conditions optimisées, le transfert de masse sur la plaque adsorbante est meilleur.