

Annexes

**Annexe A : Comparaison de différentes bases de
données de propriétés physiques du CO₂
supercritique**

Comme évoqué dans le Chapitre 1, différentes bases de données permettent l'évaluation des propriétés physiques du CO₂ en phase supercritique. Les études de références utilisées dans ces différents programmes sont plus ou moins récentes et fournissent des valeurs plus ou moins correctes des propriétés physiques.

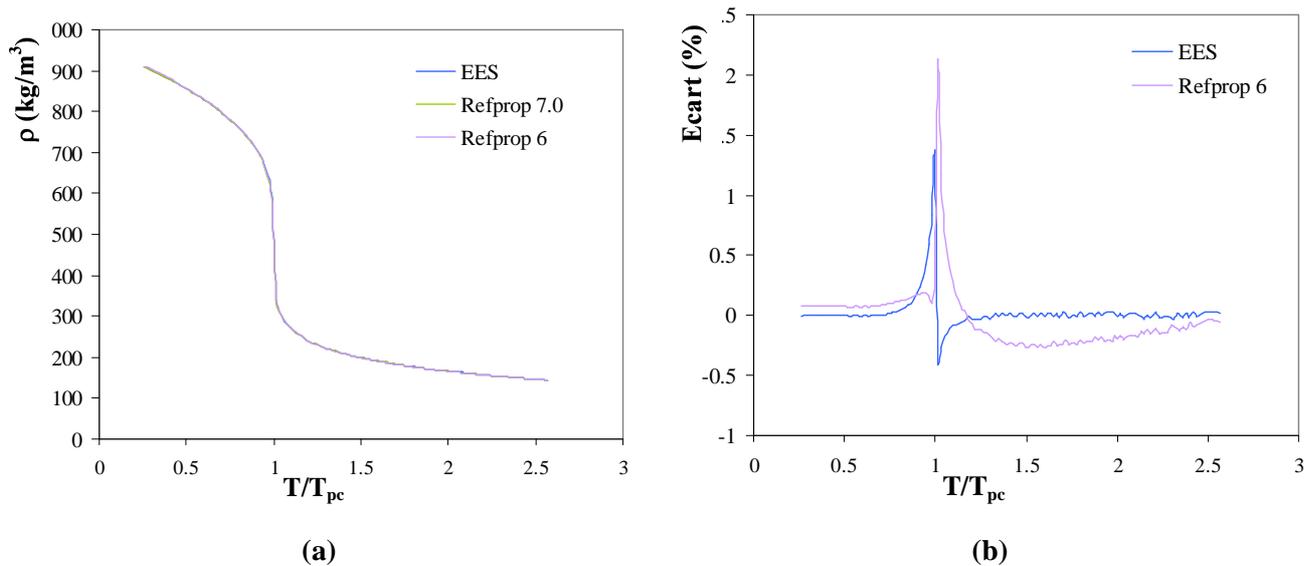
Cet Annexe présente une comparaison des propriétés physiques du CO₂ supercritique obtenues à partir des logiciels Refprop 6.0, Refprop 7.0 et EES. Le Tableau A-1 regroupe les études de références utilisées dans ces trois logiciels.

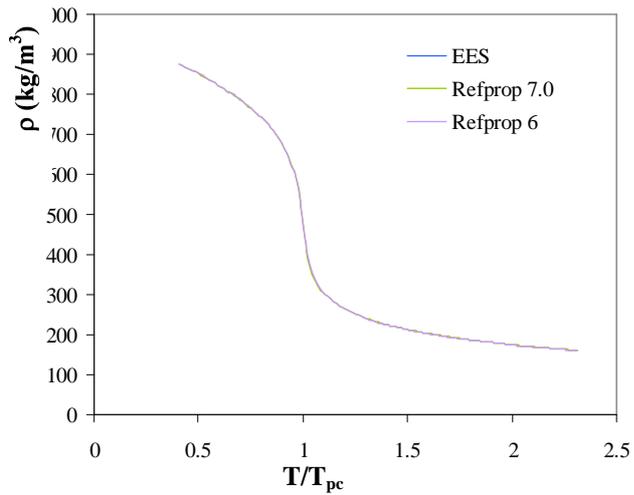
	Equation d'état	Viscosité dynamique	Conductivité thermique
Refprop 6.0	Ely 1987	Vesovic 1990 Hubert 1992 Klein 1997	Vesovic 1990
Refprop 7.0	Span 1996	Fenghour 1998	Vesovic 1990
EES	Span 1996	Vesovic 1990	Vesovic 1990

Tableau A-1 : Etudes de références utilisées dans les logiciel Refprop 6.0, Refprop 7.0 et EES pour l'évaluation des propriétés physiques du CO₂ supercritique.

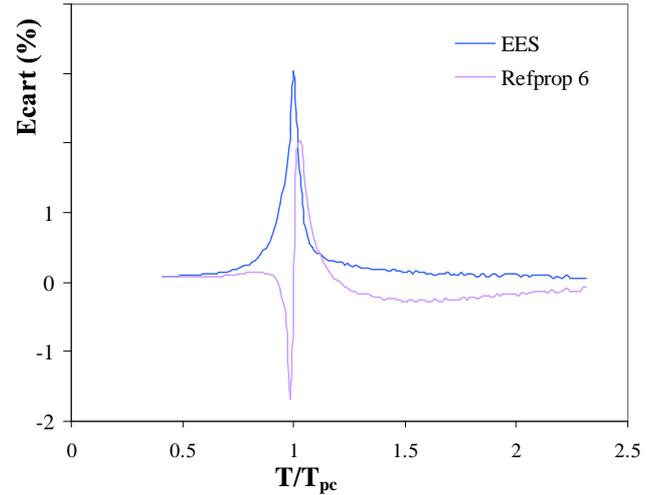
Dans la suite du manuscrit, les évolutions de la masse volumique, de la capacité thermique massique, de la conductivité thermique, de la viscosité dynamique et de l'enthalpie massique sont présentées en fonction de la température, pour des pressions de 74,12 bars, 80 bars et 120 bars. Les propriétés évaluées au moyen de Refprop 7.0 sont prises comme référence. L'accord entre ces données et celles issues des études de référence (Span 1996, Fenghour 1998) montre en effet le meilleur accord des bases de données considérées.

A.1 Masse volumique

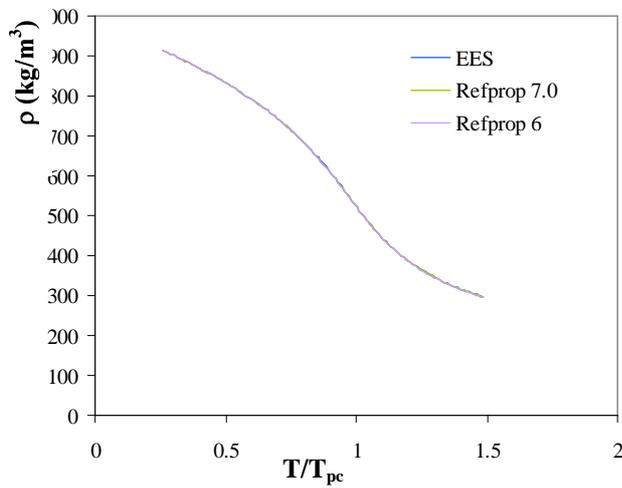




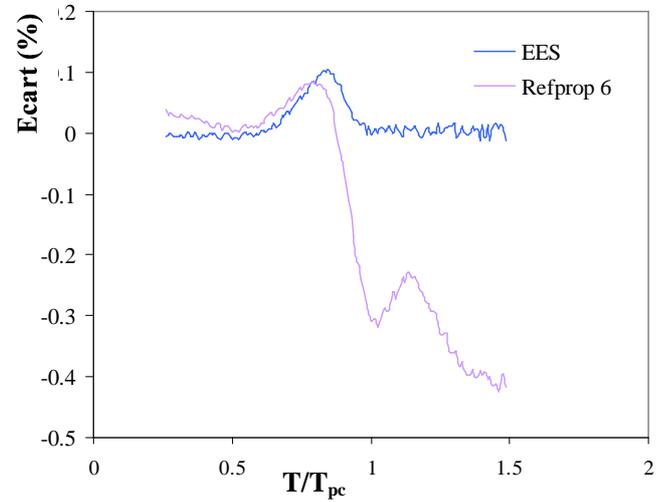
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure A-1 : Comparaison de la masse volumique du CO₂ à 74,12 bars (a et b), 80 bars (c et d) et 120 bars (e et f), à partir des bases de données Refprop 6.0, Refprop 7.0 et EES. L'écart est donné par rapport aux valeurs issues de Refprop 7.0.

A.2 Viscosité dynamique

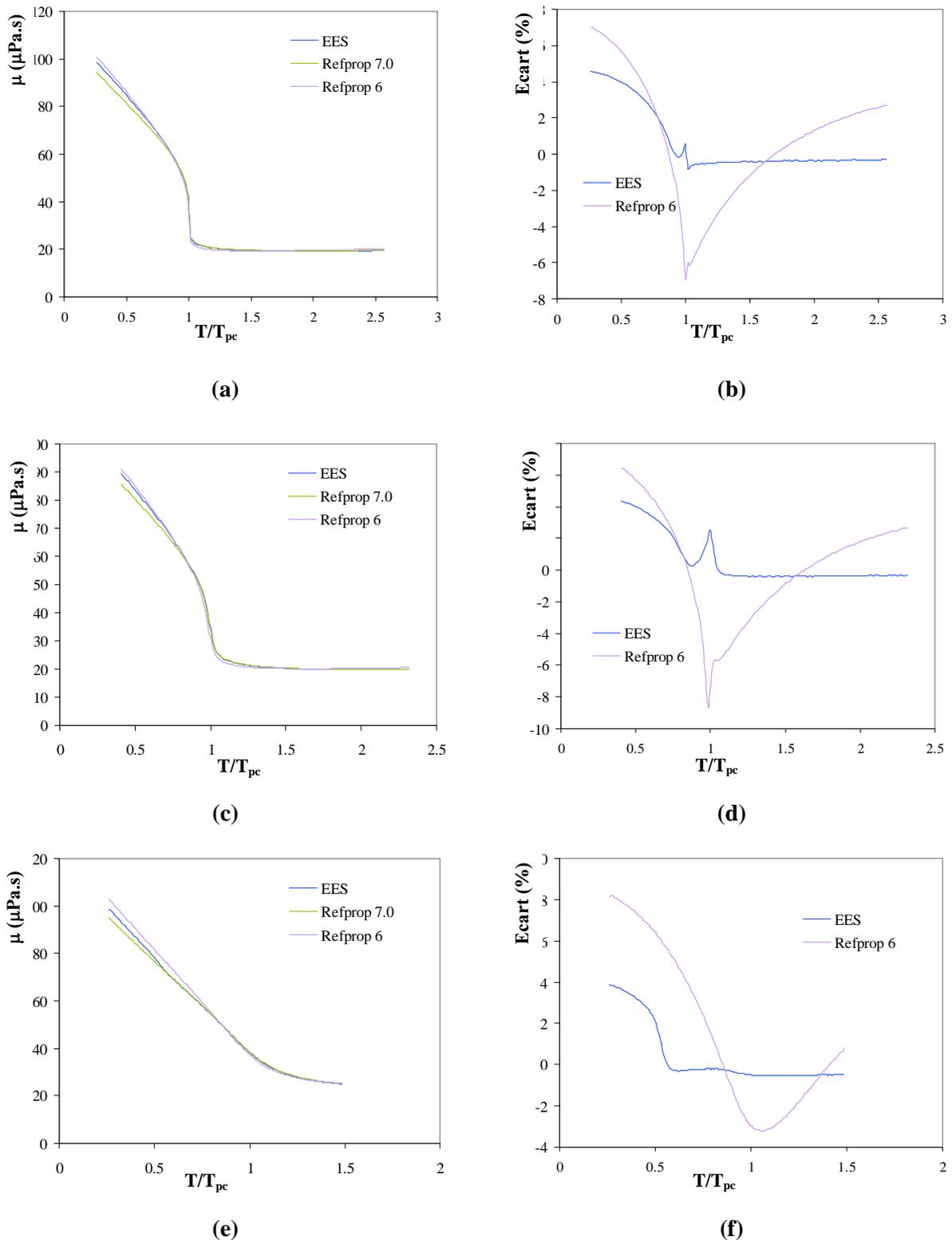


Figure A-2 : Comparaison de la viscosité dynamique du CO₂ à 74,12 bars (a et b), 80 bars (c et d) et 120 bars (e et f), à partir des bases de données Refprop 6.0, Refprop 7.0 et EES. L'écart est donné par rapport aux valeurs issues de Refprop 7.0.

A.3 Conductivité thermique

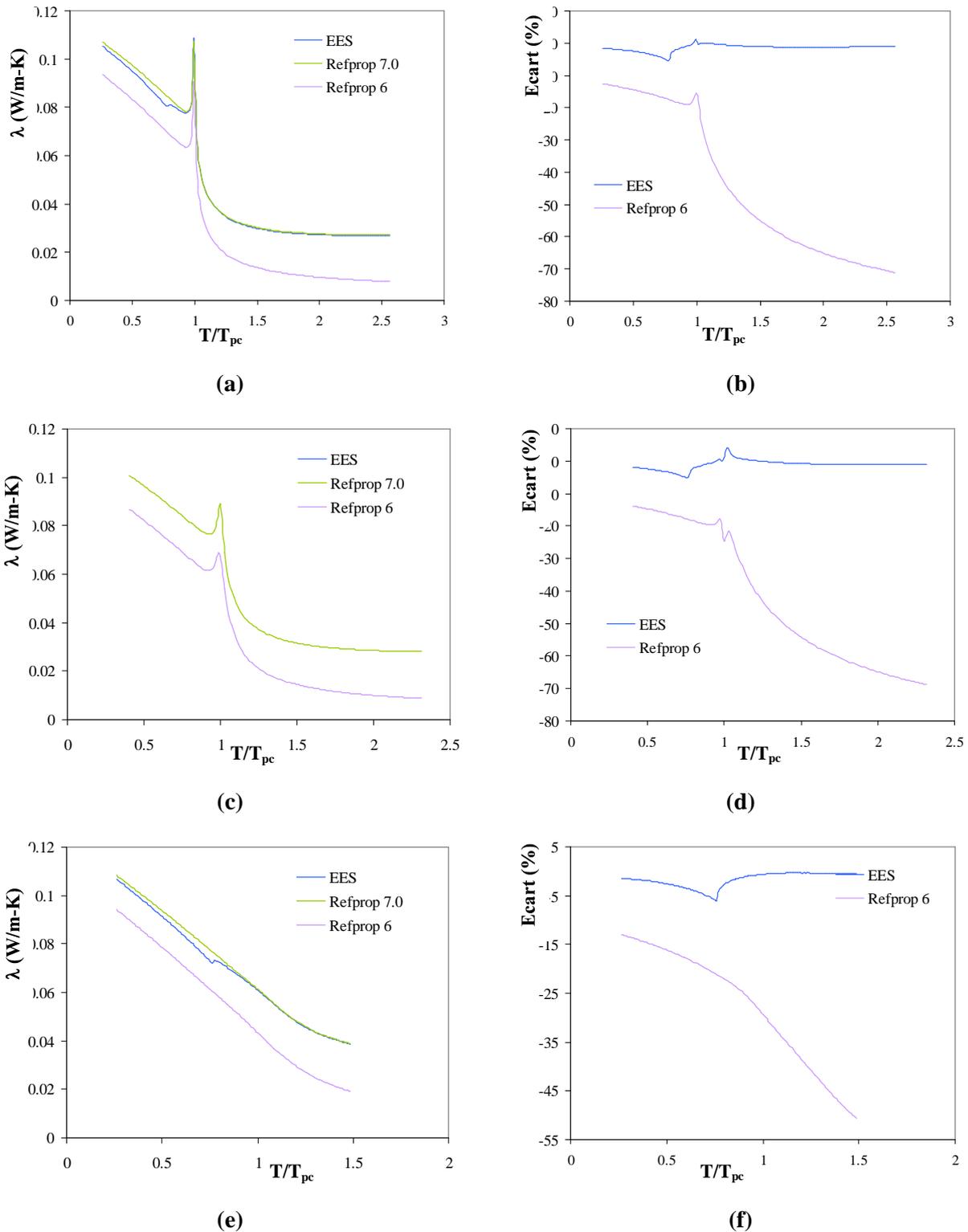
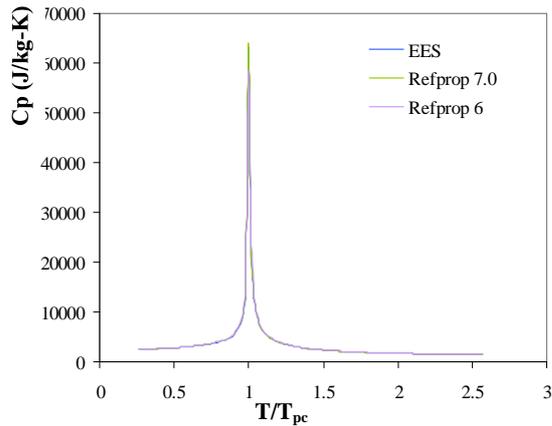
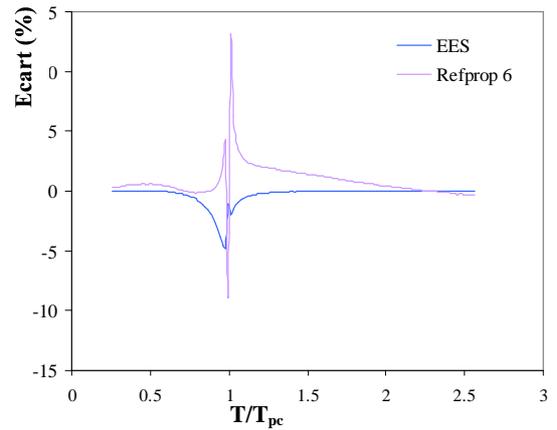


Figure A-3 : Comparaison de la conductivité thermique du CO₂ à 74,12 bars (a et b), 80 bars (c et d) et 120 bars (e et f), à partir des bases de données Refprop 6.0, Refprop 7.0 et EES. L'écart est donné par rapport aux valeurs issues de Refprop 7.0.

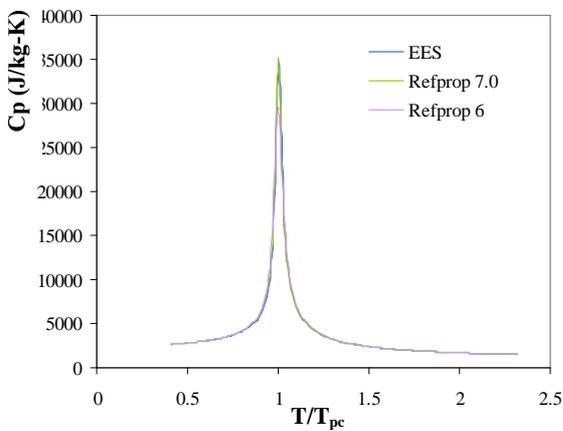
A.4 Capacité thermique massique



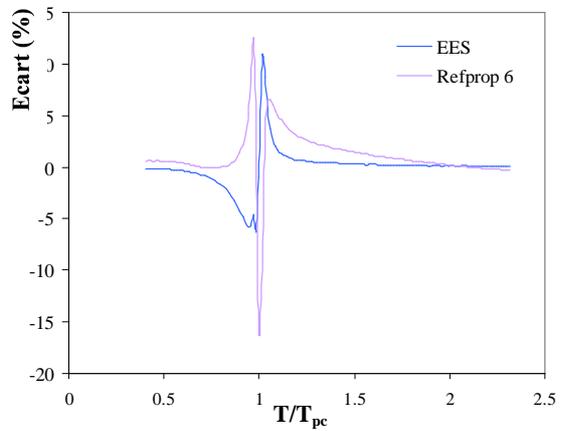
(a)



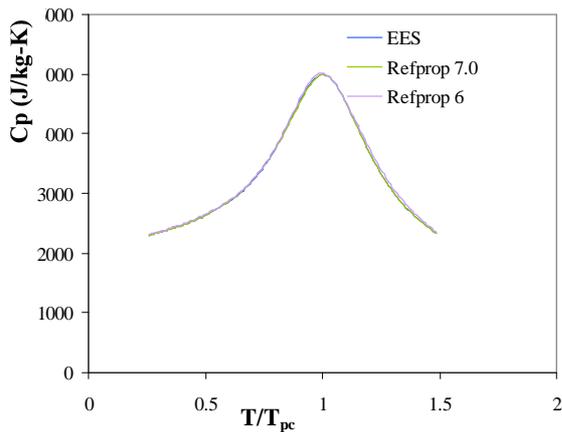
(b)



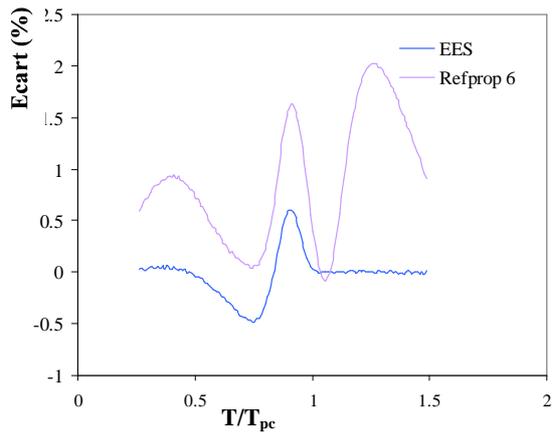
(c)



(d)



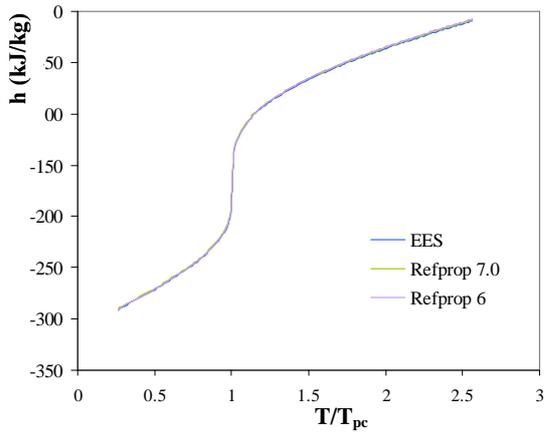
(e)



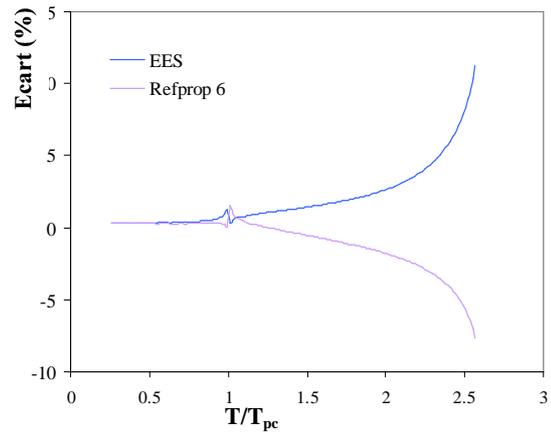
(f)

Figure A-4 : Comparaison de la capacité thermique massique du CO₂ à 74,12 bars (a et b), 80 bars (c et d) et 120 bars (e et f), à partir des bases de données Refprop 6.0, Refprop 7.0 et EES. L'écart est donné par rapport aux valeurs issues de Refprop 7.0.

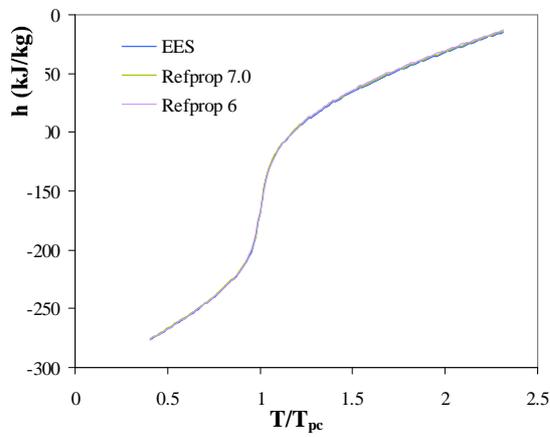
A.5 Enthalpie massique



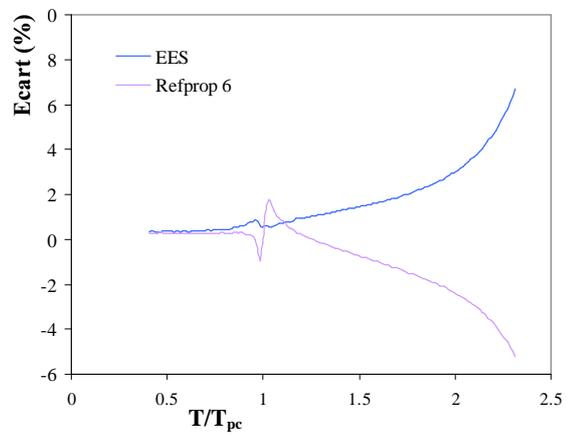
(a)



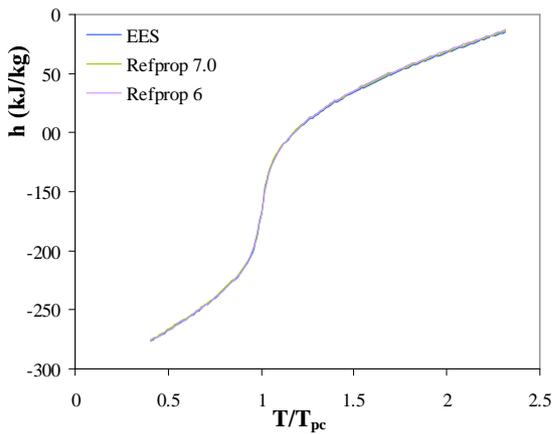
(b)



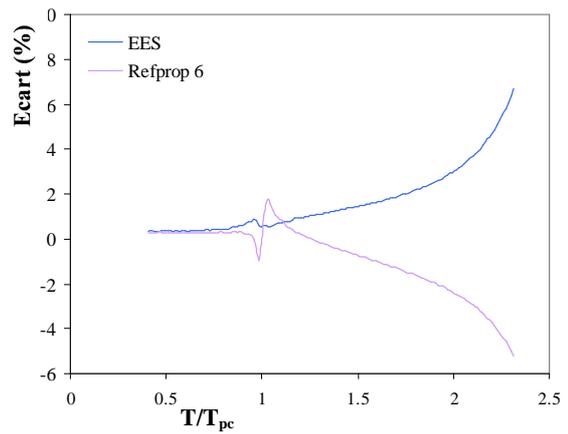
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure A-5 : Comparaison de l'enthalpie massique du CO₂ à 74,12 bars (a et b), 80 bars (c et d) et 120 bars (e et f), à partir des bases de données Refprop 6.0, Refprop 7.0 et EES. L'écart est donné par rapport aux valeurs issues de Refprop 7.0.

A.6 Conclusion

Les courbes des Figure A-1, Figure A-2, Figure A-3, Figure A-4 et Figure A-5 permettent de tirer les conclusions suivantes :

- les écarts entre les valeurs obtenues avec les logiciels Refprop 7.0 et EES sont relativement faibles. Les erreurs maximales sont notées au voisinage du point pseudo-critique, excepté pour la viscosité dynamique et l'enthalpie massique où les écarts les plus importants sont respectivement observés en pseudo liquide et en pseudo-gaz ;
- une erreur s'est glissée dans le logiciel Refprop 6.0 et conduit à une évaluation erronée de la conductivité thermique. Un patch correcteur apparemment efficace a été édité et semble résoudre ce problème ;
- des écarts sont à noter même lorsque les mêmes études de référence sont utilisées, indiquant ainsi la difficulté à évaluer correctement les propriétés physiques dans certaines zones, et plus particulièrement dans le voisinage proche des points pseudo-critiques ;

Globalement, le logiciel Refprop 7.0 est conseillé pour l'évaluation des propriétés physiques du CO₂ en phase supercritique.

Annexe B : Dimensionnement du dispositif expérimental BOB

Les calculs effectués pour le dimensionnement des échangeurs E1, E2, E3 et du ballon réservoir B1 du circuit principal (100) du dispositif expérimental BOB sont ici présentés. La géométrie des échangeurs est donnée dans le Chapitre 3 présentant les différents éléments de la boucle BOB et est rappelé dans cet Annexe en Figure B-1.

B.1 Echangeurs de chaleur E1, E2 et E3

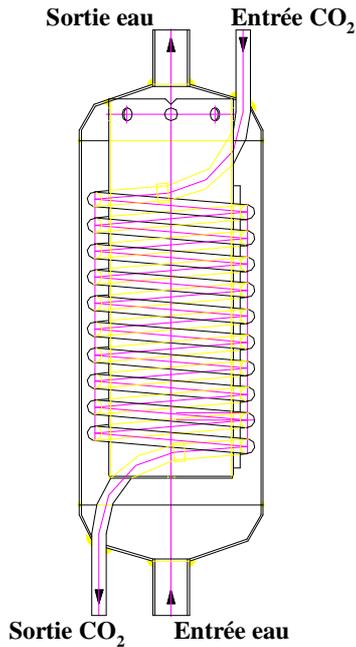


Figure B-1 : Géométrie des échangeurs CO₂.

Le type d'échangeur retenu est présenté schématiquement en Figure B-1. Il s'agit d'échangeur à double enveloppe, constitué d'un tube en inox sous pression où circule le CO₂, et d'une double enveloppe soudée sur ce tube. Les grandeurs géométriques de la double enveloppe sont notées D_{int} et D_{ext} , le diamètre moyen d'enroulement du tube D_{moy} . Côté dioxyde de carbone, l'écoulement est un écoulement classique en conduite circulaire ; l'enroulement du tube introduit un effet de Coriolis, négligeable dans la gamme de débit considérée, qui tend à augmenter les échanges. Côté liquide de refroidissement, l'écoulement est assimilable à un écoulement transverse confiné autour d'une rangée de cylindres

B.1.1 Dimensionnement thermique

Les échangeurs ont été dimensionnés en utilisant la méthode ΔT_{lm} . La puissance maximale à évacuer s'exprime par :

$$\begin{aligned} \Phi &= (\dot{m}_{max} * \Delta h)_{CO_2} \\ &= K * S * \Delta T_{lm} \end{aligned} \tag{B-1}$$

où \dot{m}_{max} désigne le débit massique nominal maximal de dioxyde de carbone, h l'enthalpie massique et ΔT_{lm} l'écart logarithmique de température. Le coefficient global d'échange entre l'eau et le CO₂ est donné, compte tenu de la résistance thermique de la paroi, par :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_{CO_2}} + \frac{D_{int}}{\alpha_{eau} D_{ext}} + \frac{D_{int}}{2\lambda_w} \ln\left(\frac{D_{int}}{D_{ext}}\right) \tag{B-2}$$

D_{int} et D_{ext} renvoient respectivement au diamètre interne et externe du tube CO₂, λ_w à la conductivité thermique de paroi. Le coefficient d'échange α_{CO_2} est évalué au moyen de corrélations :

- corrélation de Colburn en monophasique sous-critique :

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{1/3} \quad (\text{B-3})$$

- méthode de Shah en condensation : un coefficient moyen de condensation est défini à partir du coefficient en phase liquide

$$\bar{\alpha}_{cond} = \alpha_{CO_2,L} \left(0,55 + \frac{2,09}{(P/P_C)^{0,38}} \right) \quad (\text{B-4})$$

avec

$$\alpha_{CO_2,L} = 0,023 Re_L^{0,8} Pr_L^{0,4} \quad (\text{B-5})$$

- corrélation de Griem 1996 en phase supercritique :

$$Nu = 0,0169 Re^{0,8356} Pr^{0,432} \quad (\text{B-6})$$

L'utilisation de corrélations est classique en dessous du point critique et permet un dimensionnement correct. En phase supercritique, la comparaison des corrélations, présentée dans la synthèse bibliographique du Chapitre 2, a montré une forte dispersion des résultats thermiques selon la corrélation choisie. Celle ici retenue tend à donner des valeurs basses du coefficient d'échange de chaleur et donc à légèrement surdimensionner les échangeurs. Côté eau glycolée, l'écoulement est assimilable à un écoulement transverse confiné autour d'une rangée de cylindres. Aucune corrélation spécifique n'a été trouvée dans la littérature. Le coefficient d'échange a donc été estimé à partir de la corrélation de Hilpert pour un cylindre dans un écoulement transverse non confiné

$$Nu = C(Re_f)^m (Pr_f)^{(1/3)} \quad (\text{B-7})$$

Les propriétés de fluide sont estimées à la température de film (moyenne arithmétique des températures de paroi et de cœur), le coefficient m et l'exposant C sont donnés dans le Tableau B-1. Le calcul du nombre de Reynolds Re_f est basé sur le diamètre du cylindre.

Re_f	C	m
0,4 à 4	0,989	0,33
4 à 40	0,911	0,385
40 à 4000	0,683	0,466
4000 à 40000	0,193	0,618
40000 à 400000	0,0266	0,805

Tableau B-1 : Constantes de la corrélation de Hilpert.

Dans la configuration réelle des échangeurs, l'écoulement est transverse autour d'une rangée de cylindre en milieu confiné. Il convient donc de considérer :

- un effet de sillage d'un tube sur les suivants dont l'intensité dépend de l'espacement entre deux cylindres successifs. En conséquence, les échanges de chaleur sont diminués ;
- un effet de confinement qui améliore le transfert de chaleur.

B.1.2 Pertes de charge

Côté eau industrielle, la perte de pression par frottement s'écrit

$$\Delta P = \frac{G^2}{2\rho} \xi \frac{L}{D_h} \quad (\text{B-8})$$

avec G le débit massique surfacique, ξ le facteur de frottement, D_h le diamètre hydraulique et L la hauteur de l'échangeur. Ici aussi se pose le problème de la documentation disponible sur les écoulements transverses autour d'une rangée de cylindres en milieu confiné. Par suite, une hypothèse simplificatrice a été utilisée : l'espace intérieur de la double enveloppe est décomposé en deux espaces annulaires distincts et fermés.

Le coefficient de frottement ξ en régime turbulent est calculé selon la loi de Blasius, corrigée par un coefficient de sûreté de 2 en raison de la géométrie annulaire :

$$\xi = 2 * \frac{64}{\text{Re}} \quad (\text{B-9})$$

Par cette méthode, les pertes de charge linéaires sont bien évidemment surestimées, mais cela ne pose pas de problème majeur de dimensionnement : si les pompes des circuit secondaires (200), (300) et (400) peuvent accepter ces pertes de pression, il en sera de même avec celles de la configuration réelle.

La pompe P100 étant capable d'assurer la circulation du CO₂ avec un différentiel de pression entrée/sortie de plus de 100 bars, les pertes de charges coté CO₂ ne sont pas un éléments bloquant du dimensionnement, et il n'est pas donc nécessaire de les estimer.

B.1.3 Résumé

Les Tableau B-2 et Tableau B-3 récapitulent respectivement les données de dimensionnement et de fonctionnement des échangeurs E1, E2 et E3 utilisés sur la boucle BOB.

		P	Débit	Te	Ts	Puissance (W)	Géométrie	Longueur (m)	ΔP- (bar)
Refroidisseur	CO2	50-60 bar	<70kg/h	20 °C	8 °C	850 W	10/14 mm	4 m	
	eau		2 m ³ /h	2 °C	2,4 °C		$D_{int}=0,1683$ m $D_{ext}=0,2151$ m $D_{moy}=0,191$ m $V_{CO2}=0,3$ L	200 mm	2.10 ⁻³
Réservoir	CO2						$V_{CO2}=10$ L		
	eau								
Condenseur	CO2	50-60 bar	<70kg/h	38 °C	14 °C	4.5 kW	10/14 mm	13 m	
	eau		3 m ³ /h	3,4 °C	4,4 °C		$D_{int}=0,1683$ m $D_{ext}=0,2151$ m $D_{moy}=0,191$ m $V_{CO2}=1,4$ L	0.74 m	7.10 ⁻³
Réchauffeur supercritique	CO2	76-150 bar	<70kg/h	13 °C	80 °C	5 kW	10/14 mm	11 m	

	eau		2 m ³ /h	85 °C	82,7 °C		$D_{int}=0,1683$ m $D_{ext}=0,2151$ m $D_{moy}=0,191$ m $V_{CO_2}=0,3$ L $M_{CO_2}=6 \rightarrow 8$ kg	0,62 m	3.10 ⁻³

Tableau B-2 : Données de dimensionnement des changeurs CO₂.

		P	T	Débit	Géométrie	Puissance
Condenseur	CO2	50-60 bar	14-45 °C	4-70 kg/h	Tube 10/14 mm L=15 m	4,5 kW
	Eau glycolée		Réglable selon conditions d'utilisation	<4 m ³ /h	H= 0,74 m	
Refroidisseur liquide	CO2	50-60 bar	5-12 °C	4-70 kg/h	Tube 10/14 mm L=20 m	850 W
	Eau glycolée		Réglable	<4 m ³ /h	H= 200 mm	
Réchauffeur SC	CO2	76-150 bar	14-80 °C	4-70 kg/h	Tube 10/14 mm L= 10 m	5 kW
	Eau	3 bar	15-90 °C	<2 m ³ /h	H = 0,62 m	

Tableau B-3 : Données de fonctionnement des échangeurs du circuit CO₂.

B.2 Ballon réservoir B1

Le réservoir B1 est dimensionné de façon à maintenir une pression comprise entre 50 et 60 bars dans la région basse pression, quelles que soient les conditions d'écoulement dans la partie haute pression. Le principe de calcul est présenté en Figure B-2. Dôme déverseur ouvert, l'installation est remplie de manière homogène avec une masse M_{CO_2} de dioxyde de carbone. Une fois la pompe mise en route, le circuit se décompose en deux régions : haute et basse pression. La connaissance des température et pression moyennes dans la branche supercritique permet d'accéder aux masses volumiques, et par suite, aux masses de dioxyde de carbone dans chaque branche du circuit. La pression basse dépend alors de la température moyenne de la région sous-critique, ajustée au moyen du groupe froid de l'installation Phétep.

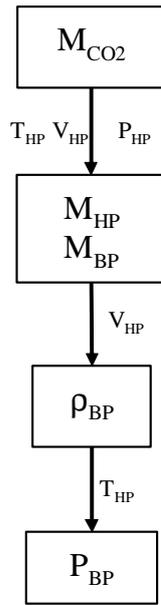


Figure B-2 : Principe de calcul de la pression basse.

Côté haute pression, l'hypothèse de température moyenne uniforme n'est pas envisageable en conditions d'utilisation. Pour le dimensionnement, deux cas extrêmes, correspondant respectivement à des quantités de CO₂ maximale (pseudo-liquide) et minimale (pseudo-gaz) en région haute pression, sont toutefois définis. Les conditions normales d'utilisation de l'installation se situent entre ces deux bornes. Côté basse pression, l'hypothèse de température moyenne uniforme n'est pas aberrante puisque le ballon réservoir diphasique représente plus de 90 % du volume de cette branche.

Les faibles volumes des échangeurs E2 et E3 n'influent que peu sur la température moyenne.

Considérant que tout le volume de la partie basse pression est concentré dans le réservoir B1, il est possible de définir un titre de vapeur x calculé par :

$$\rho_{BP} = x\rho_v + (1-x)\rho_l \quad (\text{B-10})$$

où ρ_{BP} , ρ_v et ρ_l sont respectivement les masses volumiques basse pression, en phase vapeur et en phase liquide.

Le volume liquide est obtenu par :

$$V_l = (1-x)V_{BP} \quad (\text{B-11})$$

Pour les deux configurations extrêmes de fonctionnement normal définies plus haut et correspondant à un état haute pression respectivement entièrement pseudo-liquide et pseudo-gazeux, quatre configurations de calcul ont été utilisées :

- deux « normales », correspondant à des températures moyennes basse pression de 14 °C et 20 °C ;
- deux « anormales », pour des températures moyennes basse pression de 10 °C et 26 °C.

Ces deux dernières configurations traduisent un refroidissement trop important ou trop faible de la branche basse pression du circuit CO₂. Dans tous les cas considérés, la pression reste comprise entre 45 et 66 bars, le réservoir est rempli d'un mélange liquide/vapeur et une quantité de liquide suffisante pour l'alimentation de la pompe est présente dans le ballon.

Les données du dimensionnement du ballon sont regroupées dans le Tableau B-4.

Remplissage	$M_{CO_2} = 6\text{ kg} \rightarrow \rho_0 = 454,3\text{ kg/m}^3$	$\rho_0 = 463,6\text{ kg/m}^3 \rightarrow P_0 = 47,2\text{ bar}$ $T_0 = 12^\circ\text{C}$
		$\rho_0 = 463,6\text{ kg/m}^3 \rightarrow P_0 = 57,2\text{ bar}$ $T_0 = 20^\circ\text{C}$
	Circuit HP	Circuit BP
Cas limite 1	Circuit HP entièrement pseudo-liquide	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{BP} = 14^\circ\text{C} \rightarrow T_{BP} = 14^\circ\text{C}$ $M_{BP} = 4,84\text{ kg} \rightarrow \rho_{BP} = 406\text{ kg/m}^3 \rightarrow P_{BP} = 49,6\text{ bar}$ • $\frac{P_{BP}}{\rho_{BP}} \rightarrow x = 0,63 \rightarrow V_L = 4,4\text{ L}$
	$T_{HP} = 20^\circ\text{C} \rightarrow \rho_{HP} = 904,8\text{ kg/m}^3$ $P_{HP} = 150\text{ bar}$ $\Rightarrow M_{HP} = 1,15\text{ kg}$ $M_{BP} = 4,84\text{ kg}$	
Cas limite 2	Circuit HP entièrement pseudo-gazeux	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{BP} = 14^\circ\text{C} \rightarrow T_{BP} = 14^\circ\text{C}$ $M_{BP} = 5,8\text{ kg} \rightarrow \rho_{BP} = 486\text{ kg/m}^3 \rightarrow P_{BP} = 49,6\text{ bar}$ • $\frac{P_{BP}}{\rho_{BP}} \rightarrow x = 0,54 \rightarrow V_L = 5,5\text{ L}$
	$T_{HP} = 70^\circ\text{C} \rightarrow \rho_{HP} = 161\text{ kg/m}^3$ $P_{HP} = 76\text{ bar}$ $\Rightarrow M_{HP} = 0,2\text{ kg}$ $M_{BP} = 5,8\text{ kg}$	
Cas anormal 1	Cas limite HP 1	$T_{BP} = 10^\circ\text{C} \rightarrow P_{BP} = 45\text{ bar}$ $\alpha = 0,63 \rightarrow V_L = 4,4\text{ L}$
		$T_{BP} = 26^\circ\text{C} \rightarrow P_{BP} = 65,7\text{ bar}$ $\alpha = 0,65 \rightarrow V_L = 4,12\text{ L}$
Cas anormal 2	Cas limite HP 2	$T_{BP} = 10^\circ\text{C} \rightarrow P_{BP} = 45\text{ bar}$ $\alpha = 0,51 \rightarrow V_L = 5,8\text{ L}$
		$T_{BP} = 26^\circ\text{C} \rightarrow P_{BP} = 65,7\text{ bar}$ $\alpha = 0,47 \rightarrow V_L = 6,2\text{ L}$

Tableau B-4 : Dimensionnement du ballon réservoir.

Annexe C : Section d'essais tubes et calandre

Annexe C : Section d'essais tube et calandre

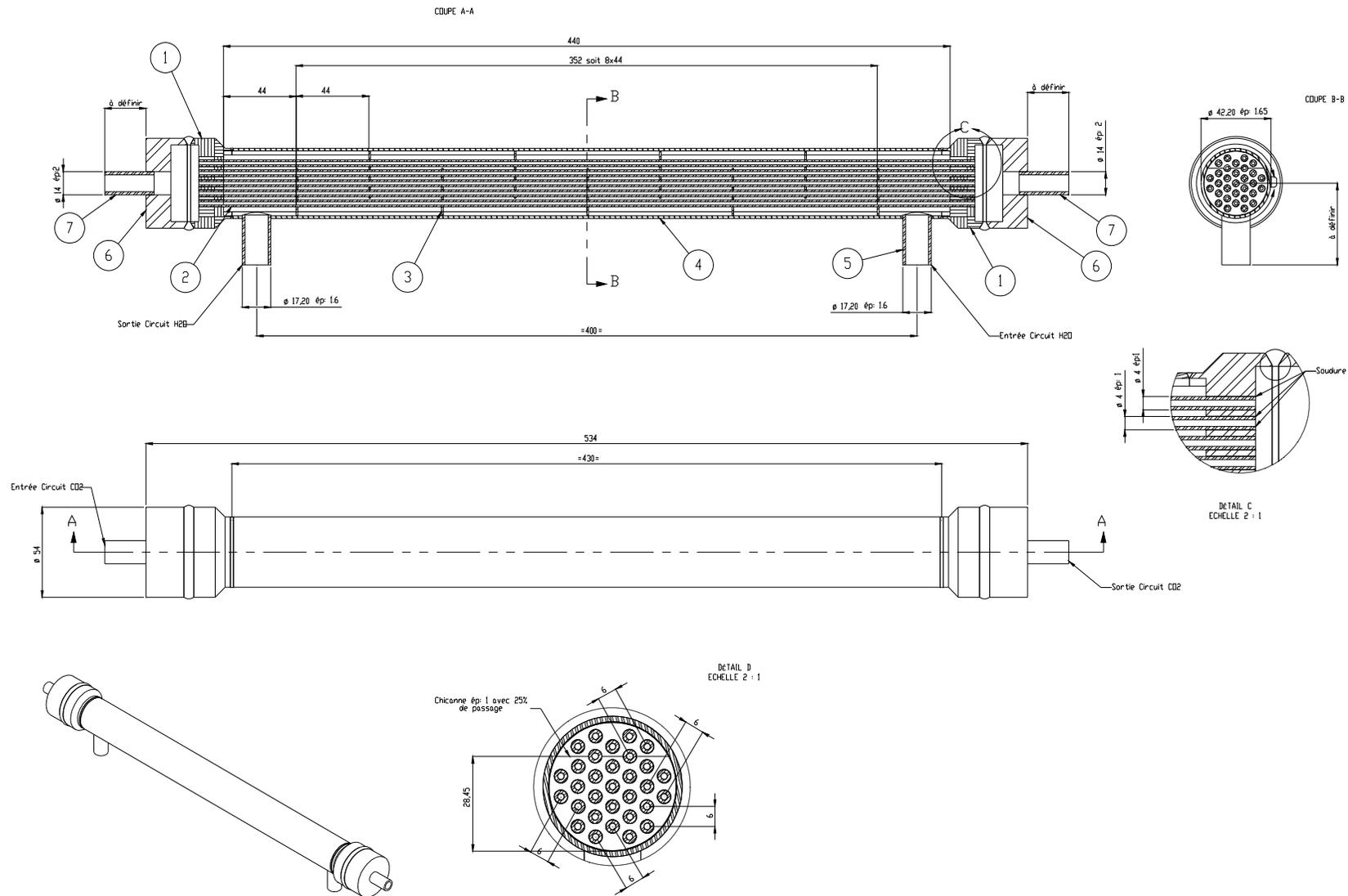


Figure C-1 : Dessin technique de la section d'essais tubes et calandre.

Annexe D : Dispositif expérimental BOB : photographies



Figure D-1 : Vues générales du dispositif expérimental BOB.

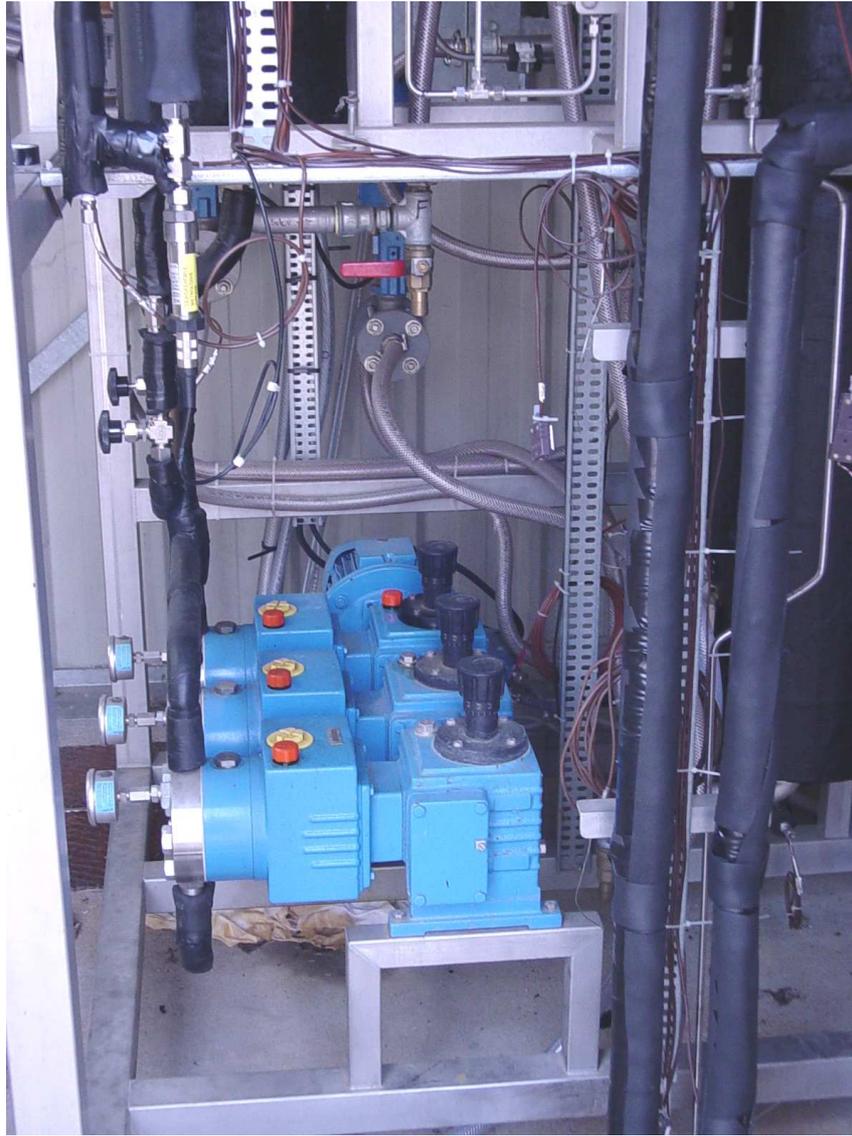


Figure D-2 : Pompe triplex à membranes Lewa.



Figure D-3 : Groupe frigorifique Phétep et Chaudières CH401.



Figure D-4 : Chaudières CH301 et CH201.

Annexe E : Corrélations thermiques

E.1 Corrélation en écoulement vertical

E.1.1 Chauffage

Bringer 1957 propose la corrélation suivante pour de l'eau et du CO₂ supercritique circulant dans des tubes verticaux :

$$Nu_x = C Re_x^{0,77} Pr_w^{0,55} \quad (\text{E-1})$$

avec $C=0,0375$ pour le CO₂ et $C=0,0266$ pour l'eau. L'indice « x » signifie que les propriétés physiques sont évaluées la température T_x , avec :

	T_x
$\left(\frac{T_{pc} - T_b}{T_w - T_b}\right) < 0$	T_b
$\left(\frac{T_{pc} - T_b}{T_w - T_b}\right) > 0$	T_w
$\left(\frac{T_{pc} - T_b}{T_w - T_b}\right) = 0$	T_{pc}

Tableau E-1 : Choix de la température de référence pour la corrélation de Bringer 1957.

Cette corrélation très simple a été développée sans tenir compte du pic de conductivité thermique au voisinage de la température pseudo-critique.

Shitsman 1959 a compilé et analysé des données expérimentales sur le coefficient de transfert de chaleur pour de l'eau, de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'hélium supercritiques et en a déduit la corrélation suivante :

$$Nu_b = 0,023 Re_b^{0,8} Pr_{\min}^{0,8} \quad (\text{E-2})$$

où le « min » renvoie à la valeur minimale du nombre de Prandtl calculé à la température de paroi T_w ou de mélange T_b . Bien que très simple, cette corrélation donne des résultats très satisfaisants en régime normal.

Krasnoshchekov 1960 a compilé de nombreuses données expérimentales et propose de corréler les échanges thermiques de convection forcée de l'eau et du CO₂ supercritiques de la façon suivante :

$$Nu = Nu_0 \left(\frac{\mu_b}{\mu_w}\right)^{0,11} \left(\frac{\lambda_b}{\lambda_w}\right)^{-0,33} \left(\frac{\bar{C}p}{Cp_b}\right)^{0,35} \quad (\text{E-3})$$

où Nu_0 est calculé selon la formule :

$$Nu_0 = \frac{\frac{\xi}{8} Re_b \bar{Pr}}{12,7 \sqrt{\frac{\xi}{8} (\bar{Pr}^{2/3} - 1) + 1,07}} \quad (\text{E-4})$$

et ξ le coefficient de frottement donné par la formule de Filonenko :

$$\xi = \frac{1}{(1,82 \log Re_b - 1,64)^2} \quad (\text{E-5})$$

L'équation (E-3) fait intervenir la capacité thermique massique moyenne à travers la section du tube, définit par :

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{1}{T_w - T_b} \int_{T_b}^{T_w} C_p dT \\ &= \frac{h_w - h_b}{T_w - T_b} \end{aligned} \quad (\text{E-6})$$

Le nombre de Prandtl \bar{Pr} est calculé avec la valeur \bar{C}_p de la capacité thermique massique. Les données corrélées avec cette équation montrent des erreurs inférieures à 15 %. Cette corrélation est valide dans les gammes de fonctionnement suivantes :

$2.10^4 < Re_b < 5.10^5$	$0,85 < \bar{Pr} < 65$	$0,9 < \mu_b / \mu_w < 3,6$
$1 < \lambda_b / \lambda_w < 6$	$0,07 < \bar{C}_p / C_{p_b} < 4,5$	

Tableau E-2 : Gamme de validité de la corrélation de Krasnoshchekov 1960.

Bishop 1964 a étudié l'eau supercritique dans des tubes verticaux, pour des gammes de fonctionnement suivantes :

Pression (bars)	228-276
T (°C)	282-527 °C
G (kg/m ² .s)	651-3662
Densité de Flux (MW/m ²)	0,31-3,46

Tableau E-3 : Gamme de validité de la corrélation de Bishop 1964.

et a obtenu la corrélation suivante :

$$Nu_x = 0,0069 Re_x^{0,9} \bar{Pr}_x^{0,66} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w} \right)^{-0,43} \left(1 + 2,4 \frac{D}{x} \right) \quad (\text{E-7})$$

L'indice x désigne l'abscisse du point considéré et \bar{Pr}_x est calculé par :

$$\bar{Pr}_x = \left(\frac{h_w - h_b}{T_w - T_b} \frac{\mu_b}{\lambda_b} \right)_x \quad (\text{E-8})$$

Les données de l'auteur sont corrélées avec moins de 15 % d'erreur. La corrélation de Bishop 1964 intègre un terme correctif lié à l'effet d'entrée.

Swenson 1965 a observé que les corrélations conventionnelles n'étaient pas vraiment adaptées, et recommande l'utilisation de la formule suivante, très proche de celle développée par Bishop 1964 :

$$Nu_w = 0,00459 Re_w^{0,923} \bar{Pr}_w^{0,613} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w} \right)^{-0,231} \quad (\text{E-9})$$

où \bar{Pr}_w est calculé selon la formule :

$$\bar{Pr}_x = \left(\frac{h_w - h_b}{T_w - T_b} \frac{\mu_w}{\lambda_w} \right) \quad (\text{E-10})$$

La validité de cette corrélation est assurée dans les gammes de fonctionnement suivantes :

Pression (bars)	228-414
T_w (°C)	93-649
T_b (°C)	75-576
G (kg/m ² .s)	542-2150

Tableau E-4 : Gamme de validité de la corrélation de Swenson 1965.

Les données de l'auteur sont correctement corrélées par l'équation (E-9) qui retranscrit notamment l'effet du flux sur le coefficient de transfert de chaleur.

Krasnoshchekov 1967 a proposé une version modifiée de sa corrélation, sous la forme :

$$Nu = Nu_0 \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^{0,3} \left(\frac{\bar{Cp}}{Cp_b} \right)^n \quad (\text{E-11})$$

où Nu_0 est calculé selon l'équation ksjshe. Le coefficient n , fonction des conditions de fonctionnement, est donné ci-dessous :

	n
$T_b < T_w < T_{pc}, 1,2T_{pc} < T_b < T_w$	0.4
$T_b < T_{pc} < T_w$	$0,4 + 0,2(T_w/T_{pc} - 1)$
$T_{pc} < T_b < 1,2T_{pc}, T_b < T_w$	$0,4 + 0,2(T_w/T_{pc} - 1)(1 - 5(T_b/T_{pc} - 1))$

Tableau E-5 : Valeurs du coefficient n .

Cette corrélation est applicable dans les gammes de fonctionnement suivantes :

$8.10^4 < Re_b < 5.10^5$	$0,85 < \bar{Pr} < 65$	$0,09 < \mu_b / \mu_w < 1$
$0.9 < T_w/T_{pc} < 2,5$	$0,02 < \bar{Cp} / Cp_b < 4$	$46 < \phi < 260 \text{ kW/m}^2$

Tableau E-6 : Gamme de validité de la corrélation de Krasnoshchekov 1967.

Kondratev' 1969 a cherché à obtenir une corrélation générale pour les écoulements verticaux, horizontaux et annulaires, et a obtenu la corrélation suivante :

$$Nu_b = 0,02 Re_b^{0,8} \quad (\text{E-12})$$

L'auteur signale que sa corrélation est valable hors de la région pseudo-critique, et pour les gammes ci-dessous :

$10 \cdot 10^3 < Re < 400 \cdot 10^3$	$130 \text{ °C} < T_b < 600 \text{ °C}$
---------------------------------------	---

Tableau E-7 : Gamme de validité de la corrélation de Kondratev' 1969.

Ornatsky 1970 a modifié l'équation de Dittus-Boelter et a obtenu la corrélation suivante :

$$Nu_b = 0,023 Re_b^{0,8} Pr_{\min}^{0,8} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^{0,3} \quad (\text{E-13})$$

Cette corrélation est une modification de celle développée par Shitsman 1959. Le gradient radial de température y est intégré au travers du rapport des masses volumiques à la paroi et dans le cœur turbulent.

Yamagata 1972 s'est intéressé au transfert de chaleur de l'eau supercritique dans des tubes verticaux, et préconisent l'utilisation de la corrélation suivante :

$$Nu_b = 0,0135 Re_b^{0,85} Pr_b^{0,8} F \quad (\text{E-14})$$

avec

	E>1	0<E<1	E<0
F	1	$F = 0,67 Pr_{pc}^{-0,85} \left(\frac{\bar{C}p}{Cp_b} \right)^{n1}$ $n1 = -0,77 \left(1 + \frac{1}{Pr_{pc}} \right) + 1,49$	$F = \left(\frac{\bar{C}p}{Cp_b} \right)^{n2}$ $n1 = -1,44 \left(1 + \frac{1}{Pr_{pc}} \right) - 0,53$

Le paramètre *E* est défini par

$$E = \frac{T_{pc} - T_b}{T_w - T_b} \quad (\text{E-15})$$

Jackson 1975 a réécrit la corrélation de Krasnoshchekov 1967 en se basant sur l'équation de Dittus-Boelter comme référence à propriétés physiques constantes, et a obtenu la forme suivante :

$$Nu = 0,0183 Re_b^{0,82} \bar{Pr}^{0,5} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w} \right)^{-0,3} \quad (\text{E-16})$$

Cette corrélation est très proche de celle développée par Bishop 1964, la prise en compte de l'effet d'entrée en moins.

Petukhov 1976 a développé une approche basée sur le nombre de Stanton pour caractériser les échanges de chaleur en supercritique dans le régime normal. Cette approche est basée sur la formule de Pethukov 1958 pour un écoulement à propriétés physiques constantes :

$$St = \frac{\xi/8}{k_1 + k_2(\xi/8)^{0.5}(\overline{Pr}^{2/3} - 1)} \quad (\text{E-17})$$

Le coefficient de frottement ξ est déterminé à partir des données expérimentales de Popov 1978 qui a montré que ce coefficient peut s'écrire, en l'absence de flottabilité ou de dilatation thermique :

$$\frac{\xi}{\xi_0} = \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{0.4} \left(\frac{\mu_w}{\mu_b}\right)^{0.2} \quad (\text{E-18})$$

avec ξ_0 le coefficient de frottement calculé par la formule de Filonenko. Effectuée sur un grand nombre d'études et de fluides différents, l'approche de Pethukov 1976 conduit à l'expression suivante, pour le régime normal :

$$St = \frac{\xi/8}{1 + \frac{900}{Re} + 12,7(\xi/8)^{0.5}(\overline{Pr}^{2/3} - 1)} \quad (\text{E-19})$$

Gorban' 1990 propose de calculer les transferts de chaleur de l'eau et du R12 supercritiques pour des températures supérieures à la température pseudo-critique, selon la formule :

$$Nu_b = 0,0059 Re_b^{0,9} Pr_b^{-0,12} \quad \text{pour l'eau supercritique} \quad (\text{E-20})$$

$$Nu_b = 0,0094 Re_b^{0,86} Pr_b^{-0,15} \quad \text{pour le R12 supercritique} \quad (\text{E-21})$$

Griem 1996 corrèle ses mesures expérimentales en convection forcée dans des tubes en se basant sur Dittus-Boelter :

$$Nu = 0,0169 Re_b^{0,8356} Pr_b^{0,432} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{0,231} w \quad (\text{E-22})$$

Dans l'équation jkv, la conductivité thermiques est la moyenne arithmétiques des valeurs à la paroi et dans le cœur d'écoulement, la viscosité est évaluée à la température de cœur, soit

$$\lambda = (\lambda_b + \lambda_w) / 2 \quad (\text{E-23})$$

$$\mu = \mu_b$$

La corrélation de Griem intègre une nouvelle méthode de détermination d'une valeur représentative de la capacité thermique massique C_p , qui est calculée en cinq températures de référence au moyen de corrélations semi-empiriques. Les deux valeurs maximales sont ensuite retranchées, soit

$$C_p = \frac{1}{3} \left\{ \sum_{i=1}^5 C_{p,i} - C_{p,\max} - C_{p,2,\max} \right\} \quad (\text{E-24})$$

Le paramètre w est calculé comme suit :

$$w = \min \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ \max \left(\begin{array}{c} 0,82 \\ 0,82 + 9 \cdot 10^{-7} (h - 1,54 \cdot 10^6) \end{array} \right) \end{array} \right\} \quad (\text{E-25})$$

L'auteur présente également sa corrélation sous une forme simplifiée n'intégrant pas de facteur de correction « paroi-cœur d'écoulement » :

$$Nu = 0,0169 Re_b^{0,8356} Pr_b^{0,432} \quad (\text{E-26})$$

Les propriétés physiques sont évaluées comme mentionnées précédemment.

Jackson 2002 a réécrit la corrélation originale de Krasnoshchekov 1967 en l'adaptant avec la formule de Dittus-Boelter. Il obtient finalement l'équation suivante :

$$Nu = 0,0183 Re_b^{0,82} Pr_b^{0,5} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w} \right)^{-0,31} \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p_b}} \right)^n \quad (\text{E-27})$$

où l'exposant n est déterminé selon le Tableau E-8 :

	$T_b < T_w < T_{pc}$ $1,2 T_{pc} < T_b < T_w$	$T_b < T_{pc} < T_w$	$T_{pc} < T_b < 1,2 T_{pc}$ $T_b < T_w$
n	0,4	$0,4 + 0,2(T_w/T_{pc} - 1)$	$0,4 + 0,2(T_w/T_{pc} - 1)(1 - 5(T_b/T_{pc} - 1))$

Tableau E-8 : Valeurs de l'exposant n .

Les températures sont données en Kelvin.

Kirillov 1990 indique que les transferts thermiques de l'eau supercritique peuvent être traités selon la corrélation de Protopopov 1977 :

$$\frac{Nu}{Nu_0} = \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^m \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p_b}} \right)^n \varphi(K_1) \quad (\text{E-28})$$

Le Nusselt de convection forcée est donné par la formule de Pethukov et Kirillov :

$$Nu_0 = \frac{\xi Re Pr}{8} \frac{1}{1 + \frac{900}{Re} + 12,7 \sqrt{\frac{\xi}{8}} (\bar{Pr}^{2/3} - 1)} \quad (\text{E-29})$$

Le nombre de Prandtl \bar{Pr} est calculé à partir du Prandtl évalué à la température de mélange T_b et corrigé par le rapport des capacités thermiques massiques moyenne et de mélange, c'est-à-dire :

$$\bar{Pr} = \frac{Pr_b \bar{C}_p}{C_{p,b}} \quad (\text{E-30})$$

La corrélation (E-28) introduit le paramètre $\varphi(K_1)$, fonction du critère K_1 , pour prendre en compte des éventuels effets des forces d'Archimède. Le critère K_1 est défini par :

$$K_1 = \left(1 - \frac{\rho_w}{\rho_b}\right) \frac{Gr}{Re^2} \quad (\text{E-31})$$

et fait intervenir le nombre de Richardson $R_i = Gr/Re^2$, caractéristique de la convection mixte. Le nombre de Grashoff est calculé par :

$$Gr = \frac{g \left(1 - \frac{\rho_w}{\rho_b}\right) D^3}{u_b^2} \quad (\text{E-32})$$

L'exposant m vaut 0,4 pour un écoulement horizontal et 0,3 pour un écoulement vertical. Les valeurs des paramètres $\varphi(K_1)$ sont données par les Tableau E-9:

K_1	$\leq 0,01$	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	0,4
$\varphi(K_1)$	1	0,88	0,73	0,67	0,65	0,74	1

Tableau E-9 : Valeurs du paramètre $\varphi(K_1)$.

Le paramètre $\varphi(K_1)$ peut être calculé avec les équations développées par Piro 2003 :

$0,01 < K_1 < 0,4$	$\varphi(K_1) = 0,79782686 - 1,6459037 \ln(K_1) - 2,7547316 \ln(K_1)^2 - 1,7422714 \ln(K_1)^3 - 0,54805506 \ln(K_1)^4 - 0,086914323 \ln(K_1)^5 - 0,0055187343 \ln(K_1)^6$
$K_1 > 0,4$	$1,4 K_1^{0,37}$

Tableau E-10 : Equations du paramètre $\varphi(K_1)$, d'après Piro 2003.

L'exposant n est fonction des rapports des températures de paroi, de cœur et pseudo critique :

Conditions	n
$\frac{T_w}{T_{pc}} < 1$ et $\frac{T_b}{T_{pc}} > 1,2$	0,4
$\frac{T_w}{T_{pc}} > 1$ et $\frac{T_b}{T_{pc}} < 1$	$0,22 + 0,18 T_w / T_{pc}$
$\frac{T_w}{T_{pc}} > 1$ et $1 < \frac{T_b}{T_{pc}} < 1,2$	$0,9 \frac{T_b}{T_{pc}} \left(1 - \frac{T_w}{T_{pc}}\right) + 1,08 \frac{T_w}{T_{pc}} - 0,68$

Tableau E-11 : Valeur de l'exposant n de la corrélation de Kirillov 1990.

La corrélation ci-dessus est utilisable dans les gammes de fonctionnement suivantes :

$2.10^4 < Re < 8.10^5$	$0,85 < \overline{Pr} < 55$	$0,09 < \rho_w / \rho_b < 1$	$0,02 < \overline{C}_p / C_{p,b} < 4$
$23 \text{ kW/m}^2 < \varphi < 2600 \text{ kW/m}^2$	$1,01 < P/P_c < 1,33$	$1 < T_b/T_{pc} < 1,2$	$0,6 < T_w/T_{pc} < 2,6$

Tableau E-12 : Gamme de validité de la corrélation de Kirillov 1990.

Les températures sont toutes données en Kelvin.

Kitoh 1999 propose de calculer le transfert de chaleur de l'eau supercritique en convection forcée par la corrélation suivante :

$$Nu = 0,015 Re^{0,88} Pr^m \quad (\text{E-33})$$

avec

$$m = 0,69 - \frac{8100}{\varphi_{lim}} + f_c q \quad (\text{E-34})$$

Dans l'équation précédente, φ_{lim} est le flux limite de détérioration calculé selon l'équation

$$\varphi_{det} = 200G^{0,5}$$

avec G le débit surfacique massique. Le coefficient f_c est fonction de la gamme d'enthalpie de mélange :

$$f_c = \begin{cases} 2,9 \cdot 10^{-8} + 0,11 / \varphi_{lim} & \text{si } 0 < H_b < 1500 \text{ kJ / kg} \\ -8,7 \cdot 10^{-8} - 0,165 / \varphi_{lim} & \text{si } 1500 < H_b < 3300 \text{ kJ / kg} \\ -9,7 \cdot 10^{-7} + 1,3 / \varphi_{lim} & \text{si } 3300 < H_b < 4000 \text{ kJ / kg} \end{cases} \quad (\text{E-35})$$

Kurganov a suggéré le développement de relations universelles pour tous les régimes thermiques rencontrés. Cette approche est basée sur l'utilisation du paramètre de convection mixte K_{HJ} développé par Hall (voir Kirillov et Kurganov pour en savoir un peu plus).

Les échanges de chaleur sont alors écrits sous la forme :

$$\frac{Nu}{Nu_0} = \phi(K_{HJ}) \quad (\text{E-36})$$

Liao 2002a a mesuré le coefficient de transfert de chaleur dans des écoulements verticaux et horizontaux dans des tubes de diamètre interne allant de 0.5 mm à 2.16 mm. L'auteur propose de calculer l'échange thermique avec les corrélations suivantes :

Ecoulement vertical montant
$$Nu_b = 0,354 Re_b^{0,8} Pr_b^{0,4} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^{1,297} \left(\frac{\bar{C}p}{Cp_b} \right)^{0,296} \left(\frac{\bar{G}r}{Re_b^{2,7}} \right)^{0,157} \quad (\text{E-37})$$

Ecoulement vertical descendant
$$Nu_b = 0,643 Re_b^{0,8} Pr_b^{0,4} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^{2,154} \left(\frac{\bar{C}p}{Cp_b} \right)^{0,751} \left(\frac{\bar{G}r}{Re_b^{2,7}} \right)^{0,186} \quad (\text{E-38})$$

Les effets de flottabilité sont intégrés aux corrélations au moyen des nombres sans dimensions Gr/Re^2 et $\bar{G}r/Re^{2,7}$. Le nombre de Grashoff $\bar{G}r$ est calculé à partir de l'intégrale radiale de la masse volumique, soit :

$$\bar{G}r = \frac{(\rho_b - \rho_{ave}) \rho_b^2 g D^3}{\mu_b^2} \quad (\text{E-39})$$

avec

$$\rho_{ave} = \frac{1}{T_w - T_b} \int_{T_b}^{T_w} \rho dT \quad (\text{E-40})$$

Les trois corrélations de Liao 2002a sont valables dans les conditions suivantes :

0,7 < D < 2,16 mm	74 < P < 120 bars	20 < T _b < 110 °C	2 < T _w - T _b < 30 °C
0,02 < \dot{m} < 0,2 kg/min	10 ⁻⁵ < Gr/Re ² < 10 ⁻² (horizontal)	2 10 ⁻⁹ < $\bar{G}r/Re^{2,7}$ < 10 ⁻⁵ (vertical)	

Tableau E-13 : Gamme de validité de la corrélation de Liao 2002a.

E.1.2 Refroidissement

Baskov 1977 a étudié un écoulement vertical de CO₂ et a conclu que la corrélation de Krasnoshchekov 1970 n'était pas valide pour un tube vertical. Conservant la même forme de corrélation, il a proposé de nouvelles valeurs des exposants regroupées dans le Tableau E-14.

	P/P_c	m	n
$\bar{C}_p/C_{p_w} > 1$	1,07	1,2	0,15
	1,35	1,6	0,1
	1,63	1,6	0
$\bar{C}_p/C_{p_w} < 1$	1,07	0,45	1,63
	1,35		0,45
	1,63		0

Tableau E-14 : Valeurs des exposants de la corrélation de Baskov 1977.

Petrov 1985 a résolu numériquement les équations de conservations et a développé la formule suivante pour les transferts thermiques en refroidissement :

$$\frac{Nu_w}{Nu_{0,w}} = \left(1 - \frac{\dot{m}\varphi}{\rho u}\right) \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p_w}}\right)^n \quad (\text{E-41})$$

avec l'exposant n calculé comme suit :

$$n = \begin{cases} 0,66 - \lambda \frac{\dot{m}\varphi}{\rho w} & \text{si } \frac{\bar{C}_p}{C_{p_w}} < 1 \\ 0,9 - \lambda \frac{\dot{m}\varphi}{\rho w} & \text{si } \frac{\bar{C}_p}{C_{p_w}} > 1 \end{cases} \quad (\text{E-42})$$

et $Nu_{0,w}$ est calculé comme dans la corrélation de Krasnoshchekov 1970.

Petrov 1988 a développé une seconde corrélation à partir d'une approche numérique :

$$Nu = \frac{\frac{\xi}{8} Re_b \bar{Pr}}{1,07 + 12,7 \sqrt{\frac{\xi}{8}} \left[\bar{Pr}^{2/3} \sqrt{\frac{\rho_w}{\rho_b}} \left(1 - 0,9 \sqrt{\frac{|\xi_i|}{\xi}}\right) - \left(1 - \sqrt{\frac{|\xi_i|}{\xi}}\right) \right]} \quad (\text{E-43})$$

avec ξ le coefficient de frottement calculé par :

$$\frac{\xi}{\xi_b} = \left(\frac{\mu_w}{\mu_b}\right)^{0,25} + 0,17 \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{1/3} \frac{|\xi_i|}{\xi_b} \quad (\text{E-44})$$

avec ξ_i évalué par :

$$\xi_i = -\frac{4D_h}{\rho_b} \frac{d\rho_b}{dz} \quad (\text{E-45})$$

et ξ_b le coefficient de frottement calculé selon la formule de Filonenko

Kirillov 1990 propose une version simplifiée de sa corrélation en chauffage pour le refroidissement à flux constant de fluide supercritique en écoulement vertical :

$$\frac{Nu}{Nu_0} = \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^m \left(\frac{\overline{Cp}}{Cp_w}\right)^n \quad (\text{E-46})$$

L'exposant n est déterminé à partir de :

$$n = B \left(\frac{\overline{Cp}}{Cp_w}\right)^s \quad (\text{E-47})$$

Les valeurs des paramètres m , B et s sont données ci-dessous :

P/P _c	1,06	1,08	1,15	1,22	1,35	1,63
m	0,3	0,38	0,54	0,61	0,68	0,5
B	0,68	0,75	0,85	0,91	0,97	1
s	0,21	0,18	0,104	0,066	0,04	0

Tableau E-15 : Valeurs des paramètres m , B et s .

L'auteur signale que cette corrélation est valable dans les gammes de fonctionnement suivantes :

$9.10^4 < Re < 4.4.10^5$	$14 \text{ kW/m}^2 < q < 1100 \text{ kW/m}^2$	$1,06 < P/P_c < 1,63$
$0,95 < T_b/T_{pc} < 1,5$	$0,9 < T_w/T_{pc} < 1,2$	

Tableau E-16 : Gamme de validité de la corrélation de Kirillov 1990.

Les températures sont toutes évaluées en Kelvin.

E.2 Corrélation en écoulement horizontal

E.2.1 Chauffage

Liao 2002a a mesuré le coefficient de transfert de chaleur dans des écoulements verticaux et horizontaux dans des tubes de diamètre interne allant de 0,5 mm à 2,16 mm. L'auteur propose de calculer l'échange thermique avec les corrélations suivantes :

Écoulement horizontal
$$Nu_b = 0,124 Re_b^{0,8} Pr_b^{0,4} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{0,842} \left(\frac{\overline{Cp}}{Cp_b}\right)^{0,384} \left(\frac{Gr}{Re_b^2}\right)^{0,203} \quad (\text{E-48})$$

Les effets de flottabilité sont intégrés aux corrélations au moyen des nombres sans dimensions Gr/Re^2 .

La corrélation de Liao 2002a est valable dans les conditions suivantes :

$0,7 < D < 2,16 \text{ mm}$	$74 < P < 120 \text{ bars}$	$20 < T_b < 110 \text{ }^\circ\text{C}$	$2 < T_w - T_b < 30 \text{ }^\circ\text{C}$
$0,02 < \dot{m} < 0,2 \text{ kg/min}$	$10^{-5} < Gr/Re^2 < 10^{-2}$ (horizontal)	$2.10^{-9} < \overline{Gr}/Re^{2,7} < 10^{-5}$ (vertical)	

Tableau E-17 : Gamme de validité de la corrélation de Liao 2002a.

E.2.2 Refroidissement

Krasnoshchekov 1970 a proposé la corrélation suivante pour le refroidissement en tube horizontal :

$$Nu_w = Nu_{0,w} \left(\frac{\rho_w}{\rho_b} \right)^n \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p,w}} \right)^m \quad (E-49)$$

où les indices m et n varient selon la Figure E-1.

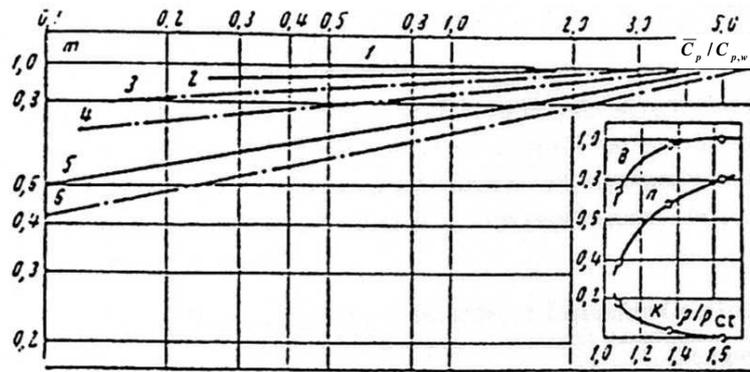


Figure E-1: Variations des exposants pour la corrélation proposé par Krasnoshchekov 1970 en refroidissement ; courbe1 :120 bar ; 2 :100 bar ;3 :90 bar ;4 :80 bar ;5 :78.45 bar

Le Nusselt pour un fluide monophasique à propriétés physiques constantes Nu_0 est calculé comme dans la corrélation de Krasnoshchekov 1960 en utilisant la température de paroi comme référence.

Liao 2002b a proposé la corrélation suivante pour un écoulement horizontal de CO_2 dans des tubes de diamètres compris entre 0,5 mm et 2,16 mm :

$$Nu_w = 0,128 Re_w^{0,8} Pr_w^{0,3} Ri_b^{0,205} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w} \right)^{0,437} \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p,w}} \right)^{0,411} \quad (E-50)$$

pour les plages de fonctionnement suivantes

$20 < T_b < 110 \text{ } ^\circ\text{C}$	$2 < T_b - T_w < 30 \text{ } ^\circ\text{C}$	$0,02 < m < 0,2 \text{ kg/min}$
$10^{-5} < Ri < 10^{-2}$	$74 < P < 120 \text{ bar}$	$0,5 < d < 2,16 \text{ mm}$

Tableau E-18 : Gamme de validité de la corrélation de liao 2002b.

La corrélation de Liao 2002b intègre dans son expression un nombre de Richardson Ri afin de tenir compte des effets de convection mixte.

Pitla 2002 a développé une corrélation pour le refroidissement de CO_2 supercritique dans un tube horizontal de 4,42mm de diamètre, à partir de données expérimentales et numériques. Cette approche est basée sur une moyenne arithmétique des comportements à la paroi et dans le cœur turbulent, soit :

$$Nu = \left(\frac{Nu_w + Nu_b}{2} \right) \left(\frac{\lambda_w}{\lambda_b} \right) \quad (E-51)$$

où les nombre de Nusselt Nu_w et Nu_b sont évalués aux températures de paroi et de mélange à partir de la formule de Gnielinski.

Kim 2001 a étudié les transferts de chaleur lors du refroidissement de dioxyde de carbone dans un tube horizontal de 7,7 mm de diamètre intérieur. Il trouve que ses résultats sont correctement corrélés par une version modifiée de la corrélation de Jackson 1975 initialement développée en chauffage, soit :

$$Nu_b = 0,03246 Re_b^{0,8062} Pr_w^{0,796} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w}\right)^{1,209} \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p,w}}\right)^{0,7181} \quad (\text{E-52})$$

Son 2005 s'est intéressé au transfert de chaleur du CO₂ supercritique dans un tube horizontal de 7,75 mm de diamètre intérieur. La corrélation qu'il déduit de ses mesures permet de prédire correctement le coefficient de transfert de chaleur en dehors du voisinage proche des points pseudo-critiques. Dans ces régions, la corrélation montre un mauvais accord avec les mesures.

$$Nu = \begin{cases} Re_b^{0,55} Pr_b^{0,23} \left(\frac{C_{p,b}}{C_{p,w}}\right)^{0,15} & \text{si } T_b / T_{pc} < 1 \\ Re_b^{0,35} Pr_b^{1,9} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w}\right)^{-1,6} \left(\frac{C_{p,b}}{C_{p,w}}\right)^{-3,4} & \text{si } T_b / T_{pc} > 1 \end{cases} \quad (\text{E-53})$$

Huai 2005 a étudié le refroidissement de CO₂ supercritique dans des ports plats extrudés horizontaux, et en a déduit la corrélation thermique suivante :

$$Nu = 0,022186 Re_b^{0,8} Pr_b^{0,3} \left(\frac{\rho_b}{\rho_w}\right)^{-1,4652} \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p,w}}\right)^{0,0832} \quad (\text{E-54})$$

Les gammes de validité de cette corrélation sont récapitulées ci-dessous :

$$74 < P < 85 \text{ bars} \quad 22 < T_b < 53 \text{ }^\circ\text{C} \quad 113,7 < G < 418,6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} \quad 0,8 < \phi < 9 \text{ kW/m}^2$$

Tableau E-19 : Gamme de validité de la corrélation de Huai 2005.

Wei 2002 a mesuré le coefficient d'échange de chaleur du CO₂ supercritique dans un tube horizontal de 16 mm de diamètre intérieur. Il propose une corrélation basée sur Dittus-Boelter :

$$Nu = c Nu_{DB} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w}\right)^n \left(\frac{C_{p,b}}{C_{p,w}}\right)^m \quad (\text{E-55})$$

les paramètres c , m et n étant déterminées selon la Figure E-2 :

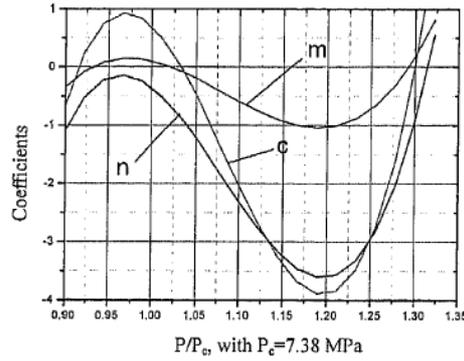


Figure E-2 : Variations des paramètres de la corrélation de Wei 2002

L'auteur indique que son équation est utilisable pour les gammes de fonctionnement suivantes :

$$10^4 < Re < 1,2 \cdot 10^6 \quad 66 < P < 110 \text{ bars}$$

Tableau E-20 : Gamme de validité de la corrélation de Wei 2002.

Dang 2004a a étudié le refroidissement du CO₂ à pression supercritique dans des tubes horizontaux de diamètres intérieurs allant de 1 à 6 mm. Après avoir comparé ses résultats avec diverses corrélations développées pour le refroidissement à pression supercritique, il conseille l'utilisation de la corrélation suivante développée à partir de la formule de Gnielinski :

$$Nu_f = \frac{(\xi_f / 8)(Re_b - 1000)Pr}{1,07 + 12,7 \sqrt{(\xi_f / 8)}(Pr^{2/3} - 1)} \quad (\text{E-56})$$

les indices *f* et *b* renvoient aux grandeurs évaluées respectivement avec les températures de film et de mélange comme température de référence. Le coefficient de frottement ξ_f est calculé à partir de la formule de Filonenko, et le Prandtl est évalué comme suit :

$$Pr = \begin{cases} C_{p,b} \mu_b / \lambda_b & \text{si } C_{p,b} > \bar{C}_p \\ \bar{C}_p \mu_b / \lambda_b & \text{si } C_{p,b} < \bar{C}_p \text{ et } \mu_b / \lambda_b > \mu_f / \lambda_f \\ \bar{C}_p \mu_f / \lambda_f & \text{si } C_{p,b} < \bar{C}_p \text{ et } \mu_b / \lambda_b < \mu_f / \lambda_f \end{cases} \quad (\text{E-57})$$

La capacité thermique massique moyenne est évaluée classiquement par :

$$\bar{C}_p = (h_b - h_w) / (T_b - T_w) \quad (\text{E-58})$$

Son 2005a proposé la corrélation suivante pour le refroidissement de CO₂ à pression supercritique dans des tubes horizontaux de 7.73 mm de diamètre :

$$Nu_w = 1,38 Nu_{0,w} \left(\frac{\bar{C}_p}{C_{p,w}} \right)^{0,86} \left(\frac{\rho_w}{\rho_v} \right)^{0,57} \quad (\text{E-59})$$

L'auteur a également développé une corrélation simplifiée, basée sur la formule de Dittus-Boelter, destinée aux applications industrielles :

$$Nu_b = a Re_b^c Pr_b^d \left(\frac{\rho_{pc}}{\rho_b} \right)^n \quad (\text{E-60})$$

ρ_{pc} étant la masse volumique évaluée à la température pseudo-critique et les coefficients a , c , d et n étant définis comme suit :

	a	c	d	n
$T_b > T_{pc}$	0,14	0,69	0,66	0
$T_b < T_{pc}$	0,013	1	-0,05	1,6

Tableau E-21 : Valeurs des paramètres a , c , d et n .

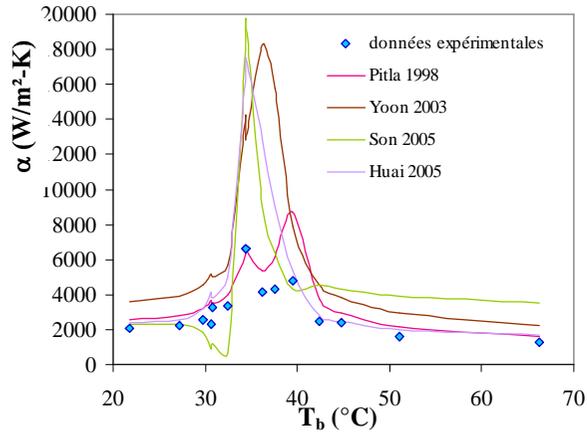
Ces corrélations ont été développées pour les gammes de fonctionnement suivantes :

$$225 < G < 450 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} \quad 75 < P < 88 \text{ bars} \quad 20 < T_b < 65 \text{ }^\circ\text{C}$$

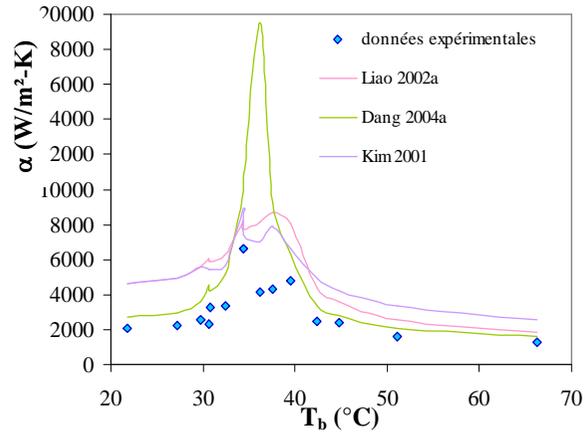
Tableau E-22 : Gamme de validité de la corrélation de Son 2005.

Annexe F : Comparaison des résultats expérimentaux à quelques corrélations

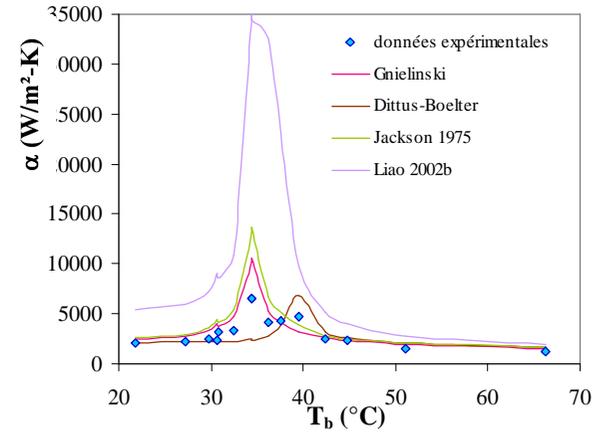
Annexe F : Comparaison des résultats expérimentaux à quelques corrélations



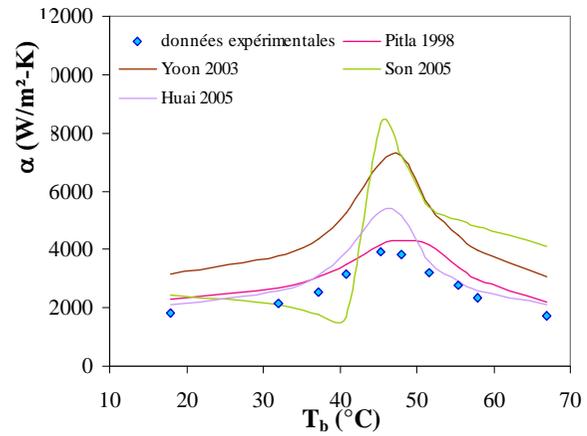
80 bars-50 kg/h-D



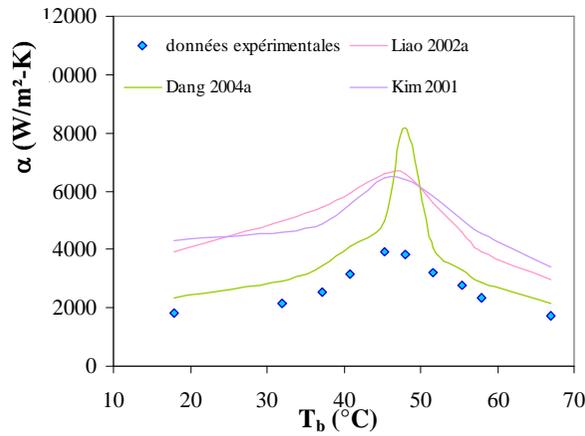
80 bars-50 kg/h-D



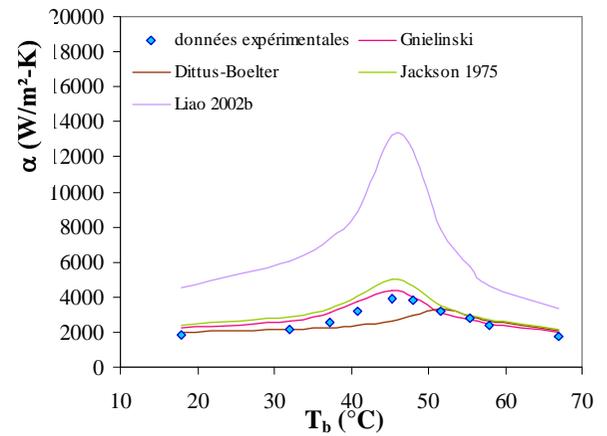
80 bars-50 kg/h-D



100 bars-50 kg/h-D

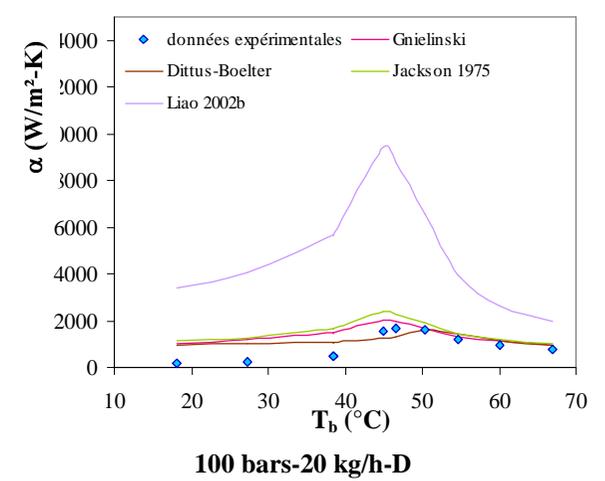
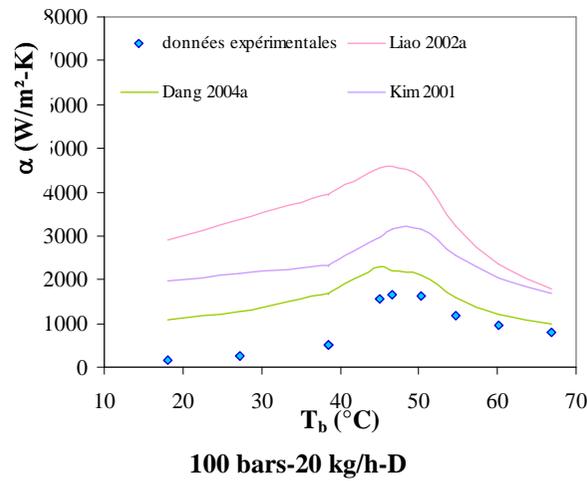
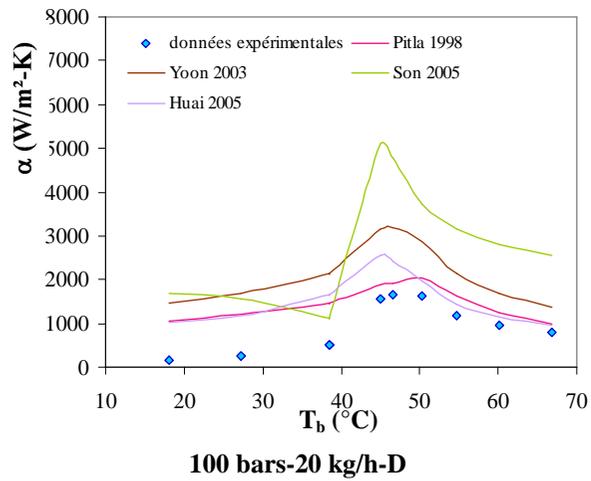
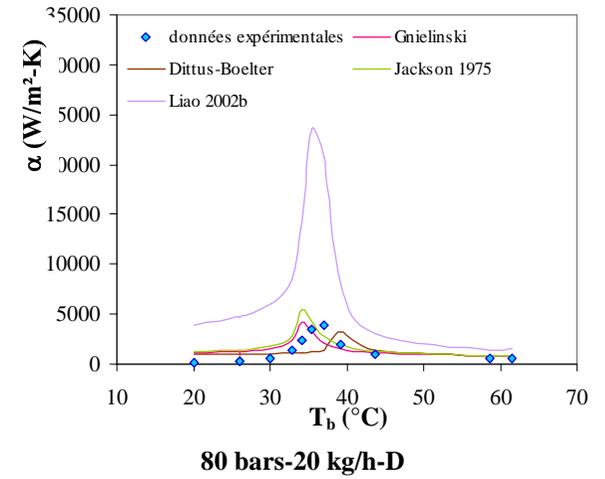
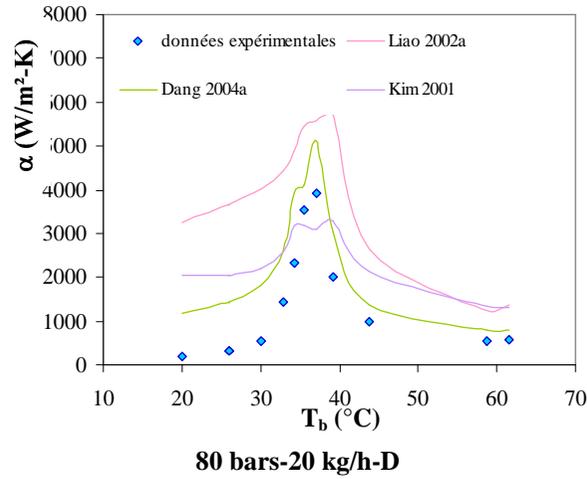
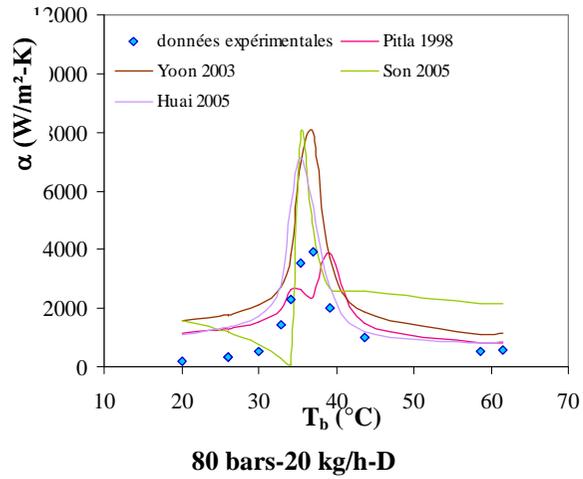


100 bars-50 kg/h-D

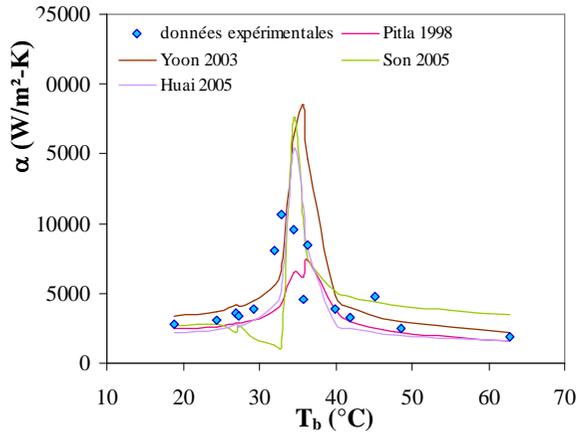


100 bars-50 kg/h-D

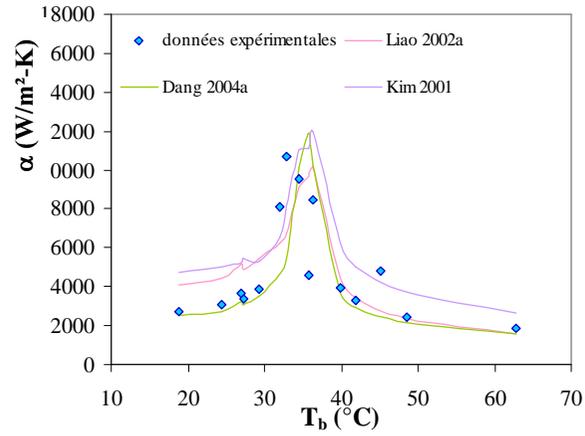
Annexe F : Comparaison des résultats expérimentaux à quelques corrélations



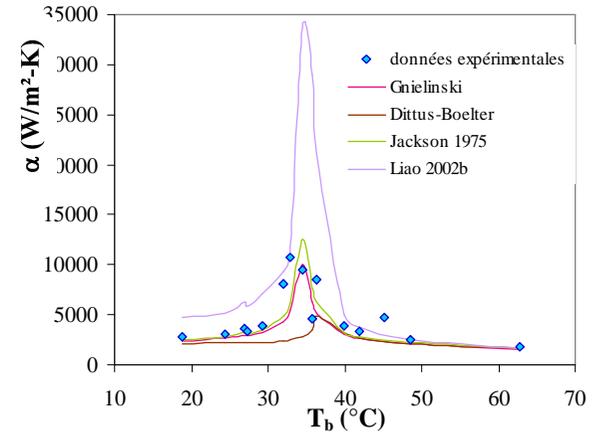
Annexe F : Comparaison des résultats expérimentaux à quelques corrélations



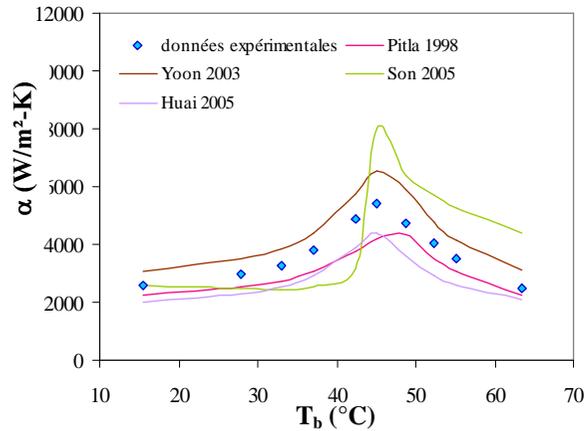
80 bars-50 kg/h-M



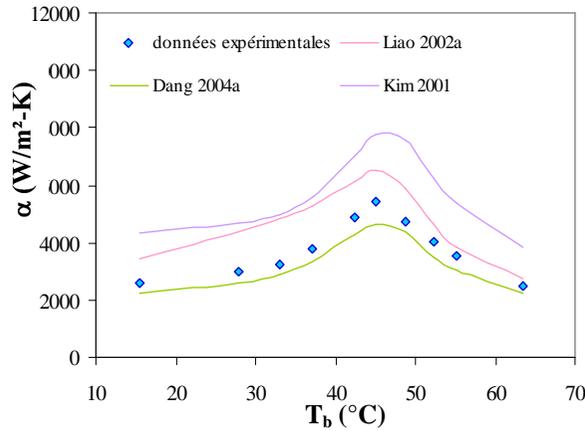
80 bars-50 kg/h-M



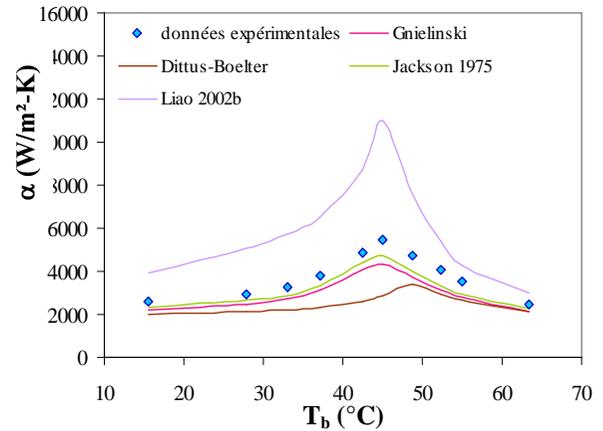
80 bars-50 kg/h-M



100 bars-50 kg/h-M



100 bars-50 kg/h-M



100 bars-50 kg/h-M

Annexe F : Comparaison des résultats expérimentaux à quelques corrélations

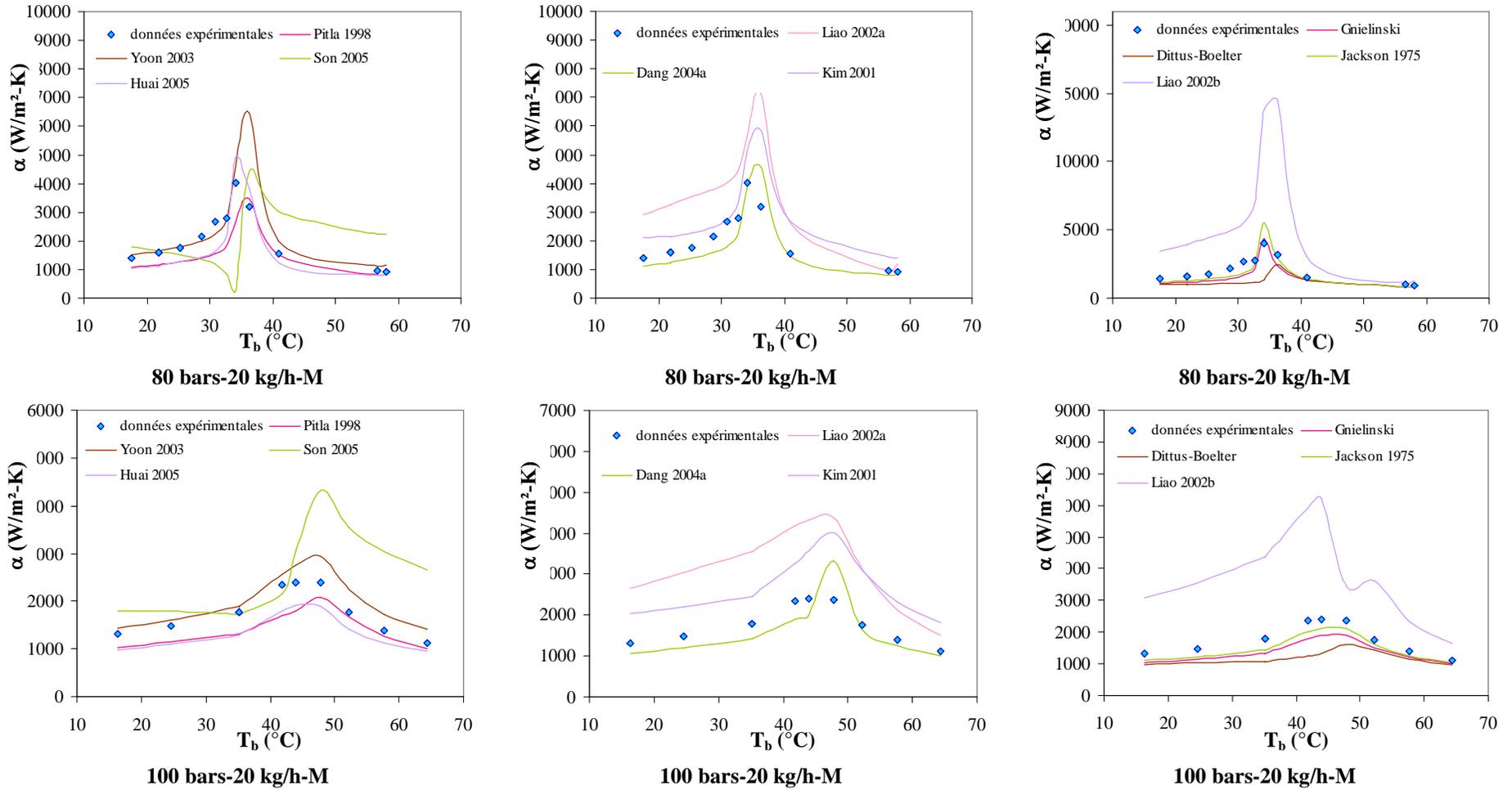


Figure F-1 : Comparaison des profils expérimentaux de coefficient d'échange de chaleur avec diverses corrélations de la littérature.

Annexe G : Effet Piston

G.1 Vue générale de l'effet piston

Comme il a été vu précédemment, les propriétés physiques des fluides présentent de surprenantes anomalies à l'approche du point critique. La divergence de la capacité thermique massique C_p conduit à l'annulation de la diffusivité thermique a au point critique et à une très forte réduction dans son voisinage proche (Figure G-1). De fait, il a été longtemps cru que, dans cette région, la chaleur ne pouvait se propager par conduction que très lentement et qu'un simple gradient de température de 1 K pouvait mettre plusieurs heures, voire plusieurs jours à se résorber par ce biais.

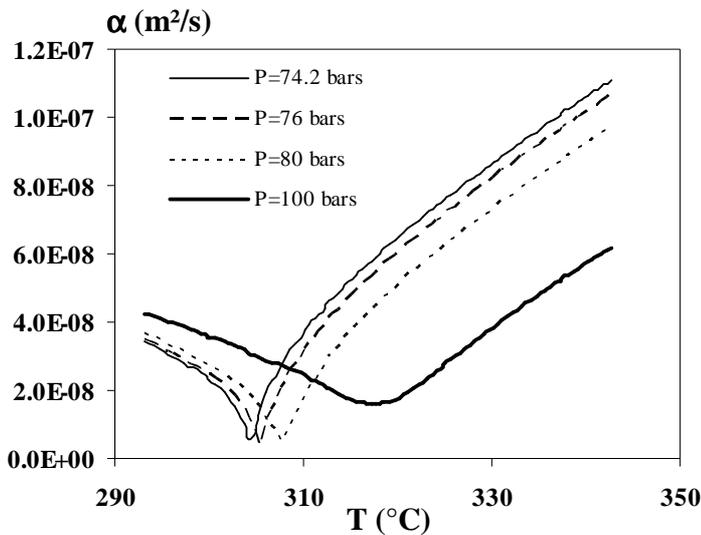


Figure G-1 : Diffusivité thermique du CO_2 supercritique pour différentes pressions.

Le principe de l'effet piston pour une cavité de fluide supercritique en microgravité est présenté en Figure G-2. Le fluide est maintenu à la masse volumique critique et à une température inférieure de quelques mK à la température critique. La cavité est soumise à impulsion de chaleur (schéma a). En raison de la très faible diffusivité thermique, une très fine couche limite thermique se forme à la paroi, le reste du fluide n'est pas affecté (schéma b).

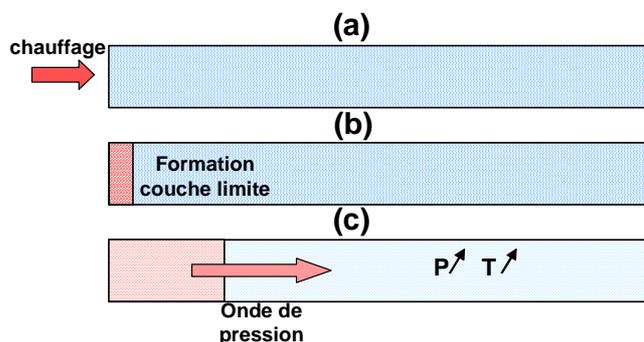


Figure G-2 : Principe de l'effet piston.

Parallèlement, les fortes valeurs de la dilatabilité isotherme conduisent à une importante expansion thermique de la couche limite : une onde acoustique est émise ; la cavité est chauffée très rapidement et uniformément. Le

transport de chaleur par effet piston s'apparente donc à une compression isentropique. Plusieurs ondes sont émises, se réfléchissent sur les parois. Une fois la température uniformisée, l'effet piston s'arrête et les dernières fluctuations de température sont effacées par la diffusion.

Cette première description de l'effet piston permet de définir trois échelles de temps :

- T_{OA} , le temps caractéristique des ondes acoustiques (μs à ms) ;
- T_{EP} , le temps caractéristique de l'effet piston, de l'homogénéisation de la température dans la cavité (s à min) ;
- T_D , le temps caractéristique de la diffusion thermique (min, h, j).

La compressibilité isotherme augmentant à l'approche du point critique, l'effet piston est d'autant plus intense et efficace que l'on s'en rapproche. Carlès a calculé, pour différentes températures, l'ordre de grandeur des temps caractéristiques de l'effet piston et de la diffusion thermique pour une cellule mono-dimensionnelle de 20 cm de longueur. Le fluide utilisé est du CO_2 maintenu à la masse volumique critique.

	$T_c + 0,01\text{K}$	$T_c + 0,1\text{K}$	$T_c + 1\text{K}$	$T_c + 10\text{K}$	$T_c + 100\text{K}$
t_{EP}	3,7 s	1 min 30s	40 min	11h 10 min	6 j 5 h
t_D	19 ans 6 mois	3 ans 7 mois	246 j	38j 16h	7j 18h

Tableau G-1 : Temps caractéristiques de la diffusion thermique et de l'effet piston pour une cellule de 20 cm remplie de CO_2 supercritique à la masse volumique critique.

La valeur du temps caractéristique de l'effet piston diminue à l'approche du point critique et finit par tendre vers le temps caractéristique des ondes acoustiques (Zappoli 1993, 2003).

Dans les conditions de calcul, même à plus de 100 K du point critique, l'effet piston demeure plus efficace que la diffusion pour le transport de chaleur.

Il est à noter que l'effet piston n'existe que dans le cas d'un stockage dans un réservoir à volume constant. Pour des applications au voisinage proche du point critique intégrant des cycles de température, cela peut avoir de dramatiques répercussions sur la sécurité de stockage. Pour des applications à pression fixée, l'effet piston disparaît, montrant à quel point hydrodynamique des fluides supercritiques à volume fixé et à pression fixée sont différentes.

La mise en équation des fluides au voisinage immédiat du point critique est particulièrement ardue. Deux approches simplificatrices, intégrant les échelles de temps des ondes acoustiques et de la diffusion thermique, sont disponibles dans la littérature. Dans la première, les équations instationnaires linéarisées de Navier-Stokes sont résolues séparément pour chaque régime. Dans la seconde, seules les échelles de temps supérieures à celle des ondes acoustiques sont prises en compte. A partir de la conservation générale de l'énergie, une équation du transfert de chaleur intégrant les termes de conduction thermique et de travail de compression, mais négligeant les effets de convection est obtenue. Adoptant la seconde approche, Straub 1995 a développé en microgravité une équation de la chaleur intégrant les effets de pression :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(1 - \frac{C_v}{C_p}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\rho \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{1}{\rho C_p} \nabla \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) \quad (\text{G-1})$$

Pour un fluide incompressible, $C_v/C_p = 1$ et l'équation ci dessus se ramène à la forme classique de l'équation de la chaleur où le transfert thermique est assuré par diffusion thermique à pression constante. Pour un fluide compressible, il apparaît dans le premier terme du membre de droite de l'équation précédente que, pour des échelles de temps supérieures à celles des ondes acoustiques, le terme de pression agit uniformément dans tout le fluide. Le terme de diffusion est fréquemment simplifié en négligeant la dépendance spatiale de la conductivité thermique λ . Il vient alors (De Bruijn 1999) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s \frac{\partial P}{\partial t} + a\Delta T \quad (\text{G-2})$$

et illustre aisément le principe d'élévation isentropique de température.

Pour une approche plus complète de l'hydrodynamique des fluides au voisinage proche du point critique, il est conseillé de se reporter aux travaux de Zappoli 1990, 2003. Pour une approche plus analytique, il est conseillé de se reporter à l'étude de Furukawa 2003 ou aux travaux de De Bruijn 1999.

G.2 L'effet piston en micro-gravité

En raison de la divergence de la compressibilité isotherme, les expériences menées sur terre au voisinage immédiat du point critique sont confrontées à de très importantes instabilités (Sengers1978). De nombreuses études sur l'effet piston ont donc été menées en l'absence de gravité, afin d'éliminer toute influence de la convection naturelle. Les travaux de Masuda 2002 apportent une illustration assez complète du phénomène de compression isentropique en microgravité. Cet auteur a étudié le transfert de chaleur unidimensionnel entre deux plaques, avec de l'eau supercritique (voir Figure G-3).

A partir d'un état d'équilibre thermodynamique, une des parois est maintenue à une température constante, tandis que la seconde est considérée adiabatique. Une très fine couche limite thermique se forme tandis que le coeur de fluide est chauffé uniformément par compression isentropique. A mesure que le gradient de température diminue, la couche limite thermique s'épaissit et l'effet piston s'atténue (à cette échelle de temps, l'épaississement de la couche limite thermique est entièrement imputable à l'effet piston et non à la diffusion thermique).

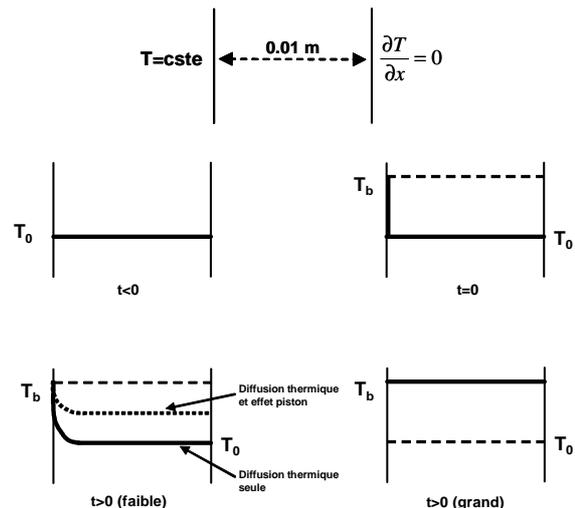


Figure G-3 : Profils de température entre deux plaques lors du chauffage de l'une d'elle.

A titre indicatif, les auteurs signalent que, pour atteindre une température de cœur de 650,3 K, il faudrait 550 s par diffusion thermique et seulement 6,6 s par compression acoustique.

Une autre configuration fréquemment étudiée avec l'effet piston est celle de la cavité chauffée à une extrémité et maintenue à température constante de l'autre. Sous l'effet de l'élévation instantanée de température dans la cavité, un gradient de température apparaît entre le fluide et la paroi. Une couche limite thermique se forme et donne naissance à un « effet piston froid » immédiatement après le début du chauffage.

G.3 L'effet piston dans le champs de gravité terrestre

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus en l'absence de gravité ou en condition de microgravité. De retour sur terre, de nombreuses questions se posent sur la dynamique de l'effet piston et sur ses interactions avec la convection. Compression isentropique et mouvements macroscopique de fluides sont ils découplés ou interagissent ils l'un avec l'autre ? L'effet piston est il inhibé par les intenses mouvements de convection observés dans certaines configurations ? Si la température est très rapidement homogénéisée par l'effet piston, quelle est l'origine de ces mouvements de convection naturelle ?

Il a été montré par Zappoli 1996 que l'effet piston n'était pas détruit par la convection et que si l'équilibre des températures était rapidement atteint, en raison des fluctuations résiduelles l'équilibre de la masse volumique ne s'effectuait qu'à l'échelle de temps de la diffusion thermique. Des mouvements de convection naturelle peuvent donc ce développer dans un fluide quasi-isotherme.

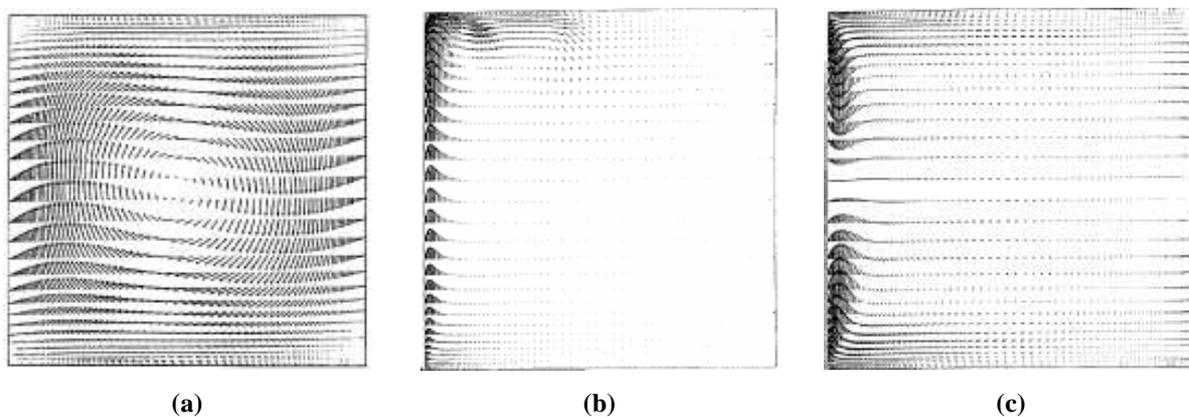


Figure G-4 : Structure du champs de vitesse après une élévation de 1 mK de la température de la paroi gauche de la cavité ; (a) et (b) après homogénéisation de la température par l'effet piston pour du CO₂ respectivement considéré comme gaz parfait et supercritique, (c) à l'échelle de temps de la diffusion thermique, d'après Zappoli 1996.

Cet auteur a montré en particulier les différences de comportement entre un fluide supercritique (schéma b) et un gaz parfait (schéma a) contenu dans une enceinte dont une paroi est chauffée de 1mK (Figure G-4). De par une compressibilité isotherme plus importante, la vitesse dans la couche limite thermique du fluide supercritique est nettement supérieure celle du gaz parfait. Un mouvement

ascendant de convection naturelle apparaît et un point de stagnation se forme sur la paroi supérieure. D'après l'équation d'énergie, la température en ce point augmente d'une quantité équivalente à l'énergie cinétique emmagasinée au moment de l'impact et peut dépasser celle de la paroi chauffée et finalement conduire à la formation de deux tourbillons de convection isotherme.

Les travaux numériques de Maekawa 2002 et d'Accary 2004 fournissent une bonne illustration, respectivement en deux et trois dimensions, des phénomènes physiques -et des échelles de temps associées- mis en jeu lors du chauffage d'une cavité remplie de CO₂ supercritique. Maekawa 2002 a montré que les schémas généraux de propagation de température et de convection sont indépendants du rapport de dimension de la cavité et confirme que le transport de chaleur est régi par trois échelles de temps :

- une échelle de temps très courte T_{OA} (micro à milliseconde). Sur la Figure G-5, la distribution de température est donnée toute les μs . La chaleur se propage sous forme d'onde de pression et la température du système augmente très vite. Une étude de Ishii 1998 montre que la célérité de ces ondes est donnée par $c = \sqrt{\lambda / \rho \kappa_T}$;

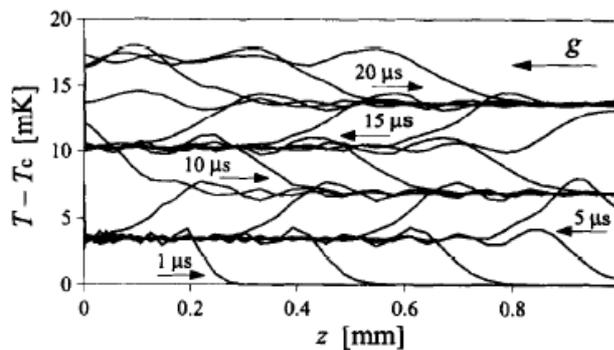


Figure G-5 : Propagation de température à l'échelle de temps des ondes acoustiques pour un système initialement à 10 mK du point critique et chauffé de 5 K par la gauche, d'après Maekawa 2002.

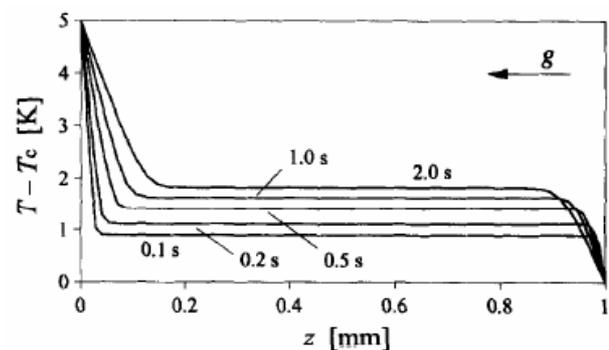


Figure G-6 : Propagation de température à l'échelle de temps de l'effet piston pour un système initialement à 10 mK du point critique et chauffé de 5 K par la gauche, d'après Maekawa 2002.

- à une échelle de temps intermédiaire T_{EP} (millisecondes à secondes), des couches limites se forment sur les parois haute et basse de la cavité, et le cœur du système s'échauffe uniformément : c'est l'échelle de temps de l'effet piston (Figure G-6) ;
- aux temps longs T_D (plusieurs secondes), des mouvements de convection naturelle se développent à partir des parois haute et basse. Comme évoqué précédemment, il est à noter que des panaches froids sont émis de la surface haute alors qu'elle n'est pas refroidie (Figure G-7).

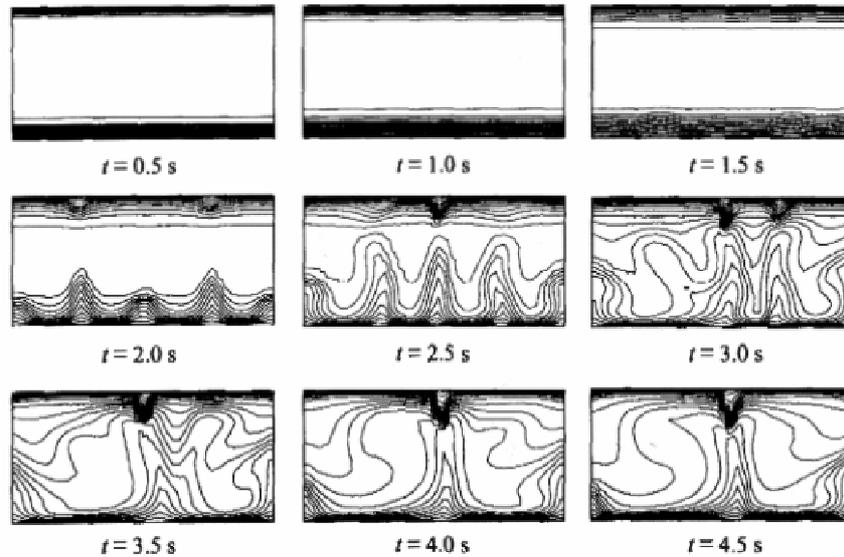


Figure G-7 : Mouvements de convection induits à l'échelle de temps de la diffusion thermique pour un système initialement à 10 mK du point critique et chauffé de 5 K par la gauche (Maekawa 2002).

Les travaux d'Accary 2004 présentés en Figure G-8 donne une illustration en trois dimensions des phénomènes décrits plus haut, et possèdent une portée pédagogique indéniable. Ces simulations mettent également en évidence le caractère tridimensionnel de l'écoulement en présence de convection.

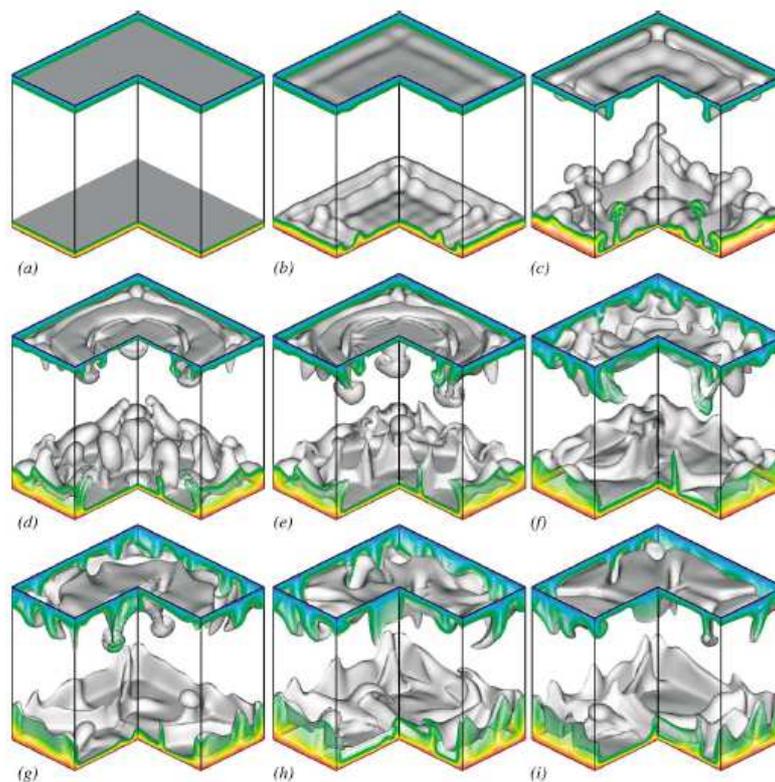


Figure G-8 : Champs de température instantanés pour $\Delta T=1$ mK. De (a) à (i) : $t=17,9$ s, $34,5$ s, $36,9$ s, $53,6$ s, $63,1$ s, $72,6$ s, $77,4$ s.

Après ce bref exposé sur le quatrième mode de transfert de chaleur dans les fluides supercritiques, il est légitime de se poser la question de sa prise en compte dans nos configurations d'étude. Typiquement, une boucle fermée d'étude sur les transferts de chaleur et les pertes de pression en phase supercritique est composée de deux branches isobares (aux pertes de pression près), une haute pression et une basse pression. Comme explicité précédemment, dans ces configurations, l'effet piston s'annule. De plus, la distance prise avec le point critique (notamment pour éviter les problèmes d'instabilités critiques) dans la très grande majorité des études permet également de penser que ce phénomène n'est plus significatif. Globalement, l'effet piston est négligé dans nos configurations. Seules certaines études mentionnent l'observation d'ondes acoustiques pendant les campagnes d'essais, sans pour autant véritablement quantifier son influence sur les convections naturelle et forcée.

Annexe H : Éléments de théorie des fluides supercritiques

Au début de l'étude des fluides supercritiques, la théorie classique a tout d'abord été avancée : un fluide est régi par les mêmes lois et comportement en dessous et au dessus de son point critique. Cette approche s'est rapidement révélée fautive car incapable de traduire des comportements expérimentaux

Les théories classiques ou « nouvelles » des fluides supercritiques ne seront pas ici présentées de façon exhaustive. Seuls la démarche, les points importants mettant en défaut la théorie classique et justifiant une approche différente seront brièvement présentés. Il s'agit de donner les concepts et phénomènes généraux nécessaires à une approche théorique correcte d'un écoulement supercritique. Cette approche a été exposée beaucoup plus en détails par Sengers 1972, Sengers 1994 et d'autres dans de nombreux articles.

H.1 Divergence de la compressibilité

A la fin du 19^{ème} siècle, les principales caractéristiques de l'état critique d'un corps pur étaient :

- la disparition de l'interface liquide/vapeur ;
- la divergence de la compressibilité isotherme ;
- le phénomène d'opalescence critique.

Dans le cadre de l'équation d'état classique de Van der Waals (Rowlinson 1988), les deux premiers phénomènes ont pu être qualitativement expliqués. Le dernier a été mis en lumière par Ornstein 1914.

D'un point de vue thermodynamique, le point critique est défini comme le point où le fluide devient mécaniquement instable. Il est rappelé qu'en ce point :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(T_c, P_c) = 0 \quad (\text{H-1})$$

En conséquence, la compressibilité isotherme K_T devient infinie au point critique.

$$K_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (\text{H-2})$$

Puisque la compressibilité isotherme diverge, toutes les grandeurs thermodynamiques qui en découlent, tel le coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha_p = K_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (\text{H-3})$$

ou la capacité thermique massique à pression constante :

$$C_p = C_v + TV\alpha_p \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (\text{H-4})$$

divergent également.

La compressibilité est si importante au voisinage du point critique que le fluide ne « supporte » plus son propre poids et se comprime sous l'effet de celui-ci. A moins de 0,01K du point critique, une

cellule de dioxyde de carbone de quelques centimètres de haut développe ainsi de forts gradients de densité et le fluide n'est plus homogène.

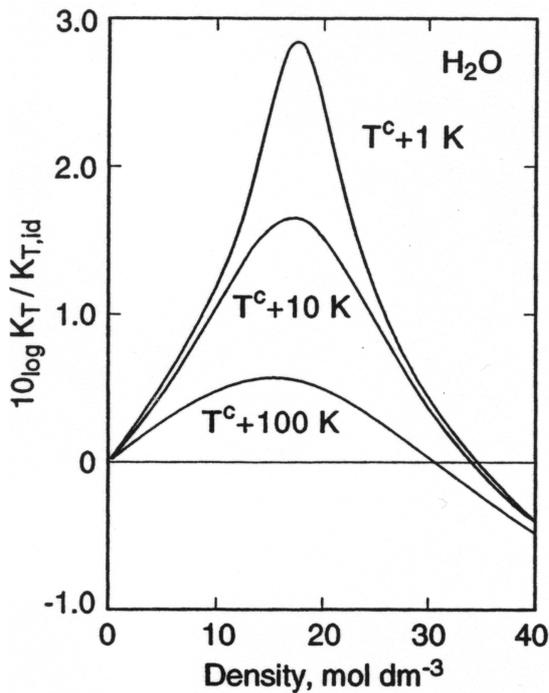


Figure H-1 : Rapport des compressibilités de l'eau supercritique et d'un gaz parfait en fonction de la densité, pour différentes températures au-delà du point critique ($T_c = 647\text{K}$), d'après Sengers 1972.

La Figure H-1 présente l'évolution avec la masse volumique de la compressibilité de l'eau supercritique rapportée à celle qu'aurait un gaz parfait dans les mêmes conditions.

Comme attendu, ce rapport montre un pic très important dans la région juste autour du point critique (il est rappelé que l'échelle de l'axe des ordonnées est logarithmique), pour la masse volumique correspondante. La compressibilité supercritique se montre très supérieure à celle d'un gaz parfait sur une large plage de masse volumique autour de la valeur critique.

A mesure que la température augmente, un profil similaire mais atténué se dessine. Pour une température $T = T_c + 100\text{K}$, la compressibilité supercritique demeure fortement supérieure à celle d'un gaz parfait.

Le « caractère supercritique » d'un fluide existe donc dans une grande région et n'est pas uniquement limité au voisinage proche du point critique. Il semble donc logique d'attendre un comportement particulier dans une grande partie de la région supercritique.

H.1.1 Conséquences lors de l'utilisation de boucle

Les divergences de la compressibilité isotherme et du coefficient d'expansion isobare donnent naissance à de nombreux problèmes lors d'expériences réalisées à proximité d'un point pseudo-critique. De faibles fluctuations de pression et de température se traduisent par de fortes variations de la densité. En particulier, pour des systèmes reliés à des appareils tels un injecteur ou une prise de pression etc., la connaissance précise de l'état du fluide est perdue à mesure que l'on s'approche du point de transition.

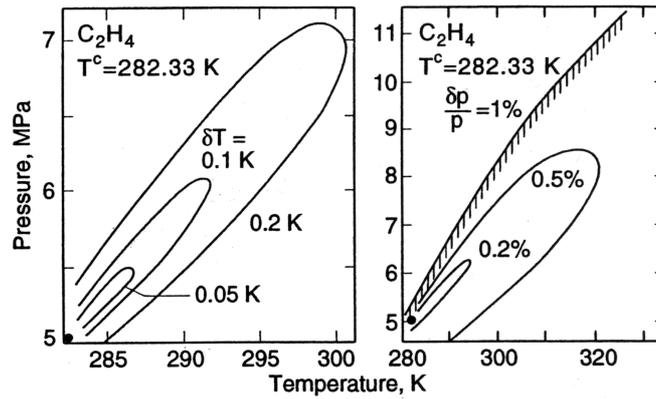


Figure H-2 : Zones de la région supercritique où l’incertitude sur la masse volumique dépasse 1 %, pour différents niveaux de température et de pression, d’après Sengers 1994 ; cas de l’éthylène.

La Figure H-2 illustre ceci dans le cas de l’éthylène : chaque « courbe » délimite la région de l’espace autour du point critique où l’incertitude sur la densité dépasse 1%. A chacune de ces courbes est associée un niveau de contrôle de la température (à gauche) et de pression (à droite). Un contrôle de la température de 0,2 K près (précision assez forte dans les applications ici visées) se manifeste par une très importante zone d’imprécision sur la densité.

H.2 Fluctuations de densité et fonctions de corrélations

L’introduction de telles fonctions est liée à une vision moléculaire du fluide. Une molécule est prise comme origine. Les fonctions de corrélation décrivent la densité locale, à la distance r de la molécule origine. Pour un fluide homogène, $\rho(r) = \rho$ si ρ est la densité moyenne. Les écarts à cette moyenne sont exprimés au moyen de la fonction $H(r)$ exprimée par :

$$H(r) = \rho(r) - \rho = \rho(G(r) - 1) \tag{H-5}$$

avec

$$\lim_{r \rightarrow 0} H(r) = -\rho \tag{H-6}$$

et

$$\lim_{r \rightarrow \infty} H(r) = 0 \tag{H-7}$$

La compressibilité et $H(r)$ sont liées par le théorème des fluctuations exposé par Lee 1994.

$$RT\rho K_T = 1 + \rho \int H(r) dr \tag{H-8}$$

La divergence au point critique de la compressibilité entraîne la divergence de $\int H(r)$. La fonction $H(r)$ étant finie en tout point, son intégrale ne peut diverger que si « ses bornes ne sont pas finies », c'est-à-dire si $H(r)$ est à grande échelle spatiale.

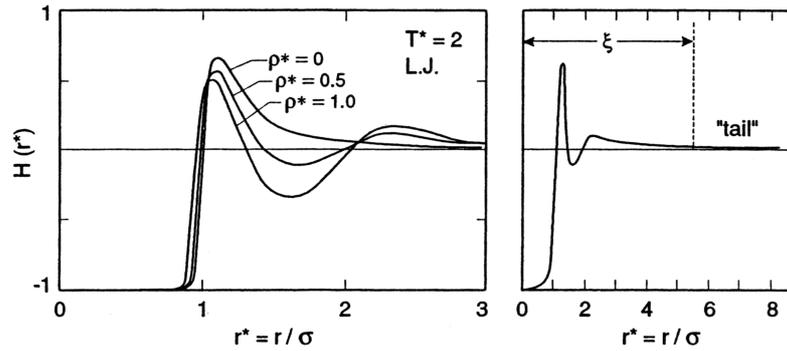


Figure H-3 :Gauche : Profil de $H(r/\sigma)$ dans le cadre de la théorie classique de Lennard-jones (Sengers 1994) à la température $T^* = 2 \Leftrightarrow T = 1.5T_c$. Droite : Illustration de la « traînée », dans les mêmes conditions.

La Figure H-3 illustre ce comportement et présente l’allure de la fonction de corrélation. A gauche, elle est tracée dans le cadre de la théorie classique, pour le potentiel de Lennard-jones. La fonction de corrélation $H(r)$ ne s’étend pas alors sur plus de deux ou trois diamètres de cœur σ . A droite est dessiné son aspect tel qu’il doit être à l’approche du point critique. Une longue traînée se développe et s’étend bien au-delà de la zone d’action des potentiels moléculaires. L’échelle spatiale des fluctuations est mesurée par la longueur de corrélation ζ . Pour le dioxyde de carbone, la longueur de corrélation est estimée à 1,3 nm à 10 K du point critique et à 5,5 nm à 1 K du point critique. Parallèlement, la taille des molécules est de 0,4 nm, et, pour $\rho = \rho_c$, le minimum du potentiel d’interaction moléculaire est situé à 0,45 nm et la distance intermoléculaire moyenne est de 0,55 nm. Même à 10 K du point critique, la longueur de corrélation est nettement supérieure aux distances intermoléculaires et d’interaction.

La divergence de la compressibilité isotherme introduit donc l’existence de fluctuations critiques à grande échelle, bien supérieures en tout cas à celle des potentiels moléculaires, qu’il convient de rajouter aux phénomènes inhérents à la théorie classique. Ces fluctuations, d’autant plus importantes que l’on se rapproche du point critique, ne sont pas pour autant limitées à son voisinage proche et existent dans une large région autour de celui-ci. Leur extension spatiale est représentée par la longueur de corrélation qui diverge au point critique exactement.

L’existence de telles fluctuations permet également d’expliquer le caractère universel du comportement des fluides à l’approche du point critique : ce qui est observé est le comportement anormal dû à ces fluctuations. Leur échelle excède de beaucoup celle des forces intermoléculaires dont la connaissance détaillée se révèle alors moins pertinente.

H.3 Fluctuations critiques et propriétés physiques

La question de l'effet des fluctuations de densité à grande échelle reste à aborder. A priori les fluctuations critiques doivent être prises en compte pour toutes les pressions et températures où la longueur de corrélation est supérieure ou du même ordre de grandeur que la distance intermoléculaire.

H.3.1 Comportement asymptotique au point critique

H.3.1.1 Propriétés thermodynamiques

La théorie classique de la transition critique date des travaux de *Van der Waals* et de *Landau*. Elle est basée sur l'hypothèse que chaque molécule subit l'effet de ses voisins mais ne prend pas en compte la notion de fluctuations critiques. Dans ces conditions, la densité d'énergie libre de Helmholtz A demeure analytique et son expression au voisinage immédiat du point critique peut s'écrire selon un développement de *Landau* de la forme :

$$A = A_0(T) + \rho\mu_0(T) + \frac{1}{2}a_0\Delta T\phi^2 + \frac{1}{4!}u_0\phi^4 + \dots \quad (\text{H-9})$$

$$A = A_0(T) + \rho\mu_0(T) + \Delta A \quad (\text{H-10})$$

où μ_0 et A_0 sont des constantes d'intégration et

$$\phi = \Delta\rho = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \quad (\text{H-11})$$

est appelé paramètre d'ordre.

Les deux premiers termes de l'expression représentent la contribution « normale » (c'est à dire pour un fluide non supercritique) à l'énergie libre. Le terme ΔA est le résultat du développement de Landau et représente la contribution critique à l'énergie libre. Dans le cadre de la théorie classique, ce terme n'intègre pas les fluctuations à grandes échelles caractéristiques du régime critique.

Comme montré par Sengers 1994, la résolution des équations de la théorie classique à partir de cette expression de la densité d'énergie libre conduit à une courbe de coexistence liquide/vapeur quadratique et une non divergence de la chaleur spécifique. On sait depuis longtemps déjà que le profil de la courbe de coexistence est cubique et que le C_p diverge au point critique. Il apparaît donc que la non prise en compte des fluctuations à grande échelle conduit à une représentation erronée de la physique de la transition. Deux approches théoriques ont été développées afin d'intégrer ces fluctuations critiques. La première est la théorie des modes couplés, la seconde la théorie des groupes de renormalisation (RG). Leurs prédictions sont assez similaires.

Le comportement asymptotique et non analytique d'un fluide au voisinage immédiat de son point critique est représenté au moyen de lois en puissance et de lois dites d'échelle. Des exposants critiques universels et des amplitudes critiques sont définis. Le Tableau H-1 récapitule les expressions

asymptotiques de ces lois ; les valeurs des exposants et amplitudes critiques, dans le cadre des théories classique et nouvelles de la transition sont également fournies.

Propriétés	lois	Chemin suivi
Compressibilité isotherme	$K_T^* = \Gamma \Delta T^* ^{-\gamma}$	Isochore critique $\rho = \rho_c$
Chaleur spécifique à volume constant	$C_v^* = A \Delta T^* ^{-\alpha}$	Isochore critique
Courbe de coexistence liquide/vapeur	$\rho_l^* - \rho_v^* = 2B \Delta T^* ^\beta$	diphase
Pression	$ \Delta p^* = D \Delta \rho^* ^\delta$	Isotherme critique $T = T_c$
Fonction de corrélation	$H(r) \propto 1/r^{d-2+\eta}$	Au point critique, r élevé
	$H(r) \propto e^{-r/\xi} / r$	Ailleurs, r élevé
Longueur de corrélation	$\xi = \xi_0 \Delta T^* ^{-\nu}$	Isochore critique
Les grandeurs adimensionnées sont définies comme suit :		
$K_T^* = K_T / \rho_c, \Delta T^* = (T - T_c) / T_c, \Delta p^* = (p - p_c) / p_c, \Delta \rho^* = (\rho - \rho_c) / \rho_c$		
Exposants critiques		Relations
Valeurs classiques		Valeurs réelles
0	α	0,11
1/2	β	0,326
1	γ	1,239
3	δ	4,8
0	η	0,031
0,5	ν	0,630
		$\gamma = \beta(\delta - 1)$
		$2 - \alpha = \beta(\delta + 1)$
		Fluctuations
		$\gamma = \nu(2 - \eta)$
		$d\nu = 2 - \alpha$

Tableau H-1 : Loi en puissance, exposants critiques et relations entre eux

H.3.1.2 Propriétés de transport

Dans la théorie classique, les propriétés de transport, comme la conductivité thermique et la viscosité, sont reliés aux collisions moléculaires microscopiques à faible distance seulement. En conséquence, de telles propriétés ne seraient pas affectées par les fluctuations critiques à grande échelle, leur dépendance à la température et la densité serait relativement similaire à celle observée en dehors de la région critique.

La théorie classique ne prédit donc ni la divergence observée de la conductivité thermique, ni le pic relevé pour la viscosité au voisinage immédiat du point critique. Afin de tenir compte des fluctuations critiques, les propriétés de transport sont décomposées en deux termes (Vesovic 1990) :

$$\lambda = \bar{\lambda} + \Delta_c \lambda \tag{H-12}$$

avec

$$\bar{\lambda}(\rho, T) = \lambda_0(\rho, T) + \Delta \lambda(\rho, T) \tag{H-13}$$

Il est possible de même d'écrire la viscosité dynamique sous la forme :

$$\mu = \bar{\mu} + \Delta_c \mu \tag{H-14}$$

Avec

$$\bar{\mu}(\rho, T) = \mu_0(\rho, T) + \Delta\mu(\rho, T) \quad (\text{H-15})$$

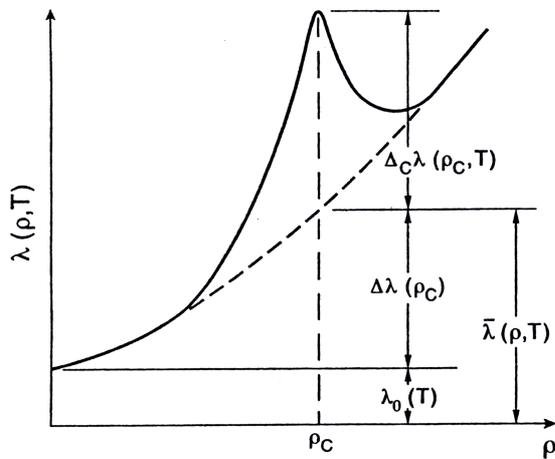


Figure H-4 : Illustration de la décomposition de la conductivité thermique en une contribution classique et excès supercritique.

Les grandeurs $\bar{\lambda}(\rho, T)$ et $\bar{\mu}(\rho, T)$ représentent les contributions classiques de la conductivité thermique et de la viscosité. Elles se décomposent elle-même en une contribution dite de limite de densité nulle (gaz dilué) et une contribution dite d'excès. Les termes $\Delta_c \lambda$ et $\Delta_c \mu$ sont les contributions purement supercritiques. Une représentation schématique de cette décomposition est proposée en Figure H-4. Ici aussi le comportement asymptotique de ces propriétés est écrit sous forme de loi de puissance et d'échelle au moyen d'exposants et d'amplitudes universels (Tableau H-1)

H.3.2 Comportement global

Les théories récentes de la transition critique permettent donc de prévoir les comportements asymptotiques inhabituels observés. Très loin du point critique, la théorie classique reste applicable. Il reste donc à trouver les frontières des régions ainsi définies : asymptotique, couplée, classique.

La frontière de la région asymptotique est « prévue » par la théorie RG : la validité des lois d'échelle et en puissance est limitée à une zone très réduite, typiquement $T - T_c < 0,3 \text{ °C}$ pour le dioxyde de carbone. La seconde frontière délimite la zone où les fluctuations supercritiques peuvent être négligées. Un ordre d'idée est fourni par le critère de Ginzburg. Pour le CO₂, ce critère permet de dire que les équations d'état classiques sont valables pour $T - T_c \gg 3 \text{ °C}$.

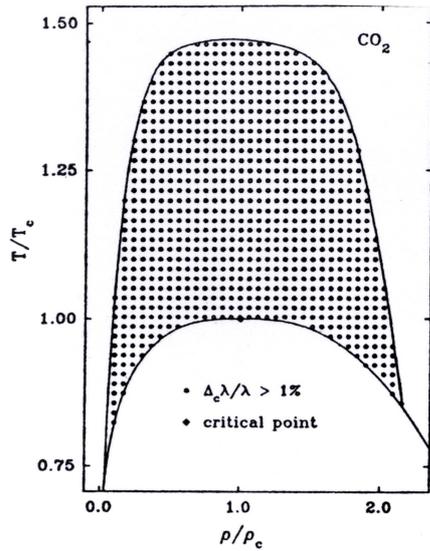


Figure H-5 : Région, dans le diagramme (T, ρ), où les fluctuations critiques représentent plus de 1% de la conductivité totale, d'après Sengers 1994.

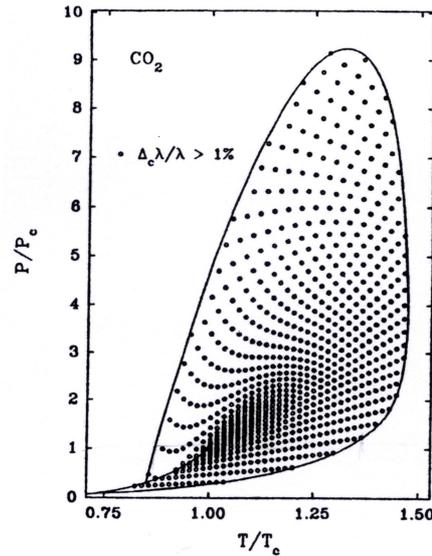


Figure H-6 : Région, dans le diagramme (P,T), où les fluctuations critiques représentent plus de 1% de la conductivité totale, d'après Sengers 1994.

Dans tout le reste de la région supercritique, les modes classique et supercritique sont couplés. Les équations de la théorie des modes couplés sont résolues globalement et non plus asymptotiquement. Les Figure H-5 et Figure H-6 illustrent la zone dans laquelle les fluctuations critiques $\Delta_c \lambda$ représentent plus de 1% de la valeur totale de la conductivité thermique. Elle couvre une part importante de la région supercritique. Une étude théorique d'un écoulement supercritique suppose donc la prise en compte des fluctuations à grande échelle et des fluctuations critiques associées.

Dans toute la région supercritique, les propriétés de transport peuvent être décomposées en composante classique et fluctuation critique. Au moyen d'une approche expérimentale et théorique, Vesovic 1990 a obtenu une expression des différentes contributions à λ et μ avec une précision totale comprise entre 1% et 5%.

Les propriétés thermodynamiques, telles l'enthalpie, la masse volumique, l'entropie ou la chaleur spécifique sont exprimées au moyen d'une équation d'état en densité d'énergie libre de Helmholtz (Span 1996). Les précisions estimées par ces auteurs sont de 0,03% à 0,05% sur la densité, de 0,15% à 1,5% pour la chaleur spécifique.

Annexe I : Articles et brevets durant la thèse

Articles dans des conférences internationales :

- Bruch, A., Colasson, S., Bontemps, A., Fourmigué, J.F., CFD approach to supercritical carbon dioxide flow in a vertical tube - Comparison of upward and downward flows, *In Proceedings of the 6th Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference, 29th-1st September 2004, Glasgow, Scotland.*
- Bruch, A., Colasson, S., Bontemps, A., Fourmigué, J.F., Numerical investigation of laminar convective heat transfer of carbon dioxide flowing in vertical mini tubes in cooling conditions, *In Proceedings of the Heat Transfer In Components and Systems for Sustainable Energy Technology, 5-7 April 2005, Grenoble, France.*

Articles dans des conférences nationales:

- Bruch, A., Colasson, S., Bontemps, A., Fourmigué, J.F., Simulation numérique du comportement thermohydraulique d'un écoulement de CO₂ dans un tube vertical, *Actes du Congrès de la Société Française de Thermique, 30 mai-2 juin, Reims, France.*

Brevets :

- « Echangeur de chaleur comprenant un circuit de dioxyde de carbone supercritique », Brevet No. 05 52702, 07-09-2005.