

Paramètres géométriques de contrôle de la détente d'un fluide supercritique

Parametric study on the nozzle geometry to control the supercritical fluid expansion

Ali Ben Moussa^{a,c,*}, Hatem Ksibi^{a,c}, Christian Tenaud^b, Mounir Baccar^c

^a IPEIS, BP 805, 3018 Sfax, Tunisie

^b LIMSI, BP 133, 91403 Orsay, France

^c LASEM, ENIS, BP W, 3038 Sfax, Tunisie

Reçu le 22 avril 2004 ; reçu en forme révisée le 6 décembre 2004 ; accepté le 28 janvier 2005

Disponible sur Internet le 17 mars 2005

Résumé

La détente rapide d'une solution supercritique RESS est un procédé récent de génération de poudres fines qui offre plusieurs avantages par rapport aux techniques classiques. A partir d'un composé organique dissout dans un fluide supercritique, le procédé RESS consiste à imposer une détente rapide de la solution à travers une buse de faible diamètre afin de provoquer la précipitation de très fines particules lors du passage sous critique. En raison de ses propriétés d'innocuité et de ses coordonnées critiques relativement faciles à atteindre, le dioxyde de carbone reste un des fluides les plus communément utilisés dans sa phase supercritique.

Dans le présent travail, nous présentons une contribution numérique à l'étude de l'hydrodynamique d'un jet induit par la détente de fluide CO₂ supercritique à travers des buses de faibles dimensions. La nucléation et la croissance des très fines particules du composé organique dépendant fortement de l'écoulement à l'intérieur et en aval de la buse, le point principal de ce travail concerne l'influence des caractéristiques géométriques de la buse sur la dynamique de l'écoulement. La procédure numérique employée est basée sur la résolution des équations de Navier–Stokes couplées à l'équation d'état d'Altunin et Gadetskii. Le suivi de l'évolution temporelle des champs de vitesse a permis en particulier d'évaluer le temps d'établissement du régime permanent. Les résultats numériques montrent l'existence d'un disque de Mach et d'une succession de fortes recompressions le long du jet. Nous montrons que la position du disque de Mach et de la structure de l'écoulement dépendent non seulement, des conditions thermodynamiques en amont et en aval de la buse mais aussi des caractéristiques géométriques de la buse. L'étude des jets à travers différents capillaires de section cylindrique montre que la variation de la pression, lors de la détente du fluide, est une fonction de la longueur et du diamètre de la buse.

© 2005 Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Precipitation of solid particles resulting from a rapid expansion of the supercritical solution (RESS) process has recently undertaken to produce fine powders with homogeneous morphologies. Such a process is of particular interest for many industrial applications such as pharmaceutical, ceramic or food processing. Supercritical fluids exhibit the principal advantages, required in the RESS process, of both the typical solvent capacity of the liquids and the typical diffusion coefficients of the gas. The fluid most used in the RESS process is carbon dioxide in its supercritical phase because of its innocuous properties and its critical coordinates that can easily be attained ($P_c = 73.78 \times 10^5$ Pa and $T_c = 304.21$ K). When an organic compound is dissolved in a supercritical fluid to form a homogeneous solution,

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : ali.benmoussa@ipeis.rnu.tn (A.B. Moussa), hatem.ksibi@ipeis.rnu.tn (H. Ksibi), tenaud@limsi.fr (C. Tenaud), mounir.baccar@enis.rnu.tn (M. Baccar).

the RESS process consists of a rapid expansion of this homogeneous solution through a small nozzle to produce a micro-scale particle precipitation. Downstream from the nozzle in an expansion chamber, an expanded jet occurs which impinges on the end plate of the expansion chamber. During the rapid expansion, the supercritical fluid returns abruptly to its gas state by losing its solvent capacity. The nucleation of the organic compound can then take place so that very fine particles are produced and grow.

Pursuing the work initiated by Ksibi et al. [European J. Mech. B/Fluids 15 (1996) 569], where the simulation of the RESS of CO₂ through the nozzle with small diameter was considered, we present here a numerical contribution to investigate the influence of the geometrical characteristics of the nozzle on the jet hydrodynamics of the CO₂, initially at a supercritical state. As the nucleation and the growth of the micro-scale particles depend on the flow behavior inside and downstream of the nozzle, the main issue of this work is to draw some conclusions on what design of the nozzle is the most favorable for the RESS process. The numerical procedure is based on the resolution of the Navier–Stokes equations coupled with the Altunin and Gadetskii equation of state. Following the temporal evolution of the velocity field, we can evaluate the transient time needed to reach the permanent regime. The numerical results show the existence of a Mach stem and successive sharp recompressions within the core of the jet. We show that the Mach stem location and the flow structure depend on both the nozzle inlet and outlet thermodynamic conditions and the nozzle geometry. Computing the jet flow through several capillaries shows that the pressure distribution during the expansion of the supercritical fluid is a function of the nozzle length and diameter.

© 2005 Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Jet ; Fluide supercritique ; Simulation ; RESS ; Géométrie de la buse ; Détente

Keywords : Jet; Supercritical fluid; Modeling; RESS; Nozzle geometry; Expansion

1. Introduction

Bien que les fluides supercritiques (Fig. 1) soient connus depuis plus d'un siècle [1], l'élaboration de fines poudres par voie supercritique n'a fait l'objet d'une étude systématique que vers les années 80 [2,3]. Les fluides supercritiques présentent les principaux avantages du pouvoir solvant typique des liquides et d'une grande diffusivité voisine de celle des gaz. De plus, tout en ayant une densité du même ordre de grandeur que celle des liquides, ces fluides ont une compressibilité et une viscosité comparables à celles des gaz [4]. Bien que le dioxyde de carbone ne soit relativement pas un excellent solvant, il constitue néanmoins, le fluide le plus utilisé dans sa phase supercritique, en raison de ses propriétés d'innocuité (non toxique, non inflammable et non corrosif) et de ses coordonnées critiques ($P_c = 73,78 \times 10^5$ Pa et $T_c = 304,21$ K) relativement faciles à atteindre.

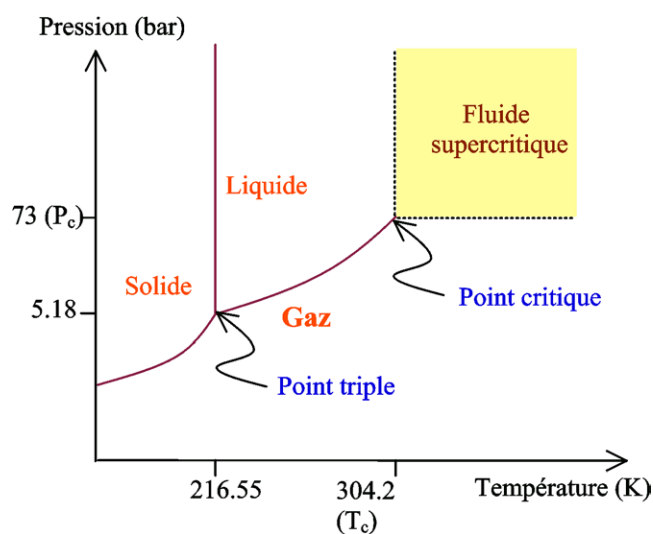


Fig. 1. Diagramme de phases du dioxyde de carbone.

L'une des principales techniques de génération de fines particules d'un produit considéré soluble dans le CO₂ à l'état supercritique, est le procédé RESS (**R**apid **E**xpansion of **S**upercritical **S**olution). Le mélange CO₂-soluté sous haute pression, subit une détente rapide, à travers une buse de faible diamètre débouchant dans une chambre à basse pression, engendrant ainsi un jet puissant qui se développe dans la chambre de détente. Lors de la détente, le CO₂ supercritique passe brusquement à l'état gazeux entraînant ainsi une sursaturation et une recristallisation du soluté. La nucléation et la croissance ont alors lieu pendant une très courte durée (de l'ordre de quelques millisecondes) si bien que de très fines particules se forment. La morphologie et la distribution granulométrique des particules sont fonctions de nombreux paramètres parmi lesquels on peut citer la température, la pression et les caractéristiques géométriques de la buse (dimension, forme, ...).

Plusieurs travaux expérimentaux antérieurs se sont attachés à l'étude de l'influence des paramètres géométriques de la buse sur la taille et la morphologie des particules. Les expériences menées d'une part, par Tom et al. [5], et d'autre part, par Lele et Shine [6], montrent que la morphologie des particules varie considérablement en fonction du rapport longueur (L) sur diamètre (D) de la buse. Ces auteurs montrent de plus que des particules de dimensions supérieures au diamètre de la buse peuvent se former, ce qui s'explique par une évolution de la croissance dans le jet libre. Ces études expérimentales montrent non seulement l'influence des rapports de détente du jet, mais aussi l'implication importante de la géométrie de la buse sur l'hydrodynamique du jet. Cependant, l'étude expérimentale ne permet pas (ou très difficilement) d'apporter une information précise quant à la structure de l'écoulement qui se développe dans la chambre de détente, ou encore de contrôler les variations de ses caractéristiques. Toutes ces considérations ont conduit un nombre de chercheurs à aborder le problème par voie de simulation numérique. La contribution numérique de certains auteurs

Nomenclature

c	célérité du son	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
D	diamètre de la buse	μm
E	energie totale	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
E_c	Energie cinétique	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
H	enthalpie totale	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
J	jacobien de transformation de coordonnées	
k	conductivité thermique	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
L	longueur de la buse	m
P	pression	Pa
R	constante des gaz parfaits	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
r	coordonnée cylindrique : axiale	m
T	température	K
t	temps	s
w	vitesse axiale	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
u	vitesse radiale	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
U	énergie interne	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
z	coordonnées cylindriques : radiale	m
Z	facteur de compressibilité	

Symboles grecs

ξ, η	coordonnées curvilignes	
μ	viscosité	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ	masse volumique	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
θ	degré implicite du schéma	
τ	tenseur des contraintes	

Indices

amont	valeur en amont de la buse
aval	valeur en aval de la buse
c	critique
r	dérivée par rapport à r
z	dérivée par rapport à z
s	valeur à la sortie de la buse

Exposants

D	valeur de l'état à droite
G	valeur de l'état à gauche

[7–9] repose sur l'hypothèse d'un écoulement stationnaire et monodimensionnel. La prise en compte de la géométrie cylindrique a été effectuée par Ksibi et al. [10], qui ont considéré le développement instationnaire de l'écoulement au travers et en aval d'une buse de section cylindrique.

Dans la présente étude, nous poursuivons le travail déjà entrepris par Ksibi et al. [10] concernant la simulation de la détente rapide de CO_2 , initialement à l'état supercritique, à travers des buses de petite taille. Comme la nucléation et la croissance des très fines particules dépendent fortement de l'écoulement à l'intérieur et en aval de la buse, la contribution principale de ce travail concerne l'étude de sensibilité paramétrique des caractéristiques géométriques de la buse sur le développement de l'hydrodynamique du jet. L'objet principal est de définir quel est le type de forme de buse le mieux adaptée au procédé RESS. L'écoulement est supposé instationnaire et axisymétrique. Cette étude s'inscrivant dans une première démarche de la simulation des écoulements lors du procédé RESS, nous considérons un régime d'écoulement laminaire bien qu'il soit probable que le jet se développe en régime turbulent dans la réalité.

La résolution des équations de Navier–Stokes, couplées à l'équation d'état d'Altunin et Gadetskii propre au CO_2 [11], est entreprise dans un système de coordonnées curvilinéaires en utilisant une méthode de différences finies. Cette étude numérique doit, en particulier, nous permettre de montrer l'effet de la géométrie de la buse sur l'écoulement du fluide et de prédire la variation brusque du coefficient de sursaturation du soluté lors de la détente à travers un capillaire cylindrique.

2. Simulation numérique de l'écoulement

2.1. Mise en équation

Dans la présente étude, le CO_2 , initialement à l'état supercritique, est supposé admettre le comportement d'un fluide newtonien, compressible et visqueux. Ainsi, l'écoulement du CO_2 est régi par les équations de Navier–Stokes traduisant les lois de conservations de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Ces équations, exprimées dans un repère de coordonnées cylindriques s'écrivent sous une forme vectorielle :

$$\frac{\partial(Q)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rG)}{\partial r} + \frac{\partial(F)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

Où F et G sont des vecteurs dont les composantes représentent les densités de flux de masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

$$Q = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho w \\ \rho E \end{pmatrix}$$

$$F = \begin{pmatrix} \rho w \\ \rho u w + \tau_{zr} \\ \rho w^2 + P + \tau_{zz} \\ (\rho E + P)w + w\tau_{zz} + u\tau_{zr} + k \frac{\partial T}{\partial z} \end{pmatrix}$$

$$G = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho u^2 + P + \tau_{rr} \\ \rho u w + \tau_{zr} \\ (\rho E + P)u + w\tau_{zr} + u\tau_{rr} + k \frac{\partial T}{\partial r} \end{pmatrix}$$

où

$$\begin{aligned} \tau_{zz} &= \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial r} \right) \\ \tau_{rr} &= \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{\partial w}{\partial z} \right) \\ \tau_{zr} &= \mu \left(\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

En tenant compte de la géométrie et de la structure du jet, il est plus intéressant d'exprimer les équations du mouvement dans un repère de coordonnées curvilinéaires (ξ, η) qui préserve les lois de conservation

$$\frac{1}{J} \frac{\partial \widehat{Q}}{\partial t} + \frac{\partial \widehat{F}}{\partial \xi} + \frac{\partial \widehat{G}}{\partial \eta} + \frac{\widehat{G}}{J \cdot r} = 0 \quad (2)$$

avec :

$$J = \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(r, z)} = \xi_z \eta_r - \xi_r \eta_z \quad \text{et} \quad \begin{cases} \widehat{Q} = Q \\ \widehat{F} = (\xi_z F + \xi_r G)/J \\ \widehat{G} = (\eta_z F + \eta_r G)/J \end{cases}$$

Pour fermer le système d'équations à résoudre, nous avons choisi une équation d'état proposée par Altunin et Gadetskii [11] propre au dioxyde de carbone dans ses états gazeux, liquide et supercritique. Cette équation polynomiale (de degré 6 en $1/T$ et de degré 9 en ρ) a été proposée pour représenter avec une bonne fidélité les résultats expérimentaux de l'IUPAC y compris dans le domaine supercritique [11]. Il est en effet important de pouvoir déterminer avec précision, en particulier dans le domaine supercritique, les chaleurs spécifiques, la vitesse du son et les dérivées de pression (par rapport aux quantités thermodynamiques) utiles au solveur de Riemann. Des équations d'état classiques (Van Der Waals, Peng–Robinson, Redlich–Kwong, par exemple) fournissent des évolutions de pression, température et densité correctes jusqu'au point critique, néanmoins, dans le domaine supercritique, ces évolutions divergent de façon importante des résultats expérimentaux [10]. Suivant Altunin et Gadetskii [11], le facteur de compressibilité Z s'écrit :

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = 1 + \rho_r \sum_{i=0}^9 \sum_{j=0}^6 b_{ij} (T_r - 1)^j (\rho_r - 1)^i \quad (3)$$

avec $\rho_r = \rho/\rho_c$, $T_r = T_c/T$ et b_{ij} sont des constantes relatives au CO_2 .

Les coefficients de viscosité et de conductivité thermique du fluide sont données par les équations proposées par Olchowiy et Sengers [4], composées de deux contributions non-linéaires additives en température et densité.

2.2. Méthode numérique

Le jet résultant de la détente, présente une succession de disque de Mach et de fortes recompressions qui imposent l'utilisation d'un schéma à capture de choc. L'intégration des équations du mouvement (2) est obtenue par un schéma Volume Fini implicite. En considérant un point du maillage, de coordonnées curvilinéaires $\xi = i \Delta \xi$ et $\eta = j \Delta \eta$ et à un

instant $t = n \Delta t$, la discrétisation des équations s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned} &\widehat{Q}_{i,j}^{n+1} - \widehat{Q}_{i,j}^n + \lambda^\xi \theta J_{i,j} [\widehat{F}_{i+1/2,j}^{n+1} - \widehat{F}_{i-1/2,j}^n] \\ &\quad + \lambda^\eta \theta J_{i,j} [\widehat{G}_{i,j+1/2}^{n+1} - \widehat{G}_{i,j-1/2}^n] \\ &= -\lambda^\xi (1 - \theta) J_{i,j} [\widehat{F}_{i+1/2,j}^n - \widehat{F}_{i-1/2,j}^n] \\ &\quad - \lambda^\eta (1 - \theta) J_{i,j} [\widehat{G}_{i,j+1/2}^n - \widehat{G}_{i,j-1/2}^n] - \Delta t \frac{\widehat{G}_{i,j}^n}{r_{i,j}} \quad (4) \end{aligned}$$

avec $\lambda^\eta = \frac{\Delta t}{\Delta \eta}$, $\lambda^\xi = \frac{\Delta t}{\Delta \xi}$.

Suivant les valeurs de θ , un schéma du premier ordre ($\theta = 1$) ou du second ordre ($\theta = \frac{1}{2}$) en temps peut être obtenu. Pour le calcul de solutions instationnaires, une approche semi-implicite ($\theta = \frac{1}{2}$) est alors préconisée. La discrétisation de la partie visqueuse des flux ne pose pas de problème majeur et est obtenue par un schéma de différence centrée précis au second ordre en espace. La discrétisation de la partie Euler des flux nécessite la résolution d'un problème de Riemann local du fait de la présence de solution discontinue. Pour ces termes, un schéma TVD (Total Variation Diminishing) de Harten et Yee [15] est alors employé. Ce schéma est appliqué dans les directions caractéristiques estimées localement à partir d'une approche de type solveur de Roe [12]. La difficulté majeure de l'algorithme vient alors du fait qu'il faut généraliser l'approche du solveur de Roe au cas des gaz réels et ainsi modifier l'état moyen à l'interface entre deux cellules (moyennes de Roe) en tenant compte de la variation du rapport des chaleurs spécifiques (γ). En suivant les travaux de Glaister [13] et Montagné et al. [14], des états moyens peuvent être trouvés, respectivement sur l'énergie interne et la célérité du son, qui satisfont aux contraintes primordiales de consistance et de conservation. La résolution du système d'équations est obtenue par linéarisation et effectuée en utilisant une méthode ADI (Alternating Direction Implicit). Dans chaque direction d'espace, l'inversion d'un opérateur tri-diagonal par bloc (4×4) est obtenue par un algorithme classique de Thomas.

2.3. Domaine d'étude et conditions aux limites

La buse est formée par une tuyère de différentes formes et de faibles dimensions, son diamètre ne dépasse pas $0,5 \times 10^{-3}$ m et sa longueur est de l'ordre de quelques millimètres. La chambre de détente est de section rectangulaire. La distance entre la buse et la plaque de dépôt (face à la sortie de la buse) est de l'ordre de 5×10^{-2} m. En raison de la symétrie axiale, le calcul est entrepris sur la moitié du domaine d'étude (Fig. 2).

A l'entrée de la buse, nous supposons que les variables thermodynamiques sont constantes et supérieures aux valeurs critiques ($P = 236,45 \times 10^5$ Pa, $T = 388$ K) alors que la dérivée axiale de la vitesse radiale et supposée nulle ($\partial w/\partial z = 0$). Pour ce qui concerne la composante axiale de la vitesse, elle est calculée en utilisant la théorie des caractéristiques sur l'onde acoustique lente en imposant une

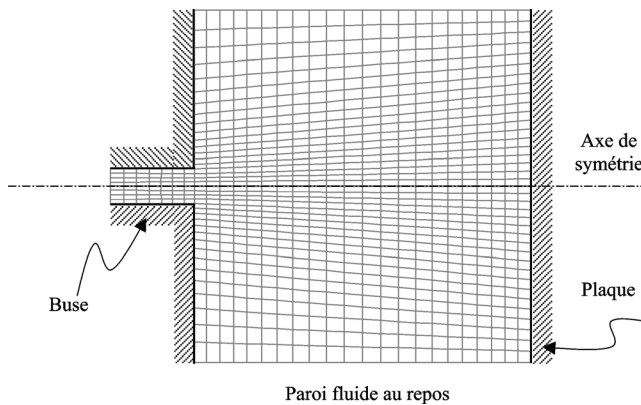


Fig. 2. Domaine d'étude et maillage.

condition de non réflexion. Au niveau de toutes les parois solides, nous imposons des conditions de non glissement ($u = w = 0$). La pression est déduite de la résolution de l'équation de quantité de mouvement projetée sur la normale à la paroi considérée. D'autre part, nous supposons négligeables les échanges énergétiques entre le fluide et la plaque de dépôt des particules et une condition adiabatique est par conséquent imposée sur cette frontière aval. Sur la surface libre latérale de la chambre de détente, nous supposons que les variations radiales des différentes variables conservatives sont nulles.

3. Résultats numériques

Le code de calcul a été testé avec une buse de forme cylindrique et une longueur de 10^{-2} m. Dans la chambre de détente, la solution numérique est initialisée avec du CO_2 au repos :

$$P_{\text{aval}} = 10^5 \text{ Pa} \quad \text{et} \quad T_{\text{aval}} = 313 \text{ K}$$

L'évolution du champ de vitesse au cours du temps, illustrée sur la Fig. 3, montre la formation d'une structure d'ondes de chocs dans la chambre de détente. Nous pouvons voir le phénomène classique et bien connu dans une configuration de jet surdétendu ; les ondes de détente en sortie de buse viennent se réfléchir sur la frontière du jet, à pression constante, pour se transformer en ondes de compression. La focalisation de ces ondes de compression forme une onde de choc latérale « choc en tonneau ». Avant la première intersection du choc en tonneau avec l'axe du jet, il se forme une très intense onde de choc droite, appelée « disque de Mach ». A ce niveau, la vitesse de l'écoulement subit une très forte variation. Ce processus peut alors se réaliser à nouveau plus en aval en formant ainsi des oscillations bien marquées de la frontière du jet. Ce processus s'atténue néanmoins du fait des effets de viscosité. Le jet impacte la plaque réceptrice en créant un écoulement radial. Le régime permanent de l'écoulement s'établit alors après quelques millisecondes.

Dans le cas où une solution stationnaire est recherchée, la convergence du calcul est jugée sur l'évolution des ré-

sidus en norme L_2 des variables conservatives ρ , ρu , ρw et ρE . La vitesse à l'entrée de la buse est initialement prescrite à une valeur arbitraire relativement faible (de l'ordre de $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Après convergence vers la solution stationnaire, nous avons vérifié que la vitesse d'injection calculée en entrée de buse est indépendante de sa valeur d'initialisation. La valeur de la vitesse axiale s'adapte pour satisfaire le débit imposé dès lors que la géométrie de la buse, la température et la pression sont imposées. Cette vitesse est donc une fonction de la géométrie de la buse et des conditions thermodynamiques en amont et en aval de cette dernière.

3.1. Effet du CFL et du maillage

Dans le but d'obtenir une solution stationnaire par résolution des équations gouvernant l'écoulement, le pas de temps est calculé à partir d'un coefficient de stabilité représenté par le nombre de Courant Friedrich Lévy, noté CFL. L'étude de l'effet du CFL a été entreprise pour quatre valeurs fixées $\text{CFL} = 1, 2, 3$ et 5 . En comparant les évolutions de la vitesse axiale le long de l'axe du jet obtenues à partir des 4 valeurs de CFL, nous remarquons que les calculs convergent vers pratiquement la même solution stationnaire (Fig. 4). Pour des valeurs de CFL supérieures à 5 , le calcul présente des difficultés de convergence expliquées par le fait que l'implicitation et la linéarisation employées ne permettent pas l'utilisation de grandes valeurs du CFL. Une convergence rapide et optimale vers une solution stationnaire et stable est obtenue pour une valeur du CFL égale à 5 et les solutions présentées dans la suite seront obtenues avec cette valeur.

Pour étudier l'influence du maillage sur la solution stationnaire, trois maillages (100×100 , 100×150 et 100×200) ont été utilisés tout en conservant les conditions thermodynamiques et géométriques inchangées. Sur la Fig. 5 est présentée la distribution le long de l'axe du jet de la composante axiale de la vitesse obtenue avec les 3 maillages. Une concordance très correcte est obtenue entre les différents maillages. Dans ce qui suit, un maillage 100×100 nœuds est retenu.

3.2. Étude des capillaires cylindriques

Afin de montrer l'effet des dimensions d'un capillaire cylindrique sur les paramètres hydrodynamiques de l'écoulement, nous avons testé différentes buses cylindriques dans les conditions thermodynamiques initiales déjà citées précédemment. Les longueurs des capillaires utilisés sont comprises entre 10^{-3} m et 10^{-2} m et les diamètres varient entre $40 \mu\text{m}$ et $120 \mu\text{m}$. La longueur de la chambre de détente est fixée à 4×10^{-2} m.

Les différentes distributions de la composante axiale de la vitesse (Fig. 6) montrent l'importance du diamètre des buses cylindriques sur le développement du jet dans la chambre de détente. Le disque de Mach se forme plus proche de la sortie de buse lorsque le diamètre de la buse augmente. Pour les

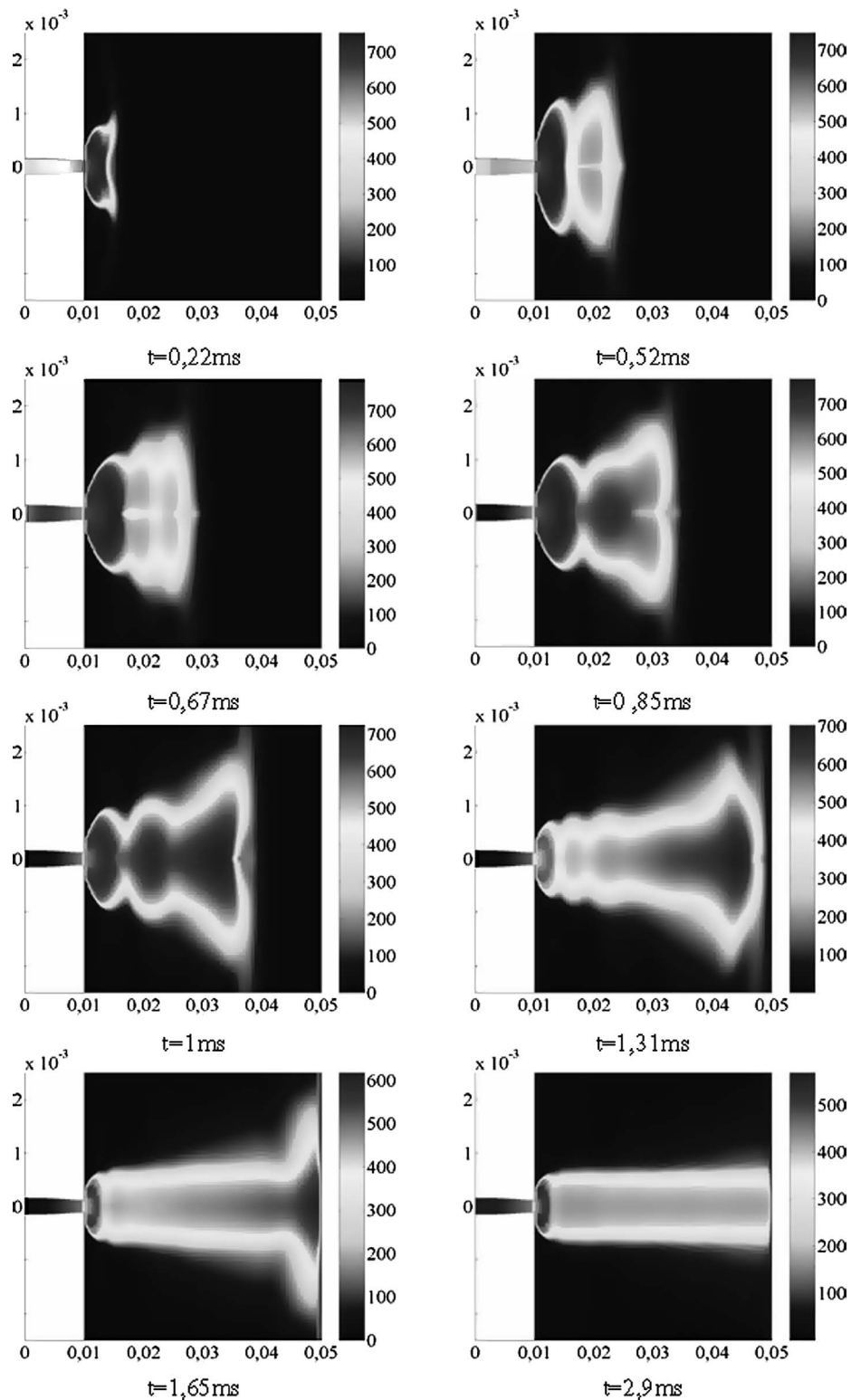


Fig. 3. Évolution temporelle du champ de vitesse.

plus petits diamètres, le disque de Mach se positionnant plus en aval de la buse, l'intensité de la vitesse atteinte est plus importante et la recompression est plus forte à la traversée du disque de Mach. Les effets d'inertie étant plus importants en aval des buses de faible diamètre, de plus amples

oscillations de la vitesse sur l'axe du jet et donc, de la frontière du jet, apparaissent moins atténuées par les effets visqueux.

Dans le cadre du procédé RESS, la nucléation des particules se produit lorsque le fluide perd ses propriétés su-

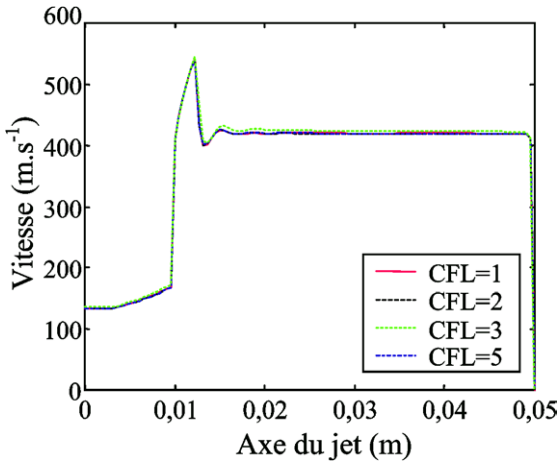


Fig. 4. Variation de la vitesse pour différentes valeurs du CFL.

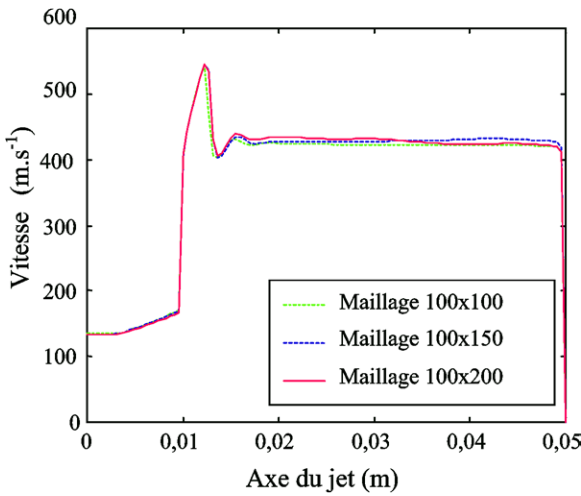


Fig. 5. Variation de la vitesse pour différents maillages.

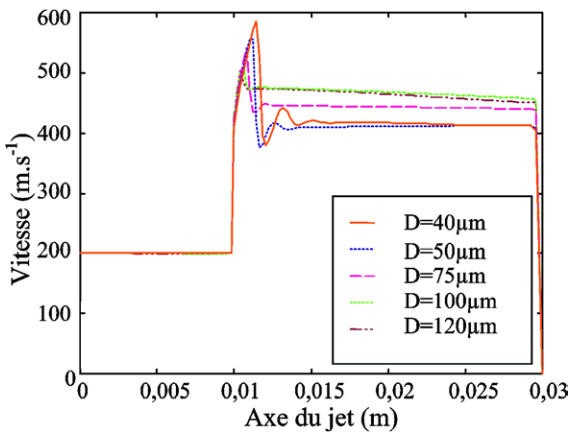


Fig. 6. Variation de la vitesse le long de l'axe du jet pour différents diamètres de la buse.

percritiques, en particulier de haute solubilité. La zone de nucléation peut être définie comme la région dans laquelle le coefficient de sursaturation (rapport des solubilités dynamique et à l'équilibre du soluté dans le CO₂) est supérieur

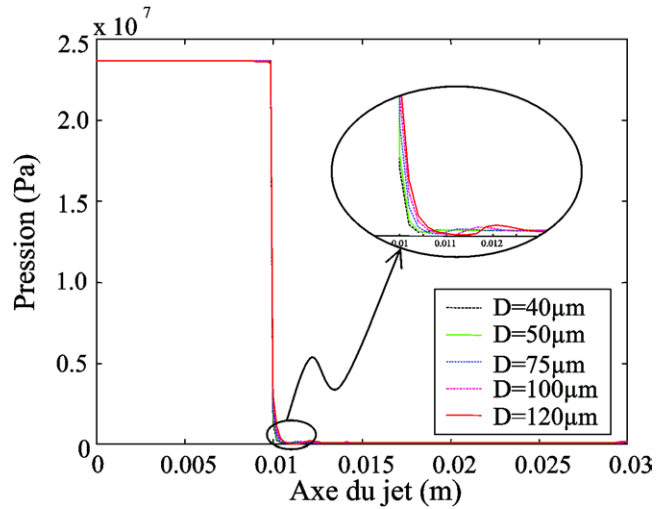


Fig. 7. Variation de la pression le long de l'axe du jet pour différents diamètres de la buse.

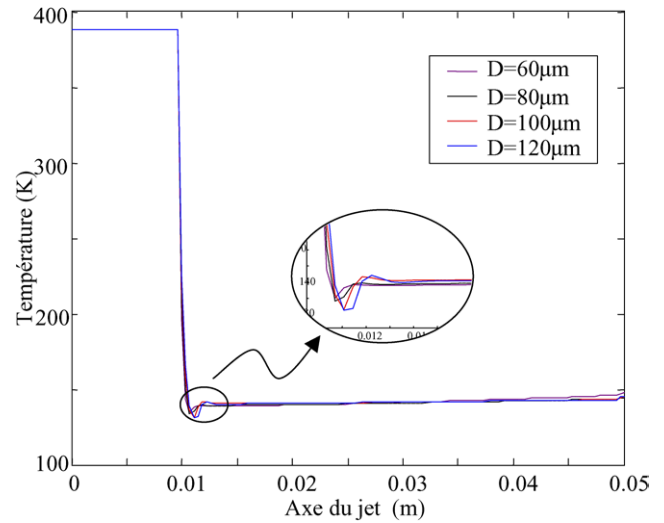


Fig. 8. Variation de la température le long de l'axe du jet pour différents diamètres de la buse.

à 1. Ce coefficient dépendant fortement des conditions thermodynamiques en amont de la buse et de leurs variations lors de la détente, il est donc important d'étudier les variations de pression et de température lors de la détente et, en particulier, leur sensibilité aux conditions géométriques de la buse. Les variations de pression et de la température le long de l'axe du jet, obtenues pour différents diamètres de buse montrent que la détente s'amorce un peu en amont de la sortie de buse (Figs. 7 et 8).

On caractérise les variations de la pression et de la température par deux paramètres sans dimension S_p et S_T égaux au rapport des écarts à la valeur critique respectivement de la pression et de la température, entre la section d'entrée et juste à l'aval de la section de sortie de la buse :

$$S_P = \frac{P_{\text{amont}} - P_c}{P_c - P_s}, \quad S_T = \frac{T_{\text{amont}} - T_c}{T_c - T_s}$$

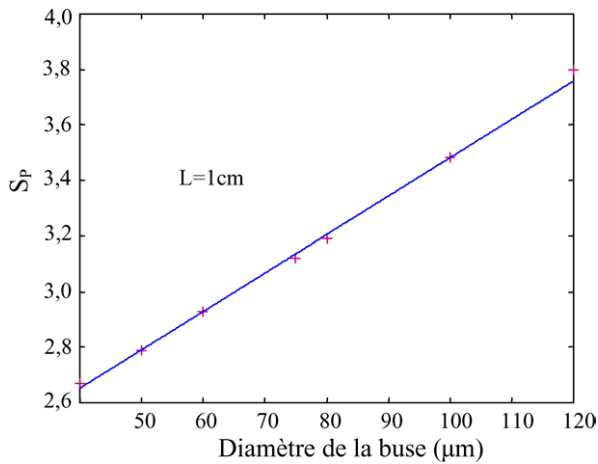


Fig. 9. Variation du coefficient S_p en fonction du diamètre du capillaire.

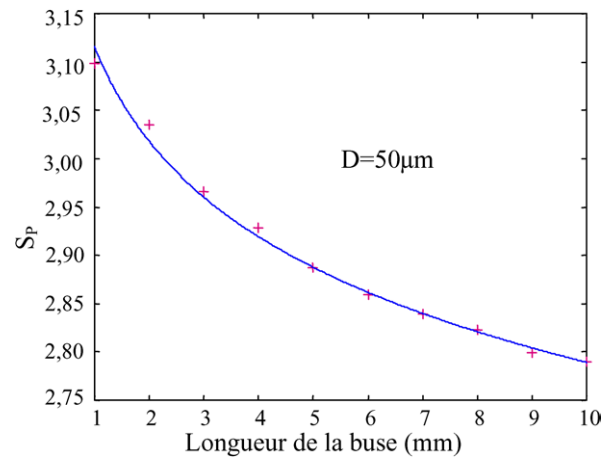


Fig. 10. Effet de la longueur du capillaire sur la variation du coefficient S_p .

Les courbes de variation de S_p et de S_T en fonction du diamètre du capillaire sont très proches de variations linéaires (Fig. 9) et les régressions linéaires sont données par les équations suivantes :

$$S_p = 1,38 \frac{D}{D_0} + 2,10 \quad \text{avec } D_0 = 100 \mu\text{m} \quad (5)$$

$$S_T = 0,485 \frac{D}{D_0} + 0,488$$

Ainsi, la pression et la température à l’entrée de la buse étant fixées, une augmentation du diamètre du capillaire engendre une diminution des écarts entre la pression et la température à la sortie de la buse et leurs valeurs critiques. Il faut remarquer que toutes les valeurs sont positives, prouvant que la valeur critique de la pression est atteinte dans la buse. La détente est donc plus importante dans le cas des plus petits diamètres de buse ; ceci est tout à fait en accord avec les variations de la vitesse juste en aval de la buse (Fig. 6). Dans le cas du RESS, la germination d’un soluté s’effectuerait plus près de la section de sortie de la buse lorsque le diamètre du capillaire augmente. Dans le cas des petits diamètres de buse, ceci peut poser des problèmes dans la pratique car la germination s’effectue au sein de la buse. Les particules nucléées pourraient obturer la buse, du moins en partie, réduisant le diamètre de passage et contribuant à une encore plus grande détente, donc à une nucléation s’effectuant encore plus en amont.

En conservant le diamètre constant ($D = 50 \mu\text{m}$), nous avons aussi fait varier la longueur du capillaire (de $L = 10^{-3}$ à 10^{-2} m). Nous constatons que les paramètres S_p et S_T présentent des variations modérées, en suivant des lois logarithmiques en fonction de la longueur de la buse (Fig. 10). Pour le diamètre de $50 \mu\text{m}$, ces variations sont données par les équations :

$$S_p = -0,15 \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) + 3,116 \quad \text{avec } L_0 = 10^{-3} \text{ m} \quad (6)$$

$$S_T = -0,079 \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) + 0,919$$

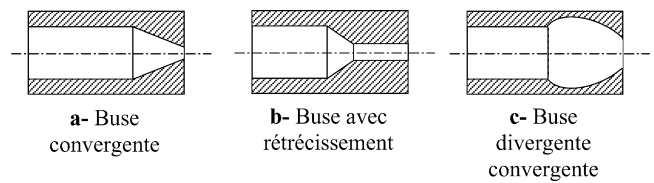


Fig. 11. Différentes formes de buses.

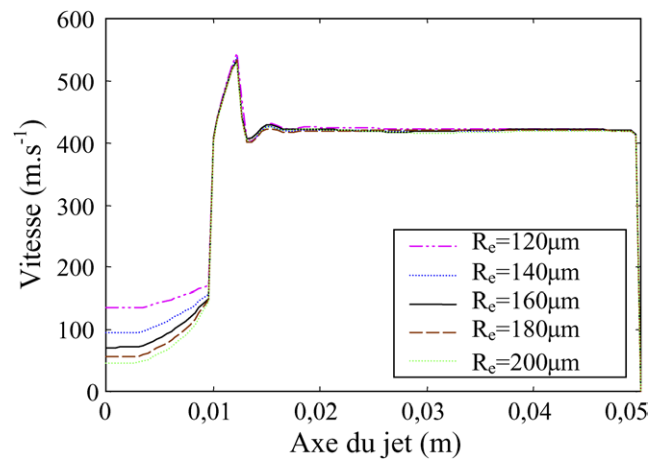


Fig. 12. Variation de la vitesse le long de l’axe du jet pour différents rayons d’entrée de la buse.

La plus grande détente est alors obtenue avec des capillaires relativement longs de faible diamètre.

3.3. Étude d’une buse convergente

Dans le but de montrer l’effet de la forme géométrique de la buse sur l’hydrodynamique du jet, nous avons étudié l’écoulement du fluide à travers une buse convergente de 1 cm de longueur, de rayon d’entrée R_e , de rayon de sortie R_s , qui présente une partie cylindrique de longueur 3×10^{-3} m (Fig. 11(a)).

Dans un premier temps, nous avons fait varier le rayon d’entrée R_e , tout en fixant le rayon de sortie R_s à $110 \mu\text{m}$.

La dimension de la section d'entrée ne semble avoir que très peu d'influence sur le développement du jet puisque, dans la chambre de détente, le jet garde la même structure pour les différentes valeurs de R_e (Fig. 12). Les courbes représentant les variations de la composante axiale de la vitesse le long de l'axe du jet, montrent que la vitesse d'injection du fluide à l'entrée de la buse est une fonction décroissante de R_e (Fig. 12). Comme la pression et la température sont fixées constantes à l'entrée de la buse, la vitesse axiale qui s'ajuste pour satisfaire le débit varie en fonction de la section d'entrée de buse ; c'est ce que montre la courbe (Fig. 13) représentant une variation de la vitesse d'entrée inversement proportionnelle au carré de R_e .

Dans ces mêmes conditions thermodynamiques, et pour un rayon d'entrée fixé ($R_e = 200 \mu\text{m}$), les champs de vitesses représentés sur la Fig. 14, montrent que le jet est de plus en plus fin lorsque R_s diminue et des oscillations plus importantes apparaissent lorsque le rayon de sortie de la buse est plus grand. L'influence de la section de sortie est beaucoup plus importante que celle de la section d'entrée de buse sur l'hydrodynamique du jet et par conséquent sur la croissance des particules qui pourrait se produire lors du procédé RESS. La distance entre la position du disque de Mach et la sortie de la buse est une fonction croissante du rayon de

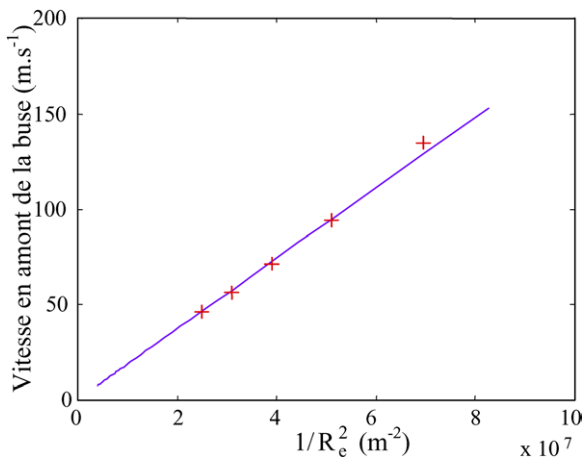


Fig. 13. Variation de la vitesse d'injection du fluide en fonction du rayon d'entrée de la buse.

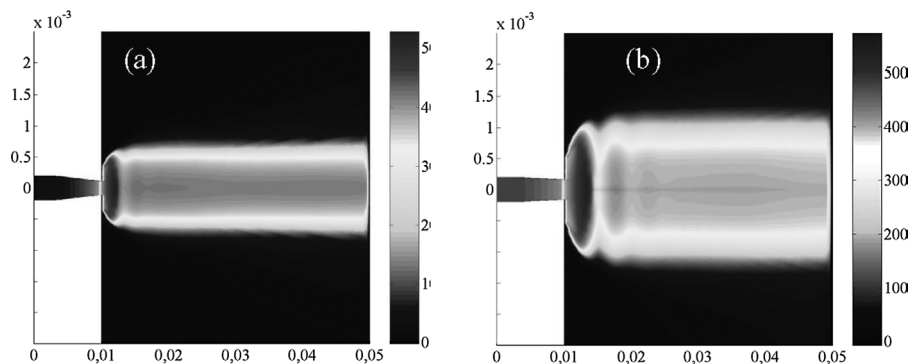


Fig. 14. Effet du rayon de sortie de la buse sur la structure du champ de vitesse : (a) $R_s = 110 \mu\text{m}$; (b) $R_s = 160 \mu\text{m}$.

sortie R_s (Fig. 15). Plus le disque de Mach est positionné en aval de la sortie de buse, plus les effets d'inertie sont dominants et plus apparaissent des oscillations (dues aux compressions-détentes successives) sur la distribution de vitesse (Fig. 15). Ces résultats sont en parfait accord avec les équations présentées par Helfgen et al. [9]. La courbe de variation de la vitesse d'injection du fluide en fonction du carré du rayon de sortie R_s (Fig. 16) peut être représentée par une fonction affine. On obtient une équation qui exprime la vitesse d'injection du fluide en fonction des rayons R_s et R_e :

$$V_{\text{amont}} = V_0(R_s/R_e)^2$$

où V_0 est une constante qui dépend des conditions thermodynamiques en amont et en aval, ainsi que des autres caractéristiques géométriques de la buse. Dans les conditions géométriques et opératoires adoptées la valeur de V_0 est $152 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette relation montre que le débit du fluide est proportionnel à la section de sortie de la buse convergente.

3.4. Autres formes de buses

Buse avec rétrécissement. Nous avons également étudié l'écoulement à travers une buse qui présente un rétrécissement de diamètre relativement brutal (Fig. 11(b)). La longueur de la buse est 10^{-2} m , son rayon d'entrée $160 \mu\text{m}$, son rayon de sortie $110 \mu\text{m}$ et le rétrécissement du diamètre s'étale sur une longueur de $2 \times 10^{-3} \text{ m}$. La courbe de variation de la vitesse sur l'axe du jet, montre que le fluide subit une première détente à l'intérieur de la buse au niveau du rétrécissement du diamètre (Fig. 17). Cependant, la pression et la densité du fluide sont des fonctions décroissantes de la section de la buse, ce qui rappelle le comportement d'un écoulement subsonique et isentropique d'un gaz parfait. Il s'ensuit une diminution de la densité et de la pression et par conséquent une diminution du pouvoir solvant au sein de la buse qui peut conditionner la germination et la croissance des particules avant la sortie de la buse. En faisant varier la position du rétrécissement de la buse, tout en gardant les mêmes conditions thermodynamiques et les mêmes rayons d'entrée et de sortie, on ne remarque aucune variation de la structure du jet dans la chambre de détente ou de la vitesse à l'entrée de la buse.

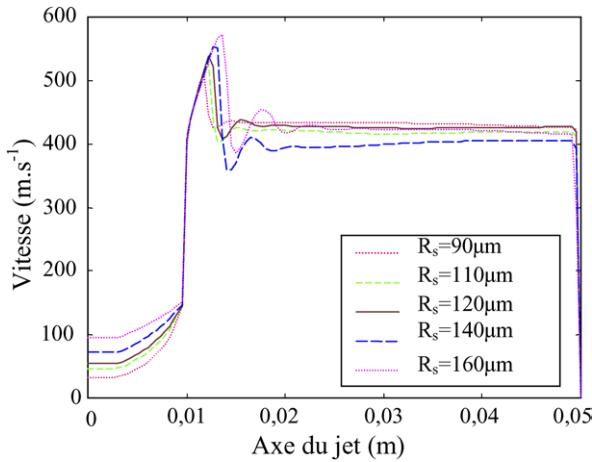


Fig. 15. Variation de la vitesse axiale pour différents rayons de sortie de la buse.

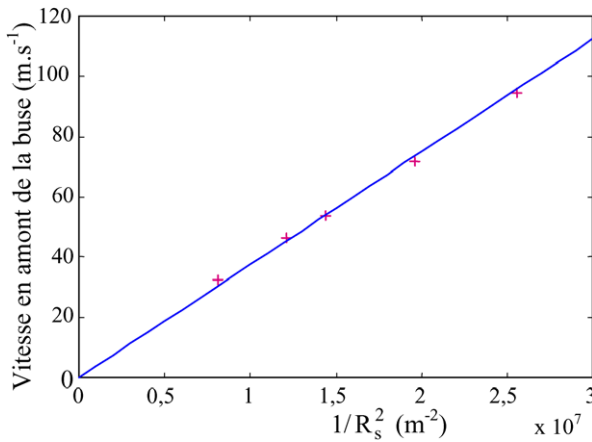


Fig. 16. Variation de la vitesse d'injection du fluide en fonction du rayon de sortie de la buse.

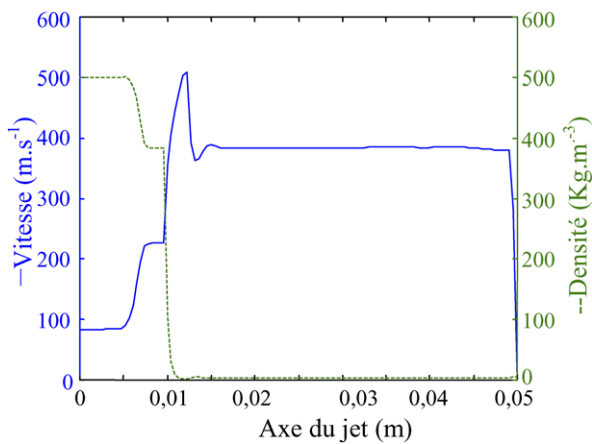


Fig. 17. Variation de la vitesse et de la densité sur l'axe d'un jet à travers une buse avec rétrécissement.

Buse divergente-convergente. On utilise une buse de 10^{-2} m de longueur et qui présente une partie divergente suivie d'une seconde convergente, des rayons d'entrée 160 µm et de sortie 110 µm et possédant une partie cylindrique de

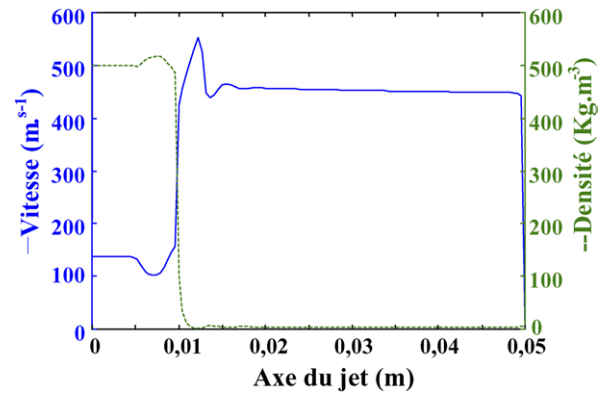


Fig. 18. Variation de la vitesse et la densité sur l'axe d'un jet à travers une buse divergente convergente.

longueur 5 µm (Fig. 11(c)). Le jet se propageant dans la chambre de détente garde la même structure que celle observée avec les autres géométries. A l'intérieur de la buse, la vitesse est une fonction décroissante de l'aire de la section de la buse. La pression et la densité du fluide augmentent au niveau de la partie divergente de la buse (Fig. 18), ce qui assure une augmentation du pouvoir solvant du fluide au sein de la buse et peut éviter une nucléation trop précoce dans la buse.

4. Conclusion

Une simulation numérique de la détente du dioxyde de carbone supercritique, lors du procédé RESS, a été effectuée afin de pouvoir contrôler les grandeurs hydrodynamiques caractérisant l'écoulement. L'évolution temporelle du champ de vitesse nous a permis de mettre en évidence la formation d'une structure d'ondes de chocs le long de l'axe du jet. L'effet du diamètre ainsi que celui de la longueur d'une buse capillaire de section cylindrique sur la structure du jet, ont été étudiés. Le débit d'un fluide supercritique ainsi que sa vitesse à l'entrée de la buse dépendent de la forme géométrique de cette dernière. La détente du fluide commence juste avant la section de sortie de la buse où une sursaturation de la solution peut avoir lieu. Afin d'avoir des conditions hydrodynamiques favorisant la sursaturation le plus proche possible de l'orifice, la forme divergente-convergente paraît être la géométrie la plus adéquate au procédé RESS. Cette étude ayant été effectuée en considérant un régime laminaire, il sera bon, à l'avenir, de vérifier si la prise en compte d'un régime turbulent modifie les conclusions. Pour apporter une première réponse, l'accélération de l'écoulement dans la buse et la très forte accélération en aval de celle-ci nous font penser que la transition n'a que peu de chance de se produire dans ces régions de l'écoulement, là où une grande partie de la dynamique propre au procédé RESS s'effectue. Nous avons donc une certaine confiance en nos résultats pour ce qui concerne la germination des particules. Par contre, juste en aval du disque de Mach, une transition dans le jet est for-

tement probable ; celle-ci conditionnerait alors la croissance et la morphologie des particules.

Abridged English version

Precipitation of solid particles resulting from a rapid expansion of the supercritical solution (RESS) process has recently been carried out to produce fine powders with homogeneous morphologies. Such a process is of particular interest for many industrial applications such as pharmaceutical, ceramic or food processing. Although the properties of the supercritical fluids have been known for a century [1], the fine powder generation process using supercritical fluids was undertaken in the last decades, firstly by Matson et al. [3]. Supercritical fluids (Fig. 1) exhibit the principal advantages, required in the RESS process, of both the typical solvent capacity of the liquids and the typical diffusion coefficients of the gas. The fluid most used in the RESS process is carbon dioxide in its supercritical phase because of its innocuous properties and its critical coordinates that can easily be attained ($P_c = 73.78 \times 10^5$ Pa and $T_c = 304.21$ K). When an organic compound is dissolved in a supercritical fluid to form a homogeneous solution, the RESS process consists of a rapid expansion of this homogeneous solution through a small nozzle to produce a micro-scale particle precipitation. Downstream from the nozzle in an expansion chamber, an expanded jet occurs which impinges on the end plate of the expansion chamber. During the rapid expansion, the supercritical fluid returns abruptly to its gas state by losing its solvent capacity. The nucleation of the organic compound can then take place so that very fine particles are produced and grow. Several experimental works on such a process have shown that the morphology of the particles and their size distribution (PSD) are highly related to both the flow conditions (mainly the temperature and pressure) and the geometrical parameters of the nozzle (design and sizes). From experimental results [5,6], it was demonstrated that the ratio between the length and the diameter of the nozzle has a great influence on the particle morphologies. Moreover, particles greater than the nozzle diameter can be produced meaning that there exists an evolution of the particle sizes along the jet. In addition to the influence of the expansion ratios, these experimental studies mainly showed the great influence of the nozzle geometry on the jet hydrodynamics. However, recording experimentally the dynamic of the jet and measuring the influence of some geometrical parameters are very difficult. This is one of the reasons why numerical studies have been conducted on the hydrodynamics of expanded jets to perform parametric studies on flow and geometrical conditions. Most of the numerical contributions [7–9] are based on a 1D stationary flow assumption. The cylindrical geometry was however taken into account by Ksibi et al. [10] who considered the unsteady flow development through and downstream of a cylindrical nozzle. Pursuing the former work initiated by Ksibi et al. [10], where

the simulation of the RESS of CO₂ through the nozzle with small diameter was considered, we present here a numerical contribution to investigate the influence of the geometrical characteristics of the nozzle on the jet hydrodynamics of the CO₂, initially at a supercritical state. As the nucleation and the growth of the micro-scale particles depend on the flow behavior inside and downstream of the nozzle, the main issue of this work is to draw some conclusions on what design of the nozzle is the most favorable for the RESS process. As a first step, we consider the laminar flow development, although the development of the jet probably occurs in the turbulent regime.

The numerical procedure is based on the resolution of the Navier–Stokes equations (1) coupled with the Altunin and Gadetskii equation of state (3). This equation of state, based on temperature and density polynomial functions, was chosen since it fits very well the IUPAC experimental results [11] up to the supercritical domain. More conventional equations of state (Van Der Waals, Peng–Robinson, Redlich–Kwong, for instance) give correct evolutions up to the critical point but substantially diverge, however, from the experimental results in the supercritical domain. We consider the unsteady flow development in axisymmetric geometries. The computational domain includes the nozzle and the expansion chamber closed by a flat plate normal to the nozzle axis (Fig. 2). At the inlet boundary of the nozzle, the pressure and the temperature are prescribed at supercritical values ($P = 236.45 \times 10^5$ Pa, $T = 388$ K) and the axial derivative of the radial velocity is set to zero. The axial component of the velocity is calculated from the characteristic variable along the low speed acoustic wave by assuming a non-reflecting boundary condition. On the solid walls, a no-slip condition is prescribed. The nozzle is maintained at a given temperature while the flat plate, at the right end of the expansion chamber, is isolated. On these walls, the pressure is then calculated by solving the momentum equation projected onto the normal to the wall direction. On the radial surface of the expansion chamber (Fig. 2), we consider an open fluid boundary and the radial variations of the conservative quantities are assumed negligible. To fit the geometry and the flow structure, the equations are written in curvilinear coordinates. The set of equations with the boundary conditions are solved by means of a finite volume technique. As Mach stem may take place close to the outlet of the nozzle when the over-expanded jet occurs, the discretization of the non linear fluxes is achieved by means of a shock capturing TVD scheme, based on a Roe–Riemann solver adapted to real gas effects [10,13–15].

The first test case is the expansion of carbon dioxide initially at a supercritical state, with a pressure ratio of 236. From the temporal evolution of the velocity field illustrated on Fig. 3, we can evaluate the transient time needed to reach the permanent regime. First, at the nozzle exit, the rarefaction waves reflect on the constant pressure boundary of the jet leading to the production of a barrel-shaped shock wave. Then, this barrel-shaped shock wave evolves gradually and

a Mach stem takes place close to the outlet of the nozzle, following by successive sharp recompressions within the core of the jet. The expanded jet impinges on the flat plate after some milliseconds and the permanent regime is then reached. The influence of the CFL number on the results has been undertaken for four CFL values ranging from 1 to 5 (Fig. 4). We found that the value $CFL = 5$ ensures an optimal convergence toward the steady state solution and the following results are obtained by using this value. The influence of mesh refinement in the radial direction has also been reviewed (Fig. 5). The grid using 100×100 nodes seems still sufficient to recover the general flow behavior.

The influence of the length and the diameter of a cylindrical nozzle on the jet hydrodynamics have first been studied. The capillary lengths vary from 10^{-3} m to 10^{-2} m and the diameters are in-between 40×10^{-6} and 120×10^{-6} m. The length of the expansion chamber is then set to 4×10^{-2} m. Fig. 6 shows the influence of the capillary diameter on the distribution of the axial velocity along the jet axis. As the diameter of the capillary is decreased, the Mach stem is located further downstream of the nozzle exit and the compression through the Mach stem increases due to inertial effects. In the RESS process, the nucleation occurs when the fluid loses its critical properties, which is highly correlated to the variations of the pressure (Fig. 7) and temperature (Fig. 8) during the expansion. These pressure and temperature variations are measured by using the following ratios:

$$S_P = \frac{P_{\text{inlet}} - P_c}{P_c - P_{\text{outlet}}}, \quad S_T = \frac{T_{\text{inlet}} - T_c}{T_c - T_{\text{outlet}}}$$

between the distances to the critical values of pressure and temperature at the *inlets* and *outlets* of the nozzle. These parameters increase linearly with the nozzle diameter (5), showing that the smaller the nozzle diameter the greater the expansion, which is in good agreement with the velocity distribution (Fig. 6). As the values of these ratios (S_P and S_T) are positive (Fig. 9), the critical values are reached upstream of the nozzle outlet; the germination may thus start in the capillary. During the RESS process, if a nucleated particle blocks at least a part of the capillary, the diameter is reduced and the expansion is amplified inducing a more upstream location of the germination which could lead to a harmful accumulation of particles. The influence of the length of the capillary was also studied by keeping the diameter constant ($D = 50 \times 10^{-6}$ m). The pressure and temperature ratios (S_P and S_T) decrease logarithmically as a function of the nozzle length (Fig. 9), showing that the longer the capillary, the greater the expansion.

To study the influence of the geometrical design of the nozzle on the jet hydrodynamics, a convergent nozzle is employed (Fig. 11(a)). Keeping first constant the radius at the outlet of the nozzle ($R_{\text{out}} = 110 \times 10^{-6}$ m), the nozzle radius at the inlet has only a very weak influence on the hydrodynamics of the jet (Fig. 12) though the axial component of the velocity at the inlet of the nozzle evolves, inversely proportional to R_{in}^2 (Fig. 13), to satisfy the flow

rate prescribed by imposing constant pressure and temperature at the inlet. Varying the nozzle exit radius (R_{out}) when the inlet radius is kept constant ($R_{\text{in}} = 200 \times 10^{-6}$ m) induces a great influence on the jet hydrodynamics (Fig. 14) as we can see on the axial velocity distribution along the jet axis (Fig. 15). This influence might condition the growth of the particles within the jet in the RESS process. As the exit radius is increased, the Mach stem is located further downstream of the nozzle exit, the inertial phenomena and, consequently, the oscillations on the axial velocity (induced by successive compression-expansion waves) are increased (Fig. 15). These results agree very well with those obtained by means of the equations introduced by Helfgen et al. [9]. To satisfy the flow rate prescribed, the axial velocity at the nozzle inlet surface scales as (Fig. 16): $V_{\text{inlet}} = V_0(R_{\text{out}}/R_{\text{in}})^2$ where V_0 is a constant depending on both the thermodynamic conditions of the expansion and the geometrical characteristics of the nozzle; for the present conditions $V_0 = 152 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Other nozzles with different geometrical design have also been tested. A nozzle with a localized constriction (Fig. 11(b)) induces two successive expansions; the first occurs at the constriction location while the second is classically situated at the nozzle exit, as we can see on the axial velocity and density distributions along the jet axis (Fig. 17). This kind of nozzle geometry does not seem suitable to the RESS process because germination of particles occurring at the first expansion location might lead to the closing up of the nozzle that could have disastrous consequences. A divergent-convergent capillary (Fig. 11(c)) seems to be more suitable to the RESS process than the convergent nozzles because a weak expansion takes place within the divergent-convergent nozzle (Fig. 18) and the pressure and density slightly increase. This geometrical configuration may thus prevent a premature particle nucleation within the capillary.

In conclusion, for the RESS process, the most suitable nozzle design tested in this study is the divergent-convergent capillary that facilitates hydrodynamic conditions which can induce the small particle germination as nearest as possible to the nozzle exit. This study was undertaken in the laminar regime; it will be important, in a future work, to check the validity of this conclusions. However, we could remark that most of the dynamics of the RESS process occurs in a flow region dominated by large acceleration where it is unlikely to encounter laminar-turbulent transition. This transition probably occurs downstream of the Mach stem after the large deceleration. Thus, we think that the present results mimic with confidence the hydrodynamics of a jet regarding the germination of small particles in the RESS process.

Références

- [1] J.B. Hannay, J. Hogarth, On the solubility of solids in gases, Proc. Roy. Soc. London 29 (1879) 324.

- [2] V.J. Krukonic, Supercritical fluid nucleation of difficult-to-comminute solids, in: Annual Meeting AIChE, San Francisco, November, 1984, p. 140f.
- [3] D.W. Matson, R.C. Peterson, R.D. Smith, Production of powders and films by the rapid expansion of supercritical solutions, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1919–1928.
- [4] G.A. Olchoway, J.V. Sengers, Crossover from singular to regular behaviour of the transport properties of fluids in critical region, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1) (1988) 15–18.
- [5] J.W. Tom, P.G. Debenedetti, Particle formation with supercritical fluids—a review, *J. Aerosol Sci.* 22 (1991) 555–584.
- [6] A.K. Lele, A.D. Shine, Morphology of polymers precipitated from a supercritical solvent, *AIChE J.* 38 (5) (1992) 742–752.
- [7] X. Kwauk, P.G. Debenedetti, Mathematical modelling of aerosol formation by rapid expansion of supercritical solutions in a converging nozzle, *J. Aerosol Sci.* 24 (4) (1993) 445–469.
- [8] E. Reverchon, P. Pallado, Hydrodynamic modeling of the RESS process, *J. Supercritical Fluids* 9 (1996) 216–221.
- [9] B. Helfgen, M. Türk, K. Schaber, Hydrodynamic and aerosol modelling of the rapid expansion of supercritical solutions (RESS-process), *J. Supercritical Fluids* 26 (2003) 225–242.
- [10] H. Ksibi, C. Tenaud, P. Subra, Y. Garrabos, Numerical simulation of rapid expansion of supercritical fluid, *European J. Mech. B/Fluids* 15 (4) (1996) 569–596.
- [11] V.V. Altunin, O.G. Gadetskii, Method of formulating the fundamental equations of state for pure substances from varied experimental data, *Teplofizika Vysokikh Temperatur* 9 (3) (1971) 527–534.
- [12] P.L. Roe, Approximate Riemann solvers, parameter vectors and difference schemes, *J. Comput. Phys.* 43 (1981) 357–372.
- [13] P. Glaister, An approximate linearised Riemann solver for the Euler equations for real gases, *J. Comput. Phys.* 74 (1988) 382–408.
- [14] J.L. Montagné, H.C. Yee, M. Vinokur, Comparative study of high-resolution shock-capturing schemes for a real gas, in: 7th GAMM Conference on Numerical Methods in Fluids Mechanics, Louvain-la-neuve, Belgium, September, 1987.
- [15] A. Harten, H.C. Yee, Implicit TVD schemes for hyperbolic conservation laws in curvilinear coordinates, *AIAA J.* 25 (1986) 266–274.