



**HAL**  
open science

# Optimisation du procédé de séchage d'organogels par le dioxyde de carbone supercritique

Mouna Lazrag

► **To cite this version:**

Mouna Lazrag. Optimisation du procédé de séchage d'organogels par le dioxyde de carbone supercritique. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0279 . tel-01752420

**HAL Id: tel-01752420**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752420>**

Submitted on 9 Jan 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



## UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole Doctorale RP2E «Ressources, Procédés, Produits, Environnement»

## UNIVERSITE DE GABES

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès

# THESE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine et de l'Université de Gabès**

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

et

Spécialité : Génie Chimique-Procédés

Par **Mouna LAZRAG**

**OPTIMISATION DU PROCEDE DE SECHAGE**

**D'ORGANOGELES PAR LE DIOXYDE DE CARBONE**

**SUPERCRITIQUE**

*Soutenue publiquement le 12 Décembre 2016 devant le jury composé de :*

Rapporteurs:	Mme. Pascale SUBRA-PATERNAULT	DR- CNRS, Université de Bordeaux
	M. Fethi ZAGROUBA	Pr., Université de Carthage
Examineurs :	Mme. Danielle BARTH	Pr., Université de Lorraine directrice de thèse
	M. Ahmed HANNACHI	Pr., Université de Gabès directeur de thèse
	Mme. Cécile LEMAITRE	MCF., Université de Lorraine
	M. Mohamed BAGANA	Pr., Université de Gabès
Membre Invité:	M. Romain PRIVAT	MCF., Université de Lorraine



*À mes chers parents...*

*À mon mari chéri Mounir...*

*À mon cher frère Hassen....*

*À mon petit frère Hakim...*

*À mes chères sœurs Mounira, Awwatef, Radhia et Zeineb ...*

*(Le rêve d'hier est la réalité d'aujourd'hui...)*

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) et L'École Nationale d'Ingénieurs de Gabés (ENIG). Il a nécessité l'aide et l'implication de nombreuses personnes. Un grand et sincère merci à ceux qui ont participé de près ou de loin à son aboutissement.

En tout premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury lesquels m'ont honoré en acceptant de juger mon travail et en participant à la discussion constructive qui a suivi ma présentation. Je remercie Madame Pascale SUBRA-PATERNAULT et Monsieur Fethi ZAGROUBA pour l'attention qu'ils ont accordée à la lecture de mon manuscrit et les remarques intéressantes qu'ils m'ont communiquées. Merci également à Monsieur Mohamed BAGANA d'avoir participé au jury de ma thèse.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude et ma plus vive reconnaissance à mes directeurs de thèse qui m'ont tant apporté sur le plan professionnel ainsi que sur le plan humain et qui ont cru en moi jusqu'au bout :

- Monsieur Ahmed HANNACHI, merci pour la confiance que vous m'avez accordé en m'intégrant dans votre équipe de recherche depuis mon PFE, merci pour les énormes encouragements et conseils ainsi que le soutien que tu m'as toujours apporté durant ces six années.
- Danielle, pendant ces quatre années, j'ai eu un réel plaisir à travailler sous ta direction et à m'enrichir à ton contact. Merci aussi pour ton enthousiasme et ta générosité, ton engagement et ton soutien permanent dans les moments les plus difficiles et pour l'amitié que tu m'as accordée.
- Cécile, merci pour ta disponibilité sans limite, pour tes immenses qualités scientifiques, pour ta pédagogie naturelle, pour ton aide précieuse et tes conseils avisés tout au long de cette thèse. Toi tu as su bien me remonter le moral dans les moments les plus difficiles.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame Sabine RODE et Messieurs Romain PRIVAT, Rainier HREIZ et Christophe CASTEL qui ont participé à ce travail par leurs idées lumineuses et par leur temps consacré. Le travail avec eux a bien enrichi mes connaissances dans les différentes disciplines.

Je remercie également tous les professeurs de l'ENSIC qui ont contribué au bon déroulement de mon poste d'enseignement ATER, essentiellement Madame Laurence MUHR et Messieurs Boris ARCEN et Vivian HOUZELOT.

J'adresse mes vifs remerciements à mes professeurs de L'ENIG, Messieurs Abdelmottaleb OUEDERNI, Bechir CHAOUCHI et Slimane GABSI pour les conseils et les aides qu'ils m'ont offertes.

Je remercie toutes les personnes des différents services du LRGP et de l'ENIG, plus particulièrement Hervé, David, Hakim et Franck, (Service Instrumentation, Electronique) pour leur aide et leur gentillesse. Je passe aussi une dédicace spéciale à Véronique STOLF dont j'ai vraiment eu le plaisir de faire la connaissance.

Je remercie également Adamou, Edward, Deisy et Philippe qui ont effectué leurs stages avec moi pour leur implication et leur contribution dans certaines parties de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à mes camarades de thèse Simon, Tarek, Sabrina, Marc, Etienne, François et mes collègues du bureau Carole, Renan, Patricia, Valentin du LRGP et Houda de l'ENIG avec qui j'ai pu partager des moments de discussion importantes.

Je remercie chaleureusement mes chères amies Assia, Dima, Lina, Hajer et Ayda de m'avoir écoutée quand j'avais besoin de parler. Merci pour votre soutien, vos encouragements et pour les bons moments passés ensemble. Je salue plus spécialement Assia, nos années au LRGP, resteront parmi les excellents souvenirs.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à mes parents qui m'ont soutenue avec un amour et une confiance sans limite tout au long de ces années d'étude.

Un grand merci à mes frères et mes sœurs de m'avoir soutenue dans les moments de doute et de fatigue et particulièrement à : mon frère Hassen, mon meilleur ami et mon confident, je te remercie de croire en moi, et de me donner la chance de choisir des études qui me conviennent, à ma sœur « jumelle » Awatef, je me trouve la plus chanceuse de t'avoir à mes côtés à tout moment. Je porte une attention particulière à ma belle-famille pour leur soutien inconditionnel. Je terminerai en remerciant tendrement mon mari Mounir, pour m'avoir accompagnée dans cette aventure, pour m'avoir soutenue tous les moments, ton amour et ta générosité, m'aide, m'encourage tous les jours pour donner le meilleur de moi-même. Sans toi, je ne n'aurai certainement pas pu aller jusqu'au bout de cette aventure.

## Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>1</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>3</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>6</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>7</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>8</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>10</b>
<b>Nomenclature</b> .....	<b>15</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>20</b>
<b>CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>23</b>
I.1 Généralités.....	23
I.1.1 Gels et Organogels .....	23
I.1.1.1 Gels inorganiques.....	24
I.1.1.2 Gels organiques ou organogels.....	24
I.1.2 Propriétés des aérogels et leurs domaines d’application .....	24
I.1.2.1 Masse volumique et porosité.....	25
I.1.2.2 Caractéristiques morphologiques.....	25
I.1.2.4 Autres propriétés.....	25
I.1.3 Domaines d’application des aérogels .....	26
I.1.4 Fluides supercritiques .....	26
I.2 Procédé de séchage supercritique .....	28
I.2.1 Principe .....	28
I.2.2 Modélisation de la cinétique de séchage .....	30
I.2.2.1 Etude du système binaire CO <sub>2</sub> -solvant aux conditions de séchage .....	30
I.2.2.2 Modes de Transfert de matière en séchage supercritique .....	31
I.3.1 Généralités sur la séparation mécanique .....	37
I.3.2 Cyclones gaz-liquide, Aspects hydrodynamiques.....	39
I.3.2.1 Ecoulements gaz-liquide dans la conduite d’entrée (une conduite horizontale) .....	39
I.3.2.2 Hydrodynamique des écoulements tourbillonnaires dans un cyclone cylindrique .....	41
I.3.2.3 Limites de fonctionnement de séparateur cyclone gaz-liquide .....	45
I.3.2.4 Modélisation des écoulements tourbillonnaires monophasiques.....	46
I.3.2.5 Modélisation numérique des écoulements tourbillonnaires diphasiques .....	47
I.3.3 Cyclones gaz-liquide, Aspects thermodynamiques.....	49



I.3.3.1 Perte de charge dans le cyclone .....	49
I.3.3.2 Diagramme de mélanges binaires CO <sub>2</sub> -toluène et CO <sub>2</sub> -tétraline.....	51
I.3.3.3 Différents modèles thermodynamiques, modèle de Peng Robinson .....	53
I.3.3.4 Modélisation thermodynamique du cyclone .....	56
I.4 Conclusion.....	58
<b>CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>62</b>
II.1 Matériels .....	62
II.1.1 Produits.....	62
II.1.1.1 Organogel.....	62
II.1.1.2 L'aérogel .....	64
II.1.1.3 Les solvants.....	65
II.1.1.4 Le Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub> .....	66
II.1.2. Description du Procédé de séchage supercritique.....	66
II .2 Méthodes.....	69
II .2.1 Protocole expérimental.....	69
II .2 .1.1 Résultats expérimentaux avec la tétraline sans ajout de solvant .....	70
II.2.1.2 Résultats expérimentaux avec ajout de solvant.....	73
II .2 .2 Modélisations.....	74
II .2 .2.1 Séchage dans l'autoclave .....	74
II.2 .2.2 Modélisation de la séparation dans le cyclone : Modèle de turbulence.....	89
II .2 .2.4 Modélisation thermodynamique de procédé .....	91
II.3. Conclusion .....	94
<b>CHAPITRE III: CINETIQUE DE SECHAGE SUPERCRITIQUE.....</b>	<b>97</b>
III .1 Diagramme binaire CO <sub>2</sub> -tétraline dans les conditions opératoires de l'autoclave .....	97
III.2 Stratégie adoptée.....	98
III .3 Paramètres utilisés en mécanique des fluides numérique MFN .....	100
III .3.1 Géométrie et Maillage.....	100
III .3.1.1 Système échantillon de gel seul (utilisé pour simulation 1.2) .....	100
III .3.1.2 Système autoclave +échantillon de gel (simulations 2 et 3).....	100
III .3.2 Paramètres de simulation .....	101
III.3.2.1 Conditions aux limites .....	101
III.3.2.2 Méthodes numériques.....	101
III .3.2.3 Paramètres utilisés.....	102
III .4 Résultats.....	102
III.4.1 Diffusion dans l'échantillon (Simulation 1).....	102

III.4.1.1	Validation du modèle de diffusion .....	102
III.4.1.2	Résultats de diffusion dans l'échantillon .....	105
III.4.2	Convection diffusion dans l'autoclave.....	109
III.4.2.1	Validation des simulations 2 et 3: étude d'indépendance du maillage .....	109
III .4.2.2	Résultats de Convection diffusion dans l'autoclave .....	109
III .4.3	Comparaison des différentes approches.....	115
III. 5	Conclusion .....	120
<b>CHAPITRE IV:</b>	<b>ETUDE DE LA SEPARATION CYCLONIQUE.....</b>	<b>123</b>
IV.1	Etude hydrodynamique par la mécanique des fluides numérique MFN .....	123
IV.1.1	Méthodes de simulation .....	123
IV.1.1.1	Modèle de turbulence .....	123
IV.1.1.2	Régime d'écoulement à l'entrée du cyclone .....	124
IV.1.1.3	Stratégie de modélisation de l'écoulement diphasique .....	125
IV.1.1.4	Schémas numériques .....	127
IV.1.1.5	Géométrie et maillage .....	127
IV.1.1.6	Test d'indépendance de la solution du maillage .....	128
IV.1.1.7	Conditions aux limites.....	130
IV.1.2	Résultats.....	130
IV.1. 2.1	Perte de charge.....	130
IV.1.2.2	Etude de l'écoulement monophasique.....	132
IV.1.2.3	Etude de l'écoulement diphasique .....	133
IV.2	Etude thermodynamique .....	135
IV.2.1	Schéma du procédé de séparation simulé .....	136
IV.2.2	Présentation du modèle thermodynamique de mélange binaire.....	137
IV.2.3	Résultats.....	139
IV.2.3.1	Simulation et comparaison avec les résultats expérimentaux.....	139
IV.2.3.2	Simulation avec différentes compositions d'entrée et différentes pressions pour le système CO <sub>2</sub> -toluène .....	141
IV.2.3.3	Simulation avec différentes températures pour le système CO <sub>2</sub> -toluène .....	143
IV.2.3.4	Autres hypothèses de modélisation thermodynamique .....	144
IV.3	Conclusion.....	154
	<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>155</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>160</b>
	<b>ANNEXES .....</b>	<b>169</b>

## **Résumé**

### **Optimisation du procédé de séchage d'organogels par le dioxyde de carbone supercritique**

Le séchage d'organogels, gels composés d'un organogélateur de type acide aminé dissous dans un solvant, conduit à la formation d'aérogels, solides très légers et très poreux. Ces aérogels constituent entre autres de très bons isolants thermiques. La préparation des aérogels nécessitent plusieurs étapes. Ce procédé supercritique est composé de trois étapes : préparation de CO<sub>2</sub> supercritique, séchage d'organogel dans l'autoclave en le balayant par un courant de CO<sub>2</sub> et séparation de CO<sub>2</sub>-solvant au sein d'une cascade de trois séparateurs cyclones. Dans cette étude, les deux dernières étapes ont été abordées afin d'optimiser les paramètres du procédé. Les solvants utilisés sont la tétraline et le toluène. La cinétique de séchage au sein de l'autoclave a été étudiée, trois approches différentes ont été explorées : le transport de tétraline dans le CO<sub>2</sub> supercritique au sein du gel est gouverné uniquement par le phénomène de diffusion dans les deux premières, il est régi par les phénomènes de diffusion et de convection dans la troisième approche. Les équations de transfert de matière ont été résolues à l'aide de deux logiciels numériques Matlab et ANSYS-Fluent. La troisième approche semble donner les résultats les plus cohérents avec les résultats expérimentaux. La compréhension des raisons du dysfonctionnement des séparateurs cycloniques en aval de l'autoclave pour le cas du toluène a nécessité deux études : une étude hydrodynamique MFN a permis de simuler le transport des fluides au sein du premier séparateur cyclone, à l'aide du logiciel ANSYS-Fluent. Cette étude a montré que le toluène liquide n'était pas entraîné dans la sortie gaz du cyclone, indiquant ainsi que l'hydrodynamique favorise la séparation. Afin d'expliquer ce dysfonctionnement, une étude thermodynamique portant sur les deux solvants, toluène et tétraline a été réalisée. La séparation cyclonique a été considérée comme un simple étage théorique et simulée avec le logiciel PRO/II. Cette étude a bien expliqué les résultats expérimentaux pour les deux solvants et a permis d'optimiser les paramètres du procédé.

**Mots clefs :** Organogel, séchage supercritique, aérogel, séparation CO<sub>2</sub>-solvant, diffusion et convection, hydrodynamique, MFN, thermodynamique

## Abstract

### Optimization of organogel drying process with supercritical carbon dioxide

Drying of organogels, gels composed of an organogelator such as amino acids dissolved in a solvent, leads to the formation of aerogels, very light solids with high porosity. These aerogels are expected to be very good heat insulating materials. Preparation of aerogels includes several steps. This process consists of three steps: preparation of supercritical CO<sub>2</sub>, drying of the gel in an autoclave with a CO<sub>2</sub> flow and CO<sub>2</sub>-solvent separation carried out in a cascade of three separators. In this study both the last steps were discussed in order to optimize the process parameters. The used solvents are tetralin and toluene. The drying kinetic in the autoclave was studied, three different approaches have been exploited. Tetralin transport in supercritical CO<sub>2</sub> within the gel is governed only by the diffusion phenomenon in the first two approaches, although, it is governed by diffusion and convection phenomena in the third approach. The mass transfer equations were solved by two numerical software Matlab and ANSYS-Fluent. It seemed that the third approach gave the most consistent results with experimental results. The understanding of the malfunction reasons of cyclonic separators downstream from the autoclave for the case of toluene required two studies: A CFD hydrodynamic study was used to simulate the fluids transport within the first cyclone separator, using the ANSYS-Fluent software. This study showed that the liquid toluene was not carried over into the gas outlet of the cyclone, indicating that hydrodynamic promotes the separation. For this reason, a thermodynamic study of both solvents, toluene and tetralin was performed. Cyclonic separation was regarded as a simple theoretical stage and simulated with PRO / II software. This study has explained very well the experimental results for both solvents and allowed to optimize the process parameters.

**Keywords:** Organogel, supercritical drying, aerogel, CO<sub>2</sub>-solvent separation, diffusion and convection, hydrodynamic, CFD, thermodynamic

## Liste des tableaux

### CHAPITRE I

<b>Tableau I.1</b> Ordre de grandeur des propriétés physiques de gaz, liquides et fluides supercritiques	28
<b>Tableau I.2</b> Coefficients de diffusion effectifs dans les gels de silice issus de la littérature	36
<b>Tableau I.3</b> Données bibliographiques pour le système binaire CO <sub>2</sub> -Toluène.	51
<b>Tableau I.4</b> Données bibliographiques pour le système binaire CO <sub>2</sub> -tétraline.	52
<b>Tableau I.5</b> Les paramètres a et b pour corps pur pour les différents équations d'état (EE) [171,185]	54

### CHAPITRE II

<b>Tableau II.1</b> Nom, formule chimique et structure chimique des deux solvants	65
<b>Tableau II.2</b> Propriétés physicochimiques des deux solvants utilisés dans les conditions de séchage ( $T_{Aut}$ , $P_{Aut}$ ) au sein de l'autoclave et dans les conditions du premier séparateur ( $T_{Sep1}$ , $P_{Sep1}$ )	66
<b>Tableau II.3</b> Propriétés physicochimiques du CO <sub>2</sub> dans l'autoclave aux conditions de séchage et dans le premier séparateur	66
<b>Tableau II.4</b> Données expérimentales pour 4 expériences de séchage d'organogels avec pour solvant la tétraline, sans ajout initial de solvant libre dans l'autoclave	70
<b>Tableau II.5</b> Caractéristiques de l'autoclave et du gel	73
<b>Tableau II.6</b> Les données expérimentales des 7 expériences réalisées avec le toluène et avec ajout de solvant	74
<b>Tableau II.7</b> Les données expérimentales des 7 expériences réalisées avec la tétraline et avec ajout de solvant.	74
<b>Tableau II.8</b> Paramètres utilisés lors des simulations	83
<b>Tableau II.9</b> Données du systèmes binaire CO <sub>2</sub> -toluène et CO <sub>2</sub> -tétraline	93

**Tableau II.10** Les écarts résultant de l'utilisation de paramètres d'interactions binaires optimisés (EAM = Ecart absolu moyen; ERM = Ecart relatif moyen) des systèmes binaire CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline 94

**Tableau II.11** Paramètres  $A_{12} = A_{21}$  et  $B_{12} = B_{21}$  pour les deux systèmes binaire CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline 94

### CHAPITRE III

**Tableau III.1** Approches considérées dans la modélisation de séchage supercritique 99

**Tableau III.2** Paramètres utilisés dans les simulations 2 et 3 102

**Tableau III.3** Ecart relatif entre simulation 2 et 3 pour différents débits étudiés 116

### CHAPITRE IV

**Tableau IV.1** Calcul de la perte de charge,  $\Delta P$ , par les différents modèles semi-empiriques et empiriques 131

**Tableau IV.2** Comparaison des taux de récupération théoriques et expérimentaux de toluène à 20°C et 50 bars 140

**Tableau IV.3** Comparaison des taux de récupération théoriques et expérimentaux de tétraline à 20°C et 50 bars 140

**Tableau IV.4** Taux de récupération de toluène global ( $TR_{tol}$ ) en fonction de la fraction molaire moyenne de toluène pour différentes simulations 1,2 et 3 147

## Liste des figures

### CHAPITRE I

<b>Figure I.1</b> Diagramme de phase (P, T) du CO <sub>2</sub> pur et chemin thermodynamique suivi pendant le séchage	27
<b>Figure I.2</b> Schématisation des étapes d'extraction au CO <sub>2</sub> supercritique	29
<b>Figure I.3</b> Diagramme de phase binaire: a) Représentation en 3D (P, T, x), b) Projection (P, T) (C <sub>1</sub> et C <sub>2</sub> sont respectivement les points critiques du composant 1 et 2)	31
<b>Figure I.4</b> Etat des aérogels en fonction de la pression et de la température d'échange de l'éthanol interstitiel par du CO <sub>2</sub> supercritique par rapport à la projection (P, T) du diagramme de phase du mélange CO <sub>2</sub> -éthanol: (●) aérogel fissuré, (○) aérogel non fissuré	31
<b>Figure I.5</b> Géométrie typique de cyclone gaz-solide avec entrée tangentielle [60].	38
<b>Figure I.6</b> Principaux régimes d'écoulement gaz-liquide en conduite horizontale [100, 101]	40
<b>Figure I.7</b> Profil caractéristique de la vitesse tangentielle dans un écoulement tourbillonnaire	43
<b>Figure I.8</b> Trois profils de vitesse axiale moyenne typiques des flux tourbillonnaires [117]	44
<b>Figure I.9</b> Modélisation de l'étape de dépressurisation dans le cyclone dans la modélisation de Camy et al. [192]	58

### CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b> Représentation chimique de l'organogélateur Z-phénylalanine-NH-naphtalimide (Z-Phe-NH-Napht.).	63
<b>Figure II.2</b> Photos de l'organogel élaboré à partir du gélateur (Z-Phe-NH-Napht) à 1% en masse dans le toluène, préparé dans un moule cylindrique	64
<b>Figure II.3</b> Photos d'un aérogel élaboré à partir d'un organogel du gélateur (Z-Phe-NH Napht) à 1% en masse dans le toluène.	64
<b>Figure II.4</b> Images MEB (Microscope Electronique à Balayage) d'aérogels élaborés à partir d'organogels du gélateur (Z-Phe-NH Napht) 1. a) à 1% en masse dans le toluène et b) à 0,5% en masse dans la tétraline. Grossissement x5000, x50 000 et x100 000	65
<b>Figure II.5</b> Schéma simplifié du séchage supercritique	67
<b>Figure II.6</b> Procédé de séchage des organogels par CO <sub>2</sub> supercritique	67

<b>Figure II.7</b> Evolution de la température et de la pression durant les différentes étapes de séchage 1. Remplissage 2. Pressurisation 3. Chauffage 4.Extraction supercritique 5.Depressurisation 6.Refroissement	69
<b>Figure II.8</b> Cinétique de séchage, taux de récupération instantané (TR) de la tétraline au cours du temps.	71
<b>Figure II.9</b> Cinétique de séchage pour différentes expériences, Taux de récupération modifié TRM de tétraline	72
<b>Figure II.10</b> Echantillon d'organogel posé sur un lit de billes de verre dans l'autoclave.	72
<b>Figure II.11</b> Schéma de l'échantillon cylindrique	75
<b>Figure II.12</b> Domaine de maillage pour la résolution numérique	78
<b>Figure II.13</b> Série de Bessel pour un nombre de termes variant de n=8 à n=16.	85

### CHAPITRE III

<b>Figure III.1</b> Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PR du système binaire CO <sub>2</sub> (1)-tétraline (2) à deux températures différentes	98
<b>Figure III.2</b> Géométrie et maillage 2D de l'échantillon	100
<b>Figure III.3</b> (a) Dimensions du système en mm. (b) Géométrie et (c) maillage du modèle numérique.	101
<b>Figure III.4</b> Profil de concentration radiale en fonction de la distance par rapport au centre de gel à différents temps adimensionnels $t^*$ pour la simulation 1.3 et la solution de Crank	103
<b>Figure III.5</b> Etude d'indépendance de maillage : nombre de points de discrétisation pour la simulation 1.1	104
<b>Figure III.6</b> Etude d'indépendance de maillage utilisé pour simulation 1.2	104
<b>Figure III.7</b> Cinétique de séchage avec la simulation 1.1 et simulation 1.2	105
<b>Figure III.8</b> Contours de concentration ( $C_A^*(r^*, z^*)$ ) à différents instants adimensionnels $t^*$	106
<b>Figure III.9</b> Profil de concentration de la tétraline dans la direction radiale et axiale de gel (la simulation 1.1)	107
<b>Figure III.10</b> Comparaison de cinétique de séchage théorique (simulation 1) et cinétique de séchage expérimentale	108
<b>Figure III.11</b> Etude d'indépendance de maillage utilisé pour simulation 2 et simulation 3	109
<b>Figure III.12</b> (a) Contour de la fraction massique de la tétraline dans l'autoclave à $t=150$ s (b) zoom sur le gel (simulation 2)	110



<b>Figure III.13</b> Profil de concentration de la tétraline (fraction massique) dans la direction radiale et axiale du gel, (simulation 2)	111
<b>Figure III.14</b> Comparaison de cinétiques de séchage simulation 2, simulation1 et cinétique de séchage expérimentale	112
<b>Figure III.15</b> Coupe verticale du système organogel +autoclave. Définition des paramètres utilisés pour l'estimation des coefficients de transfert convectif	113
<b>Figure III.16</b> Comparaison de la cinétique expérimentale avec les cinétiques théoriques obtenues par simulation 2, simulation 1 avec $k_{corr}$ , et simulation 1 avec $k$ calculés d'après la simulation 2	114
<b>Figure III.17</b> Comparaison de cinétique de séchage obtenu avec la simulation 3 et la cinétique de séchage expérimentale	115
<b>Figure III.18</b> Comparaisons de différentes cinétiques de séchages théoriques et de la cinétique expérimentale	116
<b>Figure III.19</b> Effet du débit sur la simulation 2 (Echantillon : solide impénétrable)	117
<b>Figure III.20</b> Effet du débit, la simulation 3 (échantillon : milieu fibreux)	117
<b>Figure III.21</b> Effet de l'épaisseur de gel sur la simulation 3	118
<b>Figure III.22</b> Comparaison de la cinétique théorique, simulation 3 et la cinétique expérimentale, expérience 2 ( $e = 10,5\text{mm}$ )	119
<b>Figure III.23</b> Comparaison de la cinétique théorique, simulation 3 et la cinétique expérimentale, expérience 3 ( $e = 10,5\text{mm}$ )	119
<b>Figure III.24</b> Comparaison de la cinétique théorique, simulation 3 et la cinétique expérimentale, expérience 4 ( $e = 12,9\text{ mm}$ )	120

#### CHAPITRE IV

<b>Figure IV.1</b> Représentation schématique du régime annulaire d'écoulement dans une conduite horizontale	125
<b>Figure IV.2</b> Procédure de simulation de l'écoulement diphasique CO <sub>2</sub> -toluène	126
<b>Figure IV.3</b> Géométrie simulée et principales dimensions du premier séparateur cyclone en mm (a) vue de dessus (b) vue de face (c) schéma de principe : segments I, II, III, IV, V, VI et VII utilisés pour traçage des profils de vitesse (d) Maillage.	128
<b>Figure IV.4</b> Profils de vitesse de CO <sub>2</sub> pour les deux maillages : raffiné (o) et grossier (Δ).	130
<b>Figure IV.5</b> Contours de pression statique en Pa (a) dans un plan vertical et (b) dans un plan horizontal à l'altitude de l'entrée	131
<b>Figure IV.6</b> Contours de vitesses axiale (a) et tangentielle (b), dans un plan vertical contenant l'axe de symétrie du cyclone.	132

<b>Figure IV.7</b> Profils de vitesse à $z = 130\text{mm}$ , $z=80\text{mm}$ , $z=40\text{mm}$ et $z=10\text{mm}$ sur les segments IV, V, VI et VII situés sur le corps cylindrique du cyclone de (a) la vitesse tangentielle et de (b) la vitesse axiale	133
<b>Figure IV.8</b> Distribution de la fraction volumique de toluène dans un plan vertical contenant l'axe du cyclone.	134
<b>Figure IV.9</b> Trajectoires des particules (gouttelettes, $d_p = 0,1\mu\text{m}$ ) colorées en fonction de leur temps de séjour (s)	135
<b>Figure IV.10</b> Modélisation du premier cyclone comme un seul ballon flash. S1: flux d'entrée contenant un mélange $\text{CO}_2$ -solvant; S2 : sortie gazeuse. S3 : sortie liquide	136
<b>Figure IV.11</b> Diagrammes de phase isothermes du système binaire $\text{CO}_2$ -toluène. Lignes continues : courbes de rosée et de bulle calculées en utilisant l'EE de PR. (+) points de bulles expérimentaux (*) points de rosée expérimentaux. (a) $T = 293,15\text{ K}$ (b) $T = 308,15\text{ K}$ .	138
<b>Figure IV.12</b> Diagrammes d'équilibre de phase isothermes du système binaire $\text{CO}_2$ -tétraline. Lignes continues : courbes de rosée et de bulle calculées en utilisant l'EE de PR. (+) points de bulles expérimentaux (*) points de rosée expérimentaux. (a) $T = 313,20\text{ K}$ (b) $T = 353,20\text{ K}$ .	138
<b>Figure IV.13</b> Diagrammes d'équilibre de phase isothermes du système binaire $\text{CO}_2$ -tétraline. Lignes continues : courbes de rosée et de bulle calculées en utilisant l'EE de PR. (+) points de bulles expérimentaux. $T = 293,15\text{ K}$ .	139
<b>Figure IV.14</b> Variation des taux de récupération en fonction de la composition d'entrée de toluène.	142
<b>Figure IV.15</b> Variation du taux de récupération en fonction de la pression pour les différentes fractions molaires d'entrée de toluène ( $T = 20^\circ\text{C}$ )	142
<b>Figure IV.16</b> Variation du taux de récupération en fonction de la température pour les différentes fractions molaires d'entrée de toluène (56 bars)	143
<b>Figure IV.17</b> Quatre hypothèses considérées lors des simulations	145
<b>Figure IV.18</b> Diagramme de phases du binaire $\text{CO}_2$ -toluène à 0,4% molaire de toluène	145
<b>Figure IV.19</b> Taux de récupération des flashes 1 et 2 et taux de récupération global en fonction de la pression du flash 1. Les 2 flashes ont une température de $20^\circ\text{C}$ .	146
<b>Figure IV.20</b> Comparaison des taux de récupération en fonction de la fraction molaire de toluène moyenne obtenus par simulations 0, 1, 2 et 3	148
<b>Figure IV.21</b> Taux de récupération en fonction de la pression du flash 1 avec le flash 1 à $20^\circ\text{C}$ et le flash 2 isenthalpique	149
<b>Figure IV.22</b> Températures des deux flashes en fonction de la pression du flash 1. Flash 1 à $20^\circ\text{C}$ et le flash 2 isenthalpique.	149

<b>Figure IV.23</b> Fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans le liquide1 en fonction de la pression du flash 1. Flash 1 isenthalpique et flash 2 à 20°C.	150
<b>Figure IV.24</b> Températures des deux flashes en fonction de la pression du flash 1. Flash 1 isenthalpique et flash 2 à 20°C	151
<b>Figure IV.25</b> Températures de bulle, de rosée et du ballon 1 en fonction de la pression	152
<b>Figure IV.26</b> Taux de récupération du toluène en fonction de la pression du flash 1. Flashes 1 et 2 isenthalpiques.	152
<b>Figure IV.27</b> Températures des deux flashes en fonction de la pression du ballon 1. Flashes 1 et 2 isenthalpiques.	153

## Nomenclature

### Liste des symboles

#### Symboles latins

Symbole	Signification	Unité
A	Tétraline	—
$a_i$	Paramètre a d'une équation d'état cubique du corps pur i	$\text{kg} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{s}^{-2} \text{mol}^{-2}$
$b_i$	Covolume du corps pur i	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
B	Dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ )	—
$C_{A0}$	Concentration initiale de la tétraline	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_A$	Concentration de la tétraline dans le gel à l'instant t au point (r, z)	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{Ai}$	Concentration de tétraline à la surface de gel	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{Ai\delta}$	Concentration à une distance $\delta$ de la surface de gel	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_A^*$	Concentration de la tétraline adimensionnelle	—
$C_\infty$	Concentration de la tétraline dans le $\text{CO}_2$ (concentration loin de la surface de gel)	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_p$	Capacité thermique massique de $\text{CO}_2$	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_D$	Coefficient de traînée	
d	Diamètre du tuyau d'entrée	m
D	Diamètre du gel	m
$D_{AB}$	Coefficient de diffusion moléculaire de la tétraline dans le $\text{CO}_2$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{eff}}$	Coefficient de diffusion effectif	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d_b$	Diamètre moyen des billes de verre	m
$d_p$	Diamètre des particules	m
e	Epaisseur du gel	m
$F_D$	Force de traînée	N
$g_i$	Accélération de la pesanteur dans la direction i	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
k	Coefficient de transfert de matière	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{ij}$	Coefficient d'interactions binaires entre les molécules i et j	—

$L_c$	Longueur caractéristique de gel	m
$M$	Nombre de points de discrétisations dans la direction z	
$N$	Nombre de points de discrétisations dans la direction r	
$N_A$	Flux molaire de l'espèce A (tétraline)	$\text{mol. m}^{-2}\text{s}^{-1}$
$n_{\text{bubble}}$	Nombre de points de bulle	
$n_{\text{dew}}$	Nombre de points de rosée	
$n_{\text{crit}}$	Nombre de points critiques de mélange	
$Q$	Débit massique	$\text{kg. s}^{-1}$
$r$	Direction radiale	m
$r^*$	Rayon adimensionnel de gel	
$r_f$	Rayon des fibres	m
$r_H$	Rayon hydrodynamique de soluté	m
$R$	Rayon	m
$R_A^{\text{vdW}}$	Paramètre de volume de van der Waals du soluté A (tétraline)	—
$P$	Pression d'un fluide	Pa
$P_{\text{Aut}}$	Pression dans l'autoclave	Pa
$P_c$	Pression critique	Pa
$P_{\text{cm}}$	Pression critique à une température spécifiée	Pa
$P_{\text{Sep1}}, P_4$	Pression dans le premier séparateur	Pa
$t^*$	Temps adimensionnel	
$t_{\text{car}}$	Temps caractéristique de diffusion dans le gel	s
$T$	Température d'un fluide	K
$T_c$	Température critique	K
$T_{\text{Aut}}$	Température dans l'autoclave	K
$T_E$	Température d'ébullition à pression atmosphérique	K
$T_r$	Température réduite	—
$T_{\text{Sep1}}$	Température dans le premier séparateur	K
$u$	Vitesse de fluide	$\text{m. s}^{-1}$
$u_i$	Composante de vitesse d'écoulement dans la direction i	$\text{m. s}^{-1}$
$u_{\text{in}}$	Vitesse de fluide à la surface d'entrée	$\text{m. s}^{-1}$
$\bar{u}_i$	Vitesse moyenne	$\text{m. s}^{-1}$

$u_i'$	Composante de vitesse fluctuante dans la direction i	$m \cdot s^{-1}$
$u_{pi}$	Vitesse de particule dans la direction i	$m \cdot s^{-1}$
$U$	Vitesse moyenne dans la direction x	$m \cdot s^{-1}$
$U_{av}$	Vitesse débitante rapportée à la section du séparateur cyclone	$m \cdot s^{-1}$
$V_{wA}$	Volume de van der Waals de A (tétraline)	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$v$	Volume molaire	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$W$	Vitesse azimutale moyenne	$m \cdot s^{-1}$
$x_A$	Fraction molaire de la tétraline (A)	
$x_i$	Fractions molaires du composé i dans la phase liquide à une température et à une pression données	
$x_{ci}$	Fraction molaire critique du composant i	
$y_i$	Fractions molaires du composé i dans la phase gazeuse à une température et à une pression données	
$y^+$	Epaisseur adimensionnelle des mailles situées contre la paroi	
$z^*$	Epaisseur adimensionnel	

### Symboles grecs

Symbole	Signification	Unité
$\alpha$	Perméabilité du milieu poreux	$m^2$
$\alpha_q$	Fraction volumique de soluté (toluène)	
$f_{\omega i}$	Paramètre spécifique du constituant i dépendant de $\omega_i$	—
$\rho_g, \rho$	Masse volumique de gaz	$kg \cdot m^{-3}$
$\rho_p$	Masse volumique de particule	$kg \cdot m^{-3}$
$\sigma_{wA}$	Diamètre moléculaire de soluté A (tétraline)	m
$\phi$	Scalaire arbitraire défini par l'utilisateur	
$\varepsilon$	Porosité	
$\mu, \mu_B$	Viscosité dynamique du fluide (CO <sub>2</sub> )	$kg/m \cdot s$
$\lambda$	Conductivité thermique de CO <sub>2</sub>	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta P$	Perte de charge	Pa
$\tau$	Coefficient de tortuosité	
$\tau_p$	Temps de passage	s

$\omega_i$	Facteur acentrique du constituant i	—
$\Omega_a$	Constante intervenant dans le paramètre a d'une équation d'état cubique	—
$\Omega_b$	Constante intervenant dans le paramètre b d'une équation d'état cubique	—

### Constantes

k : Constante de Boltzman  $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

R : Constante des gaz parfaits  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

### Rapports adimensionnels

Eu : Nombre d'Euler

Nu : Nombre de Nusselt

Pr : Nombre de Prandtl

Re : Nombre de Reynolds

Sc : Nombre de Schmidt

Sh : Nombre de Sherwood

### Liste des abréviations

CO<sub>2</sub>-SC : CO<sub>2</sub> Supercritique

EE : Equation d'état

ELV : Equilibre Liquide-Vapeur

GLCC: Cyclone cylindrique gaz-liquide

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MFN : Mécanique des fluides numérique

OGFPM : Organogélateurs de faible poids moléculaire

PR ou PR76: Equation d'état cubique de Peng-Robinson 1976

PR78 : Equation d'état cubique de Peng-Robinson 1978

RMN : Résonance magnétique nucléaire

RK : Equation d'état cubique de Redlich Kwong

SRK : Equation d'état de Soave–Redlich–Kwong

TBB: Transport de bulles vers le bas

TMOS : Tétraméthyle orthosilicate  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

TR : Taux de récupération instantané de solvant

TRM : Taux de récupération instantané modifié de solvant

Z-Phe-NH-Napht : Organogélateur Z-phénylalanine-NH-naphtalimide

### **Liste des abréviations des termes anglo-saxons**

DPM: Discrete Phase Model

EPSM: Equilibrium and Perfect Segregation Model)

GCU: Gas carry under

LCO: Liquid Carry over

LES: Large Eddy Simulation model

k- $\epsilon$ : k-epsilon model

PTV: Particle Tracking Velocimetry

RANS: Reynolds Averaged Navier-Stokes

RNG- k- $\epsilon$ : Re-Normalisation Group, k-epsilon model

RSM: Reynolds Stress Model

TSM: Theoretical Stage Model

TUSTP: Tulsa University Separation Technology Projects

URANS: Unsteady RANS

VOF: Volume Of Fluids model



## INTRODUCTION GENERALE

Le secteur du bâtiment produit un fort impact énergétique et environnemental. En effet, il est à l'origine d'une grande part des émissions de gaz à effet de serre mondiales. Il est également un grand consommateur de ressources naturelles telles que les matériaux combustibles et minéraux, les métaux, mais également l'eau, le sol et l'air.

Dans ce contexte, l'isolation thermique des bâtiments constitue un moyen efficace de parvenir à réduire rapidement et significativement la consommation d'énergie du secteur. Parallèlement, l'emploi de matériaux à faible impact environnemental, et en particulier issus de matières premières renouvelables, est aussi une réponse à la question de l'épuisement des ressources naturelles et du stockage de CO<sub>2</sub>.

L'utilisation de matériaux faiblement isolants nécessite la mise en place de grandes épaisseurs de matériaux, conduisant à une diminution non négligeable de la surface habitable. Compte tenu de cette problématique, les recherches se sont tournées ces dernières années vers des matériaux super-isolants possédant une conductivité thermique inférieure à celle de l'air qui est de 25 mW. m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

A pression atmosphérique, les aérogels de silice apparaissent dans le monde de la super-isolation thermique comme étant les matériaux les plus prometteurs. Ces composites sont le résultat du séchage de gels de silice par un procédé utilisant le CO<sub>2</sub> supercritique.

Depuis 10 ans, le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM, Nancy) travaille sur le développement d'un aérogel d'un nouveau genre, dans le but de créer un super-isolant bio-sourcé. Contrairement aux aérogels décrits dans la littérature, il est uniquement constitué de molécules organiques de faible masse moléculaire. Ces dernières sont obtenues en trois étapes à partir d'un acide aminé naturel placé dans un solvant approprié, conduisant à la formation d'organogels physiques thermoréversibles. Le solvant est emprisonné dans un réseau tridimensionnel formé par l'arrangement supramoléculaire des molécules organogélatrices, ici les molécules d'acide aminé. Un séchage au CO<sub>2</sub> supercritique permet alors d'obtenir l'aérogel correspondant.

Le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, Nancy) s'intéresse au procédé de séchage supercritique d'organogels synthétisés par le LCPM. Le procédé de séchage est basé sur l'extraction du solvant organique de la structure fibreuse de l'organogel. Il est composé de trois étapes. Une première étape consiste à préparer le CO<sub>2</sub> supercritique qui va alimenter

l'autoclave. Dans la deuxième étape, le CO<sub>2</sub> supercritique balaye l'organogel présent dans l'autoclave. Le solvant contenu dans le gel se dissout dans le CO<sub>2</sub> supercritique, et est emporté vers la sortie. Dans la troisième étape, un dispositif de séparation placé en aval de l'autoclave, formé de trois séparateurs cycloniques, permet de séparer le solvant du CO<sub>2</sub>. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux deux dernières étapes mentionnées.

L'objectif de cette thèse est l'optimisation du procédé de séchage d'organogels en étudiant les phénomènes de transfert lors du séchage et en optimisant les paramètres du procédé tels que la pression et la température, le débit de CO<sub>2</sub>. Des expériences ont été réalisées avec deux types d'organogels, l'un contenant du toluène et l'autre de la tétraline pour solvant. La séparation CO<sub>2</sub>-solvant dans le cas où le solvant est le toluène n'est pas satisfaisante. En effet, les taux de récupérations sont faibles, ne dépassant pas 65%. Par conséquent nous nous sommes attachés à comprendre les raisons de ce dysfonctionnement et à essayer de trouver les bonnes conditions pour garantir une bonne séparation CO<sub>2</sub>-toluène.

Cette thèse est composée de quatre chapitres. Un premier chapitre bibliographique présente les aspects généraux des gels et organogels et détaille les différents travaux antérieurs portant sur les phénomènes de transfert pendant le séchage supercritique et sur les différentes modélisations hydrodynamiques et thermodynamiques de séparateurs cycloniques. Dans le deuxième chapitre sont présentés les matériels et les méthodes tant expérimentaux que numériques qui sont utilisés dans cette thèse. Le troisième chapitre vise à étudier la cinétique du séchage et à en comprendre les mécanismes. Plusieurs modèles théoriques sont proposés et comparés aux expériences. Enfin, le quatrième chapitre s'attache à comprendre les raisons de la mauvaise séparation CO<sub>2</sub>-solvant quand le solvant est le toluène et de la bonne séparation dans le cas de la tétraline. Ce chapitre comporte deux parties. Une étude hydrodynamique a pour but de déterminer l'efficacité de la séparation mécanique dans le cyclone. Une étude thermodynamique a pour but de calculer la composition et l'état du mélange à la sortie du cyclone.



## **CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

Depuis quelques années, les aérogels intéressent un grand nombre de chercheurs et industriels. En effet, ces matériaux sont remarquables de par leur porosité importante, leur faible densité, leur excellent pouvoir isolant, mais aussi leurs intéressantes propriétés acoustiques, optiques et mécaniques. De ce fait, ces matériaux se prêtent à de multiples usages dans plusieurs domaines.

Ce matériau est produit dans notre cas par séchage avec le CO<sub>2</sub> supercritique d'un organogel, gel organique. Ce procédé classique dans le domaine des fluides supercritiques est composé principalement de deux étapes : la première étape consiste à sécher par extraction le solvant présent dans les pores interstitiels de l'organogel, et la seconde correspond à la séparation du mélange CO<sub>2</sub>-solvant. Toutefois quelques difficultés peuvent apparaître et rendent, ces deux étapes non satisfaisantes.

En préambule de ce chapitre, nous exposons quelques aspects généraux sur les gels et organogels. Ensuite, nous présentons une vue d'ensemble sur les différentes recherches portant sur les phénomènes et les modes de transfert à l'œuvre lors du séchage supercritique de gels dans un extracteur. Puis, nous nous intéressons à la séparation cyclonique du CO<sub>2</sub> et du solvant extrait. Nous détaillons ainsi les différentes modélisations hydrodynamiques et thermodynamiques des séparateurs cyclones réalisées par le passé.

### **I.1 Généralités**

#### **I.1.1 Gels et Organogels**

Un gel est défini par Flory en 1974 [1] comme un système diphasique thermodynamiquement stable composé d'une structure solide au sein d'un solvant liquide. Cette structure est formée d'un double réseau interpénétré, continu, tridimensionnel dans lequel le solvant, est emprisonné sans pouvoir s'écouler. Il a le comportement rhéologique d'un solide [2], son module élastique étant supérieur à son module visqueux. Le gel est produit suite à une étape de gélification qui crée ce qu'on appelle un « gélateur »[3]. Les gels sont classifiés de différentes façons. Selon la nature du gélateur [4], il est possible de distinguer deux grandes catégories, les gels minéraux (ou inorganiques) et les gels organiques (ou organogels).

### **I.1.1.1 Gels inorganiques**

Comme leur nom l'indique, ces gels sont des matériaux souples de nature inorganique. Nous les obtenons généralement par un traitement sol-gel, procédé de synthèse de matériaux solide effectué dans un liquide à basse température ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ). La physique et la chimie impliquées dans ce processus sol-gel ont été détaillées dans plusieurs livres [4,5].

Les solides traités sont généralement des oxydes ou hydroxydes formés par une transformation chimique de solutés appelés précurseurs. La formation du solide résulte d'un procédé de polymérisation qui permet la création de ponts de M-OH-M ou M-O-M entre les atomes métalliques M des molécules du précurseur. Cette transformation est équivalente à la polymérisation bien connue dans la chimie organique [6]. Le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen a utilisé pour la première fois ce procédé sol-gel en 1844 pour la formation d'un gel de silice [7]. D'autres gels inorganiques ont été formés et étudiés par la suite comme des gels d'alumine et aussi des gels mixtes d'alumine et de silice [6].

### **I.1.1.2 Gels organiques ou organogels**

Les gélateurs, dans cette catégorie, sont des composés organiques ayant la capacité de gélifier soit des solutions aqueuses – ils sont appelés dans ce cas hydrogélateurs [8], soit des liquides organiques – ils sont alors appelés organogélateurs [9]. Selon les interactions mises en jeu lors de la construction de ces gels organiques, deux sous-catégories peuvent être distinguées. La première sous-catégorie concerne les gels chimiques dont les mailles du réseau solide tridimensionnel sont établies par liaisons covalentes. Les gels dans ce cas sont dits irréversibles. La deuxième sous-catégorie est celle des gels physiques dont les interactions mises en jeu dans la structure sont faibles. Ces gels sont généralement thermoréversibles présentant une sensibilité aux contraintes mécaniques qui peuvent les déformer voire les détruire en fonction de leurs propriétés viscoélastiques et de la force appliquée [10]. Les gels physiques issus d'organogélateurs peuvent être obtenus à partir de polymères tel que l'agarose, le collagène, des dérivés de polyacrylates, des polypeptides ou des copolymères du polyéthylène glycol [11] mais également à partir de molécules de faible poids moléculaire ( $< 2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tels que les organogels étudiés dans ce manuscrit [12].

### **I.1.2 Propriétés des aérogels et leurs domaines d'application**

Les aérogels sont des produits issus d'un procédé de séchage de gels organiques. Ils peuvent aussi se distinguer en deux classes selon leur forme.

- les aérogels monolithiques dont la structure solide est bien préservée après le séchage.
- les aérogels cotonneux non-monolithique dont la structure fragile risque de subir des fissurations.

#### **I.1.2.1 Masse volumique et porosité**

Les aérogels sont caractérisés par une faible densité et une forte porosité. Un aérogel classique montre une masse volumique de l'ordre de  $100 \text{ kg.m}^{-3}$  pour une porosité voisine de 95%, tandis que les plus légers peuvent avoir une masse volumique de  $2 \text{ kg.m}^{-3}$  et une porosité supérieure de 99,7% [13]. Selon la nature de la molécule gélatrice, la masse volumique intrinsèque de la structure solide peut varier entre 1000 et  $3000 \text{ kg.m}^{-3}$ .

#### **I.1.2.2 Caractéristiques morphologiques**

Selon les aérogels, la surface spécifique est comprise entre quelques  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les aérogels de silice [14]. Malgré le grand volume poreux, certains aérogels mésoporeux ont des pores de taille extrêmement petite, entre 2 et 50 nm.

#### **I.1.2.3 Propriétés thermiques**

La forte porosité et la faible masse volumique des aérogels font que leur capacité calorifique et leur conductivité thermique sont très faibles [15–18]. La majorité des aérogels sont très diffusants ce qui réduit le transfert radiatif, d'une part, et leur structure et la taille des pores limitent le transfert par convection, d'autre part. De sorte que certains aérogels présentent une conductivité thermique plus faible que celle de l'air à la pression atmosphérique (qui est de  $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), qualifiant ces matériaux comme des « super-isolants ». La conductivité thermique de ces produits peut ainsi atteindre des valeurs de l'ordre de quelques  $\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

#### **I.1.2.4 Autres propriétés**

Les aérogels sont des matériaux fragiles, un aérogel de très grande porosité et de très faible densité a une résistance mécanique très faible limitant son champ d'application. Cependant le caractère d'isolation acoustique de ces matériaux est intéressant. Certains aérogels peuvent présenter aussi une hydrophobicité et une imperméabilité à l'eau leur permettant d'être d'excellentes barrières à l'humidité [19].

### **I.1.3 Domaines d'application des aérogels**

Les aérogels sont principalement utilisés dans le domaine de l'isolation thermique [20]. Leurs faibles performances mécaniques limitent leur usage à quelques cas spécifiques. Le fait qu'ils soient onéreux n'empêche pas leur utilisation dans le bâtiment. Ils sont par ailleurs utilisés dans les systèmes aérospatiaux où ils servent de collecteurs de poussières cosmiques. Ils sont également utilisés comme catalyseurs en chimie [6]. Ces matériaux peuvent également trouver leur valeur dans l'isolation de systèmes industriels et de stockage.

### **I.1.4 Fluides supercritiques**

Les fluides supercritiques font l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental que le plan appliqué. L'avantage majeur de ces fluides est qu'il est possible de moduler et d'ajuster leurs propriétés physico-chimiques selon les conditions de pression et de température. Dans ce travail, nous nous intéressons principalement au CO<sub>2</sub> supercritique, fluide le plus largement utilisé dans l'industrie, en particulier dans l'industrie alimentaire pour l'extraction des arômes du houblon [21,22] et la décaféination (50% de café décaféiné est produit par extraction supercritique de la caféine) [23,24].

Le CO<sub>2</sub> est le solvant de choix dans l'extraction par fluide supercritique, car il est communément considéré non toxique, non inflammable, non-corrosif, de haute pureté, de faible réactivité chimique, de coefficient de diffusion élevé, inodore, et peu coûteux. En effet, le CO<sub>2</sub> présente une faible température critique,  $T_c$  (31,06 °C) et une faible pression critique,  $P_c$  (7,386 MPa), tel que le montre le diagramme (P, T) d'état pur (Figure I.1), réduisant par conséquent le coût du chauffage et de refroidissement des équipements [25].

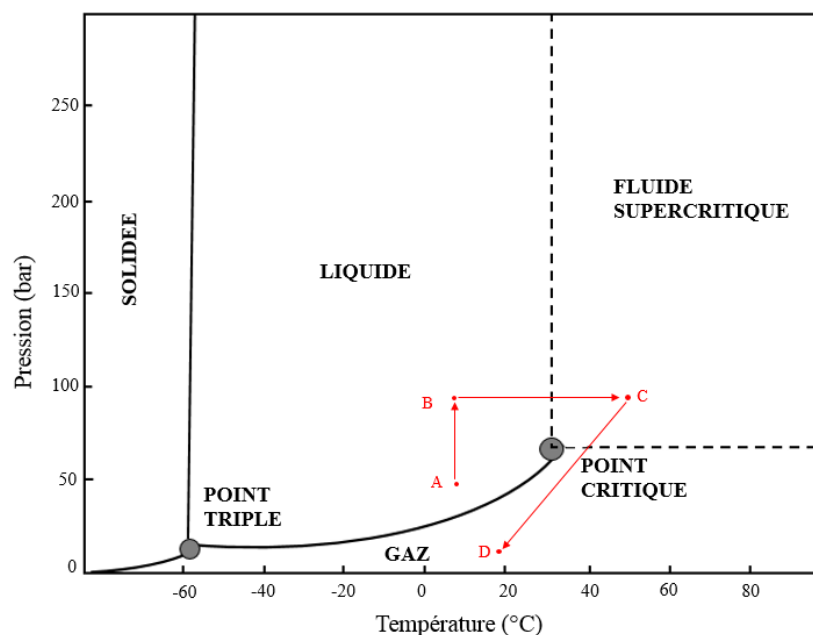
Le diagramme (P, T) présenté dans la Figure I.1, montre les trois domaines d'état de la matière, solide, liquide et gaz. Les transitions de phase ont lieu aux raccordements entre ces différents domaines. Le point triple est le point où coexistent les trois phases. Après la courbe de vaporisation (gaz-liquide), vient le point critique, au-delà duquel, nous ne pouvons plus distinguer la vapeur et le liquide, c'est le domaine supercritique. Au point critique, trois caractéristiques peuvent être soulignées :

- La masse volumique du liquide est analogue à celle du gaz, il n'est pas possible de différencier les deux phases.
- Le fluide pur présente une instabilité thermique et mécanique.

- Un phénomène d'opalescence critique est observé qui est dû à des fluctuations locales de masse volumique se produisant sur des échelles spatiales semblables aux longueurs d'onde de la lumière d'observation ( $\sim 500$  nm) [21].

Le  $\text{CO}_2$  et tous les autres fluides supercritiques, présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques. Ils possèdent à la fois les avantages des fluides à l'état gazeux et ceux des fluides à l'état liquide. Leur masse volumique est proche de celle des liquides, leur viscosité est légèrement supérieure à celle des gaz, et leur diffusivité a une valeur intermédiaire entre celle des liquides et celle des gaz. Ces propriétés présentées dans le Tableau II.1 confèrent des pouvoirs appréciables aux fluides supercritiques [26–29] :

- Un pouvoir solvant : le changement de la pression ou de la température du fluide permet de contrôler le pouvoir solvant du  $\text{CO}_2$ . En effet, la variation de ces conditions opératoires modifie la masse volumique du fluide et par la suite son pouvoir solvant.
- Un pouvoir de transfert de matière : le fluide supercritique possède une viscosité faible, ainsi qu'une diffusivité élevée. Cela lui permet de pénétrer dans les matrices solides d'une manière plus efficace que les solvants liquides. De ce fait, le coefficient de transfert de matière est plus élevé et l'extraction est, par conséquent, plus rapide.
- Lors du séchage d'un gel, le fait de se trouver loin de l'état liquide et de l'état vapeur permet d'éviter les problématiques liées à la formation de forces capillaires apparaissant au niveau des interfaces liquide vapeur.



**Figure I.1** Diagramme de phase (P, T) du  $\text{CO}_2$  pur et chemin thermodynamique suivi pendant le séchage



**Tableau I.1** Ordre de grandeur des propriétés physiques de gaz, liquides et fluides supercritiques [30,31].

Etat physique	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité (kg/m/s)	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> /s)
Gazeux	0,6-2	(1-4) 10 <sup>-5</sup>	(1-4) 10 <sup>-5</sup>
Liquide	600-1600	(0,2-3) 10 <sup>-3</sup>	<10 <sup>-9</sup>
Supercritique (P > P <sub>c</sub> ; T > T <sub>c</sub> )	200-900	(1-9) 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-8</sup>

## I.2 Procédé de séchage supercritique

### I.2.1 Principe

Le principe de séchage du gel contenant un solvant est basé sur l'extraction de ce solvant sans modification de la porosité nanostructurée du gel. Ce procédé permet de produire un matériau sec, de faible conductivité thermique. Toutefois, l'opération est très délicate à cause des nombreux risques de dégradation de la structure du produit solide. Différents procédés de séchage ont été développés pour obtenir un aérogel tel que le séchage par évaporation [5], le séchage par cryodessiccation [32,33] et le séchage supercritique [34,35].

Le séchage par évaporation, est une méthode de séchage naturelle en atmosphère contrôlée (chauffage à pression atmosphérique ou pression réduite à température ambiante). Cette technique peut causer un phénomène de densification et aussi une fissuration des gels, du fait de l'apparition de tension capillaire aux interfaces liquide-gaz. Le gel sec produit dans ces conditions est appelé « xérogel ».

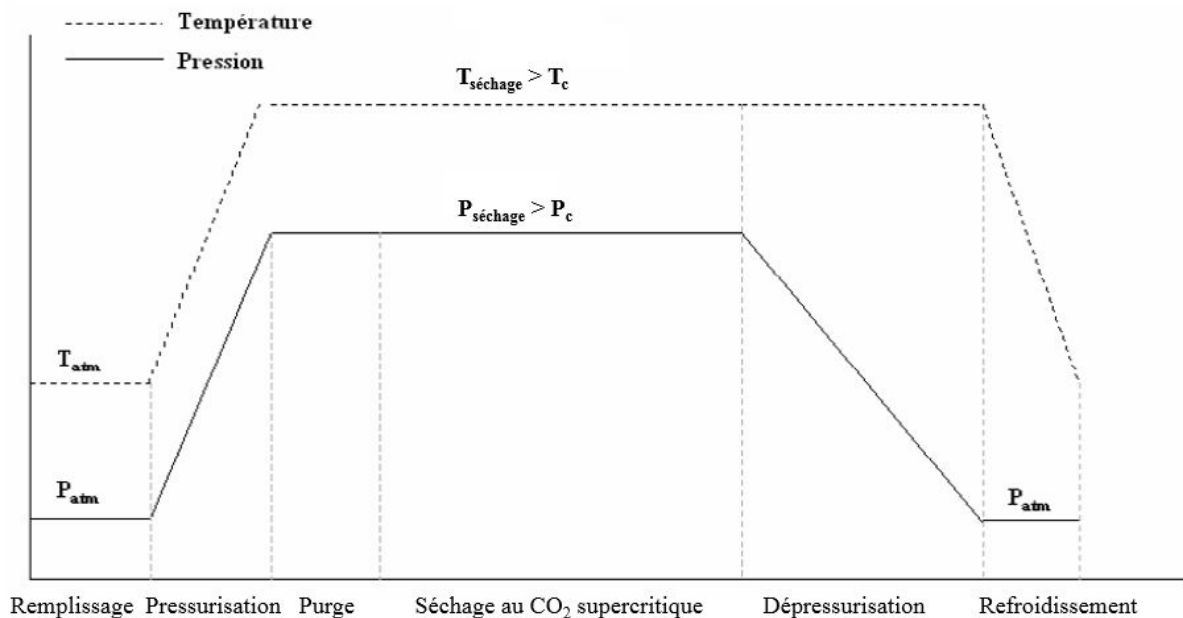
Dans le séchage par cryodessiccation, nous évitons la formation d'interfaces liquide-vapeur. Le principe est fondé sur le contournement du point triple du solvant inclus dans les pores. Ce solvant est d'abord solidifié et ensuite sublimé en diminuant la pression. Le matériau sec obtenu est appelé « cryogel ».

La méthode de séchage supercritique a été mise en place dans les années 30 par Kistler afin d'annihiler les tensions capillaires pendant le séchage des gels de silice [36]. Cette technique est jusqu'à présent l'option donnant les résultats les plus satisfaisants [37]. Elle permet de contourner le point critique du solvant. En opérant aux conditions supercritiques, la différence

de masse volumique entre les deux phases disparaît, inhibant la tension de surface [38]. Le séchage est réalisé en milieu monophasique et le gel sec produit est appelé « aérogel ». La méthode d'obtention d'aérogel par extraction de solvant avec du CO<sub>2</sub> supercritique présente l'avantage d'être réalisée à faible température.

Le séchage s'effectue en suivant le chemin thermodynamique ABCD décrit sur la Figure I.1. Bien que le séchage se déroule pour un mélange CO<sub>2</sub>-solvant, ce chemin ABCD est présenté sur le diagramme de phase d'un corps pur, pour simplifier la compréhension. De plus, une présentation dans un diagramme binaire CO<sub>2</sub>-solvant nécessite une précision de la composition de solvant. Le principe du séchage de gel est le suivant. Le système, situé tout d'abord au point A, est transformé au point B en élevant la pression à une valeur supérieure à la pression critique du mélange binaire. Ensuite, un chauffage isobare conduit le système au point C, à une température supérieure à la température critique du mélange binaire. Le système est alors devenu supercritique monophasique sans avoir connu d'interface liquide-gaz. Le séchage peut alors s'effectuer par diffusion du solvant dans le CO<sub>2</sub> hors du réseau du gel. Le système subit finalement une dépressurisation jusqu'à la pression atmosphérique et un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

La Figure I.2 donne une description des étapes expérimentales de l'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique clarifiant le chemin thermodynamique suivi par le système binaire CO<sub>2</sub>-solvant

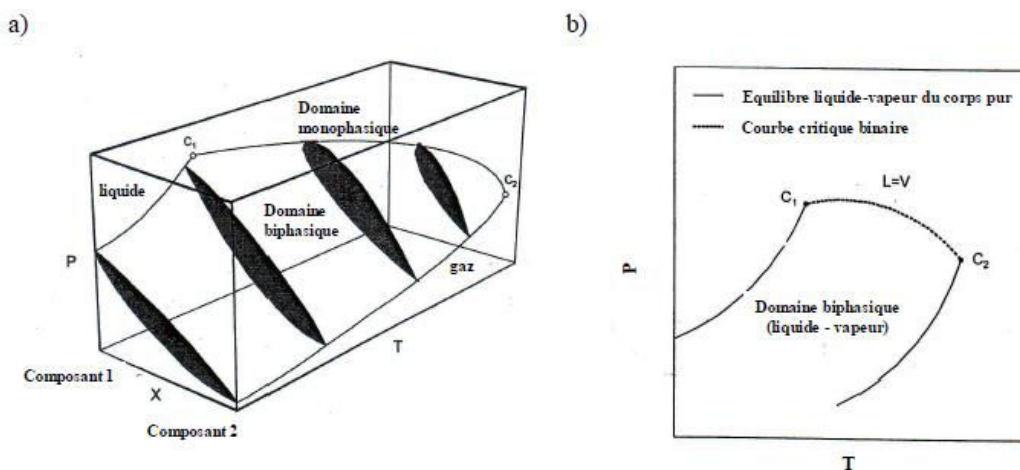


**Figure I.2** Schématisation des étapes d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique

## I.2.2 Modélisation de la cinétique de séchage

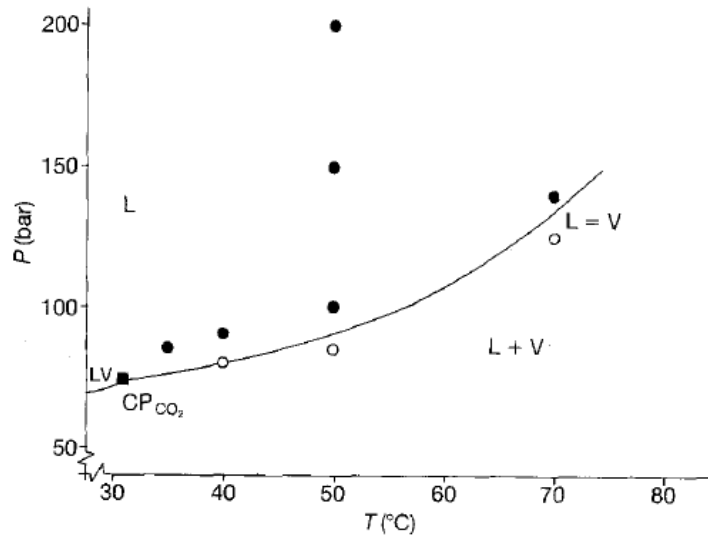
### I.2.2.1 Etude du système binaire CO<sub>2</sub>-solvant aux conditions de séchage

Un contrôle du système doit garantir des conditions monophasiques durant la phase de séchage afin d'empêcher le phénomène de capillarité engendré par l'existence d'une interface liquide/vapeur à l'intérieur des gels [39]. En effet, le fluide contenu dans le gel passe de l'état de corps pur (solvant interstitiel) à un mélange binaire CO<sub>2</sub>-solvant pour redevenir de nouveau corps pur (CO<sub>2</sub>). Le diagramme de phase du mélange binaire peut indiquer l'état du système, le nombre de phases existantes et leur nature à une température et une pression données et ce pour chaque composition de mélange. Les conditions thermodynamiques doivent être sélectionnées pour se localiser dans le domaine monophasique du mélange, c'est-à-dire au-dessus de la courbe critique binaire (Figure I.3).



**Figure I.3** Diagramme de phase binaire [40] : a) Représentation en 3D ( $P, T, x$ ), b) Projection ( $P, T$ ) ( $C_1$  et  $C_2$  sont respectivement les points critiques du composant 1 et 2)

Des travaux sur le séchage de gels de silice contenant l'éthanol comme solvant interstitiel avec du CO<sub>2</sub> supercritique, à différentes pressions et températures ont souligné la nécessité de se mettre dans les conditions monophasiques supercritiques du mélange binaire CO<sub>2</sub>-éthanol pour produire des aérogels non fissurés [41]. La Figure I.4, présentant l'état des aérogels en fonction de la pression et de la température, a montré qu'au-dessus de la courbe critique binaire, où il y a une miscibilité complète de CO<sub>2</sub> et l'éthanol, les aérogels ne sont pas fissurés. Tandis qu'au-dessous de cette courbe, il y a apparition d'un équilibre liquide-vapeur provoquant une fissuration de matériau. Lors d'autres travaux sur le séchage par le CO<sub>2</sub> supercritique de gel de silice contenant du méthanol, les mêmes résultats ont été observés [42].



**Figure I.4** Etat des aérogels en fonction de la pression et de la température d'échange de l'éthanol interstitiel par du CO<sub>2</sub> supercritique par rapport à la projection (P,T) du diagramme de phase du mélange CO<sub>2</sub>-éthanol [41]: (◐) aérogel fissuré, (●) aérogel non fissuré

### I.2.2.2 Modes de Transfert de matière en séchage supercritique

L'étape de séchage du gel par le CO<sub>2</sub> supercritique est longue car elle est gérée par des phénomènes de diffusion moléculaire au sein de la structure nanométrique des pores [43]. Elle peut se dérouler en régime discontinu en renouvelant le CO<sub>2</sub> après des périodes de diffusion statique. Cette procédure de séchage a été suivie par Tewari et ses collègues pour un séchage au CO<sub>2</sub> liquide de gel silice [44,45]. L'étape peut aussi avoir lieu en régime continu durant lequel l'autoclave est alimenté de façon continue avec un flux de CO<sub>2</sub>, de débit fixé [46].

Pour étudier les phénomènes de diffusion intervenant dans l'étape de séchage, le coefficient de diffusion du solvant interstitiel dans le CO<sub>2</sub> à travers la nanoporosité des gels, appelé coefficient de diffusion effectif est un paramètre indispensable et doit être déterminé. La détermination de ce paramètre permet d'estimer les durées de séchage pour d'autres gels de différentes formes et dimensions, en considérant la théorie de pénétration dans les plaques et les cylindres [47], en exprimant le nombre de Fourier en fonction du coefficient de diffusion effectif, la durée de séchage et de la dimension caractéristique du gel. Ainsi, la durée de l'étape de séchage et par conséquent la durée du procédé global varie significativement avec l'augmentation de la longueur caractéristique des gels. Une optimisation de cette durée est nécessaire pour réduire le coût d'exploitation du procédé de séchage [41]. Une étude économique a montré que le coût d'exploitation du procédé augmente d'un facteur 2,5 pour un gel d'épaisseur trois fois plus élevé. De plus une variation de la forme d'une forme cylindrique à une forme parallélépipédique de gel en conservant la même dimension caractéristique a provoqué une variation de la durée

de séchage. La durée de séchage d'un gel de forme cylindrique est égale à 0,85 fois la durée de séchage d'un gel de forme parallélépipédique [48].

Les travaux permettant la détermination des coefficients de diffusion effectifs à travers la structure nanoporeuse du gel ne sont pas nombreux. Le coefficient de diffusion effectif a été estimé pour le séchage supercritique de gels de silice contenant l'éthanol comme solvant interstitiel [49]. L'étape de séchage a été réalisée avec du CO<sub>2</sub> liquide (20°C ou 25°C à 67 bars). En faisant varier le temps de séchage, cette étude a montré que l'apparition de zones endommagées et non transparentes au cœur de l'aérogel est due à la courte durée de séchage. Au cours de l'étape de séchage, l'apparition de gradient de concentration est notée. Les parties endommagées dans le gel correspondent aux concentrations en éthanol les plus importantes. En appliquant la loi de Fick, sur une plaque le coefficient de diffusion effectif a été déterminé en ajustant expérimentalement l'évolution de l'épaisseur de la zone endommagée en fonction de la durée de diffusion [49]. Les coefficients de diffusion effectifs pour le système CO<sub>2</sub>-méthanol à travers la structure nanoporeuse de gels cylindriques ont été déterminés en appliquant la même procédure, dans différentes conditions de température et de pression, Tableau II.1 [42].

La méthode d'identification du coefficient de diffusion a été affinée par la suite par Wawrzyniak *et al* [46,50], en suivant l'évolution de la composition du fluide entourant les gels dans l'autoclave. Cette composition varie à cause de la diffusion du solvant à partir du gel vers l'extérieur et de l'écoulement continu de CO<sub>2</sub> supercritique (CO<sub>2</sub>-SC) dans l'autoclave. Le bilan de matière a été écrit dans l'autoclave puis une résolution des équations de la loi de Fick utilisant des conditions aux limites du premier ordre et en supposant que les gels sont des cylindres infinis a permis de dégager l'expression de la concentration de solvant entourant les gels au cours de l'étape de séchage. Des analyses chromatographiques ont permis de suivre cette composition tout au long de l'étape de séchage supercritique. Ce modèle de transfert de matière a été ajusté avec des résultats expérimentaux pour identifier les coefficients de diffusion effectifs à 90 bars et à différentes températures.

Une étude plus récente [51] portait sur le procédé d'obtention d'un aérogel de silice, en séchant un gel, contenant l'isopropanol (IPA) comme solvant interstitiel avec le CO<sub>2</sub> supercritique. La phase de séchage a été étudiée dans le cas d'une extraction avec un écoulement à faible nombre de Reynolds, à 37,5 °C et 80 bars de sorte que le mélange CO<sub>2</sub>-IPA soit monophasique supercritique. Ce travail est basé sur un couplage entre une étude expérimentale et une modélisation analytique de l'autoclave. Le modèle analytique élaboré considère que l'extraction de solvant à travers la structure poreuse des gels parallélépipédiques se produit selon un processus de diffusion tridimensionnel instationnaire suivant la loi de Fick. En ajustant

les résultats du modèle aux résultats expérimentaux, le coefficient de diffusion effectif (Tableau I.2) au sein du gel poreux a été déterminé. L'ajustement a permis de limiter l'erreur relative à 15%. Dans ces conditions expérimentales, avec ce type de solvant interstitiel, la nanostructure semble limiter considérablement les phénomènes de diffusion en diminuant le coefficient de diffusion effectif d'un ordre de grandeur par rapport au coefficient de diffusion moléculaire. La durée de l'étape de séchage supercritique a été estimée dans ces conditions expérimentales, montrant que 2,5 heures de séchage dynamique permettent d'extraire la majorité du solvant contenu initialement dans des gels de 1 cm d'épaisseur et de produire des matériaux secs.

Les coefficients de diffusion effectifs dans les structures poreuses des gels, rapportés dans les études mentionnées ci-dessus sont consignés dans le Tableau I.2. Ces valeurs sont inférieures aux coefficients de diffusion moléculaire montrant la limitation induite par la structure poreuse. Cependant, les propriétés structurales des matériaux n'ont pas été précisées. Donc ces valeurs donnent un ordre de grandeur du coefficient de diffusion effectif, mais doivent être regardées avec précaution.

Toujours dans le cadre de l'étude du séchage de gels de silice, Mukhopadhyay *et al.* [52] ont développé en 2008 un modèle mathématique de transport de masse bidirectionnel, supposant une configuration de pores parallèles, où chaque pore a une extrémité fermée et une autre extrémité ouverte au flux de CO<sub>2</sub> supercritique. Pendant l'extraction, le rayon de chaque pore a été considéré constant. Il a été proposé que l'élimination du solvant, l'éthanol, par séchage supercritique se produisait principalement par déversement en raison de l'expansion du liquide dans les pores. Cette expansion du volume de liquide, due à la forte dissolution de CO<sub>2</sub> dans le solvant a été décrite par l'équation d'état de Peng-Robinson. Le transport convectif de l'éthanol à partir de l'extrémité ouverte des pores a été considéré relativement faible. En utilisant la deuxième loi de Fick, la variation de concentration de CO<sub>2</sub> a été déterminée en fonction du temps et de la position dans le gel. Dans les simulations effectuées pour les conditions de 313 K et 100 bars de séchage, l'effet de l'épaisseur et du débit de CO<sub>2</sub> a été examiné et il a été montré que ces deux paramètres affectent sensiblement le séchage. Un débit plus faible de CO<sub>2</sub> provoque une augmentation considérable de la durée de séchage. Cependant les résultats de simulation n'ont pas été comparés avec des données expérimentales.

Un autre modèle mathématique traitant du séchage d'un gel d'alumine/silice avec le CO<sub>2</sub> supercritique a été établi par Orlović *et al.* [53]. Le gel de cette étude a été synthétisé avec du chlorure de zinc et le 1-butanol comme solvant. Ce modèle prenant en compte la diffusion instationnaire et unidimensionnelle de solvant à travers les pores d'aérogel a permis de suivre

le changement de masse du gel en fonction du temps dans les conditions de séchage de 313K et 80 bars. Dans cette étude, quatre méthodes différentes ont été adoptées pour calculer le coefficient de diffusion effectif. Dans les modèles de cœur rétrécissant une seule valeur de la diffusivité effective a été considérée pour l'ensemble de l'échantillon d'aérogel. Toutefois, ces modèles n'ont pas donné des résultats cohérents avec les données expérimentales. Un modèle de pores parallèles et un modèle de pores en série ont été développés avec une diffusivité effective variant avec la taille du pore et avec la tortuosité locale. Ces derniers modèles ont montré un meilleur accord avec les données expérimentales. Les simulations conduites au cours de cette recherche ont permis aussi d'étudier l'effet de la température de séchage et les dimensions du gel sur la durée de séchage, montrant que la durée de séchage diminue avec une diminution de l'épaisseur de gel et une augmentation de température.

Özbakır *et al.* [54] ont très récemment modélisé le transfert de masse à l'intérieur de la phase de gel de silice et dans la phase de CO<sub>2</sub>-SC externe avec des équations aux dérivées partielles résolues avec la méthode des différences finies. Les gels étudiés avaient la forme de tiges de longueur 15 cm et de diamètre de l'ordre de 1 cm. Les transferts étaient diffusifs à l'intérieur du gel et convectifs à la surface du gel sous l'effet du flux de CO<sub>2</sub>-SC circulant dans le récipient d'extraction tubulaire. Après avoir déterminé les concentrations de solvant (éthanol) dans la phase de CO<sub>2</sub>-SC s'écoulant autour du gel, les pourcentages de récupération de ce solvant en fonction de temps ont été calculés et comparés avec les données expérimentales. Une bonne concordance, entre les données expérimentales et les simulations avec des coefficients de transfert de masse ajustés à partir des données expérimentales a été trouvée. Les coefficients de transfert de masse ajustés étaient trois fois plus élevés que les valeurs calculées à partir des corrélations de la littérature pour l'extraction de fluides supercritiques. L'effet du débit de CO<sub>2</sub> sur le séchage a été étudié à la fois par l'expérience et la simulation donnant un résultat contradictoire avec les études déjà mentionnées, témoignant que l'augmentation du débit volumique de CO<sub>2</sub> n'affecte pas significativement le taux d'extraction. En outre, avec les simulations, l'effet du coefficient de diffusion effectif et du diamètre du gel a été étudié. Cette étude a montré, comme les autres, que la durée de séchage du gel augmente avec l'augmentation du diamètre de gel et a indiqué en plus qu'il diminue avec l'augmentation des valeurs de coefficient de diffusion effectif.

Dans la littérature, peu de travaux se basant sur la mécanique des fluides numérique (MFN) ont porté sur l'étude des phénomènes de transfert de matière ayant lieu dans l'autoclave au cours de la phase de séchage. Dans un travail récent, en 2015 [55] un modèle a été développé pour la description de l'hydrodynamique de fluide supercritique circulant dans l'extracteur en

considérant les phénomènes de transfert de matière et de chaleur durant le procédé de séchage. Le modèle est basé sur les équations de la mécanique des milieux continus et le logiciel ANSYS-Fluent a été utilisé pour ces calculs. Dans ces travaux, l'intérieur du réacteur a été modélisé comme un mélange binaire visqueux compressible, décrit par l'équation d'état de Peng-Robinson. Une partie considérable du modèle a été consacrée à la description de l'écoulement du fluide à l'intérieur du corps poreux (aérogel), où seul le transport par diffusion de la substance se produit. Leurs recherches expérimentales sur la cinétique de séchage supercritique ont été réalisées sur un ensemble de dix gels de monolithes cylindriques séchés en même temps dans le même autoclave, avec une température de 313 K, une pression de 140 bars, un débit de 120 – 140 g/h. Le réacteur avait un volume de 250 mL et le solvant interstitiel était l'isopropanol. Le modèle décrit de manière satisfaisante leur procédé de séchage supercritique: l'erreur relative du modèle par rapport aux résultats expérimentaux est inférieure à 10%. La cinétique de séchage, représentée par la distribution de la concentration d'isopropanol dans la section longitudinale du réacteur en fonction de temps, a montré une durée de séchage de 8 h. Le modèle a été utilisé ensuite pour étudier à grande échelle le procédé de séchage supercritique et optimiser la géométrie du réacteur et les paramètres opératoires afin d'intensifier la production et d'obtenir les propriétés de aérogels souhaitées. Un réacteur de 5L a été proposé et étudié en utilisant le modèle développé.

Les chercheurs continuent à essayer de mieux comprendre les phénomènes se déroulant à l'intérieur des gels contenant un solvant interstitiel au cours du séchage supercritique. En 2015, un groupe de chercheurs [56] a montré la fiabilité de méthode RMN (résonance magnétique nucléaire) pour l'estimation des coefficients de diffusion pour différents mélanges CO<sub>2</sub>-méthanol et CO<sub>2</sub>-éthanol dans des pores de gel de silice à la température ambiante et pour des pressions allant jusqu'à 6 MPa. Les mesures des coefficients de diffusion de méthanol à différentes pressions et pour différents rapports de concentrations de méthanol et CO<sub>2</sub> ont été réalisées dans les gels de silice à base de tétraméthyle orthosilicate Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (TMOS) avec des masses volumiques allant de 80 à 200 kg /m<sup>3</sup>. Il a été observé que la tortuosité dépend de la fraction de la silice dans le gel, ainsi que de sa structure. Les résultats obtenus avec cette technique étaient en bon accord avec d'autres données expérimentales obtenus antérieurement dans la littérature.

En plus de la technique RMN qui a permis de visualiser in situ la répartition de liquide interstitiel dans toute la section transversale de gel, un autre groupe de chercheurs [35] a pu mesurer en 2016 les profils concentration développés à l'intérieur de gels au cours du séchage



supercritique en fonction du temps et de la position, à l'aide de la Spectroscopie Raman unidimensionnelle (conditions de séchage 9 MPa et 318 K.). Cette technique a permis de calculer la composition du mélange. Les profils de composition obtenus par cette technique ont été convertis en profils de concentration grâce à l'équation d'état de Soave–Redlich–Kwong (SRK). L'évolution des profils de concentration a indiqué que l'éthanol est évacué de la structure du gel en permanence, dès le début du séchage, contrairement au CO<sub>2</sub> qui pénètre d'abord dans le gel, avant d'en ressortir lors du séchage. Ce groupe de chercheurs a aussi déterminé, en ajustant les profils de concentration calculés à ceux mesurés expérimentalement, les coefficients de diffusion effectifs dans le gel, où l'éthanol est le solvant interstitiel. La seconde loi de Fick a été utilisée pour le calcul des profils de concentration. Le coefficient de diffusion binaire a été calculé en fonction de la composition de CO<sub>2</sub> et a été trouvé variant de deux ordres de grandeur pour les différentes étapes du procédé de séchage.

**Tableau I.2** Coefficients de diffusion effectifs dans les gels de silice issus de la littérature.

Solvant interstitiel	P (bar)	T (°C)	D <sub>eff</sub> (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s)	Références
Ethanol	67	20	3,18	[49]
		25	3,47	
Méthanol	70	20	4,37	[42]
		25	4,77	
		40	5,52	
Ethanol	90	20	3,05	[46]
		28	3,54	
		33	4,44	
		42	5,52	
Isopropanol	80	37,5	5,75	[51]

Dans cette partie, nous avons passé en revue les modèles utilisés pour l'étude de cinétique de séchage d'un gel par le CO<sub>2</sub> supercritique. Bien que tous les gels étudiés soient des gels de silice avec des solvants interstitiels différents des solvants utilisés dans cette thèse (toluène et tétraline), nous pouvons nous inspirer de ces recherches. Dans la partie suivante de ce chapitre, nous nous occupons de l'étape de séparation au sein de la cascade de séparateurs et nous nous intéressons aux études hydrodynamiques et thermodynamiques réalisées sur ce type de dispositifs.

### **I.3. Séparation CO<sub>2</sub>-solvant**

Les techniques de séparation thermique et mécanique sont utilisées dans divers secteurs industriels (chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, pétrolières, et mécaniques) afin de séparer un produit à partir de mélanges. Des procédés tels que la filtration, la distillation, l'évaporation sont employés pour réaliser cet objectif.

Concernant la séparation purement mécanique, il est possible de distinguer trois principales catégories : décantation, centrifugation et filtration. La décantation et la centrifugation sont des procédés exploitant la différence de masse volumique des phases à séparer. Dans la décantation, ce sont les forces de gravité et d'Archimède qui voient leur intensité varier en fonction de la masse volumique et qui produisent une ascension de la phase la plus légère et une chute de la phase lourde. Dans le cas de la centrifugation, le mélange à séparer est mis en rotation ; les forces centrifuges qui apparaissent alors sont proportionnelles à la masse volumique ; la phase lourde est alors expulsée vers les parois du module alors que la phase légère reste au centre, près de l'axe de rotation. Nous nous intéressons dans ce document à une classe particulière de séparateurs centrifuges : les séparateurs cycloniques [57–59].

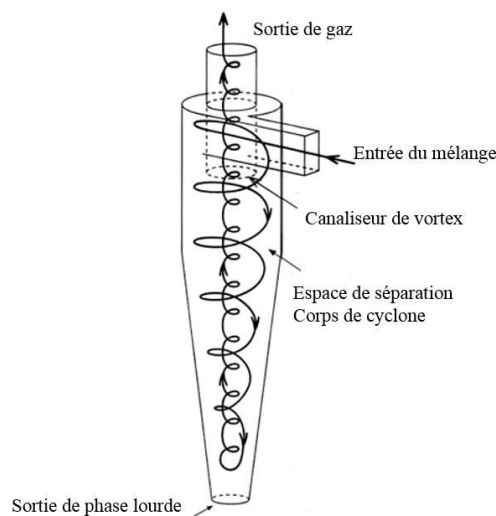
#### **I.3.1 Généralités sur la séparation mécanique**

Il est possible de classer les séparateurs cyclones selon la nature des phases à séparer : les cyclones gaz-solide, les hydrocyclones et les cyclones dévésiculeurs. Les cyclones gaz-solide sont les plus maîtrisés et les plus documentés dans la littérature [60]. De nombreuses études ont utilisé de petits cyclones à l'échelle pilote ou de grands cyclones industriels par exemple pour l'élimination des particules solides en suspension dans des gaz [61–67]. Ce type de cyclones présente l'avantage d'éviter la pollution de l'air et permet la collecte de produits alimentaires et de catalyseur. Les hydrocyclones sont adoptés pour séparer les mélanges liquide-liquide ou les mélanges liquide-solide. La phase liquide n'est pas forcément de l'eau [68–71]. Les cyclones dévésiculeurs sont des séparateurs de brouillards (mélanges gaz-liquide) dans lesquels un flux gazeux est débarrassé d'une fraction substantielle des gouttelettes qu'il véhicule.

Nous sommes intéressés dans cette étude à la séparation cyclonique gaz-liquide, qui est très utilisée dans l'industrie pétrolière pour la séparation de mélanges gaz/pétrole mais aussi à l'échelle du laboratoire. Quatre systèmes différents peuvent être distingués: le séparateur cyclone cylindrique gaz-liquide (GLCC), qui a la forme d'un tube vertical avec une entrée tangentielle inclinée vers le bas située à mi-hauteur et deux sorties situées en haut et en bas

([72–78]), un séparateur cyclone spécifique développé par Petrobras et l'Université de Campinas (Brésil) [79], un séparateur annulaire vertical avec système de pompage initialement développé par British Petroleum [80,81] et les cyclones de petites dimensions de forme cylindro-conique [82,83].

Le principe de la séparation cyclonique, comme illustré à la Figure I.5, consiste à injecter le mélange tangentiuellement dans le corps cylindrique, de manière à créer un tourbillon envahissant tout le cyclone. La force centrifuge qui en résulte permet de plaquer la phase la plus lourde sur les parois, et la force de gravité assure son écoulement vers la sortie basse du cyclone tandis que la phase légère monte vers la sortie haute. L'entrée tangentielle du cyclone est généralement rectangulaire ou spiralée pour assurer une bonne efficacité de séparation. Pour les séparateurs dont la phase légère est gazeuse, la sortie gaz est prolongée à l'intérieur par un cylindre central que nous appellerons canaliseur de vortex (ou vortex finder), Figure I.5. Ce cylindre sert à isoler le flux gazeux du mélange entrant, minimisant ainsi les phénomènes de court-circuit. La phase lourde s'accumule au fond du cyclone et est collectée par la sortie basse.



**Figure I.5** Géométrie typique de cyclone gaz-solide avec entrée tangentielle [60]

Dans la suite, nous intéressons plus précisément aux séparateurs cyclones dévésiculeurs, où le gaz est la phase dominante et le liquide est sous forme des gouttelettes. Nous pouvons citer leurs atouts.

- Ce sont des séparateurs simples à fabriquer, de faible poids et économiques. Ils nécessitent un entretien mineur et sont faciles à installer et utiliser.

- Les cyclones dévésiculeurs sont très utilisés puisqu'ils peuvent fonctionner pour des débits de gaz très importants. Les cyclones sont employés à l'échelle pilote ou industrielle avec un débit volumique variant de  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  à  $30\,000 \text{ m}^3/\text{h}$
- Leur domaine de fonctionnement est très large : la température et la pression peuvent être portés jusqu'à  $2000 \text{ K}$  et  $100 \text{ bars}$ .
- La séparation est plus simple au sein de séparateur gaz-liquide par rapport à un séparateur gaz-solide car les gouttelettes sont généralement de plus grande taille que les poussières.
- Les gouttelettes bouchent peu le séparateur contrairement à certaines poussières collantes.
- Le phénomène d'érosion est moins intense qu'avec des particules solides.

Cependant, dans les séparateurs gaz-liquide, les gouttelettes arrivant aux parois créent un film liquide. Ce film peut être emporté vers le haut par le gaz, et être évacué par la sortie gaz. Une entrée éloignée du plafond du cyclone et inclinée vers le bas minimise les risques de voir apparaître ce phénomène. Par ailleurs, le principe de fonctionnement des séparateurs cyclones gaz-liquide paraît simple mais l'étude hydrodynamique en est complexe. L'outil de mécanique des fluides numérique (MFN) est très utilisé pour étudier le cyclone et déterminer ses performances.

### **I.3.2 Cyclones gaz-liquide, Aspects hydrodynamiques**

La complexité de l'hydrodynamique du séparateur cyclone gaz-liquide nécessite une connaissance de l'écoulement gaz-liquide dans la conduite d'entrée. En effet l'état de ségrégation des phases gaz et liquide à l'entrée a un gros impact sur l'efficacité de la séparation dans le cyclone.

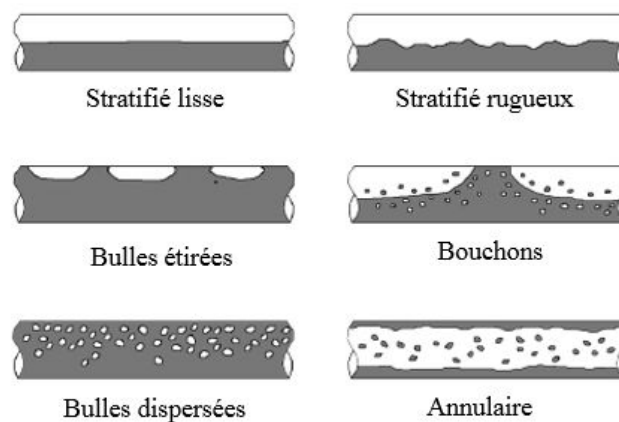
#### **I.3.2.1 Ecoulements gaz-liquide dans la conduite d'entrée (une conduite horizontale)**

Nous nous intéressons seulement aux écoulements gaz-liquide dans une conduite horizontale de section circulaire, car c'est ce cas qui sera étudié dans cette thèse. Les principaux régimes d'écoulement gaz-liquide qui peuvent être rencontrés en conduite horizontale circulaire sont présentés à la Figure I.6.

- Les écoulements stratifiés : pour ces écoulements, les deux phases sont totalement ségréguées, la phase légère s'écoulant par le haut et la phase lourde par le bas. L'effet de la gravité est prépondérant, ce qui entretient la stratification des phases. Des vagues vont apparaître par la suite à cause de l'augmentation du débit de gaz et des frottements interfaciaux sans que la crête arrive à la paroi supérieure de la conduite. Cela permet ainsi

le passage de régime de stratifié lisse à celui de stratifié rugueux (stratifié à vagues) [84–87]

- Les écoulements intermittents sont obtenus à partir des écoulements stratifiés, en augmentant le débit de liquide. L'effet de gravité reste important. Deux configurations peuvent exister dans ce régime d'écoulement : l'écoulement à bouchons (bulles hétérogènes) et l'écoulement à bulles étirées. La distinction entre les deux configurations n'est pas claire et diffère d'un auteur à l'autre [88–90]. Les écoulements à bouchons, sont plus violents, produisent une perte de charge plus élevée, accentuent l'érosion, provoquent des vibrations et induisent des fluctuations importantes de débit. Tous ces phénomènes les rendent indésirables et ont motivé les recherches visant à les éviter [91–93].
- L'écoulement annulaire apparaît pour des débits de gaz assez importants. L'effet de gravité est négligeable du fait de la prédominance de la force d'inertie et du frottement interfacial. Le liquide est refoulé sur le pourtour de la conduite, ce qui conduit à la formation d'un film mince. Les gouttelettes de liquide entraînées par le gaz coalescent en permanence avec le film. Ce dernier est le lieu de diverses instabilités [94]. Plusieurs recherches se sont intéressées à l'établissement et la validation de corrélations délimitant ce régime, ainsi qu'à la compréhension de ses propriétés d'inclusion [95–97]. Le régime annulaire le plus rencontré est l'écoulement annulaire à brouillard. L'écoulement bouillon (ou « Froth ») est un régime de transition entre l'écoulement à bulles dispersées et l'écoulement annulaire à brouillard et entre l'écoulement à bouchons et l'écoulement annulaire à brouillard [98].
- L'écoulement à bulles dispersées est rencontré pour des débits de liquide très importants. Une séparation plus ou moins importante des bulles de gaz vers le haut dépend de l'importance relative des forces de gravité [99].



**Figure I.6** Principaux régimes d'écoulement gaz-liquide en conduite horizontale [100,101]

Afin de prédire l'écoulement dans la conduite d'entrée de cyclone (conduite horizontale), plusieurs méthodes peuvent être employées. La méthode la plus utilisée consiste à se référer à des cartes d'écoulements établies à partir de résultats expérimentaux. Nous pouvons ainsi citer la carte de Baker [102], une des plus anciennes cartes, basée sur des expériences réalisées avec le mélange eau-air à pression atmosphérique. Ces cartes permettent de déterminer le régime d'écoulement gaz-liquide en fonction des débits du liquide et du gaz et de l'inclinaison de la conduite. Des modèles plus précis ont été développés sous forme de corrélations par la suite comme le modèle de Taitel et Dukler [103] et le modèle de Petalas [98]. Ces méthodes corrélatives ont été synthétisées par Midoux [99] dans un algorithme (Annexe A) qui sera utilisé dans le chapitre II pour déterminer le régime d'écoulement diphasique dans le tuyau d'entrée de cyclone.

### **I.3.2.2 Hydrodynamique des écoulements tourbillonnaires dans un cyclone cylindrique**

D'une manière générale les écoulements tourbillonnaires dans une conduite rectiligne sont obtenus en générant une composante tangentielle de vitesse à l'écoulement axial principal, ce qui entraîne un enroulement hélicoïdal des lignes de courant. Ils sont utiles dans tout type de séparateur cyclone (les tubes tourbillonnaires, les GLCCs, les cyclones de mousse révolutionnaire...) afin d'améliorer le transfert de matière [104,105]. Ils servent aussi à empêcher le blocage et minimiser l'érosion dans les tubes de transport hydraulique et pneumatique [106]. Ils permettent également d'assurer la stabilité des flammes dans les chambres de combustion [107,108].

L'injection tangentielle du fluide qui provoque la génération de l'écoulement tourbillonnaire (ou « swirl » en anglais ) dans une conduite peut être composée [109] :

- d'une injection tangentielle unique [110,111]
- d'injections tangentielles multiples [104,110]
- d'injections tangentielles et axiales [112]
- de générateurs de swirl type « propeller » [113]
- de vannes de guidage à l'entrée [114]

L'écoulement tourbillonnaire peut être généré de manière continue sur toute la conduite ou d'une manière localisée. Dans ce second cas, l'intensité de turbulence baissera en aval. La méthode de génération de swirl, le nombre de Reynolds et l'intensité de turbulence influent fortement sur les caractéristiques du swirl [26, 31,34].

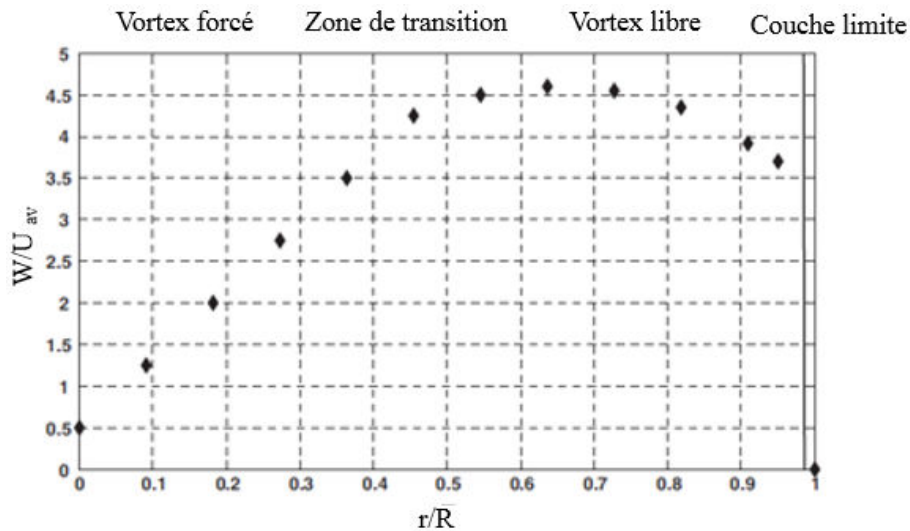
Nous nous intéressons seulement ici aux écoulements tourbillonnaires générés dans les séparateurs cyclones, c'est-à-dire par une injection tangentielle dans une conduite cylindrique, avec une seule sortie liquide située en bas. Il apparaît que des données expérimentales sur ces systèmes sont rares. Dans quelques études avec des injections tangentielles multiples, le mouvement tourbillonnaire a été supposé axisymétrique [104,114,115]. Puis, une première étude expérimentale sur une géométrie GLCC munie d'une seule entrée inclinée, a montré que l'écoulement obtenu était fortement non-axisymétrique [110]. Dans une étude ultérieure, il a été également constaté que la symétrie axiale de l'écoulement n'existe pas dans un cyclone cylindrique [116].

i) Vitesse tangentielle moyenne

La Figure I.7 présente un profil caractéristique de vitesse tangentielle moyenne [104,114,115].

Il peut être divisé en plusieurs zones:

- Une zone au cœur du tourbillon où le profil de vitesse tangentielle correspond à un vortex forcé (rotation solide). Selon le critère de stabilité de Rayleigh (pour de petites perturbations axisymétriques, en négligeant la viscosité), cette distribution de vitesses a un fort effet stabilisant [114]. En progressant vers l'aval, la position de la vitesse tangentielle maximale se déplace vers le centre de la conduite, qui peut être considérée comme une diminution de l'extension de cette région.
- Une zone annulaire où le profil représente un vortex libre: il est séparé de la zone du cœur par une zone de transition qui peut être assez étendue. Dans ces trois zones (zone vortex forcé, zone de transition et zone de vortex libre), la vitesse tangentielle peut être approchée par un tourbillon de Rankine [115]. La force centrifuge est déstabilisante dans cette zone et la distorsion de l'écoulement est très élevée. Des études expérimentales ont révélé que les composantes de la viscosité turbulente peuvent être négatives à certains endroits de cette zone. Il a été constaté que les modèles de turbulence appuyés sur l'approximation de Boussinesq ne pouvaient pas prédire le comportement d'écoulements dans cette région [75].
- Une fine couche contre la paroi où la vitesse tangentielle diminue rapidement pour s'annuler à la paroi. Dans cette zone, presque axisymétrique, la vitesse dévie du profil logarithmique universel [114]. Cependant, la loi logarithmique universelle peut représenter raisonnablement la vitesse dans une plage réduite de  $y^+$ .



**Figure I.7** Profil caractéristique de la vitesse tangentielle dans un écoulement tourbillonnaire [114].

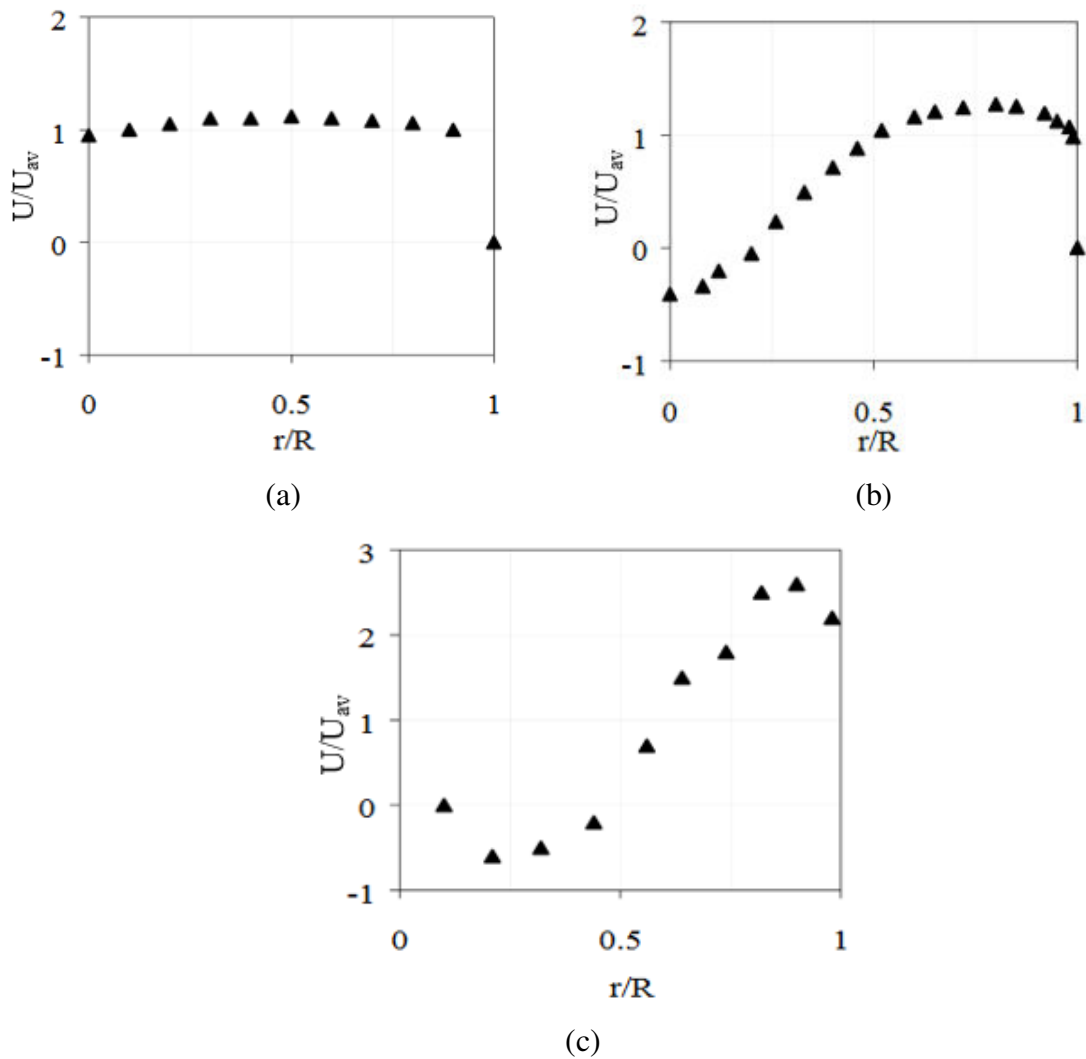
D'autres résultats expérimentaux ont confirmé l'existence de ces trois zones, mais il a été mentionné que l'asymétrie de l'écoulement était plus marquée, et que le profil de vitesse tangentielle dans la zone annulaire pouvait différer de celui obtenu avec un vortex libre [32].

#### ii) Vitesse axiale moyenne

Il a été montré que la vitesse axiale dans un séparateur cyclone cylindrique gaz-liquide (GLCC) est décrite par l'un des trois profils typiques présentés sur la Figure I.8 [117].

- Le profil (a) est rencontré dans le cas d'une faible intensité de turbulence. La vitesse axiale est presque uniforme dans toute la section.
- Le profil (b) correspond à une intensité de turbulence plus importante. Pour une intensité de turbulence suffisamment élevée, le flux peut s'inverser à proximité de l'axe du cyclone. Un gradient de pression lié à une augmentation de pression près de l'axe peut inverser le sens d'écoulement s'il est suffisamment sévère. Il est observé dans le cyclone cylindrique gaz-liquide [110].
- Le profil (c) montre une double inversion de flux, avec une vitesse orientée dans le sens de l'écoulement moyen au centre du tube cylindrique et près des parois, et inversée dans la région intermédiaire. Néanmoins, cette troisième structure d'écoulement n'a jamais été mentionnée pour les écoulements tourbillonnaires générés par une seule entrée tangentielle. Elle a été évoquée dans des travaux avec des injections tangentielles multiples [118] et lors de l'utilisation de deux entrées diamétralement opposées [110].





**Figure I.8** Trois profils de vitesse axiale moyenne typiques des flux tourbillonnaires [117]

iii) Vitesse radiale moyenne

Dans la littérature, les mesures de la composante radiale d'écoulements tourbillonnaires dans les conduites rectilignes sont assez rares. Cette vitesse a été calculée, dans quelques travaux à l'aide de l'équation de continuité, tout en supposant un écoulement axisymétrique [104,114,115,119]. D'après ces résultats, la vitesse radiale moyenne est très faible par rapport à la vitesse axiale moyenne. Les chercheurs de l'université de TUSTP (Tulsa University Separation Technology Projects) qui s'intéressent à l'écoulement tourbillonnaire dans le cyclone de type GLCC, ont négligé la composante radiale de la vitesse dans leurs modèles théoriques [120]. Cependant dans une autre étude sur ce type de cyclone, avec des simulations MFN, il a été montré que la vitesse radiale n'est pas négligeable [75].

### **I.3.2.3 Limites de fonctionnement de séparateur cyclone gaz-liquide**

Malgré les avantages inhérents à l'utilisation de séparateurs cyclones gaz-liquide, le bon fonctionnement et l'efficacité de ce type de dispositif sont limités par deux phénomènes physiques majeurs : l'entraînement de liquide dans la sortie gaz LCO (liquid Carry over) et le transport de gaz dans la sortie liquide GCU (Gas carry under). Beaucoup de travaux ont été réalisés pour comprendre l'écoulement hydrodynamique complexe dans ces séparateurs et pour définir les critères de conception minimisant ces phénomènes (en particulier le LCO).

- i) LCO : Entraînement de liquide par la sortie gaz située en haut du cyclone (Liquid Carry Over)

Les limites d'apparition du LCO pour un séparateur cyclonique dépendent de plusieurs facteurs dont les plus importants sont le diamètre du cyclone, la pression de fonctionnement [121,122], la position du vortex [123], la viscosité du fluide[124] et la forme et le diamètre de la buse d'entrée [77].

- ii) GCU : Entraînement de gaz par la sortie liquide située en bas du cyclone (Gas Carry Under)

Parmi les facteurs qui influent sur l'apparition de GCU, nous comptons la longueur de la jambe liquide (partie inférieure), la géométrie de la section d'entrée, et la nature de l'écoulement entrant dans le cyclone. Une combinaison quelconque de ces facteurs peut conduire à l'apparition de la GCU par l'un des mécanismes suivants [125]:

- Une trajectoire radiale courte des bulles de gaz individuelles qui empêche la coalescence avec le filament de cœur gazeux avant de sortir avec le courant de liquide.
- L'instabilité du filament de cœur gazeux qui peut causer une rupture des bulles de gaz dans la zone de sortie du liquide.
- Des essaims de bulles à la suite d'une forte augmentation du débit liquide, produisant ainsi un nuage de bulles qui s'échappent vers le bas.

Les études sur ce phénomène sont assez rares. Il a été quantifié et modélisé par Gomez *et al.* pour un système eau-air [92].

Les deux phénomènes GCU et LCO ont également été optimisés très récemment [126], en étudiant leur évolution en fonction de la variation de paramètres géométriques de l'entrée tel que la section transverse, l'angle et la hauteur de l'entrée par rapport à la partie inférieure du cyclone.

#### **I.3.2.4 Modélisation des écoulements tourbillonnaires monophasiques**

La modélisation des écoulements tourbillonnaires dans un séparateur cyclonique représente un défi. Le recours à la mécanique des fluides numérique MFN permet de calculer l'écoulement du fluide dans un séparateur cyclone afin d'en optimiser la conception. Le logiciel ANSYS-Fluent [127] utilise ainsi la méthode des volumes finis pour résoudre les équations aux dérivées partielles de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Le traitement des écoulements cycloniques impliquant l'effet de la force centrifuge et de fortes turbulences anisotropes reste problématique. En effet, les modèles basés sur l'approche de Boussinesq, supposant la turbulence isotrope comme le modèle RNG-  $k-\epsilon$  sont peu rigoureux. Les modèles de turbulence de second ordre, tels que le modèle RSM (Reynolds Stress Model) doit être implémenté.

L'efficacité d'un cyclone est très sensible à sa géométrie. La géométrie du cyclone adopté dans cette thèse est similaire à celle des cyclones gaz-solide, (Figure I.5), même si leur fonctionnement diffère.

L'écoulement de gaz dans un cyclone gaz-solide a été simulé en considérant l'écoulement axisymétrique [128]. Les champs de vitesse et de pression de l'écoulement du fluide dans une cyclone gaz-solide ont été caractérisés par plusieurs chercheurs [60,129,130]. Il a été montré que le modèle de turbulence RNG- $k-\epsilon$  donne des résultats en désaccord avec les données expérimentales. Le modèle de turbulence RSM (Reynolds Stress model), conduits à des écarts plus faibles [131,132]. Ce modèle a alors été adopté par d'autres chercheurs pour représenter de manière satisfaisante les gradients de pression dans le cyclone. Ces auteurs en ont déduit que l'écoulement dans le cyclone n'est pas symétrique [64]. Ils ont également étudié l'effet des dimensions d'entrée et de la géométrie de la sortie basse du cyclone sur les performances du séparateur [133]. D'autres résultats ont démontré que le modèle LES (Large Eddy Simulation) est approprié pour modéliser l'effet des dimensions du cyclone et notamment l'effet du canaliseur de vortex sur le champ d'écoulement et la performance du cyclone [134,135].

Pour les séparateurs gaz-liquide : la plupart des simulations des écoulements tourbillonnaires ont été réalisées avec une géométrie de type GLCC. Plusieurs configurations GLCC ont été testées avec le logiciel CFX [136] pour un écoulement monophasique supposé axisymétrique, et ont donné de bons résultats par rapport aux données expérimentales [73]. Différentes simulations en régime stationnaire ont permis de prédire l'écoulement tourbillonnaire d'eau en régime turbulent par les modèles  $k-\epsilon$  standard et RSM. Les deux modèles n'ont pas prédit correctement toutes les caractéristiques de l'écoulement (comme les champs de vitesse axiale)

même si le modèle  $k-\varepsilon$  a donné des résultats plus performants [137]. Cependant, il a été montré lors d'une étude réalisée ultérieurement que les résultats numériques (vitesse tangentielle) à l'aide du modèle RNG-  $k-\varepsilon$  étaient suffisamment conformes aux résultats expérimentaux. Ces expériences ont été réalisées avec la technique de suivi de vitesse PTV (Particle Tracking Velocimetry).

Des simulations récentes [75], sur une configuration similaire de séparateur GLCC ont permis de fournir des mesures locales de la vitesse tangentielle et axiale, en utilisant différents modèles de turbulence (RANS, URANS (unsteady RANS) et LES) et différents traitements à proximité de la paroi. La géométrie et les conditions d'écoulement ont été choisies conformément à l'étude expérimentale d'Erdal [110]. Parmi les modèles RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) le modèle  $k-\varepsilon$  (high-Reynolds realizable) a donné de meilleurs résultats pour la prédiction des vitesses axiales et tangentielles moyennes. De plus, les résultats sont plus performants que ceux du modèle LES lorsqu'il s'agit d'une injection de fluide par une seule entrée, en revanche lorsqu'il est injecté par deux entrées de cyclone le modèle LES donne des résultats semblables à l'expérimental. De plus, l'étude de l'effet de la géométrie de l'entrée du cyclone a montré qu'une entrée rectangulaire tend à réduire la distorsion de vortex à améliorer ainsi l'efficacité de la séparation par rapport à une entrée circulaire [75].

Le modèle RSM a prouvé également sa capacité à prédire le champ d'écoulement à l'intérieur du cyclone gaz-liquide cylindro-conique avec un petit diamètre (7,5 cm). Il a été établi dans cette étude que la vitesse axiale augmente avec l'augmentation du débit du fluide à l'entrée et présente une bonne symétrie [82].

La plupart des études qui ont été mentionnées portent sur des écoulements purement turbulents. Cependant dans certains cas, rien ne peut empêcher la présence des zones où le régime d'écoulement est localement laminaire. Ainsi, il n'est pas garanti que les modèles antérieurement ( $k-\varepsilon$ , RSM, LES) définis puissent donner des bons résultats dans tous les cas.

### **I.3.2.5 Modélisation numérique des écoulements tourbillonnaires diphasiques**

Pour résoudre un problème d'écoulement diphasique en mécanique des fluides numériques MFN, il existe actuellement deux approches de modélisation.

- **Approche Euler-Euler** : cette méthode traite les deux phases comme des phases continues gouvernées par des équations aux dérivées partielles. L'interpénétration des phases est possible, et elles sont quantifiées par le suivi de la fraction volumique de chaque phase. Ainsi les

propriétés locales caractérisant l'écoulement diphasique sont calculées. Trois modèles Euler-Euler sont disponibles : le modèle VOF (Volume Of Fluids), le modèle eulérien et le modèle de mélange (Mixture model).

La méthode VOF [138] est une technique connue pour la simulation de deux fluides non miscibles, dans lequel la position de l'interface entre les fluides est recherchée. Le suivi de l'interface entre les phases est réalisé par la résolution d'une équation unique de continuité de la fraction volumique de phase. Cette méthode est efficace mais nécessite de longs temps de calcul et n'est donc pas envisageable pour des maillages très fins.

Le modèle eulérien [139] traite les phases comme des milieux continus interpénétrants. Les équations de continuité et de quantité de mouvement sont résolues pour chaque phase. L'effet de tension superficielle est considéré négligeable. Le couplage est réalisé par la pression et des coefficients d'échange entre les phases qui dépendent de la nature des phases. L'échange d'énergie cinétique entre les phases dépend également du type de mélange étudié.

Dans le modèle de mélange [127], comme dans le modèle eulérien, les phases sont continues et interpénétrées. Le modèle de mélange résout l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour le mélange et impose des vitesses relatives pour décrire les phases dispersées. Le modèle de mélange peut également être utilisé sans les vitesses relatives des phases dispersées pour modéliser un écoulement multiphasique homogène [140]. Ce modèle a été appliqué aux séparateurs à cyclone [141]

**-Approche Euler-Lagrange** : cette méthode est utilisée seulement pour des écoulements diphasiques dispersés. La phase continue est simulée en résolvant les équations de Navier-Stokes ou des modèles de turbulence selon le régime d'écoulement. La phase discontinue, qui est dispersée et de faible fraction volumique, est simulée en calculant les trajectoires d'un nombre important des particules discrètes. Cette approche est aussi connue sous le nom de modèle DPM (Discrete Phase Model) [127].

Le modèle VOF est un modèle très utilisé dans les hydrocyclones pour simuler le cœur gazeux d'air. Il a été couplé avec différents modèles de turbulence (LES, RSM et RNG  $k-\epsilon$ ) et a produits des résultats satisfaisants [142–145].

Dans une étude réalisée en 2015 [126] portant sur un cyclone cylindrique liquide-gaz GLCC, le modèle RSM a été utilisé pour la simulation de la turbulence de l'écoulement et une approche Euler-Euler a été employée pour simuler l'écoulement diphasique afin d'étudier l'effet de la

modification des paramètres géométriques de l'entrée du séparateur à cyclone sur ses performances de séparation.

L'approche lagrangienne a été choisie, en développant un modèle de trajectoire de bulles par des chercheurs de TUSTP [72]. Ce modèle a prédit la plus petite taille de bulle séparée du liquide dans un séparateur GLCC de longueur fixée. Il a été ensuite amélioré pour suivre les trajectoires des bulles en trois dimensions [117]. Ces résultats ont été comparés à ceux donnés par un modèle mécanistique de trajectoire de bulles. Dans une étude plus récente [110], la même équipe a réalisé des analyses de trajectoire de bulles pour quantifier les effets de paramètres (taille des bulles, le rapport entre la longueur du GLCC et son diamètre, la viscosité du liquide, le nombre de Reynolds et la vitesse de gaz à l'entrée tangentielle) sur le transport de bulles vers le bas (TBB) du cyclone. Ils ont ainsi montré que la turbulence a un effet significatif sur la trajectoire des bulles et ils ont fourni les informations nécessaires pour réduire le phénomène de TBB.

### **I.3.3 Cyclones gaz-liquide, Aspects thermodynamiques**

#### **I.3.3.1 Perte de charge dans le cyclone**

Pour évaluer la performance du cyclone, il est nécessaire de calculer la perte de charge, c'est-à-dire la différence de pression statique entre l'entrée et la sortie du cyclone [146]. La perte de charge dépend de la géométrie du cyclone et des vitesses des fluides. Elle donne une mesure de l'énergie nécessaire pour faire fonctionner le cyclone [132].

La perte de charge dans le cyclone dépend essentiellement des dimensions du cyclone et des conditions opératoires. En général, elle est proportionnelle à la vitesse d'entrée de gaz et est donnée par l'Equation I.1 :

$$\Delta P = Eu \left( \frac{1}{2} \rho_g u_{in}^2 \right) \quad (I.1)$$

Où le nombre d'Euler  $Eu$ , encore appelé coefficient de perte de charge est un nombre sans dimension dont l'expression dépend du modèle utilisé et  $\rho_g$  et  $u_{in}$  sont respectivement la masse volumique et la vitesse du gaz.

Il existe plusieurs types de modèle de perte de charge : des modèles mathématiques (empiriques et semi-empiriques) et des modèles issus de la MFN [147].

-Modèles empiriques

Ces modèles fournissent des équations mathématiques permettant de calculer a priori la perte de charge dans les cyclones en fonction de la géométrie du cyclone, la composante de vitesse tangentielle caractéristique et des paramètres physico-chimiques du fluide et des particules. La température a une influence indirecte au travers de la masse volumique et de la viscosité qui interviennent dans le nombre de Reynolds.

Ces modèles représentent un bon compromis entre la prédiction exacte et la simplicité des équations. Ils sont qualifiés dans la littérature de modèles empiriques et semi-empiriques. Parmi ces modèles, les modèles suivants ont été choisis pour les calculs de perte de charge : modèles de Stairmand [148,149], de Barth [150], de Muschlhnauz [151], de Shpered [152], de Casal [153], de Dirgo [154,155] et de Coker [156]. Tous ces modèles sont détaillés par Elsayed et Ye *et al.* [157,158]. Nous décrivons les corrélations correspondantes à ces modèles dans l'Annexe A.

#### -Modèles de dynamique des fluides numériques (MFN)

Il existe également des études de simulation numérique MFN donnant la chute de pression au sein des cyclones. La plupart de ces modèles a été obtenue avec le logiciel ANSYS-Fluent [64,75,132,159]. Certaines simulations ont montré, pour différentes géométries de séparateurs cyclone, que la perte de charge est presque négligeable pour de faibles vitesses de fluide (inférieure à 5 m/s) [83,160,161].

L'étude de la chute de pression par Gimbut [132], pour différents modèles numériques a montré un bon accord avec les données expérimentales et les prédictions des corrélations empiriques. Il a été montré que le modèle de turbulence RSM, est particulièrement approprié, puisqu'il produit un écart de moins de 3% avec les expériences. En revanche, les simulations avec le modèle de turbulence RNG-k- $\epsilon$  donnent des prédictions moins satisfaisantes avec un écart d'environ 14-20% par rapport aux données expérimentales.

Le modèle de turbulence RSM a été également utilisé par Elsayed *et al.* en 2010 [64] montrant que la pression statique diminue radialement de la paroi vers le centre du cyclone. Cette pression, relative, devient négative au centre du vortex en raison de la vitesse élevée du tourbillon. Ils ont remarqué que le gradient de pression est le plus important dans la direction radiale, tandis que le gradient dans la direction axiale est très limité.

### I.3.3.2 Diagramme de mélanges binaires CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline

Les mélanges binaires CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline utilisés dans notre procédé sont mis en œuvres dans différentes conditions opératoires (dans l'autoclave et dans les séparateurs). Pour cette raison, il est nécessaire de connaître les diagrammes thermodynamiques binaires correspondants. Dans les Tableaux I.3 et I.4, nous récapitulons les articles qui nous ont permis de prédire les diagrammes d'équilibre de phase des deux mélanges considérés. Ils contiennent des résultats expérimentaux et théoriques utilisant différentes équations d'état (EE).

**Tableau I.3** Données bibliographiques pour le système binaire CO<sub>2</sub>-toluène

Objectifs	Conditions thermodynamiques		Méthodes et résultats	Ref.
	T (°C)	P (atm)		
Données d'équilibre vapeur-liquide	35, 50 et 70°C	1 atm <P<120 atm	-Détermination expérimentale avec une cellule d'équilibre circulatoire -Corrélation des données binaires avec les équations d'état de Peng- Robinson (PR) et l'équation cubique « chain-of rotators » -Excellents résultats avec L'équation d'Etat de Peng-Robinson nécessitant moins de données pour l'obtention des paramètres d'interactions binaires	[162]
Données d'équilibre de phase	27 °C à 147 °C	jusqu'à 300 atm	-Des expériences avec un appareil de flux simple -Application de l'équation Bender généralisée avec succès	[163]
Solubilité du dioxyde de carbone dans le toluène	25°C		-Mesures avec un densitomètre à haute pression -Corrélation des données expérimentales avec l'équation de Peng-Robinson avec deux paramètres d'interaction	[164]
Solubilité du CO <sub>2</sub> dans le toluène	17,6 ; 27,7 et 37°C	jusqu'à 123,4 atm.	-Mesures avec un densitomètre Anton-Paar	[165]
Courbes d'équilibre liquide-vapeur	entre 27 et 48°C	73 atm <P<113 atm	-Expériences avec un appareil simple composé essentiellement d'une cellule de vision à haute pression. -Utilisation de l'équation d'état de Peng-Robinson pour la prédiction des points critiques -Bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques	[166]
Equilibres vapeur-liquide (ELV)	à 35, 45 et 55°C	14 atm <P<130atm	-Mesures expérimentales avec un appareil de type semi-flow -Une corrélation des données expérimentale à l'aide des équations d'état de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson avec différentes règles de mélange. -Obtention de résultats satisfaisants avec les deux équations d'état avec les règles de mélange de Van der Waals et de deux paramètres d'interaction ajustables.	[167]
Equilibres liquide-vapeur (ELV),	(25 à 60°C)	P < 86.6 atm	-Expérimentations avec un appareil composée d'une cellule d'équilibre de type jauge visuelle -Corrélation à l'aide de l'équation de l'Etat de Patel-Teja avec les règles de mélange de Mathias-Klotz-Prausnitz	[168]



Données d'équilibre vapeur-liquide	50 et 60°C.	Jusqu'à 110 atm	-Mesures expérimentales -Corrélation utilisant l'équation de l'état Peng Robinson avec un seul paramètre d'interaction binaire et PRASOG (Peng -Robinson, des solutions analytiques de groupes), méthode de contribution de groupe, les paramètres des groupes concernant les paires CH <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> et ArCH/ CO <sub>2</sub> -Un bon accord à des pressions au-dessous du point critique	[169]
Solubilité du système	20, 25 et 35 °C	Jusqu'à 80 atm	-Corrélations avec le modèle de Peng-Robinson -Bonne concordance entre les données par l'équation de l'Etat de Peng-Robinson aux résultats expérimentaux	[170]
Courbes de bulle et de rosée isothermes du système binaire	- 20, 35, 80, 120, 269 °C	Jusqu'à 160 atm	-Courbes calculées par le modèle de Peng-Robinson 1974 et comparaison avec les données expérimentales antérieures	[171]

**Tableau I.4** Données bibliographiques pour le système binaire CO<sub>2</sub>-tétraline

Objectif	Conditions thermodynamiques		Méthodes et résultats	Ref.
	T (°C)	P (atm)		
Des Données d'équilibre vapeur-liquide	de 67 à 437°C	250 atm.	-Mesures expérimentales avec un appareil à écoulement -Corrélation des données mesurées à l'aide des équations (équations de Soave-Redlich-Kwong (SRK) et BWR étendue (GBSN)) d'état et de règles de mélange.	[172]
Equilibres vapeur-liquide à haute pression	70 et 100°C	jusqu'à 220 atm	-Mesures expérimentales des compositions à l'équilibre -Détermination de la masse volumique des phases liquide et vapeur	[173]
Equilibre liquide-vapeur	71.1 et 104.4°C	pressions presque critique	-Mesures expérimentales des données d'équilibre	[174]
Equilibre vapeur-liquide	40, 71 et 100°C	50 à 60 atm	-Mesures expérimentales à l'aide un appareil expérimental circulaire -Diminution de la solubilité du dioxyde de carbone dans la phase liquide et augmentation de la solubilité de la tétraline en phase vapeur lorsque les températures augmentent à pression constante.	[175]
Equilibre vapeur-liquide à haute pression	40 à 120 °C	200 atm	-Mesures en utilisant un appareil à écoulement	[176]
Equilibre vapeur-liquide	50, 70 et 100°C	55-160 atm	-Mesures expérimentales des données d'équilibre	[177]

### I.3.3.3 Différents modèles thermodynamiques, modèle de Peng Robinson

Toutes les recherches indiquées dans la partie précédente indiquent que la détermination expérimentale de l'équilibre de phases n'est pas facile, notamment pour des pressions et des températures élevées. En conséquence, la modélisation des équilibres de phase d'un tel mélange est nécessaire pour l'étude des procédés mettant en œuvre plusieurs phases. De plus, les études thermodynamiques des procédés se basent sur des modèles qui font souvent appel à une équation d'état (EE). Les chercheurs ont développé un grand nombre d'équations d'état, ainsi que des méthodes pour prévoir les équilibres entre phases à haute pression et résoudre des problèmes thermodynamiques.

La sélection d'un modèle thermodynamique pour la simulation d'un procédé peut être guidée par un arbre de décision en se basant sur les interactions entre les molécules et les conditions opératoires [178] ou en se basant sur la fiabilité d'un tel modèle pour la classe des composés considérés.

D'après les travaux antérieurs résumés dans les tableaux I.3 et I.4 et les travaux de Vitu *et al.* [179–183], l'équation d'état cubique de Peng-Robinson (PR) a montré sa capacité à traiter des mélanges d'hydrocarbures [103]. De ce fait, nous décrivons d'abord brièvement les autres modèles (équations d'états cubiques issus de la théorie de Van der Waals) avant de mettre l'accent sur le modèle PR.

#### i) Equations d'état cubique (EE)

En 1873, Van der Waals a proposé une première équation donnant une description quantitative des phases liquide et vapeur. L'équation s'écrit pour un corps pur [184]:

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2} \quad (I.2)$$

Les deux paramètres  $a_i$  et  $b_i$  caractérisent le corps pur et sont des constantes données par :

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (I.3)$$

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \quad \text{et} \quad \Omega_b = \frac{1}{8} \quad (I.4)$$

Il existe plusieurs équations d'état cubiques issues de la théorie de Van der Waals. Une présentation récapitulative de ces différentes équations est donnée dans le Tableau I.5

**Tableau I.5** Les paramètres a et b pour corps pur pour les différents équations d'état (EE)  
[171,185]

Equation	b	a
Van der Waals (VDW)	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27R^2T_c^2}{28P_c}$
Redlich Kwong(RK)	$\frac{0,08644 RT_c}{P_c}$	$\frac{0,4278 R^2 T_c^{2.5}}{P_c T_r^{1/2}}$
Redlich Kwong Soave (SRK)	$\frac{0,08644 RT_c}{P_c}$	$\frac{0,4278 R^2 T_c^2}{P_c} (1 + f_\omega(1 - T_r^{1/2}))^2$ $f_\omega = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$
Peng Robinson 1976 (PR76)	$\frac{0,0788 RT_c}{P_c}$	$\frac{0,45724 R^2 T_c^2}{P_c} (1 + f_\omega(1 - T_r^{1/2}))^2$ $f_\omega = 0,37464 + 1,542274\omega - 0,2699\omega^2$
Peng Robinson 1978 (PR78)	$\frac{0,0788 RT_c}{P_c}$	$\frac{0,45724 R^2 T_c^2}{P_c} (1 + f_\omega(1 - T_r^{1/2}))^2$ Si $\omega_i \leq 0,491$ $f_\omega = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - \omega_i^2$ Si $\omega_i > 0,491$ $f_\omega = 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,26992\omega_i^2$

Nous nous intéressons à l'équation de Peng Robinson (1976) et à son extension de 1978.

- Equation d'état de Peng Robinson (1976)

En 1976 Peng et Robinson ont développé l'équation d'état I.5, désignée par l'abréviation PR76 [186], en s'inspirant des travaux scientifiques antérieurs de Soave 1972 [187]. Dans cette équation, de manière similaire à la modification de Soave 1972, le terme attractif de l'équation d'état initiale de Van der Waals a été modifié une nouvelle fois. Et comme c'est le cas de l'approche de Soave, la fonction a (T) dépend du facteur acentrique.

$$P(T, v) = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)} \quad (I. 5)$$

avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} [1 + f_{\omega_i} (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \text{ et } b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (I.6)$$

et

$$f_{\omega_i} = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (I.7)$$

$$\Omega_a = 0,457235529 \text{ et } \Omega_b = 0,0777960739 \quad (I.8)$$

Cette équation n'est pas parfaite mais, comparée à l'équation SRK, elle conduit à des valeurs de pression de vapeur des corps purs plus satisfaisante ainsi qu'à une meilleure description des équilibres liquide-vapeur pour certains mélanges.

- L'extension de 1978

L'équation de Peng Robinson définitive, connue sous l'appellation PR78, a été arrêtée en 1978 [188]. Cette équation est une extension de PR76. Dans PR76, l'expression du paramètre  $f_{\omega}$  en fonction du facteur acentrique en réalité ne donne de valeurs correctes que pour des composants relativement légers, du méthane au décane inclus. Pour cette raison, une deuxième expression du paramètre  $f_{\omega}$  a été proposée. Les auteurs ont recommandé l'emploi de la première expression aux corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égale celui de décane et l'emploi de la deuxième pour les composants dont le facteur acentrique est strictement supérieur au facteur acentrique du décane. L'expression englobant les deux cas est la suivante :

$$\text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad f_{\omega} = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - \omega_i^2 \quad (I.9)$$

$$\text{Si } \omega_i > 0,491 \quad f_{\omega} = 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (I.10)$$

L'équation de PR78 est alors définie par les équations I.5, I.6, I.9 et I.10. L'utilisation de cette équation nécessite la connaissance des propriétés critiques du constituant pur ( $T_c$  et  $P_c$ ) et la valeur du facteur acentrique  $\omega$ .

ii) Règles de mélange

L'application d'une équation cubique à un mélange demande l'utilisation de règles de mélange. Il existe de nombreux types de règles de mélange. Les règles classiques, appelées aussi de Van der Waals sont les plus répandues. Ces règles seront utilisées dans ce travail compte tenu de leur simplicité et précision indépendamment de la concentration.

Pour un mélange à N constituants, ces règles sont sous la forme suivante :

$$\begin{cases} a(T, z) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \sqrt{a_i(T) a_j(T)} (1 - k_{ij}) \\ b(z) = \sum_{i=1}^N z_i b_i \end{cases} \quad (\text{I. 11})$$

où  $z_i$  représente la fraction molaire du constituant  $i$ . Le paramètre  $k_{ij}$ , dont l'estimation est difficile, même pour les systèmes les plus simples, est le paramètre d'interaction binaire (BIP) caractérisant les interactions moléculaires entre les molécules  $i$  et  $j$ . La pratique courante consiste à adapter  $k_{ij}$  pour reproduire les données d'équilibre vapeur-liquide des mélanges examinés.

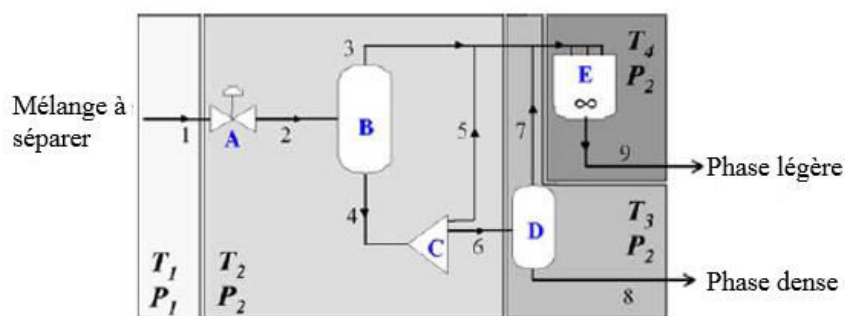
#### I.3.3.4 Modélisation thermodynamique du cyclone

Dans le domaine de l'extraction supercritique, la modélisation thermodynamique de la séparation des extraits a fait l'objet de peu d'études. En 1989, une étude s'est intéressée à la modélisation d'un procédé d'extraction-séparation semi-continu, comprenant un seul séparateur, à l'aide d'un système d'équations différentielles et algébriques [189]. Cette étude a été réalisée dans l'objectif de modélisation du procédé d'extraction supercritique de l'éthanol d'un mélange eau-éthanol et de citral de l'huile de citron avec recyclage de solvant. Cependant les auteurs se sont concentrés sur un modèle mathématique représentant l'extracteur comme un étage théorique de séparation. Les bilans de matière et d'énergie, ainsi que les conditions d'équilibre thermodynamique entre les phases ont été prises en compte. Deux relations ont été considérées, la première liée aux turbulences engendrées par la vanne de détente localisée à la sortie de l'extracteur et la deuxième liée au volume de l'extracteur. Les résultats théoriques représentaient raisonnablement les résultats expérimentaux. D'après les auteurs, la séparation peut être représentée de la même manière que l'extraction. Les principales difficultés rencontrées étaient liées au modèle thermodynamique calculant les équilibres entre phases.

Une étude similaire a été effectuée ultérieurement, dans le cas de l'extraction des composés terpéniques de l'huile essentielle de citron par Benvenuti *et al.* [190]. Le contexte et la modélisation étaient identiques à ceux de l'étude précédente mais les bilans d'énergie n'étaient pas pris en compte. Seul l'extracteur était modélisé, et d'après les auteurs, le comportement du système dans la post-extraction en une seule étape de séparation, peut être modélisé de la même manière que dans l'extracteur. La représentation du mélange complexe CO<sub>2</sub>-hydrocarbures terpéniques-terpènes oxygénés par le système ternaire simple CO<sub>2</sub>-limonène-citral a été validée du fait du bon accord avec les résultats expérimentaux.

Une étude portant sur la séparation du mélange impliqué dans la synthèse directe de carbonate de diméthyle (DMC) à partir de méthanol et de CO<sub>2</sub> supercritique, ce dernier agissant, à la fois comme réactif et comme solvant, a été effectuée sur une unité pilote SEPAREX SF200 (Separex Company, Nancy, France) [191]. Ce dispositif expérimental est composé d'un extracteur de 200 mL, un simple contacteur liquide-fluide et une cascade de trois séparateurs cycloniques de 20 mL à la sortie du contacteur. La pression dans chaque récipient est réglée par des vannes de dépressurisation. Cette étude a proposé une modélisation simple de la séparation d'un mélange quaternaire en utilisant du CO<sub>2</sub> supercritique. La description thermodynamique du mélange CO<sub>2</sub>-méthanol-DMC-eau a été réalisée en utilisant des modèles disponibles (SRK avec règles de mélange MHV2). Le modèle mathématique est basé sur les équations des bilans de matière et des relations d'équilibre conduisant à un système d'équations algébriques et différentielles. Ce système a été résolu en considérant l'équilibre à chaque instant. Cette approche simplifiée a été comparée à la résolution rigoureuse du système d'équations algèbro-différentielles et a donné une description correcte du comportement dynamique. Dans cette étude, deux descriptions de l'étape de séparation cyclonique ont été effectuées. Dans le premier modèle, le séparateur est considéré comme un étage théorique TSM (Theoretical Stage Model) dans lequel l'équilibre thermodynamique est entre la vapeur sortante et le liquide restant est établi à chaque instant. Dans le second modèle, EPSM (Equilibrium and Perfect Segregation Model), l'équilibre thermodynamique s'établit directement après la vanne de dépressurisation et les phases vapeur et liquide subissent une séparation parfaite dans le séparateur. Les simulations sur la base de ces deux modèles de séparation, en termes de composition ou de quantité de phase liquide récupérée dans les séparateurs, donnent des résultats sensiblement différents. Le modèle EPSM représentait assez bien le comportement du mélange à l'intérieur des trois séparateurs, tandis que le modèle TSM donnait des résultats incohérents, en particulier dans le cas du second séparateur. Bien que la description EPSM soit la plus appropriée, elle n'a pas réussi à décrire correctement tous les résultats expérimentaux. Ceci a conduit les auteurs à prendre en considération des phénomènes supplémentaires, tels que l'entraînement mécanique de gouttelettes de liquide.

Lors d'une deuxième approche, les auteurs, ont effectué des essais avec un mélange CO<sub>2</sub>-isopropanol, ce dernier pouvant jouer le rôle d'un co-solvant [192]. Dans cette approche améliorée (Figure I.9), l'étape de dépressurisation est décrite comme une unité comprenant la vanne de détente de laquelle le mélange sort à l'équilibre thermodynamique ; dans le séparateur cyclonique les phases sont séparées, avec cependant un entraînement de gouttelettes de liquide par la phase légère, et ré-évaporation partielle de la phase liquide entrante.



**Figure I.9** Modélisation de l'étape de dépressurisation dans le cyclone [192] .

Dans les calculs, les concentrations ont été supposées homogènes dans chaque phase. Un programme de simulation en Fortran a été développé dans le but de résoudre les bilans de masse à chaque instant. Le calcul des compositions de phases à l'équilibre thermodynamique et le calcul de l'enthalpie molaire du flux avant la dépressurisation ont été réalisés grâce à BibPhyTM, sous-programme à partir du logiciel ProSim (PROSIM, S.A., France) donnant les propriétés du mélange après la vanne de dépressurisation. Les équilibres liquide-vapeur du mélange (CO<sub>2</sub>-isopropanol) ont été calculés en utilisant équation d'état Soave, Redlich et Kwong(SRK) [187] avec les règles de mélange MHV2 proposée par Michelsen [193]. Le Modèle UNIQUAC de coefficient d'activité [194] a été choisi pour estimer la valeur de l'énergie libre de Gibbs d'excès nécessaire dans le calcul des paramètres de mélange. Les valeurs de paramètres d'interaction binaire pour ce mélange (CO<sub>2</sub>-isopropanol) ont été obtenues par ajustement avec des résultats expérimentaux effectués antérieurement [195,196] grâce au module ProRegTM du PROSIM. Les résultats de simulation ont été comparés aux résultats expérimentaux de fractionnement effectués avec trois séparateurs cyclones et ont montré la pertinence de cette modélisation. Les auteurs ont expliqué, que la précision des résultats était handicapée par la petite taille du pilote. Ils ont souligné l'importance de la représentation correcte des équilibres liquide-vapeur du mélange, en particulier lorsque le fractionnement a lieu près de la zone critique du mélange.

#### I.4 Conclusion

Ce chapitre était divisé en trois parties :

- La première partie rappelait des différents types de gel et les propriétés des aérogels. Nous avons mis en lumière les domaines d'application possibles de ces matériaux prometteurs. Les propriétés des fluides supercritiques ont été également présentées.

- La deuxième portait sur la modélisation de la cinétique de séchage d'un gel. Les travaux étudiant les phénomènes de transfert à l'intérieur d'un gel contenant un solvant interstitiel au cours d'un séchage supercritique ont été détaillés. Bien que ces recherches s'intéressaient toutes à des aérogels de silice avec des solvants différents des solvants utilisés dans cette thèse, nous tenterons de les transposer aux systèmes que nous étudions.
- La troisième partie était consacrée aux séparateurs cyclones, en aval de l'autoclave. Malgré la simplicité de leur géométrie, la compréhension du fonctionnement de ces dispositifs nécessite des études hydrodynamiques et thermodynamique dépendant des mélanges binaires à séparer. Pour cette raison, nous avons passé en revue les modélisations des séparateurs cyclones développées dans la littérature.





## CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

Les matériels et les approches qui seront utilisés dans les deux chapitres suivants (III et IV) sont présentés dans ce chapitre. Les produits utilisés dans cette thèse et leurs propriétés sont exposés et le procédé de séchage supercritique est décrit. Les approches sont classées en deux approches : les approches expérimentales et les approches de simulation. Les résultats expérimentaux qui vont être exploités ultérieurement, sont également détaillés.

### II.1 Matériels

#### II.1.1 Produits

Notre étude s'intéresse plus particulièrement à l'autoclave et au premier séparateur. Pour cette raison, les propriétés physicochimiques des solvants sont présentées dans les conditions opératoires dans ces deux dispositifs seulement.

##### II.1.1.1 Organogel

Comme exposé dans le chapitre I, un gel physique se présente sous la forme d'un réseau tridimensionnel de molécules gélatrices qui emprisonnent le solvant et empêchent son écoulement. Des liaisons faibles assurent la cohésion de ce réseau supramoléculaire. L'organogel est composé de molécules gélatrices de faible poids moléculaire ( $<2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ayant la capacité de gélifier des solvants organiques. Ces organogélateurs de faible poids moléculaire (OGFPM) sont classés selon les liaisons faibles responsables du phénomène de gélation. Nous allons citer les liaisons les plus connues.

- OGFPM avec interactions de type van der Waals

Nous pouvons citer les n-alcane comme par exemple l'hexatriacontane de formule brute  $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$  étudié par Abdallah *et al.* [197]. Ces auteurs ont montré que divers solvants tels que l'alcool, le toluène, le benzène et le dichlorométhane peuvent être gélifiés dans certains n-alcane.

Il a été montré que les éthers couronnes comme le 60-C-20 peuvent gélifier des solvants tels que l'acétone grâce à des interactions de Van der Waals [10].

- OGFPM avec interactions de transfert de charge : Interactions  $\pi - \pi$  stacking

Les dérivés des alkoxyaryles sont des OGFPM qui mettent en œuvre à la fois des interactions de transfert de charge de type  $\pi - \pi$  stacking entre noyaux aromatiques et des interactions de Van der Waals entre chaînes alkyles. Les dérivés des alkoxyaryles sont capables de gélifier différents solvants comme les alcools, les alcanes, les amines aliphatiques [198]. D'autres molécules gélatrices dont la gélation est pilotée par ces interactions sont les sorbitols [199] et les macrocycles [200].

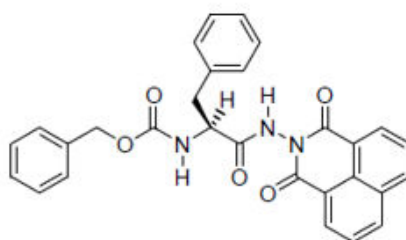
- OGFPM avec liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes peuvent être la force motrice de gélation permettant aux OGFPM tels que les calixarènes [201], les acides gras saturés [198], les acides aminés acylés [202], les acides  $\alpha$ -aminés [203] de former des gels.

En 2001, le LCPM a développé un organogel dont l'OGFPM est un dérivé d'acide aminé. Il s'agit d'un dérivé de la leucine protégé du côté N-terminal par une fonction Z et possédant un motif hydrazino-phthalimide côté C-terminal [12]. Les groupements NH et CO peuvent être issus d'un réseau de liaison hydrogène ; les noyaux aromatiques peuvent être à l'origine d'une organisation moléculaire par interactions de type  $\pi - \pi$  stacking. De plus, la configuration absolue de carbone asymétrique peut avoir un impact sur le phénomène de gélation [12,204]. Allix [198] a pu rationaliser la synthèse et obtenir de nouveaux gélateurs dont il a pu caractériser les propriétés physico-chimiques.

Les dérivés d'acides aminés synthétisés ont montré un pouvoir de gélation dans différents types de solvants tels que des solvants aromatiques (benzène, toluène, ethylbenzène, chlorobenzène, tétraline...), des alcools, des cétones...

Les aérogels faisant l'objet de cette étude sont élaborés à partir des organogels du gélateur Z-Phe-NH-Napht. (Figure II.1) dans le toluène ou la tétraline. Des photos d'organogel sont présentées, Figure II.2



**Figure II.1** Représentation chimique de l'organogélateur Z-phénylalanine-NH-naphtalimide (Z-Phe-NH-Napht.).



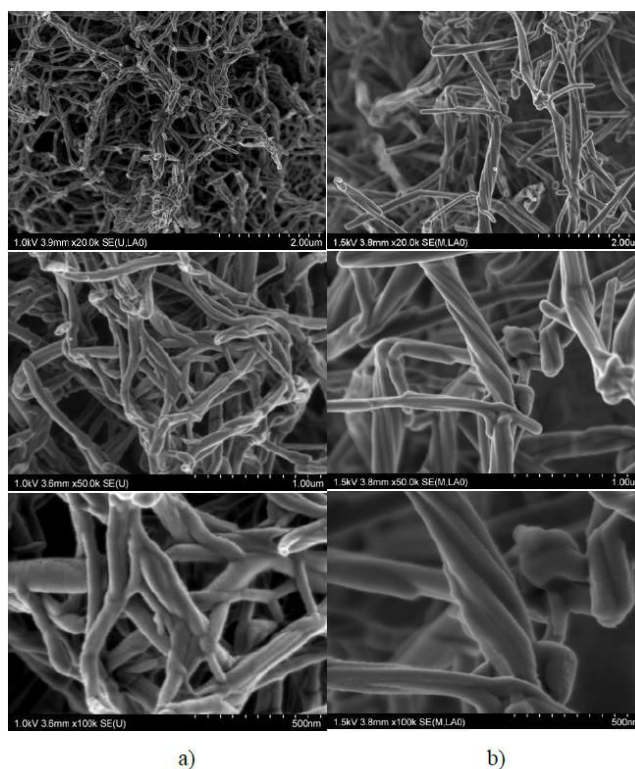
**Figure II.2** Photos de l'organogel élaboré à partir du gélateur (Z-Phe-NH-Napht) à 1% en masse dans le toluène, préparé dans un moule cylindrique

### II.1.1.2 L'aérogel

Des aérogels d'aspect monolithique ont pu être élaborés par séchage supercritique au LRGP (Figure II.3) avec des propriétés intéressantes [3,198] : ces aérogels se présentent, comme l'indique la Figure II.4, sous forme d'un réseau fibrillaire très poreux (97 à 99,7%). Le diamètre des fibres varie de 40 à 130 nm pour le cas du toluène et de 110 à 220 nm pour le cas de la tétraline [198]. Ils sont extrêmement légers avec une masse volumique variant entre 4,3 et 26,8  $\text{kg.m}^{-3}$  pour une concentration de l'organogel initial comprise entre 0,5 et 3%. Ces aérogels sont hydrophobes. Leur surface spécifique est de l'ordre de 90,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Leur conductivité thermique varie entre 0,027  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et 0,003  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [3].



**Figure II.3** Photos d'un aérogel élaboré à partir d'un organogel du gélateur (Z-Phe-NH Napht) à 1% en masse dans le toluène.



**Figure II.4** Images MEB (Microscope Electronique à Balayage) d'aérogels élaborés à partir d'organogels du gélateur (Z-Phe-NH Napht).

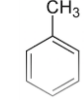
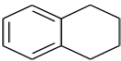
a) à 1% en masse dans le toluène et b) à 0,5% en masse dans la tétraline.

Grossissement x5000, x50 000 et x100 000 [198].

### II.1.1.3 Les solvants

Les solvants utilisés dans les expériences sont le toluène (1) et la tétraline (2). Ces deux solvants sont fournis par la société Sigma-Aldrich avec une pureté de 99 %. Les structures chimiques de ces deux solvants sont présentées dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1** Nom, formule chimique et structure chimique des deux solvants

Solvant	Nom	Formule chimique	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)
1	Méthylbenzène	$C_7H_8$		92,14
2	1,2, 3,4-tétrahydronaphthalène	$C_{10}H_{12}$		132,2

Les propriétés physicochimiques de deux solvants dans les conditions de séchage au sein de l'autoclave et dans les conditions du premier séparateur sont regroupées dans le Tableau II.2.

La température et la pression dans le premier séparateur valent  $T_{\text{Sep1}} = 20^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{Sep1}} = 50$  bars. La température dans l'autoclave dans les conditions supercritiques est de  $T_{\text{Aut}} = 45^\circ\text{C}$ . La pression dans l'autoclave est de  $P_{\text{Aut}} = 90$  bars pour le toluène et 180 bars pour la tétraline. Et  $T_E$  est la température d'ébullition à pression atmosphérique.

**Tableau II.2** Propriétés physicochimiques des deux solvants utilisés dans les conditions de séchage ( $T_{\text{Aut}}, P_{\text{Aut}}$ ) au sein de l'autoclave et dans les conditions du premier séparateur ( $T_{\text{Sep1}}, P_{\text{Sep1}}$ )

Solvant	Masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )		Viscosité ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )		Coordonnées critiques [205]		$T_E$ ( $^\circ\text{C}$ )
	( $T_{\text{Aut}}, P_{\text{Aut}}$ )	( $T_{\text{Sep1}}, P_{\text{Sep1}}$ )	( $T_{\text{Aut}}, P_{\text{Aut}}$ )	( $T_{\text{Sep1}}, P_{\text{Sep1}}$ )	$T_C$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P_C$ (bar)	
1	850,39 [206]	864,98 [206]	0,48 [206]	0,57 [206]	318,60	41,08	110,45[207]
2	959,65 [208]	968,32[208]	1,71[208]	2,10 [208]	446,85	36,50	207,15[209]

#### II.1.1.4 Le Dioxyde de carbone $\text{CO}_2$

Le  $\text{CO}_2$  utilisé dans les expériences est un gaz industriel d'une pureté de 99.995 % fourni par Messer, France. Les propriétés physicochimiques du  $\text{CO}_2$  sont indiquées dans le Tableau II.3.

**Tableau II.3** Propriétés physicochimiques du  $\text{CO}_2$  dans l'autoclave aux conditions de séchage et dans le premier séparateur

Masse molaire ( $\text{g}/\text{mol}$ )	Masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) [210]				Viscosité ( $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) [211]	
44	$T = 45^\circ\text{C}$ $P = 90$ bar	$T = 45^\circ\text{C}$ $P = 180$ bar	$T = 20^\circ\text{C}$ $P = 50$ bar	$T = 45^\circ\text{C}$ $P = 90$ bar	$T = 20^\circ\text{C}$ $P = 50$ bar	$T = 45^\circ\text{C}$ $P = 180$ bar
	339,27	772,86	97,93	31,11	42,51	69,59

#### II.1.2. Description du Procédé de séchage supercritique

Comme représenté schématiquement Figure II.5, un échantillon d'organogel cylindrique de diamètre 30 mm (moule cylindrique) et d'épaisseur comprise entre 5 et 15 mm, est placé dans un autoclave (encore appelé extracteur) de 250 ml. Dans certaines expériences, nous rajoutons du solvant liquide dans l'autoclave de sorte que l'échantillon soit initialement immergé. L'organogel est ensuite séché en pompant du  $\text{CO}_2$  supercritique ( $\text{CO}_2\text{-SC}$ ) à travers l'extracteur.

La température et la pression du séchage supercritique sont réglées à 45 °C et 90 bars pour le toluène et 180 bars pour la tétraline de sorte que le séchage se déroule en phase supercritique. Le temps de séchage est compris entre 90 min et 300 min. En aval de l'unité de séchage, le mélange CO<sub>2</sub>-solvant est dépressurisé et transféré dans une cascade de trois séparateurs à cyclone, pour séparer mécaniquement les phases liquide (composée principalement de solvant) et gazeuse (composée principalement de CO<sub>2</sub>). Le solvant est récupéré par vidange des séparateurs et le CO<sub>2</sub> est évacué à l'extérieur de l'unité.

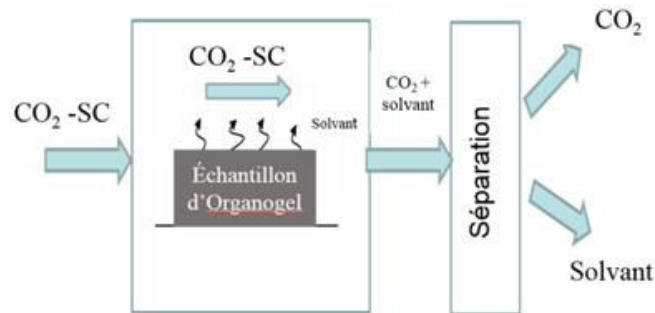


Figure II.5 Schéma simplifié du séchage supercritique

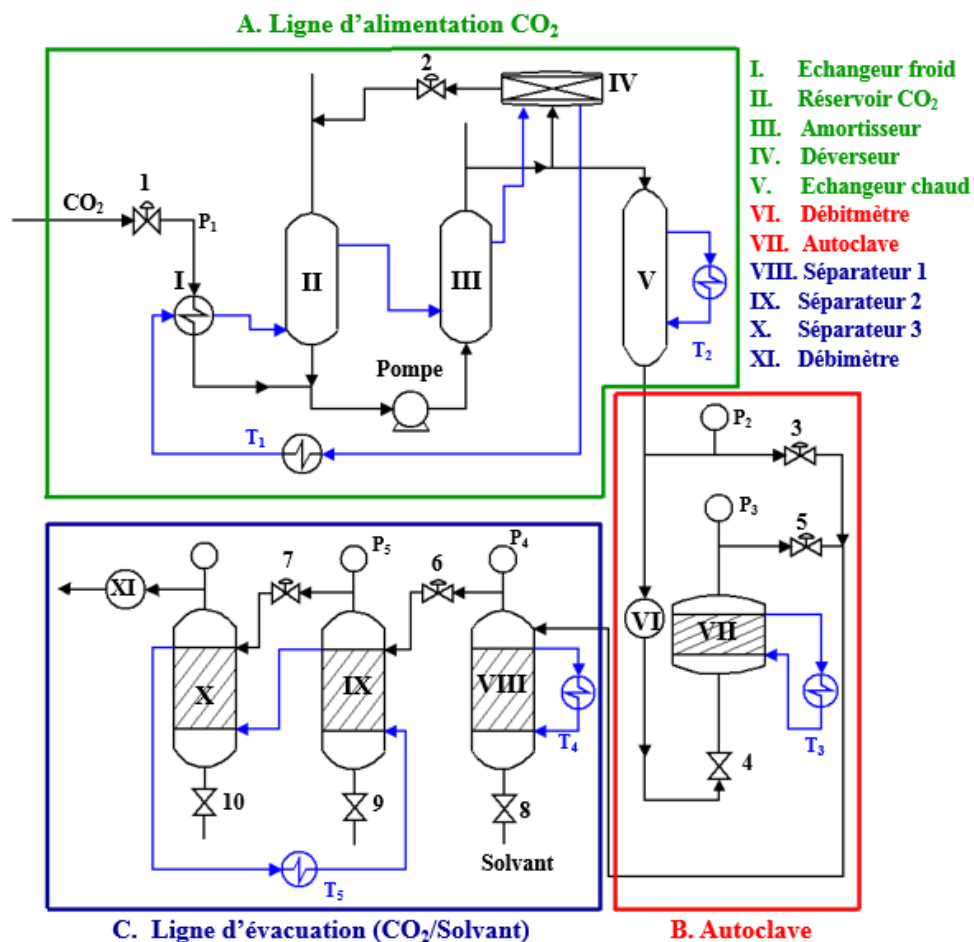


Figure II.6 Procédé de séchage des organogels par CO<sub>2</sub> supercritique.

Le procédé de séchage est constitué de trois systèmes principaux décrits Figure II.6: ligne A, ligne B et ligne C. L'évolution de la température et de la pression pendant le procédé de séchage est décrite, Figure II.7.

**Dans la ligne d'alimentation A**, le CO<sub>2</sub> gazeux est d'abord alimenté à partir de la bouteille à une pression de 50-60 bars en utilisant la vanne 1. Le gaz est ensuite refroidi dans l'échangeur froid (I) jusqu'à une température de 4°C pour être liquéfié et circule à travers la pompe LEWA (EK1). Ensuite, le CO<sub>2</sub> passe dans l'amortisseur (III), qui réduit les fluctuations de pression de façon à fournir des conditions de fonctionnement stables pour le séchage. Puis, le flux de CO<sub>2</sub> passe à travers un régulateur de pression (IV) et un échangeur chaud (V) de sorte qu'il atteigne les conditions de fonctionnement de 90 bars pour le toluène ou 180 bars pour la tétraline et une température de 15°C (durant l'étape 1, Figure II.7) ou 45°C (durant l'étape 2, Figure II.7). Le second flux retourne en amont de la pompe à travers le réservoir de CO<sub>2</sub> (II). A la sortie de l'échangeur chaud, le CO<sub>2</sub> supercritique quitte la zone d'alimentation à 15°C ou 45°C (Figure II.7) et 90 bars pour le toluène ou 180 bars pour la tétraline. Un débitmètre massique à effet Coriolis MicroMotion (VI) mesure la masse de CO<sub>2</sub> cumulée ( $\pm 1$  g) et le débit de CO<sub>2</sub> instantané.

**Dans l'autoclave B**, l'organogel est séché en utilisant le CO<sub>2</sub> supercritique. Les différentes étapes de fonctionnement de l'autoclave sont expliquées, Figure II.7 :

- L'échantillon de gel est introduit dans l'autoclave (VII), cylindrique de volume 250 mL, à une température initiale de 15°C ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ). Afin d'éviter l'évaporation prématurée du solvant contenu dans l'organogel, au démarrage de procédé, du solvant liquide peut être introduit au début dans l'autoclave et recouvrir l'échantillon (quantité de solvant ajoutée = 3,5 g).

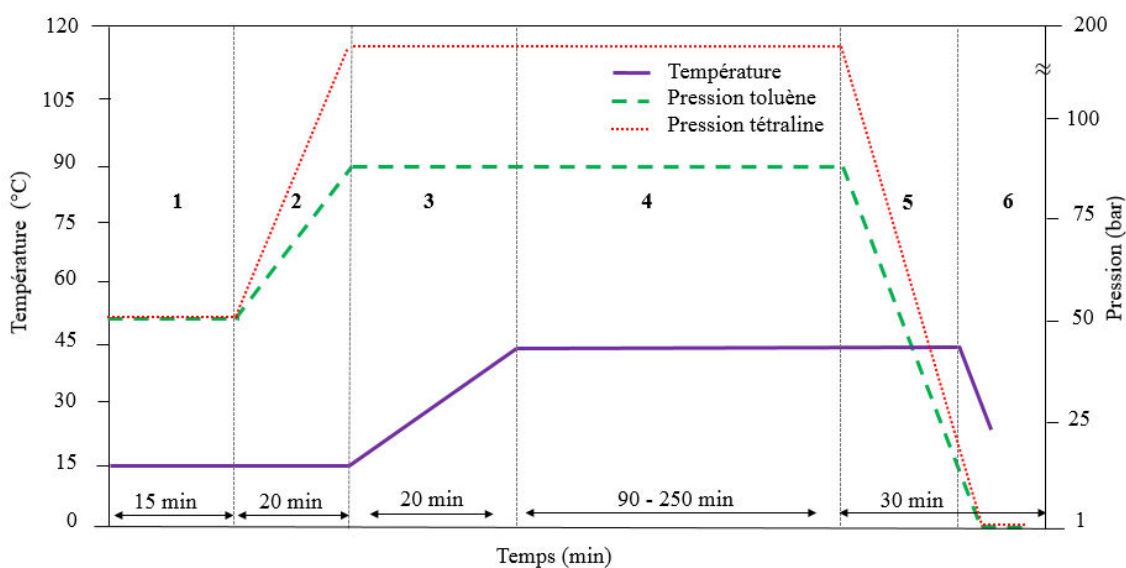
La vanne 4 est ouverte tant que la vanne 5 est fermée pour remplir l'autoclave de CO<sub>2</sub> liquide (15°C, 90 bar pour le toluène ou 180 bar pour la tétraline ( $\pm 1$  bar)) qui entrera ainsi en contact avec l'organogel et le solvant libre. Un manomètre Bourdon ( $P_3 = P_{\text{Aut}}$ , Figure II.6) permet de connaître la pression dans l'autoclave.

- Le système reste dans ces conditions pendant 35 minutes (Figure II.7: étape 1 et 2).
- La température est augmentée en moins de 10 minutes jusqu'à 45 ° C (Figure II.7, étape 3).
- Ces conditions sont maintenues pendant 10 minutes au cours desquelles le phénomène de la diffusion du solvant dans le CO<sub>2</sub> commence (Figure II.7, étape 3).



- La vanne 5 est alors ouverte et le régime dynamique de séchage commence avec une circulation de CO<sub>2</sub>-SC dans l'autoclave. La circulation est maintenue pendant 2 à 5 heures.

**La ligne d'évacuation C** est composée de trois séparateurs cycloniques en série (VIII, IX and X) de volumes 65,4 mL, 95 mL et 95 mL utilisés pour la séparation CO<sub>2</sub>-solvant. Les séparateurs à cyclones (VIII et IX) sont munis d'une double enveloppe dans laquelle de l'eau circule à une température régulée à 20 °C. La vanne 5 à la sortie de l'autoclave et les vannes 6 et 7 au niveau des deux premières sorties des cyclones sont ajustées de telle sorte qu'un débit de CO<sub>2</sub> désiré soit assuré et que les pressions dans les premier et second séparateurs prennent les valeurs respectives de 50 et 30 bars. Deux manomètres Bourdon ( $P_4 = P_{Sep1}$  et  $P_5$ , Figure II.6) permettent la lecture de la pression dans les séparateurs cycloniques. Des mesures de température ont été effectuées à l'intérieur du premier cyclone (VIII) au cours d'une expérience de séchage et ont montré que la température du fluide était égale à  $20 \pm 1$  °C.



**Figure II.7** Evolution de la température et de la pression durant les différentes étapes de séchage 1. Remplissage 2. Pressurisation 3. Chauffage 4.Extraction supercritique 5.Depressurisation 6.Refroidissement

## II .2 Méthodes

### II .2.1 Protocole expérimental

Des expériences ont été réalisées comme suit:

(i) toutes les 15 minutes, la phase liquide est recueillie par la sortie basse des séparateurs et pesée ( $\pm 0,1$  mg.), les valeurs du débit de CO<sub>2</sub> et de la pression dans les deux premiers séparateurs sont mesurées.

(ii) Un taux de récupération instantané de solvant est calculé selon la formule :

$$TR = \frac{\text{Quantité de solvant cumulée récupérée à temps } t}{\text{Quantité de solvant totale initiale dans l'autoclave}} \quad (\text{II. 1})$$

(iii) A la fin du processus de séchage, la quantité cumulée de solvant récupéré, et les valeurs moyennes du débit de CO<sub>2</sub> et de la pression dans le premier séparateur sont calculées, ainsi que le taux de récupération final de solvant (rapport entre la quantité cumulée de solvant récupéré à la fin du séchage et la quantité totale initiale de solvant dans l'autoclave).

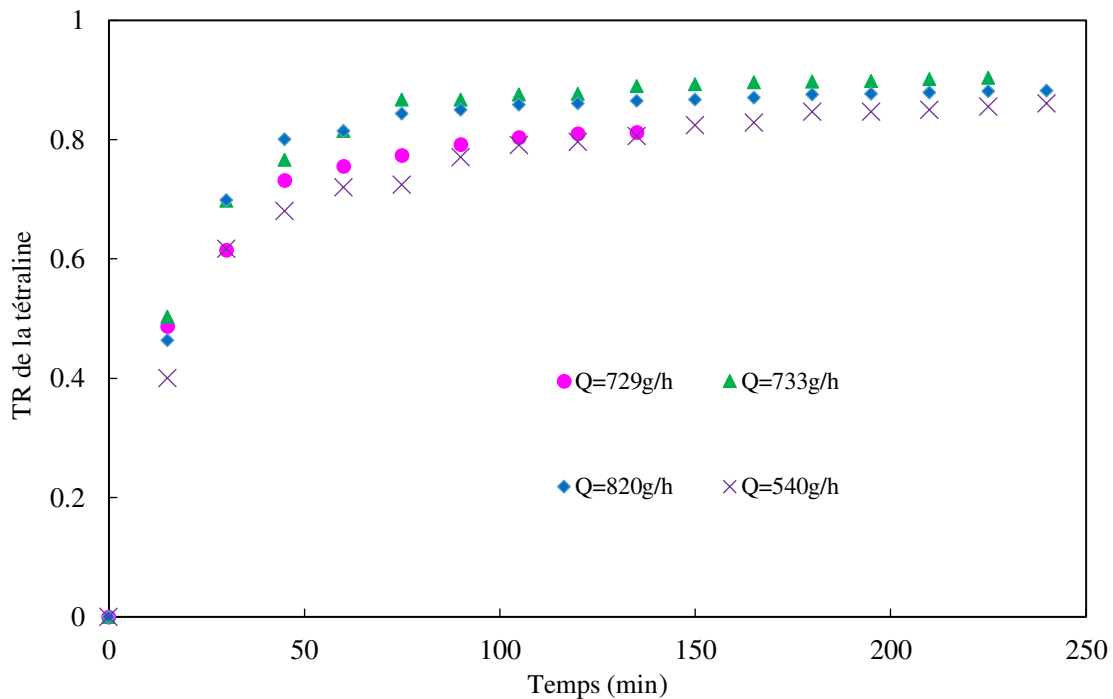
### II .2 .1.1 Résultats expérimentaux avec la tétraline sans ajout de solvant

Dans cette première partie expérimentale nous nous intéressons à la cinétique de séchage dans le cas de la tétraline. Plusieurs expériences ont été réalisées sans ajout initial de tétraline libre dans l'autoclave [212]. Dans le Tableau II.4 sont reportés la masse des échantillons d'organogel, le pourcentage massique de gélateur dans chaque échantillon (PMGO), l'épaisseur de chaque échantillon, la concentration initiale de tétraline dans l'échantillon, le débit de CO<sub>2</sub> moyen, et la vitesse de CO<sub>2</sub> des quatre expériences choisies pour cette étude. Le débit moyen de CO<sub>2</sub> est la valeur moyenne des débits mesurés tout au long de l'expérience. La vitesse de CO<sub>2</sub> (u) est le débit de CO<sub>2</sub> moyen divisé par la surface d'écoulement. La concentration initiale de tétraline dans l'échantillon C<sub>A0</sub> est calculée par rapport au volume poreux de l'échantillon.

**Tableau II.4** Données expérimentales pour 4 expériences de séchage d'organogels avec pour solvant de la tétraline, sans ajout initial de solvant libre dans l'autoclave.

Expérience [212]	PMGO (%)	Masse d'organogel (g)	C <sub>A0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	Epaisseur de l'organogel (mm)	Débit de CO <sub>2</sub> (g/h)	u (m.s <sup>-1</sup> )	TR (%)
1	1	4,539	7,399	6,7	729	0,0681	81,0
2	1	7,148	7,435	10,5	733	0,0685	90,0
3	1	7,138	7,425	10,5	820	0,0766	88,3
4	0,5	8,774	7,466	12,9	540	0,0504	87,0

Les cinétiques de séchage obtenues pour les quatre expériences sont représentées Figure II.8.

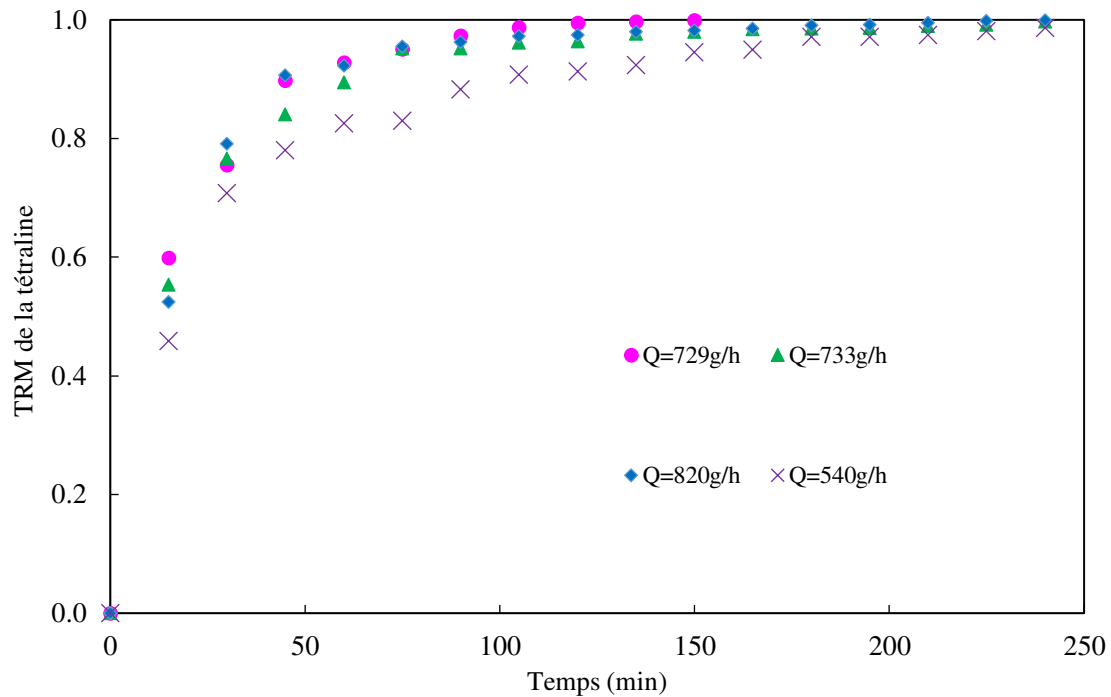


**Figure II.8** Cinétique de séchage, taux de récupération instantané ( $TR$ ) de la tétraline au cours du temps.

Le taux de récupération final, comme indiqué dans la Figure II.8, est satisfaisant, atteignant plus de 85%. La quantité de solvant non récupérée pourrait être due à une évaporation lors de la vidange des séparateurs par la sortie liquide, une composition faible en tétraline ou à un entraînement de solvant par la sortie gaz. Un taux de récupération de solvant modifié TRM est alors calculé en faisant apparaître au dénominateur la quantité cumulée de solvant récupéré en fin de séchage

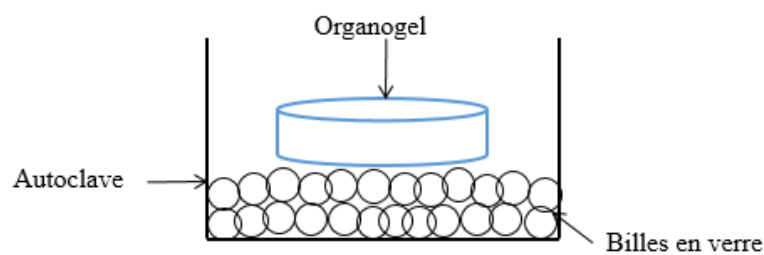
$$TRM = \frac{\text{Quantité de solvant récupérée cumulée à temps } t}{\text{Quantité de solvant cumulée totale}} \quad (II.2)$$

et représenté en fonction du temps sur la Figure II.9. C'est l'évolution de cette quantité qui sera comparée par la suite aux cinétiques obtenues par la modélisation.



**Figure II.9** Cinétique de séchage pour différentes expériences, Taux de récupération modifié  
TRM de tétraline

L'expérience que nous choisissons comme référence pour la comparer aux cinétiques théoriques est l'expérience 1 (Tableau II.4), de débit de  $\text{CO}_2$   $Q = 729 \text{ g/h}$  puisque c'est l'expérience qui a duré le moins de temps donc logiquement sa simulation demandera le moins de temps de calcul. Les autres expériences seront comparées à la théorie dans un second temps. Pour l'expérience 1, le temps de passage du fluide dans l'autoclave est  $\tau_p = 954 \text{ s}$ . L'échantillon d'organogel est placé dans l'autoclave sur un lit de billes de verre (Figure II.10). Le  $\text{CO}_2$  entrant du bas l'autoclave traverse tout d'abord ce lit de bille pour arriver à l'entour de l'échantillon. Ce milieu de lit des billes est traité comme un milieu poreux. Sa porosité et sa perméabilité seront données par la suite. Les dimensions de l'échantillon, de l'autoclave et des billes de verre sont données dans le Tableau II.5.



**Figure II.10** Echantillon d'organogel posé sur un lit de billes de verre dans l'autoclave.

**Tableau II.5** Caractéristiques de l'autoclave et du gel (expérience 1)

Paramètre	Organogel	Autoclave	Billes de verre
Epaisseur (mm)	6,7	65	
Diamètre (mm)	30	70	10
Porosité moyenne [198]	0,97		
Diamètre moyen des fibres (nm) [198]	207		

### II.2.1.2 Résultats expérimentaux avec ajout de solvant

Dans cette partie nous nous intéressons aux taux de récupération obtenus à la fin du séchage, dans le cas d'ajout de solvant. Des expériences ont été réalisées avec deux solvants : le toluène et la tétraline. Les résultats de sept expériences pour chaque solvant sont présentées dans cette partie [213,214]. Seuls le débit de CO<sub>2</sub> et la taille de l'échantillon varient d'une expérience à une autre. La masse de solvant libre ajoutée dans l'autoclave est toujours de l'ordre de 3,5g. La plus grande quantité du solvant a été récupérée dans le premier séparateur et une très petite quantité dans les deux derniers séparateurs. Les valeurs moyennes de débits de CO<sub>2</sub> et de solvant, la fraction molaire moyenne de solvant à la sortie de l'autoclave et le taux de récupération de solvant pour chaque expérience sont répertoriés dans les Tableaux II.6 et II.7. Le débit de CO<sub>2</sub> moyen est calculé de la même manière qu'au paragraphe II.2.1.1, tandis que le débit moyen de solvant correspond à la quantité totale initiale de solvant dans l'autoclave divisée par le temps de séchage et la fraction molaire moyenne de solvant est le rapport entre le débit molaire moyen de solvant et le débit molaire total. Le taux de récupération instantané de toluène TR est ensuite calculé avec l'équation II.1, sachant que dans ce cas :

Quantité de solvant initiale dans l'autoclave

$$= \text{quantité de solvant libre} + \text{quantité de solvant dans l'organogel} \quad (\text{II. 3})$$

D'après les résultats expérimentaux obtenus pour le toluène et la tétraline et représentés respectivement dans les Tableaux II.6 et II.7, nous avons remarqué un taux de récupération ne dépassant pas 65% dans le cas du toluène et de l'ordre de 90% dans le cas de la tétraline. Donc les taux de récupération obtenus dans le cas de toluène solvant lors des expériences ne sont pas satisfaisants.

**Tableau II.6** Les données expérimentales des 7 expériences réalisées avec le toluène et avec ajout de solvant

Expérience	Débit massique moyen de CO <sub>2</sub> (g/h)	Temps de séchage (min.)	Débit massique moyen de toluène (g/h)	Fraction molaire moyenne de toluène (%)	Taux de récupération du toluène (%)
1 [213]	680	130	4,14	0,29	25,20
2 [213]	608	130	4,14	0,32	47,47
3[213]	549	130	4,14	0,33	39,85
4 [213]	561	90	5,97	0,51	50,55
5 [214]	368	210	4,24	0,55	59,33
6 [214]	342	210	4,26	0,59	62,50
7 [214]	340	210	4,67	0,65	63,58

**Tableaux II.7** Les données expérimentales des 7 expériences réalisées avec la tétraline et avec ajout de solvant

Expérience [214]	Débit massique moyen de CO <sub>2</sub> (g/h)	Temps de séchage (min.)	Débit massique moyen de tétraline (g/h)	Fraction molaire moyenne de de tétraline (%)	Taux de récupération de la tétraline (%)
1	506	150	3,91	0,26	85,93
2	284	175	2,28	0,27	94,10
3	488	150	4,20	0,29	94,40
4	310	300	3,41	0,36	98,39
5	288	180	3,55	0,41	96,53
6	273	285	3,55	0,43	96,60
7	328	150	4,55	0,46	98,94

## II .2 .2 Modélisations

### II .2 .2.1 Séchage dans l'autoclave

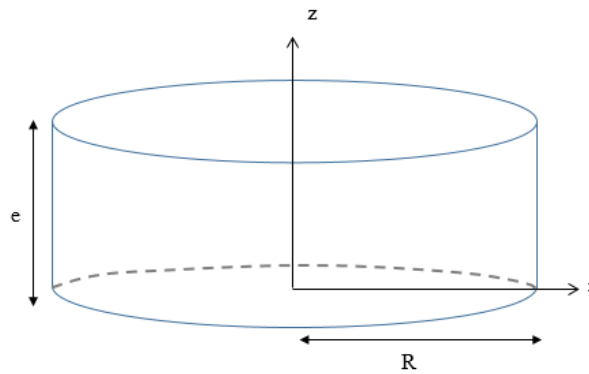
Etant donné le taux de récupération élevé de la tétraline (Tableau II.4), ce seront ces expériences qui seront utilisées pour valider les modèles proposés.

L'étape de séchage de l'organogel au sein de l'autoclave est effectuée par extraction de solvant, tétraline dans ce cas, à travers la matrice fibreuse du gel. Cette phase d'extraction consiste à remplacer le solvant interstitiel par du CO<sub>2</sub> supercritique.

### II.2.2.1.1 Modèle de diffusion dans le gel

#### - Bilan de matière

Lors d'une première approche de modélisation, nous nous intéressons à la diffusion de tétraline dans le gel. Le système est l'échantillon, considéré comme un milieu solide homogène équivalent. Il est de forme cylindrique (Figure II.11). Du fait de la symétrie cylindrique du système, nous pouvons supposer que la concentration en solvant ne dépend pas de la coordonnée azimutale. C'est donc l'équation de la diffusion ou deuxième loi de Fick, à deux dimensions (axiale et radiale) qui gouverne le transport de la tétraline dans l'organogel [215].



**Figure II.11** Schéma de l'échantillon cylindrique

Nous considérons que le constituant A est la tétraline et que le constituant B est le CO<sub>2</sub> et nous faisons les hypothèses d'un milieu stagnant (l'organogel), le composé B (CO<sub>2</sub>-SC) est immobile, donc seul un flux net de A est observé. En outre, à de très faibles fractions molaires de A ( $x_A \ll 1$ ), nous pouvons considérer que le milieu est dilué et que le coefficient de diffusion est constant.

Dans ce cas, nous obtenons ainsi l'équation aux dérivées partielles gouvernant l'évolution de la concentration de tétraline dans le gel ( $C_A(r, z, t)$ ) en espace et en temps :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (\text{II. 4})$$

Il s'agit de la seconde loi de Fick exprimée en coordonnées cylindriques, avec une concentration indépendante de la coordonnée azimutale.

$x_A$ , la fraction molaire de A

$C_A$ , la concentration en soluté A ( $\text{mol. m}^{-3}$ )

$D_{\text{eff}}$ , le coefficient de diffusion effectif de la tétraline dans le  $\text{CO}_2$  supercritique à travers la matrice fibreuse du gel considéré homogène ( $\text{m}^2. \text{s}^{-1}$ ).

Les conditions initiales et aux limites considérées sont les suivantes :

- $C_A(r, z, 0) = C_{A0}$  : la concentration initiale en tétraline dans le gel ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), est le rapport entre la masse de tétraline initialement contenue dans les pores du gel et le volume total du gel.
- Du fait de l'asymétrie du problème, le flux molaire radial diffusif de tétraline est nul au centre ( $r = 0$ ) (l'équation II.5).

$$-\left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{II. 5})$$

- Les conditions aux limites sont de type flux imposé par convection sur les frontières du gel ( $r = R, z = 0, z = e$ ) selon la loi de Newton (équations II.6, II.7 et II.8)

Pour  $r = R$

$$-D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=R} = k \times (C_A(r = R) - C_{\infty}) \quad (\text{II. 6})$$

Pour  $z = 0$

$$-D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = -k \times (C_A(z = 0) - C_{\infty}) \quad (\text{II. 7})$$

Pour  $z = e$

$$-D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z^*} \right|_{z=e} = k \times (C_{\infty} - C_A(z = e)) \quad (\text{II. 8})$$

Nous considérerons ici que la concentration en tétraline à l'extérieur du gel est nulle ( $C_{\infty} = 0$ )

- Equations adimensionnelles

L'équation II.12 est mise sous forme adimensionnelle



$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \left[ \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial^2 r^*} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} + \alpha \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial^2 z^*} \right] \quad (\text{II. 9})$$

en considérant les variables adimensionnelles suivantes :

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}} ; r^* = \frac{r}{R} ; z^* = \frac{z}{e} ; \alpha = \frac{e^2}{R^2} ; t^* = t \frac{D_{\text{eff}}}{R^2} \quad (\text{II. 10})$$

Les conditions aux limites adimensionnées s'écrivent :

- La condition de l'axe de symétrie ( $r = 0$ )

$$\left. \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right|_{r^*=0} = 0 \quad (\text{II. 11})$$

Une difficulté réside dans le fait que le terme  $\frac{1}{r^*} \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*}$  de l'équation (II. 11) est indéterminé quand  $r^* \rightarrow 0$ . Pour résoudre ce problème, nous effectuons un développement en série de MacLaurin [216,217] au voisinage du zéro qui conduit à :

$$\left( \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right)_{r^*} = \left( \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right)_{r^*=0} + r^* \left( \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial^2 r^*} \right)_{r^*=0} + o(r^{*2}) \quad (\text{II. 12})$$

En remplaçant alors l'équation II.11 et l'équation II.12 dans l'équation différentielle adimensionnée (équation 9) pour  $r = 0$  nous obtenons l'équation II.13 :

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \left[ 2 \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial^2 r^*} + \alpha \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial^2 z^*} \right] \quad \text{pour } r^* = 0 \quad (\text{II. 13})$$

Nous ajoutons aux variables adimensionnelles déjà mentionnées dans l'équation II.10, le nombre de Sherwood Sh:

$$Sh = \frac{k L_c}{D_{AB}} \quad (\text{II. 14})$$

Avec  $L_c$ , la longueur caractéristique.

Dans notre cas la longueur caractéristique est le diamètre de l'organogel  $D = 2 R$  donc :

$$Sh = \frac{k 2 R}{D_{AB}} \quad (\text{II. 15})$$

L'équation II.6 devient sous forme adimensionnelle :

$$-\left. \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \right|_{r^*=1} = \frac{D_{AB} Sh}{2 D_{\text{eff}}} C_A^*(r^* = 1) \quad (\text{II. 16})$$

L'adimensionnement de l'équation II.7 donne :

$$-\left. \frac{\partial C_A^*}{\partial z} \right|_{z^*=0} = -\frac{D_{AB} Sh * e}{2 R D_{eff}} C_A^*(z = 0) \quad (II. 17)$$

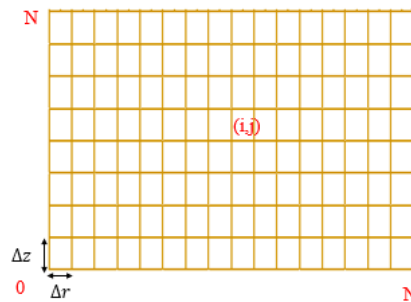
et l'adimensionnement de l'équation II.8 donne :

$$-\left. \frac{\partial C_A^*}{\partial z} \right|_{z^*=1} = \frac{D_{AB} Sh * e}{2 R D_{eff}} C_A^*(z^* = 1) \quad (II. 18)$$

- Résolution numérique

L'équation différentielle adimensionnelle (équation II.9) décrivant le transport de la tétraline dans le CO<sub>2</sub> supercritique, est résolue par la méthode des différences finies.

Le domaine de calcul est discrétisé en divisant le rayon et la hauteur de l'échantillon en N+1 points, de sorte que les pas d'espace valent  $\Delta r = \frac{R}{N}$  dans la direction  $r$  et  $\Delta z = \frac{e}{N}$  dans la direction  $z$ , Figure II.12.



**Figure II.12** Domaine de maillage pour la résolution numérique

On note  $C_{i,j} = C_A^*(i,j)$ , la concentration adimensionnée au point de coordonnées  $(i,j)$  et les grandeurs  $C_{i,j}^n$ ,  $C_{i,j}^{n+\frac{1}{2}}$  et  $C_{i,j}^{n+1}$  désignent la concentration au point  $(i,j)$  aux instants  $t = n \times \Delta t$ ,  $(n + \frac{1}{2}) \times \Delta t$  et  $(n + 1) \times \Delta t$  respectivement, où  $\Delta t$  est le pas de temps .

Le caractère bidimensionnel du problème conduit à utiliser de plus une méthode à pas fractionnaires, telle que la méthode implicite des directions alternées (A.D.I) [218]. Cette méthode est divisée en deux demi étapes. Dans chaque étape une matrice tridiagonale est inversée grâce à l'algorithme de Thomas.

Dans la 1<sup>ère</sup> demi-étape, l'équation II.9 est discrétisée de manière implicite dans la direction horizontale  $r$  et explicite dans la direction verticale  $z$  donnant :

$$\begin{aligned}
& \left[ \frac{1}{\Delta r^2} - \frac{1}{2(i-1)\Delta r^2} \right] C_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}} - \left[ \frac{2}{\Delta t} + \frac{2}{\Delta r^2} \right] C_{i,j}^{n+\frac{1}{2}} + \left[ \frac{1}{\Delta r^2} + \frac{1}{2(i-1)\Delta r^2} \right] C_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} \\
& = -\alpha \frac{C_{i,j+1}^n - 2C_{i,j}^n + C_{i,j-1}^n}{\Delta z^2} - \frac{2}{\Delta t} C_{i,j}^n
\end{aligned} \tag{II.19}$$

Dans la 2<sup>ème</sup> demi-étape la discrétisation est implicite dans la direction verticale z et explicite dans la direction horizontale r donnant l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
& \left[ \frac{\alpha}{\Delta z^2} \right] C_{i,j-1}^{n+1} - \left[ \frac{2}{\Delta t} + \frac{2\alpha}{\Delta z^2} \right] C_{i,j}^{n+1} + \left[ \frac{\alpha}{\Delta z^2} \right] C_{i,j+1}^{n+1} \\
& = -\frac{C_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} - 2C_{i,j}^{n+\frac{1}{2}} + C_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta r^2} - \frac{1}{(i-1)\Delta r} \frac{C_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} - C_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}}}{2\Delta r} - \frac{2}{\Delta t} C_{i,j}^{n+\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{II.20}$$

L'équation aux dérivées partielle en  $r^* = 0$ , équation II.5, devient après discrétisation pour la 1<sup>ère</sup> demi-étape :

$$\begin{aligned}
& \left[ \frac{2}{\Delta r^2} \right] C_{0,j}^{n+1/2} - \left[ \frac{2}{\Delta t} + \frac{4}{\Delta r^2} \right] C_{1,j}^{n+1/2} + \left[ \frac{4}{\Delta r^2} \right] C_{i+1,j}^{n+1/2} \\
& = -\alpha \frac{C_{1,j+1}^n - 2C_{1,j}^n + C_{1,j-1}^n}{\Delta z^2} - \frac{2}{\Delta t} C_{1,j}^n
\end{aligned} \tag{II.21}$$

et pour la 2<sup>ème</sup> demi-étape :

$$\begin{aligned}
& \left[ \frac{\alpha}{\Delta z^2} \right] C_{1,j-1}^{n+1} - \left[ \frac{2}{\Delta t} + \frac{2\alpha}{\Delta z^2} \right] C_{1,j}^{n+1} + \left[ \frac{\alpha}{\Delta z^2} \right] C_{1,j+1}^{n+1} \\
& = -2 \frac{C_{2,j}^{n+\frac{1}{2}} - 2C_{1,j}^{n+\frac{1}{2}} + C_{0,j}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta r^2} - \frac{2}{\Delta t} C_{1,j}^{n+\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{II.22}$$

Les conditions aux limites s'écrivent sous forme discrète :

- en  $r^* = 1$  :

$$-\frac{C_{N+1,j} - C_{N-1,j}}{2\Delta r} = \frac{D_{AB} Sh}{2 D_{eff}} C_{N,j} \text{ soit } C_{N+1,j} = -\Delta r \frac{D_{AB} Sh}{D_{eff}} C_{N,j} + C_{N-1,j} \tag{II.23}$$

- en  $z^* = 0$  :

$$-\frac{C_{i,2} - C_{i,0}}{2\Delta z} = -\frac{D_{AB} Sh e}{2 R D_{eff}} C_{i,1} \text{ soit } C_{i,0} = -\frac{\Delta z D_{AB} Sh e}{R D_{eff}} C_{i,1} + C_{i,2} \tag{II.24}$$

- en  $z^* = 1$  :

$$-\frac{C_{i,N+1} - C_{i,N-1}}{2\Delta z} = \frac{D_{AB} Sh e}{2 R D_{eff}} C_{i,N} \text{ soit } C_{i,N+1} = -\frac{\Delta z D_{AB} Sh e}{R D_{eff}} C_{i,N} + C_{i,N-1} \tag{II.25}$$

- Les paramètres du modèle
  - Coefficient de diffusion effectif

L'échantillon est considéré comme un solide homogène au sein duquel la tétraline diffuse avec un coefficient de diffusion effectif,  $D_{\text{eff}}$ . Ce coefficient est plus faible que le coefficient de diffusion moléculaire de la tétraline dans le  $\text{CO}_2$ ,  $D_{\text{AB}}$ . En effet, le parcours libre moyen des molécules de tétraline a tendance à être plus élevé dans le solide que dans le  $\text{CO}_2$  libre car elles « doivent contourner les fibres » composant le gel. Plusieurs modèles ont été proposés pour prédire le rapport  $D_{\text{eff}}/D_{\text{AB}}$ , à partir de données structurales sur le soluté et la matrice gel. Les paramètres intervenant sont la taille du soluté (rayon ou diamètre) et concernant le gel, la porosité, si le gel est assimilé à un milieu poreux, ou une taille de maille et un rayon de fibre, s'il est considéré comme fibreux. Certains de ces modèles sont détaillés dans les travaux de Masaro [219] et Mazens [220].

Pour les matrices fibreuses le modèle généralement adopté est celui d'Ogston [221,222]. D'une manière simplifiée les systèmes fibreux sont décrits comme des réseaux réguliers bi- ou tri-dimensionnels. Cependant, la réalité correspond davantage à une distribution aléatoire des fibres au sein du gel, et par conséquent à une distribution de tailles de mailles du gel. Ogston [221] a proposé un modèle décrivant la répartition des espaces au sein d'une suspension fibreuse à laquelle nous pouvons comparer la structure des organogels. Les hypothèses de ce modèle sont cependant nombreuses. Les fibres sont considérées comme rectilignes. Le soluté est considéré comme rigide et sphérique et le gel comme une distribution aléatoire de fibres rectilignes. Ogston et *al.*[222] ont développé une approche phénoménologique dans laquelle la diffusion du soluté est le résultat d'une succession aléatoire de déplacements. La distance de déplacement est égale à la distance moyenne entre les fibres du gel. A partir de cette analyse, le rapport ( $D_{\text{eff}}/D_{\text{AB}}$ ) s'exprime en fonction du rayon des fibres ( $r_f$ ), du rayon hydrodynamique du soluté ( $r_H$ ) et de la fraction volumique de fibres  $\Phi_p$ .

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_{\text{AB}}} = \exp \left[ - \frac{r_H + r_f}{r_f} \sqrt{\Phi_p} \right] \quad (\text{II. 26})$$

Selon Masaro [219] le modèle proposé par Ogston est très adapté pour de faibles fractions volumiques de fibres dans le gel et des solutés de petites tailles. Le gel considéré ici est très poreux  $\Phi_p = 0,03$  [198] et la tétraline est une molécule de petite taille. Le modèle d'Ogston s'applique donc.

- Coefficient de diffusion moléculaire  $D_{\text{AB}}$

Le soluté est ici la tétraline, notée A, et le solvant est le CO<sub>2</sub> supercritique, noté B. Dans la littérature, plusieurs études ont porté sur les coefficients de diffusion au sein des fluides supercritiques. Environ 80 articles fournissant des données expérimentales sur les coefficients de diffusion binaires ont été trouvés. Pour 184 des systèmes binaires étudiés, le solvant était du dioxyde de carbone supercritique pour différents solutés [223]. Cependant, dans le cas où la tétraline est le soluté, les données expérimentales sont rares surtout dans des conditions opératoires proches des nôtres [224].

La théorie hydrodynamique de Stokes–Einstein est fréquemment utilisée pour déterminer la diffusivité dans les liquides ordinaires [225]. Néanmoins, cette corrélation donne des résultats acceptables pour les fluides supercritiques, avec des erreurs négligeables sauf pour des solvants de faible viscosité. Cette équation ne convient pas pour les solvants de masses volumiques faibles, ou des compressibilités importantes [223].

L'équation de Stokes-Einstein prédit que la diffusivité binaire est inversement proportionnelle à la viscosité du solvant  $\mu_B$  et à la taille du soluté

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi r_H \mu_B} \quad (\text{II. 27})$$

avec T, la température, k la constante de Boltzmann. Le rayon hydrodynamique de soluté  $r_H$  s'exprime selon  $r_H = \sigma_{wA}/2$ , où  $\sigma_{wA}$  est le diamètre moléculaire de van der Waals du soluté. Le diamètre moléculaire est calculé d'après Medina 2012, [223]

$$\sigma_{wA} = 6,36 \times 10^{-10} (R_A^{\text{vdW}})^{1/3} \quad (\text{II. 28})$$

Le paramètre de volume de van der Waals  $R_A^{\text{vdW}}$  est, lui, donné par la relation : [223]

$$R_A^{\text{vdW}} = \frac{V_{wA}}{15,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \quad (\text{II. 29})$$

$V_{wA}$  est le volume de van der Waals de la tétraline est calculé par la formule (II. 30) [226].

$$V_{wA} = N_C * V_{w,C} + N_{CH} * V_{w,CH} + N_{CH_2} * V_{w,CH_2} - \delta_w \quad (\text{II. 30})$$

$N_C$ ,  $N_{CH}$  et  $N_{CH_2}$  sont respectivement les nombres des groupements C, CH et CH<sub>2</sub> dans l'hydrocarbure aromatique cyclique et valent respectivement dans le cas de la tétraline 2, 4 et 4.

$V_{w,C}$ ,  $V_{w,CH}$  et  $V_{w,CH_2}$  sont respectivement les contributions attribuées respectivement aux groupes C, CH et  $CH_2$  de l'hydrocarbure aromatique cyclique qui valent respectivement  $4,74 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ;  $8,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$  et  $10,23 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$\delta_w$ , le terme correctif correspond au cycle méthylénique existant dans l'hydrocarbure aromatique, la tétraline vaut  $-1,66 \text{ cm}^3/\text{mol}$

- Le coefficient de transfert de matière

Pour la résolution de la loi de Fick, des conditions aux limites de type convectif ont été considérées. Il est donc nécessaire de déterminer le coefficient de transfert de matière  $k$ . Sa valeur est donnée par des corrélations adimensionnelles faisant intervenir le nombre de Sherwood, qui compare les phénomènes de convection aux phénomènes de diffusion dans le fluide entourant le solide

$$Sh = \frac{2 k R}{D_{AB}} \quad (\text{II. 31})$$

où  $k (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$  est le coefficient de transfert de masse par convection et  $D_{AB} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  est le coefficient de diffusion moléculaire de la tétraline dans le  $\text{CO}_2$ . Nous avons choisi ici comme longueur de référence le rayon  $R(\text{m})$  de l'échantillon qui est caractéristique de la géométrie considérée.

Le coefficient de transfert de matière dépend des conditions d'écoulement autour du solide et de la géométrie du solide. Dans notre étude le solide a la forme d'un disque de diamètre  $D$  et d'épaisseur  $e$  orienté perpendiculairement à l'écoulement (Figure II.11). Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de corrélation relative au transfert de matière pour cette géométrie, mais seulement des corrélations relatives au transfert thermique. Les équations gouvernant le transfert thermique et de transfert de matière sont analogues (loi de Fick et loi de Fourier). En conséquence les corrélations les décrivant sont similaires. L'analogie de Chilton – Colburn [227] donne :

$$\frac{Sh}{Re Sc^{\frac{1}{3}}} = \frac{Nu}{Re Pr^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{II. 32})$$

$$Re = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (\text{II. 33})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (\text{II. 34})$$

$$Nu = \frac{h L_C}{\lambda} \quad (\text{II. 34})$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (\text{II. 35})$$

Dans le cas d'un cylindre subissant de la convection forcée laminaire, Hadad [228,229] a proposé une corrélation exprimant le nombre de Nusselt en fonction du rapport entre la hauteur et le diamètre du cylindre  $e/D$ . Les auteurs n'ont traité que la gamme  $\frac{1}{2} \leq \frac{e}{D} \leq 8$ . Dans notre cas,  $e/D = 0,22$  donc la valeur qui s'en approche le plus est  $\frac{e}{D} = \frac{1}{2}$  d'où la corrélation suivante :

$$Nu = 1,9261 + 0,8381 Re^{0,433} Pr^{\frac{1}{3}} ; \quad 1 < Re < 100 \quad (\text{II. 36})$$

Par analogie, nous supposons une corrélation similaire pour le transfert de matière :

$$Sh = 1,9261 + 0,8381 Re^{0,433} Sc^{\frac{1}{3}} ; \quad 1 < Re < 100 \quad (\text{II. 37})$$

Avec  $D$ , le diamètre du gel,  $u$  la vitesse du  $CO_2$ ,  $D_{AB}$  le coefficient de diffusion moléculaire de la tétraline dans le  $CO_2$ ,  $\mu$  et  $\rho$  la viscosité et la masse volumique du  $CO_2$  dans les conditions de séchage et  $\lambda$ ,  $C_p$  la conductivité thermique et la capacité thermique massique de  $CO_2$

- Calculs des paramètres utilisés dans les simulations

Le Tableau II.8 regroupe les paramètres utilisés dans les simulations.

**Tableau II.8** Paramètres utilisés lors des simulations

Paramètre	Valeur
$\rho(CO_2)$ (kg.m <sup>-3</sup> )	772,86
$\mu$ (CO <sub>2</sub> )(Pa.s)	6,95 10 <sup>-5</sup>
Diamètre du gel $D$ (m)	0,03
Epaisseur du gel $e$ (m)	0,0067
$V_{wA}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	80,98
$r_H$ (Å)	5,49
Coefficient de diffusion moléculaire $D_{AB}$ (m <sup>2</sup> /s)	6. 10 <sup>-9</sup>
$r_f$ (nm)	207
Coefficient de diffusion effectif $D_{eff}$ (m <sup>2</sup> /s)	4,8 10 <sup>-9</sup>
Nombre de Reynolds $Re$	23
Nombre de Schmidt $Sc$	15
Nombre de Sherwood $Sh$	9,96
Coefficient de transfert de matière $k$ (m/s)	1,99. 10 <sup>-6</sup>

- Validation du modèle de diffusion avec le modèle de Crank (Résolution analytique pour des conditions aux limites de concentration imposée)

Une solution semi-analytique a été proposée par Crank [215] dans le cas d'un cylindre infini. Dans ce cas, l'équation de transfert est monodirectionnelle et s'écrit :

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \quad (\text{II. 38})$$

La concentration est fonction du rayon  $r$  et du temps  $t$  uniquement. Nous cherchons la solution sous la forme d'un produit d'une fonction du temps seule  $T(t)$  et d'une fonction de la coordonnée radiale seule  $P(r)$ :

$$C_A(r, t) = P(r) T(t) \quad (\text{II. 39})$$

Nous obtenons alors deux équations différentielles ordinaires. La première équation différentielle fait intervenir le temps :

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\beta^2 T(t) \quad (\text{II. 40})$$

La solution de cette équation est :

$$T(t) = A e^{-\beta^2 t} \quad (\text{II. 41})$$

Et la deuxième équation différentielle fait intervenir la coordonnée radiale

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dP}{dr} + \beta^2 P(r) = 0 \quad (\text{II. 42})$$

qui est une équation de Bessel d'ordre zéro. La solution de l'équation II.38 est une fonction de Bessel satisfaisant aux conditions aux limites et initiales suivantes [215] :

$$C_A(r = R, t) = 0 \quad ; \quad t \geq 0 \rightarrow \quad C_A^*(r^* = 1, t^*) = 0; \quad t^* \geq 0 \quad (\text{II. 43})$$

$$C_A(r, t = 0) = C_{A,0} \quad ; \quad 0 < r < R \rightarrow \quad C_A^*(r^*, t^* = 0) = 1 \quad ; \quad 0 < r^* < 1 \quad (\text{II. 44})$$

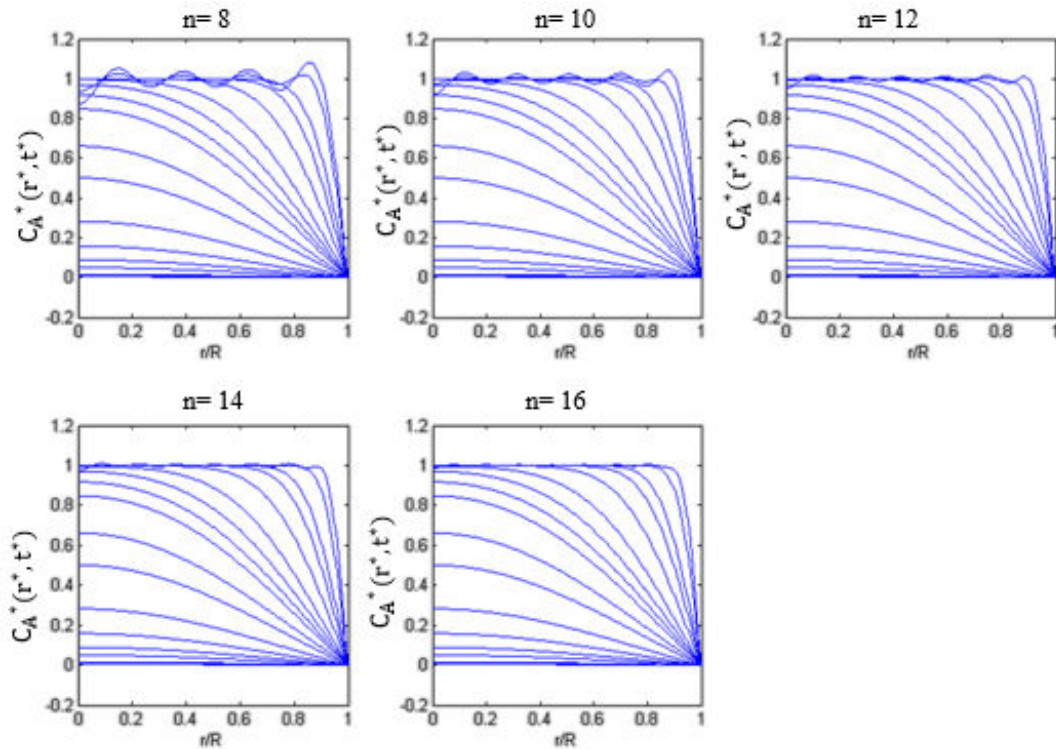
D'où la solution :

$$C_A^*(r^*, t^*) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\beta_n} \frac{J_0(r^* \beta_n)}{J_1(\beta_n)} * e^{-\beta_n t^*} \quad (\text{II. 45})$$

avec  $\beta_n$  les racines positives de  $J_0(x)$  qui est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre zéro.



Le nombre  $n$  de termes utilisés dans la série, variait de 8 à 16 (Figure II.13). Pour  $n = 14$  une solution suffisamment stable est observée mais  $n = 16$  est le nombre de racines utilisé dans la solution du modèle.



**Figure II.13** Série de Bessel pour un nombre de termes variant de  $n=8$  à  $n=16$ .

Pour valider notre modèle de diffusion, un cylindre de hauteur  $e$  grande par rapport au rayon  $R$  a été considéré :  $e = 1000 \times R$ . Des conditions aux limites de type concentration imposée ont été appliquées, comme pour le cas monodirectionnel, équation II.47. La résolution numérique de cette équation a été faite par le biais de Matlab.

- Résolution avec une simulation de la mécanique des fluides numériques MFN

Dans ce modèle de diffusion traitant le gel seul, les équations de diffusion de Fick sont résolues par la méthode des directions alternées (Matlab). Les conditions aux limites de convection sont considérées. Pour valider ce modèle de diffusion, nous avons traité le même système numériquement (MFN) (échantillon seul) afin de simuler le transport de la tétraline dans l'échantillon. Dans ANSYS-Fluent il peut être résolu par une équation UDS (User-Defined Scalar), défini par :

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla \phi) + S \quad (\text{II. 46})$$

où  $\phi$  est un scalaire arbitraire défini par l'utilisateur et qui représente ici la fraction massique de la tétraline dans l'échantillon.

Le coefficient de diffusion  $D$  est le coefficient de diffusion de la tétraline dans le  $\text{CO}_2$  à travers la structure fibreuse  $D = D_{\text{eff}}$

$S$  est un terme source de la tétraline produite par une réaction chimique  $S = 0$ .

Pour résoudre cette équation dans Fluent, nous avons utilisé les mêmes conditions aux limites et en considérant les mêmes paramètres définis précédemment pour qu'ils soient cohérents avec la résolution de Matlab.

Nous avons traité, dans un premier temps, le transport de la tétraline dans le gel en considérant l'échantillon tout seul ainsi un modèle de diffusion a pu être développé. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'échantillon dans son environnement (l'autoclave). Deux approches seront ainsi adoptées afin de trouver l'approche qui représente le mieux le séchage du gel.

## **II .2 .2.1.2 Modèle de diffusion-convection dans le système Autoclave-gel**

Dans ce modèle, nous traitons le système Autoclave-échantillon. Le modèle mathématique est développé pour décrire l'hydrodynamique de l'écoulement du fluide supercritique dans l'autoclave et le transfert de masse au cours du procédé de séchage pour la production d'aérogels. Ce modèle est fondé sur les équations de la mécanique des milieux continus et ANSYS-Fluent est utilisé pour les calculs. Le système est constitué de trois zones de calcul : le volume libre de l'autoclave entourant le gel, le volume de gel et le volume du milieu poreux (le lit des billes de verre). Deux approches de traitement du système sont considérées. Dans la première approche le gel est supposé un solide impénétrable au sein duquel la tétraline diffuse comme dans le cas qui précède, paragraphe II .2 .2.1.1 . Dans ce cas, le transfert de masse dans le corps du gel est décrit par l'équation de diffusion de Fick sans transport convectif et seule la diffusion effective se produit. Dans la deuxième méthode, l'échantillon de gel est supposé comme pénétrable, c'est-à-dire que le  $\text{CO}_2$  s'écoule à l'intérieur des pores du gel. Dans ce cas le gel est traité comme un volume de milieu poreux. Le transport convectif s'ajoute ainsi à la diffusion moléculaire. Les équations calculés par Fluent dans les deux approches sont présentées ci-dessous.

### **- Cas 1 : Autoclave +échantillon impénétrable**

Dans cette approche nous considérons que notre échantillon est un solide impénétrable, c'est-à-dire que le fluide environnant ne peut pas le traverser.

- Un modèle laminaire est adopté et les équations de Navier-Stokes sont résolues dans le volume libre de l'autoclave :

$$\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}\right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} \quad (\text{II. 47})$$

où  $\mathbf{u}$  la vitesse de  $\text{CO}_2$ ,  $\rho$  la masse volumique de  $\text{CO}_2$ ,  $\mu$  la viscosité de  $\text{CO}_2$  et  $p$  la pression dans l'autoclave

- Dans le volume libre de l'autoclave et au sein du lit de billes, le bilan de matière de tétraline, notée A, contenue dans un volume élémentaire s'écrit :

$$\left(\begin{array}{c} \text{nombre de moles de l'espèce A} \\ \text{s'accumulant dans} \\ \text{un volume } drd\theta dz \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} \text{flux molaire} \\ \text{de l'espèce A} \end{array}\right) + \left(\begin{array}{c} \text{nombre de moles de l'espèce A} \\ \text{produite par réaction} \\ \text{chimique homogène} \end{array}\right) \quad (\text{II. 48})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\nabla \vec{N}_A + R_A \quad (\text{II. 49})$$

Le flux molaire résulte d'un transport à la fois diffusif et convectif :

$$\vec{N}_A = -D \nabla \vec{C}_A + C_A \vec{u} \quad (\text{II. 50})$$

Ce qui conduit à l'équation de transport :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla(D \nabla \vec{C}_A) - \nabla(\vec{v} C_A) + R_A \quad (\text{II. 51})$$

$C_A$  : la concentration de l'espèce A

$N_A$  : flux molaire de l'espèce A

D : diffusivité

$\mathbf{u}$  : vitesse moyenne de l'écoulement à laquelle la quantité de l'espèce se déplace

$R_A$  : terme source d'espèce A produite par une réaction chimique

Le logiciel Fluent résout l'équation (II. 52) sous la forme :

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla \phi) - \nabla(\rho \vec{v} \phi) + S \quad (\text{II. 52})$$

S est un terme source de la tétraline produite par une réaction chimique et vaut ici  $S = 0$

et  $\phi$  est un scalaire arbitraire défini par l'utilisateur qui représente ici la fraction massique la tétraline.

Dans ce volume, le coefficient de diffusion est le celui de la tétraline dans le CO<sub>2</sub>,  $D = D_{AB}$ .

- L'échantillon est considéré comme un solide homogène au sein duquel la tétraline diffuse selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} = \nabla(\rho D \nabla \phi) + S \quad (\text{II. 53})$$

Dans l'échantillon, le coefficient de diffusion est le coefficient de diffusion de la tétraline dans le CO<sub>2</sub> à travers la structure poreuse  $D = D_{\text{eff}}$ . Nous avons de plus  $S = 0$  et  $\phi$  représente la fraction massique de la tétraline

- Le volume de lit de billes de verre sur lequel repose l'échantillon, est traversé par l'écoulement. Cette zone est traitée comme un milieu poreux homogène. ANSYS-Fluent calcule la vitesse de mélange en fonction de la vitesse d'écoulement volumétrique dans une région poreuse. Dans un milieu monophasique, pour un écoulement laminaire circulant à travers un milieu poreux la perte de charge est généralement proportionnelle à la vitesse. En ignorant l'accélération convective et la diffusion, l'écoulement dans le milieu poreux est alors décrit par la loi de Darcy. La perte de pression est ainsi définie par l'équation II.54 :

$$\nabla p = - \frac{1}{\alpha} \mu \vec{u} \quad (\text{II. 54})$$

où  $u$  est la vitesse de CO<sub>2</sub>,  $p$  la pression,  $\mu$  la viscosité dynamique de CO<sub>2</sub> et  $\alpha$  la perméabilité du milieu poreux. Cette dernière peut être estimée par l'équation de Kozeny-Carman [230]

$$\alpha = \frac{d_b \varepsilon^3}{36 K_0 \tau^2 (1 - \varepsilon^2)} \quad (\text{II. 55})$$

Le diamètre des particules du lit, ici des billes de verre, vaut  $d_b = 10$  mm. Le coefficient de Kozeny  $K = K_0 \tau^2$  est égal à 4,17 et le facteur de forme  $K_0$  vaut 2 pour un garnissage de sphères [231–233]. Nous obtenons alors  $\tau^2 = 2,1$ . La porosité  $\varepsilon$  est égale à 0,387 pour un empilement aléatoire de sphères monodisperses [234].

#### - **Cas 2 : Autoclave +échantillon poreux**

L'échantillon est pénétrable c'est-à-dire que le CO<sub>2</sub> s'écoule à l'intérieur des pores du gel. Par conséquent, le volume de lit des billes et le volume libre de l'autoclave autour du gel sont traités de la même manière que dans l'approche précédente. En revanche, le transport de la tétraline dans l'échantillon est décrit par l'équation de convection-diffusion(II. 61). De plus, il est considéré comme un milieu poreux fibreux de porosité élevée  $\varepsilon = 0,97$  avec

un diamètre de fibres est  $d_f = 207$  nm. L'équation II .54 de perte de pression est alors résolue. Une expression de la perméabilité dans les lits de fibres présentant un même enchevêtrement dans toutes les directions a été proposée par Davies [235].

$$\alpha = \frac{d_f^2}{64 (1 - \varepsilon)^{3/2} (1 + 56(1 - \varepsilon)^3)} \quad (\text{II. 56})$$

Nous avons présenté dans cette section les modèles qui seront utilisés dans l'étude de la cinétique de séchage au chapitre III.

Dans les paragraphes suivants les modèles qui seront utilisés dans l'étude de la séparation cyclonique du chapitre IV sont présentés. Deux types de modèles interviennent : des modèles hydrodynamiques (modèle de turbulence, modèles diphasiques) et des modèles thermodynamiques.

### **II.2 .2.2 Modélisation de la séparation dans le cyclone : Modèle de turbulence**

Nous présentons dans cette section le modèle de turbulence qui sera utilisé dans le chapitre IV pour décrire la séparation gaz-liquide dans les cyclones.

Le modèle de transition k-k<sub>L</sub>-Omega (k-k<sub>L</sub>- $\omega$ ) peut être utilisé pour une solution numérique exacte de la transition de la couche limite du régime d'écoulement laminaire au régime d'écoulement turbulent. Il est considéré comme un modèle à trois équations linéaires de la viscosité turbulente où les équations de transport sont définies pour des quantités moyennes de temps. La vitesse et la pression sont définies par l'équation RANS (Reynolds-averaged Navier–Stokes). L'approche RANS a pour principe de résoudre les équations de Navier-Stokes pour les quantités moyennes, de telle sorte que le seul mouvement moyen est calculé. L'ensemble des structures de la turbulence est modélisé afin de voir son effet sur les propriétés d'écoulement moyennes. Elle permet de diminuer considérablement le cout d'une simulation. Les grandeurs mises en jeu dans ces équations sont des grandeurs locales et instantanées. Afin de considérer la partie moyenne et fluctuante de chacune d'elles, les variables u et p sont décomposés comme montré dans les équations II.57 et II.58. Cette décomposition dite de Reynolds et les parties fluctuantes u' et p' représentent le mouvement turbulent.

$$u = \bar{u} + u' \quad (\text{II. 57})$$

$$p = \bar{p} + p' \quad (\text{II. 58})$$

En introduisant cette décomposition dans les équations de Navier-Stokes et en appliquant des moyennes de temps sur chaque terme, nous obtenons les équations RANS pour un fluide incompressible suivantes :

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{II. 59})$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{u}_i \bar{u}_j) = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 \bar{u}_i}{\partial x_j^2} - \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{u'_i u'_j}) + \bar{g}_i \quad (\text{II. 60})$$

Où  $u_i$  et  $u_j$  représente respectivement les  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  composantes du vecteur vitesse et  $\mu$  représente la viscosité cinématique du fluide,  $\rho$  sa masse volumique,  $p$  la pression, et  $g_i$  est la  $i^{\text{ème}}$  composante de la force de gravité.

Les trois autres équations de transport supplémentaires sont résolues dans le modèle  $k$ - $k_L$ - $\omega$  pour l'énergie cinétique laminaire ( $k_L$ ), l'énergie cinétique turbulente ( $k_T$ ), et le taux de dissipation spécifique turbulente ( $\omega$ ), comme cela a été décrit par Walters [236]  $\omega$  est défini par  $\omega = \varepsilon/k_T$  où  $\varepsilon$  est la dissipation isotrope.

## II 2.2.3 Modélisation de la séparation dans le cyclone : Modèles diphasiques

Pour décrire le transport de toluène liquide dans le  $\text{CO}_2$  gazeux au sein du cyclone, il faut recourir à des modèles hydrodynamiques diphasiques.

### II.2.2.3.1 Modèle diphasique VOF (Volume Of Fluids)

Le suivi des interfaces gaz-liquide est réalisé avec le modèle de surface libre VOF (Volume Of Fluids) [138]. Les équations du modèle sont :

$$\frac{\partial(\rho\alpha_q)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\alpha_q u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{II. 61})$$

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + u_j \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( [\mu + \mu_T] \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right) + \rho g_i \quad (\text{II. 62})$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $\mu$  viscosité,  $p$  la pression, et  $u_i$  est la  $i^{\text{ème}}$  composante de la vitesse. La fraction volumique  $\alpha_q$  de la  $q^{\text{ième}}$  phase satisfait à l'équation

$$\sum_{q=1}^{np} \alpha_q = 1 \quad (\text{II. 63})$$

où  $n_p$  est le nombre de phase présentes dans le système.

### II.2.2.3.2 Modèle diphasique DPM (Discrete Phase Model)

Le mouvement de gouttelettes de liquide au sein d'un gaz peut être décrit par le modèle diphasique lagrangien Discrete Phase Model (DPM) qui est implémenté dans le logiciel ANSYS-Fluent. Dans cette approche, les gouttelettes sont modélisées comme des particules solides de forme sphérique. A chaque instant, le principe fondamental de la dynamique est résolu pour chaque particule, en prenant en compte la force de flottabilité et la force de traînée que le fluide exerce sur les particules [237] :

$$\frac{du_{pi}}{dt} = F_D(u_i - u_{pi}) + \frac{g_i(\rho_p - \rho)}{\rho_p} \quad (\text{II. 64})$$

où  $u_{pi}$ ,  $u_i$  sont les  $i^{\text{ème}}$  composantes de la vitesse de la particule et du fluide respectivement,  $g_i$  est  $i^{\text{ème}}$  composante de la force de gravité,  $\rho_p$  et  $\rho$  sont les masses volumiques de de la particule et du fluideI respectivement. Où  $F_D(u_i - u_{pi})$  est la force de traînée par unité de masse de particules et

$$F_D = \frac{18\mu}{d_p^2 \rho_p} C_D \frac{Re_p}{24} \quad (\text{II. 65})$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide,  $d_p$  est le diamètre des particules,  $C_D$  est le coefficient de traînée, et  $Re_p$  est le nombre de Reynolds relatif :

$$Re_p = \frac{\rho_p d_p |u - u_p|}{\mu} \quad (\text{II. 66})$$

Dans le logiciel Fluent, le coefficient de traînée pour des particules sphériques est calculé en utilisant les corrélations développées par Morsi [238]. La position de la particule à l'instant  $t$  est obtenue par intégration de l'équation

$$\frac{dx_{pi}}{dt} = u_{pi} \quad (\text{II. 67})$$

où  $x_{pi}$  est la coordonnée de la particule dans la  $i^{\text{ème}}$  direction.

### II .2 .2.4 Modélisation thermodynamique de procédé

La séparation CO<sub>2</sub>-toluène dans le cyclone est gouvernée en partie par la thermodynamique.

Comme indiqué dans le chapitre I, la modélisation thermodynamique d'un procédé de séparation supercritique nécessite l'utilisation d'une équation d'état (EE) capable de gérer le comportement de la phase fluide à haute pression. L'EE cubique de Peng-Robinson a été sélectionnée ici en raison de sa simplicité et de sa fiabilité pour la classe des composés considérés. Pour les composants purs, ce modèle est décrit par les équations de I.5 à I.8, indiquées dans le chapitre I.

Les règles de mélange de Van der Waals d'un fluide classique ont été choisies pour extrapoler l'équation d'état des composants purs à des mélanges. Ces règles de mélanges sont décrites dans le premier chapitre.

La difficulté réside dans l'estimation des paramètres d'interaction binaire  $k_{ij}$  caractérisant les interactions moléculaires entre  $i$  et  $j$  pour les systèmes les plus simples. La pratique courante consiste à ajuster  $k_{ij}$  pour reproduire les données d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires considérés  $\text{CO}_2$ -toluène et  $\text{CO}_2$ -tétraline. Comme les séparateurs fonctionnent à une seule température ( $20^\circ\text{C}$ ), les paramètres d'interaction binaires peuvent être considérés comme paramètres constants. Toutefois afin de prolonger le domaine d'application de l'équation d'état de Peng-Robinson (par exemple pour déterminer les températures de fonctionnement optimales dans une prochaine étape ou pour modéliser un procédé de séparation impliquant une variation de température), il a été décidé de considérer que le paramètre d'interaction binaire comme une fonction dépendant de la température et de développer une corrélation simple pour ces paramètres, spécialement appropriée pour les gammes de température, pression et composition d'intérêt. Pour les deux systèmes binaires ( $\text{CO}_2$  + toluène et  $\text{CO}_2$  + tétraline), les paramètres d'interactions binaires ont été exprimés comme suit:

$$k_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{(T/K)} \quad (\text{II. 68})$$

Avec  $A_{ij} = A_{ji}$ ,  $B_{ij} = B_{ji}$ ,  $A_{ii} = 0$ ,  $B_{ii} = 0$

Les paramètres constants  $A_{ij}$  et  $B_{ij}$  ont été déterminés afin de minimiser les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées de compositions de point de bulle, des compositions du point de rosée, des compositions des points critiques et des pressions. La fonction objectif suivante a été prise en compte:

$$F_{\text{obj}} = \frac{F_{\text{obj,bubble}} + F_{\text{obj,dew}} + F_{\text{obj,crit. comp}} + F_{\text{obj,crit. pressure}}}{n_{\text{bubble}} + n_{\text{dew}} + 2n_{\text{crit}}} \quad (\text{II. 69})$$



$$\left\{ \begin{array}{l}
F_{\text{obj,bubble}} = 100 \sum_{i=1}^{n_{\text{bubble}}} 0.5 \left( \frac{|\Delta x|}{x_{1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta x|}{x_{2,\text{exp}}} \right)_i \quad \text{with } |\Delta x| = |x_{1,\text{exp}} - x_{1,\text{cal}}| = |x_{2,\text{exp}} - x_{2,\text{cal}}| \\
F_{\text{obj,dew}} = 100 \sum_{i=1}^{n_{\text{dew}}} 0.5 \left( \frac{|\Delta y|}{y_{1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta y|}{y_{2,\text{exp}}} \right)_i \quad \text{with } |\Delta y| = |y_{1,\text{exp}} - y_{1,\text{cal}}| = |y_{2,\text{exp}} - y_{2,\text{cal}}| \\
F_{\text{obj,crit. comp}} = 100 \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} 0.5 \left( \frac{|\Delta x_c|}{x_{c1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta x_c|}{x_{c2,\text{exp}}} \right)_i \quad \text{with } |\Delta x_c| = |x_{c1,\text{exp}} - x_{c1,\text{cal}}| = |x_{c2,\text{exp}} - x_{c2,\text{cal}}| \\
F_{\text{obj,crit. pressure}} = 100 \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} \left( \frac{|P_{\text{cm,exp}} - P_{\text{cm,cal}}|}{P_{\text{cm,exp}}} \right)_i
\end{array} \right. \quad (\text{II. 70})$$

$n_{\text{bubble}}$ ,  $n_{\text{dew}}$  et  $n_{\text{crit}}$  sont respectivement le nombre de points de bulle, points de rosée et de points critiques de mélange;  $x_i$  and  $y_i$  sont les fractions molaires du composé  $i$  dans la phase liquide et dans la phase gazeuse à une température et pression données ;  $x_{ci}$  et  $P_{\text{cm}}$  désignent la fraction molaire critique du composé  $i$  et la pression critique à une température spécifiée.

Les références, la gamme de température, la plage de pression et la plage des compositions des données expérimentales (points de bulle, points de rosée et points critiques) qui ont été considérées pour optimiser les paramètres de la corrélation II.109 sont rapportées dans le Tableau II.9.

La méthode quasi-Newton BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) a été utilisée pour résoudre les équations. Les résultats de la procédure d'optimisation sont résumés dans le Tableau II.10.

**Tableau II.9** Données du systèmes binaire CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline

Système binaire (1) + (2)	Gamme de Température (K)	Gamme de pression (bar)	Gamme de $x_1$ (fraction molaire de liquide)	Gamme de $y_1$ (fraction molaire de gaz)	Nombre de bulles	Nombre des points de rosée	Nombre de points critiques	Ref.
CO <sub>2</sub> + toluène	282,9-353,4	2,59- 123,50	0,0120-0,9950	0,8560-0,9989	265	142	17	[168, 169, 180,237]
CO <sub>2</sub> + tétraline	313,20-393,10	31,70- 243,80	0,1330-0,8010	0,8650-0,9997	103	98	0	[172-177]

**Tableau II.10** Les écarts résultant de l'utilisation de paramètres d'interactions binaires optimisés (EAM = Ecart absolu moyen; ERM = Ecart relatif moyen) des systèmes binaires CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline

Système binaire (1) + (2)	EAM Fractions molaire de liquide	ERM Fractions molaire de liquide	EAM Fractions molaire de gaz	ERM Fractions molaire de gaz	EAM Fractions critiques	ERM Fractions critiques	EAM Critical pressure (bar)	ERM Pression critique
CO <sub>2</sub> + toluène	0,024	9,7%	0,005	9,5%	0,005	11,8%	1,4	1,6%
CO <sub>2</sub> + tétraline	0,030	7,2%	0,008	13,9%	-	-	-	-

Les valeurs des paramètres ajustés pour les deux systèmes binaires CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline sont représentées dans le Tableau II.11

**Tableau II.11** Paramètres  $A_{12} = A_{21}$  et  $B_{12} = B_{21}$  pour les deux systèmes binaire CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline

Système binaire (1) + (2)	A12	B12 (K)
CO <sub>2</sub> + toluène	0,06255	9,177
CO <sub>2</sub> + tétraline	0,06575	10,010

### II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériels et méthodes utilisés dans les études décrites aux chapitres III et IV. Des expériences de séchage ont été détaillées. Lors des expériences réalisées avec de la tétraline, la récupération de tétraline s'est révélée être satisfaisante. Ces expériences pourront donc être utilisées pour étudier la cinétique de séchage de l'organogel. Elles pourront également être utilisées pour étudier la séparation CO<sub>2</sub>-tétraline dans les séparateurs cyclones situés en aval du séchage. Lors des expériences réalisées avec du toluène la récupération du toluène n'est pas satisfaisante. Ces expériences ne peuvent donc pas être utilisées pour étudier le séchage ; en revanche elles seront utilisées pour étudier la séparation CO<sub>2</sub>-toluène.

Différents modèles ont été présentés concernant le séchage : le premier considérant l'organogel comme impénétrable et le second modèle de convection-diffusion dans le volume de l'échantillon d'organogel. La séparation fera également l'objet de simulations dans le chapitre IV et les modèles thermodynamiques et hydrodynamiques (turbulence et écoulement polyphasique) utilisés ont été présentés ici.



## CHAPITRE III: CINETIQUE DE SECHAGE SUPERCRITIQUE

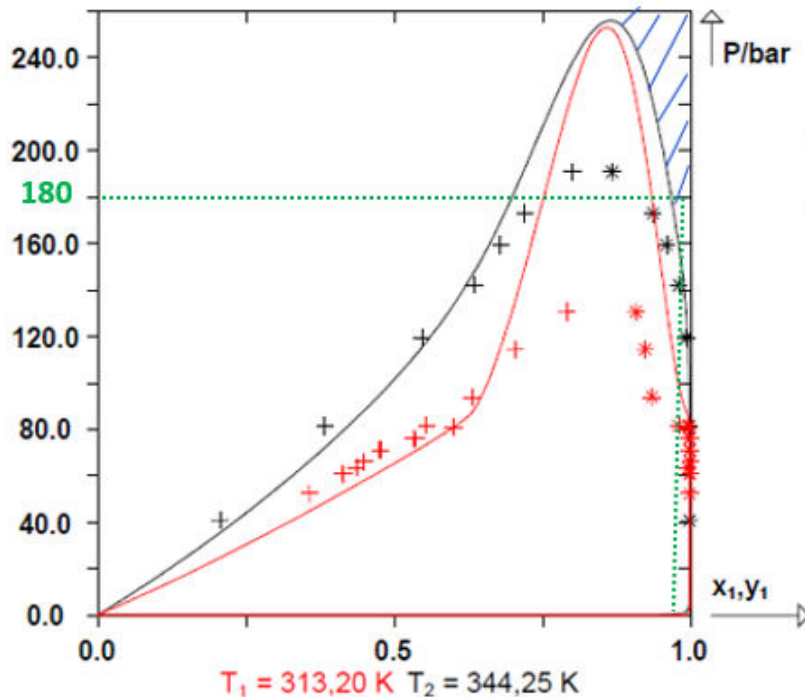
Ce chapitre traite de l'étape de séchage au sein de l'autoclave. Pour cette étude, le solvant considéré est la tétraline. Le premier objectif est d'étudier la cinétique de l'étape de séchage supercritique. Un autre objectif concerne la compréhension du processus de diffusion du soluté au sein de gel, et l'identification de l'approche mécanistique la plus réaliste. Cette étude consiste à chercher le modèle qui décrit le mieux la cinétique de séchage expérimentale en tenant compte des phénomènes de diffusion-convection au sein du gel et dans l'autoclave. Nous considérons trois approches, différant par la nature du transport (diffusion et/ou convection) à l'œuvre dans les différentes zones de l'autoclave. La résolution des équations de ces modèles nécessite de connaître les propriétés des fluides CO<sub>2</sub> et tétraline, les coefficients de diffusion et le coefficient de transfert de matière à l'interface échantillon/CO<sub>2</sub>.

### III .1 Diagramme binaire CO<sub>2</sub>-tétraline dans les conditions opératoires de l'autoclave

Les mécanismes de transfert de diffusion –convection de la tétraline initialement contenue dans l'organogel au sein du CO<sub>2</sub> supercritique dépendent non seulement de la nanostructure de l'organogel, mais aussi des conditions opératoires, température et pression de l'étape de séchage.

Comme évoqué au chapitre I, il est important d'imposer des conditions supercritiques monophasiques pour obtenir un aérogel bien séché et non fissuré (Figure I.4).

Dans toutes les expériences étudiées (Tableaux II.4 et II.7), la concentration de la tétraline ne dépasse pas 1% (mol.). Le diagramme d'équilibre CO<sub>2</sub>-tétraline, représenté figure III.1, montre que les conditions expérimentales choisies, 45 °C et 180 bars avec une fraction molaire en tétraline (2)  $\leq 0,01$  (d'où une fraction molaire en CO<sub>2</sub> (1)  $\geq 0,99$  ) permettent d'imposer un état supercritique. En effet, dans la zone hachurée bleue, au-dessus du point critique binaire, le CO<sub>2</sub> et la tétraline sont complètement miscibles. Les conditions à l'intérieur de l'autoclave représentées par les lignes pointillées vertes, se trouvent dans cette zone. A ces concentrations faibles en tétraline, nous ne risquons pas de voir apparaître un équilibre liquide-vapeur. De ce fait il n'y a pas de phénomène d'évaporation, le CO<sub>2</sub> se dissout dans la tétraline et le mélange résultant est monophasique. Le séchage est donc gouverné par des phénomènes de diffusion-convection.



**Figure III.1** Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PR du système binaire CO<sub>2</sub>(1)-tétraline (2) à deux températures différentes

### III.2 Stratégie adoptée

Notre étude théorique se concentre sur la recherche d'un modèle représentant la cinétique de séchage d'organogel. L'efficacité d'extraction de la tétraline de la matrice fibreuse du gel par le CO<sub>2</sub> supercritique dépend de plusieurs paramètres : la taille de la molécule de soluté, la taille des fibres et le débit de CO<sub>2</sub>. Dans le but de trouver le modèle le plus réaliste, trois approches sont considérées. Ces approches sont résumées dans le Tableau III.1.

L'approche 1 consiste à étudier l'échantillon seul (§ II.2.2.1.1). Le transport de la tétraline dans le CO<sub>2</sub> supercritique à travers le gel est uniquement gouverné par le phénomène de diffusion. Les équations de diffusion, 2<sup>ème</sup> loi de Fick sont utilisées en considérant les conditions aux limites de convection. Le coefficient de diffusion dans le gel solide est égal au coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$ . Ce modèle est résolu de deux manières : dans un premier temps, la résolution numérique de l'équation différentielle adimensionnelle est réalisée par la méthode des différences finies en utilisant Matlab (**Simulation 1.1**). Dans un second temps, la mécanique des fluides numérique MFN est utilisée pour étudier le transport de la tétraline en résolvant numériquement l'équation de diffusion par le logiciel ANSYS-Fluent (**Simulation 1.2**).

Dans les approches 2 et 3, le système complet échantillon (gel + autoclave) est étudié.

Dans l'approche 2, le gel est supposé être un solide impénétrable au sein duquel la tétraline diffuse comme dans l'approche 1 (§ II.2.2.1.2, cas 1). Dans ce cas le transfert de matière au sein du gel est décrit par l'équation de diffusion de Fick, de coefficient effectif  $D_{eff}$ , sans transport convectif. A l'extérieur du gel, le transport de la tétraline dans le  $CO_2$  supercritique est régi par le phénomène de diffusion-convection et le coefficient de diffusion dans le fluide est égal au coefficient de diffusion moléculaire  $D_{AB}$ . Le problème est traité seulement par la mécanique des fluides numérique MFN (**Simulation 2**).

Dans l'approche 3 l'échantillon est supposé pénétrable et le  $CO_2$  supercritique s'écoule à l'intérieur de la structure fibreuse du gel (§ II.2.2.1.2, cas 2). Dans ce cas le gel est traité comme un milieu poreux. Le transport de la tétraline dans le  $CO_2$  est par conséquent gouverné par le phénomène de diffusion-convection à l'intérieur et à l'extérieur du gel et le coefficient de diffusion est toujours égal au coefficient de diffusion moléculaire de la tétraline dans le  $CO_2$   $D_{AB}$ . Le problème est également traité par la mécanique de fluide numérique MFN (**Simulation 3**).

**Tableau III.1** Approches considérées pour la modélisation du séchage

Approche	Approche 1		Approche 2	Approche 3
Système étudié	Echantillon de gel seul		Autoclave + échantillon impénétrable	Autoclave +échantillon fibreux
Phénomènes modélisés	Diffusion dans le gel		Diffusion à l'intérieur du gel et diffusion-convection à l'extérieur	Diffusion-convection à l'intérieur et à l'extérieur du gel
Résolution numérique	Modèle de diffusion Matlab	Simulation CFD	Simulation CFD	Simulation CFD
Numéro de simulation	<b>Simulation 1.1</b>	<b>Simulation 1.2</b>	<b>Simulation 2</b>	<b>Simulation 3</b>
Paramètres (cf. Tableau II.8)	-Coefficient de diffusion effectif $D_{eff}$ dans le gel -Conditions aux limites de convection		-Coefficient de diffusion $D_{eff}$ dans le gel -Coefficient de diffusion moléculaire $D_{AB}$ à l'extérieur du gel	- Coefficient de diffusion $D_{AB}$ dans le gel et à l'extérieur du gel

Pour la simulation 1.1, les équations différentielles de diffusion dans le gel et les conditions aux limites sont décrites dans le chapitre II (II.2.2.1.1). La méthode des différences finies aux

directions alternées, présentée dans le chapitre précédent est utilisée pour résoudre ces équations par le biais du code Matlab.

Nous allons, dans un premier temps, utiliser les résultats expérimentaux de l'expérience 1 (Tableau II.4) afin de tester les modèles proposés (les trois approches de tableau III.1).

### III .3 Paramètres utilisés en mécanique des fluides numérique MFN

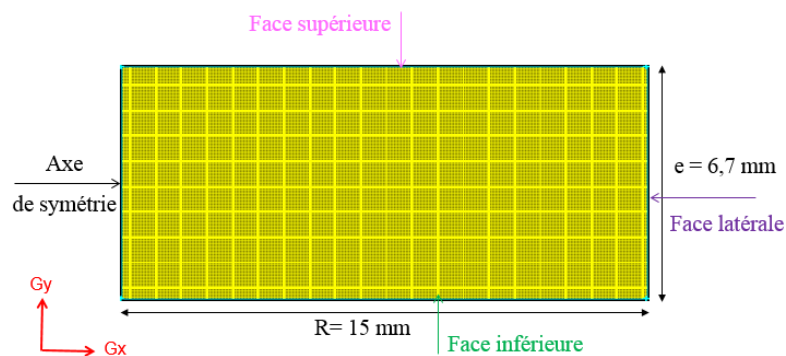
Dans cette partie, nous allons détailler les paramètres utilisés dans les simulations 1.2, 2 et 3.

#### III .3.1 Géométrie et Maillage

Pour toutes les simulations réalisées avec le logiciel ANSYS-Fluent, les géométries et les maillages ont été élaborées avec le logiciel Gambit.

##### III .3.1.1 Système échantillon de gel seul (utilisé pour simulation 1.2)

Dans ce cas, Figure III.2, une géométrie et un maillage bidimensionnels (2D) ont été considérés. Les mailles sont quadrangulaires et le maillage est structuré. Un des deux côtés latéraux est axe de symétrie de révolution.

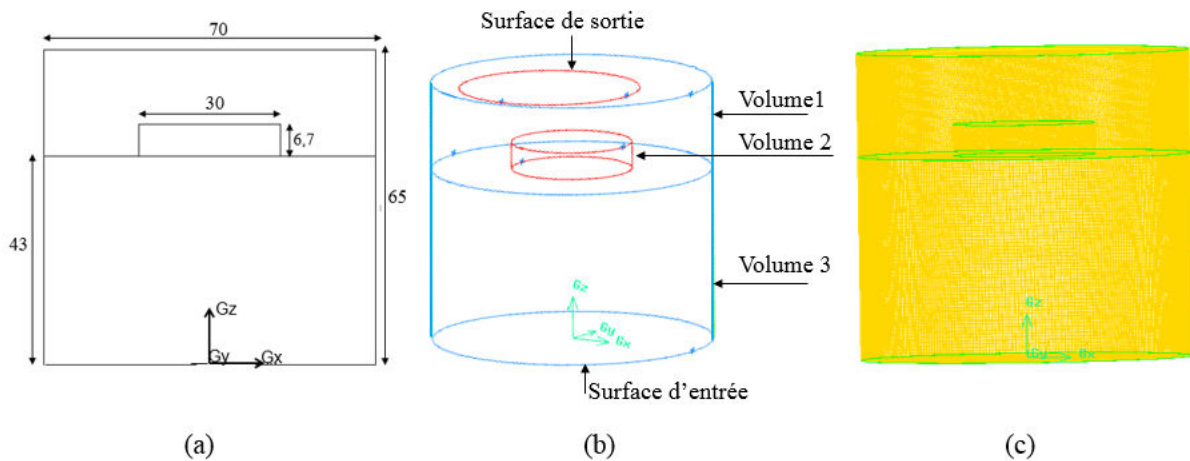


**Figure III.2** Géométrie et maillage 2D de l'échantillon (expérience 1, Tableau II.4)

##### III .3.1.2 Système autoclave +échantillon de gel (simulations 2 et 3)

Dans ce cas, le maillage est tridimensionnel (3D). Le domaine est divisé en 3 parties : le premier volume est le volume libre de fluide entourant l'échantillon, discrétisé avec des mailles tétraédriques, le second volume est l'échantillon maillé avec des mailles tétraédriques, et le 3<sup>ème</sup> volume, représentant le lit de billes sur lequel repose l'échantillon est modélisé comme un milieu poreux et est maillé avec des mailles hexaédriques (Figure III.3)





**Figure III.3** (a) Dimensions du système en mm (b) Géométrie  
(c) maillage du modèle numérique.

### III .3.2 Paramètres de simulation

#### III.3.2.1 Conditions aux limites

##### III.3.2.1.1 Simulation 1.2

Dans la simulation 1.2, les conditions aux limites appliquées sont des conditions aux limites de type flux convectif. Comme précisé sur la Figure III.2, l'axe  $r = 0$  est un axe de symétrie. Le même coefficient de transfert  $k = 1,99 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ , calculé dans le chapitre II a été introduit sur les trois faces : faces supérieure, inférieure et latérale.

##### III.3.2.1.2 Simulation 2 et simulation 3

Dans les simulations 2 et 3, la vitesse de l'écoulement de  $\text{CO}_2$  est imposée à l'entrée de l'autoclave. Un débit de  $\text{CO}_2$  de  $Q = 729 \text{ g/h}$  est considéré, donc une vitesse d'entrée  $u = 6,81 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ . Sur les parois solides (autoclave et échantillon pour la simulation 2), une condition d'adhérence est appliquée.

#### III.3.2.2 Méthodes numériques

##### III .3.2.2.1 Simulation 1.2

Pour la simulation 1.2, le schéma numérique « QUICK » a été choisi pour discrétiser le terme convectif et le modèle d'interpolation standard de Fluent a été choisi pour discrétiser le terme de pression. Pour résoudre l'équation de transport de la tétraline, le schéma du premier ordre du schéma numérique « QUICK » a été choisi.

### III.3.2.2.2 Simulation 2 et simulation 3

En ce qui concerne la discrétisation du terme convectif, l'approche « second order upwind » a été utilisée. Le modèle d'interpolation standard a été conservé pour le terme de pression. Pour résoudre l'équation de transport de la tétraline, le schéma du premier ordre « First order Upwind » a été choisi.

### III .3.2.3 Paramètres utilisés

Les paramètres utilisés dans les simulations de mécanique des fluides numériques sont présentés dans le Tableau III.2.

**Tableau III.2** Paramètres utilisés dans les simulations 2 et 3

Porosité du lit des billes [234]	0,387
Perméabilité du CO <sub>2</sub> dans le lit de billes (m <sup>2</sup> ) [230]	10 <sup>-7</sup>
Porosité du gel [198]	0,97
Perméabilité dans le gel poreux (m <sup>2</sup> ) [235]	1,29×10 <sup>-13</sup>

## III .4 Résultats

### III.4.1 Diffusion dans l'échantillon (Simulation 1)

Concernant la simulation 1, plusieurs tests de validations ont été réalisés.

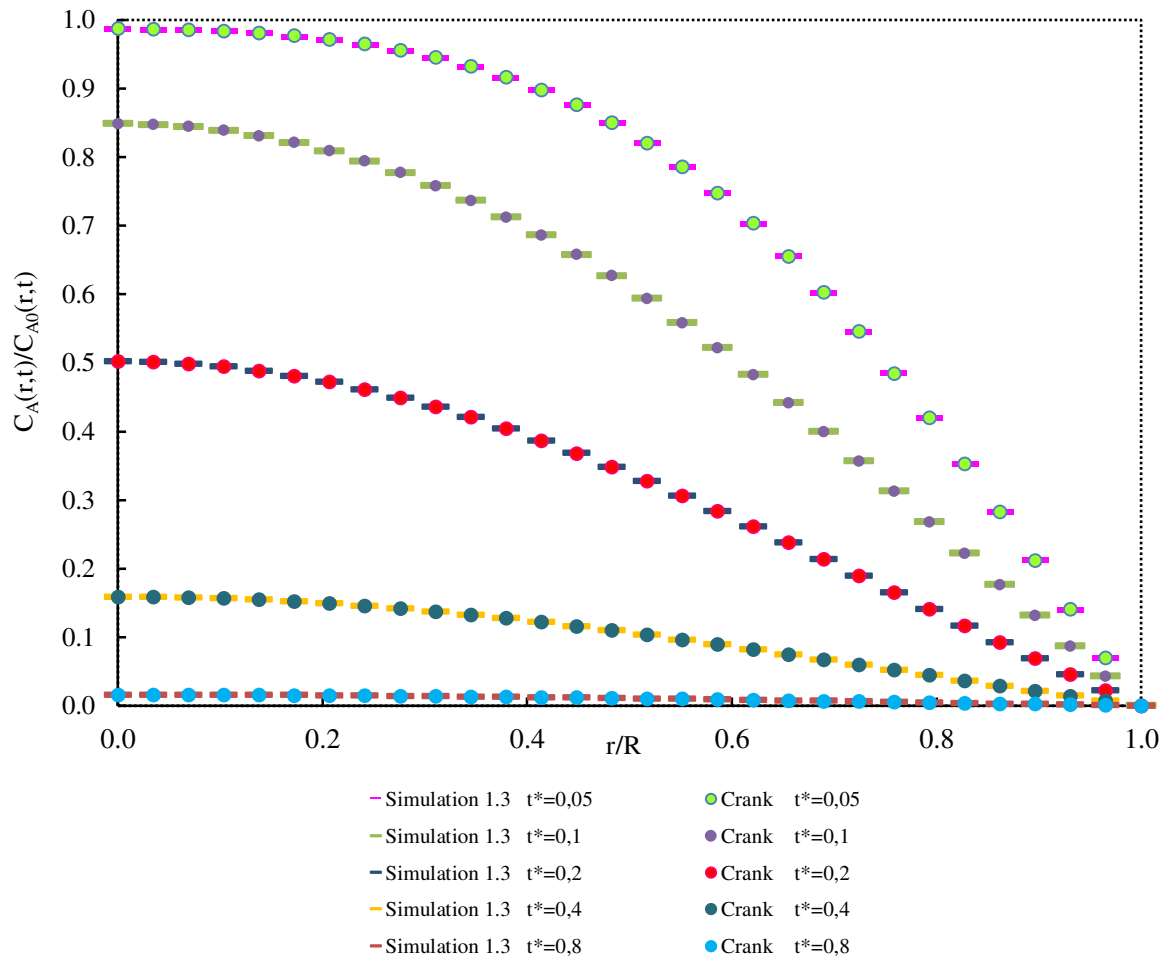
#### III.4.1.1 Validation du modèle de diffusion

- Validation par comparaison avec la solution semi-analytique de Crank (conditions aux limites de concentration imposée)

Dans cette partie, nous comparons la solution semi-analytique donnée par Crank [215] dans le cas d'un cylindre infini et la solution de notre modèle de diffusion considérant un cylindre de hauteur  $e$  grande par rapport au rayon  $R$  ( $e = 1000 \times R$ ). Nous rappelons que les conditions aux limites de type concentration imposée ont été appliquées. La résolution numérique du modèle de diffusion a été réalisée pour un maillage avec  $N = 50$  points dans la direction  $r$  et  $M = 3000$  points, dans la direction  $z$ . Cette simulation de validation est nommée **Simulation 1.3**.

Sur la Figure III.4, sont comparés les profils de concentration radiale de la simulation 1.3 et la solution analytique de Crank à différents instants adimensionnels ( $t^* = \frac{t D_{\text{eff}}}{R^2}$ )  $t^* = 0,05$ ;  $t^* =$

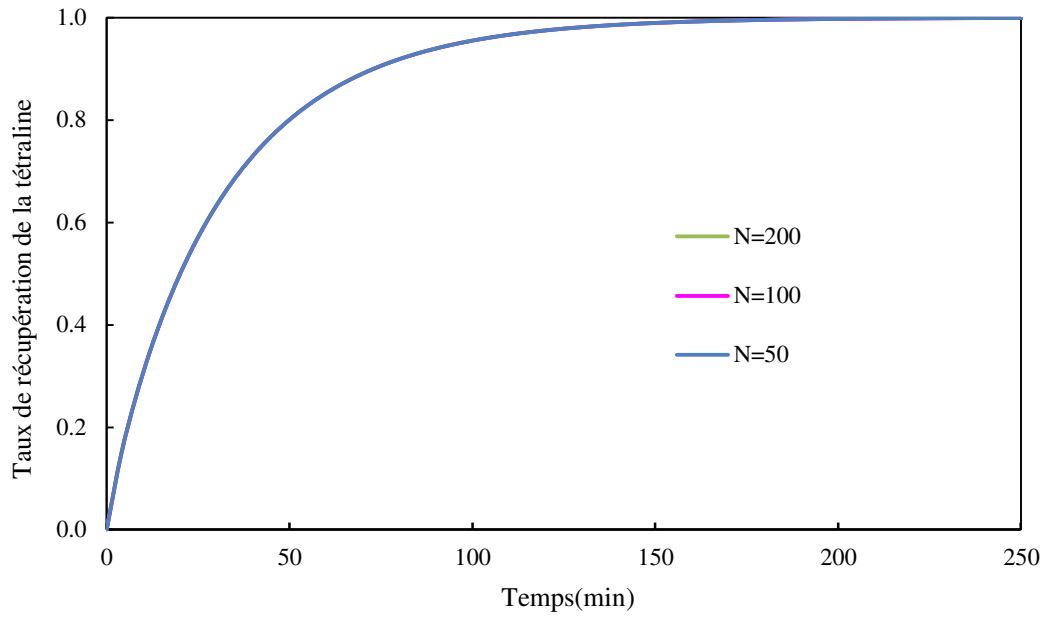
0,1;  $t^* = 0,2$  ; $t^* = 0,4$ ;  $t^* = 0,6$  et  $t^* = 0,8$ . Nous observons que les profils de concentrations sont en très bon accord, indiquant que la méthode de résolution du modèle de diffusion est correcte. Ainsi, elle reste valable même si nous changeons les conditions aux limites de conditions aux limites de concentration imposée aux conditions aux limites de flux convectif qui sont les conditions aux limites réelles.



**Figure III.4** Profil de concentration radiale en fonction de la distance par rapport au centre de gel à différents temps adimensionnels  $t^*$  pour la simulation 1.3 et la solution de Crank.

- Validation de la simulation 1.1 : étude d'indépendance du maillage

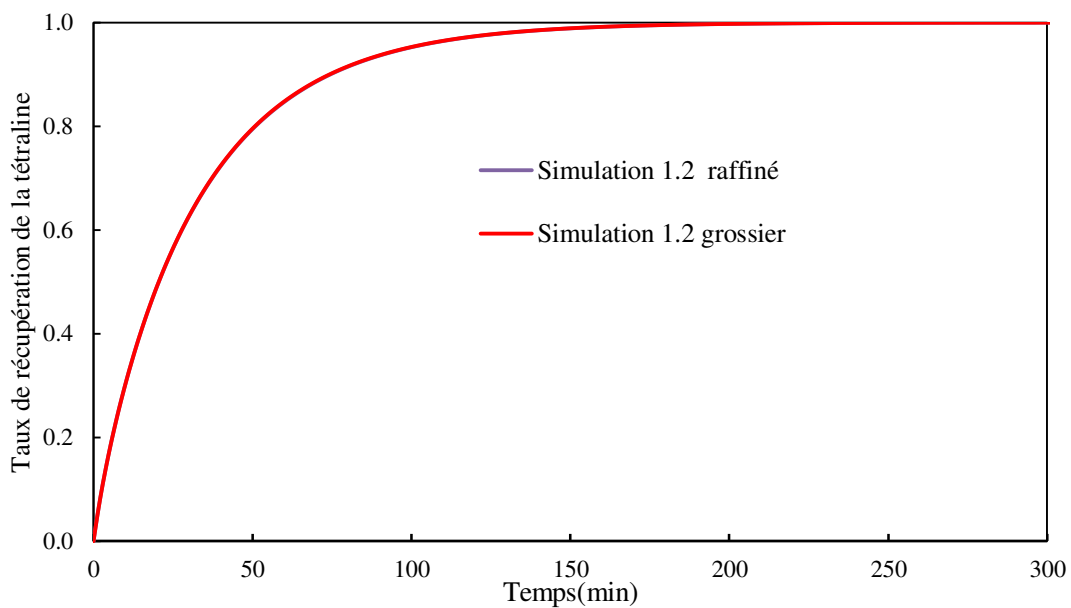
Plusieurs tailles de mailles ont été considérées lors des simulations avec le logiciel Matlab. Successivement,  $N = 50, N = 100, N = 200$  points de discrétisations dans les 2 directions  $r$  et  $z$  ont été testés (Figure III.5). Les solutions obtenues pour les différents maillages sont identiques, montrant un degré de raffinement suffisant. Nous avons donc choisi le maillage le moins raffiné pour les calculs ultérieurs, avec un nombre de points  $N=50$  dans les directions  $r$  et  $z$ .



**Figure III.5** Etude d'indépendance du maillage : nombre de points de discrétisation pour la simulation 1.1

- Validation de la simulation 1.2 : étude d'indépendance du maillage

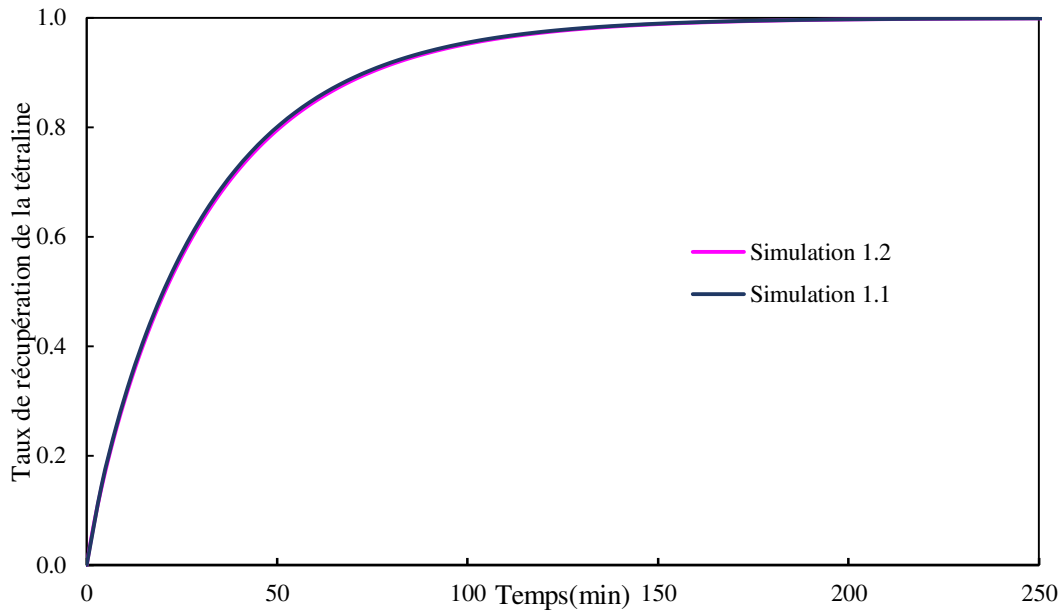
Pour valider le maillage utilisé pour la simulation 1.2, deux maillages ont été testés, un maillage grossier et un maillage raffiné de tailles respectives 40 200 et 447 000 mailles. Les résultats obtenus avec les deux maillages sont identiques, Figure III.6. Le maillage grossier, moins coûteux en temps de calcul, a alors été adopté pour toutes les simulations 1.2.



**Figure III.6** Etude d'indépendance du maillage utilisé pour la simulation 1.2

- Comparaison des simulations 1.1 et 1.2

Nous avons comparé la solution numérique du modèle de diffusion, obtenue par la méthode des différences finies avec le logiciel Matlab, (simulation 1.1) et la solution numérique obtenue avec le logiciel de MFN ANSYS-Fluent (simulation 1.2). Dans les deux simulations, les conditions aux limites sont de type convectif (loi de Newton) et le même coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}}$  a été introduit. La figure III.7 montre que les deux méthodes donnent des résultats identiques.



**Figure III.7** Cinétique de séchage avec la simulation 1.1 et simulation 1.2

### III.4.1.2 Résultats de diffusion dans l'échantillon

- Séchage du gel

Les Figures III.8 et III.9 montrent l'évolution du séchage au cours du temps. Les contours de concentration à l'intérieur du gel ont été déterminés pour différents instants adimensionnels  $t^* = \frac{t D_{\text{eff}}}{R^2} = 2,1 \times 10^{-5} \times t$ . Nous pouvons observer une zone de concentration maximale au centre du gel, symétrique par rapport au plan  $z = e/2$  et par rapport à l'axe  $r = 0$  ; ceci est dû au fait que nous avons pris un coefficient de transfert moyen  $k$  identique sur toutes les faces ( $r = R$ ,  $z = 0$  et  $z = e$ ). Au cours de temps, la zone de forte concentration se réduit et la concentration diminue en tous les points du gel.

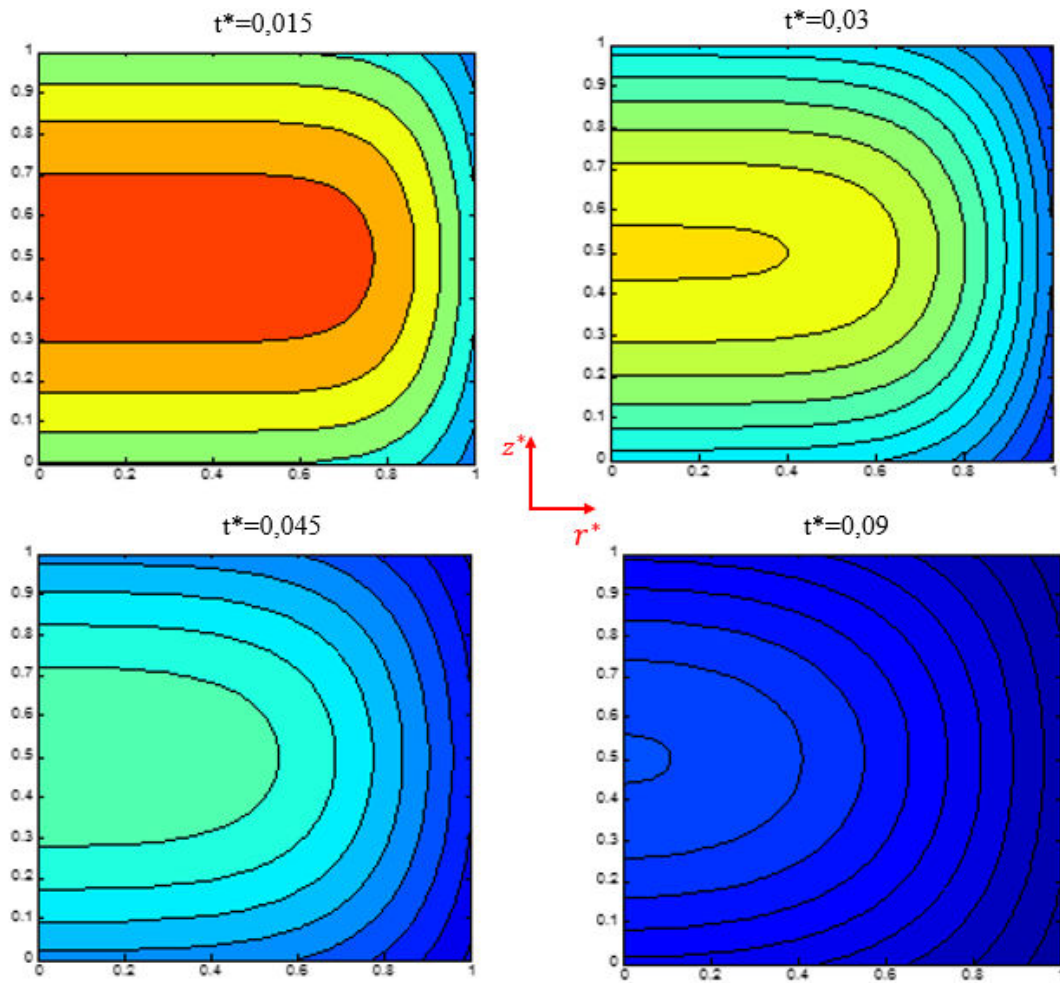
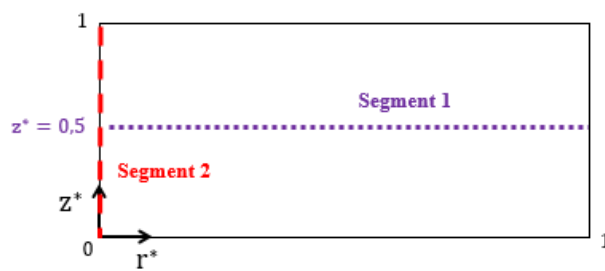
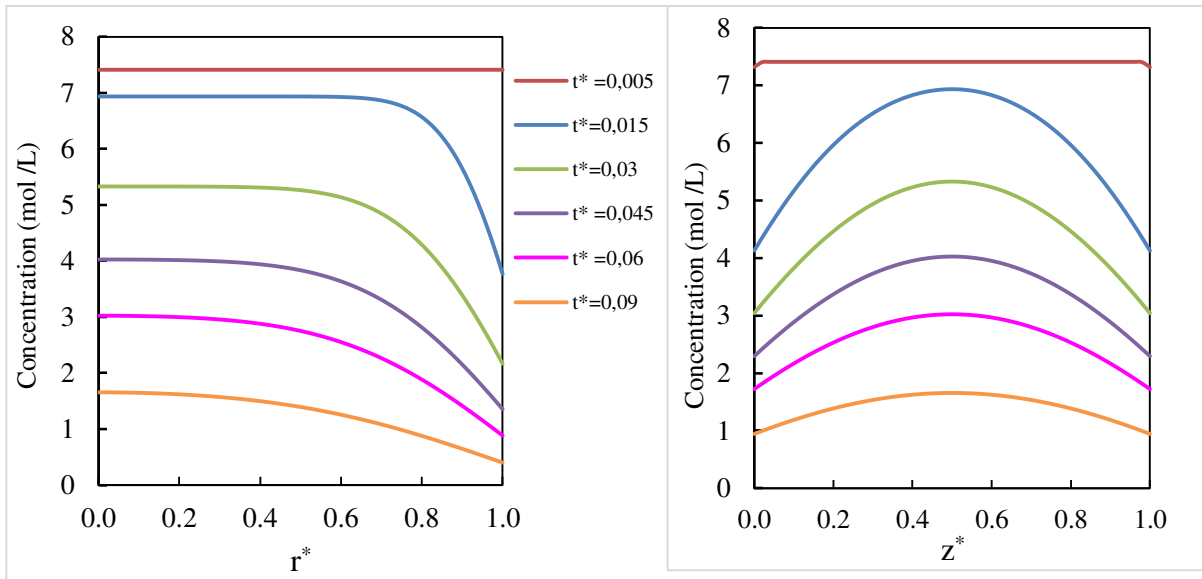


Figure III.8 Contours de concentration ( $C_A^*(r^*, z^*)$ ) à différents instants adimensionnels  $t^*$



a : Schéma de principe du gel

Présentation des segments 1 et 2 utilisés pour le traçage des profils de concentration de la téraline (résultats simulation 1.1)



b : Profil de concentration radiale sur le segment 1

à  $z^* = 0,5$

c : Profil de concentration axiale sur le segment

à  $r^* = 0$

**Figure III.9** Profil de concentration de la tétraline dans la direction radiale et axiale de gel  
(la simulation 1.1)

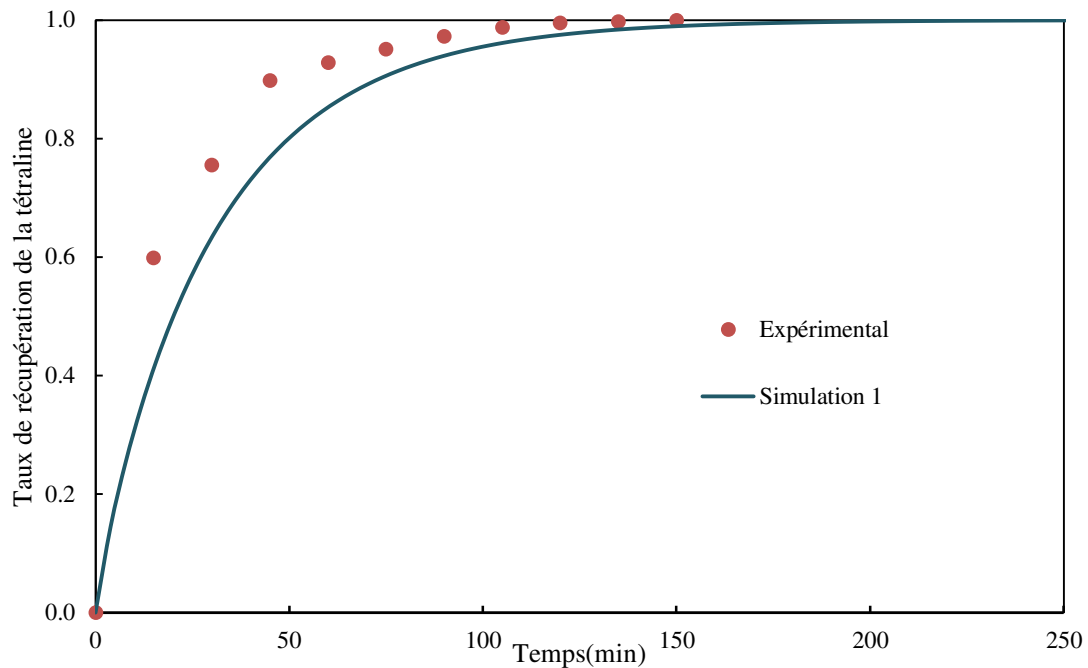
- Comparaison des taux de récupération théoriques et expérimentaux

Le taux de récupération théorique de tétraline TR est calculé par la relation suivante :

$$TR_{\text{théo}} = 1 - \frac{\text{masse de la tétraline dans l'échantillon à } t}{\text{masse de la tétraline initiale dans l'échantillon}} \quad (\text{III.1})$$

$$TR_{\text{théo}} = 1 - \frac{\iint C_{i,j} 2\pi r dr dz}{\text{masse de la tétraline initiale dans l'échantillon}} \quad (\text{III.2})$$

Les taux de récupération théoriques et expérimentaux sont présentés en fonction de temps, Figure III.10. La quantité de tétraline extraite des pores du gel augmente en fonction du temps. Pour les conditions expérimentales de séchage, les deux profils de séchage (expérimental et théorique) indiquent qu'une grande quantité de tétraline est éliminée au début de l'expérience. Un taux d'extraction de 75% a été obtenu à  $t = 30$  min lors de l'expérience et une valeur de  $t = 45$  min a été obtenu par la simulation 1.1.



**Figure III.10** Comparaison de cinétique de séchage théorique (simulation 1) et cinétique de séchage expérimentale

Le modèle de diffusion associé à l'approche 1, pour l'élimination de la tétraline des pores de l'organogel par le séchage supercritique, prédit de façon satisfaisante l'évolution du séchage. Cependant, la cinétique de séchage théorique est moins rapide que la cinétique expérimentale. Cela peut être expliqué par plusieurs raisons :

- Le débit de CO<sub>2</sub> et les pressions dans les séparateurs n'étaient pas constants pendant le séchage. Le débit de CO<sub>2</sub> moyen utilisé pour la simulation a été calculé en moyennant les débits massiques relevés toutes les 15 minutes pendant le séchage. Pourtant, une augmentation brusque et transitoire de débit peut provoquer une importante extraction de tétraline.
- Les coefficients de diffusion et de transfert de matière ont été estimés par des corrélations de la littérature. La sous-estimation éventuelle de l'un de ces deux paramètres produit une augmentation de la durée de séchage théorique.

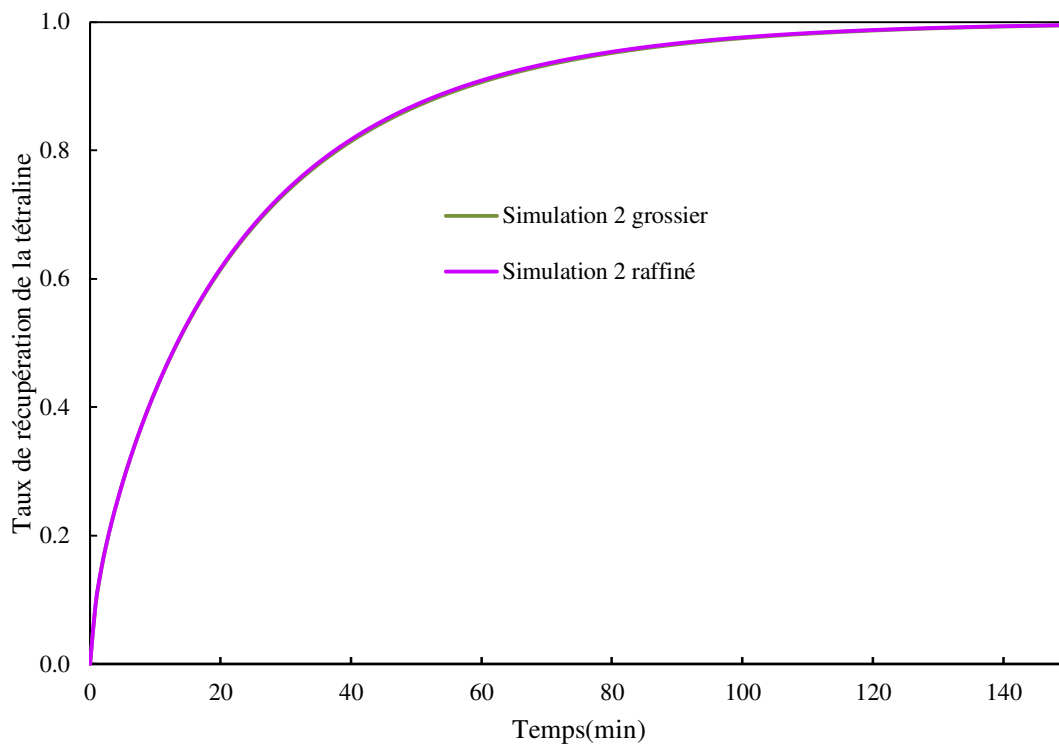
La deuxième hypothèse sera vérifiée par l'approche 2. Dans cette approche, nous considérons à la fois l'échantillon et le CO<sub>2</sub> circulant dans l'autoclave. Le transfert de matière a lieu par diffusion à l'intérieur de l'organogel et par diffusion-convection dans l'autoclave.



### III.4.2 Convection diffusion dans l'autoclave

#### III.4.2.1 Validation des simulations 2 et 3: étude d'indépendance du maillage

Pour valider le maillage utilisé pour les simulations 2 et 3, deux maillages ont été testés, un maillage grossier et un maillage raffiné de tailles respectives 3 302 859 et 6 557 352 mailles. Les résultats obtenus avec les deux maillages sont identiques (Figure III.11). Le maillage le moins raffiné, conduisant à des temps de calcul plus court, est donc utilisé par la suite pour les simulations 2 et 3.



**Figure III.11** Etude d'indépendance du maillage utilisé pour la simulation 2 et pour la simulation 3

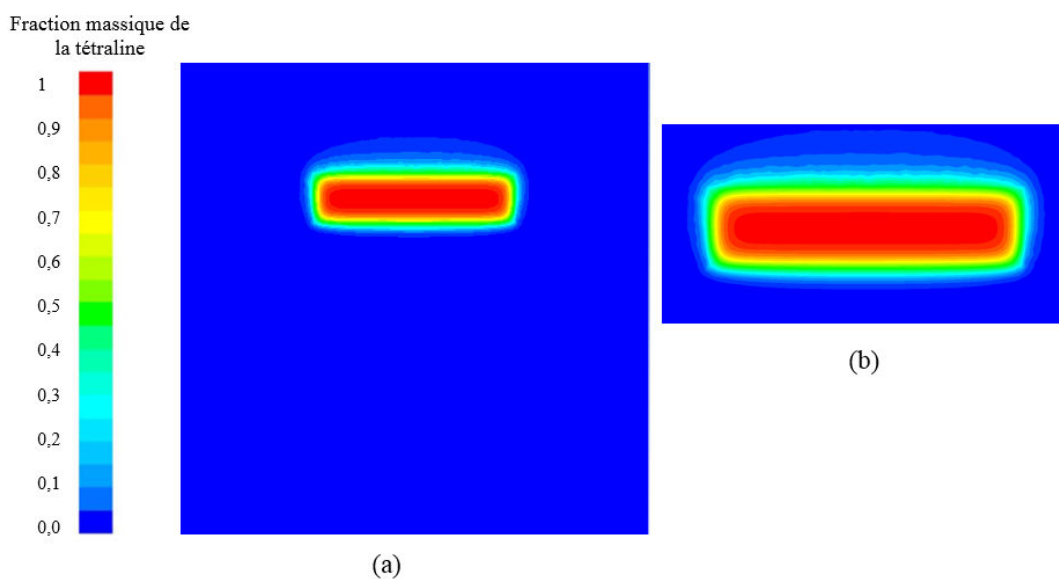
#### III .4.2.2 Résultats de Convection diffusion dans l'autoclave

##### III .4.2.2.1 Résultats de la 2<sup>ième</sup> Approche : autoclave + échantillon solide impénétrable (simulation 2)

- Contours de fraction massique de tétraline dans l'autoclave et le gel

Dans cette simulation, nous simulons le transport de tétraline dans l'organogel et dans le courant de CO<sub>2</sub> dans l'autoclave. L'organogel est considéré comme un solide impénétrable (pas d'écoulement en son sein), dans lequel la tétraline est transportée uniquement par diffusion. La tétraline est transportée par convection-diffusion dans le fluide entourant l'organogel. Cette simulation a été réalisée avec un pas de temps de  $\Delta t = 50$  s (Figure III.12), soit à peu près un

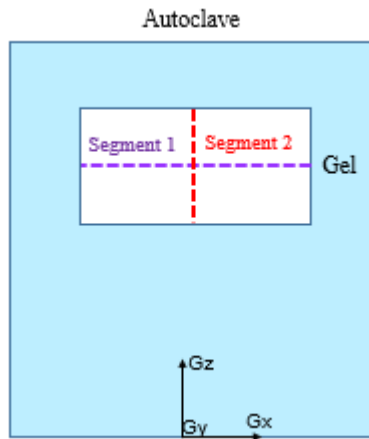
millième du temps caractéristique de diffusion  $t_{car} = R^2/D_{eff} = 46\,875$  s. Pour suivre l'évolution du séchage, les contours de la fraction massique de tétraline ont été tracés à différents instants dans un plan vertical coupant l'autoclave, Figure III.12. Ils montrent clairement que la concentration dans le fluide entourant le gel est proche de zéro  $C_\infty \approx 0$ , indiquant que la tétraline extraite du gel quitte l'autoclave immédiatement avec le  $CO_2$  sortant de l'extracteur. Les contours de concentration dans le gel montrent de nouveau que le gel est séché progressivement des parois vers le centre. Ceci est conforme avec les contours de concentration de tétraline trouvés avec la simulation 1.



**Figure III.12** (a) Contour de la fraction massique de la tétraline dans l'autoclave à  $t=150$  s  
(b) zoom sur le gel (simulation 2)

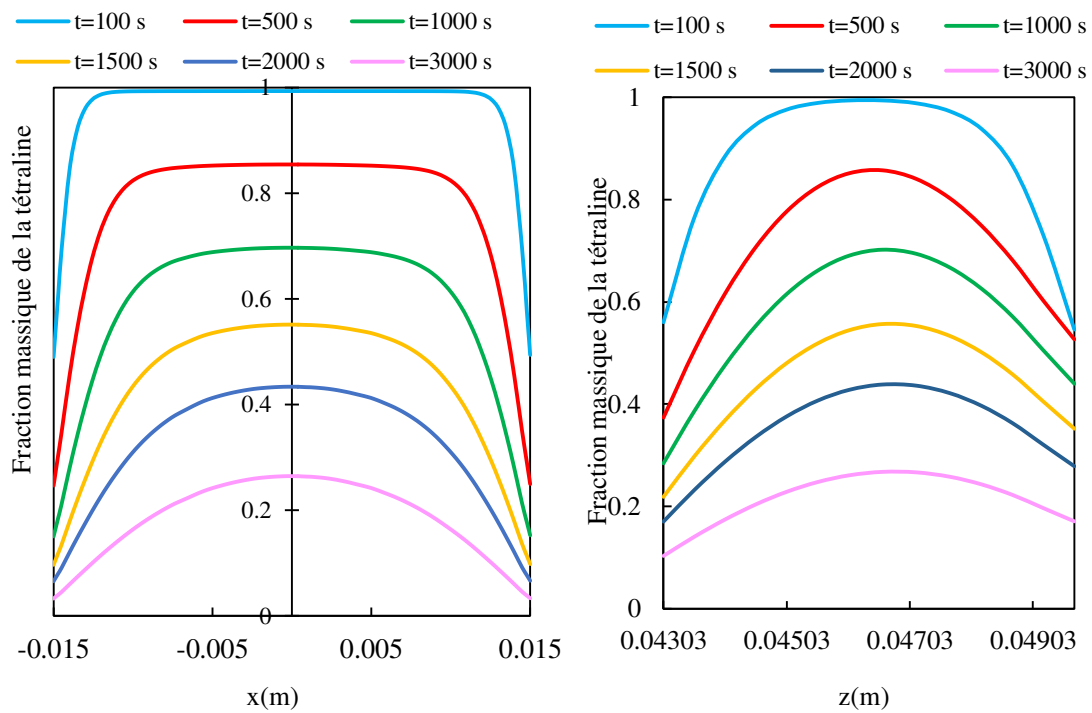
- Profils de concentration (fraction massique de la tétraline dans le gel)

La Figure III.13 présente les profils de fraction massique de tétraline à différents instants,  $t = 100$  s,  $t = 500$  s,  $t = 1000$  s,  $t=2000$  s,  $t = 3000$  s, dans la direction radiale et dans la direction axiale. Ils montrent, comme dans la simulation 1, que la concentration est maximale au centre du gel, et qu'elle diminue en se rapprochant des parois. Cette concentration diminue au cours de temps en chaque point. Nous pouvons noter dans ce cas, que les profils axiaux ne sont pas symétriques par rapport au plan  $z = e/2$  et que cette dissymétrie s'accroît au cours du temps. Ceci est dû au fait que le transport convectif est différent sur les 3 surfaces frontières du gel.



a) Schéma de principe de l'autoclave +gel

Présentation des segments 1 et 2 utilisés pour le traçage des concentrations de la tétraline  
(Résultats de la simulation 2)



b) profil de concentration radiale sur le segment 1 à z au milieu du gel

c) profil de concentration axiale sur le segment 2 à x au milieu du gel

**Figure III.13** Profil de concentration de la tétraline (fraction massique) dans la direction radiale et axiale du gel (simulation 2)

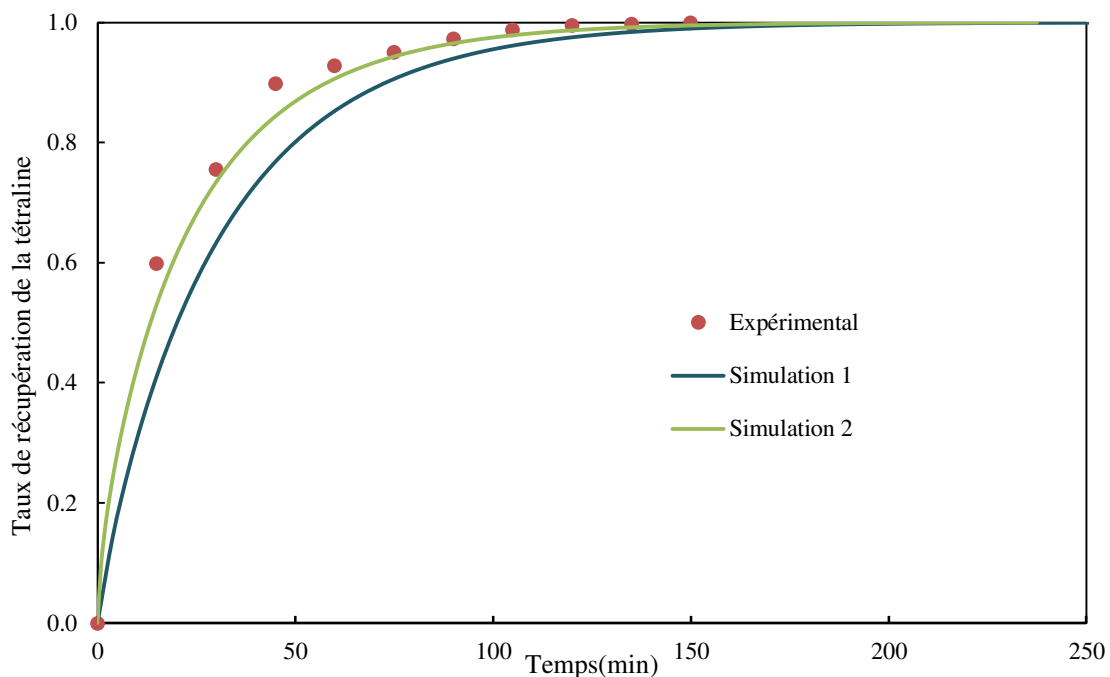
- Taux de récupération de la tétraline

Pour cette approche, nous avons déterminé le taux de récupération de tétraline  $TR_{CFD}$  défini comme :

$$TR_{MFN} = 1 - \frac{\text{masse de la tétraline dans l'échantillon à } t}{\text{masse de la tétraline initiale dans l'échantillon}} \quad (\text{III. 3})$$

$$TR_{MFN} = 1 - \frac{\iiint \rho_{\text{totale}} * \text{fraction massique de la tétraline} * dv}{\text{masse de la tétraline initiale dans l'échantillon}} \quad (\text{III. 4})$$

L'évolution du taux  $TR_{MFN}$  est présentée Figure III.14. Le taux d'extraction élevé au début est attribué au fort flux convectif de la tétraline à partir de la surface de l'organogel du fait d'un fort gradient de concentration entre la surface et le courant de  $CO_2$  supercritique. Les cinétiques de séchage simulées (simulations 1 et 2) et expérimentales sont comparées sur la Figure III.14. La simulation 2 prédit une cinétique plus rapide que la simulation 1 et plus proche de la cinétique expérimentale. Ainsi, malgré l'utilisation du même coefficient de diffusion dans le gel, les deux simulations ne donnent pas le même profil de cinétique de séchage. Cela peut être dû à une sous-estimation, dans la simulation 1, du coefficient de transfert  $k$  estimé par une corrélation de la littérature. Nous appellerons par la suite ce coefficient  $k_{\text{corr}}$ .



**Figure III.14** Comparaison de cinétiques de séchage simulation 2, simulation1 et cinétique de séchage expérimentale

- Estimation des coefficients de transfert  $k$  à partir des simulations de MFN

Pour connaître l'ordre de grandeur des coefficients de transfert convectif, nous avons estimé localement les flux traversant les frontières du gel à partir des résultats de la simulation 2. Le flux de tétraline sortant de la face supérieure du gel s'écrit

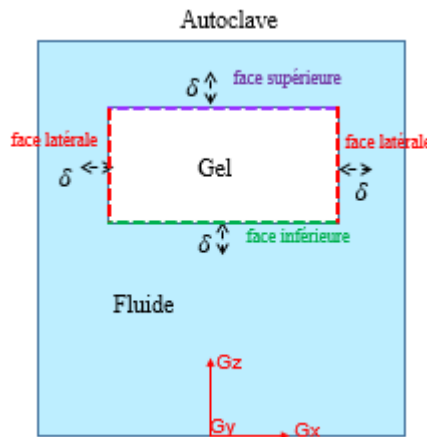
$$N_{Az} = -D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=z_i} \approx \frac{C_{Ai\delta} - C_{Ai}}{\delta} \quad (\text{III. 5})$$

où  $C_{Ai}$  est la valeur de la concentration de tétraline sur la face et  $C_{Ai\delta}$  est la concentration à une distance  $\delta = 1$  mm de la face. Par ailleurs, la loi de Newton s'écrit

$$N_{Az} = k_z(C_{Ai} - C_{\infty}) \quad (\text{III. 6})$$

où  $C_{\infty}$  est la concentration loin de la face. Par identification des équations III.5 et III.6, nous obtenons :

$$k_z = -\frac{D_{AB}}{\delta} \times \frac{C_{Ai\delta} - C_{Ai}}{C_{Ai} - C_{\infty}} \quad (\text{III. 7})$$



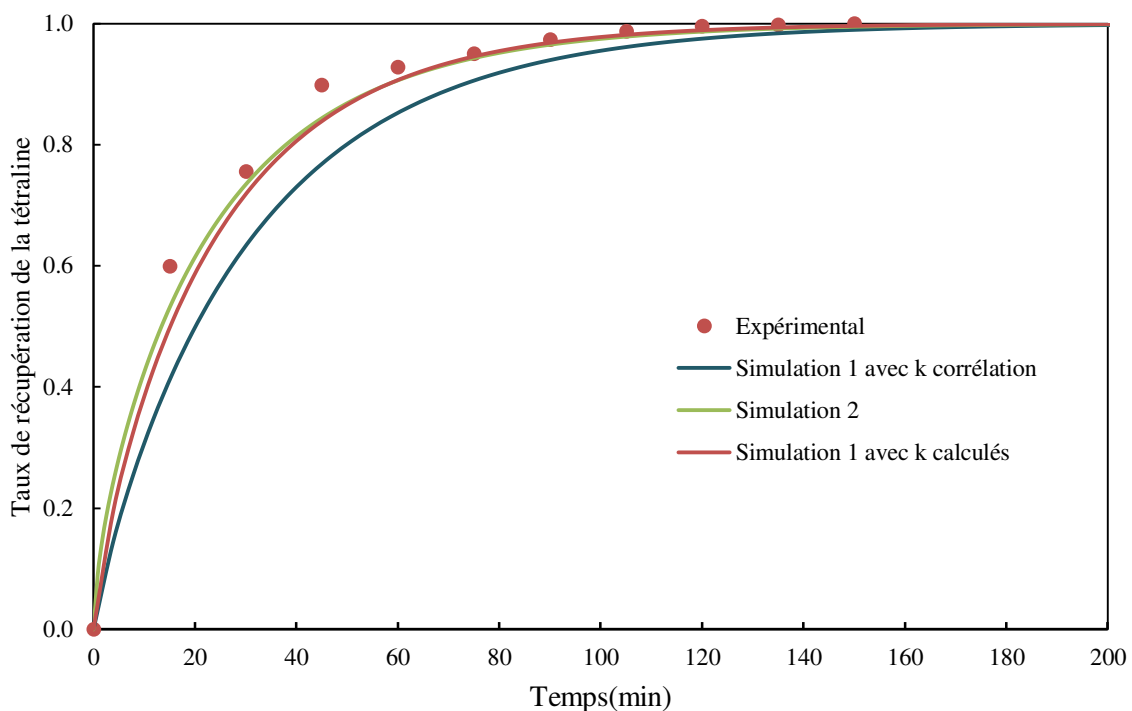
**Figure III.15** Coupe verticale du système organogel + autoclave. Définition des paramètres utilisés pour l'estimation des coefficients de transfert convectif.

Le calcul a été effectué en 5 points différents sur la face supérieure de l'échantillon, 5 points sur la face inférieure et 10 points sur la face latérale, Figure III.15. Les moyennes arithmétiques obtenues pour chaque face valent

$$k_{\text{num}}^{\text{sup}} = 2,11 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}, k_{\text{num}}^{\text{inf}} = 3,79 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} \text{ et } k_{\text{num}}^{\text{lat}} = 3,84 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} \quad (\text{III. 8})$$

pour les faces supérieure, inférieure et latérale respectivement. Le coefficient de transfert sur la face supérieure est assez proche du coefficient calculé par la corrélation  $k_{\text{corr}} = 1,99 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  et utilisé dans la simulation 1. En revanche, les coefficients des faces inférieure et latérale sont presque égaux et leur valeur est presque deux fois supérieure à la valeur obtenue par la corrélation. Ceci semble expliquer l'écart entre les simulations 1 et 2.

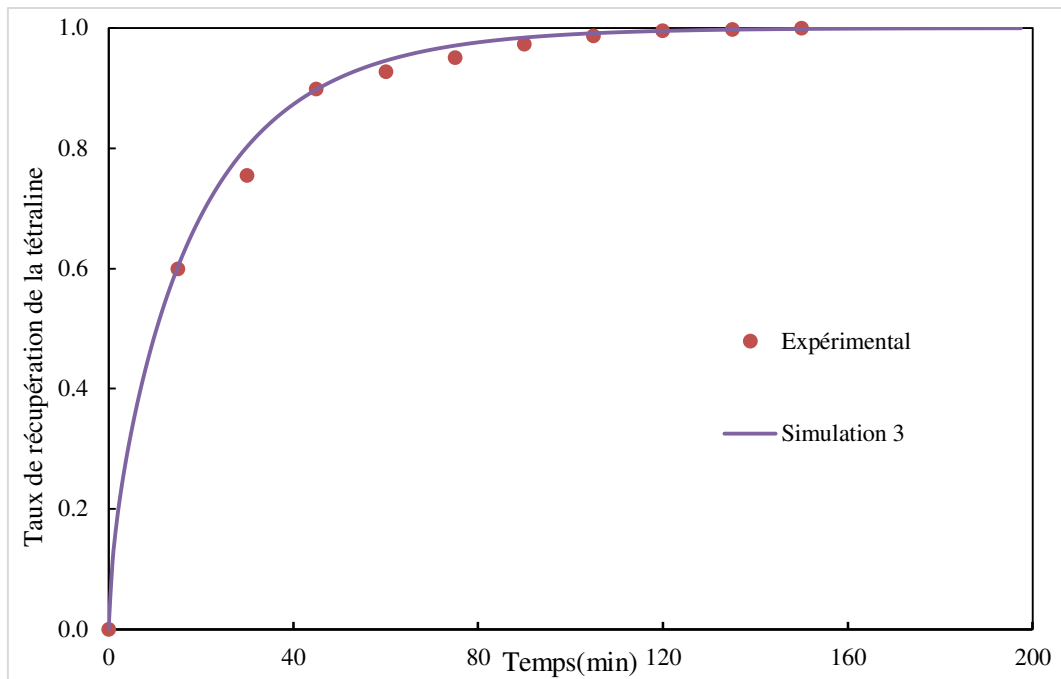
Pour en avoir le cœur net, la simulation 1 a été réalisée à nouveau avec les coefficients de transfert calculé d'après la simulation 2, équation III.8. La nouvelle courbe de récupération obtenue est presque confondue avec la courbe issue de la simulation 2 et elle est très proche des points expérimentaux (Figure III.16). Ce résultat montre la forte sensibilité de la cinétique de séchage vis-à-vis des coefficients de transfert. Il confirme en outre que la corrélation que nous avons utilisée pour le coefficient de transfert a largement sous-estimé ce paramètre. Rappelons que cette corrélation était limitée à une gamme de rapport d'aspect  $0,5 \leq e/D \leq 8$  alors qu'il vaut dans notre cas 0,22.



**Figure III.16** Comparaison de la cinétique expérimentale avec les cinétiques théoriques obtenues par simulation 2, simulation 1 avec  $k_{corr}$ , et simulation 1 avec k calculés d'après la simulation 2

#### III.4.2.2.2 Résultats de la 3<sup>ième</sup> Approche : autoclave + échantillon fluide fibreux (Simulation 3)

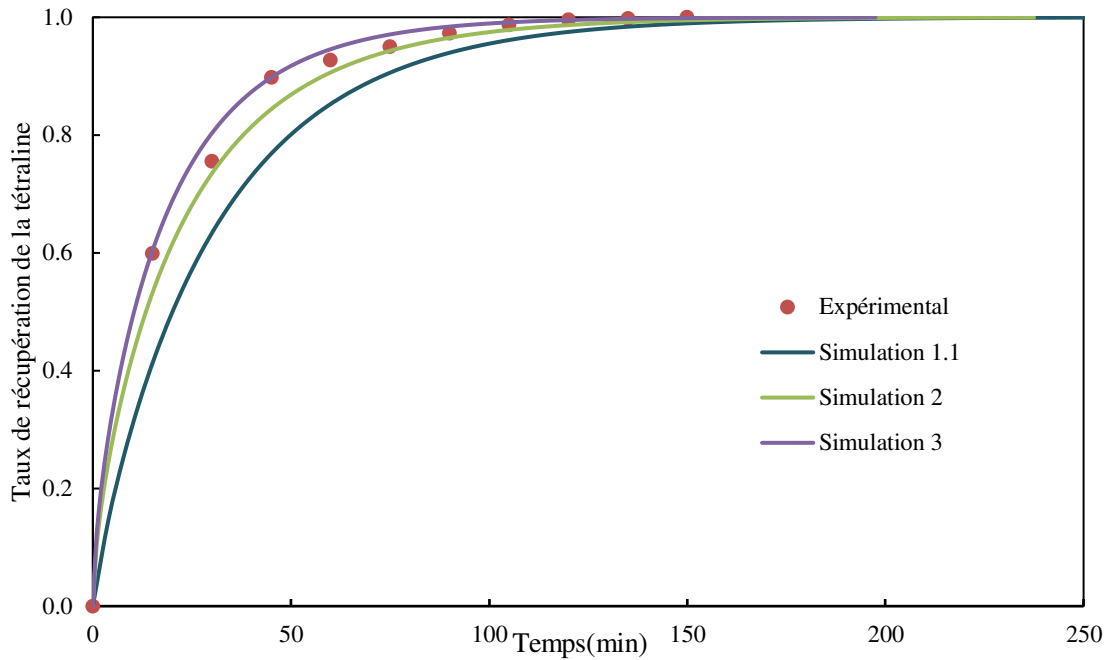
Dans cette approche le gel est considéré comme un fluide fibreux et la pénétration du  $CO_2$  dans le gel est possible. La porosité est très élevée mais la perméabilité reste faible. La cinétique de séchage théorique associée à cette approche représentée, Figure III.17, est très proche des données expérimentales.



**Figure III.17** Comparaison de la cinétique de séchage obtenu avec la simulation 3 et la cinétique de séchage expérimentale

### III .4.3 Comparaison des différentes approches

Trois approches ont été utilisées pour modéliser la cinétique de séchage, mais chaque approche donne une cinétique différente des autres (Figure III.18). L'approche 3 donne la cinétique la plus proche de la cinétique expérimentale avec un écart de 5,6% suivant la méthode des moindres carrés. Les simulations 2 et 1 donnent des cinétiques moins proches de la cinétique expérimentale avec des écarts de 9,42% et 26,45% respectivement. Le gel semble se comporter plutôt comme un milieu fibreux pénétrable : les fibres ne constituent pas d'obstacles vis à vis de la pénétration de fluide. En conséquence, la matrice fibreuse peut être assimilée à un tamis dans lequel le soluté peut diffuser librement et son trajet diffusionnel n'est pas limité par sa présence.



**Figure III.18** : Comparaisons de différentes cinétiques de séchages théoriques et de la cinétique expérimentale

- Etude de la sensibilité des cinétiques au débit de CO<sub>2</sub>

Pour discriminer les cinétiques de séchage données par la simulation 2 et la simulation 3, nous avons regardé l'effet du débit du CO<sub>2</sub> sur les deux cinétiques. Pour réaliser cet objectif, les simulations 2 et 3 ont été effectuées pour plusieurs valeurs de débit de CO<sub>2</sub> de 50g/h à 1700g/h. Cette gamme de débit a été choisie pour couvrir tous les débits qui peuvent être utilisés expérimentalement. Les Figure III.19 et Figure III.20 représentent respectivement l'effet du débit sur les simulations 2 et 3. Dans les deux cas, la cinétique devient plus rapide quand le débit augmente. Le débit a un effet non négligeable. Pour cette raison l'écart relatif entre les deux simulations pour chaque débit a été calculé par la formule suivante :

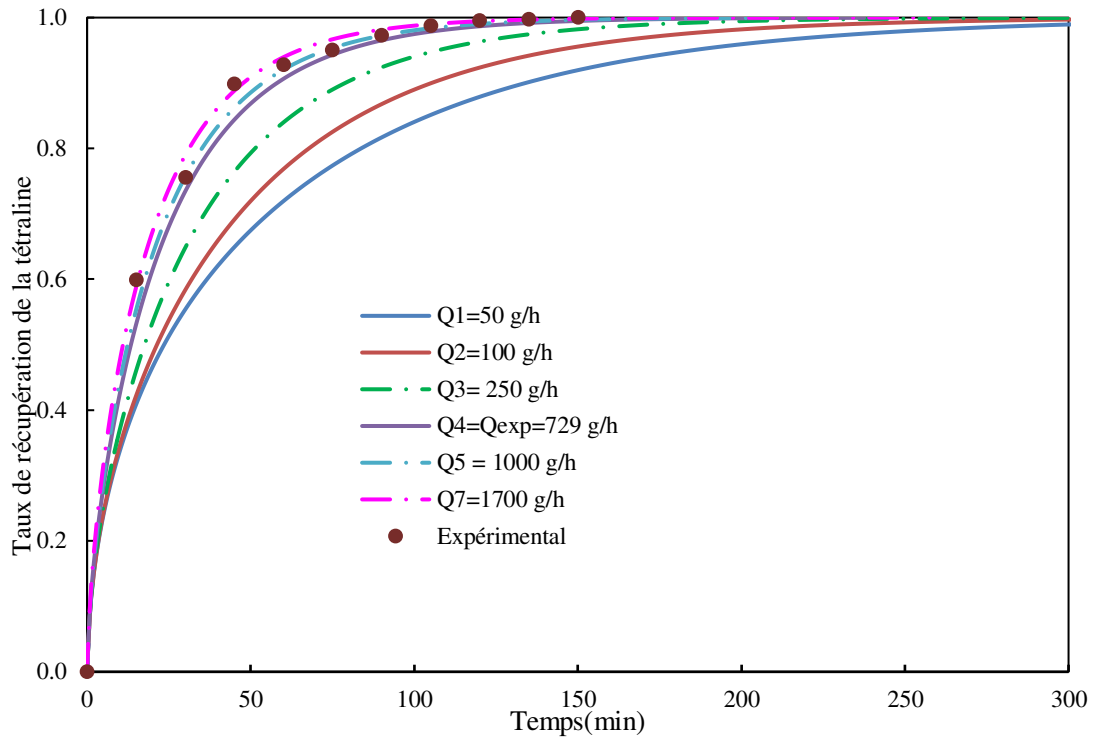
$$\text{Ecart relatif} = \frac{|\text{simulation 2} - \text{simulation 3}|}{\text{simulation 3}} \quad (\text{III. 13})$$

Ces écarts relatifs notés dans le Tableau III.3 sont presque les mêmes pour chaque débit étudié. Ceci rend la discrimination entre les deux simulations 2 et 3 difficile.

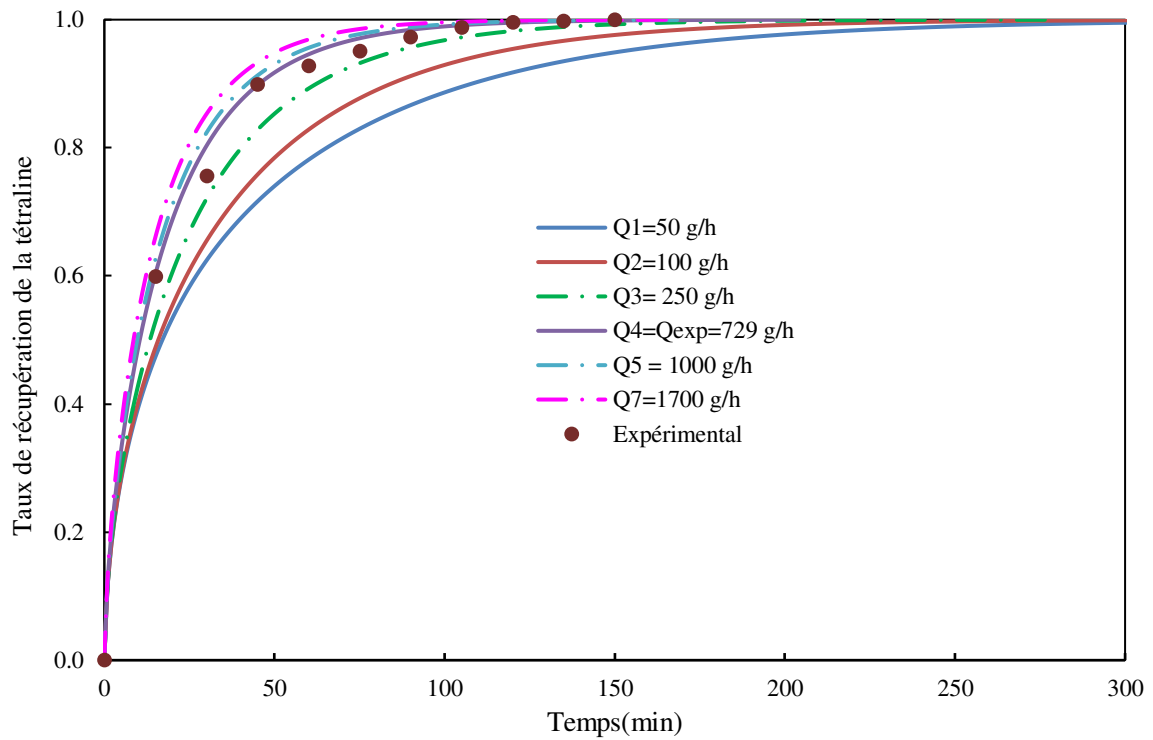
**Tableau III.3** Ecarts relatifs entre les simulations 2 et 3 pour différents débits étudiés

Débit de CO <sub>2</sub> (g/h)	50	100	250	729	1000	1700
Ecart relatif entre les cinétiques de séchage données par simulation 2 et 3(%)	7,66	6,96	5,84	4,56	4,24	3,77





**Figure III.19** Effet du débit sur la simulation 2 (Echantillon : solide impénétrable)

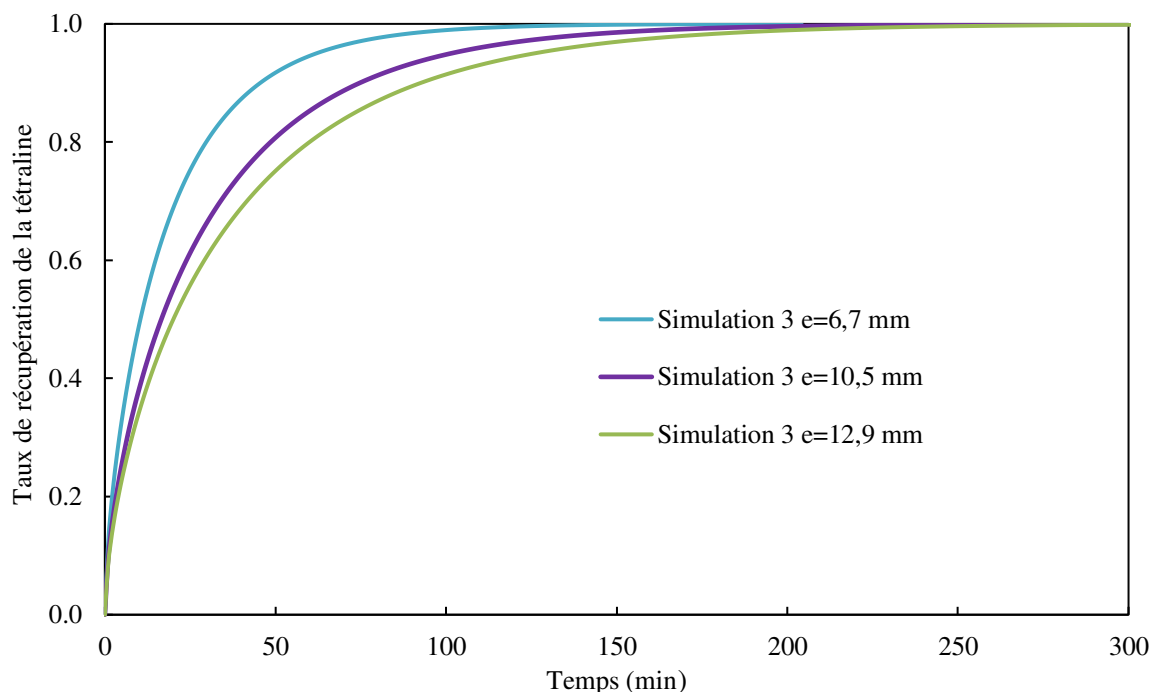


**Figure III.20** Effet du débit, la simulation 3 (échantillon : milieu fibreux)

L'effet du débit de CO<sub>2</sub> sur le séchage d'un gel a été étudié dans la littérature. Les conclusions diffèrent d'une étude à une autre. Les travaux expérimentaux et théoriques sur le séchage supercritique d'un gel cylindrique de silice effectués par Ozbakir et Erkey [54] ont montré que le débit de CO<sub>2</sub> avait un effet non significatif sur la cinétique d'extraction d'éthanol. Par contre, les résultats issus d'un modèle mathématique décrivant le transport de matière dans le fluide supercritique et dans le gel ont prouvé que le débit de CO<sub>2</sub> avait un effet sur la cinétique d'extraction de l'isopropanol [55]. Ces deux travaux ont adopté une approche semblable à l'approche 2 de ce chapitre.

- Effet de l'épaisseur du gel

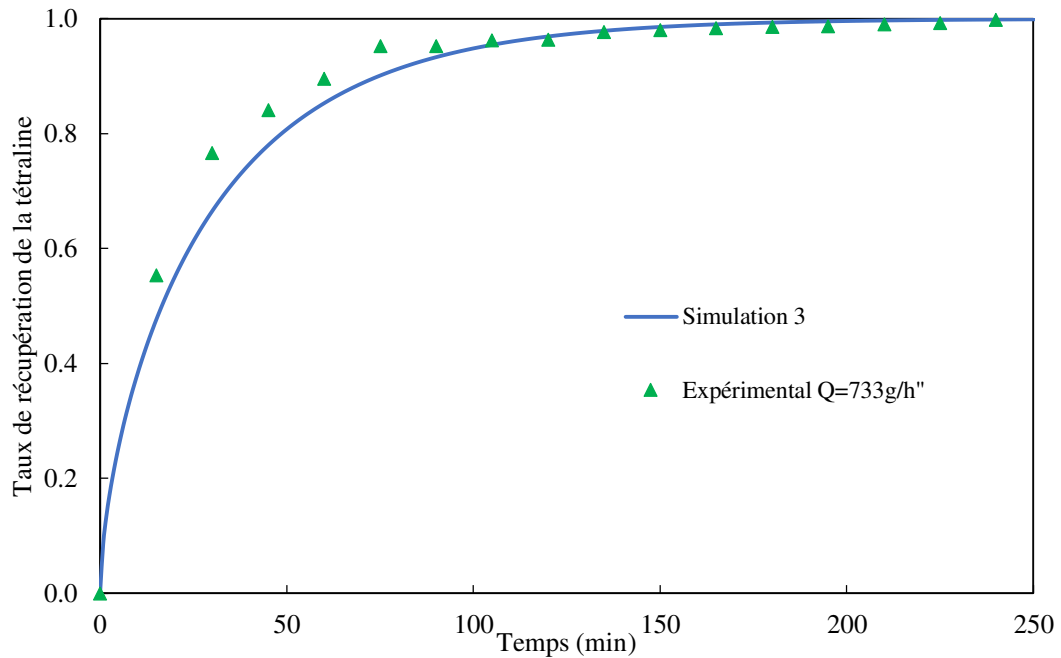
Pour voir si le fluide pénètre dans tout le gel ou suit une trajectoire préférentielle et pour étudier l'effet de l'épaisseur du gel, nous avons considéré différentes tailles d'échantillon. Trois épaisseurs de gel rencontrées dans les échantillons expérimentaux ont été testés ( $e = 6,7$  mm ,  $e = 10,5$  mm et  $e = 12,9$  mm ) en gardant le débit constant  $Q = 729$  g/h. Nous remarquons que plus l'épaisseur du gel est grande, plus la cinétique est lente et la durée de séchage élevée, Figure III.21.



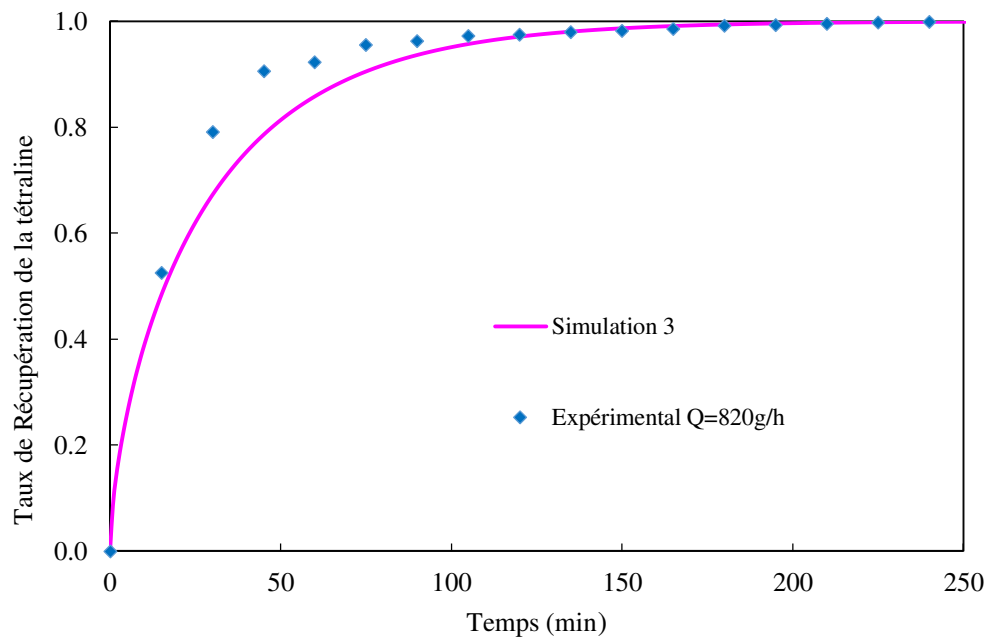
**Figure III.21** Effet de l'épaisseur de gel sur la simulation 3

- Comparaison d'autres cinétiques expérimentales avec la simulation 3

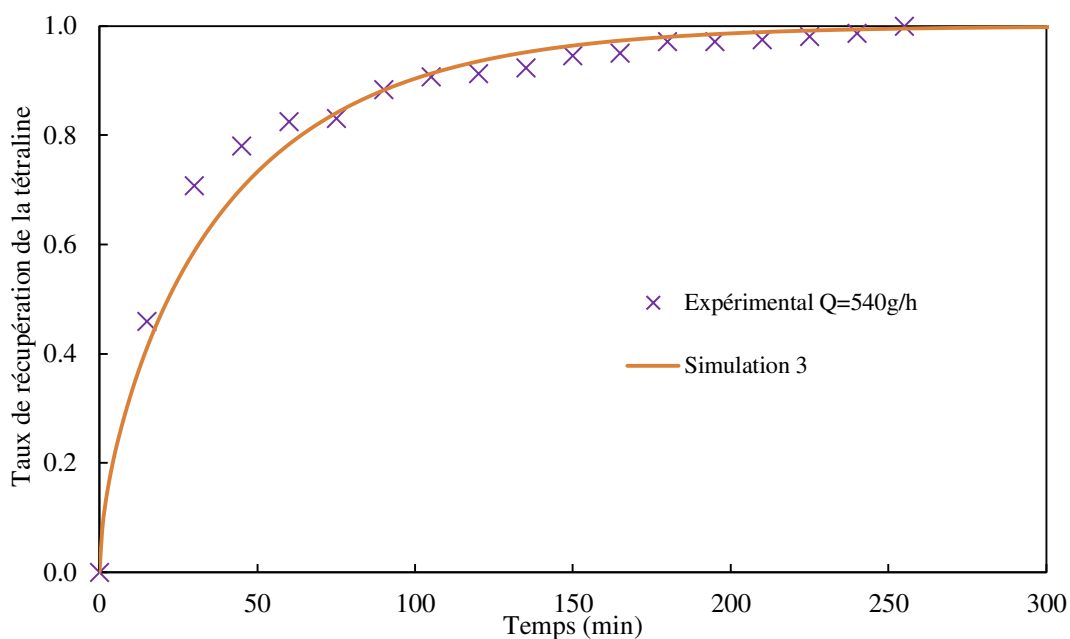
Pour valider les résultats donnés par la simulation 3, les trois autres expériences réalisées (détaillées dans le tableau II.4) sont simulées.



**Figure III.22** Comparaison de la cinétique théorique, simulation 3 et la cinétique expérimentale, expérience 2 ( $e = 10,5\text{mm}$ )



**Figure III.23** Comparaison de la cinétique théorique, simulation 3 et la cinétique expérimentale, expérience 3 ( $e = 10,5\text{mm}$ )



**Figure III.24** Comparaison de la cinétique théorique, simulation 3 et la cinétique expérimentale, expérience 4 ( $e = 12,9$  mm)

Les Figure III.22, Figure III.23 et Figure III.24 montrent que la simulation 3 donne toujours une cinétique proche de la cinétique expérimentale. L'approche 3 permet de représenter de manière satisfaisante toutes les expériences réalisées.

L'écart entre la théorie et l'expérience, calculé avec la méthode des moindres carrés valent 16%, 19,6% et 16,6% pour les expériences 2, 3 et 4 respectivement.

Ces écarts peuvent être expliqués par le fait que :

- le débit de  $\text{CO}_2$  n'était pas stable pendant les expériences et qu'une valeur moyenne des débits a été utilisée.
- le gel est considéré dans cette approche comme un milieu poreux. Les valeurs de la porosité et de la perméabilité de chaque gel étant inconnues, nous avons utilisé des valeurs moyennes estimées pour tous les calculs et les simulations.
- le coefficient de diffusion moléculaire de la tétraline dans le  $\text{CO}_2$  supercritique a été estimé par la théorie de Stokes-Einstein.

### III. 5 Conclusion

Pour prédire la cinétique de séchage d'organogels par le  $\text{CO}_2$  supercritique des modèles de diffusion-convection ont été utilisés. Afin de trouver l'approche mécanistique la plus réaliste, trois approches ont été explorées. L'approche numéro 1 traite le gel seul. Le transport de

tétraline dans le CO<sub>2</sub> supercritique au sein du gel est gouverné uniquement par le phénomène de diffusion. Les équations de la diffusion (seconde loi de Fick) ont été résolues en considérant des conditions aux limites de type convectif (loi de Newton). Les coefficients de diffusion  $D_{eff}$  et de transfert de matière  $k$  ont été estimés par des corrélations de la littérature. La résolution des équations a été effectuée avec deux méthodes : la méthode des différences finies avec le logiciel Matlab et la méthode des volumes finis avec ANSYS-Fluent. Des résultats identiques ont été obtenus par les deux méthodes. L'approche numéro 2 prend en compte la totalité du système, échantillon +autoclave. Le transfert de matière dans le gel a été décrit par l'équation de diffusion de Fick sans transport convectif. A l'extérieur du gel, le transport de tétraline dans le CO<sub>2</sub> supercritique était gouverné par le phénomène de diffusion-convection. La simulation MFN (simulation 2) des équations correspondant à cette approche a prédit une cinétique de séchage différente de celle de l'approche numéro 1 (simulation 1). Ceci a été expliqué par une sous-estimation du coefficient de transfert de matière par les corrélations dans l'approche 1. La totalité du système échantillon+ autoclave a également été considérée dans l'approche 3. Mais l'échantillon a cette fois été modélisé comme un solide poreux au sein duquel le CO<sub>2</sub> peut s'écouler. Par conséquent le transport de la tétraline dans le CO<sub>2</sub> est gouverné par les phénomènes de diffusion et de convection à l'intérieur et à l'extérieur de gel. La simulation associée à cette approche (simulation 3) a donné des résultats plus proches des résultats expérimentaux. La pénétration du fluide CO<sub>2</sub> dans la structure fibreuse du gel est ainsi la théorie la plus proche de la réalité. Ce résultat représente une nouveauté dans les études traitant les modes de transfert de matière lors du séchage des aérogels, car la plupart de ces études ont considéré que le gel est toujours milieu impénétrable dans lequel uniquement la diffusion est responsable du transfert de solvant. Enfin, ce modèle pourrait permettre par la suite de dimensionner des systèmes de séchage supercritique et d'optimiser les débits de CO<sub>2</sub> ainsi que les durées de séchage.



## CHAPITRE IV: ETUDE DE LA SEPARATION CYCLONIQUE

Les séparateurs cyclones constituent une méthode de fractionnement des mélanges à faible coût et faible entretien. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étape de séparation du mélange CO<sub>2</sub>-solvant au sein d'une cascade de trois séparateurs cycloniques. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que cette étape est satisfaisante quand le solvant est de la tétraline mais qu'elle ne l'est pas quand le solvant est du toluène. En effet, le taux de récupération du toluène est inférieur à 65%. Afin de déterminer les raisons de ce dysfonctionnement, deux études sont entreprises : une étude hydrodynamique de mécanique des fluides numérique (MFN) dans la première partie du chapitre et une étude thermodynamique de la séparation du mélange CO<sub>2</sub>-solvant dans les cyclones dans la seconde partie.

### IV.1 Etude hydrodynamique par la mécanique des fluides numérique MFN

Les expériences présentées au chapitre II ont montré que la plupart du solvant liquide est récolté dans le premier séparateur. Pour cette raison, seul le premier séparateur est étudié dans cette partie. De plus, nous nous intéresserons au mélange CO<sub>2</sub>-toluène, puisque c'est celui qui est problématique.

#### IV.1.1 Méthodes de simulation

Les conditions opératoires retenues sont les conditions expérimentales mentionnées dans le chapitre II : 20°C et 50 bars.

##### IV.1.1.1 Modèle de turbulence

Puisque le phénomène de LCO (Liquid Carry Over, entraînement de gouttelettes liquides par la sortie gaz) est d'autant plus élevé que la vitesse du gaz est élevée, nous nous plaçons ici dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire avec le débit massique maximal constaté dans les expériences,  $Q = 713$  g/h. Afin de pouvoir choisir le modèle de turbulence qui permette de simuler correctement l'écoulement monophasique de CO<sub>2</sub> dans le cyclone, il a été nécessaire de savoir si l'écoulement était laminaire ou turbulent dans le cyclone. Pour cela, nous évaluons le nombre de Reynolds,

$$Re = \rho u L_c / \mu \quad (IV. 1)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fluide (le  $\text{CO}_2$ ),  $\mu$  la viscosité du fluide,  $u$  la vitesse moyenne et  $L_c$  la longueur caractéristique.

La masse volumique et la viscosité dynamique du  $\text{CO}_2$  dans les conditions de fonctionnement du cyclone (chapitre II) sont respectivement de  $98 \text{ kg m}^{-3}$  et  $4,25 \cdot 10^{-5} \text{ Pa. s}$ . Par conséquent, le nombre de Reynolds de l'écoulement de  $\text{CO}_2$  à l'entrée du cyclone, calculé avec le diamètre du tuyau d'entrée comme longueur caractéristique  $L_c = d$ , est égal à 4 900 ce qui signifie que l'écoulement est turbulent dans cette section. En conséquence, les équations RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes) ont été choisies pour modéliser le comportement d'écoulement. Le nombre de Reynolds dans le cyclone, calculé en utilisant le diamètre du cyclone  $D$  comme longueur caractéristique, est égal à 357, ce qui correspond à un écoulement laminaire. Contrairement à la plupart des modèles de turbulence, le modèle  $k-k_L-\omega$  (décrit au chapitre II) est capable de modéliser des écoulements au sein desquels des zones laminaires et turbulentes coexistent. Il impose une viscosité turbulente nulle dans les zones d'écoulement laminaire. Par conséquent, c'est ce modèle qui a été sélectionné pour la modélisation hydrodynamique du cyclone.

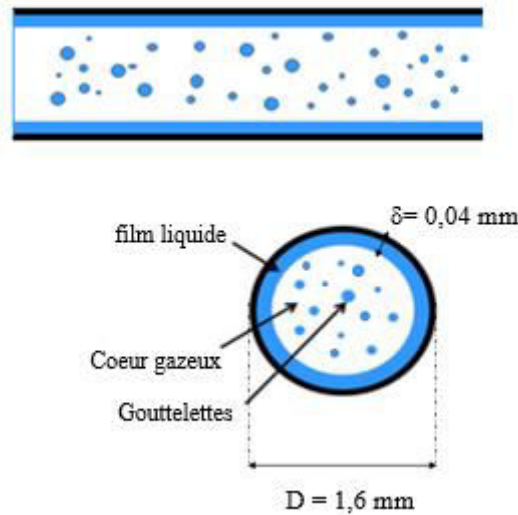
#### **IV.1.1.2 Régime d'écoulement à l'entrée du cyclone**

Comme mentionné dans le chapitre I, plusieurs régimes d'écoulement diphasiques peuvent être rencontrés dans une conduite horizontale à section circulaire, telle que la conduite d'entrée du cyclone. Les principaux écoulements y sont décrits et présentés sur la figure I.6. La connaissance du régime d'écoulement diphasique à l'entrée du cyclone (à savoir la distribution spatiale des phases) est nécessaire afin de déterminer l'approche de modélisation multiphasique appropriée et pour définir les conditions aux limites d'entrée pour le modèle de MFN.

Dans l'expérience où le débit de  $\text{CO}_2$  égal à  $713 \text{ g/h}$ , le débit de toluène est égal  $4,14 \text{ g/h}$ , il en résulte un mélange  $\text{CO}_2$ -toluène de fraction volumique égale  $6,57 \cdot 10^{-4}$  à l'entrée du cyclone. Ceci donne à l'entrée de cyclone une vitesse superficielle du  $\text{CO}_2$  gazeux égale à  $1 \text{ m. s}^{-1}$  et une vitesse superficielle du toluène égale à  $6,6 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  (dans le chapitre II, la masse volumique et la viscosité dynamique de toluène dans les conditions de fonctionnement de premier séparateur sont égales respectivement à  $865 \text{ kg. m}^{-3}$  et  $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa. s}$ , tableau II.2). De plus la tension de surface du toluène dans le  $\text{CO}_2$  calculé avec PRO/II dans les conditions de fonctionnement est égale à  $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ . Pour ces valeurs, la méthode de Midoux [99], basée sur le modèle de Petalas, expliquée dans l'annexe B, prédit que le régime d'écoulement dans la conduite d'entrée de cyclone est un régime annulaire brouillard. De plus, tant que le débit de



CO<sub>2</sub> est supérieur ou égal à 233 g/h, l'écoulement est de type annulaire, ce qui est valable pour toutes les expériences réalisées avec le toluène. Ce régime d'écoulement, représenté sur la Figure IV.1, est constitué d'un film liquide qui s'écoule le long des parois du tuyau, avec des gouttelettes de liquide entraînées dans le cœur de l'écoulement. D'après le modèle de Petalas, annexe B, l'épaisseur du film liquide pariétal est d'environ  $41 \times 10^{-6}$  m et la fraction de liquide entraînée dans les gouttelettes est de 66,55%.



**Figure IV.1** Représentation schématique du régime annulaire d'écoulement dans une conduite horizontale

#### IV.1.1.3 Stratégie de modélisation de l'écoulement diphasique

Il est très difficile de simuler l'hydrodynamique des écoulements annulaires car ils comportent une interface continue, à savoir le film annulaire, ainsi que les gouttelettes de liquide dispersées dans le cœur de l'écoulement. En effet, les modèles d'écoulement multiphasique couramment utilisés de nos jours, détaillés dans le chapitre I, sont adaptés pour simuler des phases séparées (par exemple l'approche VOF (Volume Of Fluid)) ou des phases dispersées (par exemple les approches Euler-Euler ou Euler-Lagrange).

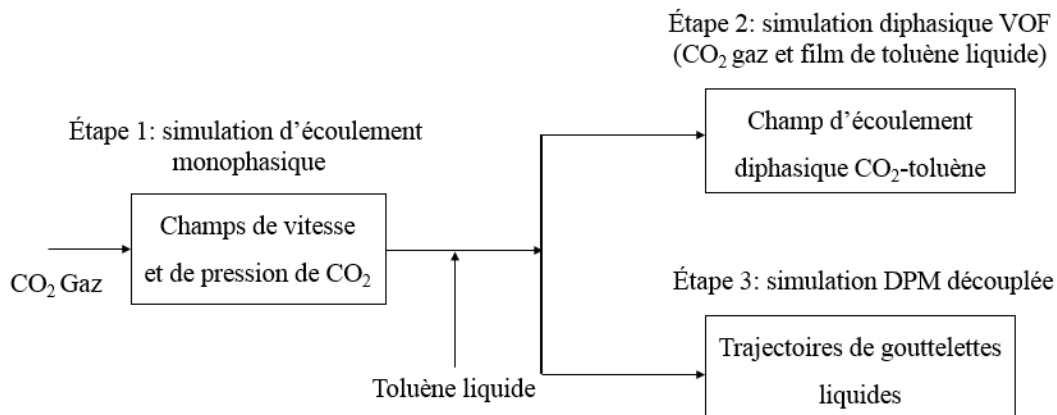
Cette étude de MFN vise à déterminer s'il y a entraînement de liquide à la sortie supérieure du cyclone. En conséquence, la procédure de simulation suivante a été adoptée, Figure IV.2 :

- (1) Une simulation préliminaire d'un écoulement monophasique a été menée, avec comme fluide du CO<sub>2</sub> gazeux pur. Cette simulation se rapproche de la réalité dans la mesure où la fraction molaire du toluène est très faible. Les calculs sont effectués en régime stationnaire. Le but de cette simulation est de fournir un champ d'écoulement initial

réaliste pour les simulations d'écoulement diphasique (qui nécessitent de longs temps de calcul).

- (2) A partir du champ d'écoulement obtenu précédemment, des simulations d'écoulement diphasiques sont effectuées à l'aide de l'approche VOF (technique de suivi de l'interface permettant de reconstruire la position de l'interface entre les fluides d'intérêt). Cette simulation vise à déterminer si le solvant liquide contenu dans le film annulaire est susceptible de s'échapper par la sortie supérieure du cyclone. Les gouttelettes de solvant sont ignorées dans cette simulation (le modèle VOF ne convient pas pour la simulation de phases dispersées), mais leur comportement sera abordé à la prochaine étape de la simulation.
- (3) L'approche Euler-Lagrange DPM (Discrete Phase Model) est utilisée pour simuler la trajectoire des gouttelettes et prédire si elles parviennent ou non jusqu'à la sortie supérieure du cyclone. Le modèle DPM traite les gouttelettes comme des objets ponctuels dotés d'une masse, et leurs trajectoires sont suivies individuellement en résolvant à chaque instant la seconde loi de Newton. Selon [240,241], la taille des gouttelettes résultant de la condensation homogène est comprise dans la plage de 0,1 à 50  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, les simulations DPM ont été exécutées en utilisant différentes gouttelettes de taille, entre 0,1 à 50  $\mu\text{m}$ . Seule la traînée et la flottabilité ont été prises en compte dans l'équilibre des forces, car l'influence d'autres forces est moins significative. Le coefficient de traînée a été calculé en utilisant la corrélation connue de Morsi *et al.* [238].

Il est à noter que, dans toutes les simulations, l'écoulement était considéré comme isotherme, et les fluides ont été traités comme incompressibles (la pression étant relativement uniforme à l'intérieur du cyclone) et non miscibles.



**Figure IV.2** Procédure de simulation de l'écoulement diphasique CO<sub>2</sub>-toluène

#### **IV.1.1.4 Schémas numériques**

Les équations d'écoulement sont résolues en utilisant le code ANSYS-Fluent. Les termes convectifs sont discrétisés en utilisant le schéma « QUICK », et les termes de diffusion avec des différences centrées. Dans les simulations multiphasiques VOF, l'avancement dans le temps est obtenu grâce à un schéma implicite du second ordre, et l'interface est suivie par l'intermédiaire du schéma implicite compressif. Comme indiqué précédemment, l'objectif est d'estimer le transport du film liquide plutôt que de prédire avec précision la forme ondulée probable de l'interface libre. Dans les simulations DPM, un schéma de Runge-Kutta d'ordre cinq est utilisé pour calculer les trajectoires des gouttelettes de liquide.

#### **IV.1.1.5 Géométrie et maillage**

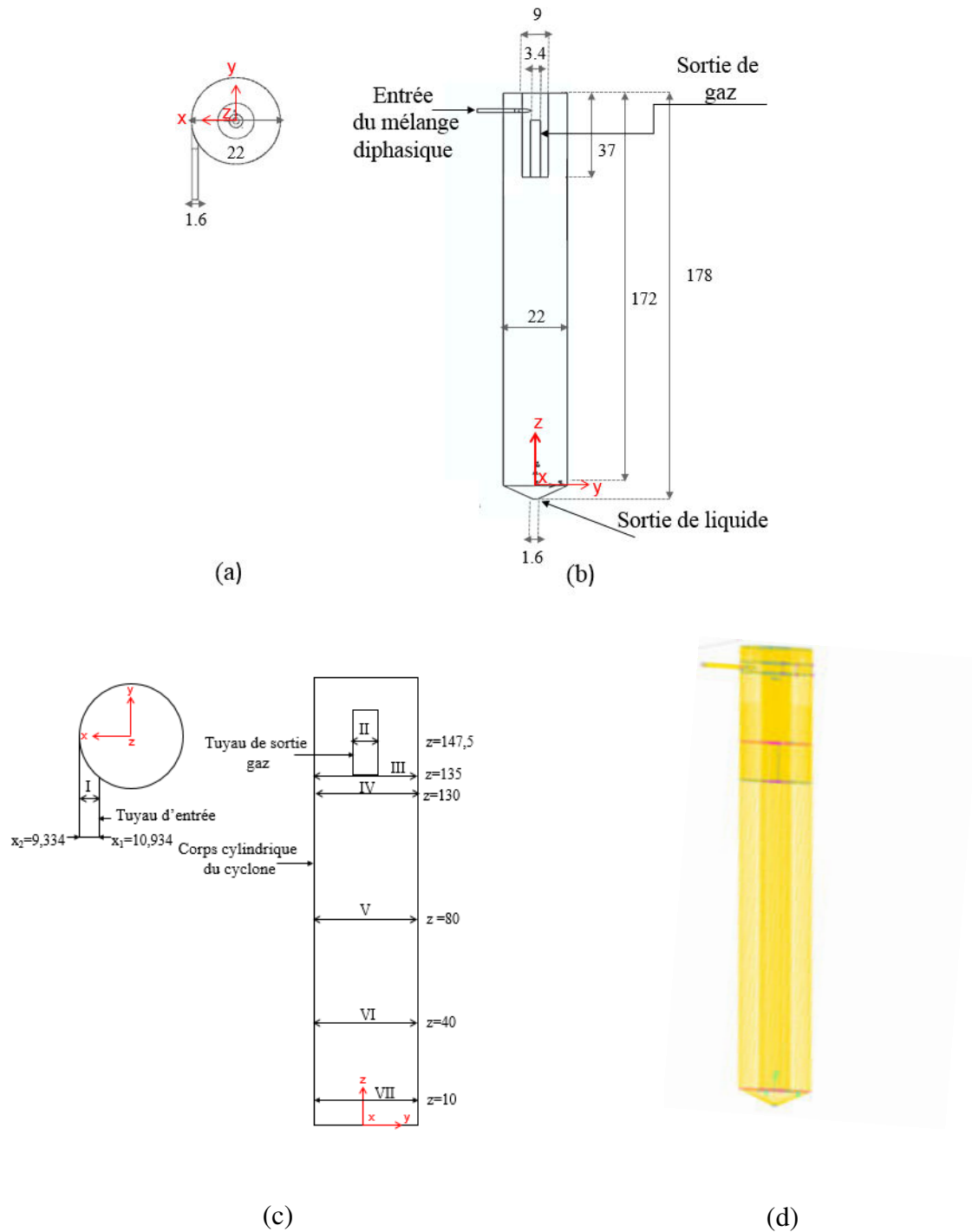
La géométrie est composée :

-d'un tuyau horizontal, tangent au corps du cyclone, alimentant le cyclone avec le mélange diphasique. Ce tuyau est légèrement décalé par ce que nous avons des mailles très distordues qui produisaient des divergences numériques. Les conséquences sur l'hydrodynamique sont de de second ordre.

-du corps du cyclone, de forme cylindro-conique, avec deux sorties, une en bas et une en haut du dispositif.

L'alimentation tangentielle imprime un mouvement tourbillonnaire au mélange gaz-liquide entrant qui améliore l'efficacité de la séparation par rapport aux séparateurs gravitaires. En effet, la phase la plus dense, le solvant (toluène) subit la force centrifuge la plus élevée, s'accumule contre la paroi et tombe pour être déchargée à la sortie inférieure tandis que la phase la plus légère, le gaz (CO<sub>2</sub>) est évacué par la sortie supérieure.

La géométrie (le domaine de calcul) et le maillage ont été créés avec le logiciel Gambit, Figure IV.3. Le maillage est composé principalement d'éléments non uniformes hexaédriques. Le maillage a été raffiné près des parois de sorte que la grandeur  $y^+$  (épaisseur adimensionnelle des mailles situées contre la paroi) [127] soit toujours inférieure à 1, comme l'exige le modèle de turbulence  $k-k_L-\omega$  (§ II.2.2.2)

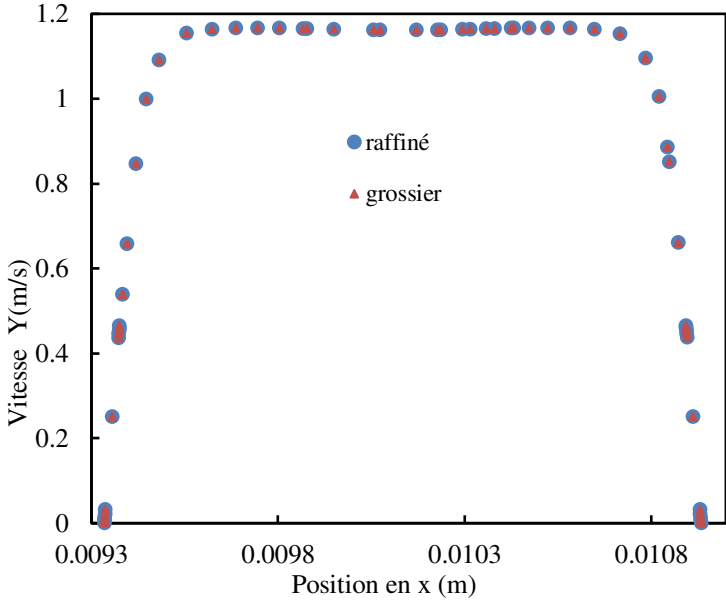


**Figure IV.3** Géométrie simulée et principales dimensions du premier séparateur cyclone en mm (a) vue de dessus (b) vue de face (c) schéma de principe : segments I, II, III, IV, V, VI et VII utilisés pour traçage des profils de vitesse (d) Maillage.

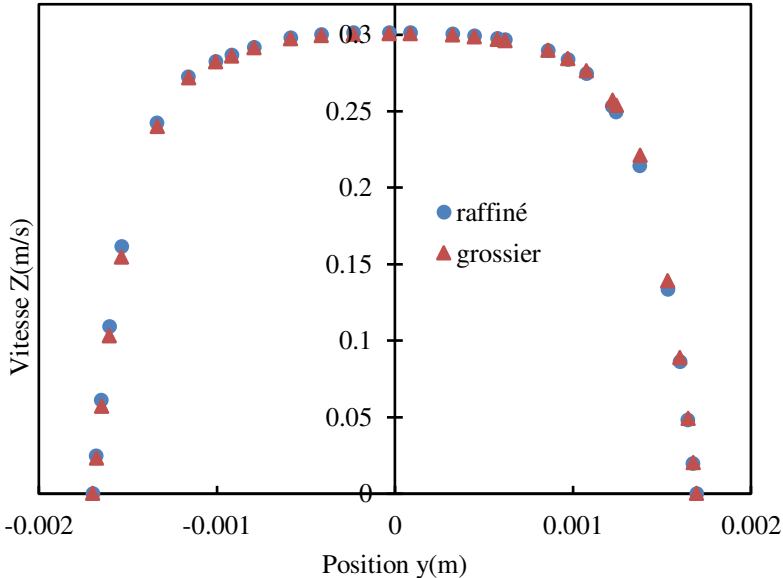
#### IV.1.1.6 Test d'indépendance de la solution du maillage

Dans une modélisation de MFN, la solution doit être indépendante du maillage. Pour cela le maillage doit être suffisamment fin. Pour s'assurer de cette indépendance, les simulations préliminaires de l'écoulement monophasique ont été réalisées avec deux maillages dits grossier

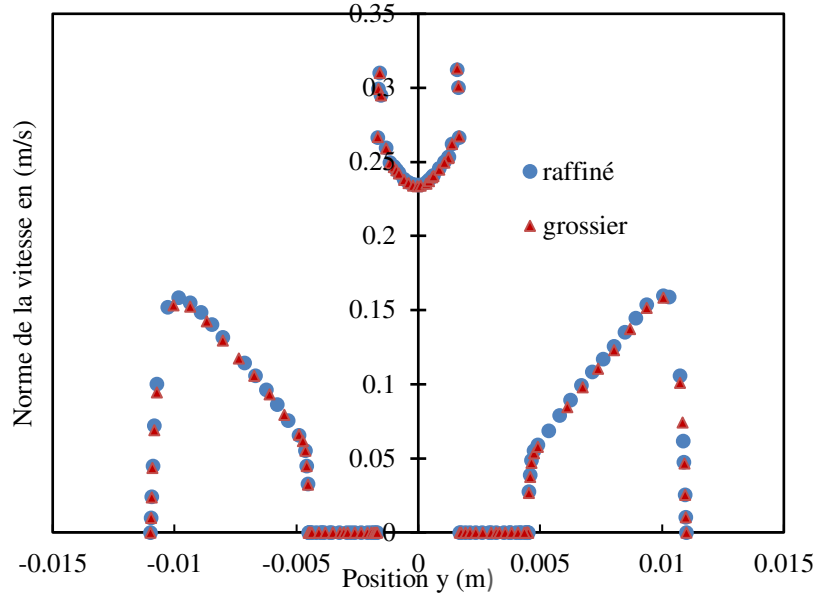
et raffiné composés respectivement de 450 000 et 700 000 mailles. Des résultats identiques ont été obtenus en utilisant les deux maillages, Figure IV.4, ce qui montre que ces maillages sont suffisamment raffinés. En conséquence, seul le maillage grossier de 450 000 cellules a été utilisé pour les simulations d'écoulement multiphasique, afin de réduire les temps de calcul.



(a) Composante Y de la vitesse sur le segment I situé au milieu du tuyau d'entrée en fonction de la position x(m)



(b) Composante Z de la vitesse sur le segment II situé au milieu du tuyau de sortie gaz ( $z=147,5\text{mm}$ ) en fonction de la position y(m)



(c) Norme de la vitesse à  $z = 135$  mm sur le segment III situé en haut de cyclone en fonction de la position  $y$

**Figure IV.4** Profils de vitesse de  $\text{CO}_2$  pour les deux maillages raffiné (o) et grossier ( $\Delta$ ).

#### IV.1.1.7 Conditions aux limites

Pour les simulations monophasiques, une condition de vitesse imposée uniforme est définie à l'entrée du tuyau.

Pour les simulations VOF, la section d'entrée a été divisée en deux parties: une surface annulaire externe d'épaisseur  $41 \times 10^{-6}$  m à partir de laquelle entre le toluène liquide et une surface circulaire centrale à partir de laquelle entre le  $\text{CO}_2$  gazeux. Etant donné que le cyclone est utilisé en mode discontinu, la sortie inférieure du cyclone a été supposé fermée, et a été traité comme une paroi, « wall ». Des conditions de non-glissement ont été imposées aux parois.

Dans le modèle DPM, il a été supposé que les gouttelettes atteignant les parois du cyclone sont piégées, mimant ainsi la coalescence avec le film liquide pariétal, et sont par conséquent retirées des calculs.

### IV.1.2 Résultats

#### IV.1. 2.1 Perte de charge

Nous avons calculé la perte de charge en utilisant les modèles empiriques et semi-empiriques cités dans le chapitre I. Les corrélations et les détails de calcul sont donnés dans l'annexe A.

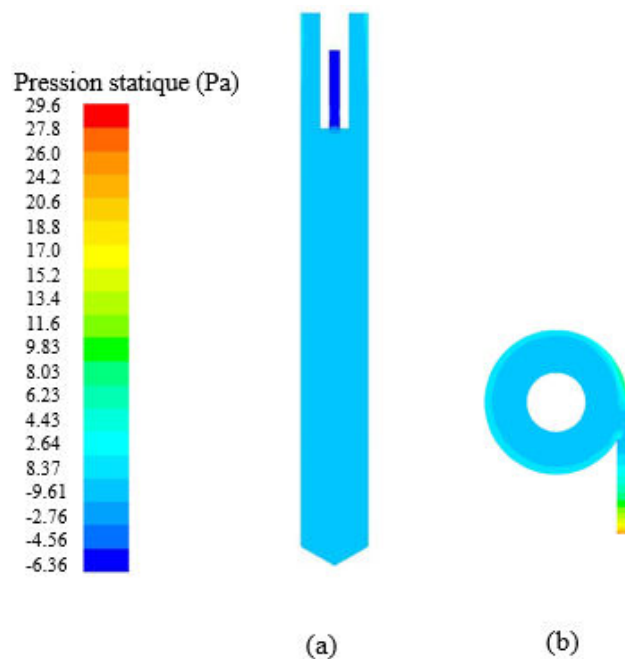
Les résultats du calcul pour chaque modèle donné dans le Tableau IV.1 montrent que la perte de charge  $\Delta P$  est inférieure à 86 Pa.

**Tableau IV.1** Calcul de la perte de charge,  $\Delta P$ , par les différents modèles semi-empiriques et empiriques

Perte de charge $\Delta P$ (Pa)						
Stairmand	Barth	Muschlknautz	Sphered	Casal	Dirgo	Coker
7,8	86,3	10,6	2,7	17,8	2,1	1,6

Les résultats des simulations monophasiques nous ont aussi permis de déterminer le champ de pression dans tout le cyclone. La Figure IV.5 montre que la variation de la pression statique (en Pascal) maximale dans le cyclone d'environ 35 Pa, ce qui est conforme aux calculs empiriques de perte de charge obtenus dans le Tableau IV.1.

Devant ces faibles valeurs, ne dépassant pas 87 Pa, nous considérons la pression uniforme dans tout le séparateur. Ce résultat valide l'hypothèse de pression uniforme utilisée dans le modèle thermodynamique développé dans la seconde partie de ce chapitre. En outre, le modèle semble indiquer que la pression est pratiquement constante à l'intérieur du séparateur, et qu'elle varie surtout dans les tuyaux d'entrée et de sortie.

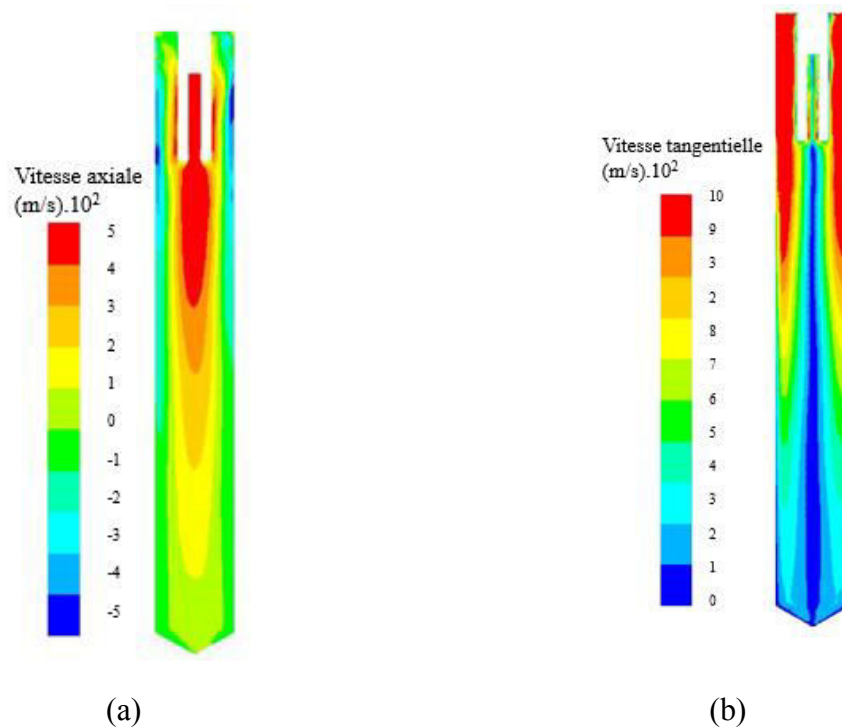


**Figure IV.5** Contours de pression statique relative à une pression de référence arbitraire en Pa (a) dans un plan vertical et (b) dans un plan horizontal à l'altitude de l'entrée

### IV.1.2.2 Etude de l'écoulement monophasique

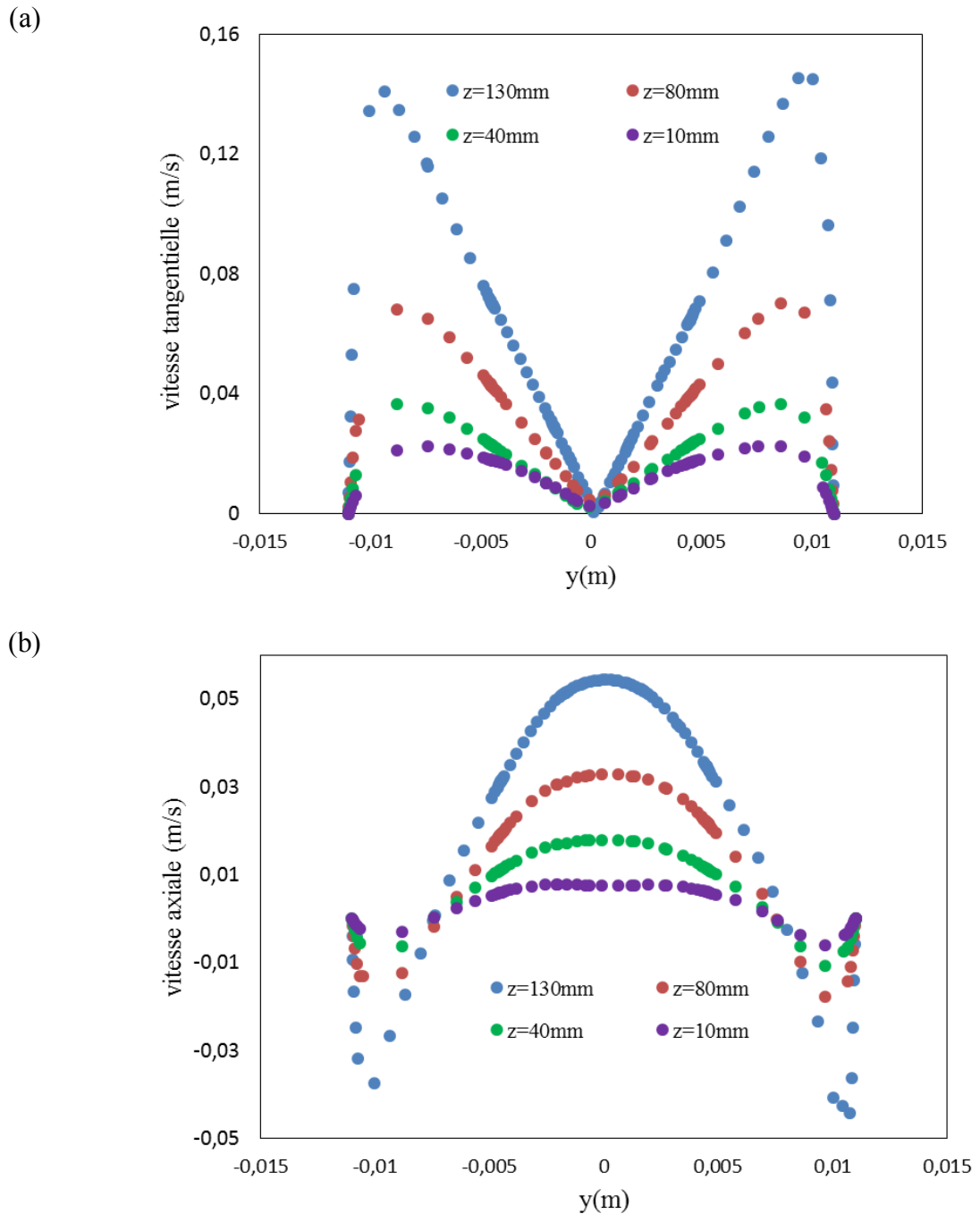
Les résultats numériques montrent que le champ d'écoulement est axisymétrique (Figure IV.4 (c), Figure IV.6 et Figure IV.7) Malgré l'utilisation d'une seule entrée tangentielle, le gauchissement du vortex n'est pas très significatif [78]. La Figure IV.7 (a) montre que la vitesse tangentielle suit le profil typique de vitesse tangentielle moyenne des écoulements tourbillonnaires présenté sur la Figure I.7 du chapitre I. Ce profil correspond à un vortex forcé (rotation de corps solide) près du centre du cylindre, et à un vortex libre (écoulement irrotationnel) près des parois [114]. La région du vortex libre devient plus importante vers le bas du cyclone ( $z = 40$  mm et  $z = 10$  mm). Dans le voisinage immédiat de la paroi, une région de couche limite existe où la vitesse tangentielle diminue rapidement pour atteindre zéro à la paroi.

Le profil de vitesse axiale représenté sur la Figure IV.7 (b) comprend une inversion de l'écoulement à proximité de l'axe du cyclone, qui est généralement rencontrée dans les séparateurs à cyclone (profil (b), Figure I.8), chapitre I. Compte tenu du mouvement tourbillonnaire, les vitesses azimutales sont très élevées près de la paroi, tandis que de faibles vitesses sont rencontrées dans la zone centrale du vortex. La norme de la vitesse diminue rapidement vers le bas en raison de la dissipation visqueuse (Figures IV.6 et IV.7).



**Figure IV.6** Contours de vitesses axiale (a) et tangentielle (b), dans un plan vertical contenant l'axe de symétrie du cyclone.





**Figure IV.7** Profils de vitesse à  $z = 130\text{mm}$ ,  $z=80\text{mm}$ ,  $z=40\text{mm}$  et  $z=10\text{mm}$  sur les segments IV, V, VI et VII situés sur le corps cylindrique du cyclone de (a) la vitesse tangentielle et de (b) la vitesse axiale.

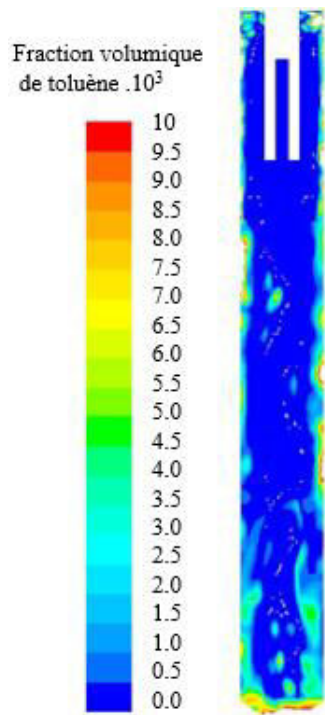
### IV.1.2.3 Etude de l'écoulement diphasique

#### IV.1.2.3.1 Les résultats des simulations VOF

Les simulations VOF ont été effectuées en utilisant un solveur instationnaire, avec un pas de temps ajusté dans la gamme de  $10^{-4}$  à  $5 \times 10^{-2}$  s. Comme indiqué précédemment, ces

simulations ont pour but d'estimer la progression du film liquide annulaire plutôt que de prévoir avec précision la forme de l'interface.

La Figure IV.8, qui présente la distribution de la fraction volumique de toluène dans le cyclone, montre que le liquide s'écoule contre des parois, et descend jusqu'à la partie inférieure du cyclone. La coloration bleue du tube de la sortie supérieure indique une fraction volumique de toluène nulle, ce qui signifie que le film de toluène n'atteint pas la sortie supérieure du cyclone. Par conséquent, aucun entraînement de liquide par le gaz ne se produit dans les conditions de fonctionnement étudiées.

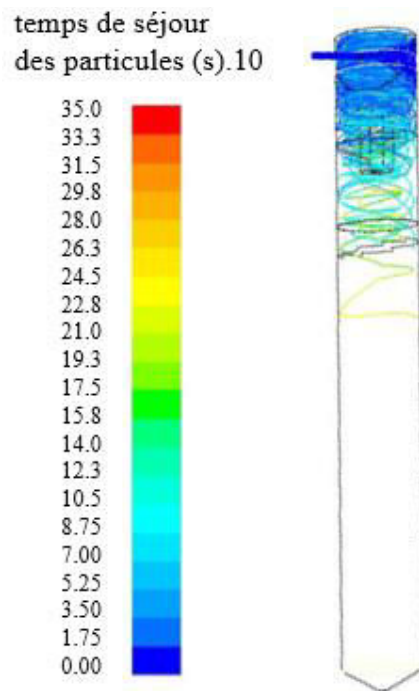


**Figure IV.8** Distribution de la fraction volumique de toluène dans un plan vertical contenant l'axe du cyclone.

#### IV.1.2.3.2 Les résultats des simulations DPM

Les simulations DPM ont été effectuées en supposant différentes tailles de gouttelettes: 0,1 ; 1 ; 10 et 50  $\mu\text{m}$ . Il est à noter que, pour simplifier, nous avons supposé que le mouvement des gouttelettes n'influence pas le champ de vitesse du  $\text{CO}_2$ . Pour tous les diamètres de gouttelettes étudiées, le modèle DPM prédit une efficacité de 100% de la séparation gaz- liquide, c'est à dire que toutes les gouttelettes sont piégées sur les parois du séparateur et aucune gouttelette ne pourrait atteindre la sortie supérieure de cyclone. De plus, le tracé des trajectoires de particules

de diamètre  $0,1\mu\text{m}$  montre que ces particules sont bien piégées sur les parois de cyclone, Figure IV.9.



**Figure IV.9** Trajectoires des particules (gouttelettes,  $d_p = 0,1\mu\text{m}$ ) colorées en fonction de leur temps de séjour (s)

Bien que le modèle DPM puisse entraîner une surestimation de l'efficacité de séparation de très petites gouttelettes (les effets de mouvement brownien n'étant pas pris en compte), les modèles VOF et DPM indiquent clairement que le toluène liquide et le  $\text{CO}_2$  gazeux sont efficacement séparés dans le cyclone. Par conséquent, les mauvais rendements de séparation observés expérimentalement ne sont expliqués par l'hydrodynamique. En revanche, ils sont susceptibles d'être liés à la thermodynamique. Cette hypothèse est examinée dans la seconde partie de ce chapitre.

## IV.2 Etude thermodynamique

Comme cela a été indiqué dans la partie I de ce chapitre, la faible efficacité de séparation des cyclones dans le cas du toluène n'est pas due à la mécanique des fluides. Nous nous demandons maintenant si la mauvaise séparation est due à la thermodynamique. Dans cette partie, nous nous réalisons une modélisation thermodynamique des deux systèmes binaires  $\text{CO}_2$ -toluène et  $\text{CO}_2$ -tétraline dans les conditions de fonctionnement expérimentales de manière à comparer ensuite les résultats théoriques et expérimentaux. Le séparateur cyclone est simulé comme un étage théorique simple. Une équation d'état (EE) est nécessaire pour générer des diagrammes

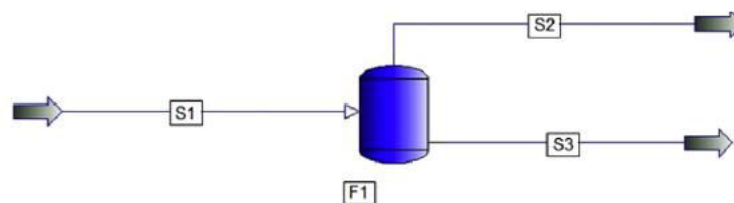
de phases binaires. L'effet de différents paramètres tels que la pression et la composition d'entrée sur la récupération sera étudié pour le système CO<sub>2</sub>-toluène.

#### IV.2.1 Schéma du procédé de séparation simulé

La précision du modèle d'étage d'équilibre pour le cyclone dépend fortement du choix d'un modèle thermodynamique approprié pour décrire le comportement du mélange aux conditions opératoires (pression dans le séparateur variant de 40 à 60 bars et température fixée à 20°C).

Comme il a été montré dans la première partie de ce chapitre, la valeur de la perte charge dans ce cyclone est faible ce qui permet de considérer l'uniformité de la pression dans tout le séparateur. Par conséquent, malgré la complexité du processus réel de séparation, le premier cyclone a été modélisé comme un étage d'équilibre théorique simple, comme Camy *et al.* [191,192] (cf. Chapitre I). La validité de cette hypothèse sera discutée à la fin de cette partie.

Les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel PRO/II, un simulateur de procédés en régime stationnaire. Le schéma du procédé simulé est montré sur la Figure IV.10.



**Figure IV.10** Modélisation du premier cyclone comme un seul ballon flash. S1: flux d'entrée contenant un mélange CO<sub>2</sub>-solvant; S2 : sortie gazeuse. S3 : sortie liquide.

Le ballon flash est alimenté par un mélange S1 de deux composés A et B à séparer (avec A le composé le plus volatil). Ce mélange peut se présenter, pour certaines valeurs de température et de pression, sous la forme diphasique (liquide et vapeur). Le ballon possède une sorties gazeuse S2 et une sortie liquide S3. La phase vapeur S2 sera la plus riche en composé A (le plus volatil) et la phase liquide S3 sera enrichie en B (le plus lourd). Dans notre cas, le mélange considéré est le CO<sub>2</sub>-solvant, le CO<sub>2</sub> (désigné par la lettre A) est plus volatil que les deux solvants toluène et tétraline (désignés par la lettre B). La brusque chute de pression à l'entrée du séparateur entraîne une vaporisation d'une partie de l'alimentation d'où l'apparition de deux phases (liquide et vapeur) de compositions différentes.

La pression et la température dans le courant S1 (en amont du séparateur cyclone) sont la pression et la température du mélange CO<sub>2</sub>-solvant à la sortie de l'autoclave. Elles sont

supposées constantes et égales respectivement à 90 bars et 45°C pour le toluène et 180 bars et 45°C pour la tétraline en accord avec les expériences. La température et la pression du premier cyclone ont été fixées à 20°C et 50 bars.

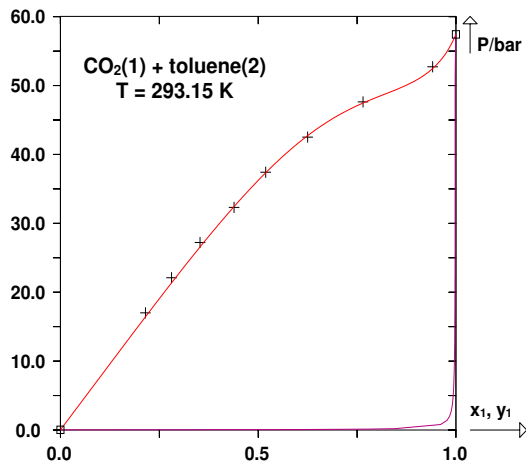
La composition du flux d'entrée S1 est calculée à partir des résultats expérimentaux décrits dans le chapitre II, (Tableaux II.6 et II.7), en tenant compte de la quantité de solvant, initialement placée dans l'autoclave, du débit de CO<sub>2</sub> injecté dans le système et du temps pendant lequel le séchage a eu lieu. Sur la base des valeurs expérimentales moyennes, la fraction molaire du toluène a été supposée varier entre 0,002 et 0,007 (d'où une fraction de CO<sub>2</sub> de 0,998 et de 0,993) et la fraction molaire de tétraline entre 0,002 et 0,005 (d'où une fraction de CO<sub>2</sub> de 0,998 et de 0,995)(Tableaux II.6 et II.7)

Il est à noter que le procédé de séparation réel fonctionne en mode discontinu. Cependant, il a été décidé de supposer que la série de cyclones fonctionne en régime stationnaire en raison des temps de fonctionnement assez longs et de la variation lente des paramètres d'entrée.

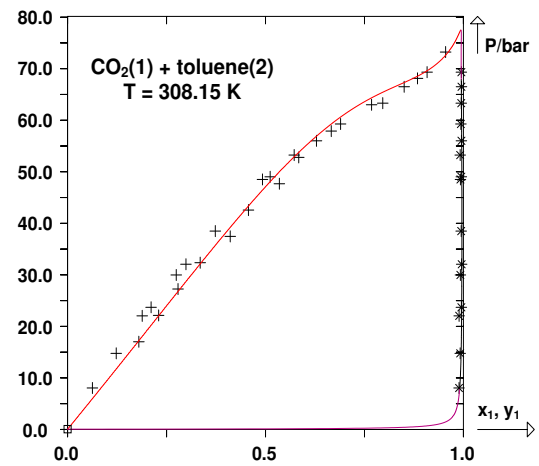
#### **IV.2.2 Présentation du modèle thermodynamique de mélange binaire**

Comme mentionné dans le chapitre II, la modélisation thermodynamique d'un procédé de séparation supercritique nécessite l'utilisation d'une équation d'état (EE) capable de gérer le comportement de la phase fluide à haute pression. L'EE cubique de Peng-Robinson a ainsi été sélectionnée. Les règles de mélange classique Van der Waals ont été utilisées pour extrapoler l'EE des composants purs à des mélanges. Les paramètres de ce modèle pour les mélanges binaires CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline sont détaillés dans le chapitre II.

Afin d'illustrer les performances du modèle proposé, la Figure IV.11 et la Figure IV.12 comparent les diagrammes de phases isothermes calculés et expérimentaux pour les deux systèmes CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline. Le comportement du système CO<sub>2</sub>-toluène est affecté par l'importante asymétrie de taille entre les deux molécules : la courbe de rosée est en effet une droite presque verticale (ce qui signifie que la phase gazeuse ne contient que du CO<sub>2</sub> pur). L'EE de PR montre une bonne capacité à modéliser le système binaire CO<sub>2</sub>-toluène.

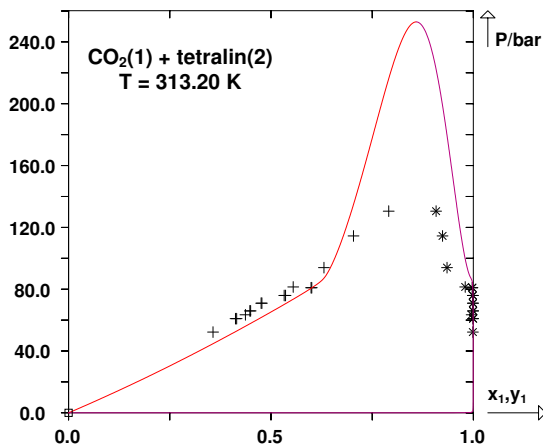


(a)

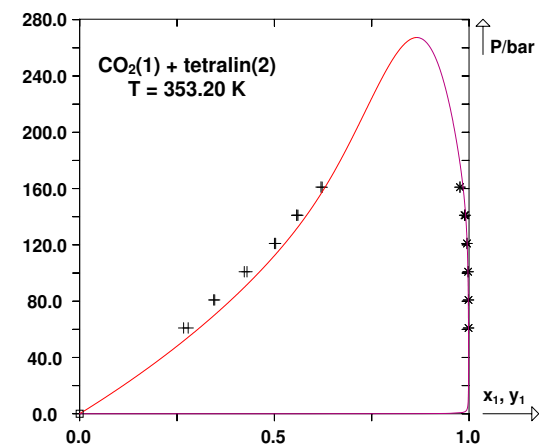


(b)

**Figure IV.11** Diagrammes de phase isothermes du système binaire CO<sub>2</sub>-toluène. Lignes continues : courbes de rosée et de bulle calculées en utilisant l'EE de PR. (+) points de bulles expérimentaux (\*) points de rosée expérimentaux. (a) T = 293,15 K, (b) T = 308,15 K.



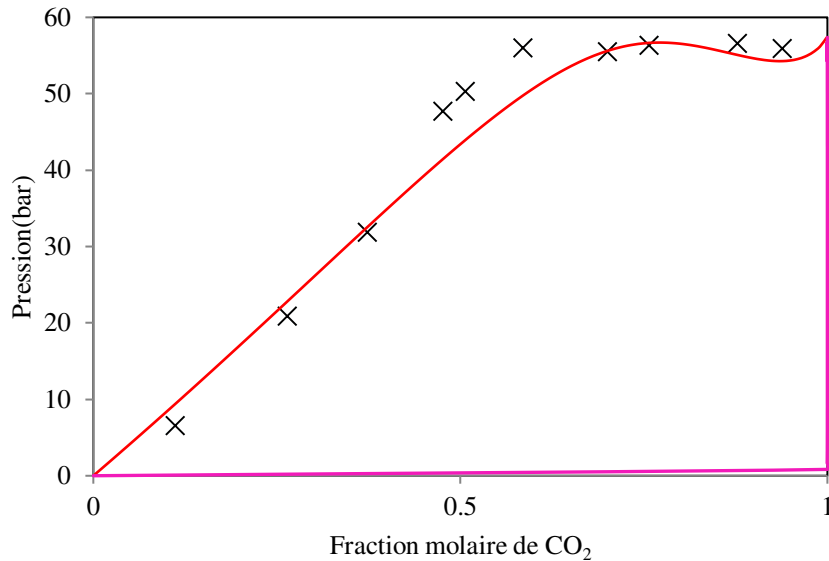
(a)



(b)

**Figure IV.12** Diagrammes d'équilibre de phase isothermes du système binaire CO<sub>2</sub>-tétraline. Lignes continues : courbes de rosée et de bulle calculées en utilisant l'EE de PR. (+) points de bulles expérimentaux (\*) points de rosée expérimentaux. (a) T = 313,20 K, (b) T = 353,20 K.

Le diagramme de phase du système CO<sub>2</sub>-tétraline est plus complexe et a été moins étudié expérimentalement. A 313,20 K, le diagramme présente un point critique liquide-liquide (maximum commun des courbes de bulle et de rosée). La rupture de pente sur la courbe de bulle peut être interprétée comme un effet mémoire de la présence d'un équilibre de trois phases (liquide-liquide-vapeur) à des températures plus basses.



**Figure IV.13** Diagrammes d'équilibre de phase isothermes du système binaire CO<sub>2</sub>-tétraline. Lignes continues : courbes de rosée et de bulle calculées en utilisant l'EE de PR. (+) points de bulles expérimentaux. T = 293,15 K.

Le diagramme CO<sub>2</sub>-tétraline est extrapolé à T = 20°C = 293,15 avec l'EE de PR, Figure IV.13 et validé expérimentalement. La méthode expérimentale et les résultats concernant les points des bulles de diagrammes d'équilibre de phase isothermes du système binaire CO<sub>2</sub>-tétraline sont présentés dans l'annexe C.

Bien que le modèle ait tendance à sous-estimer légèrement les pressions de bulle et à surestimer les pressions critiques, des estimations acceptables de solubilité dans les phases liquide et gazeuse peuvent cependant être obtenues pour le domaine de pression couvert par le procédé de séparation.

## IV.2.3 Résultats

### IV.2.3.1 Simulation et comparaison avec les résultats expérimentaux

Le modèle thermodynamique présenté dans cette section a été intégré dans le logiciel PRO/II et la séparation du mélange CO<sub>2</sub>-toluène et CO<sub>2</sub>-tétraline a été simulée à l'aide d'un seul ballon flash. La récupération de solvant (toluène ou tétraline) est définie comme suit :

$$\text{Taux de récupération de solvant} = \frac{\dot{n}_{\text{solvant}}^{\text{phase liquide}}}{\dot{n}_{\text{solvant}}^{\text{alimentation}}} = \frac{x_{\text{solvant}}}{z_{\text{solvant}}} \times \frac{z_{\text{solvant}} - y_{\text{solvant}}}{x_{\text{solvant}} - y_{\text{solvant}}} \quad (\text{IV.2})$$

Où  $\dot{n}_{\text{solvant}}^{\text{phase liquide}}$  et  $\dot{n}_{\text{solvant}}^{\text{alimentation}}$  indiquent les débits molaires de solvant dans la sortie liquide et dans l'alimentation du cyclone.

$x_{\text{solvant}}$ ,  $y_{\text{solvant}}$  et  $z_{\text{solvant}}$  sont les fractions molaires de solvant, respectivement, dans la sortie liquide, dans sortie gazeuse et dans l'alimentation.

Les taux de récupération de solvant obtenus par la modélisation thermodynamique pour les différentes valeurs de fraction molaire de toluène et de tétraline considérées sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales (Tableau IV.2 et Tableau IV.3).

**Tableau IV.2** Comparaison des taux théoriques et expérimentaux de récupération du toluène à 20°C et 50 bars.

Fraction molaire moyenne de toluène entrant (%)	Taux de récupération expérimental (%)	Taux de récupération théorique (%)	Ecart relatif (%)
0,29	25,20	34,1	26,10
0,32	47,47	40,4	17,50
0,33	39,85	42,24	5,66
0,51	50,55	63,1	19,89
0,55	59,33	66,2	10,38
0,59	62,50	68,56	8,84
0,65	63,58	71,57	11,17

**Tableau IV.3** Comparaison des taux de récupération théoriques et expérimentaux de la tétraline à 20°C et 50 bars

Fraction molaire moyenne de tétraline entrant (%)	Taux de récupération expérimental (%)	Taux de récupération théorique (%)	Ecart relatif
0,26	85,93	94,30	8,88
0,27	94,10	94,50	0,42
0,29	94,40	94,80	0,42
0,36	98,39	96,00	2,49
0,41	96,53	96,50	0,03
0,43	96,60	96,65	0,05
0,46	98,94	96,80	2,21



Les taux théoriques de récupération de la tétraline sont élevés et ceux de toluène sont faibles, ce qui est conforme aux observations expérimentales. Nous observons ainsi, qu'une simulation avec un seul ballon flash en utilisant l'équation d'état de PR avec  $k_{ij}$  dépendant de la température explique raisonnablement les dysfonctionnements observés lorsque le toluène est utilisé comme solvant.

Les écarts observés entre les récupérations théoriques et expérimentales pour le toluène et la tétraline peuvent être attribués aux hypothèses qui ont été précédemment présentées et sont maintenant discutées:

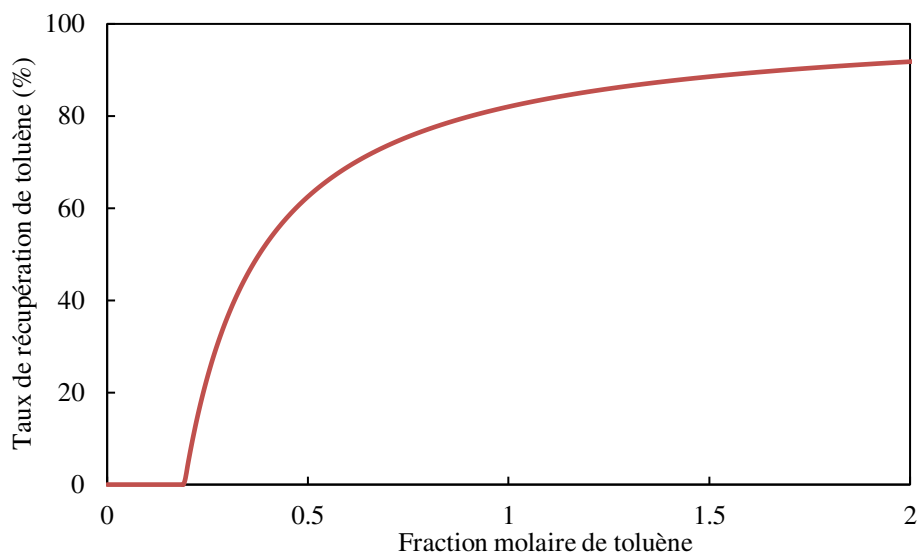
- La simulation a été effectuée en considérant le régime comme stationnaire et en supposant que les compositions du flux d'entrée, ainsi que le débit de  $\text{CO}_2$  d'entrée sont constants au cours du procédé.
- Expérimentalement, un état stationnaire est difficile à atteindre, car la concentration de solvant dans le flux de  $\text{CO}_2$  est difficile à contrôler. De plus la quantité de solvant dans l'autoclave diminue au cours du temps ce qui conduit à une diminution du débit de solvant sortant de l'autoclave. En conséquence, la fraction de solvant dans le flux alimentant le cyclone diminue au cours du temps. Par ailleurs, il est difficile de maintenir la pression constante dans les séparateurs, ainsi la pression dans le premier séparateur a fluctué entre 45 et 60 bars.
- La vidange périodique du cyclone a un effet thermodynamique qui n'a pas été pris en compte ici.

Par la suite, nous étudions seulement le système  $\text{CO}_2$ -toluène pour voir l'effet de la variation de la température, de la pression et de la fraction molaire moyenne de solvant sur le taux de récupération.

#### **IV.2.3.2 Simulation avec différentes compositions d'entrée et différentes pressions pour le système $\text{CO}_2$ -toluène**

Lors des expériences, il a été constaté qu'une variation de fraction molaire de toluène de 0,3 à 0,4% change considérablement la récupération.

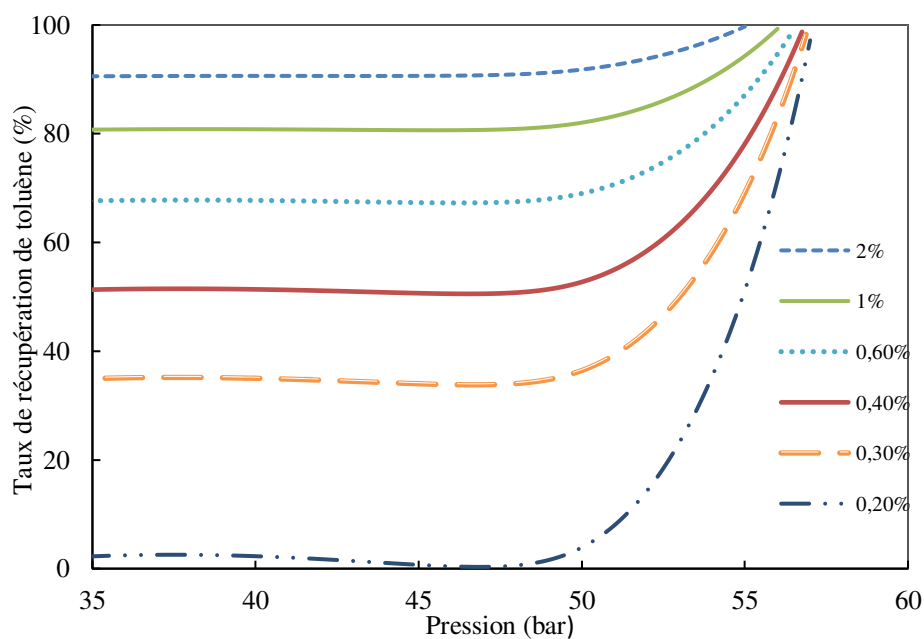
Par conséquent, pour étudier l'effet de la concentration d'entrée sur la récupération, plusieurs simulations ont été réalisées à 50 bars et  $20^\circ\text{C}$  en faisant varier la fraction d'entrée du toluène de 0,1% à 2 %, Figure IV.14.



**Figure IV.14** Taux de récupération en fonction de la composition d'entrée de toluène.

Pour des concentrations d'entrée de toluène plus élevées, une meilleure récupération de solvant est atteinte. D'autre part, lorsque la concentration est faible, en particulier inférieure à 1 % molaire comme dans les conditions expérimentales, la séparation devient plus difficile. En dessous de 0,25% molaire, la récupération est presque nulle.

L'effet de la pression a également été étudié pour une température de 20°C et différentes compositions d'entrée, Figure IV.15

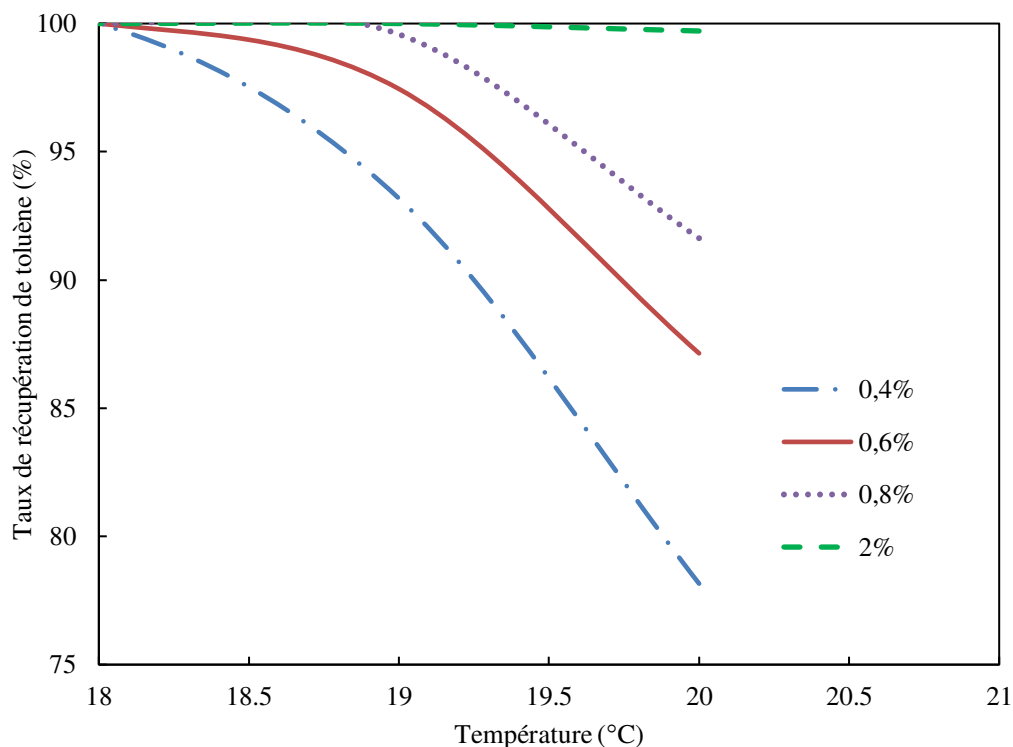


**Figure IV.15** Variation du taux de récupération en fonction de la pression pour les différentes fractions molaires d'entrée de toluène ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ )

Il est observé qu'en dessous de 50 bars, la pression n'a aucune incidence sur la récupération. Au-delà de cette valeur, la récupération augmente continument, pour atteindre 95%. Néanmoins, cette haute performance est due au fait qu'à pression élevée, le mélange est proche de l'état liquide et non seulement le toluène est récupéré intégralement dans la sortie liquide, mais aussi de grandes quantités de CO<sub>2</sub> liquide. Nous avons constaté qu'à 20°C, pour une fraction molaire comprise entre 0,2% et 2%, une pression de 56 bars donne la plus grande récupération du toluène (98%). Cette valeur doit donc être choisie comme pression optimale de fonctionnement.

#### IV.2.3.3 Simulation avec différentes températures pour le système CO<sub>2</sub>-toluène

A une pression de 56 bars, nous avons étudié l'effet de la température sur la récupération, Figure IV.16. Nous remarquons qu'une diminution de température de 1°C conduit à une augmentation importante du taux de récupération. Par exemple, pour une fraction molaire de 0,4%, le taux de récupération passe de 78% à 93% et pour une fraction molaire de 0,6% il passe de 87% à 97%. Pour toutes les fractions molaires de toluène, le taux de récupération atteint son maximum ( $\cong 100\%$ ) quand la température est égale à 18°C ou 19°C.



**Figure IV.16** Variation du taux de récupération en fonction de la température pour les différentes fractions molaires d'entrée de toluène (56 bars)

Par conséquent, dans le cas du toluène, l'étude de l'effet de la pression et de la température a montré qu'une pression de 56 bars associés à une température de 18 – 19°C conduisent au meilleur taux de récupération, ceci pour toutes les fractions de toluène d'entrée considérées. Ces conditions optimales sont assez proches des conditions opératoires déjà employées ( $P = 50$  bars et  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Il n'est malheureusement pas possible d'imposer de manière suffisamment précise la pression et la température tout au long du séchage, dans la configuration actuelle du procédé.

Généralement, une seule étape de distillation flash est insuffisante pour obtenir des produits très purs sauf si les deux composés de l'alimentation ont des volatilités très différentes. Pour une bonne séparation des composés, des cascades de flash sont généralement utilisées ou une distillation étagée à contre-courant. Cependant l'expérience a montré que l'utilisation d'une cascade de trois cyclones n'était pas nécessaire car les deux autres cyclones n'ont aucun effet séparatif et que toute la quantité de solvant a été récupérée au niveau de premier cyclone. Cependant, la cascade de cyclones est nécessaire pour éviter la détente directe de 90 bars (pression dans l'autoclave) à la pression atmosphérique.

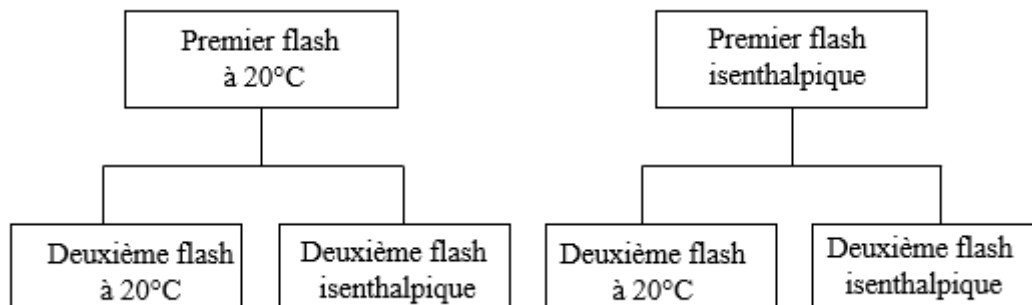
#### **IV.2.3.4 Autres hypothèses de modélisation thermodynamique**

Pour simuler le premier cyclone, un ballon flash unique a été utilisé. La simulation correspondante aux conditions opératoires  $P = 50$  bars et  $T = 20^\circ\text{C}$  sera appelée par la suite, **simulation 0**. Dans une seconde approche, nous allons formuler différentes hypothèses sur le mode de fonctionnement du cyclone et sur le mode de récupération du liquide en sortie du flash.

Lors des expériences réalisées au laboratoire, le liquide s'accumule dans le cyclone. Des prélèvements sont effectués périodiquement en ouvrant la vanne en dessous du cyclone pour récupérer le liquide. Lors de l'ouverture de la vanne, le liquide subit donc une détente de la pression du flash à la pression atmosphérique. Cette deuxième détente provoque la vaporisation d'une partie de la phase liquide, ce qui entraîne une modification du taux de récupération du toluène.

Le premier flash peut être simulé soit à  $20^\circ\text{C}$ , soit en le considérant isolé (isenthalpique). La détente lors de l'ouverture de la vanne sera simulée comme un deuxième flash à 1 bar. Nous ferons deux hypothèses sur ce deuxième flash. Nous pouvons le considérer isenthalpique car généralement une vanne est isenthalpique, mais nous pouvons aussi le considérer à  $20^\circ\text{C}$  (température du laboratoire) car cette détente s'effectue dans le laboratoire et non dans un ballon flash isolé. En considérant ces hypothèses sur ces deux flashes considérés, nous aurons donc

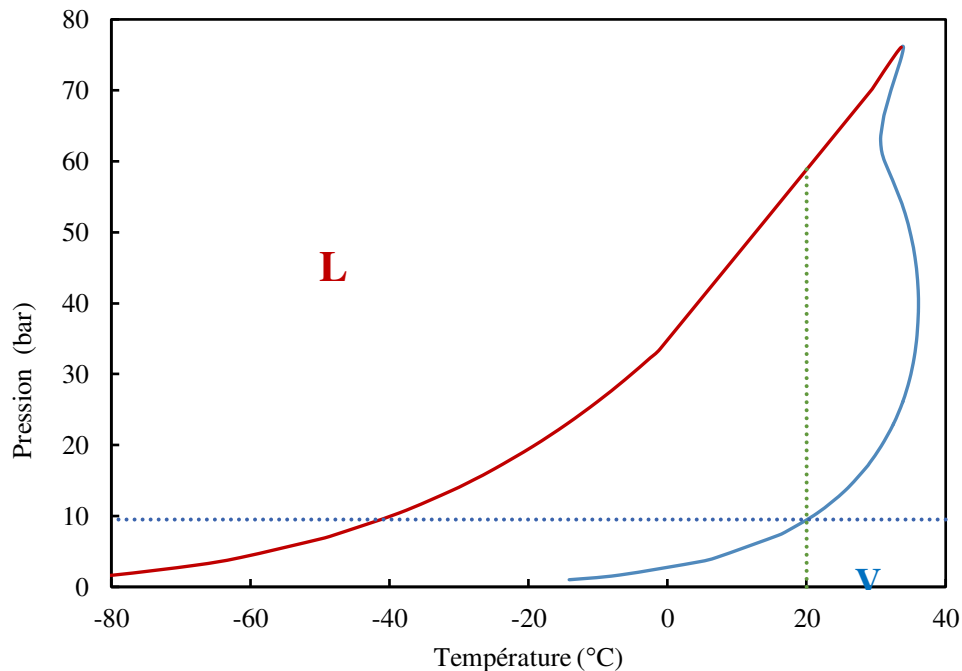
quatre systèmes à étudier (Figure IV.17) et nous pourrions les comparer en considérant toujours une alimentation avec une fraction molaire moyenne de toluène de 0,4% (99,6% de CO<sub>2</sub>) (valeur moyenne des fractions molaires expérimentales traitées, Tableau IV.2).



**Figure IV.17** Quatre hypothèses considérées lors des simulations

i) Hypothèse 1 : Les deux flashes sont à 20°C

Dans ce premier cas, nous considérons que le premier cyclone (ou flash 1) est calorifugé à 20°C et que la récupération du liquide (flash 2) s'effectue à 20°C. Comme le montre le diagramme de phases du système CO<sub>2</sub>-toluène pour 0,4% molaire de toluène (Figure IV.18), le domaine d'équilibre liquide-vapeur est limitée par les pressions de 9,5 bars et 59,5 bars.



**Figure IV.18** Diagramme de phases du binaire CO<sub>2</sub>-toluène à 0,4% molaire de toluène

Ainsi lorsque la pression du premier cyclone est inférieure à 9,5 bars, le mélange est totalement gazeux et il n'y a pas de récupération de liquide en sortie du cyclone. Nous distinguerons trois

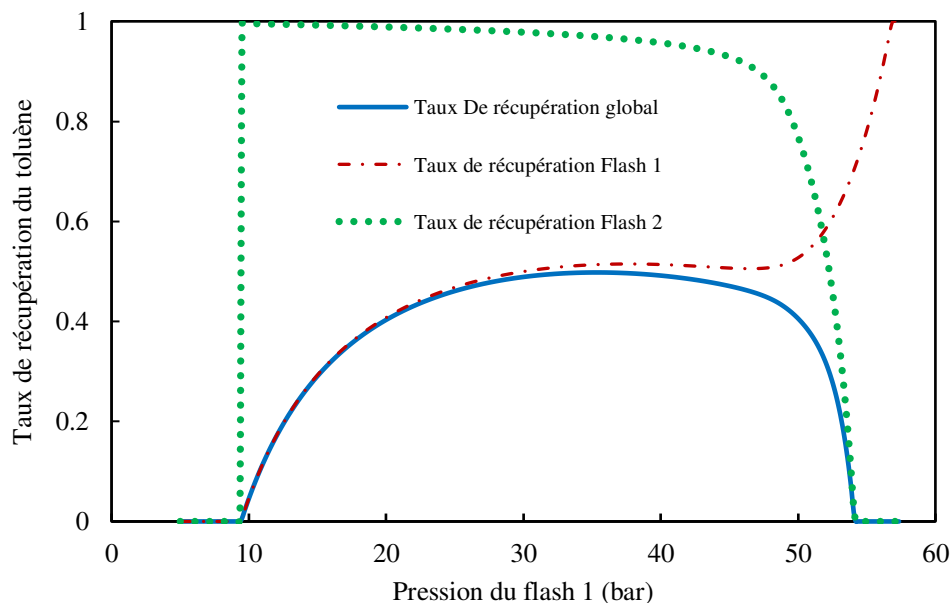
types de taux de récupération du toluène. Le taux de récupération 1 correspond au taux de récupération du toluène dans le flash 1. Le taux de récupération 2 correspond au taux de récupération du toluène dans le flash 2. Le taux de récupération final ou global correspond au taux de récupération obtenu à la fin de la détente à 1 bar (flash 2) :

$$\text{Taux de récupération du flash 1} = \frac{\text{débit molaire de toluène en sortie du flash 1}}{\text{débit molaire de toluène en alimentation}} \quad (\text{IV. 3})$$

$$\text{Taux de récupération du flash 2} = \frac{\text{débit molaire de toluène après détente à 1 bar}}{\text{débit molaire de toluène en sortie du flash 1}} \quad (\text{IV. 4})$$

$$\text{Taux de récupération global} = \frac{\text{débit molaire de toluène après détente à 1 bar}}{\text{débit molaire de toluène en alimentation}} \quad (\text{IV. 5})$$

Pour des pressions supérieures à 9,5 bars, le taux de récupération 1 augmente avec la pression. Cette augmentation est normale car la température est constante et nous augmentons P, nous obtenons donc plus de liquide dans le cyclone. Mais en même temps, la fraction molaire du dioxyde de carbone augmente dans le liquide sortant du flash 1 (qui subira ensuite le flash à pression atmosphérique et 20°C). D'après le diagramme isotherme à 20°C pour une pression fixée (ici 1 bar), la proportion de phase liquide (obtenue après flash) diminue lorsque la fraction molaire de CO<sub>2</sub> augmente. Ceci explique la diminution du taux de récupération 2 lorsque P augmente. Le taux de récupération global, produit des taux de récupération 1 et 2, atteint sa valeur maximale de 49% pour une pression optimale (P<sub>optimale</sub>) de l'ordre de 35 bars comme indiqué sur la Figure IV.19.



**Figure IV.19** Taux de récupération des flashes 1 et 2 et taux de récupération global en fonction de la pression du flash 1. Les 2 flashes ont une température de 20°C.

Puis nous avons gardé le flash 1 à une pression de 50 bars et nous avons fait varier la fraction molaire de toluène moyenne de 0,2% à 1%. Nous avons alors trouvé que les taux de récupérations globaux sont plus élevés lorsque la fraction molaire de toluène moyenne est plus élevée. Nous avons ensuite modifié la pression dans ce premier flash pour voir son effet. Le taux de récupération atteint son maximum pour une pression optimale différente de 50 bars. La simulation réalisée avec une pression de flash1 fixée à 50 bars est appelée **simulation 1** et celle réalisée avec une pression de flash égale à la pression optimale (permettant d'avoir un taux de récupération global maximal) est appelée **simulation 2**.

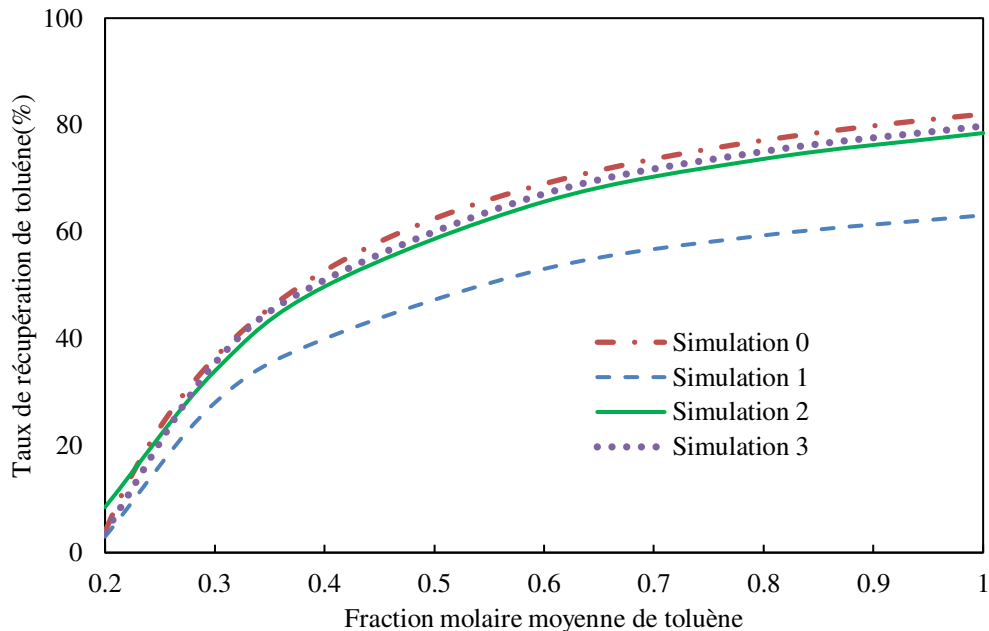
Les faibles taux de récupération obtenus par ces deux simulations 1 et 2 peuvent être dus au fait que lors de la récupération du liquide, il subit une détente d'une pression de 50 bars à une pression de 1 bar. Ainsi, cette forte chute de pression entraîne l'évaporation d'une partie du liquide, d'où une perte de toluène. Si nous avons utilisé un flash intermédiaire de 20 bars, la perte de toluène serait moins importante. Nous simulons un procédé où le liquide sortant du premier flash ( $P_{\text{flash1}} = 50 \text{ bars}$ ,  $T_{\text{flash1}} = 20^\circ\text{C}$ ) passe ensuite par un flash intermédiaire ( $P_{\text{flash intermediaire}} = 20 \text{ bars}$ ,  $T_{\text{flash intermediaire}} = 20^\circ\text{C}$ ) pour être récupéré à la fin à la pression atmosphérique ( $P_{\text{flash 2}} = 1 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{flash2}} = 20^\circ\text{C}$ ), **simulation 3**. Les taux de récupérations obtenus par les simulations 1, 2 et 3, en fonction de la fraction molaire de toluène moyenne sont notés dans le Tableau IV.4.

**Tableau IV.4** Taux de récupération de toluène global ( $TR_{\text{tol}}$ ) en fonction de la fraction molaire moyenne de toluène à différentes simulations 1,2 et 3

Fraction molaire moyenne de toluène (%)	$TR_{\text{tol}}$ (%) Simulation 1	$P_{\text{optimale}}$ (bars)	$TR_{\text{tol}}$ (%) Simulation 2	$TR_{\text{tol}}$ (%) Simulation 3
0,2	2,99	52,65	8,52	3,78
0,3	28,04	36,54	33,97	35,46
0,4	40	35,29	49,78	51,00
0,6	53,09	33,9	65,67	67,14
0,8	59,36	32,7	73,67	75,06
1	63,12	31,79	78,5	79,81

Sur la Figure IV.20, nous comparons les taux de récupération obtenus par les simulations 1, 2 et 3 (Résultats Tableau IV.4) à ceux obtenus par la simulation 0 (un seul flash). Nous voyons

bien que dans ces trois nouvelles simulations (simulations 1,2 et 3), les taux de récupérations sont plus faibles que ceux de la simulation 0. Par conséquent, cette hypothèse qui considère soit deux flashes à 20°C (simulation 1 et 2), soit 3 flashes à 20°C (simulation 3) n'apporte pas une amélioration du taux de récupération par rapport à celle qui considère un seul flash (simulation 0).

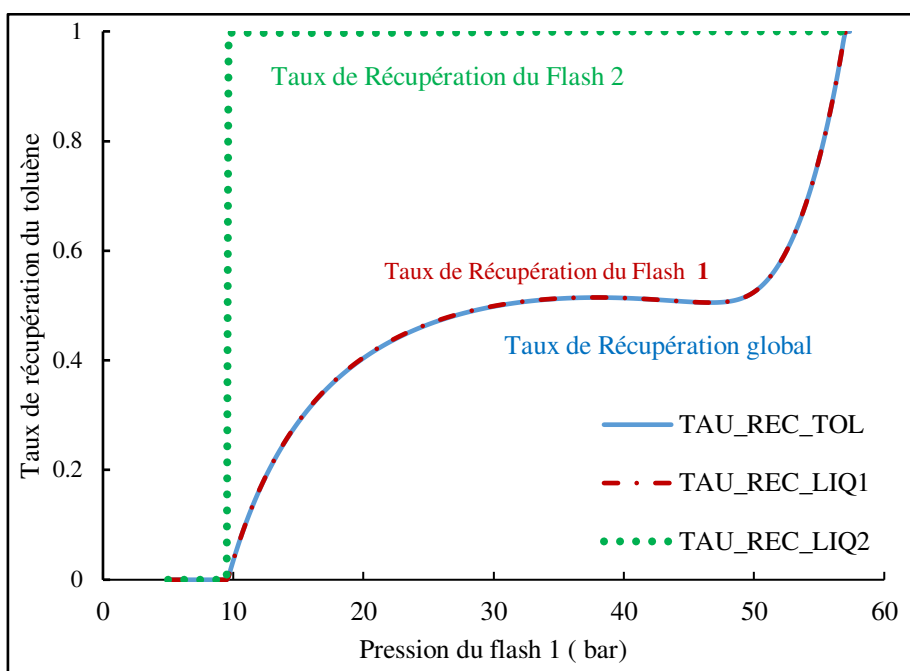


**Figure IV.20** Comparaison des taux de récupération en fonction de la fraction molaire moyenne de toluène obtenus par simulations 0, 1, 2 et 3

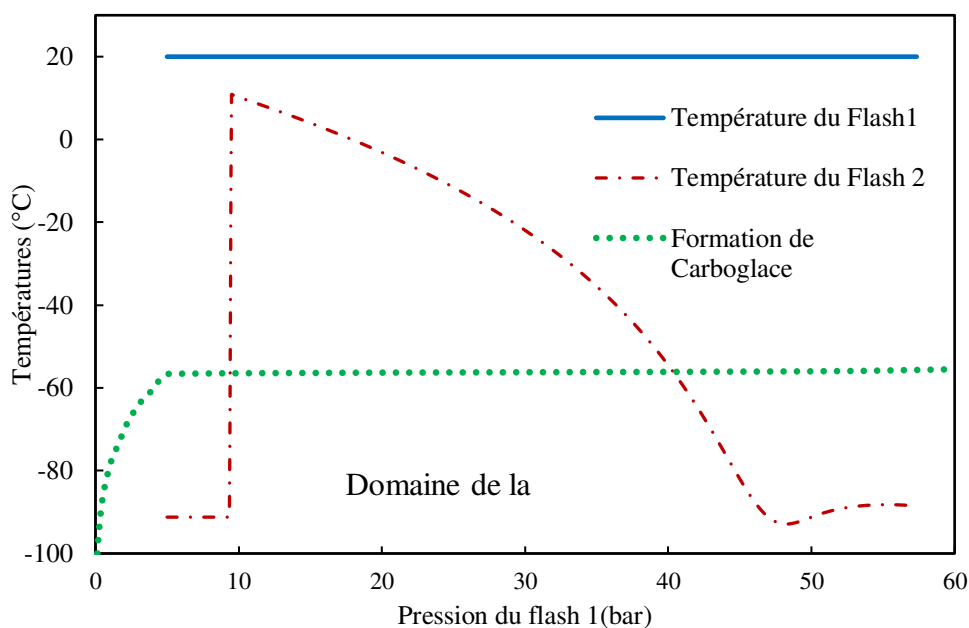
ii) Hypothèse 2 : Flash 1 à 20°C et le flash 2 isenthalpique

Le premier cyclone ou flash étant calorifugé à 20°C, on considère que la détente à pression atmosphérique s'effectue de façon isenthalpique. Ainsi l'évolution du taux de récupération du flash 1 en fonction de la pression est la même que pour le premier cas ci-dessus. Comme nous considérons qu'il n'y a pas d'échange de chaleur lors de la récupération du liquide, la totalité du toluène en sortie du cyclone est récupérée d'où un taux de récupération 2 qui vaut 1, et un taux global qui est égal au taux de récupération du flash 1, Figure IV.21. Par contre, d'après la Figure IV.22, la température du mélange lors de la détente à pression atmosphérique varie beaucoup en fonction de la pression dans le premier cyclone. Lorsque cette pression est comprise entre 10 et 60 bars, il risque d'y avoir formation de la carboglace. Donc cette simulation bien qu'elle donne des taux de récupérations théoriques très importants (tend vers 100%), elle conduit à une formation de carboglace ce qui rend la récupération expérimentale irréalisable et risque de plus de provoquer des dommages aux vannes.





**Figure IV.21** Taux de récupération en fonction de la pression du flash 1 avec le flash 1 à 20°C et le flash 2 isenthalpique

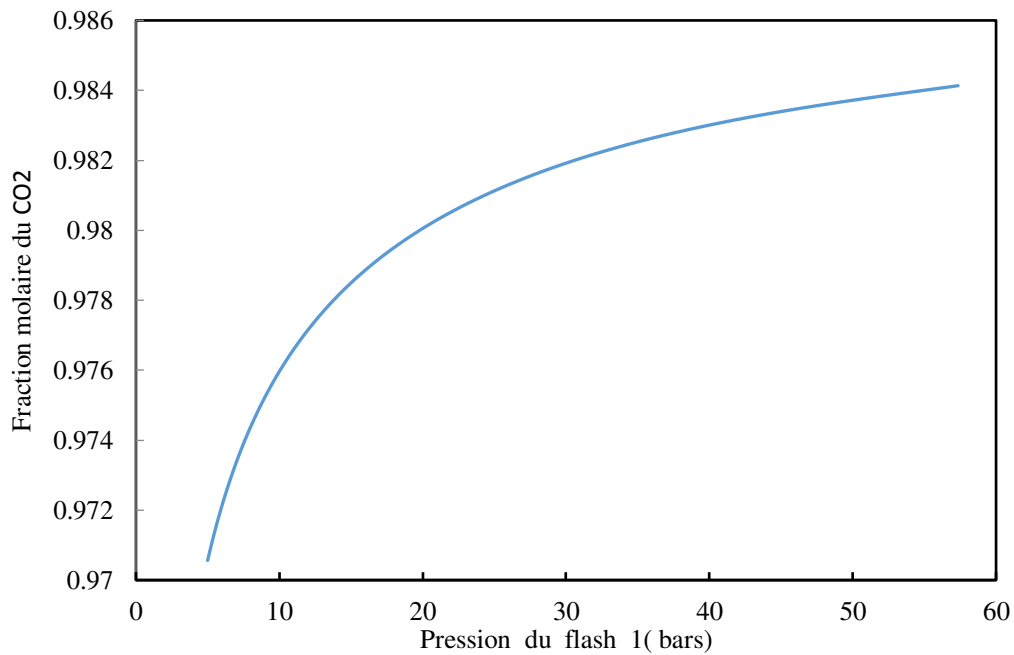


**Figure IV.22** Températures des deux flashes en fonction de la pression du flash 1. Flash 1 à 20°C et le flash 2 isenthalpique.

iii) Hypothèse 3 : Flash 1 isenthalpique et flash 2 à 20°C

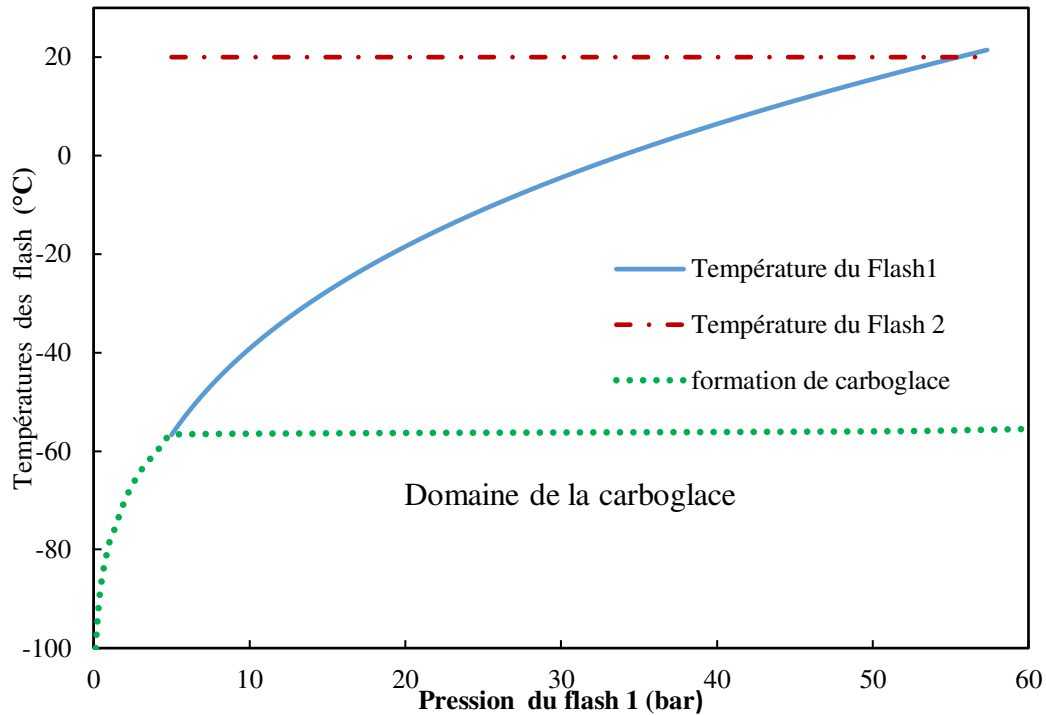
Le premier cyclone n'est pas calorifugé, il est considéré comme un ballon isolé. Nous faisons l'hypothèse que la récupération de liquide se fait à la température du laboratoire (20°C). Comme

la montre la Figure IV.23, le liquide en sortie du cyclone 1 (avant détente à 1 bar) contient 97 à 98,5% de dioxyde de carbone.



**Figure IV.23** Fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le liquide 1 en fonction de la pression du flash 1. Flash 1 isenthalpique et flash 2 à 20°C.

D'après le diagramme isotherme du système CO<sub>2</sub>-toluène à 20°C, pour une pression de 1 bar, le mélange se trouve totalement sous forme vapeur lorsque la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dépasse 96,85%. Donc le taux de récupération global du toluène est nul en utilisant ce modèle (flash1 isolé et détente à 20°C). De plus, la température dans le ballon 1 est supérieure à la température de formation de carboglace, Figure IV.24. En conséquence cette hypothèse n'est pas du tout favorable à la récupération de toluène liquide.



**Figure IV.24** Températures des deux flashes en fonction de la pression du flash 1.

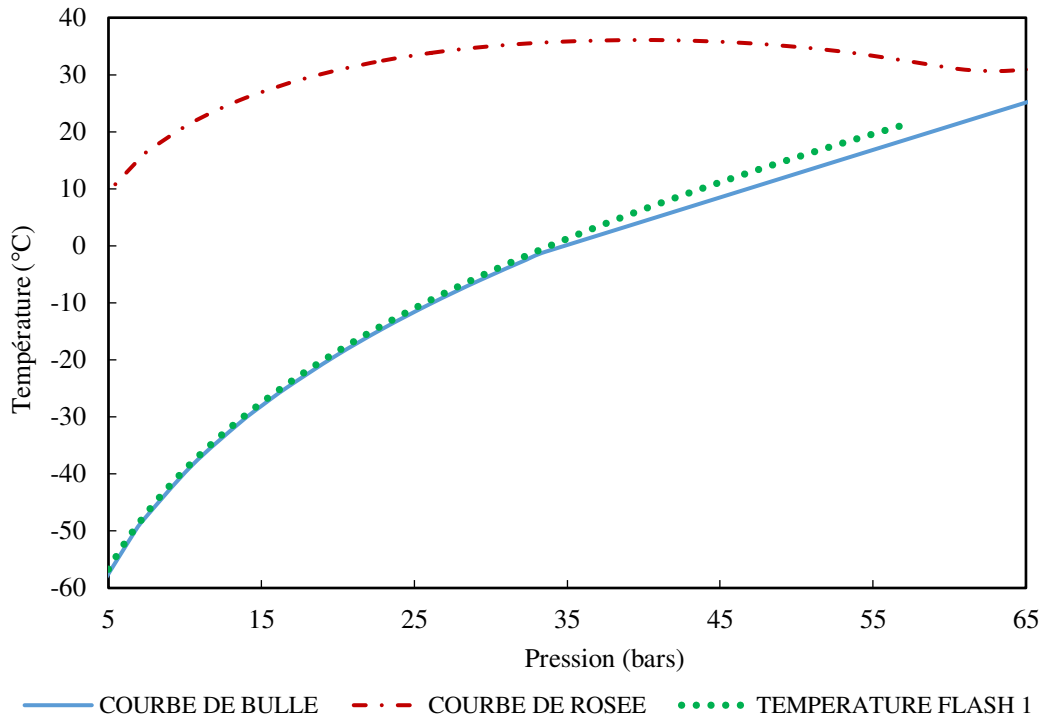
Flash 1 isenthalpique et flash 2 à 20°C

iv) Hypothèse 4 : Flashes 1 et 2 isenthalpiques

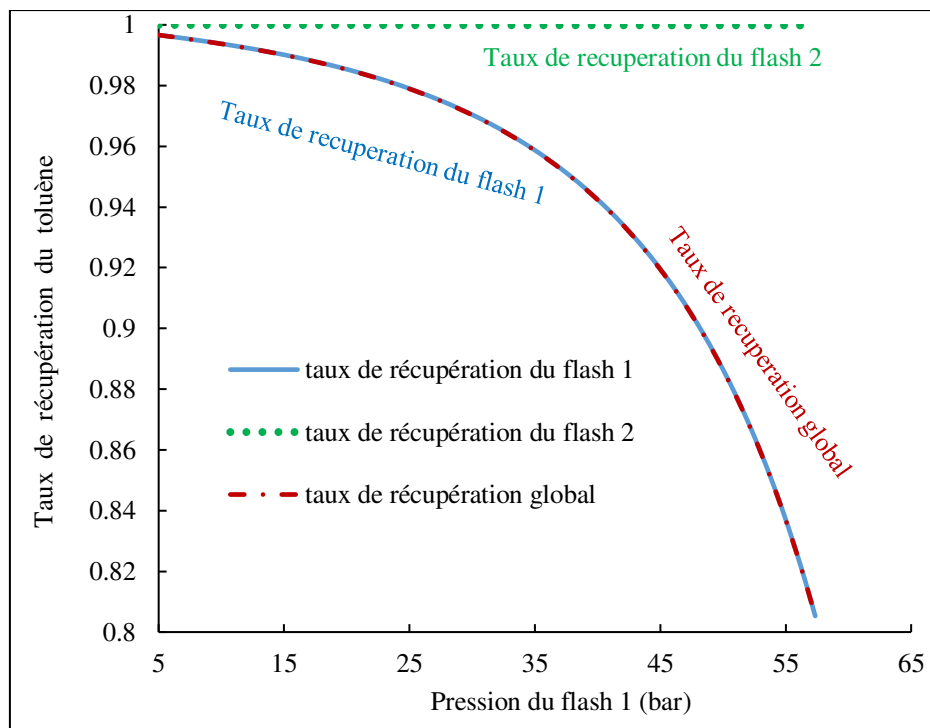
Dans ce dernier modèle, nous considérons le premier ballon isolé, et faisons l'hypothèse que la détente à pression atmosphérique s'effectue de façon isenthalpique. Lorsque la pression du mélange CO<sub>2</sub>-toluène augmente, les températures de rosée et de bulle augmentent aussi. Comme la température du ballon 1 doit être comprise entre ces deux températures (pour obtenir un ELV), il est donc normal que la température du flash 1 augmente avec la pression.

D'après la Figure IV.25, la courbe de température du ballon 1 s'écarte de la courbe de bulle lorsque la pression augmente, donc la proportion de phase liquide (règle des leviers) obtenue diminue aussi, ce qui explique la diminution du taux de récupération de toluène avec l'augmentation de la pression, Figure IV.26

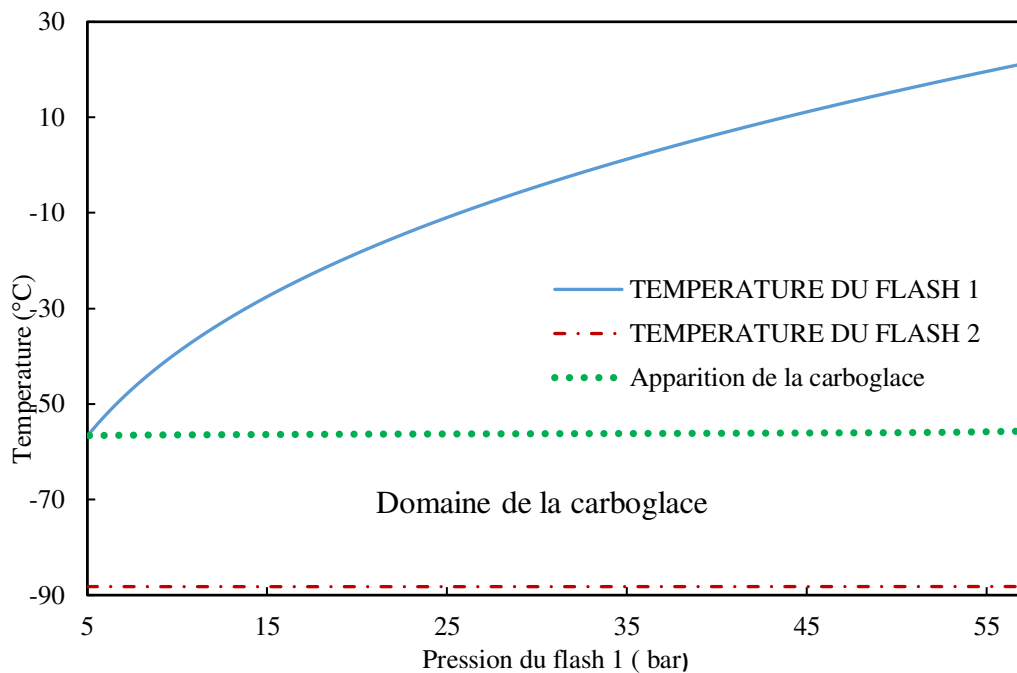
D'après ce modèle, il y aura formation de carboglace lors de la récupération de liquide à 1 bar quelle que soit la pression dans le ballon 1, Figure IV.27. Cette hypothèse de simulation n'est pas possible et est à éviter.



**Figure IV.25** Températures de bulle, de rosée et du ballon 1 en fonction de la pression



**Figure IV.26** Taux de récupération du toluène en fonction de la pression du flash 1. Flashes 1 et 2 isenthalpiques.



**Figure IV.27** Températures des deux flashes en fonction de la pression du ballon 1. Flashes 1 et 2 isenthalpiques.

v) Comparaison des quatre modèles (quatre hypothèses)

Avec le premier modèle (deux flash à 20°C), il n'y a jamais de formation de carboglace. Par contre, les taux de récupération de toluène sont toujours mauvais (inférieurs à 50%) quelle que soit la pression du flash 1.

Avec le deuxième modèle (flash1 à 20°C et flash 2 isenthalpique), il n'y a formation de carboglace (dans le flash 2) que pour des pressions inférieures à 10 bars ou supérieures à 40 bars. Mais lorsque la pression du ballon 1 est comprise entre ces deux pressions, le taux de récupération de toluène est mauvais (entre 0 et 51%).

Avec le troisième modèle (flash1 isenthalpique et flash 2 à 20°C), il ne se forme pas de carboglace (dans le flash 1) pour une pression du flash 1 supérieure à 5 bars, mais le taux de récupération global de toluène est toujours nul.

Avec le dernier modèle où les deux flashes sont isenthalpiques, nous avons un bon taux de récupération global (entre 80 et 99,66%) mais il se forme de la carboglace lors la détente à 1bar, quelle que soit la pression du flash 1.

D'après ces quatre modèles, les taux de récupération satisfaisants sont toujours accompagnés d'une formation de carboglace (qu'il faut éviter).

### IV.3 Conclusion

Le cyclone est un dispositif couramment adopté pour séparer un mélange gaz-liquide. Cependant, la séparation cyclonique en aval du procédé de séchage d'organogel étudié dans cette thèse n'est pas satisfaisante pour le système CO<sub>2</sub>-toluène. Une étude numérique de MFN et une étude thermodynamique ont été effectuées afin de déterminer les raisons de ce dysfonctionnement.

L'étude numérique MFN, réalisée avec ANSYS-Fluent, comportait de 3 étapes. Tout d'abord, une simulation monophasique préliminaire a été exécutée, en supposant que seul le CO<sub>2</sub> gazeux était présent dans le cyclone. Puis, à partir du champ d'écoulement obtenu précédemment, des simulations d'écoulements diphasiques ont été réalisées en utilisant l'approche VOF (Volume Of Fluid). Cette simulation a établi que le film de toluène liquide existant au niveau des parois du cyclone n'atteint pas la sortie gaz. Enfin, une simulation DPM (Discrete Phase Modelling), a permis de calculer la trajectoire des gouttelettes de toluène et prédit encore une fois qu'elles ne sont pas entraînées dans la sortie supérieure du gaz. L'étude de MFN montre donc que l'hydrodynamique favorise la séparation.

La modélisation thermodynamique a été réalisée en supposant que la série de cyclones se comporte comme un étage d'équilibre théorique simple. L'équation d'état de Peng-Robinson combinée avec les règles de mélange classiques impliquant un paramètre d'interaction binaire dépendant de la température a été sélectionnée. Plusieurs simulations ont été réalisées pour différentes concentrations d'entrée et différentes pressions. Elles ont prédit des faibles taux de récupération, en assez bon accord avec les valeurs expérimentales et ont indiqué que, pour une concentration de toluène comprise entre 0,2 mol% et 0,7% molaire, la pression doit être réglée à 55 bars et 20°C afin de récupérer la quantité maximale de toluène sous l'état liquide.

Le modèle thermodynamique a ensuite été modifié en considérant un second flash représentant la détente réalisée lors de la vidange du cyclone. Quatre cas ont été traités correspondant à différentes hypothèses de température dans les flashes. Cependant nous avons trouvé que l'hypothèse qui augmente le taux de récupération engendre aussi une formation de carboglace, qui peut obstruer voire dégrader les vannes. De plus, l'hypothèse qui évite cette formation n'entraîne pas une amélioration des taux de récupération théoriques.

Pour conclure, la thermodynamique a permis d'expliquer les taux de récupération du toluène et de la tétraline à l'aide des séparateurs cyclones.

## CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Lors de cette thèse, l'optimisation du procédé de fabrication d'un aérogel destiné à être un super-isolant bio-sourcé a été réalisée. Le développement depuis 10 ans de ce produit par le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM, Nancy) a fait l'objet de dépôts de brevets en France, en Europe et aux Etats Unis. Il est produit par séchage au CO<sub>2</sub> supercritique d'organogels.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique a permis de mettre en évidence les travaux étudiant les phénomènes de transfert à l'intérieur d'un gel contenant un solvant interstitiel au cours d'un séchage supercritique. Ces recherches s'intéressaient toutes à des aérogels de silice avec des solvants différents des solvants utilisés dans cette thèse. Pour les séparateurs cyclones, en aval de l'autoclave, des études hydrodynamiques et thermodynamique dépendant des mélanges binaires à séparer ont été recensés dans la littérature.

Dans un deuxième chapitre, nous avons présenté les matériels et les méthodes utilisés au cours de ce travail. Nous avons ainsi donné les propriétés de tous les produits utilisés dans les différentes conditions de fonctionnement (dans l'autoclave et les séparateurs) : l'organogel, l'aérogel, les deux solvants organiques le toluène, la tétraline et le CO<sub>2</sub>. Le procédé de séchage a été décrit en détails ainsi que les conditions opératoires. Ce procédé composé de trois étapes, premièrement une étape de préparation du CO<sub>2</sub> supercritique, deuxièmement une étape d'extraction du solvant de l'organogel par le CO<sub>2</sub> supercritique dans un autoclave et finalement une étape de séparation CO<sub>2</sub>-solvant. Nous avons par la suite exposé les résultats des expériences de séchage acquises par ailleurs. La récupération de solvant dans le cas de la tétraline était satisfaisante, dépassant 85%, même dans le cas d'une faible fraction moyenne de solvant. Ces expériences ont été retenues pour l'étude de la cinétique de séchage. Elles ont également servi à l'étude de la séparation CO<sub>2</sub>-tétraline. En revanche pour les expériences réalisées avec du toluène, la séparation CO<sub>2</sub>-toluène n'était pas satisfaisante et le taux de récupération de toluène ne dépassait pas 65%. Pour cette raison, ces expériences ont été uniquement exploitées pour l'étude de la séparation CO<sub>2</sub>-solvant.

Les méthodes de simulation numérique ont ensuite été présentées. Pour l'étude du séchage, deux modèles ont été considérés : un modèle de diffusion au sein de l'organogel et un modèle de convection-diffusion dans l'autoclave. Pour l'étude de la séparation cyclonique, les modèles

hydrodynamiques et thermodynamiques (turbulence et écoulement polyphasique) utilisés ont été décrits.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié la cinétique de séchage pour comprendre les processus de transport du soluté et de trouver l'approche mécanistique la plus réaliste, c'est-à-dire celle donnant les résultats les plus conformes aux expériences. Pour cela, trois approches différentes ont été explorées

- L'approche numéro 1 étudie le gel seul. Le transport de tétraline dans le CO<sub>2</sub> supercritique au sein du gel est gouverné uniquement par le phénomène de diffusion. Les équations de la diffusion (seconde loi de Fick) ont été résolues en considérant des conditions aux limites de type convectif (loi de Newton). Deux méthodes de résolution ont été mises en place :
  - Dans un premier temps, une résolution numérique de l'équation différentielle adimensionnée a été réalisée par la méthode des différences finies avec le logiciel Matlab.
  - Dans un second temps, le logiciel de mécanique des fluides numérique (MFN) ANSYS-Fluent a été utilisé.Les deux méthodes donnent des résultats identiques et le modèle de diffusion est ainsi validé.
- Dans l'approche numéro 2, le système échantillon+autoclave est considéré. Le gel est un solide impénétrable au sein duquel la tétraline diffuse comme dans l'approche 1. Le transfert de matière dans le gel est décrit par l'équation de diffusion de Fick sans transport convectif. A l'extérieur du gel, le transport de tétraline dans le CO<sub>2</sub> supercritique est régi par le phénomène de diffusion-convection. Le problème a été traité par la mécanique des fluides numérique avec le logiciel ANSYS-Fluent.
- Dans l'approche 3, le système échantillon+autoclave est encore considéré. Mais l'échantillon est cette fois modélisé comme un solide pénétrable au sein duquel le CO<sub>2</sub> peut s'écouler. Il est traité comme un milieu poreux. Par conséquent le transport de la tétraline dans le CO<sub>2</sub> est gouverné par les phénomènes de diffusion et de convection à l'intérieur et à l'extérieur de gel. Ce problème a également été traité avec le logiciel ANSYS-Fluent.

Dans les différents modèles de séchage considérés, deux paramètres importants ont été déterminés par des corrélations issues de la littérature : le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de transfert convectif. Les cinétiques de séchages obtenues ont été comparées entre elles et avec la cinétique de séchage expérimentale. La simulation correspondant à l'approche



2 surestime le temps de séchage. Il faut augmenter la valeur du coefficient de diffusion effectif pour obtenir un bon accord avec l'expérience. Les simulations réalisées avec l'approche 3, considérant le gel comme un milieu fibreux pénétrable sont celles qui s'accordent le mieux avec les expériences.

L'autre enjeu de ce travail était de comprendre les raisons du dysfonctionnement des séparateurs cycloniques en aval de l'autoclave pour le cas du toluène. Le chapitre IV a donc été dédié à l'étude de la séparation CO<sub>2</sub>-solvant. Deux approches ont été adoptées pour atteindre cet objectif: une approche hydrodynamique et une approche thermodynamique.

- Lors de l'approche hydrodynamique, nous avons simulé le transport des fluides au sein du premier séparateur cyclone, à l'aide du logiciel ANSYS-Fluent. Gambit a été utilisé pour concevoir la géométrie du cyclone et le mailler. Un calcul théorique préliminaire a montré que l'écoulement diphasique CO<sub>2</sub>-toluène dans le tuyau alimentant le cyclone est de type annulaire : un film liquide recouvre les parois et de fines gouttelettes évoluent au cœur de l'écoulement. En conséquence, trois étapes de modélisation ont été menées lors de cette étude.
  - Dans un premier temps, étant donnée la très faible fraction molaire de toluène, nous avons simulé l'écoulement monophasique du CO<sub>2</sub> au sein du cyclone à l'aide d'un solveur stationnaire. Cette étape a permis de déterminer les profils de vitesses tangentielle et axiale. La perte de charge calculée entre l'entrée et la sortie du cyclone est faible.
  - Dans un second temps, des simulations d'écoulement diphasique ont été effectuées à l'aide de l'approche VOF (Volume Of Fluid) de Fluent, initialisée avec le champ d'écoulement monophasique. Cette approche de simulation a permis de suivre la progression du film liquide (mais pas des gouttelettes) à l'intérieur du cyclone et il a été constaté qu'il n'atteint pas la sortie du gaz en haut du séparateur.
  - Finalement une simulation avec le modèle DPM (Discrete Phase Modeling) de Fluent a permis de suivre la trajectoire de gouttelettes de toluène de différentes tailles dans le cyclone. Elle a montré que toutes les gouttelettes, quelle que soit leur taille, sont piégées sur les parois et ne peuvent donc pas s'échapper par la sortie supérieure de gaz.

L'étude de MFN a donc permis de montrer que le toluène liquide n'est pas entraîné dans la sortie gaz du cyclone, indiquant ainsi que l'hydrodynamique favorise la séparation.

- L'approche thermodynamique portait, elle, sur les deux solvants, toluène et tétraline. La séparation cyclonique a été considérée comme un simple étage théorique, dans lequel la

quantité vapeur sortante et le liquide retenu sont en équilibre. L'équation d'état (EE) cubique de Peng-Robinson combiné avec les règles de mélange classiques impliquant un paramètre d'interaction binaire dépendant de la température a été sélectionnée. Cette EE a été choisi en raison de sa simplicité et de sa fiabilité pour la classe des composés considérés. Le logiciel PRO/II a été utilisé comme outil de simulation. Plusieurs simulations ont été réalisées pour les différentes fractions molaires d'entrée. Elles ont prédit un faible taux de récupération pour le toluène et un bon taux de récupération pour la tétraline, avec des valeurs conformes aux résultats expérimentaux. De plus, dans le cas du toluène, une étude de l'effet de la pression et de la température a montré qu'une pression de 56 bars associés à une température de 18-19°C conduisent au meilleur taux de récupération, ceci pour toutes les fractions de toluène d'entrée considérées. Ces conditions optimales sont assez proches des conditions opératoires déjà employées ( $P = 50$  bar et  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Il n'est malheureusement pas possible d'imposer de manière suffisamment précise la pression et la température tout au long du séchage, dans la configuration actuelle du procédé. D'autres hypothèses de modélisation thermodynamiques ont été considérées pour la séparation, mais aucune n'a prédit d'amélioration des résultats.

### **Perspectives**

Cette thèse représente une contribution à l'optimisation du procédé de séchage d'organogels dans le  $\text{CO}_2$  supercritique et les perspectives des travaux réalisés obtenus sont nombreuses.

- En premier lieu, il faudrait automatiser le procédé (réglage de pressions, réglage de débit, automatisation de la récupération du solvant) à fin d'assurer une bonne régulation au niveau des séparateurs cyclones.
- Par ailleurs, nous avons élaboré des modèles de diffusion-convection permettant de prédire la cinétique de séchage. Une étude paramétrique de ces modèles serait maintenant intéressante afin de pouvoir discriminer ces modèles. Par exemple, une étude de l'effet de la forme des échantillons d'organogels sur le séchage serait intéressante (forme parallélépipédique).
- Il serait intéressant d'étudier les effets de la géométrie de l'autoclave et d'évaluer la durée optimale de séchage tout en assurant une bonne séparation  $\text{CO}_2$ -solvant, ceci nous permettant d'aller vers le dimensionnement de ce procédé.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.J. Flory, Introductory lecture, Faraday Discuss. Chem. Soc. 57 (1974) 7–18.
- [2] H.H. Winter, The critical gel, in: Struct. Dyn. Polym. Colloidal Syst., Springer, 2002: pp. 439–470.
- [3] V. Félix, Caractérisation Thermique de Matériaux Isolants Légers. Application à des Aérogels de Faible Poids Moléculaire, INPL-Nancy, 2011.
- [4] A.C. Pierre, Introduction to sol-gel processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998.
- [5] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, 1990.
- [6] A.C. Pierre, G.M. Pajonk, Chemistry of Aerogels and Their Applications, Chem. Rev. 102 (2002) 4243–4266.
- [7] M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel, Aerogels Handbook, Springer Science & Business Media, 2011.
- [8] L.A. Estroff, A.D. Hamilton, Water Gelation by Small Organic Molecules, Chem. Rev. 104 (2004) 1201–1218.
- [9] P. Terech, R.G. Weiss, Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels, Chem. Rev. 97 (1997) 3133–3160.
- [10] R.G. Weiss, P. Terech, eds., Molecular Gels, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006.
- [11] K.Y. Lee, D.J. Mooney, Hydrogels for Tissue Engineering, Chem. Rev. 101 (2001) 1869–1880.
- [12] N. Brosse, D. Barth, B. Jamart-Grégoire, A family of strong low-molecular-weight organogelators based on aminoacid derivatives, Tetrahedron Lett. 45 (2004) 9521–9524.
- [13] F. Placin, J.-P. Desvergne, F. Cansell, Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids, J. Mater. Chem. 10 (2000) 2147–2149.
- [14] H.D. Gesser, P.C. Goswami, Aerogels and related porous materials, Chem. Rev. 89 (1989) 765–788.
- [15] K. Duer, S. Svendsen, Monolithic silica aerogel in superinsulating glazings, Sol. Energy. 63 (1998) 259–267.
- [16] A. Rigacci, J. Marechal, M. Repoux, M. Moreno, P. Achard, Preparation of polyurethane-based aerogels and xerogels for thermal superinsulation, J. Non Cryst. Solids. 350 (2004) 372–378.
- [17] D. Ge, L. Yang, Y. Li, J. Zhao, Hydrophobic and thermal insulation properties of silica aerogel/epoxy composite, J. Non-Cryst. Solids. 355 (2009) 2610–2615.
- [18] A. Rigacci, Matériaux de Type Aérogels Pour l'Énergétique, Habilitation à Diriger la Recherche, Université de Nice - Sophia Antipolis, 2008.
- [19] L. Kocon, J. Phalippou, Aérogels. Aspect matériau, Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [20] G.M. Pajonk, Some applications of silica aerogels, Colloid Polym. Sci. 281 (2003) 637–651.
- [21] N. Kaddour Hemissi, Contribution à l'étude de l'enveloppe de phase de quelques composés d'huile essentielle au voisinage du CO<sub>2</sub> supercritique, mémoire de magister, Université de Chlef, Algérie, 2007.
- [22] M.V. Palmer, S.S.T. Ting, Applications for supercritical fluid technology in food processing, Food Chem. 52 (1995) 345–352.
- [23] B. İncedayi, S. Suna, Ö. Çopur, Use of supercritical CO<sub>2</sub> in food industry, Bulg. Chem. Commun. 46 (2014) 126–130.
- [24] M. Raventos, S. Duarte, R. Alarcon, Application and Possibilities of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction in Food Processing Industry: An Overview, Food Sci. Technol. Int. 8 (2002) 269–284.
- [25] M. Sihvonen, E. Järvenpää, V. Hietaniemi, R. Huopalahti, Advances in supercritical carbon dioxide technologies, Trends Food Sci. Technol. 10 (1999) 217–222.
- [26] D. Jia, S. Li, L. Xiao, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of Plumula nelumbinis oil: Experiments and modeling, J. Supercrit. Fluids. 50 (2009) 229–234.
- [27] S. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of bio-oil produced from wheat-hemlock biomass, Bioresour. Technol. 101 (2010) 7605–7613.
- [28] E. Reverchon, I. De Marco, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, J. Supercrit. Fluids. 38 (2006) 146–166.
- [29] Q. Lang, C.M. Wai, Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies—a practical review, Talanta. 53 (2001) 771–782.
- [30] A. Scondo, La réaction phosphine imide en milieu CO<sub>2</sub> supercritique, INPL-Nancy, 2008.
- [31] S.R. Springston, M. Novotny, Mobile-phase solute mass transfer in supercritical fluid chromatography, Anal. Chem. 56 (1984) 1762–1766.
- [32] G. Pajonk, Drying Methods Preserving the Textural Properties of Gels, Montpellier, 1989.

- [33] G.W. Scherer, Freezing gels, *J. Non-Cryst. Solids*. 155 (1993) 1–25.
- [34] C.A. García-González, M.C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, I. Smirnova, Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties, *J. Supercrit. Fluids*. 66 (2012) 297–306.
- [35] J. Quiño, M. Ruehl, T. Klima, F. Ruiz, S. Will, A. Braeuer, Supercritical drying of aerogel: In situ analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy, *J. Supercrit. Fluids*. 108 (2016) 1–12.
- [36] S.S. Kistler, Coherent Expanded-Aerogels, *J. Phys. Chem.* 36 (1931) 52–64.
- [37] A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, E. Rodier, P. Achard, Drying of Silica Gels to Obtain Aerogels: Phenomenology and Basic Techniques, *Dry. Technol.* 21 (2003) 593–628.
- [38] G. Brunner, Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes, Steinkopff; Springer, Darmstadt; New York, 1994.
- [39] J. Phalippou, L. Kocon, *Aérogels Aspects fondamentaux*, *Tech. Ing. Matér. Fonct.* 1 (2004).
- [40] P.G. Jessop, W. Leitner, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, John Wiley & Sons, 2008.
- [41] M.J. van Bommel, A.B. de Haan, Drying of silica gels with supercritical carbon dioxide, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 943–948.
- [42] Z. Novak, Ž. Knez, Diffusion of methanol–liquid CO<sub>2</sub> and methanol–supercritical CO<sub>2</sub> in silica aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*. 221 (1997) 163–169.
- [43] Y. Masmoudi, *Étude du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques*, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [44] P.H. Tewari, A.J. Hunt, K.D. Lofftus, Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels, *Mater. Lett.* 3 (1985) 363–367.
- [45] P.H. Tewari, A.J. Hunt, Process for Forming Transparent Aerogel Insulating Arrays, US Pat. No 4610863. (1986).
- [46] P. Wawrzyniak, Diffusion of ethanol carbon dioxide in silica gel, *J. Non Cryst. Solids*. 225 (1998) 86–90.
- [47] W.J. Beek, K.M.K. Mutzall, *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, 1975.
- [48] M.J. van Bommel, A.B. de Haan, Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide, *J. Non-Cryst. Solids*. 186 (1995) 78–82.
- [49] G. Rogacki, P. Wawrzyniak, Diffusion of ethanol-liquid CO<sub>2</sub> in silica aerogel, *J. Non-Cryst. Solids*. 186 (1995) 73–77.
- [50] P. Wawrzyniak, Effective diffusion coefficient in the low temperature process of silica aerogel production, *J. Non Cryst. Solids*. 285 (2001) 50–56.
- [51] Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Ilbizian, F. Cauneau, P. Achard, Diffusion During the Supercritical Drying of Silica Gels, *Dry. Technol.* 24 (2006) 1121–1125.
- [52] M. Mukhopadhyay, B.S. Rao, Modeling of supercritical drying of ethanol-soaked silica aerogels with carbon dioxide, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 1101–1109.
- [53] A.M. Orlović, S. Petrović, D.U. Skala, Mathematical modeling and simulation of gel drying with supercritical carbon dioxide, *J. Serbian Chem. Soc.* 70 (2005) 125–136.
- [54] Y. Özbakır, C. Erkey, Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica aerogels, *J. Supercrit. Fluids*. 98 (2015) 153–166.
- [55] A.E. Lebedev, A.M. Katalevich, N.V. Menshutina, Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part I: Supercritical drying, *J. Supercrit. Fluids*. 106 (2015) 122–132.
- [56] W. Behr, V.C. Behr, G. Reichenauer, Self diffusion coefficients of organic solvents and their binary mixtures with CO<sub>2</sub> in silica aerogels at pressures up to 6MPa derived by NMR pulsed gradient spin echo, *J. Supercrit. Fluids*. 106 (2015) 50–56.
- [57] J.S. Watson, *Separation methods for waste and environmental applications*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [58] È.G. Sinaïskii, E.J. Lapiga, *Separation of multiphase, multicomponent systems*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [59] R.W. Rousseau, *Handbook of separation process technology*, J. Wiley, New York, 1987.
- [60] A.C. Hoffmann, L.E. Stein, *Gas Cyclones and Swirl Tubes: Principles, Design, and Operation*, 2nd ed. 2008 edition, Springer, Berlin ; New York, 2007.
- [61] J. Chen, M. Shi, Analysis on cyclone collection efficiencies at high temperatures, *China Particuology*. 1 (2003) 20–26.
- [62] J.C. Kim, K.W. Lee, Experimental Study of Particle Collection by Small Cyclones, *Aerosol Sci. Technol.* 12 (1990) 1003–1015.
- [63] H. Safikhani, M.A. Akhavan-Behabadi, M. Shams, M.H. Rahimyan, Numerical simulation of flow field in three types of standard cyclone separators, *Adv. Powder Technol.* 21 (2010) 435–442.

- [64] K. Elsayed, C. Lacor, Optimization of the cyclone separator geometry for minimum pressure drop using mathematical models and CFD simulations, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 6048–6058.
- [65] K. Elsayed, C. Lacor, Modeling, analysis and optimization of aircyclones using artificial neural network, response surface methodology and CFD simulation approaches, *Powder Technol.* 212 (2011) 115–133.
- [66] K. Park, C. Hong, J.-W. Han, B.-S. Kim, C.-S. Park, O.K. Kwon, The effect of cyclone shape and dust collector on gas-solid flow and performance, *World Acad. Sci. Eng. Tech.* 61 (2012) 252–257.
- [67] P.S. Sankar, R.K. Prasad, Process Modeling and Particle Flow Simulation of Sand Separation in Cyclone Separator, *Part. Sci. Technol.* 33 (2015) 385–392.
- [68] B. Chiné, F. Concha, Flow patterns in conical and cylindrical hydrocyclones, *Chem. Eng. J.* 80 (2000) 267–273.
- [69] M. Jiang, L. Zhao, Z. Wang, Effects of Geometric And Operating Parameters On Pressure Drop And Oil-Water Separation Performance For Hydrocyclones, in: *International Society of Offshore and Polar Engineers*, Kitakyushu, Japan, 2002.
- [70] L.-Y. Chu, W. Yu, G.-J. Wang, X.-T. Zhou, W.-M. Chen, G.-Q. Dai, Enhancement of hydrocyclone separation performance by eliminating the air core, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 43 (2004) 1441–1448.
- [71] D.O. Silva, L.G.M. Vieira, M.A.S. Barrozo, Optimization of Design and Performance of Solid-Liquid Separators: A Thickener Hydrocyclone, *Chem. Eng. Technol.* 38 (2015) 319–326.
- [72] S. Marti, F. Erdal, O. Shoham, S. Shirazi, G. Kouba, Analysis of gas carry-under in gas-liquid cylindrical cyclones, in: *Hydrocyclones 1996 Int. Meet. St John Coll. Camb. Engl. April, 1996*: pp. 2–4.
- [73] B.R. Motta, F.M. Erdal, S.A. Shirazi, O. Shoham, L.D. Rhyne, Simulation of single-phase and two-phase flow in gas-liquid cylindrical cyclone separators, in: *Proc. ASME Summer Meet. Fluid Eng Div. Vanc. Can. June, 1997*: pp. 22–26.
- [74] F.M. Erdal, S.A. Shirazi, I. Mantilla, O. Shoham, CFD Study of Bubble Carry-Under in Gas-Liquid Cylindrical Cyclone Separators, in: *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib. Soc. Pet. Eng.*, 1998.
- [75] R. Hreiz, C. Gentric, N. Midoux, Numerical investigation of swirling flow in cylindrical cyclones, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 2521–2539.
- [76] Q. Han, C. Zhang, B. Xu, J. Chen, The effect of geometry and operation conditions on the performance of a gas-liquid cylindrical cyclone separator with new structure, in: *7th Int. Symp. Multiph. Flow Heat Mass Transf. Energy Convers. AIP Conf. Proc.*, 2013: pp. 350–361.
- [77] R. Hreiz, R. Lainé, J. Wu, C. Lemaitre, C. Gentric, D. Fünfschilling, On the effect of the nozzle design on the performances of gas-liquid cylindrical cyclone separators, *Int. J. Multiph. Flow.* 58 (2014) 15–26.
- [78] R. Hreiz, C. Gentric, N. Midoux, R. Lainé, D. Fünfschilling, Hydrodynamics and velocity measurements in gas-liquid swirling flows in cylindrical cyclones, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 2231–2246.
- [79] E.S. Rosa, F.A. Franca, G.S. Ribeiro, The cyclone gas-liquid separator: operation and mechanistic modeling, *J. Pet. Sci. Eng.* 32 (2001) 87–101.
- [80] O.R. Do Vale, J.E. Garcia, M. Villa, VASPS Installation and Operation at Campos Basin, in: *Offshore Technol. Conf., Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, 2002.
- [81] T.M. Grieb, T.E. Donn, J. Collins, J. Radde, C. Perez, J.B. Smith, G. Rowe, S. Scott, G. Todd Ririe, *Effects of Subsea Processing on Deepwater Environments in the Gulf of Mexico*, New Orleans, Louisiana, 2008.
- [82] L. Ma, P. Qian, J. Wu, Z. Bai, Q. Yang, Simulation and Analysis of 75mm Gas-liquid Cyclone Flow Field, in: *AASRI Winter Int. Conf. Eng. Technol. AASRI-WIET 2013*, Atlantis Press, 2013.
- [83] J. Yang, C. Liu, S. Li, B. Sun, J. Xiao, Y. Jin, A new pressure drop model of gas-liquid cyclone with innovative operation mode, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 95 (2015) 256–266.
- [84] A. Liné, L. Masbernat, A. Soualmia, Interfacial interactions and secondary flows in stratified two-phase flow, *Chem. Eng. Commun.* 141–142 (1996) 303–329.
- [85] S.V. Paras, N.A. Vlachos, A.J. Karabelas, LDA measurements of local velocities inside the gas phase in horizontal stratified/atomization two-phase flow, *Int. J. Multiph. Flow.* 24 (1998) 651–661.
- [86] A.A. Mouza, S.V. Paras, A.J. Karabelas, CFD Code Application to Wavy Stratified Gas-Liquid Flow, *Chem. Eng. Res. Des.* 79 (2001) 561–568.
- [87] J.S. Lioumbas, S.V. Paras, A.J. Karabelas, Co-current stratified gas-liquid downflow—Influence of the liquid flow field on interfacial structure, *Int. J. Multiph. Flow.* 31 (2005) 869–896.
- [88] G.W. Govier, K. Aziz, *The flow of complex mixtures in pipes*, Van Nostrand Reinhold Co., 1972.
- [89] D. Barnea, O. Shoham, Y. Taitel, A.E. Dukler, Flow pattern transition for gas-liquid flow in horizontal and inclined pipes. Comparison of experimental data with theory, *Int. J. Multiph. Flow.* 6 (1980) 217–225.
- [90] J.R. Fagundes Netto, J. Fabre, L. Peresson, Shape of long bubbles in horizontal slug flow, *Int. J. Multiph. Flow.* 25 (1999) 1129–1160.

- [91] Z. Fan, F. Lusseyran, T.J. Hanratty, Initiation of slugs in horizontal gas-liquid flows, *AIChE J.* 39 (1993) 1741–1753.
- [92] L.E. Gomez, O. Shoham, Y. Taitel, Prediction of slug liquid holdup: horizontal to upward vertical flow, *Int. J. Multiph. Flow.* 26 (2000) 517–521.
- [93] H.-Q. Zhang, Q. Wang, C. Sarica, J.P. Brill, A unified mechanistic model for slug liquid holdup and transition between slug and dispersed bubble flows, *Int. J. Multiph. Flow.* 29 (2003) 97–107.
- [94] D. Schubring, T.A. Shedd, Wave behavior in horizontal annular air–water flow, *Int. J. Multiph. Flow.* 34 (2008) 636–646.
- [95] M.J.H. Simmons, T.J. Hanratty, Droplet size measurements in horizontal annular gas–liquid flow, *Int. J. Multiph. Flow.* 27 (2001) 861–883.
- [96] L. Pan, T.J. Hanratty, Correlation of entrainment for annular flow in horizontal pipes, *Int. J. Multiph. Flow.* 28 (2002) 385–408.
- [97] D.J. Rodríguez, T.A. Shedd, Entrainment of gas in the liquid film of horizontal, annular, two-phase flow, *Int. J. Multiph. Flow.* 30 (2004) 565–583.
- [98] N. Petalas, K. Aziz, A Mechanistic Model for Multiphase Flow in Pipes, *J. Can. Pet. Technol.* 39 (2000).
- [99] N. Midoux, H.Z. Li, *Écoulements diphasiques, 2<sup>ème</sup> année I2C, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy, 2010.*
- [100] R. Hreiz, *Étude expérimentale et numérique de séparateurs gaz-liquide cylindriques de type cyclone, INPL-Nancy, 2011.*
- [101] A. Faghri, Y. Zhang, *Transport Phenomena in Multiphase Systems, Academic Press, 2006.*
- [102] O. Baker, Simultaneous flow of oil and gas, *Oil Gas J.* 53 (1954) 185–195.
- [103] Y. Taitel, A.E. Dukler, A model for predicting flow regime transitions in horizontal and near horizontal gas-liquid flow, *AIChE J.* 22 (1976) 47–55.
- [104] F. Chang, V.K. Dhir, Turbulent flow field in tangentially injected swirl flows in tubes, *Int. J. Heat Fluid Flow.* 15 (1994) 346–356.
- [105] S. Martemianov, V.L. Okulov, On heat transfer enhancement in swirl pipe flows, *Int. J. Heat Mass Transf.* 47 (2004) 2379–2393.
- [106] S. Fokeer, *An investigation of geometrically induced swirl applied to lean phase pneumatic flows, University of Nottingham, 2006.*
- [107] B. Wegner, A. Maltsev, C. Schneider, A. Sadiki, A. Dreizler, J. Janicka, Assessment of unsteady RANS in predicting swirl flow instability based on LES and experiments, *Int. J. Heat Fluid Flow.* 25 (2004) 528–536.
- [108] A.F. Najafi, M.H. Saidi, M.S. Sadeghipour, M. Souhar, Numerical analysis of turbulent swirling decay pipe flow, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 32 (2005) 627–638.
- [109] A.K. Gupta, D.G. Lilley, N. Syred, *Swirl flows, Tunbridge Wells, Kent, England, Abacus Press, 1984.*
- [110] F.M. Erdal, *Local measurements and computational fluid dynamics simulations in a gas-liquid cylindrical cyclone separator, University of Tulsa, 2001.*
- [111] A. Gupta, R. Kumar, Three-dimensional turbulent swirling flow in a cylinder: Experiments and computations, *Int. J. Heat Fluid Flow.* 28 (2007) 249–261.
- [112] H.F. Guo, Z.Y. Chen, C.W. Yu, Simulation of the effect of geometric parameters on tangentially injected swirling pipe airflow, *Comput. Fluids.* 38 (2009) 1917–1924.
- [113] W. Steenbergen, J. Voskamp, The rate of decay of swirl in turbulent pipe flow, *Flow Meas. Instrum.* 9 (1998) 67–78.
- [114] O. Kitoh, Experimental study of turbulent swirling flow in a straight pipe, *J. Fluid Mech.* 225 (1991) 445–479.
- [115] A.H. Algifri, R.K. Bhardwaj, Y.V.N. Rao, Turbulence measurements in decaying swirl flow in a pipe, *Appl. Sci. Res.* 45 (1988) 233–250.
- [116] R. Kumar, T. Conover, Flow visualization studies of a swirling flow in a cylinder, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 7 (1993) 254–262.
- [117] I. Mantilla Sanmiguel, *Bubble trajectory analysis in gas-liquid cylindrical cyclone separators, University of Tulsa, 1998.*
- [118] A.H. Nissan, V.P. Bresan, Swirling flow in cylinders, *AIChE J.* 7 (1961) 543–547.
- [119] L. Baur, *Contributions expérimentales sur les écoulements à bulles en rotation, INPL-Nancy, 1995.*
- [120] Tulsa University Separation Technology Projects (TUSTP), (2016). <http://www.tustp.org/>.
- [121] I.A. Arpandi, *A mechanistic model for two-phase flow in Gas-Liquid Cylindrical Cyclone separators, Thèse de Master, University of Tulsa, 1995.*
- [122] G.E. Kouba, O. Shoham, A review of gas-liquid cylindrical cyclone (glcc) technology, in: *Prod. Sep. Syst. Int. Conf. Aberd. Engl. April, Citeseer, 1996: pp. 23–24.*
- [123] S. Wang, *Dynamic simulation, experimental investigation and control system design of gas-liquid cylindrical cyclone separators, University of Tulsa, 2000.*

- [124] S. Movafaghian, J. Jaua-Marturet, R.S. Mohan, O. Shoham, G.E. Kouba, The effects of geometry, fluid properties and pressure on the hydrodynamics of gas–liquid cylindrical cyclone separators, *Int. J. Multiph. Flow.* 26 (2000) 999–1018.
- [125] I. Uvwo, Expanding the operational envelope of compact cylindrical cyclone gas/liquid separators using a variable inlet-slot configuration, Texas A&M University, 2006.
- [126] A. Ghasemi, M. Shams, M.M. Heyhat, Modeling Gas Liquid Cylindrical Cyclone Separator and Optimizing Effective Geometry Parameters., *Modares Mech. Eng.* 15 (2015) 67–75.
- [127] ANSYS FLUENT 12.0, User's Guide, (2009).
- [128] A.J. Hoekstra, J.J. Derksen, H.E.A. Van Den Akker, An experimental and numerical study of turbulent swirling flow in gas cyclones, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 2055–2065.
- [129] I. Mokni, H. Dhaouadi, H. Mhiri, G. Lepalec, CFD simulation of the flow field in a uniflow cyclone separator, *Eng. Lett.* 17 (2009) 173–177.
- [130] A. Raoufi, M. Shams, M. Farzaneh, R. Ebrahimi, Numerical simulation and optimization of fluid flow in cyclone vortex finder, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (2008) 128–137.
- [131] A.L. Gong, L.-Z. Wang, Numerical Study of Gas Phase Flow in Cyclones with the Repds, *Aerosol Sci. Technol.* 38 (2004) 506–512.
- [132] J. Gimbut, T.G. Chuah, A. Fakhru'l-Razi, T.S.Y. Choong, The influence of temperature and inlet velocity on cyclone pressure drop: a CFD study, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 44 (2005) 7–12.
- [133] K. Elsayed, C. Lacor, The effect of cyclone inlet dimensions on the flow pattern and performance, *Appl. Math. Model.* 35 (2011) 1952–1968.
- [134] K. Elsayed, C. Lacor, Numerical modeling of the flow field and performance in cyclones of different cone-tip diameters, *Comput. Fluids.* 51 (2011) 48–59.
- [135] K. Elsayed, C. Lacor, The effect of cyclone vortex finder dimensions on the flow pattern and performance using LES, *Comput. Fluids.* 71 (2013) 224–239.
- [136] ANSYS CFX-Pre Users Guide, (2013).
- [137] S.A.S. Ferhat M. Erdal, Local Velocity Measurements and Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulations of Swirling Flow in a Cylindrical Cyclone Separator, *J. Energy Resour. Technol.* 126 (2004) 326–333.
- [138] C.W. Hirt, B.D. Nichols, Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries, *J. Comput. Phys.* 39 (1981) 201–225.
- [139] M. Ishii, T. Hibiki, *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*, Springer, New York, 2011. <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-7985-8>.
- [140] E.A. Afolabi, Experimental investigation and CFD simulation of multiphase flow in a three phase pipe separator, Newcastle University, 2012.
- [141] M. Syamlal, W. Rogers, T.J. O'Brien, MFIX documentation: Theory guide, Natl. Energy Technol. Lab. Dep. Energy Tech. Note DOE/ETC-951013 NTISDE95000031. (1993).
- [142] J.A. Delgadillo, R.K. Rajamani, Hydrocyclone modeling :Large eddy simulation CFD approach, *Miner. Metall. Process.* 22 (2005).
- [143] M. Narasimha, M. Brennan, P.N. Holtham, Large eddy simulation of hydrocyclone—prediction of air-core diameter and shape, *Int. J. Miner. Process.* 80 (2006) 1–14.
- [144] S.M. Mousavian, A.F. Najafi, Influence of geometry on separation efficiency in a hydrocyclone, *Arch. Appl. Mech.* 79 (2008) 1033–1050.
- [145] E.W.C. Lim, Y.-R. Chen, C.-H. Wang, R.-M. Wu, Experimental and computational studies of multiphase hydrodynamics in a hydrocyclone separator system, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 6415–6424.
- [146] J. Chen, M. Shi, A universal model to calculate cyclone pressure drop, *Powder Technol.* 171 (2007) 184–191.
- [147] B. Zhao, Modeling pressure drop coefficient for cyclone separators: A support vector machine approach, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 4131–4136.
- [148] C.J. Stairmand, Pressure drops in cyclone separators, *Ind. Eng. Chem.* 16 (1949) 409–411.
- [149] C.J. Stairmand, The design and performance of cyclone separators, *Ind. Eng. Chem.* (1951) 356–383.
- [150] W. Barth, Design and layout of the cyclone separator on the basis of new investigations, *Brennstow-W aerme-Kraft.* 8 (1956) 1–9.
- [151] E. Muschelknautz, M. Trefz, Design and calculation of higher and highest loaded gas cyclones, in: *Proc. Second World Congr. Part. Technol.*, Kyoto, Japan, 1990: pp. 52–71.
- [152] C.B. Shepherd, C.E. Lapple, Flow Pattern and Pressure Drop in Cyclone Dust Collectors Cyclone without Intel Vane, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 1246–1248.
- [153] J. Casal, J.M. Martinez-Benet, A better way to calculate cyclone pressure drop, *Chem. Eng.* 90 (1983) 99–100.
- [154] J. Dirgo, Relationships Between Cyclone Dimensions and Performance, Harvard University, 1988.



- [155] G. Ramachandran, D. Leith, J. Dirgo, H. Feldman, Cyclone Optimization Based on a New Empirical Model for Pressure Drop, *Aerosol Sci. Technol.* 15 (1991) 135–148.
- [156] A.K. Coker, Understand Cyclone Design, *Chem. Eng. Prog. U. S.* 89:12 (1993) 51–55.
- [157] K. Elsayed, Analysis and Optimisation of Cyclone Separators Geometry Using RANS and LES Methodologies, Brussels, 2011.
- [158] C. Ye, F. Wang, T. Yuan, H. Wu, Discussion on Application of Pressure Drop Computation Model in Gas-Liquid Cyclone Separator, *Adv. Mater. Res.* 308–310 (2011) 1810–1814.
- [159] Y. Wei, J. Song, J. Chen, G. Wan, T. Zhu, Similarity analysis on modeling of gas phase flow field in cyclone separator ( I ) Flow parameters, *CIESC Journal.* 61 (2010) 2273–2273.
- [160] J. Gimbut, T.G. Chuah, T.S.Y. Choong, A. Fakhru'l-Razi, Prediction of the effects of cone tip diameter on the cyclone performance, *J. Aerosol Sci.* 36 (2005) 1056–1065.
- [161] A. Raoufi, M. Shams, H. Kanani, CFD analysis of flow field in square cyclones, *Powder Technol.* 191 (2009) 349–357.
- [162] S.D. Fink, H.C. Hershey, Modeling the vapor-liquid equilibria of 1,1,1-trichloroethane + carbon dioxide and toluene + carbon dioxide at 308, 323, and 353 K, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 295–306.
- [163] D. Walther, G. Maurer, High-pressure (vapour + liquid) equilibria of (carbon dioxide + methylbenzene or 1,2-dimethylbenzene or 1,3-dimethylbenzene or 1,4-dimethylbenzene) at temperatures between 313 K and 393 K and pressures up to 17.3 MPa, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 387–399.
- [164] C.J. Chang, The solubility of carbon dioxide in organic solvents at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria.* 74 (1992) 235–242.
- [165] C.J. Chang, C.-Y. Chen, H.-C. Lin, Solubilities of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Cyclohexanone, Toluene, and N,N-Dimethylformamide at Elevated Pressures, *J. Chem. Eng. Data.* 40 (1995) 850–855.
- [166] H. Zhang, Z. Liu, B. Han, Critical points and phase behavior of toluene-CO<sub>2</sub> and toluene-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixture in CO<sub>2</sub>-rich region, *J. Supercrit. Fluids.* 18 (2000) 185–192.
- [167] K.-W. Cheng, M. Tang, Y.-P. Chen, Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria.* 181 (2001) 1–16.
- [168] M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert, High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Some Carbon Dioxide + Organic Binary Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 60–65.
- [169] K. Tochigi, K. Hasegawa, N. Asano, K. Kojima, Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Pentane and Carbon Dioxide + Toluene Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 43 (1998) 954–956.
- [170] E.N. Lay, V. Taghikhani, C. Ghotbi, Measurement and Correlation of CO<sub>2</sub> Solubility in the Systems of CO<sub>2</sub> + Toluene, CO<sub>2</sub> + Benzene, and CO<sub>2</sub> + n-Hexane at Near-Critical and Supercritical Conditions, *J. Chem. Eng. Data.* 51 (2006) 2197–2200.
- [171] S. Vitu, Développement d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng-Robinson et mesures d'équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant du CO<sub>2</sub>, INPL-Nancy, 2007.
- [172] H. Inomata, K. Tuchiya, K. Arai, S. Saito, Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperatures and pressures using a flow type apparatus, *J. Chem. Eng. Jpn.* 19 (1986) 386–391.
- [173] C.H. Kim, A.B. Clark, P. Vimalchand, M.D. Donohue, High-pressure binary phase equilibria of aromatic hydrocarbons with carbon dioxide and ethane, *J. Chem. Eng. Data.* 34 (1989) 391–395.
- [174] G.F. Chou, R.R. Forbert, J.M. Prausnitz, High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide/n-decane, carbon dioxide/tetralin, and carbon dioxide/n-decane/tetralin at 71.1 and 104.4.degree. C, *J. Chem. Eng. Data.* 35 (1990) 26–29.
- [175] H.-S. Byun, C.-H. Kim, C. Kwak, High Pressure Binary Phase Equilibria of Carbon Dioxide-Tetralin System, *Korean Chem. Eng. Res.* 30 (1992) 387–387.
- [176] D. Walther, G. Maurer, High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + benzonitrile, CO<sub>2</sub> + benzyl alcohol, CO<sub>2</sub> + 2-tert-butylphenol, CO<sub>2</sub> + methoxybenzene, and CO<sub>2</sub> + 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 20 MPa, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 247–249.
- [177] M. Mukhopadhyay, S.K. De, Fluid Phase Behavior of Close Molecular Weight Fine Chemicals with Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data.* 40 (1995) 909–913.
- [178] J.-C. de Hemptinne, J.-M. Ledanois, Select Thermodynamic Models for Process Simulation: A Practical Guide Using a Three Steps Methodology, Editions TECHNIP, 2012.
- [179] S. Vitu, J.-N. Jaubert, F. Mutelet, Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds, *Fluid Phase Equilibria.* 243 (2006) 9–28.
- [180] S. Vitu, J.-N. Jaubert, J. Pauly, J.-L. Daridon, D. Barth, Phase equilibria measurements of CO<sub>2</sub>+methyl cyclopentane and CO<sub>2</sub>+isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures, *J. Supercrit. Fluids.* 44 (2008) 155–163.

- [181] S. Vitu, R. Privat, J.-N. Jaubert, F. Mutelet, Predicting the phase equilibria of CO<sub>2</sub>+hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and kij calculated through a group contribution method), *J. Supercrit. Fluids*. 45 (2008) 1–26.
- [182] S. Vitu, J.-N. Jaubert, J. Pauly, J.-L. Daridon, High-pressure phase behaviour of the binary system {CO<sub>2</sub>+cis-decalin} from (292.75 to 373.75)K, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1358–1363.
- [183] S. Vitu, J.-N. Jaubert, J. Pauly, J.-L. Daridon, D. Barth, Bubble and Dew Points of Carbon Dioxide + a Five-Component Synthetic Mixture: Experimental Data and Modeling with the PPR78 Model, *J. Chem. Eng. Data*. 52 (2007) 1851–1855.
- [184] J.D.V.D. Waals, J.S. Rowlinson, *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*, Courier Corporation, 2004.
- [185] H. Bezaze Ramoul, *Modélisation Thermodynamique des Equilibres de Phases à Haute Pression*, Université de Constantine, Algérie, 2012.
- [186] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64.
- [187] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203.
- [188] D.B. Robinson, D.-Y. Peng, The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs, Gas Processors Association, Tulsa, Okla., 1978.
- [189] M.F. G. Cesari, Computer Program for the Dynamic Simulation of a Semi-Batch Supercritical Fluid Extraction Process, *Comput. Amp Chem. Eng.* 13 (1989) 1175–1181.
- [190] F. Benvenuti, F. Gironi, Dynamic simulation of a semicontinuous extraction process using supercritical solvent, in: *Proc. 5th Conf. Supercrit. Fluids Their Appl.*, Garda, 1999.
- [191] S. Camy, J.-S. Condoret, Dynamic modelling of a fractionation process for a liquid mixture using supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 40 (2001) 499–509.
- [192] S. Camy, J.-S. Condoret, Modelling and experimental study of separators for co-solvent recovery in a supercritical extraction process, *J. Supercrit. Fluids*. 38 (2006) 51–61.
- [193] M.L. Michelsen, A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilibria*. 60 (1990) 213–219.
- [194] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.
- [195] K. Suzuki, H. Sue, M. Itou, R.L. Smith, H. Inomata, K. Arai, S. Saito, Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-1-propanol, methane-ethanol, methane-1-propanol, ethane-ethanol, and ethane-1-propanol systems, *J. Chem. Eng. Data*. 35 (1990) 63–66.
- [196] V. Vandana, A.S. Teja, Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + 1-Propanol System, *J. Chem. Eng. Data*. 40 (1995) 459–461.
- [197] D.J. Abdallah, R.G. Weiss, Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1237–1247.
- [198] F. Allix, *Etude Physico-Chimique d'Organogels et d' Aérogels de Faible Poids Moléculaire Dérivés d'Acides Aminés*, INPL-Nancy, 2011.
- [199] J.R. Ilzhofer, R.J. Spontak, Effect of Polymer Composition on the Morphology of Self-Assembled Dibenzylidene Sorbitol, *Langmuir*. 11 (1995) 3288–3291.
- [200] C.F. van Nostrum, S.J. Picken, A.-J. Schouten, R.J.M. Nolte, Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 9957–9965.
- [201] M. Aoki, K. Nakashima, H. Kawabata, S. Tsutsui, S. Shinkai, Molecular design and characterizations of new calixarene-based gelators of organic fluids, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1993) 347–354.
- [202] G. Mieden-Gundert, L. Klein, M. Fischer, F. Vögtle, K. Heuzé, J.-L. Pozzo, M. Vallier, F. Fages, Rational Design of Low Molecular Mass Organogelators: Toward a Library of Functional N-Acyl-1,ω-Amino Acid Derivatives, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3164–3166.
- [203] K. Hanabusa, K. Okui, K. Karaki, T. Koyama, H. Shirai, A small molecular gelling agent for organic liquids: N-benzoyloxycarbonyl-L-alanine 4-hexadecanoyl-2-nitrophenyl ester, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1371–1373.
- [204] Q.N. Pham, N. Brosse, C. Frochot, D. Dumas, A. Hocquet, B. Jamart-Grégoire, Influence of the gelator structure and solvent on the organisation and chirality of self-assembling fibrillar networks, *New J. Chem.* 32 (2008) 1131–1139.
- [205] C. Tsonopoulos, D. Ambrose, Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 3. Aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*. 40 (1995) 547–558.
- [206] J.H. Dymond, N.F. Glen, J.D. Isdale, M. Pyda, The viscosity of liquid toluene at elevated pressures, *Int. J. Thermophys.* 16 (1995) 877–882.

- [207] K.M. Krishna, K. Rambabu, P. Venkateswarlu, G.K. Raman, A Study on Mixing Properties of Binary Mixtures of 2-Methoxyethanol with Aromatic Hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data.* 40 (1995) 132–135.
- [208] D.R. Caudwell, J.P.M. Trusler, V. Vesovic, W.A. Wakeham, Viscosity and Density of Five Hydrocarbon Liquids at Pressures up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 359–366.
- [209] M. Kara, S. Sung, G.E. Klinzing, S.H. Chiang, Tetralin vapour pressure at elevated temperatures, *Fuel.* 60 (1981) 633–634.
- [210] K.M. de Reuck, B. Armstrong, *International thermodynamic tables of the fluid state: carbon dioxide*, Pergamon Press, Oxford; New York, 1976.
- [211] A. Fenghour, W.A. Wakeham, V. Vesovic, The Viscosity of Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 27 (1998) 31–44.
- [212] C. De Conto, *Aerogels obtained by using supercritical carbon dioxide*, Université de Lorraine, Nancy, 2012.
- [213] C. Mathieu, *Sechage d'organogels a l'aide de dioxyde de carbone supercritique: vers l'obtention de super-isolants*, Université de Lorraine, Nancy, 2011.
- [214] A. Thiery, *Séchage d'organogels à l'aide de dioxyde de carbone supercritique en vue de l'obtention de super isolants*, Université de Lorraine, Nancy, 2012.
- [215] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2d ed, Clarendon Press, Oxford, [Eng], 1975.
- [216] F.W.J. Olver, National Institute of Standards and Technology (U.S.), eds., *NIST handbook of mathematical functions*, Cambridge University Press : NIST, Cambridge ; New York, 2010.
- [217] J.-P. Corriou, *Méthodes numériques et optimisation - Théorie et pratique pour l'ingénieur*, Lavoisier, Tec. & Doc., 2010.
- [218] E. Saadjan, *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*, 2ème édition, Nancy, 1998.
- [219] L. Masaro, X.X. Zhu, *Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids*, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 731–775.
- [220] D. Mazens, *Étude du transfert diffusionnel de solutés macromoléculaires dans les hydrogels d'alginate de calcium*, INPL-Nancy, 2005.
- [221] A.G. Ogston, The spaces in a uniform random suspension of fibres, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1754.
- [222] A.G. Ogston, B.N. Preston, J.D. Wells, On the Transport of Compact Particles Through Solutions of Chain-Polymers, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 333 (1973) 297–316.
- [223] I. Medina, Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids, *J. Chromatogr. A.* 1250 (2012) 124–140.
- [224] L. Zhou, C. Erkey, A. Akgrinan, Catalytic oxidation of toluene and tetralin in supercritical carbon dioxide, *AIChE J.* 41 (1995) 2122–2130.
- [225] E. Kiran, J.F. Brennecke, *Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications*, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.
- [226] A. Bondi, van der Waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451.
- [227] T.H. Chilton, A.P. Colburn, Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction, *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 1183–1187.
- [228] Y. Hadad, K. Jafarpur, Laminar forced convection heat transfer from isothermal cylinders with active ends and different aspect ratios in axial air flows, *Heat Mass Transf.* 47 (2011) 59–68.
- [229] Y. Hadad, K. Jafarpur, Laminar Forced Convection Heat Transfer From Isothermal Bodies With Unity Aspect Ratio in Coaxial Air Flow, *Heat Transf. Eng.* 33 (2012) 245–254.
- [230] J. Bear, *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Courier Corporation, New York, 1972.
- [231] R.P. Dias, C.S. Fernandes, M. Mota, J.A. Teixeira, A. Yelshin, Permeability and effective thermal conductivity of bisized porous media, *Int. J. Heat Mass Transf.* 50 (2007) 1295–1301.
- [232] R.P. Dias, C.S. Fernandes, J.A. Teixeira, M. Mota, A. Yelshin, Permeability analysis in bisized porous media: Wall effect between particles of different size, *J. Hydrol.* 349 (2008) 470–474.
- [233] M. Mota, J.A. Teixeira, W.R. Bowen, A. Yelshin, Binary spherical particle mixed beds : porosity and permeability relationship measurement, (2001).
- [234] H. Rumpf, A.R. Gupte, The influence of porosity and grain size distribution on the permeability equation of porous flow, *NASA STIREcon Tech. Rep. N.* 75 (1975) 30484.
- [235] R.M. Davies, G. Taylor, The Mechanics of Large Bubbles Rising through Extended Liquids and through Liquids in Tubes, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 200 (1950) 375–390.
- [236] D.K. Walters, D. Cokljat, A Three-Equation Eddy-Viscosity Model for Reynolds-Averaged Navier–Stokes Simulations of Transitional Flow, *J. Fluids Eng.* 130 (2008) 121–401.
- [237] B. Zhao, Y. Su, J. Zhang, Simulation of Gas Flow Pattern and Separation Efficiency in Cyclone with Conventional Single and Spiral Double Inlet Configuration, *Chem. Eng. Res. Des.* 84 (2006) 1158–1165.
- [238] S.A. Morsi, A.J. Alexander, An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems, *J. Fluid Mech.* 55 (1972) 193.

- [239] H.-J. Ng, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of the toluene-carbon dioxide system, *J. Chem. Eng. Data.* 23 (1978) 325–327.
- [240] A. Burkholz, *Droplet Separation*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1989.
- [241] Technical Literature DROPLET SEPARATION, [www.rhodium.com](http://www.rhodium.com). (2015).
- [242] M. Azadi, M. Azadi, An analytical study of the effect of inlet velocity on the cyclone performance using mathematical models, *Powder Technol.* 217 (2012) 121–127.
- [243] D. Barnea, Transition from annular flow and from dispersed bubble flow—unified models for the whole range of pipe inclinations, *Int. J. Multiph. Flow.* 12 (1986) 733–744.
- [244] D. Barnea, A unified model for predicting flow-pattern transitions for the whole range of pipe inclinations, *Int. J. Multiph. Flow.* 13 (1987) 1–12.
- [245] G.A. Gregory, M.K. Nicholson, K. Aziz, Correlation of the liquid volume fraction in the slug for horizontal gas-liquid slug flow, *Int. J. Multiph. Flow.* 4 (1978) 33–39.
- [246] T.-W. Cheng, T.-L. Lin, Characteristics of gas-liquid two-phase flow in small diameter inclined tubes, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6393–6398.
- [247] Y. Taitel, D. Bornea, A.E. Dukler, Modelling flow pattern transitions for steady upward gas-liquid flow in vertical tubes, *AIChE J.* 26 (1980) 345–354.
- [248] S.L. Kokal, J.F. Stanislav, An experimental study of two-phase flow in slightly inclined pipes—I. Flow patterns, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 665–679.

## **ANNEXES**

## Annexe A

### Calcul de perte charge dans le séparateur cyclone par les modèles empiriques et semi-empiriques

#### 1. Les modèles empiriques et semi-empiriques

La perte de pression dans un cyclone est la différence de pression statique entre l'entrée et la sortie, ce qui peut s'écrire comme suit[242]:

$$\Delta P = P_{si} - P_{so} \quad (A. 1)$$

La perte de charge dans le cyclone dépend essentiellement des dimensions du cyclone et les conditions d'exploitation. En général, elle est proportionnelle à la vitesse d'entrée de gaz et est souvent définie comme :

$$\Delta P = Eu \left( \frac{1}{2} \rho_g v_{in}^2 \right) \quad (A. 2)$$

Où  $Eu$  nombre d'Euler est le nombre sans dimension de la vitesse d'entrée de gaz dirige également appelé coefficient de perte de charge. La signification physique de  $Eu$  est réellement le nombre d'Euler.  $Eu$  est une fonction non linéaire complexe en fonction de dimensions géométriques de cyclone. Ce nombre sera constant pour n'importe quelle configuration de cyclone que ce soit la taille tant que les rapports de dimensions sont les mêmes, bien que la perte de charge varie en fonction de différentes conditions de fonctionnement [147]. Il existe plusieurs modèles mathématiques (empiriques et semi-empiriques) pour calculer la perte charge dans un séparateur cyclone. Ils sont utilisés pour les séparateurs gaz-solide et gaz-liquide[64,132,146,147,157,158,242].

##### a. Modèles semi-empiriques

###### - Modèle de Stairmand

Dans le modèle Stairmand [148,149] (Figure A.1) pour le calcul de la chute de pression, la distribution de la vitesse a été obtenue à partir d'un bilan de quantité de mouvement. Ensuite, il a estimé la perte de charge en combinant les pertes de pression statique dans l'entrée et l'écoulement rotationnel [64]:

Le modèle est exprimé par :

$$Eu = 1 + 2q^2 \left[ \frac{2(D-b)}{D_x} - 1 \right] + 2 \left( \frac{4ab}{\pi D_x^2} \right)^2 \quad (A.3)$$

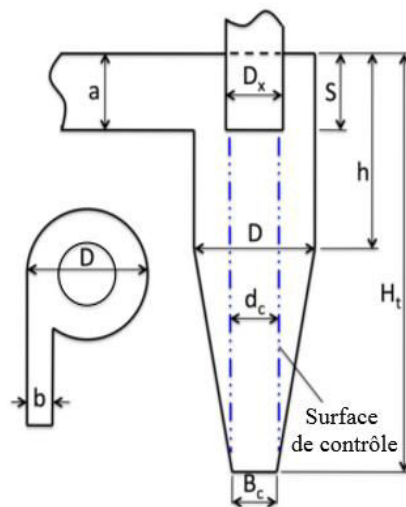
Où q est défini par :

$$q = \frac{-\left(\frac{D_x}{2(D-b)}\right)^{0.5} + \left(\frac{D_x}{2(D-b)} + \frac{4A_R G}{ab}\right)^{0.5}}{\left(\frac{4A_R G}{ab}\right)} \quad (A.4)$$

$A_R$  est la surface totale de la paroi de séparateur cyclone donnée par :

$$A_R = \frac{\pi(D^2 - D_x^2)}{4} + \pi Dh + \pi D_x S + \frac{\pi(D + B_c)}{2} + \left( (H_t - h)^2 + \left(\frac{D - B_c}{2}\right)^2 \right)^{0.5} \quad (A.5)$$

$G = f/2$  (où f est le facteur de frottement) est le coefficient de frottement de paroi. Pour l'écoulement dans des circonstances normales, Stairmand l'a pris égal à 0,005.  $D_x$  est le diamètre de canaliseur de vortex de cyclone.



**Figure A.1** Schéma de principe de séparateur à cyclone de Stairmand [149].

- Modèle de Barth

Barth [150] a calculé la perte de charge totale à partir des pertes de pression statique et de la pression dynamique. Il a divisé la perte de charge en trois contributions: la perte d'entrée, la perte dans le corps du cyclone et la perte dans le canaliseur de vortex de cyclone. Il a souligné que la perte d'entrée pourrait être réduite par des méthodes de conception efficaces. En raison de la perte de vitesse de rotation sur la surface de frottement, la perte de pression du séparateur

cyclone a diminué, ce qui a diminué la pression dynamique dans la pression totale. La perte de pression dans le corps de cyclone peut être estimée à partir [158]:

$$\Delta P_{\text{corps}} = \frac{\rho v_x^2 D_x}{2 D} \left[ \frac{1}{\left( \frac{v_x}{v_{\theta CS}} - \frac{H_t - S}{0.5 D_x} f \right)^2} - \left( \frac{v_{\theta CS}}{v_x} \right)^2 \right] \quad (\text{A. 6})$$

où  $v_{\theta CS}$  est la vitesse tangentielle à la surface de contrôle CS

$$v_{\theta CS} = \frac{\pi R_{in} R_x v_x}{ab\alpha + H_{CS} \pi f R_{in}} \quad (\text{A. 7})$$

Pour le coefficient de frottement  $f$ , la relation suivante peut être utilisée selon Hoffman et Stein[60].

$$f = 0,05 (1 + 3\sqrt{c_0}) \quad (\text{A. 8})$$

$c_0$  est le rapport de la masse de liquide entrant à la masse du gaz entrant dans le flux d'alimentation du cyclone,  $R_x$  est le rayon de canaliseur de vortex de cyclone  $R_x = D_x/2$ ,  $v_x$  est la vitesse axiale moyenne dans le canaliseur de vortex de cyclone ( $v_x = Q/(\pi R_x^2)$ ) où  $Q$  est le débit volumique de gaz et  $H_{CS}$  est la hauteur de la surface de contrôle s'étendant à partir du fond de canaliseur de vortex au fond de cyclone, (Figure A.1).  $R_{in}$  est la position radiale du centre de l'entrée (Figure A.2), pour la fente d'entrée  $R_{in} = R - b/2$ , où  $b$  est la largeur d'entrée et  $R$  est le rayon de cyclone.

Dans un cyclone avec une fente d'entrée rectangulaire, le jet d'entrée est comprimé contre la paroi, ce qui entraîne une diminution de la surface disponible pour le flux entrant et une augmentation de la vitesse. Barth a représenté cela en introduisant  $\alpha$  qui est défini comme le rapport de moment de la quantité de mouvement entre le gaz dans l'entrée et le gaz s'écoulant le long des parois, Figure A.3. Barth a introduit la formule suivante pour calculer  $\alpha$

$$\alpha = 1 - 0,4 \left( \frac{b}{R} \right)^{0.5} \quad (\text{A. 9})$$

La chute de pression dans le canaliseur de vortex de cyclone peut être estimée en utilisant une approche semi-empirique,

$$\Delta P_x = (0,5\rho v_x^2) \left( \left( \frac{v_{\theta CS}}{v_x} \right)^2 + K \left( \frac{v_{\theta CS}}{v_x} \right)^4 \right) \quad (\text{A. 10})$$

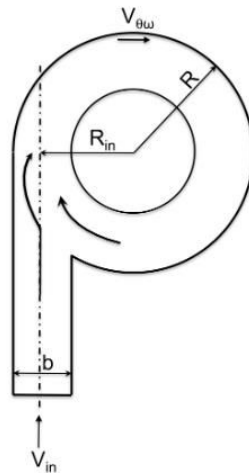


Où  $K$  est le facteur d'entrée de canaliseur de vortex de cyclone ( $K = 4,4$ ). La chute de pression totale

$\Delta P = \Delta P_{\text{corps}} + \Delta P_x$  corps peut être montrée sans dimension en utilisant la vitesse d'entrée moyenne  $v_{\text{in}} = Q / (ab)$ , conduisant au nombre d'Euler basé sur la vitesse d'entrée moyenne de la zone,  $Eu_{\text{in}}$

$$Eu_{\text{in}} = \frac{\Delta P}{0,5\rho v_{\text{in}}^2} \quad (\text{A. 11})$$

Dans des conditions normales, la perte de canaliseur de vortex de cyclone est d'un ordre de grandeur plus grand que celle du séparateur à cyclone.



**Figure A.2** Champs d'écoulement d'entrée pour un cyclone d'entrée tangentielle [60]

- Modèle de Muschelknautz

Selon le modèle de Muschelknautz MM [151], de la perte de pression à travers un cyclone se produit, essentiellement, à cause de perte par les frottements aux parois et de perte irréversible dans le cœur du vortex. Ce dernier domine souvent la perte de pression totale  $\Delta P = \Delta P_{\text{corps}} + \Delta P_x$ .

$$Eu = \frac{1}{\frac{1}{2}\rho v_{\text{in}}^2} (\Delta P_{\text{corps}} + \Delta P_x) \quad (\text{A. 12})$$

La perte aux parois, ou la perte dans le corps est donnée par :

$$\Delta P_{\text{corps}} = f \frac{A_R}{0.9Q} \frac{\rho}{2} (v_{\theta w} v_{\theta cs})^{1.5} \quad (\text{A. 13})$$

Où  $v_{in}$  est la vitesse moyenne d'entrée à la surface,  $\rho$  est la masse volumique du gaz,  $Q$  est le débit volumique d'écoulement gaz.

Muschelknautz calcule le coefficient de rétrécissement  $\alpha$  à l'entrée pour une entrée en forme de fente classique à partir de la formule empirique suivante :

$$\alpha = \frac{1}{\beta} \left\{ 1 - \sqrt{1 + 4 \left[ \left(\frac{\beta}{2}\right)^2 - \left(\frac{\beta}{2}\right) \right] \sqrt{1 - \frac{(1 - \beta^2)(2\beta - \beta^2)}{1 + c_0}}} \right\} \quad (A.14)$$

où  $\beta = b/R$

Connaissant  $\alpha$ , ainsi que  $v_{in}$ ,  $R_{in}$  et  $R$ , nous pouvons calculer la vitesse de la paroi  $u_{\theta w}$ ,  $u_{\theta w} = (v_{in} R_{in})/(\alpha R)$  (Figure A.3). Le rayon moyen géométrique,  $R_m = \sqrt{R_x R}$  est nécessaire dans le calcul d'une vitesse de paroi axiale  $u_{zw}$ .

$$u_{zw} = \frac{0,9 Q}{\pi(R^2 - R_m^2)} \quad (A.15)$$

Pour calculer le coefficient de frottement  $f$ , Muschelknautz et Trefz [151] ont défini le nombre de Reynolds de corps de cyclone  $Re_R$  comme :

$$Re_R = \frac{R_{in} R_m v_{zw} \rho}{H_t \mu} \quad (A.16)$$

Avec  $\rho$  et  $\mu$  sont respectivement, la masse volumique de la phase gaz et la viscosité absolue et  $H_t$  est la hauteur totale de cyclone.

Le coefficient de frottement du gaz propre  $f_{gp} = f\left(\frac{k_s}{R}, Re_R\right)$  Où  $\frac{k_s}{R}$  est la rugosité relative de paroi de cyclone ( $k_s = 0,046$  [mm] pour un tuyau en acier,  $\frac{k_s}{R} > 6 \cdot 10^{-4}$  pour un logarithme non négatif dans l'équation. A.19.). Le coefficient de frottement peut être exprimée comme la somme de deux composantes, l'une de paroi lisse  $f_{sm}$ , plus une contribution supplémentaire due à la rugosité de paroi  $f_r$ .

$$f = f_{sm} + f_r \quad (A.17)$$

$$f_{sm} = 0,323 Re_R^{-0,623} \quad (A.18)$$

$$f_r = \left( \log \left( \frac{1.6}{\frac{k_s}{R} - 0.0005999} \right)^{2.38} \right)^{-2} \left( 1 + \frac{2.25E5}{\text{Re}_R^2 \left( \frac{k_s}{R} - 0.0005999 \right)} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$f = f_{gp} + 0.25 \left( \frac{R}{R_x} \right)^{-0.625} \sqrt{\frac{\eta c_0 Fr_x \rho}{\rho_{str}}} \quad (\text{A.20})$$

La vitesse tangentielle du gaz au niveau du rayon de cœur interne  $R_{cs}$  (Figure A.3) est donné par :

$$v_{\theta cs} = v_{w\theta} \frac{\left( \frac{R}{R_x} \right)}{\left[ 1 + \frac{f A_R \sqrt{\frac{R}{R_x}}}{2Q} \right]} \quad (\text{A.21})$$

La seconde contribution à la chute de pression est la perte dans le cœur et dans le canaliseur de vortex de cyclone est donnée par :

$$\Delta P_x = \left[ 2 + \left( \frac{v_{\theta cs}}{v_x} \right)^2 + 3 \left( \frac{v_{\theta cs}}{v_x} \right)^{\frac{4}{3}} \right] \frac{1}{2} \rho v_x^2 \quad (\text{A.22})$$

Où  $v_x$  est la vitesse axiale moyenne à travers le canaliseur de vortex de cyclone.

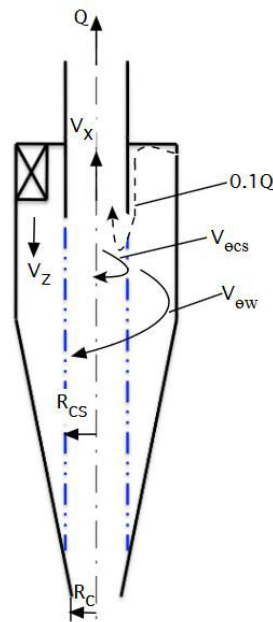


Figure A.3 Paramètres géométriques et les vitesses utilisées dans le modèle MM [151]

b. Modèles empiriques

Il existe nombreux modèles empiriques pour le calcul de la perte de charge du séparateur à cyclone. Dans cette recherche, quatre modèles empiriques dans la littérature ont été mentionnées, à savoir Shepherd et Lapple [152], Casal et Martinez [153], Dirgo [154,155] et Coker [156]. Dans ces quatre modèles, la chute de pression totale dans le cyclone est soit supposée égale à la chute de pression statique soit en fonction de la dimension de cyclone et le coefficient de perte de charge :

Dans le modèle de Shepherd et Lapple,  $E_u$  est obtenu en supposant une chute de pression statique donnée comme :

$$E_u = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2} \rho v_i^2} = 16 \frac{ab}{D_e^2} \quad (\text{A. 23})$$

Il est adapté pour séparateur à cyclone avec entrée rectangulaire.

Dans le modèle de Casal et Martinez,  $E_u$  est dérivé de l'analyse statistique des données expérimentales est donné comme :

$$E_u = 3,33 + 11,3 \left(\frac{ab}{D_x^2}\right)^2 \quad (\text{A. 24})$$

Dans le modèle de Dirgo,  $E_u$  est une fonction de dimension de cyclone donné comme :

$$E_u = 20 \left(\frac{ab}{D_e^2}\right) \left(\frac{\frac{S}{D}}{\left(\frac{H}{D}\right)\left(\frac{h}{D}\right)\left(\frac{B}{D}\right)}\right)^{1/3} \quad (\text{A. 25})$$

Dans le modèle de Coker,  $E_u$  est donné comme :

$$E_u = 9,47 \frac{ab}{D_e^2} \quad (\text{A. 2})$$

2. Le calcul de perte de charge avec ces modèles

**Tableau A.1** Dimensions de cyclone utilisées pour le calcul de la perte charge

Paramètre de cyclone	$H_t$	$h$	$D$	$D_x$	$a$	$b$	$S$	$B_c$
Valeur (mm)	178	172	22	9	1,6	1,6	37	1,6

**Tableau A.2** Quelques paramètres intermédiaires utilisés pour les calculs de perte de charge

CO <sub>2</sub>			H <sub>CS</sub> (m)	R <sub>in</sub> (m)	R <sub>b</sub> (m)	A <sub>R</sub> (m <sup>2</sup> )
Q (g/h)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )	μ(Pa.s)				
713	98	4,25 10 <sup>-5</sup>	0,14	0,0102	0,0016	0,014
u <sub>x</sub> (m/s)	v <sub>θCS</sub> (m/s)	v <sub>θw</sub> (m/s)	v <sub>zw</sub> (m/s)	G	β	α
0,031	0,018	0,36	0,008	0,0025	0,145	0,85

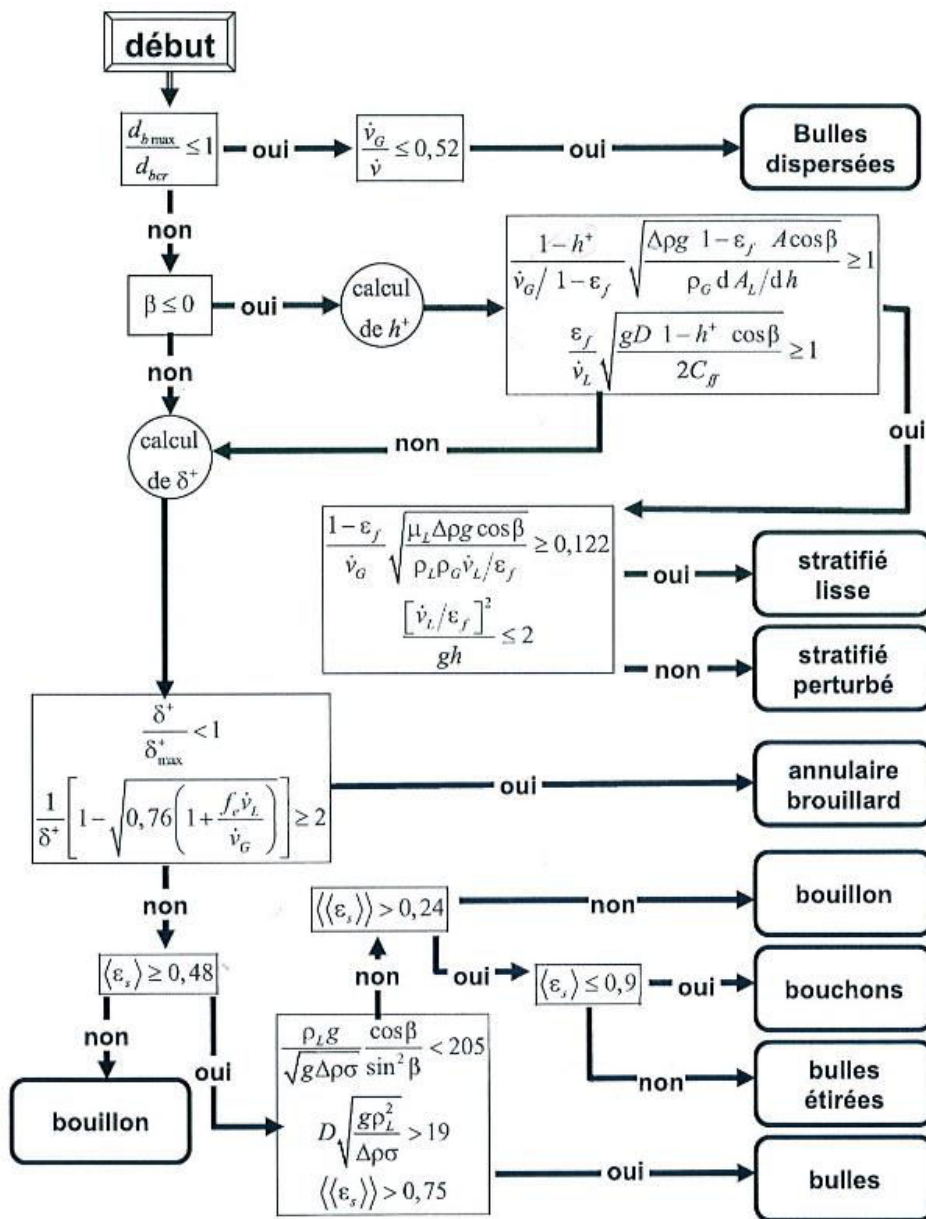
**Tableau A.3** Valeurs de la perte de charge, ΔP calculées par les différents modèles semi-empiriques et empiriques

Perte de charge ΔP (Pa)						
Stairmand	Barth	Muschlknautz	Sphered	Casal	Dirgo	Coker
7,8	86,3	10,6	2,7	17,8	2,1	1,6

## Annexe B

### Régime de l'écoulement diphasique en tuyau d'entrée de cyclone

Pour déterminer le régime de l'écoulement diphasique dans la conduite d'entrée de séparateur cyclone, nous avons suivi l'algorithme représenté, Figure B.1. Cet algorithme des régimes d'écoulements était basé sur une synthèse bibliographique de Midoux et ses collègues de certains modèles, tel que les modèle de Petalas *et al.* [98], modèle de Barnea [243] et modèle de Taitel *et al.* [103]. Nous allons détailler seulement les équations qui seront utilisés dans nos calculs.



**Figure B.1** Algorithme des régimes d'écoulement Adapté avec modification de Petalas *et al.*

[98]

1. Le régime d'écoulement est-il de bulles dispersées ?

- Selon le modèle de Petalas *et al.* [98]

La condition de passage de l'écoulement en bouchons à l'écoulement en bulles dispersées dès lors que la rétention liquide dans l'écoulement en bouchon est donnée par les modèles de Barnea [244] et de Gregory *et al.* [245] a été reprise par Petalas *et al.* [98]. Cette condition exige que la rétention liquide dans l'écoulement en bouchon  $\langle \varepsilon_s \rangle$  soit insuffisante

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \left[ 1 + \left( \frac{\dot{v}}{8,66} \right)^{1,39} \right]^{-1} \leq 0,48 \quad (\text{B. 1})$$

Une seconde condition de transition vers l'écoulement en bouillon (froth) s'agit d'une rétention de gaz trop élevée. Cette condition est :

$$\left| \begin{array}{l} \dot{v} > 9,173 \text{ m s}^{-1} \\ \frac{\dot{v}_G}{\dot{v}} < 0,52 \end{array} \right. \quad (\text{B. 2})$$

- Selon le modèle de Barnea [243]

Une autre proposition sur cette transition gardée pour l'utilisation par Cheng [246] est celle du modèle de Barnea [243]. Elle conserve la seconde condition  $\frac{\dot{v}_G}{\dot{v}} < 0,52$  mais remplace la première par une condition sur les diamètres des bulles.

Si  $d_{b\max} > d_{bcr}$  il y a une transition vers les écoulements intermittents.

Selon Taitel *et al.* [247],  $d_{bcr}$  est le diamètre de bulle critique au-delà duquel la turbulence ne peut plus s'opposer à la coalescence qui conduit aux écoulements intermittents.

$d_{b\max}$  est le diamètre maximale stable de bulle.

Le premier diamètre  $d_{b\max}$  est fourni par Taitel *et al.* [247] qui prend en compte la déformation de la bulle soit  $d_{bcr}^D$  tandis que le second est établi par Kokal *et al.* [248] en considérant les forces de poussées et les contraintes turbulentes  $d_{bcr}^P$ .

Il vient ainsi pour le diamètre critique :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{fL0} = C_f \left( Re_{L0} = \frac{\rho_L \dot{v} D}{\mu_L}; \frac{e}{D} = 0 \right) \\ d_{bcr}^P = \frac{3}{4} \frac{\rho_L C_{fL} \dot{v}^2}{\Delta \rho g \cos \theta} \\ d_{bcr}^D = \sqrt{\frac{0,4\sigma}{g\Delta\rho}} \\ d_{bcr} = \min[d_{bcr}^P; d_{bcr}^D] \end{array} \right. \quad (B.3)$$

Le diamètre maximale stable est tel que :

$$d_{b \max} = \left( 0,725 + 4,15 \sqrt{\frac{\dot{v}_G}{\dot{v}}} \right) \left( \frac{4 C_{fL0}}{D} \right)^{-2/5} \left( \frac{\rho_L \dot{v}^2}{\sigma} \right)^{-3/5} \quad (B.4)$$

Les conditions d'obtention de l'écoulement en bulles dispersées sont alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{b\max} \leq d_{bcr} \\ \frac{\dot{v}_G}{\dot{v}} < 0,52 \end{array} \right. \quad (B.5)$$

-Nos données :

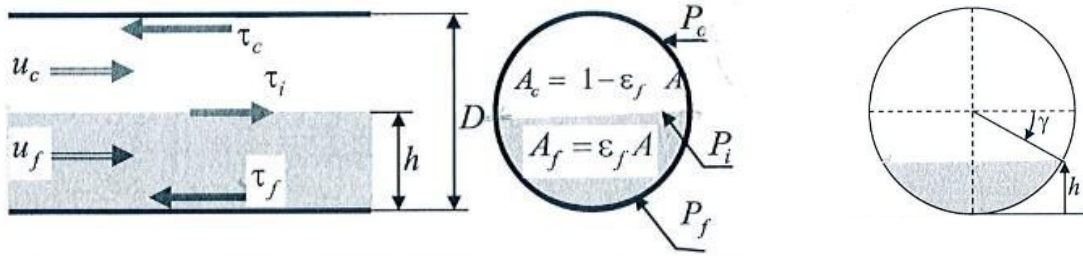
**Tableau B.1** Données utilisées pour la détermination du régime de l'écoulement diphasique

	Gaz (G) CO <sub>2</sub>	Liquide (L) Toluène
Débit massique Q (g/h)	713	4,13
$\dot{V}$ (m <sup>3</sup> /s)	$2,02 \cdot 10^{-06}$	$1,32 \cdot 10^{-09}$
surface A	$2,01 \cdot 10^{-06}$	
Diamètre de tuyau d'entrée D	0,0016	
vitesse superficielle $\dot{v}$ (m/s)	1,005	$6,6 \cdot 10^{-04}$
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	98	865
Viscosité (Pa. s)	$4,25 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$

Dans notre cas  $\dot{v} < 9,173 \text{ m s}^{-1}$  et  $\frac{\dot{v}_G}{\dot{v}} > 0,52 \rightarrow$  Le régime d'écoulement n'est pas de bulles dispersées

1) Le régime est-il stratifié lisse ou ondule ?





(a) Définition de l'épaisseur de nappe fluide h

(b) Définition de l'angle  $\gamma$

**Figure B.2** Schéma d'un écoulement stratifié stable

En établissant le bilan de force en régime permanent pour un écoulement horizontal ou incliné vers le bas ( $\beta \leq 0$ ) Taitel *et al.* [103] ont déterminé la relation qui établit le taux de rétention de la phase gaz, c'est-à-dire la hauteur h de liquide dans la conduite :

$$\tau_c \frac{P_c}{(1 - \epsilon_f)A} - \frac{\tau_f P_f}{\epsilon_f A} + \frac{\tau_i P_i}{\epsilon_f (1 - \epsilon_f)A} - \Delta \rho g \sin \beta = 0 \quad (\text{B.6})$$

et par conséquent la hauteur  $h^+ = h/D$  de film réduite, tel que  $h^+ \in [0,1]$  et  $\xi$  le rapport des périmètres ( $\xi = \frac{P_f}{P} \in [0,1]$ ) et l'angle  $\gamma$  montré dans Figure B.2(b)  $\in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$ .

$$\gamma = A \tan \left[ \frac{2h^+ - 1}{2\sqrt{h^+(1 - h^+)}} \right] = \pi \left( \xi - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{cases} \epsilon_f = \frac{1}{2\pi} [\pi + 2\gamma - \sin \pi + 2\gamma] = \xi - \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi\xi \\ \xi \approx 0,48325 \left[ 1 - (1 - \epsilon_f)^{\frac{1}{3}} \right] + 0,5167 \epsilon_f^{\frac{1}{3}} \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

$$h^+ = \frac{1}{2} [1 - \cos \pi\xi] \quad (\text{B.9})$$

Les différents périmètres indiqués dans Figure B.2 (a) sont tels que :

$$\begin{cases} \frac{P_f}{A} = \frac{4\xi}{D} \\ \frac{P_c}{A} = \frac{4(1 - \xi)}{D} \\ \frac{P_i}{A} = \frac{4}{\pi D} \sin \pi\xi \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

Le diamètre hydraulique  $D_{Hc}$  de l'écoulement du gaz est évalué tel que :

$$D_{Hc} = D \frac{2\pi(1 - \xi) + \sin 2\pi\xi}{2\pi(1 - \xi) + 2\sin \pi\xi} \quad (B.11)$$

Ainsi que :

$$\frac{dA_L}{dh} = D \sin \pi\xi \quad (B.12)$$

Les contraintes de frottement sont définies par rapport à la vitesse moyenne réelle

$$\begin{cases} \tau_f = C_{ff}\rho_L u_f^2 \\ \tau_c = C_{fc}\rho_G u_c^2 \\ \tau_i = C_{fi}\rho_G (u_c - u_f)|u_c - u_f| \end{cases} \quad (B.13)$$

Le calcul de frottement sur le périmètre mouillé est le suivant :

$$\begin{cases} C_{ff} = C_{fL}^{0,731} \\ C_{fL} = C_f \left( Re_L = \frac{\rho_L u_c D}{\mu_L} \right) \end{cases} \quad (B.14)$$

Le calcul de frottement sur le périmètre sec est par la formule suivante :

$$C_{fc} = C_f \left( Re_{Hc} = \frac{\rho_G \dot{V}_L D_{Hc}}{\mu_G} \right) \quad (B.15)$$

Le coefficient de frottement interfacial est, selon Cheng [246], identique à celle sur une paroi lisse en posant simplement :

$$C_{fi} = C_{fc} \left( \frac{e}{D} = 0 \right) \quad (B.16)$$

Les relations de équation (B.6) à équation (B.16) permettent de calculer h et  $\varepsilon_f$ . Par la connaissance de ces paramètres la transition vers l'écoulement stratifié est définie par ces conditions :

L'écoulement n'est pas à bulle dispersée (condition sur le diamètre à bulles)

- L'écoulement est horizontal ou incliné vers le bas
- La vitesse de gaz est inférieure à une valeur limite qui provoque l'écoulement annulaire
- La vitesse de liquide est inférieure à une valeur limite qui conduit à l'écoulement intermittent

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{b \max} > d_{bcr} \\ \theta \leq 0 \\ 1 \leq \frac{1 - h^+}{\dot{v}_G / (1 - \varepsilon_f)} \sqrt{\frac{\Delta \rho g (1 - \varepsilon_f) A \cos \beta}{\rho_G \frac{dA_L}{dh}}} \\ 1 \leq \frac{\varepsilon_f}{\dot{v}_L} \sqrt{\frac{gD(1 - h^+) \cos \beta}{2C_{ff}}} \end{array} \right. \quad (B.17)$$

L'écoulement stratifié peut être perturbé ou lisse. Une de deux conditions suivantes le rendent perturbé soit par ce que le frottement interfacial est important soit par ce que l'écoulement gravitaire du liquide devient instable :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,122 \geq \frac{(1 - \varepsilon_f)}{\dot{v}_G} \sqrt{\frac{\mu_L \Delta \rho g A \cos \beta}{\rho_L \rho_G u_f}} \\ \text{ou} \\ \frac{[\dot{v}_L / \varepsilon_f]^2}{g h} > 2 \end{array} \right. \quad (B.18)$$

L'écoulement est stratifié lisse si les conditions (B.17) sont satisfaites et les conditions (B.18) ne le sont pas.

Nos résultats:

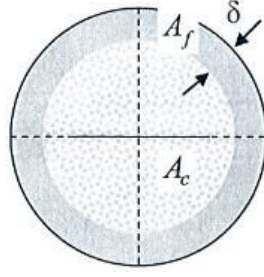
**Tableau B.2** Résultats du deuxième test

$u_f$ (m/s)	$u_c$ (m/s)	$h^+$	terme 1	terme 2
			$\frac{1 - h^+}{\dot{v}_G / (1 - \varepsilon_f)} \sqrt{\frac{\Delta \rho g (1 - \varepsilon_f) A \cos \beta}{\rho_G \frac{dA_L}{dh}}}$	$\frac{\varepsilon_f}{\dot{v}_L} \sqrt{\frac{gD(1 - h^+) \cos \beta}{2C_{ff}}}$
$2,34 \cdot 10^{-2}$	1,034	0,065	0,39	3,28

Nous avons trouvé que le terme 2 > 1 et le terme 1 < 1 → L'écoulement n'est pas stratifié dans notre cas.

## 2. L'écoulement est-il annulaire ?

Comme l'écoulement n'est à bulles dispersées, ni stratifié, nous regardons la possibilité d'un écoulement de type annulaire.



**Figure B.3** Définition de l'épaisseur de film  $\delta$

Un bilan de force analogue de celui des régimes stratifiés est appliqué, le périmètre est supposé totalement mouillé (Figure B.3) et l'entraînement de la fraction  $f_e$  du débit liquide dans le cœur gazeux est supposé possible. Cela donne cette équation (B. 19) qui doit être résolue pour trouver l'épaisseur de film annulaire réduite  $\delta^+ = \frac{\delta}{D}$  et par conséquent l'épaisseur de film  $\delta$ .

$$-\tau_f + \tau_i \frac{1}{1 - 2\delta^+} - \delta^+(1 - \delta^+) \frac{\dot{v}_G}{\dot{v}_G + f_e \dot{v}_G} D \Delta \rho g \sin \beta = 0 \quad (\text{B. 19})$$

La définition empirique de la fraction du liquide  $f_e$  sous forme brouillard est donnée par la relation :

$$\frac{f_e}{1 - f_e} = 0,735 \left( \frac{\mu_L^2 \rho_G \dot{v}_L^2}{\rho_L \sigma^2} \right)^{0,074} \left( \frac{\dot{v}_G}{\dot{v}_L} \right)^{0,2} \quad (\text{B. 20})$$

Les vitesses dans le film et le cœur de l'écoulement sont définies par :

$$\left| \begin{array}{l} u_f = \frac{(1 - f_e) \dot{v}_L}{4 \delta^+ (1 - \delta^+)} \\ u_c = \frac{f_e \dot{v}_L + \dot{v}_G}{(1 - 2\delta^+)^2} \end{array} \right. \quad (\text{B. 21})$$

Dans l'approximation du fluide pseudo-homogène, les propriétés physiques du cœur gazeux sont définis par :

$$\left| \begin{array}{l} \langle \varepsilon_c \rangle = \frac{f_e \dot{v}_L}{\dot{v}_L + f_e \dot{v}_L} \\ \rho_c = (1 - \langle \varepsilon_c \rangle) \rho_G + \langle \varepsilon_c \rangle \rho_L \\ \mu_c = (1 - \langle \varepsilon_c \rangle) \mu_G + \langle \varepsilon_c \rangle \mu_L \end{array} \right. \quad (\text{B. 22})$$

Les contraintes de frottement sont définies par rapport aux vitesses  $u_f$  et  $u_c$ .

$$\left| \begin{array}{l} \tau_f = C_{ff} \rho_L u_f^2 \\ \tau_i = C_{fi} \rho_G (u_c - u_f) |u_c - u_f| \end{array} \right. \quad (\text{B. 23})$$

Avec

$$C_{ff} = C_f \left[ \text{Re}_f = 4 \delta^+ (1 - \delta^+) \frac{\rho_L u_f D}{\mu_L} \right] \quad (\text{B. 24})$$

Le coefficient de frottement interfacial est défini par :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{fc} = C_f \left( \text{Re}_c = \frac{\rho_c u_c D (1 - 2\delta^+)}{\mu_c}; \frac{e}{D} = 0 \right) \\ C_{fi} = 0,24 C_{fc} \left[ \frac{\rho_c u_c^2 D (1 - 2\delta^+)}{\sigma} \right]^{-0,085} \text{Re}_f^{0,305} \end{array} \right. \quad (\text{B. 25})$$

Barnea [244] propose les critères de transition :

- Dans les écoulements ascendants, l'écoulement liquide peut subir une inversion car les forces de gravité peuvent l'emporter sur les forces de frottements. La condition de cette transition correspond à une valeur maximale critique de l'épaisseur du film et donc une valeur maximale de la rétention du film qui donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_f = \frac{A_f}{A} = 4 \delta^+ (1 - \delta^+) \\ C_{ff} \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_c} \frac{1 - f_e^2 \dot{v}_L^2}{gD \sin \beta} = \frac{\varepsilon_{f,\max}^3 (2 - 3\varepsilon_{f,\max})}{4(4 - 3\varepsilon_{f,\max})} \end{array} \right. \quad (\text{B. 26})$$

- La condition qui permet d'éviter le pontage et l'entrée en régime intermittent (bouchon, bulles étirées) est la rétention liquide globale reste inférieur à 0,24

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_f + \langle \varepsilon_c \rangle = 1 - (1 - 2\delta^+)^2 \left( 1 - \frac{f_e \dot{v}_L}{\dot{v}_G + f_e \dot{v}_L} \right) \leq 0,24 \\ \delta^+ \leq \frac{1}{2} \left[ 1 - \sqrt{0,76 \left( 1 + \frac{f_e \dot{v}_L}{\dot{v}_G} \right)} \right] \end{array} \right. \quad (\text{B. 27})$$

Les critères conduisant au régime annulaire sont donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\delta^+}{\delta^+_{\max}} \leq 1 \\ 2 \leq \frac{1}{\delta^+} \left[ 1 - \sqrt{0,76 \left( 1 + \frac{f_e \dot{v}_L}{\dot{v}_G} \right)} \right] \end{array} \right. \quad (\text{B. 28})$$

Nos résultats:

**Tableau B.3** Résultats du troisième test

$u_f$ (m/s)	$u_c$ (m/s)	$\delta^+$	terme 1	terme 2
			$\frac{\delta^+}{\delta^+_{\max}}$	$\frac{1}{\delta^+} \left[ 1 - \sqrt{0,76 \left( 1 + \frac{f_e \dot{v}_L}{\dot{v}_G} \right)} \right]$
0,0033	1,1167	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$\leq 1$	5,013

Nous avons trouvé que le terme 1  $\leq 1$  et le terme  $> 2 \rightarrow$  Le régime dans notre cas est annulaire brouillard avec une épaisseur de film  $\delta = 41 \cdot 10^{-6}$  m et la fraction de liquide entraînée dans les gouttelettes est de 66,55%.

## Annexe C

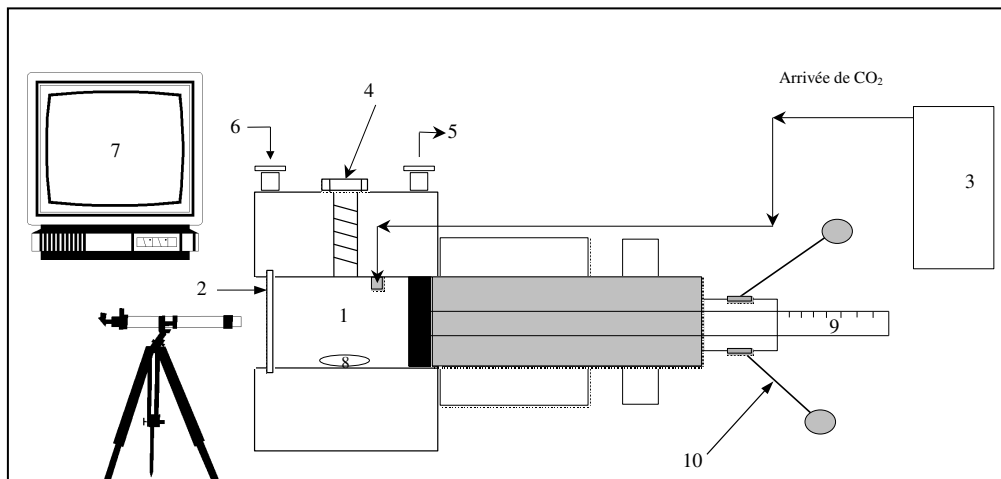
### Détermination expérimentale des courbes des bulles pour le mélange CO<sub>2</sub>/tétraline et comparaison avec les courbes théoriques calculés avec le modèle de Peng-Robinson

#### a. Principe

Comme est montré dans les courbes d'équilibre théoriques de CO<sub>2</sub>-tétraline obtenues par PROII, la simulation ne permet pas d'appréhender vraiment la variation de la courbe de bulle entre 60 et 100% de la composition en CO<sub>2</sub>. De plus, il manque dans la littérature les points expérimentaux pour les températures inférieures à 40°C. Pour cela, nous envisageons dans cette partie expérimentale de déterminer les diagrammes de phase d'équilibre de phase de CO<sub>2</sub>-tétraline pour les quatre températures 40, 30, 20 et 10°C. Cependant, il est difficile de détecter expérimentalement les points de rosée puisque ils se situent dans une droite verticale. Le but de cette étude est de déterminer les points expérimentaux de la courbe de bulle pour le mélange CO<sub>2</sub>-Tétraline.

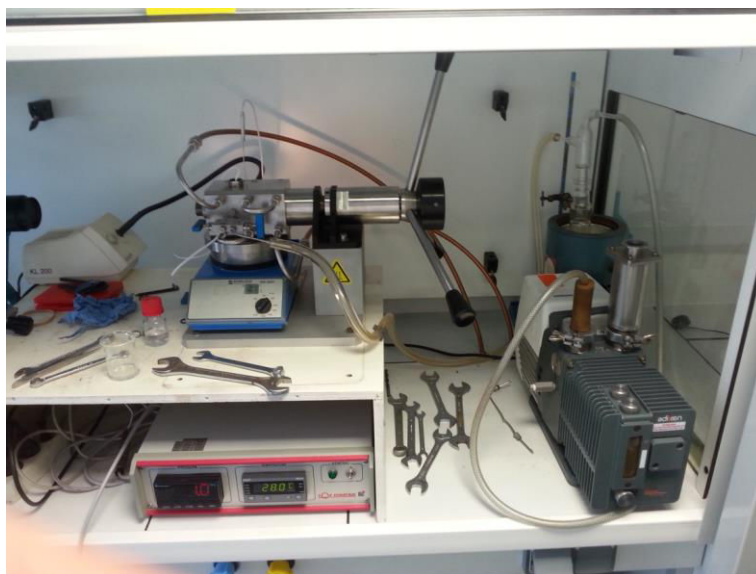
#### b. Module utilisé

Le module utilisé est une cellule à une fenêtre (Figure C.1 et C.2)



**Figure C.1** Schéma de la cellule à fenêtre

((1) cellule (2) fenêtre en saphir (3) bouteille de CO<sub>2</sub> (4) bouchon (5) circuit d'huile allant vers le bain thermostaté (6) circuit d'huile provenant du bain (7) caméra connectée (8) barreau aimanté (9) piston gradué (10) poignées du piston



**Figure C.2** Photo de la cellule utilisée pour les manipulations

Il est composé de:

- une cellule où il est possible de faire varier le volume afin de faire varier la pression
- une pompe à vide afin de pouvoir aspirer la quantité de liquide nécessaire pour atteindre une composition désirée
- un bain chauffant qui est relié à la cellule afin d'obtenir la température désirée pour la manipulation
- une sonde de température pour connaître la température au sein de la cellule
- un capteur de pression afin de connaître la pression au sein de la cellule
- une caméra pour voir quand apparaît la première bulle lorsque la pression varie pour une température stable

#### c. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est le suivant :

- Allumer le bain chauffant et le régler à la température souhaitée
- Faire le vide dans la cellule grâce à la pompe à vide
- Faire le vide dans le réservoir de CO<sub>2</sub>
- Peser le réservoir de CO<sub>2</sub> vide et le remplir
- Repeser le réservoir une fois rempli à la pression souhaité

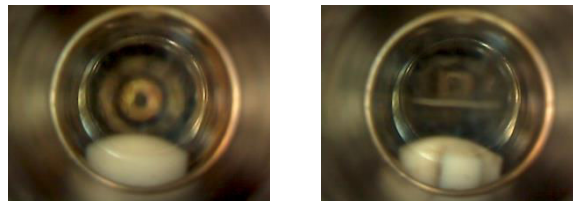


- Peser la masse de solvant ainsi que le raccord de la cellule
- Régler le volume de la cellule
- Insérer le solvant dans la cellule grâce à l'aspiration due à la mise sous vide.



**Figure C.3** Cellule avec juste de la tétraline

- Remplir la cellule avec le CO<sub>2</sub>



(a)

(b)

**Figure C.4** (a) Cellule rempli avec du CO<sub>2</sub> sous forme gaz (b) Cellule rempli par un mélange solvant-CO<sub>2</sub>

- Repeser le récipient dans lequel il y a la tétraline ainsi que le raccord et le réservoir de CO<sub>2</sub>
- Calculer la composition du mélange présent dans la cellule
- Faire varier le volume de la cellule jusqu'à l'apparition de la première bulle du mélange



**Figure C.5** Apparition de la bulle du mélange

- Attendre que la pression se stabilise
- Changer la température du bain
- Refaire la même méthode que précédemment pour une autre température

Remarque: Le raccord doit aussi être pesé car après l'insertion du solvant dans la cellule, il en reste un peu dans le raccord et cela peut fausser les calculs de composition du mélange.

Lors des différentes manipulations faites, il est possible de rencontrer différents cas de figure:

- Un équilibre liquide-vapeur



**Figure C.6** Equilibre Liquide-Vapeur

- Un mélange liquide



**Figure C.7** Mélange liquide

- Un équilibre liquide-liquide-vapeur



**Figure C.8** Equilibre Liquide-Liquide-Vapeur

Grâce à ces différentes manipulations, il est possible de confirmer qu'il y a un équilibre liquide-liquide-vapeur pour certaines compositions de ce mélange.

#### d. Calcul de la composition

Pour calculer la composition du mélange, il faut connaître la quantité de matière qui est présent dans la cellule.

Nous calculons d'abord, la masse de tétraline et de  $\text{CO}_2$  qui a été insérée dans la cellule:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{tétraline dans la cellule}} &= m_{\text{tétraline avant}} - m_{\text{tétraline après}} \\
 &\quad - (m_{\text{raccord après}} - m_{\text{raccord avant}})
 \end{aligned}
 \tag{C.1}$$

$$m_{\text{CO}_2 \text{ dans la cellule}} = m_{\text{tank plein}} - m_{\text{tank après}} \tag{C.2}$$

Ensuite nous calculons la quantité de matière à partir de la masse:

$$n_{\text{tetr}} = \frac{m_{\text{tétraline dans la cellule}}}{M_{\text{tetr}} (= 132.2\text{g/mol})} \tag{C.3}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2 \text{ dans la cellule}}}{M_{\text{CO}_2} (= 44\text{g/mol})} \tag{C.4}$$

Après, nous déterminons le titre molaire en  $\text{CO}_2$  :

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{tetr}}} \tag{C.5}$$

Exemple de calcul de composition :

**Tableau C.1** Valeurs obtenues par pesée

Tank vide (g)	674,532	Tétraline avant (g)	50,708	Raccord avant (g)	7,872
Tank plein (g)	693,959	Tétraline après (g)	45,255	Raccord après (g)	7,919
Tank après (g)	692,114				

En utilisant les valeurs du Tableau C.1 ainsi que les équations de C.1 à C.5, le titre molaire en  $\text{CO}_2$  est calculé. Les résultats pour cet exemple sont indiqués dans le Tableau C.2.

**Tableau C.2** Résultats obtenus pour un exemple de calcul

$m_{\text{CO}_2}$ (g)	1,845
$n_{\text{CO}_2}$ (mol)	0,041
$m_{\text{Tétraline}}$ (g)	5,406
$n_{\text{Tétraline}}$ (mol)	0,040
$x_{\text{CO}_2}$	0,50

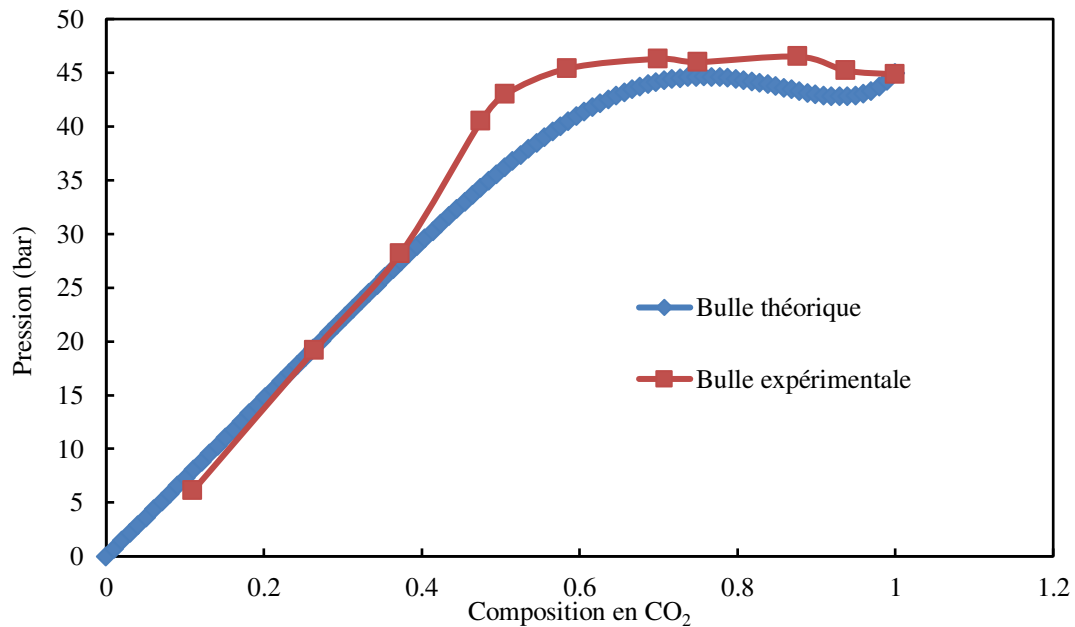
e. Résultats des manipulations

Les différentes valeurs obtenues lors des manipulations sont reportées dans le Tableau C.3.

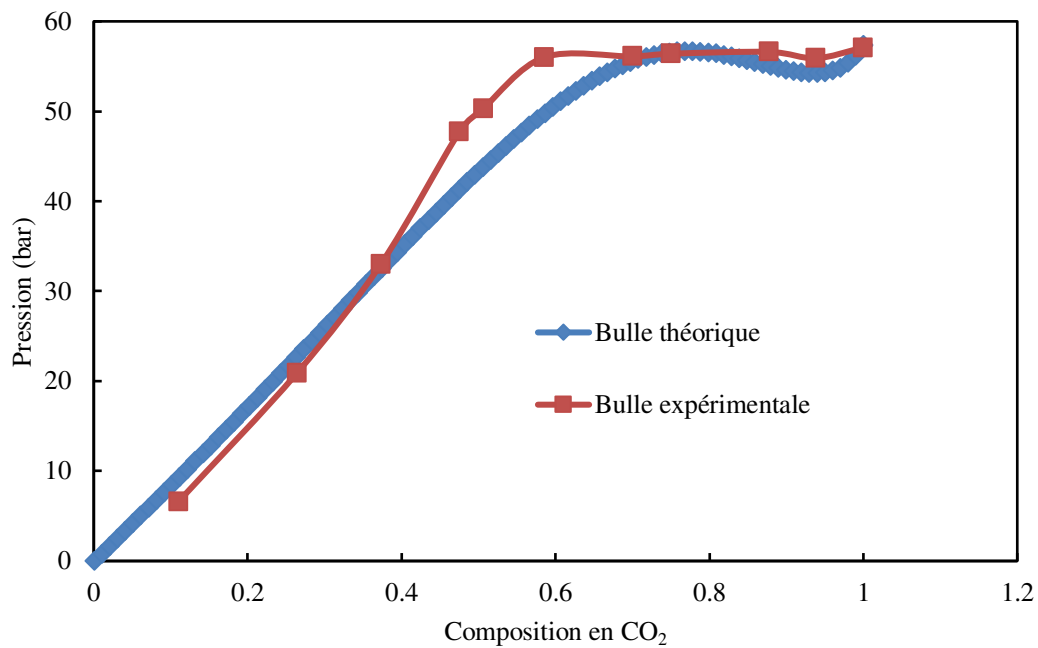
**Tableau C.3** Valeurs obtenues expérimentalement

Composition en CO <sub>2</sub> (%)	11,16	26,43	37,26	47,58	50,63	58,52	69,98	75,7	87,7	93,85
Température (°C)	Pression (bar)									
10	6,1	19,2	28,2	40,5	43	45,4	46,3	46	46,5	45,2
20	6,6	20,9	31,9	47,7	50,3	56	55,5	56,4	56,6	55,9
30	7,3	22,6	34,6	50,9	58,7	63,1	65,4	68,9	68,8	68,1
40	8,2	24	37,7	54,2	67,2	69,1	76,3	83,9	84	82,8

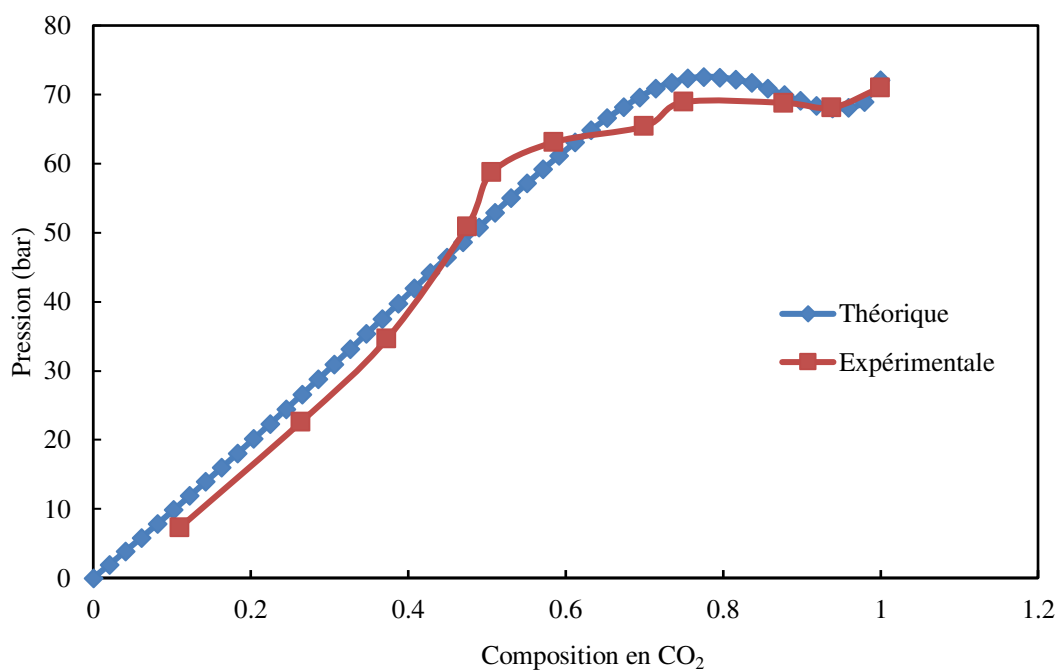
D'après les valeurs de tableau C.3, nous représentons les courbes de bulle obtenues expérimentalement et celles théorique sur un même graphique pour pouvoir les comparer. Les courbes de C.9 à C.12 sont ainsi obtenues.



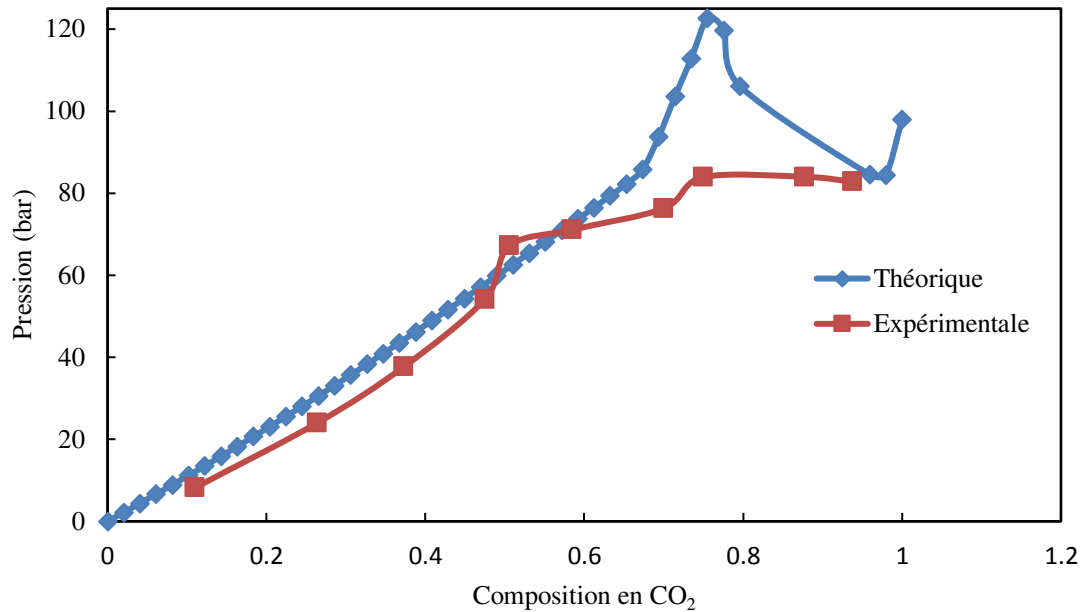
**Figure C.9** Courbes de bulle pour une température de 10°C



**Figure C.10** Courbes de bulle pour une température de 20°C



**Figure C.11** Courbes de bulle pour une température de 30°C



**Figure C.12** Courbes de bulle pour une température de 40°C

Comme le montre les différentes courbes tracées, il y a un écart entre les courbes théoriques et expérimentales. Cet écart s'accroît lorsque la température augmente. De plus, lorsque la composition en CO<sub>2</sub> est de l'ordre de 60%, la pression reste pratiquement constante pour les différentes températures étudiées. Cette partie peut donc correspondre à l'équilibre liquide-liquide-vapeur expliqué précédemment. De plus, l'écart entre la théorie et les valeurs expérimentales montrent que le modèle représente le mélange CO<sub>2</sub>-tétraline moins satisfaisant que le mélange CO<sub>2</sub>-toluène. Il faut mieux peut être recalculer les valeurs de  $k_{ij}$  pour avoir une meilleure approche pour les simulations.

## Nomenclature des Annexes

### Symboles latins

$a$	Hauteur d'entrée du cyclone	m
$b$	Largeur d'entrée du cyclone	m
$B_c$	diamètre de pointe de cône du cyclone	m
$c_0$	Rapport de la masse de liquide entrant à la masse du gaz entrant dans le flux d'alimentation du cyclone	
$C_f$	Coefficient de frottement	
$A_R$	Surface totale de la paroi de séparateur cyclone	
$D$		
$D_X$	Diamètre de canaliseur de vortex de cyclone	m
$D_{Hc}$	Diamètre hydraulique de l'écoulement du gaz	m
$d_{bcr}$	Diamètre de bulle critique lié aux forces de poussée et à la turbulence	
$d_{bmax}$	Diamètre maximale stable de bulle dans un champ d'écoulement	m
$f$	Facteur de frottement	
$h$	hauteur de corps cylindrique du cyclone	m
$H_t$	Hauteur totale de cyclone	m
$H_{CS}$	Hauteur de la surface de contrôle s'étendant à partir du fond de canaliseur de vortex au fond de cyclone	m
$K$	Facteur d'entrée de canaliseur de vortex de cyclone	
$\Delta P$	Perte de pression dans le séparateur cyclone	Pa
$\Delta P_{corps}$	Perte de pression dans le corps de cyclone	
$\Delta P_x$	Perte de pression dans le canaliseur de vortex de cyclone	Pa
$P_{si}$	Pression statique à l'entrée du cyclone	Pa
$P_{so}$	Pression statique à la sortie du cyclone	Pa
$Q$	Débit volumique de gaz	m <sup>3</sup> /s
$R_{in}$	Position radiale du centre de l'entrée du séparateur cyclone	m
$R_x$	Rayon de canaliseur de vortex de cyclone	
$S$		
$u_c$	Vitesse dans le cœur de l'écoulement	m/s
$u_f$	Vitesse dans le film de l'écoulement	m/s
$v_{in}$	Vitesse d'entrée de gaz au cyclone	m/s
$v_{\theta CS}$	Vitesse tangentielle à la surface de contrôle de séparateur cyclone	m/s
$v_x$	Vitesse axiale moyenne dans le canaliseur de vortex de cyclone	m/s
$v_{zw}$	Vitesse de paroi axiale	m/s
$\dot{v}$	Vitesse superficielle	m/s
$\dot{v}_G$	Vitesse superficielle de gaz	m/s
$\dot{v}_L$	Vitesse superficielle de liquide	m/s

### Symboles grecs

$\rho_g$	Masse volumique de gaz	$\text{Kg/m}^3$
$\alpha$	Rapport de moment de la quantité de mouvement entre le gaz dans l'entrée et le gaz s'écoulant le long des parois	
$\varepsilon_s$	Grandeur en moyenne arithmétique de rétention	
$\tau$	Contrainte liée au frottement	Pa
$\delta$	Épaisseur de film liquide	m
$\delta^+$	Épaisseur de film annulaire réduite	
$\mu_G$	Viscosité dynamique de gaz	Pa.s
$\mu_L$	Viscosité dynamique de liquide	Pa.s



## **Optimisation du procédé de séchage d'organogels par le dioxyde de carbone supercritique**

Le séchage d'organogels, gels composés d'un organogélateur de type acide aminé dissous dans un solvant, conduit à la formation d'aérogels, solides très légers et très poreux. Ces aérogels constituent entre autres de très bons isolants thermiques. La préparation des aérogels nécessitent plusieurs étapes. Ce procédé supercritique est composé de trois étapes : préparation de CO<sub>2</sub> supercritique, séchage d'organogel dans l'autoclave en le balayant par un courant de CO<sub>2</sub> et séparation de CO<sub>2</sub>-solvant au sein d'une cascade de trois séparateurs cyclones. Dans cette étude, les deux dernières étapes ont été abordées afin d'optimiser les paramètres du procédé. Les solvants utilisés sont la tétraline et le toluène. La cinétique de séchage au sein de l'autoclave a été étudiée, trois approches différentes ont été explorées : le transport de tétraline dans le CO<sub>2</sub> supercritique au sein du gel est gouverné uniquement par le phénomène de diffusion dans les deux premières, il est régi par les phénomènes de diffusion et de convection dans la troisième approche. Les équations de transfert de matière ont été résolues à l'aide de deux logiciels numériques Matlab et ANSYS-Fluent. La troisième approche semble donner les résultats les plus cohérents avec les résultats expérimentaux. La compréhension des raisons du dysfonctionnement des séparateurs cycloniques en aval de l'autoclave pour le cas du toluène a nécessité deux études : une étude hydrodynamique MFN a permis de simuler le transport des fluides au sein du premier séparateur cyclone, à l'aide du logiciel ANSYS-Fluent. Cette étude a montré que le toluène liquide n'était pas entraîné dans la sortie gaz du cyclone, indiquant ainsi que l'hydrodynamique favorise la séparation. Afin d'expliquer ce dysfonctionnement, une étude thermodynamique portant sur les deux solvants, toluène et tétraline a été réalisée. La séparation cyclonique a été considérée comme un simple étage théorique et simulée avec le logiciel PRO/II. Cette étude a bien expliqué les résultats expérimentaux pour les deux solvants et a permis d'optimiser les paramètres du procédé.

***Mots clefs :** Organogel, séchage supercritique, aérogel, séparation CO<sub>2</sub>-solvant, diffusion et convection, hydrodynamique, MFN, thermodynamique*

## **Optimization of organogel drying process with supercritical carbon dioxide**

Drying of organogels, gels composed of an organogelator such as amin acids dissolved in a solvent, leads to the formation of aerogels, very light solids with high porosity. These aerogels are expected to be very good heat insulating materials. Preparation of aerogels includes several steps. This process consists of three steps: preparation of supercritical CO<sub>2</sub>, drying of the gel in an autoclave with a CO<sub>2</sub> flow and CO<sub>2</sub>-solvent separation carried out in a cascade of three separators. In this study both the last steps were discussed in order to optimize the process parameters. The used solvents are tetralin and toluene. The drying kinetic in the autoclave was studied, three different approaches have been exploited. Tetralin transport in supercritical CO<sub>2</sub> within the gel is governed only by the diffusion phenomenon in the first two approaches, although, it is governed by diffusion and convection phenomena in the third approach. The mass transfer equations were solved by two numerical software Matlab and ANSYS-Fluent. It seemed that the third approach gave the most consistent results with experimental results. The understanding of the malfunction reasons of cyclonic separators downstream from the autoclave for the case of toluene required two studies: A CFD hydrodynamic study was used to simulate the fluids transport within the first cyclone separator, using the ANSYS-Fluent software. This study showed that the liquid toluene was not carried over into the gas outlet of the cyclone, indicating that hydrodynamic promotes the separation. For this reason, a thermodynamic study of both solvents, toluene and tetralin was performed. Cyclonic separation was regarded as a simple theoretical stage and simulated with PRO/II software. This study has explained very well the experimental results for both solvents and allowed to optimize the process parameters.

***Keywords:** Organogel, supercritical drying, aerogel, CO<sub>2</sub>-solvent separation, diffusion and convection, hydrodynamic, CFD, thermodynamic*