

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

**PRODUCTION DU FROID PAR ADSORPTION-ETUDE DU
TRANSFERT DE CHALEUR ET DE MASSE DANS UN LIT
D'ADSORBANT**

Présenté par M^{elles} :

AMIR SOUMIA

GUCIOUEUR EI-ALIA

Encadré par :

Dr. OUZZANE Slim.

Année universitaire 2019/2020

REMERCIEMENTS

*Avant tout nous remercions **ALLAH** qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour compléter ce modeste travail.*

*Une grande part de nos remerciements est destinée à notre promoteur **Dr.Slim Ouzzane**. Tout d'abord, pour son accord pour nous encadrer, ensuite de nous avoir apporté son aide, et pour ses précieux conseils, ses critiques constructives pour réaliser ce mémoire.*

Nos remerciements s'adressent également tous les membres de jury, pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

*Un grand remerciement à nos **chers parents** pour leurs prières et leurs gestes précieux pour nous*

En fin nous remercions tous ceux qui nous aident de près et de loin à la réalisation de ce travail.

*Un grand remerciement pour tous mes collègues de la promotion 2019/2020 ainsi pour le département **génie des procédés** .*

ملخص

الهدف من هذا العمل هو محاكاة جهاز التبريد من خلال دراسة حركية الإمتزاز و إنتاج البرد من خلال تطورات درجات حرارة الممتزات و كمية الممتزات و درجة حرارة المبخر المتصل بمفاعل الإمتزاز. هذه المحاكاة تعتمد على نموذج رياضي مكون من موازين الطاقة و الكتلة و نموذج التوازن. النتائج التي تم الحصول عليها متشابهة من الناحية النوعية إلى الباحثين الآخرين. وجود مقاومة الكتلة لها تأثير ضئيل على إنتاج البرد و تمنع الممتزات من الوصول إلى درجات حرارة عالية جدا. أثبت زوج الفحم الناشط على شكل عصية / الإيثانول أنه كذلك أكثر كفاءة من زوج الفحم الناشط على شكل شرائح/ الميثانول حيث توصلنا إلى درجة حرارة -19° مئوية بالنسبة للأول و -9° مئوية بالنسبة للثاني.

الكلمات المفتاحية : الإمتزاز، التبريد، المحاكاة

Résumé

L'objet de ce travail est la simulation d'un dispositif de réfrigération par l'étude des cinétiques d'adsorption et de production de froid à travers les évolutions des températures de l'adsorbant, de la quantité d'adsorbate et de la température de l'évaporateur relié au réacteur d'adsorption. Cette simulation est basée sur un modèle mathématique constitué des bilans d'énergie et de masse et du modèle d'équilibre. Les résultats obtenus sont similaires, qualitativement, à ceux d'autres chercheurs. La présence d'une résistance massique influe peu sur la production de froid et empêche l'adsorbant d'atteindre des températures très élevées. Le couple CAB/éthanol s'est avéré plus performant que le couple CAL/méthanol puisqu'on a atteint une température de -19°C pour le premier et -9°C pour le second.

mots clés : adsorption , réfrigération, simulation

Abstract

The objective of this work is the simulation of a refrigeration device by the study adsorption and cold production kinetics through the evolutions the temperatures of the adsorbent, the amount adsorbate and the temperature of the evaporator connected to the adsorption reactor. This simulation is based on a mathematical model made up of energy balances and mass and the equilibrium model. The results obtained are similar, qualitatively, to those of other researchers. The presence of resistance mass has little influence on the production of cold and prevents the adsorbent reach very high temperatures. The CAB / ethanol pair has proven to be more efficient than the CAL / methanol pair since we have reached a temperature of -19 °C for the first one and -9°C for the second.

Keywords : adsorption, refrigeration, simulation

SOMMAIRE

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE 1 : PRODUCTION DE FROID PAR ADSORPTION

1.1. Principe de production du froid par adsorption.....3

1.1.1. Schéma de base d'un réfrigérateur solaire à adsorption.....3

1.1.2. Principe de fonctionnement.....4

1.1.3. Coefficient de performance.....5

a. COP intrinsèque.....5

b. COP solaire.....5

c. COP thermique.....6

1.2. Couples adsorbant/adsorbat6

1.2.1. Principaux adsorbants6

1.2.2. Principaux adsorbats ou réfrigérants.....7

1.3. Prototypes de machines à adsorption7

1.3.1. Modèle avec capteur-générateur tubulaire7

1.3.2. Réfrigérateur solaire à adsorption transportable.....8

1.3.3. Système hybride.....9

1.3.4. Machine frigorifique couplé à un caloduc annulaire.....10

1.3.5. Autres exemples.....11

CHAPITRE 2 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Généralités sur l'adsorption.....12

2.1.1. Adsorption physique ou physisorption.....12

2.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	12
2.2. Modèles d'adsorption.....	13
2.2.1. Modèle de polanyi.....	13
2.2.2. Modèle de Dubinin.....	13
a. Equation de Dubinin-Radushkevich.....	14
b. Equation de Dubinin-Astakhov.....	15
2.3. Critères de choix d'un couple adsorbant /adsorbat.....	16
2.4. Transfert de chaleur et de masse dans un milieu poreux.....	16
2.4.1. Transfert de chaleur.....	17
2.4.2. Transfert de masse.....	17
2.5. Travaux antérieurs	18

CHAPITRE 3 : MODELISATION MATHMATHIQUE

3.1. Description du montage expérimental.....	22
3.2. Protocole opératoire.....	24
3.2.1 Etude cinétique d'adsorption.....	24
3.2.2. Production du froid.....	24
3.3. Hypothèses de travail.....	25
3.4. Bilans de chaleur et de maasse.....	25
3.4.1. Etude de la cinétique d'adsorption.....	25
a. Adsorption sans transfert de masse.....	25
b. Adsorption avec transfert de masse.....	26
3.4.2. Etude de la cinétique de production de froid.....	27
a. Production de froid sans transfert de masse.....	27
b. Production de froid avec transfert de masse.....	27
3.5. Programme de résolution.....	28
3.5.1. Méthode de résolution	28
3.5.2. Programmes de calcul.....	29

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Cinétique d'adsorption.....	32
4.1.1. Adsorption sans résistance massique.....	32
4.1.2. Adsorption avec transfert de masse.....	35
4.1.3. Effet du coefficient de transfert de masse sur les cinétiques.....	38
4.2. Cinétique de production de froid.....	39
4.2.1. Production de froid par adsorption sans résistance massique.....	39
4.2.2. Production de froid par adsorption en présence de résistance massique.....	41
4.2.3. Effet du coefficient de transfert de masse sur les cinétiques (production de froid).....	43
CONCLUSION.....	46
ANNEXES.....	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	56

NOMENCLATURE

Caractères latins

Symbole	Désignation	Unités
A	Potentiel de Polyani	kJ.kg^{-1}
A_0	Constante dépendant de la structure poreuse	-
A_n	Surface d'échange	m^2
C_{ps}	Capacité calorifique de l'adsorbant	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
C_{pl}	Capacité calorifique de l'adsorbat liquide	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
COP	Coefficient de performance	-
COP_i	Coefficient de performance intrinsèque	-
COP_s	Coefficient de performance solaire	-
COP_{th}	Coefficient de performance thermique	-
D	Constante caractéristique du couple adsorbant/adsorbat.	-
D_e	Diffusivité massique effective	m^2s^{-1}
D_k	Diffusivité massique de Knudsen	m^2s^{-1}
H	Constante de Henry	-
K_m	Coefficient de transfert de masse	s^{-1}
k	Caractère d'affinité du couple adsorbant/adsorbat	-
L_{ads}	Chaleur latente d'adsorption	kJ.kg^{-1}
L_v	Chaleur de vaporisation	kJ.kg^{-1}
M	Masse molaire	g.mol^{-1}
m	Masse adsorbée	kg
m_s	Masse d'adsorbant solide	kg
n	Paramètre ajustable de l'équation de D-A	-
P	Pression dans le système	Pa
P_s	Pression de saturation correspondant à la température de l'adsorbant T	Pa
R	Constante des gaz	$\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
R_{th}	Résistance thermique	$^{\circ}\text{C.W}^{-1}$
T	Température	K

T_s	Température de saturation correspondant à la pression P dans le système	K
T_{ad}	Température d'adsorbant	$^{\circ}C$
T_{ev}	Température de l'évaporateur	$^{\circ}C$
T_c	Température du fluide caloporteur	$^{\circ}C$
T_{ads}	Température adsorbée	$^{\circ}C$
T_{des}	Température de désorption	$^{\circ}C$
t	Temps	s
W	Volume adsorbé	m^3
W_0	Volume maximal adsorbable	m^3
x	Capacité d'adsorption	$kg.kg^{-1}$
x_0	Capacité maximale d'adsorption à $T=T_s$	$kg.kg^{-1}$
Q_{ev}	La quantité de froid produit	J
E	Irradiation dans le plan du capteur	J/m^2
Caractères grecs		
β	Coefficients d'affini	-
ε	Porosité du lit d'adsorbant	-
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$

Indices

ads : adsorbant
ev : évaporateur
fin : final
i : initial
p : pores
s : saturante
t : totale
o : initiale

Abréviations

CAB : Charbon actif en bâtonnet.
CAL : Charbon actif en lamelle.
D-A : Dubinin-Astakhov.

D-R : Dubinin-Raduskhevich.

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1: Schéma de base d'un réfrigérateur solaire à adsorption fonctionnant avec deux demi cycles.	4
Figure 1.2 : Schéma du capteur solaire à tubes utilisé par Mimet	8
Figure 1.3 : Réfrigérateur solaire à adsorption de Mayor	8
Figure 1.4 : Vue éclatée d'un tube de l'adsorbeur	9
Figure 1.5: Schéma du système hybride chauffe-eau et réfrigérateur solaires	10
Figure 1.6 : Machine frigorifique couplé à un caloduc	11
Figure 2.1: Zone inter faciale gaz solide	12
Figure 2.2 : The effect of ACF (A-20) apparent density on instantaneous adsorption capacity	19
Figure 2.3 : Variation de la température du lit de charbon ACF (A-20) avec le temps - (Evolutions des températures en haut, au centre et en bas du réacteur)	19
Figure 2.4 : Charbon actif en lamelles (CAL)	20
Figure 2.5 : Cinétiques de transfert de chaleur et de masse à température de paroi fixée – Les deux températures sont mesurées à deux profondeurs différentes	20
Figure 2.6 : Charbon actif en bâtonnets (CAB)	20
Figure 2.7 : Cinétique de transfert de chaleur et de masse à température de paroi fixée (résultats de Beneddine)	21
Figure 2.8 : Cinétique de transfert de chaleur et de masse à température de paroi fixée (résultats de Hamzaoui)	21
Figure 3.1 : Dispositif expérimental pour l'étude de la cinétique d'adsorption et de la production de froid	23
Figure 3.2 : Organigramme de résolution	31
Figure 4.1 : Cinétiques d'adsorption et thermique pour le couple CAL/méthanol (sans transfert de masse)	33
Figure 4.2 : Cinétiques d'adsorption et thermique pour le couple CAB/éthanol (sans transfert de masse)	33

Figure 4.3 : Evolution des températures de l'adsorbant sans résistance massique (comparaison entre les deux couples)	34
Figure 4.4 : Evolution des quantités d'adsorbats sans résistance massique (comparaison entre les deux couples)	35
Figure 4.5 : Cinétiques d'adsorption et thermique pour le couple CAL/méthanol (avec transfert de masse)	36
Figure 4.6 : Cinétiques d'adsorption et thermique pour le couple CA/éthanol (avec transfert de masse)	36
Figure 4.7 : Evolution des températures de l'adsorbant en présence de résistance massique (comparaison entre les deux couples)	37
Figure 4.8 : Evolution des quantités d'adsorbats en présence de résistance massique (comparaison entre les deux couples)	37
Figure 4.9 : Cinétique thermique durant l'adsorption – Effet de K_m	38
Figure 4.10 : Cinétique d'adsorption – Effet de K_m sur la quantité adsorbée)	39
Figure 4.11 : Evolution de la température de l'adsorbant durant la cinétique de production de froid (sans transfert de masse)	40
Figure 4.12 : Evolution de la quantité d'adsorbat durant la cinétique de production de froid (sans transfert de masse)	40
Figure 4.13 : Evolution de la température de l'évaporateur (production de froid sans transfert de masse)	41
Figure 4.14 : Evolution de la température de l'adsorbant durant la cinétique de production de froid (en présence de transfert de masse)	42
Figure 4.15 : Evolution de la quantité d'adsorbat durant la cinétique de production de froid (en présence de transfert de masse)	42
Figure 4.16 : Evolution de la température de l'évaporateur (production de froid avec transfert de masse)	43
Figure 4.17 : Evolution de la température d'adsorbant (production de froid – effet de K_m)	44
Figure 4.18 : Evolutions de quantité adsorbée (production de froid – effet de K_m)	44
Figure 4.19 : Evolutions de la température d'évaporateur (production de froid – effet de K_m)	45

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants	6
Tableau 1.2 : Propriétés des adsorbats utilisés dans la production de froid	7

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Le secteur du froid revêt une importance particulière pour tout développement économique, Il représente un enjeu énergétique évident : 10 à 15 % de l'énergie électrique produite dans les pays industrialisés sont consommés pour cet usage. L'utilisation à cette fin, concerne une large diversité de secteurs : domestique, transport, santé, industrie agro-alimentaire, chimique... L'utilisation de fluides frigorigènes destructeurs pour la couche d'ozone et les énergies fossiles responsables de l'effet de serre qui provoque le réchauffement climatique a poussé les industriels et les scientifiques chercheurs d'autres voies pour la production de froid.

Dans les pays en développement, l'utilisation des systèmes solaires par les populations rurales dispersées et qui constituent la partie la plus pauvre du pays, pourrait contribuer à élever leur niveau de vie, à endiguer l'exode rurale et à atténuer les déséquilibres sociaux de plus en plus menaçants. Parmi les procédés de transformations thermiques de l'énergie solaire, la réfrigération solaire est l'application la plus indiquée pour le stockage des denrées alimentaires et des produits pharmaceutiques surtout quand on sait que l'énergie nécessaire est bas niveau et ne sert qu'à la régénération de l'adsorbant. Par ailleurs, l'Algérie est un pays où le potentiel solaire est très important. Il est donc primordial d'exploiter cette ressource naturelle notamment dans le domaine de la production de froid.

La technologie utilisant l'adsorption est une voie très prometteuse aussi bien pour les systèmes frigorifiques que pour les pompes à chaleur. Elle repose sur l'adsorption d'un fluide réfrigérant qui est l'adsorbat, par un adsorbant solide qui joue, par analogie aux réfrigérateurs classiques, un double rôle : un compresseur durant la phase de désorption-condensation et un détendeur durant la phase d'adsorption-évaporation dans un cycle intermittent.

Les principaux axes de recherche concernent l'appareillage qui doit assurer une efficacité énergétique et les couples adsorbants/adsorbats.

Des pompes à chaleur ont déjà été commercialisées mais les réfrigérateurs sont toujours au stade de prototype même si certains sont en exploitation comme on verra plus loin.

La simulation du fonctionnement des appareils permet, à moindres coûts, d'étudier leurs comportements en faisant varier les conditions opératoires, le couple adsorbant/adsorbat.

Dans cette étude, on se propose de simuler le fonctionnement d'une petite installation de laboratoire conçue pour étudier les propriétés adsorptives et énergétiques de divers couples adsorbants/adsorbats.

Le présent mémoire est composé de quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur la production de froid par adsorption et les prototypes réalisés par divers chercheurs.
- Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption, les modèles d'équilibre d'adsorption, les différents adsorbants et leurs caractéristiques ainsi qu'au transfert de chaleur et de masse dans un milieu poreux.
- La description du dispositif expérimental qui sera simulé et les protocoles opératoires ainsi que la modélisation mathématique de son fonctionnement feront l'objet du troisième chapitre.
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats de la simulation et leurs interprétations.

CHAPITRE I
PRODUCTION DE FROID PAR
ADSORPTION

Introduction

La production de froid par adsorption a permis de réaliser des prototypes de réfrigérateurs solaires à adsorption ne nécessitant aucune source d'énergie ni appoint énergétique en dehors du soleil. Cependant, ces réfrigérateurs fonctionnent avec un cycle intermittent jour/nuit puisqu'ils produisent le froid utile durant la nuit et le jour, l'adsorbant est régénéré par chauffage solaire direct. Les réfrigérateurs à adsorption fonctionnant en cycle continu sont nécessairement munis de pompes et utilisent donc, l'énergie électrique.

L'étude de la conversion de l'énergie thermique, pour un processus de production de froid fait intervenir des échanges entre trois phases : vapeur, liquide et solide. Elle fait appel à des disciplines variées, en particulier la thermique, la thermodynamique et la physico-chimie des surfaces. Ces systèmes utilisent des procédés de conversion directe de l'énergie thermique de la source chaude en énergie frigorifique utilisable au puits froid [1].

1.1. Principe de production du froid par adsorption

Le terme "faire du froid" n'est, physiquement parlant, pas exact car le mode de fonctionnement est de retirer la chaleur existante à un milieu, ce qui entraîne son refroidissement, et non d'injecter du froid dans ce milieu [2].

Les machines à cycle inverse à adsorption solide constituent un sujet de recherche toujours d'actualité. Elles présentent une alternative intéressante en raison de la bonne réversibilité des réactions d'adsorption et de la simplicité de réalisation technologique [3].

1.1.1. Schéma de base d'un réfrigérateur solaire à adsorption

La figure (1.1) présente un schéma de base d'un réfrigérateur solaire à adsorption fonctionnant avec un cycle intermittent jour/nuit. Il est constitué des éléments suivants :

- Un capteur solaire constituant le générateur ou réacteur, rempli d'adsorbant chauffé par les rayons du soleil ou refroidi par l'air.
- Un condenseur refroidi par l'air ou par l'eau.
- Un vase de récupération de l'adsorbat condensé.
- Un évaporateur contenant le réfrigérant et qui est placé dans une caisse isolante constituant la chambre froide.

- Des vannes permettant de changer de circuit et d'isoler les différents éléments.

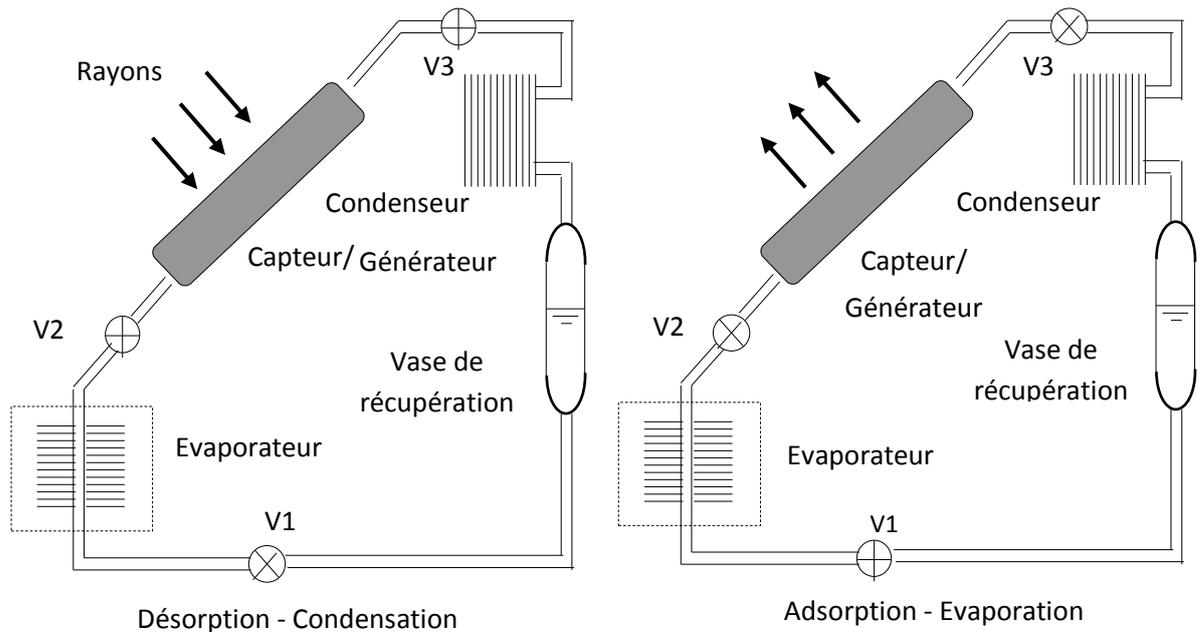


Figure 1.1: Schéma de base d'un réfrigérateur solaire à adsorption fonctionnant avec deux demi cycles.

1.1.2. Principe de fonctionnement

Le réfrigérateur solaire à adsorption fonctionne selon un cycle intermittent jour/nuit alternant des phases de désorption/condensation (diurnes) et des phases d'adsorption/évaporation (nocturnes). Pendant le jour, le générateur est en communication avec le condenseur. Les rayons du soleil chauffent l'adsorbant et l'adsorbat qu'il contient, la température et la pression augmentent progressivement dans le capteur. Lorsque cette dernière atteint la pression de saturation correspondant à la température du condenseur, la désorption commence et les vapeurs désorbées se condensent et sont acheminées par gravité vers le vase de récupération. L'adsorbant a joué le rôle de compresseur chimique.

En fin d'après-midi, la température et la pression baissent dans le générateur, le réfrigérant contenu dans le vase récupération est acheminé vers l'évaporateur. Ce dernier est mis en communication avec le générateur. La température et la pression continuent de baisser. Lorsque la pression atteint la valeur de saturation correspondant à la température de l'évaporateur, l'adsorption commence et avec elle l'évaporation qui produit le froid nécessaire. L'adsorbant a joué le rôle de détendeur chimique. Cette phase se prolonge jusqu'au matin [4].

1.1.3. Coefficient de performance

Pour caractériser l'efficacité d'un système thermo-frigorifique, le critère utilisé est généralement le coefficient de performance (COP). Cependant, les expressions du COP diffèrent selon les chercheurs.

a) COP intrinsèque

Le coefficient de performance intrinsèque défini par Luo et col [9] , sert à caractériser les performances du couple adsorbant/adsorbat indépendamment du type d'installation qui diffère d'un procédé à un autre. Il est défini conformément au cycle par :

$$COP_i = \frac{H_1}{H_2 + H_3 + H_4} \quad (1.1)$$

Avec :

H₁ : effet utile de réfrigération

H₂ : chaleur latente de désorption

H₃ : chaleur sensible de l'adsorbat

H₄ : chaleur sensible de l'adsorbant

b) COP solaire

Comme pour les systèmes basés sur un cycle à compression, la performance des machines de froid solaire s'évalue à l'aide du COP. Le COP solaire est défini comme étant le rapport entre la quantité de froid produit (Q_{ev}) et le rayonnement solaire capté par le capteur, durant une période donnée (E) [10] :

$$COP_s = \frac{Q_{ev}}{E} \quad (1.2)$$

E : Irradiation dans le plan du capteur [J/m^2],

Il est difficile de donner une valeur définie de COP_s pour une machine de réfrigération à adsorption. En effet, le COP_s évolue grandement en fonction de la température extérieure et de l'irradiation. Le COP_s moyen journalier des systèmes à adsorption se situe entre 0,10 et 0,18. Un réfrigérateur classique alimenté par une installation photovoltaïque possède un COP global du même ordre de grandeur.

c) COP thermique

Nous désignons par coefficient de performance thermique (COP_{th}), le rapport de l'énergie frigorifique (Q_{ev}) que produit l'évaporation de la quantité totale de frigorigène désorbée à l'énergie totale consommée pour recycler cette quantité (Q_{reg}) :

$$COP_{th} = \frac{Q_{ev}}{Q_{reg}} \quad (1.3)$$

1.2. Couples adsorbant/adsorbat

Le choix du couple adsorbant/adsorbat est primordial pour le fonctionnement optimal d'une machine thermique à adsorption (réfrigérateur ou pompe à chaleur) Les critères de choix seront discutés au chapitre 2.

1.2.1. Principaux adsorbants

Les principaux adsorbants étudiés ou utilisés dans les machines thermiques à adsorption sont :

- les charbons actifs (fibres ou grains)
- les zéolithes
- le gel de silice
- les alumines activées
- les tamis moléculaires

Les principales propriétés physiques de ces adsorbants sont données dans le tableau (1.1).

Tableau 1. 1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [15]

Adsorbant	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Tamis moléculaire carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

Depuis quelques années, on utilise des adsorbants composites formés, principalement, d'une matrice poreuse imprégnée d'un sel. Le but de ces combinaisons est d'améliorer la capacité d'adsorption et la conductivité thermique nécessaire pour un chauffage et un refroidissement plus facile. On distingue :

- Gel de silice-nitrate de calcium (nommé SWS-8L est synthétisé par Simonova et col. [16] en Russie)
- Aluminium anodisé-Chlorure de calcium (synthétisé au Japon par Mikio Kumita [17])
- LiCl+LiBr – vermiculite (synthétisé par Grekova [18])
- MCM 41- CaCl₂ (synthétisé par Ji et col [19])
- Zéolithe 13X – CaCl₂ (Chan [20])
- Gel de silice-chlorure de calcium [21-24]

Il existe de nombreuses autres combinaisons.

1.2.2. Principaux adsorbats ou réfrigérants

Les principaux réfrigérants utilisés sont :

- Eau
- Méthanol
- Ethanol
- Ammoniac

Nous avons porté, sur le tableau (1.2), quelques propriétés de ces réfrigérants ou adsorbats.

Tableau 1.2 : Propriétés des adsorbats utilisés dans la production de froid

Réfrigérants	Formules chimiques	Température d'ébullition normale °C	Chaleurs latentes de vaporisation (kJ/kg)
Ammoniac	NH ₃	-34	1368
Eau	H ₂ O	100	2258
Méthanol	CH ₃ OH	65	1102
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	79	842

1.3. Prototypes de machines à adsorption

Nous présentons quelques installations de réfrigérateurs à adsorption dont la plupart sont utilisés en laboratoire.

1.3.1. Modèle avec capteur-générateur tubulaire

L'amélioration des performances de la machine est conditionnée par la qualité de transfert thermique dans le capteur solaire. Pour atteindre cet objectif, Al Mers et Mimet [5], ont réalisé et étudié un capteur-générateur muni de tubes ailetés intérieurement. L'adsorbant solide est contenu dans l'espace défini entre la grille cylindrique interne et la paroi externe des

tubes. Les ailettes sont radialement disposées. L'espace central formé par la grille cylindrique n'est occupé que par la vapeur (figure 1.2).

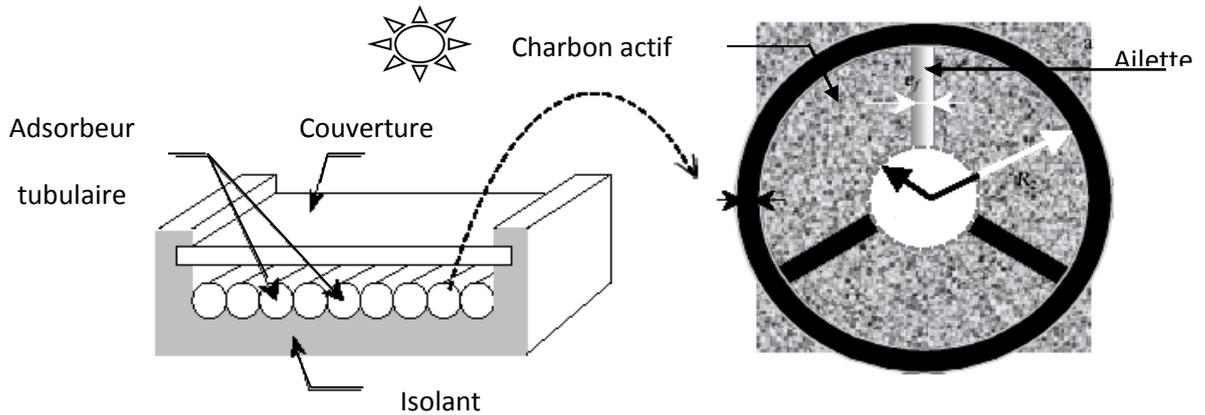


Figure 1.2 : Schéma du capteur solaire à tubes utilisé par Mimet

Les auteurs ont établi un modèle qui simule le comportement réel du capteur solaire utilisant le couple charbon actif/ammoniac. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation d'un réacteur optimisé, dont le nombre d'ailettes varie entre 6 et 10 permet de d'augmenter d'une manière très significative le COPs.

1.3.2. Réfrigérateur solaire à adsorption transportable

Un prototype de réfrigérateur solaire à adsorption autonome utilisant le couple silicagel/eau, a été réalisé par Mayor [6] (figure1.3). Ce système se caractérise par sa compacité et par son aptitude à être transporté. Un système de vanne autonome fut développé afin de supprimer toute manipulation humaine lors du fonctionnement

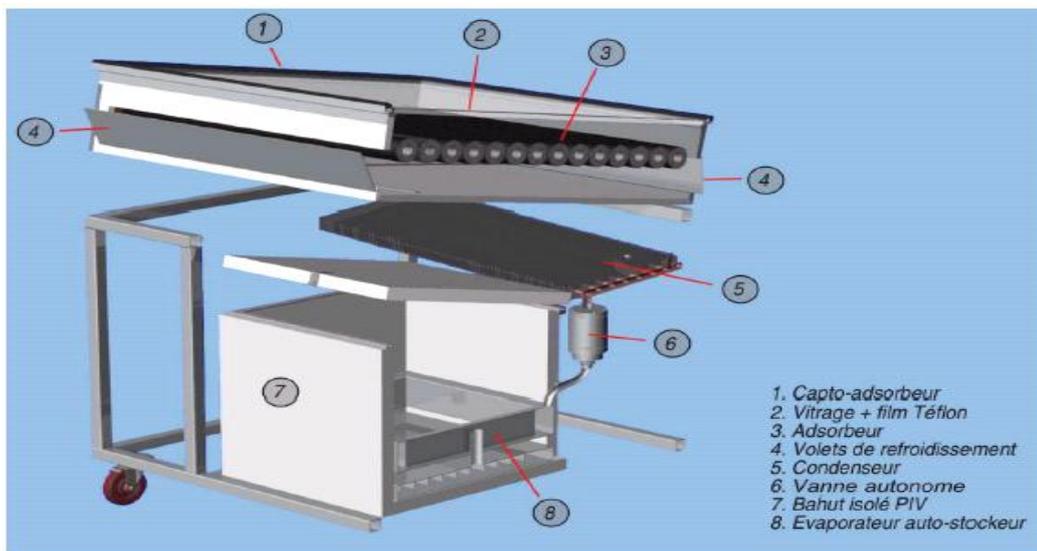


Figure 1.3 : Réfrigérateur solaire à adsorption de Mayor

Le capteur/adsorbeur est un boîtier isolé, de surface 1 m². L'adsorbeur enfermé à l'intérieur est composé de 14 tubes de 1m de longueur (figure 1.4), en acier inoxydable de 0,5 mm d'épaisseur, remplis de 35 kg de silicagel.

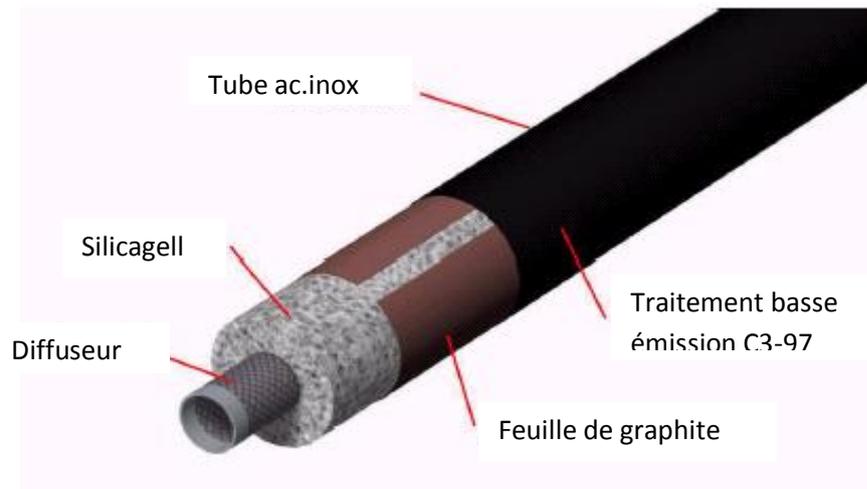


Figure 1.4 : Vue éclatée d'un tube de l'adsorbeur

1.3.3. Système hybride

Les performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption sont relativement basses principalement en raison de la durée du cycle élevé (seulement un cycle par jour). Afin d'améliorer ce type de réfrigérateur Sumathy [7] propose un système hybride.

Le système hybride est basé sur une idée simple mais comptée pour être efficace. L'adsorbant est placé dans un bain d'eau ou un chauffe-eau solaire actionné par un capteur solaire (2 m²). Par conséquent, aucune isolation thermique n'est nécessaire, ce qui garantit le bon chauffage ou le refroidissement de l'adsorbant. Ce système servirait donc de bonne combinaison du chauffage et du refroidissement solaire ce qui améliorerait l'efficacité globale du système, qui peut être augmentée d'environ 30 % en utilisant du charbon actif en fibre nouvellement développé. La conception schématique d'un chauffe-eau et d'un réfrigérateur solaires hybrides est montrée dans la figure (1.5).

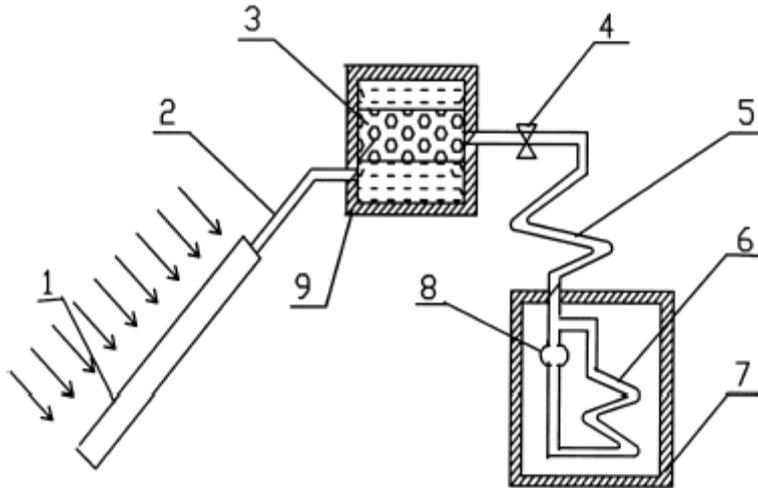


Figure 1.5 : Schéma du système hybride chauffe-eau et réfrigérateur solaires.

(1: capteur solaire; 2: conduite d'eau; 3: adsorbant; 4: vanne; 5: condenseur; 6: évaporateur; 7: réfrigérateur ; 8: vase de récupération ; 9: réservoir d'eau chaude).

Les avantages du système hybride sont:

- Le chauffage et la réfrigération d'eau avec un capteur solaire, qui convient aux applications ménagères;
- Adsorbant/générateur est séparé du collecteur;
- L'efficacité énergétique est meilleure;
- Aucun danger de désintégration de méthanol car la température maximale du lit d'adsorbant ne peut pas excéder 100°C, dû au réservoir d'eau.

1.3.4. Machine frigorifique couplé à un caloduc annulaire

Le travail proposé par Bakkas et al [8], a consisté à étudier le couplage d'un caloduc annulaire à eau à un capteur solaire à concentration type CPC et avec un adsorbant en forme cylindrique, qui contient le couple charbon actif/ammoniac (figure 1.6). En effet, le caloduc constitue un moyen très précieux de transport et de régulation d'énergie.

L'évaluation de l'impact de l'utilisation du caloduc a été faite par simulation. Les résultats obtenus suggèrent que l'utilisation du caloduc permette une bonne transmission des flux et une bonne adaptation du profil de température dans l'adsorbant conduisant à une grande amélioration de l'efficacité du réfrigérateur.

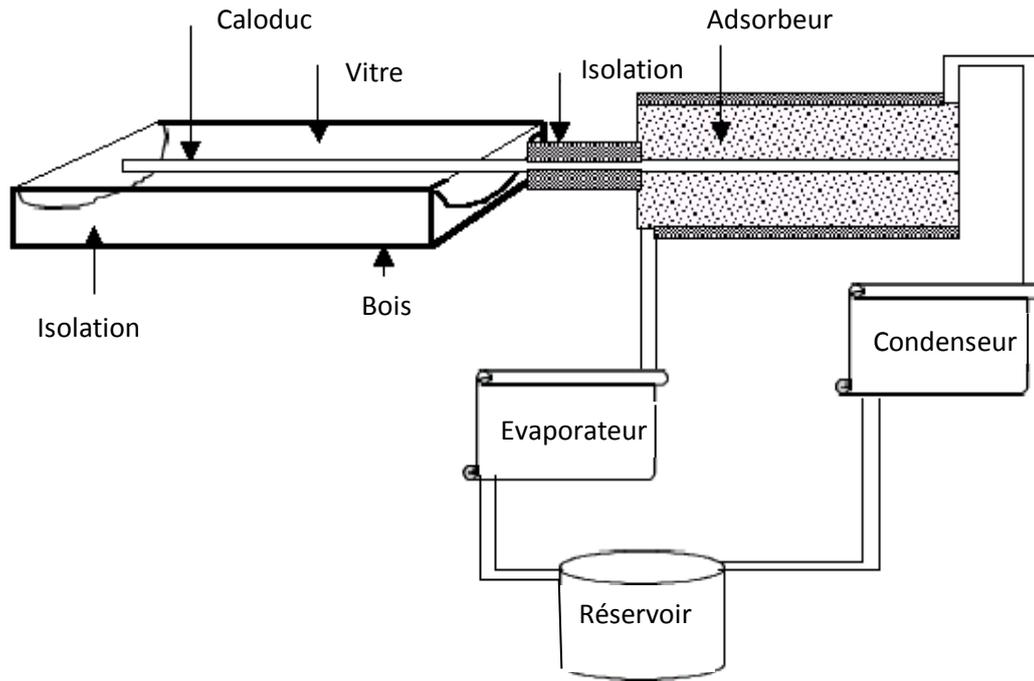


Figure 1.6 : Machine frigorifique couplé à un caloduc

1.3.5. Autres exemples

Les études sur les machines à adsorption destinée à produire du froid ont donné naissance à plusieurs réalisations parmi lesquelles on peut citer :

Glacière solaire à Montpellier [25] de COP solaire égale à 0,1 ;

Entrepôt solaire à Montpellier [26] de COP solaire égale à 0,09 ;

Ces deux machines utilisent le couple zéolithe/eau et produisent de la glace à l'intérieur de l'évaporateur.

CHAPITRE II
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide [11], on sous-entend surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant (figure 2.1). Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

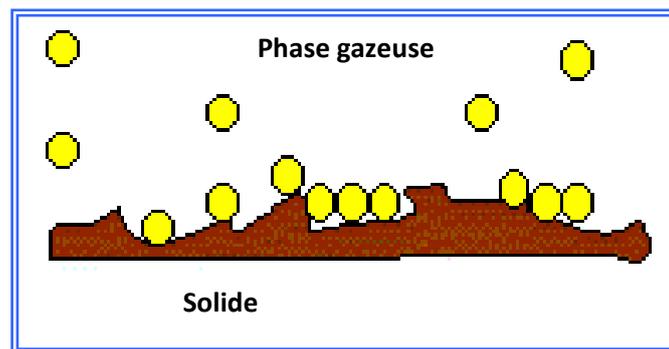


Figure 2.1: Zone inter faciale gaz solide.

- **Adsorption physique ou physisorption**

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Wan der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique, où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible [12].

- **Adsorption chimique ou chimisorption**

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de lien chimique entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption (elle est de 40 KJ à 400 KJ), et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement, les propriétés de l'adsorption physique et par conséquent, seul l'adsorption physique sera abordée [12].

2.2. Modèles d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume, nous présentons dans ce qui suit uniquement les modèles les plus courants et les plus utilisés dans le cas de l'adsorption d'une vapeur pure.

2.2.1. Modèle de Polanyi

L'origine de la théorie du remplissage est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [13,14] :

$$A = RT \ln \frac{P_s}{P} = -\Delta G \quad (2.1)$$

Ce potentiel représente la variation d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide à température T_s et à pression de saturation P_s et l'état adsorbé à température T et à pression d'équilibre P .

Il est défini aussi comme étant le travail effectué par les forces d'adsorption pour faire passer une mole de la phase gazeuse sous la pression P_s jusqu'à l'état correspondant à la molécule adsorbée sous la pression P à la même température. Polanyi a montré expérimentalement, que la courbe A en fonction du produit av (où a est la masse adsorbée en g/g et v le volume molaire de l'adsorbant dans la phase adsorbée) ne dépend pas de la température, pour un système adsorbant/adsorbat donné. Ce qui se traduit mathématiquement par :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{av} = 0 \quad (2.2)$$

2.2.2. Modèle de Dubinin

Il s'agit des modèles basés sur l'approche du remplissage de volume des micropores; elle a été développée par M.M. Dubinin [13,14]. L'avantage de ce modèle vient du fait qu'il utilise des paramètres bien définis indépendants de la température à l'exception de P_s ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données.

Cette théorie de l'adsorption physique des vapeurs (et des gaz) qui exclut le concept de recouvrement de surface d'adsorption couche par couche dans les micropores et qui accepte la condition d'invariance de température de la courbe caractéristique, est appelée "théorie de remplissage du volume des micropores"

Dans cette théorie, deux fonctions associées au paramètre de l'équilibre (a, P, T) jouent le rôle principal :

- La première fonction est : $A = RT \ln \frac{P_s}{P}$.
- La deuxième fonction est : $W = av$, où W est le volume adsorbé.

Les propositions essentielles de cette théorie, peuvent être formulées de la manière suivante :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{av} = 0 \quad (2.3)$$

$$(A/A_0) = B \quad (2.4)$$

La deuxième proposition montre qu'à des volumes remplis égaux de l'espace d'adsorption av, le rapport du travail différentiel A d'une vapeur donnée sur le travail molaire différentiel A₀ de la vapeur standard est constant pour un même adsorbant. Cette constante peut être considérée comme un travail molaire différentiel relatif.

a) Equation de Dubinin-Radushkevich

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs. Sous sa forme moderne, l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) [13,15] s'écrit :

$$W = av = W_0 \exp \left[\left(\frac{-B}{\beta^2} \right) * T \ln \left(\frac{P_s}{P} \right)^2 \right] \quad (2.5)$$

Avec

W_0 : Volume maximale adsorbable.

B : Constante dépendant de la structure poreuse de l'adsorbant.

β : Coefficient d'affinité, égal à 1 pour une substance standard (par convention, le benzène est la référence et $\beta (C_6H_6) = 1$) [27].

$B/\beta^2 = D$: ne dépend que du couple adsorbant/adsorbat utilisé.

Les constantes W_0 , D qui caractérisent les propriétés du couple utilisé, peuvent être déterminées par exemple, à partir d'une isotherme d'adsorption standard en traçant les données expérimentales selon les coordonnées $[(\ln W), T \ln(P_s/P)^2]$ correspondant à la forme linéaire de l'équation (2.5), soit :

$$\ln W = \ln W_0 - DT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right)^2 \quad (2.6)$$

W_0 : Ordonnée à l'origine.

D : pente.

b) Equation de Dubinin-Astakhov

En 1971, Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation (2.6) en introduisant un exposant n variable. Cette équation est applicable en particulier dans le cas où apparaissent des interactions spécifiques entre les molécules adsorbées et les cations intercrystallins. Cette nouvelle équation dite Dubinin-Astakhov (D-A) [13] s'écrit :

$$W = W_0 \exp \left[-DT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right)^n \right] \quad (2.7)$$

L'exposant n reflète l'hétérogénéité du solide; c'est un paramètre ajustable et pouvant appartenir à l'ensemble des nombres rationnels positifs. En effet, plus il est élevée plus la structure du solide est homogène.

Dans le cas des charbons actifs, le n est normalement compris entre 2 et 3, pour les pores homogènes avec une taille décroissante (pour les charbons actifs ayant une taille de 0,5 nm, $n=3$); d'autre part, pour les micropores hétérogènes avec une dimension approximative de 0,7 nm, n est compris entre 1 et 2. Pour le cas des zéolithes, n est toujours compris entre 3 et 6 [27].

En multipliant l'équation (2.7) par la masse volumique de l'adsorbat et en divisant par la masse de l'adsorbant solide, on obtient :

$$x = x_0 \exp \left[-DT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right)^n \right] \quad (2.8)$$

x est le rapport massique et x_0 est la capacité maximale d'adsorption (kg/kg).

L'expression (2.8) peut être remplacée par une autre qui utilise les températures (plus faciles à mesurer) au lieu des pressions. Cette expression utilisée par plusieurs chercheurs [28,29, 30] est donnée par :

$$x = x_0 \exp \left[-k \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \right] \quad (2.9)$$

T : température de l'adsorbant qui correspond à une pression de saturation de l'adsorbat P_s (K)

T_s : température de saturation qui qui correspond à la pression P qui règne dans le système (K)

x_0 , k et n sont déterminés expérimentalement, pour chaque couple.

2.3. Critères de choix d'un couple adsorbant /adsorbat

Le couple adsorbant/adsorbat utilisé pour les réfrigérateurs ou pour les pompes à chaleur doit, avant tout, être compatible avec l'environnement.

La production du froid par adsorption dépend de la compatibilité du couple réfrigérant-adsorbant. Pour que les molécules du fluide frigorigène s'adsorbent sur le solide, il est nécessaire que l'adsorbant choisi ait des pores plus grands que les molécules du gaz à adsorber. A ce critère s'ajoutent les facteurs suivants :

- le réfrigérant doit avoir une chaleur latente de vaporisation élevée à basse température,
- le réfrigérant doit être aisément adsorbable à basse température et plus difficilement à haute température,
- il doit avoir une faible viscosité,
- il doit être chimiquement stable dans la plage de température utilisée,
- il ne doit pas provoquer la corrosion des éléments de la machine

D'un autre côté, les adsorbants doivent posséder les caractéristiques suivantes [31, 32] :

- une capacité d'adsorption élevée,
- une grande conductivité thermique,
- un coût bas,
- une stabilité thermique et une facilité de régénération,
- une dureté et une résistance mécanique.

Un autre critère très important pour un couple adsorbant/adsorbat approprié est la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat (physisorption et chimisorption).

2.4. Transfert de chaleur et de masse dans un milieu poreux

Toute simulation du fonctionnement d'un système thermique à adsorption nécessite l'établissement des bilans de chaleur et de masse dans l'adsorbant. Ce dernier est placé dans récipient (réacteur ou adsorbeur) et est souvent en présence de la vapeur de réfrigérant et contient lui-même du réfrigérant à l'état adsorbé. L'ensemble forme un milieu poreux hétérogène.

2.4.1. Transfert de chaleur

Le bilan de chaleur dans le grain d'adsorbant s'écrit :

$$(\rho C_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda_{eq} \overrightarrow{\text{grad}T}) + \rho_s L_{ads} \frac{\partial x}{\partial t} \quad (2.10)$$

Avec :

$$(\rho C_p)_{eq} = \rho_s (C_{ps} + x.C_{pl})$$

λ_{eq} : conductivité thermique équivalente du milieu composé (W/m°C)

ρ_s : masse volumique de l'adsorbant solide (Kg/m³)

L_{ads} : chaleur latente d'adsorption (J/Kg)

C_{ps}, C_{pl} : chaleur spécifique de l'adsorbant et de l'adsorbat (J/Kg°C)

x : rapport massique masse adsorbée sur masse d'adsorbant (Kg/Kg)

Pour la conductivité thermique, les modèles les plus simples sont les modèles en séries, parallèles et mixte décrits par les équations (2.11), (2.12) et (2.13) qui utilisent les conductivités thermiques des deux phases :

$$\frac{1}{\lambda_{eq}} = \frac{\varepsilon}{\lambda_f} + \frac{1-\varepsilon}{\lambda_s} \quad (2.11)$$

$$\lambda_{eq} = \varepsilon\lambda_f + (1-\varepsilon)\lambda_s \quad (2.12)$$

$$\lambda_{eq} = \lambda_f^\varepsilon + \lambda_s^{1-\varepsilon} \quad (2.13)$$

ε : porosité de l'adsorbant

Il existe d'autres modèles de conductivité équivalente dans la littérature.

De nombreux chercheurs supposent le milieu poreux et les parties métalliques comme un milieu équivalent avec une température uniforme moyenne.

2.4.2. Transfert de masse

Le bilan de masse dans les grains d'adsorbant s'écrit, selon le modèle LDF (Linear Driving Force) utilisé par plusieurs chercheurs [33, 34] :

$$\frac{dx}{dt} = K_m (x_i - x) \quad (2.14)$$

Dans ce modèle, seule la résistance interne au transfert de masse est prise en considération.

x_i : rapport massique de l'adsorbat sur la surface externe du grain solide (il est en équilibre avec la vapeur présente à l'extérieur).

K_m : coefficient de transfert de masse (s⁻¹)

Le coefficient de transfert de masse intra granulaire est donné par :

$$K_m = \frac{15.D_e}{R_p^2} \quad (2.15)$$

D_e : diffusivité massique effective (m^2/s)

R_p : rayon moyen du grain d'adsorbant (m)

Dans le cas où le diamètre taille des pores est faible (inférieur au libre parcours moyen des molécules diffusantes), on a une diffusion de Knudsen avec :

$$D_e = D_{Kn} = 97 \cdot R_p \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

M : masse molaire des molécules diffusantes (g/mol)

Dans le cas où le diamètre des pores est élevé, on a une diffusion mixte (de Knudsen et moléculaire) avec une diffusivité équivalente donnée par :

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (2.17)$$

Dans le cas de micropores, le transport des molécules d'adsorbat est un processus d'activation avec une diffusion des molécules entre les sites d'adsorption le long des surfaces d'adsorption. Les coefficients de diffusion de surface microporeux dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$D_s = D_{so} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.18)$$

Avec

E : énergie d'activation pour la diffusion de surface microporeuse qui est plus faible que les chaleurs d'adsorption.

R : constante des gaz (J/mol K).

D_s : coefficient de diffusion de surface microporeux

D_{so} : valeur asymptotique lorsque T devient élevée

2.5. Travaux antérieurs

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques travaux antérieurs réalisés à l'Université de Blida et ailleurs. Ces travaux portent sur les cinétiques de transfert de chaleur et de masse dans l'adsorbant durant le processus d'adsorption. Nous présentons, également, des cinétiques de production du froid avec l'évolution dans le temps, de la température au niveau de l'évaporateur.

El-Sharkawi et col [35] ont étudié un dispositif de production du froid de laboratoire utilisant du charbon actif en fibres associé à l'éthanol. Leurs résultats sont présentés ci-dessous (figures 2.2 et 2.3). Leurs conditions expérimentales ressemblent qualitativement à celles que nous

avons utilisées pour notre simulation. Leur réacteur d'adsorption est à double-paroi et permet d'imposer une température fixe à la paroi soit 30°C. La pression de la vapeur dans le système est fixée par la température au niveau de l'évaporateur soit 20°C.

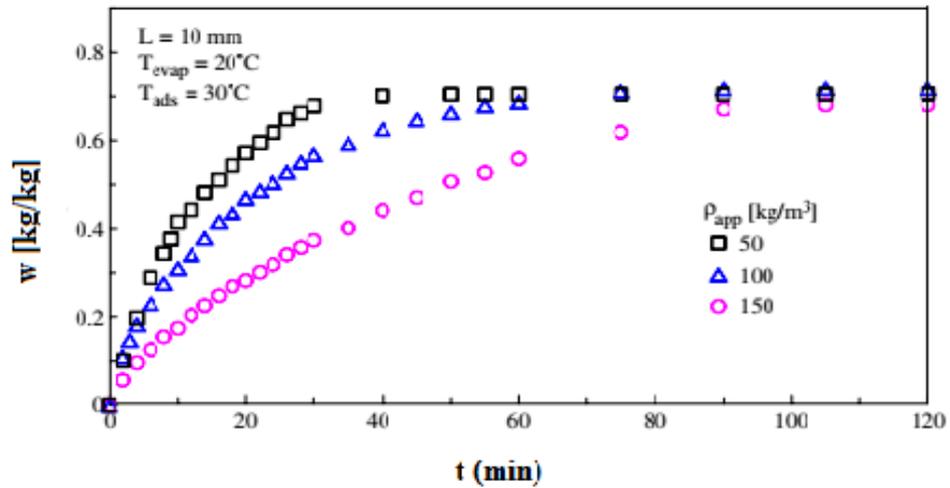


Figure 2.2 : effet de la densité apparente sur la capacité d'adsorption instantanée

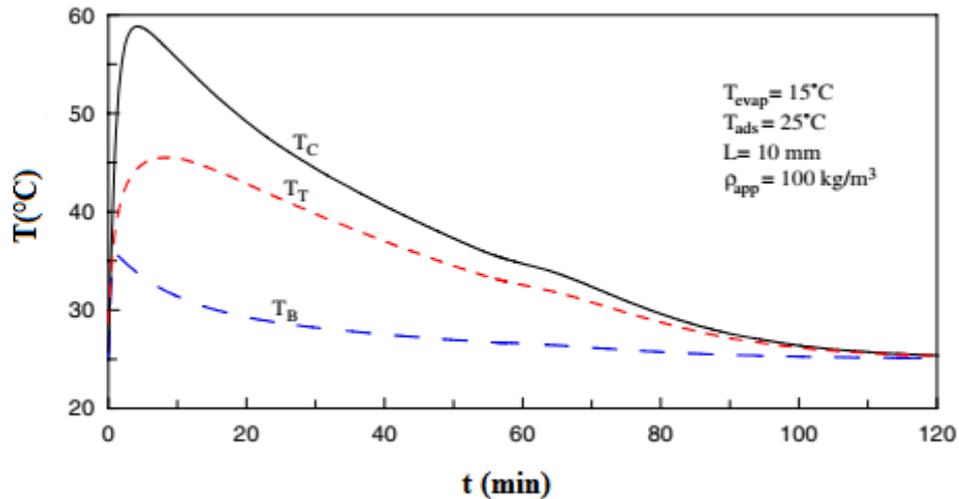


Figure 2.3 : Variation de la température du lit avec le temps (Evolutions des températures en haut, au centre et en bas du réacteur)

Soualili [36] a travaillé avec des conditions équivalentes avec une température de surface de paroi imposée à 50°C et une température de l'évaporateur de 20°C. Les résultats obtenus avec un charbon actif en forme de lamelles (figure 2.4) associé au méthanol sont présentés sur la figure (2.5).



Figure 2.4 : Charbon actif en lamelles (CAL)

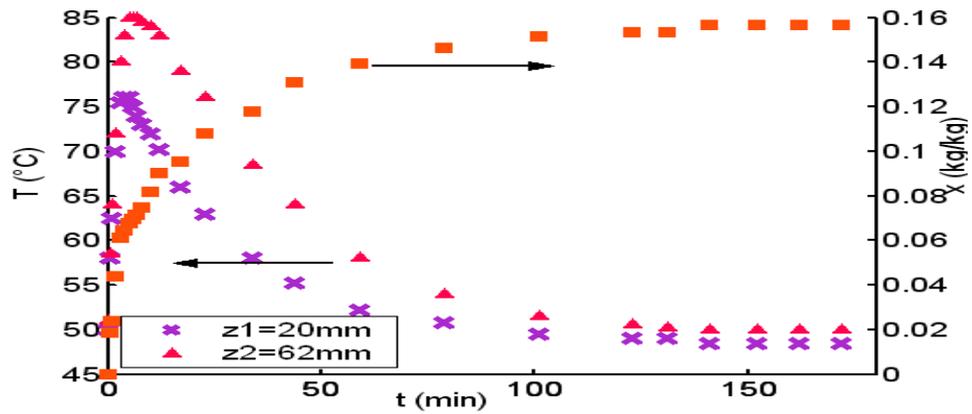


Figure 2.5 : Cinétiques de transfert de chaleur et de masse à température de paroi fixée – Les deux températures sont mesurées à deux profondeurs différentes

Les résultats obtenus par Beneddine [37] qui a travaillé avec un charbon actif en forme de bâtonnets (figure 2.6) associé au méthanol sont présentés sur la figure (2.7).



Figure 2.6 : Charbon actif en bâtonnets (CAB)

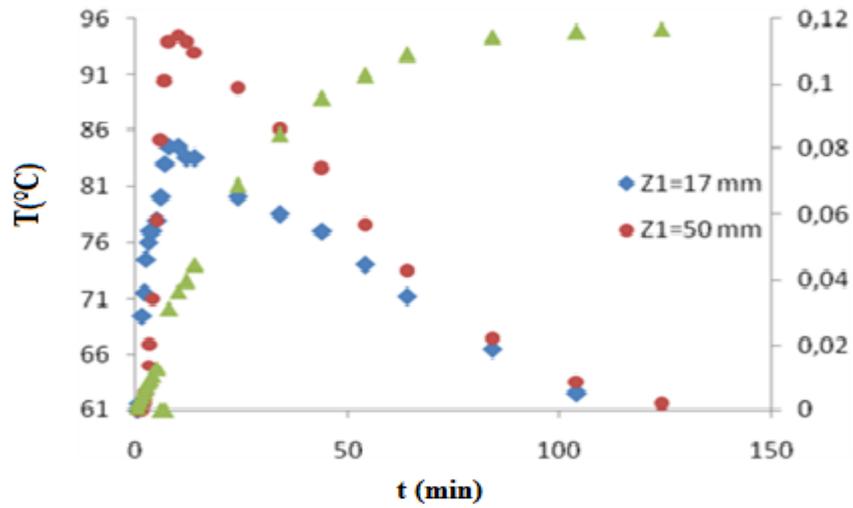


Figure 2.7 : Cinétique de transfert de chaleur et de masse à température de paroi fixée – (résultats de Beneddine)

Avec le couple zéolithe-méthanol, Hamzaoui [38], a obtenu les résultats de la figure (2.8).

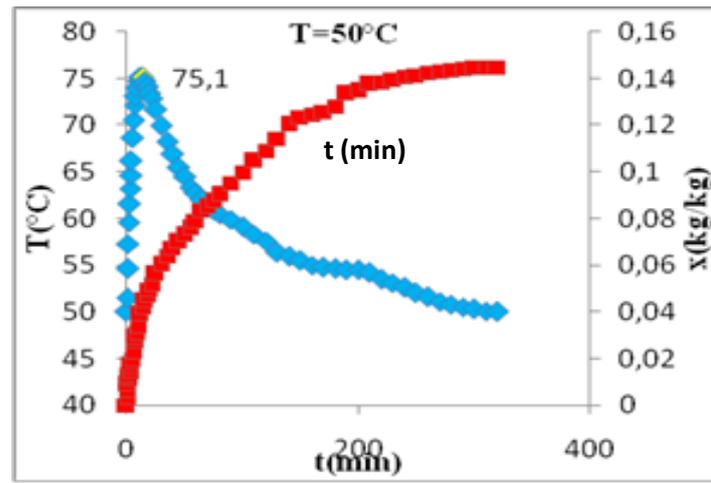


Figure 2.8 : Cinétique de transfert de chaleur et de masse à température de paroi fixée – (résultats de Hamzaoui)

CHAPITRE III
MODELISATION
MATHEMATIQUE

Introduction

La modélisation mathématique consiste à exprimer le phénomène physique en équations mathématiques avec certaines hypothèses simplificatrices. On se propose à établir les équations mathématiques des bilans thermiques et massiques qui régissent les phénomènes intervenants lors du fonctionnement d'un dispositif de production de froid par adsorption de laboratoire.

Dans ce qui suit, on s'intéressera à :

- Description du dispositif expérimental et du mode opératoire
- Établissement des bilans de chaleur et de masse au niveau des différents éléments ;
- Formulation des hypothèses simplificatrices ;
- Établissement d'un programme à l'aide du logiciel MATLAB

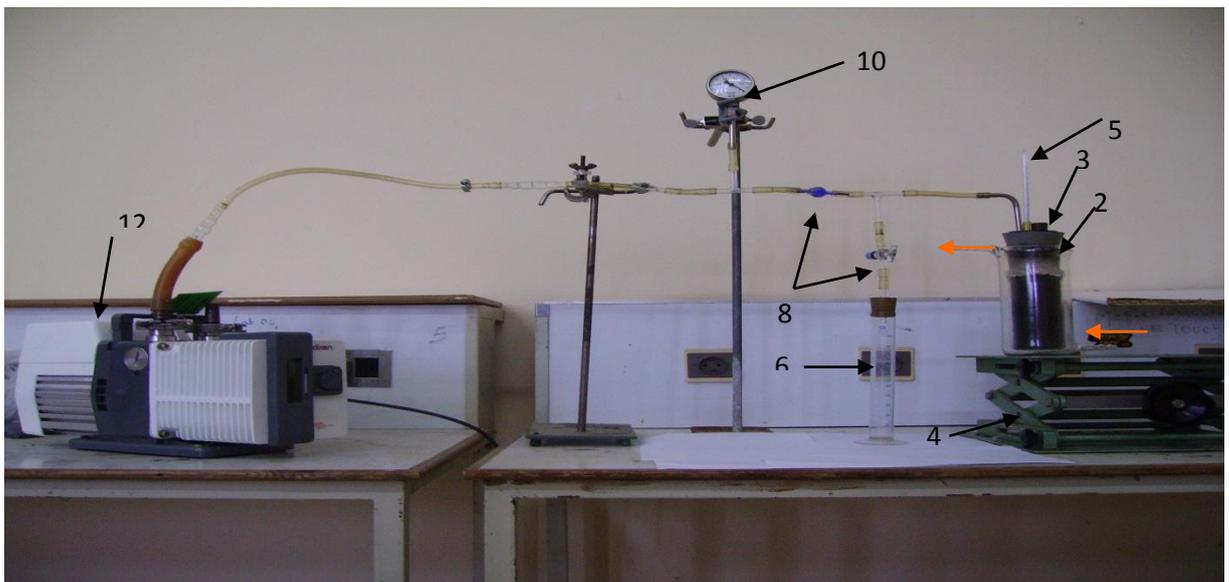
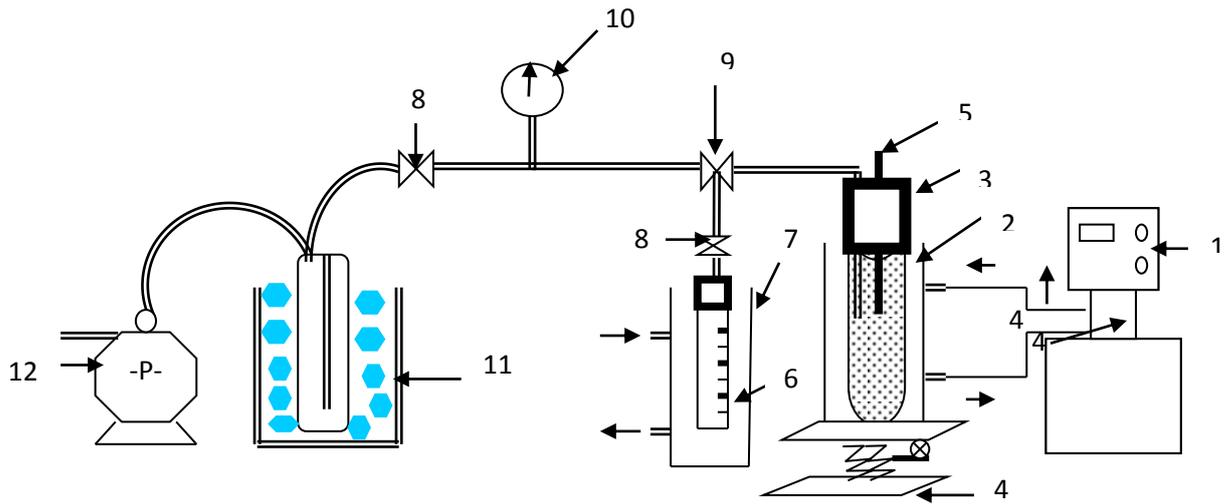
3.1. Description du montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour l'étude du transfert de chaleur et de masse dans un lit d'adsorbant et de la production de froid, est représenté sur la figure (3.1).

Il est constitué de :

- Un réacteur en verre à double paroi rempli d'adsorbant.
- Une éprouvette graduée remplie d'adsorbat.
- Un manomètre qui mesure la pression.
- Une pompe à vide pour l'extraction de l'air dans l'installation.
- Un piège à vapeur pour protéger la pompe à vide durant les pompages réguliers nécessaires à l'élimination de l'air.
- Deux bains thermostatés (pour fixer la température de l'adsorbant dans le réacteur et celle de l'adsorbat dans l'éprouvette).
- Des thermomètres et un thermocouple pour mesurer la température du lit d'adsorbant et du réacteur à réfrigérant.
- Un chariot élévateur.
- Des conduites en verre ainsi que des tuyaux en plastiques qui servent à raccorder les éléments de l'installation entre eux.

- Des robinets à 2 et à 3 voies utilisés pour relier ou isoler les éléments de l'installation.



- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1- 1 ^{er} bain thermostaté | 7- 2 ^{ème} bain thermostaté |
| 2- Réacteur à double paroi | 8- Robinet à 2 voies |
| 3- Bouchon assurant l'étanchéité | 9- Robinet à 3 voies |
| 4- Chariot élévateur | 10- Manomètre |
| 5- Thermomètre ou thermocouple | 11- Piège froid |
| 6- Eprouvette graduée | 12- Pompe à vide |

Figure 3.1 : Dispositif expérimental pour l'étude de la cinétique d'adsorption et de la production de froid.

Dans cette étude, nous avons utilisé les produits suivants :

Adsorbants :

- Le charbon actif en lamelles CAL (figure 2.4)
- Le charbon actif en bâtonnets CAB (figure 2.6)

Et comme adsorbat, nous avons utilisé :

- L'éthanol.
- Le méthanol

Ce choix est justifié par le fait que nous disposons des paramètres du modèle d'équilibre de ces produits.

3.2. Protocole opératoire

Dans ce paragraphe, on décrit le protocole opératoire pour :

- l'étude de la cinétique d'adsorption et de transfert de chaleur à température de paroi imposée,
- l'étude de la cinétique de production de froid

3.2.1 Etude cinétique d'adsorption

- On remplit le réacteur avec une masse donnée m_s de charbon actif.
- On remplit l'éprouvette de réfrigérant et on fixe la température de son bain à une valeur $T_s=20^\circ\text{C}$, ce qui permet de fixer la pression de la vapeur
- On chauffe l'adsorbant à une température de 50°C en fixant la température du fluide dans l'enveloppe du réacteur durant toute l'expérience.
- On extrait l'air de l'installation en évitant de mettre en communication le réacteur avec le réservoir d'adsorbat ou de réfrigérant.
- On note le volume initial de réfrigérant dans l'éprouvette.
- Lorsque la température de l'adsorbant se stabilise, on met en contact le réacteur et l'éprouvette en déclenchant le chronomètre.
- On note le volume de réfrigérant et la température de l'adsorbant en fonction du temps jusqu'à l'équilibre (température finale de l'adsorbant égale à 50°C).

3.2.2. Production du froid

On procède de la manière suivante :

- On isole thermiquement l'éprouvette de réfrigérant après avoir fixé sa température initiale à 25°C .
- On place un thermomètre en contact avec l'éprouvette qui joue le rôle d'évaporateur pour mesurer la quantité de froid produite.
- On extrait l'air de l'installation.
- On note le volume initial de l'adsorbat dans l'éprouvette et sa température initiale.

- On met en communication l'éprouvette avec le réacteur dont la température initiale est prise à 50°C en déclenchant le chronomètre et on mesure les températures de l'adsorbant et de l'éprouvette/évaporateur ainsi que le volume de réfrigérant dans l'éprouvette.

3.3. Hypothèses de travail

Les équations générales de transfert de chaleur sont écrites en tenant compte des hypothèses simplificatrices suivantes:

- On néglige le gradient de température dans le lit d'adsorbant supposé être un seul bloc à une température uniforme variable en fonction du temps seulement.
- On néglige les pertes thermiques sur l'évaporateur (bonne isolation).
- Le régime est instationnaire.
- Le transfert de chaleur par convection est négligeable dans le lit d'adsorbant en raison de la faible quantité de vapeur présente.
- Toutes les grandeurs physiques sont indépendantes de la température sauf les chaleurs latentes de vaporisation et d'adsorption.
- Les pertes de charge sont négligeables dans le milieu poreux.

3.4 Bilans de chaleur et de masse

3.4.1. Etude de la cinétique d'adsorption

a) Adsorption sans transfert de masse (résistance massique négligeable)

En l'absence de résistance au transfert de masse, la quantité de réfrigérant adsorbée est tout le temps en équilibre avec sa vapeur présente autour des grains solides.

Bilan d'énergie au niveau du réacteur :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Variation d'énergie} \\ \text{interne de l'adsorbant} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de chaleur reçu} \\ \text{du fluide caloporteur} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de chaleur} \\ \text{d'adsorption} \end{array} \right\}$$

$$\left(\sum MC_p \right) \frac{dT_{ad}}{dt} = \frac{T_c - T_{ad}}{R_{th}} + L_{ads}(T_{ad}) \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (3.1)$$

Avec :

$$\frac{1}{R_{th}} = \frac{\text{Ln} \frac{R}{0,5R}}{2\pi\lambda_c H(1-\varepsilon)} + \frac{\text{Ln} \frac{R+e}{R}}{2\pi\lambda_v H(1-\varepsilon)} \quad (3.2)$$

$$\sum MC_p = m_{ad}C_{ps} + mC_{pl} = m_{ad}(C_{ps} + x.C_{pl}) \quad (3.3)$$

T_{ad} : température de l'adsorbant dans le réacteur ($^{\circ}\text{C}$)

T_c : température du fluide caloporteur circulant dans l'enveloppe du réacteur ($^{\circ}\text{C}$)

R_{th} : La somme des résistances thermiques de conduction du charbon et de l'épaisseur du réacteur en verre ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$)

ε : porosité du lit de charbon

λ_c : conductivité thermique effective de l'adsorbant chargé de réfrigérant ($\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$)

λ_v : conductivité thermique du verre

L_{ads} : chaleur latente d'adsorption (J/Kg)

m : masse de réfrigérant adsorbé (Kg)

$\sum MC_p$: somme des capacités calorifiques de l'adsorbant et du réfrigérant adsorbé ($\text{J}/^{\circ}\text{C}$)

R : rayon intérieur du réacteur (m)

H : hauteur du lit d'adsorbant dans le réacteur (m)

e : épaisseur de la paroi du réacteur (m)

En utilisant le rapport massique x (masse d'adsorbat/masse d'adsorbant), le bilan s'écrit :

$$\left(\sum MC_p\right) \frac{dT_{ad}}{dt} = \frac{T_c - T_{ad}}{R_{th}} + L_{ads}(T_{ad}) m_{ad} \left(\frac{dx^*}{dt}\right) \quad (3.4)$$

m_{ad} : masse constante d'adsorbant dans le réacteur (Kg)

On rappelle que x^* est donné par l'équation d'équilibre de Dubinin-Astakov :

$$x^* = x_0 \exp \left[-k \left(\frac{T_{ad} + 273}{T_s + 273} - 1 \right)^n \right] \quad (3.5)$$

b) Adsorption avec transfert de masse (résistance massique non négligeable)

Dans ce cas, on remplace x^* (état d'équilibre) par x .

Bilan d'énergie :

$$\left(\sum MC_p\right) \frac{dT_{ad}}{dt} = \frac{T_c - T_{ad}}{R_{th}} + L_{ads}(T_{ad}) m_{ad} \left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (3.6)$$

Bilan de masse :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de réfrigérant} \\ \text{adsorbé} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de réfrigérant} \\ \text{accumulé} \end{array} \right\}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_m (x^* - x) \quad (3.7)$$

x^* : concentration de réfrigérant à la surface externe des grains d'adsorbant (en équilibre avec la vapeur d'adsorbat)

x : concentration du réfrigérant adsorbé (à l'intérieur des grains)

K_m : coefficient de transfert de masse à l'intérieur du grain (s^{-1})

Le bilan d'énergie devient :

$$\left(\sum MC_p\right) \frac{dT_{ad}}{dt} = \frac{T_c - T_{ad}}{R_{th}} + L_{ads}(T_{ad}) m_{ad} K_m (x^* - x) \quad (3.8)$$

3.4.2. Etude de la cinétique de production de froid

a) Production de froid sans transfert de masse

Bilan d'énergie au réacteur :

$$\left(\sum MC_p\right) \frac{dT_{ad}}{dt} = \frac{T_c - T_{ad}}{R_{th}} + L_{ads}(T_{ad}) m_{ad} \left(\frac{dx^*}{dt}\right) \quad (3.9)$$

Avec :

$$x^* = x_0 \exp \left[-k \left(\frac{T_{ad} + 273}{T_{ev} + 273} - 1 \right)^n \right] \quad (3.10)$$

T_{ev} : température de l'évaporateur (éprouvette + réfrigérant)

Bilan d'énergie à l'évaporateur :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Variation d'énergie} \\ \text{interne de l'évaporateur} \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} \text{Flux de chaleur latente} \\ \text{de vaporisation} \end{array} \right\}$$

$$\left(\sum MC_p\right)_{ev} \frac{dT_{ev}}{dt} = -L_v(T_{ev}) m_{ad} \left(\frac{dx^*}{dt}\right) \quad (3.11)$$

Avec :

$$\left(\sum MC_p\right)_{ev} = m_v C_{pv} + m_r C_{pl} \quad (3.12)$$

L'indice v désigne l'éprouvette en verre.

C_{pl} : chaleur massique du réfrigérant liquide ($J/Kg^\circ C$)

m_r : masse de réfrigérant dans l'éprouvette-évaporateur (variable) en Kg

L_v : chaleur de vaporisation du réfrigérant (J/Kg)

b) Production de froid avec transfert de masse

Le bilan d'énergie au réacteur est représenté par l'équation (3.8).

Le bilan d'énergie à l'évaporateur s'écrit :

$$\left(\sum MC_p\right)_{ev} \frac{dT_{ev}}{dt} = -L_v(T_{ev}) \cdot m_{ad} \left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (3.13)$$

Le flux massique d'évaporation dans l'évaporateur est égal au flux massique d'adsorption dans le réacteur.

3.5. Programme de résolution

3.5.1. Méthode de résolution

Pour résoudre le système, nous avons assimilé les dérivées par rapport au temps à des différences finies afin d'obtenir un système d'équations algébriques. Ces équations sont de type :

$$\frac{d\bar{T}}{dt} = F(\bar{T}, t) \quad (3.14)$$

avec \bar{T} et F des vecteurs constitués des températures variables et des bilans de chaleur et de masse (on peut aussi avoir une seule équation et une seule variable).

On obtient :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta t} \quad (3.15)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta t} = F(\bar{T}, t) \quad (3.16)$$

Avec : $\bar{T} = \frac{T_{i+1} + T_i}{2}$ (on prend les valeurs moyennes des variables entre l'initiale et la finale pour plus de précision).

Le bilan d'énergie, à titre d'exemple, devient :

$$\frac{T_c - \frac{T_{i+1} + T_i}{2}}{R_{th}} + L_{ads}(T_i) m_{ad} \left(\frac{x_{i+1} - x_i}{dt}\right) = m_{ad}(c_{ps} + x_i c_{pl}) \frac{T_{i+1} - T_i}{dt} \quad (3.17)$$

Les T_{i+1} sont les inconnues et x_{i+1} est fonction de T_{i+1} .

Comme les équations ne sont pas linéaires, pour obtenir les T_{i+1} et x_{i+1} , on utilise la méthode de Newton-Raphson qui est une méthode itérative, pour résoudre un problème de type :

$$F(T)=0$$

$$F = \frac{T_c - \frac{T_{i+1} + T_i}{2}}{R_{th}} + L_{ads}(T_i) m_{ad} \left(\frac{x_{i+1} - x_i}{dt}\right) = m_{ad}(c_{ps} + x_i c_{pl}) \frac{T_{i+1} - T_i}{dt} = 0 \quad (3.18)$$

On initie l'itération en donnant une valeur T^k aux inconnues, on calcule $F(T^k)$ et la dérivée $F'(T^k)$ puis on calcule T^{k+1} selon l'algorithme suivant :

$$T^{k+1} = T^k - \frac{F(T^k)}{F'(T^k)} \quad (3.19)$$

L'itération est arrêtée lors :

$$|F(T^{k+1})| \leq \varepsilon_p \quad \text{ou} \quad |T^{k+1} - T^k| \leq \varepsilon_p$$

ε_p : précision désirée

Dans le cas d'un système d'équations, on utilise :

$$T^{=k+1} = T^{=k} - J^{-1} \left(T^{=k} \right) \cdot F(T^{=k}) \quad (3.20)$$

J : matrice jacobéenne de F donnée par :

$$J(X) = \begin{bmatrix} \partial F_1 / \partial X_1 & \partial F_1 / \partial X_2 & \dots & \partial F_1 / \partial X_n \\ \partial F_2 / \partial X_1 & \partial F_2 / \partial X_2 & \dots & \partial F_2 / \partial X_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \partial F_n / \partial X_1 & \partial F_n / \partial X_2 & \dots & \partial F_n / \partial X_n \end{bmatrix}$$

Avec la condition d'arrêt suivante :

$$\left\| \sqrt{F^2} \right\| \leq \varepsilon_p$$

3.5.2. Programmes de calcul

A partir des équations des bilans d'énergie, nous mettons en œuvre un programme informatique permettant de simuler le comportement thermique de notre dispositif. Ce programme est écrit sous MATLAB.

MATLAB est un logiciel de calcul matriciel à syntaxe simple. Avec ses fonctions spécialisées, MATLAB peut être aussi considéré comme un langage de programmation adapté pour les problèmes scientifiques.

Il existe deux modes de fonctionnement:

1. mode interactif : MATLAB exécute les instructions au fur et à mesure qu'elles sont données par l'utilisateur.
2. mode exécutif : MATLAB exécute ligne par ligne un "fichier M" (programme en langage MATLAB).

Ce programme se compose d'un programme principal et de plusieurs sous – programmes.

Dans le programme principal, sont introduites les données fixes et quelques données variables. Ces données concernent les dimensions, les propriétés physiques, le pas de temps, les conditions initiales et la boucle principale (boucle temporelle).

Les sous-programmes servent au calcul des propriétés physiques variables, les fonctions bilans (F), les différentes dérivées, la matrice Jacobienne et la boucle secondaire (l'itération).

L'organigramme de résolution est illustré par la figure (3.2)

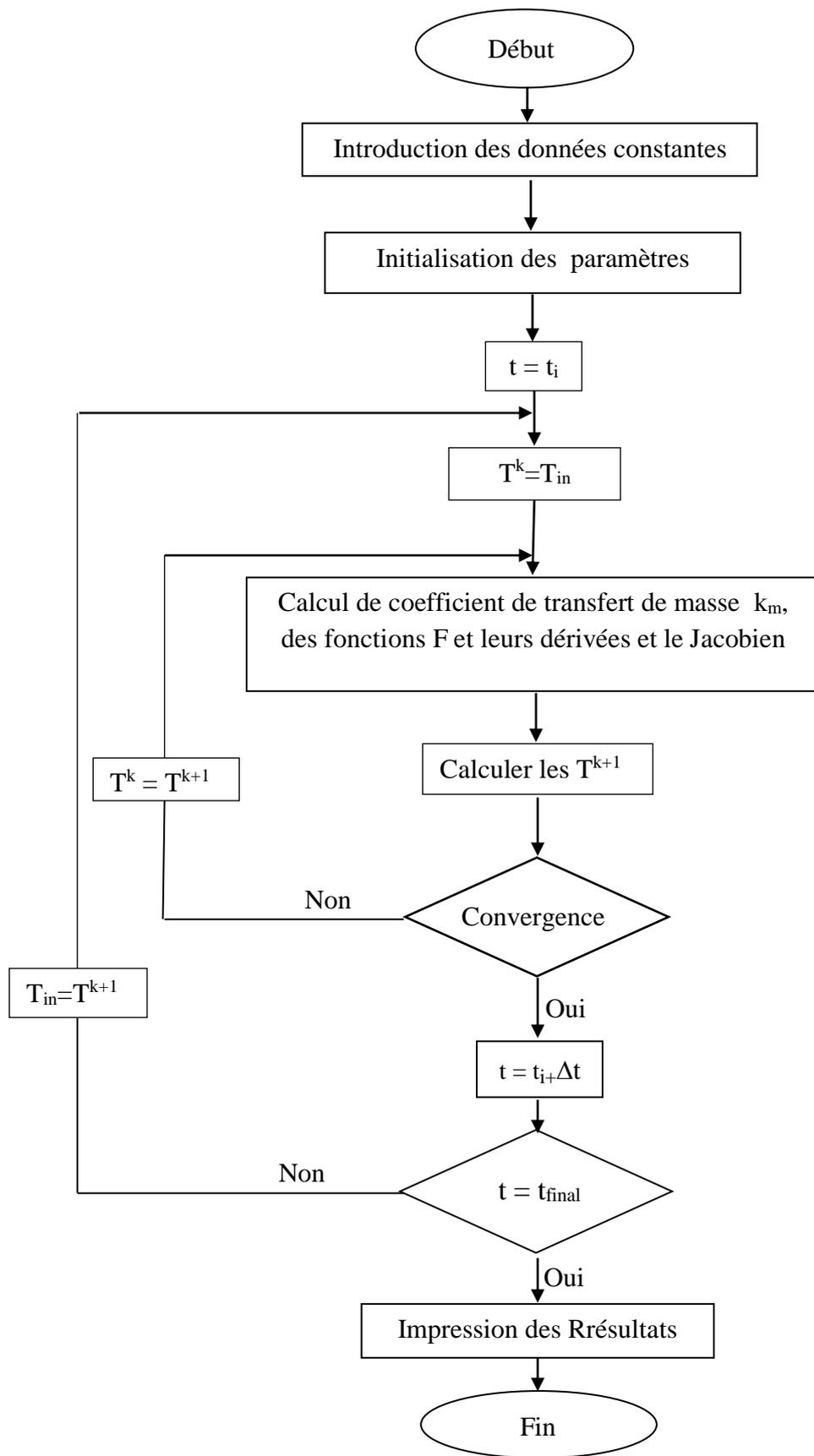


Figure 3.2 : Organigramme de résolution

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la simulation de la cinétique thermique et massique lors de l'adsorption ainsi que la cinétique de production de froid avec et sans résistance massique. Les résultats portent sur les couples adsorbants/adsorbats suivants :

- charbon actif lamelle/méthanol
- charbon actif bâtonnet/éthanol

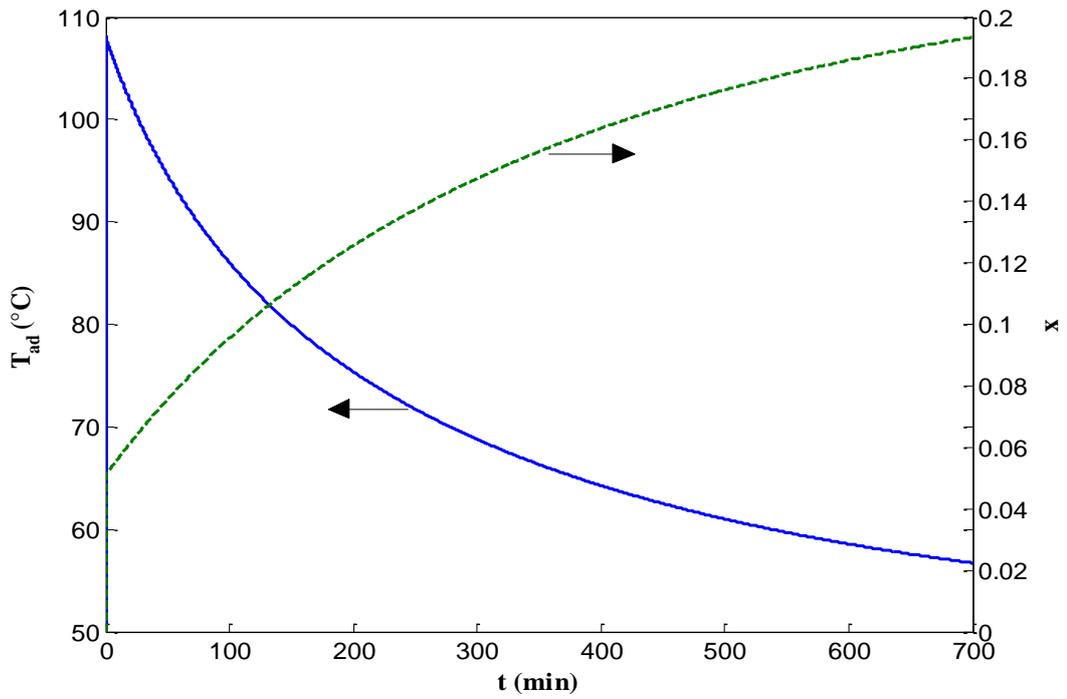
4.1. Cinétique d'adsorption

4.1.1. Adsorption sans résistance massique

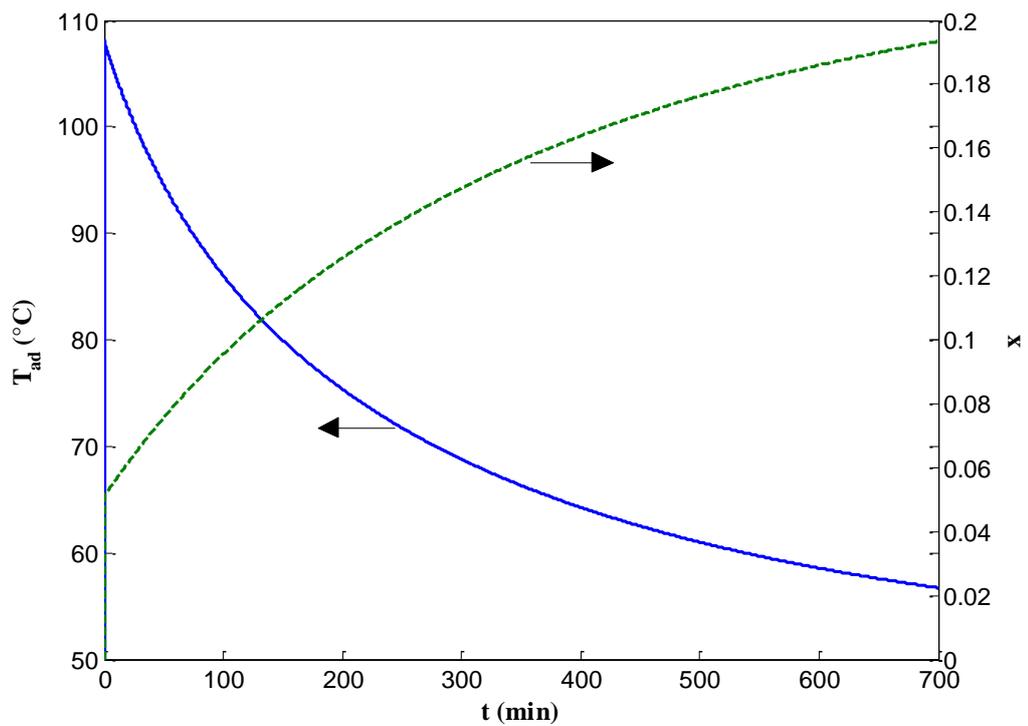
Les figures (4.1) et (4.2) montrent les évolutions de la température de l'adsorbant et la quantité de réfrigérant adsorbée en fonction du temps pour les couples CAL/méthanol et CAB/éthanol respectivement.

Les allures des courbes sont identiques. On constate, au démarrage, une augmentation très rapide de la température, en raison de la chaleur d'adsorption élevée jusqu'à un maximum, puis elle diminue graduellement jusqu'à atteindre la température du bain. Concernant la quantité de réfrigérant adsorbée, elle semble suivre une cinétique classique et régulière avec une augmentation rapide au début du processus puis modérée jusqu'à atteindre un palier qui correspond à l'équilibre.

Comme il n'y a pas de résistance au transfert de masse, dès qu'on met en communication le réacteur d'adsorbant avec le réservoir de réfrigérant liquide, on assiste à une adsorption instantanée d'une certaine quantité de réfrigérant à partir de zéro. Cette adsorption rapide entraîne une élévation rapide de la température de l'adsorbant qui part de 50°C en raison de la chaleur d'adsorption importante. On assiste, ensuite, une augmente graduelle de x (quantité d'adsorbat) qui s'accompagne d'une diminution aussi graduelle de T_{ad} (température de l'adsorbant).



**Figure 4.1 : Cinétiques d'adsorption et thermique pour le couple CAL/méthanol
(sans transfert de masse)**



**Figure 4.2 : Cinétiques d'adsorption et thermique pour le couple CAB/éthanol
(sans transfert de masse)**

Les figures (4.3) et (4.4) permettent de faire une comparaison entre les deux couples utilisés.

On constate que dans le cas du couple CAB/éthanol, T_{ad} atteint une valeur plus élevée (108°C contre 99). Ceci est dû à une adsorption plus importante (l'adsorption étant une opération exothermique) même si la chaleur latente d'adsorption est plus faible pour l'éthanol (855 KJ/Kg contre 1100). La diminution de T_{ad} est un peu plus rapide pour l'éthanol en raison de sa chaleur d'adsorption plus faible. En effet, l'adsorption continue (x augmente sans arrêt) alors que T_{ad} diminue. Ceci veut dire que la chaleur évacuée, par conduction, vers l'extérieur (fluide caloporteur à 50°C) est supérieure à la chaleur apportée par l'adsorption.

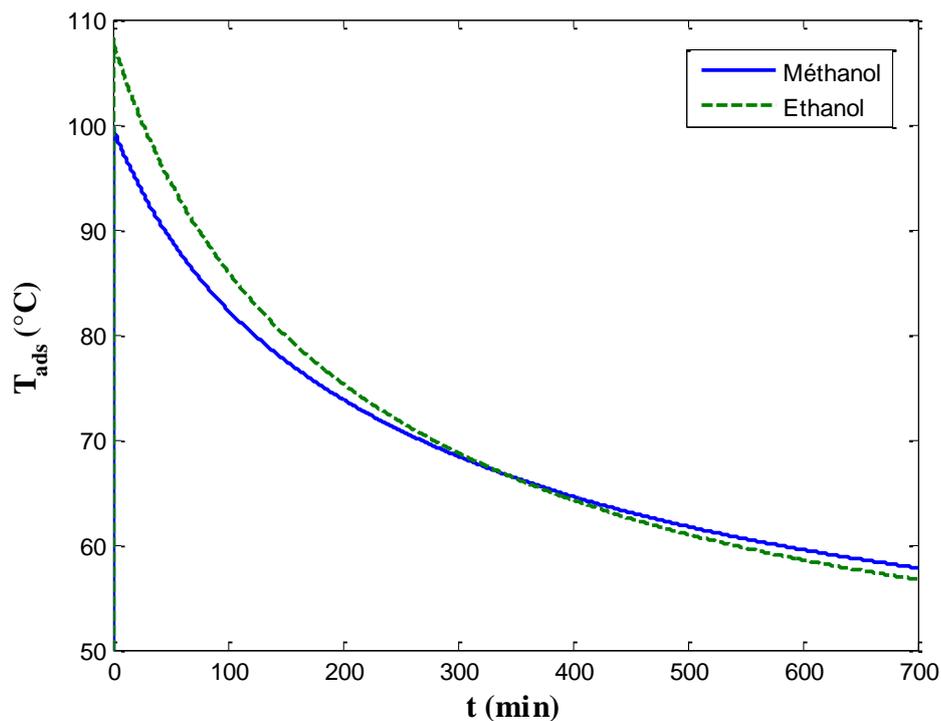


Figure 4.3 : Evolution des températures de l'adsorbant sans résistance massique (comparaison entre les deux couples)

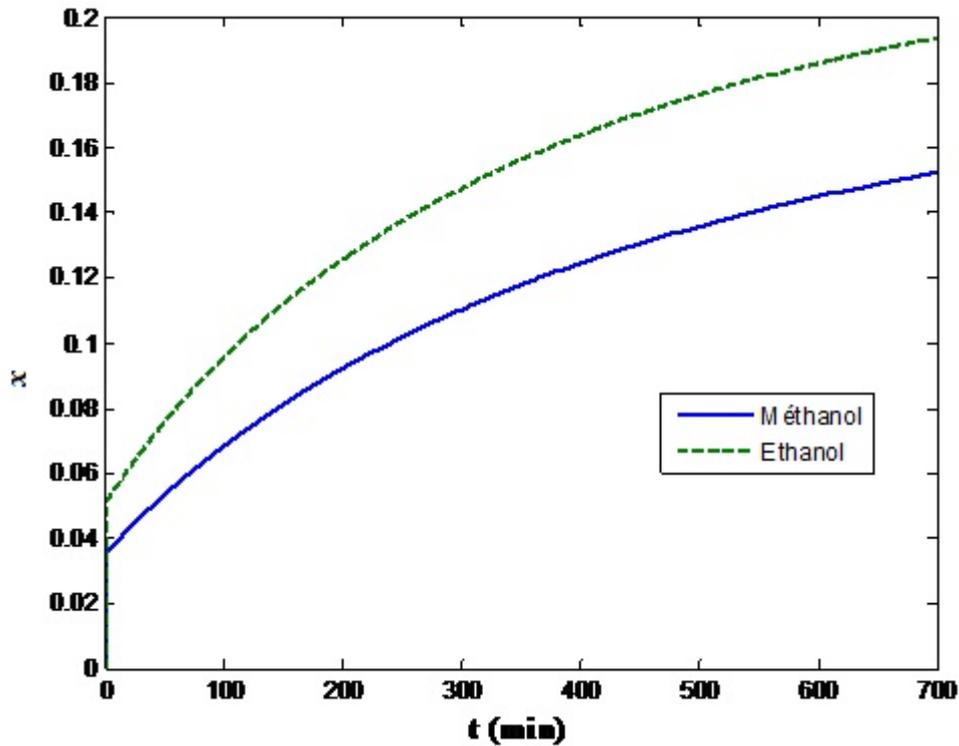


Figure 4.4 : Evolution des quantités d'adsorbats sans résistance massique (comparaison entre les deux couples)

4.1.2. Adsorption avec transfert de masse

Les figures (4.5) et (4.6) représentent les variations des températures et des quantités d'adsorbats pour les deux couples en présence d'un transfert de matière à l'intérieur des grains d'adsorbant avec un coefficient de transfert de matière K_m égal à $0,001 \text{ s}^{-1}$.

L'adsorption n'est pas aussi instantanée au départ, que dans le cas sans transfert de masse. Le maximum de température est décalé vers la droite et est moins élevé. Ceci est dû à un flux d'adsorption moins fort (pente plus faible de la courbe $x=f(t)$) au début à cause de la présence d'une résistance massique.

L'élévation puis la diminution de la température de l'adsorbant sont dues à une compétition entre la chaleur d'adsorption qui est apportée et la chaleur de conduction qui est évacuée.

Cette évolution des deux paramètres, ressemblent qualitativement à celle obtenue expérimentalement, dans les travaux antérieurs cités au chapitre 2.

Afin de comparer entre les deux couples, nous avons porté, sur les figures (4.7) et (4.8), les évolutions de T_{ad} et de x respectivement. Les mêmes remarques que précédemment, peuvent être faites concernant la comparaison.

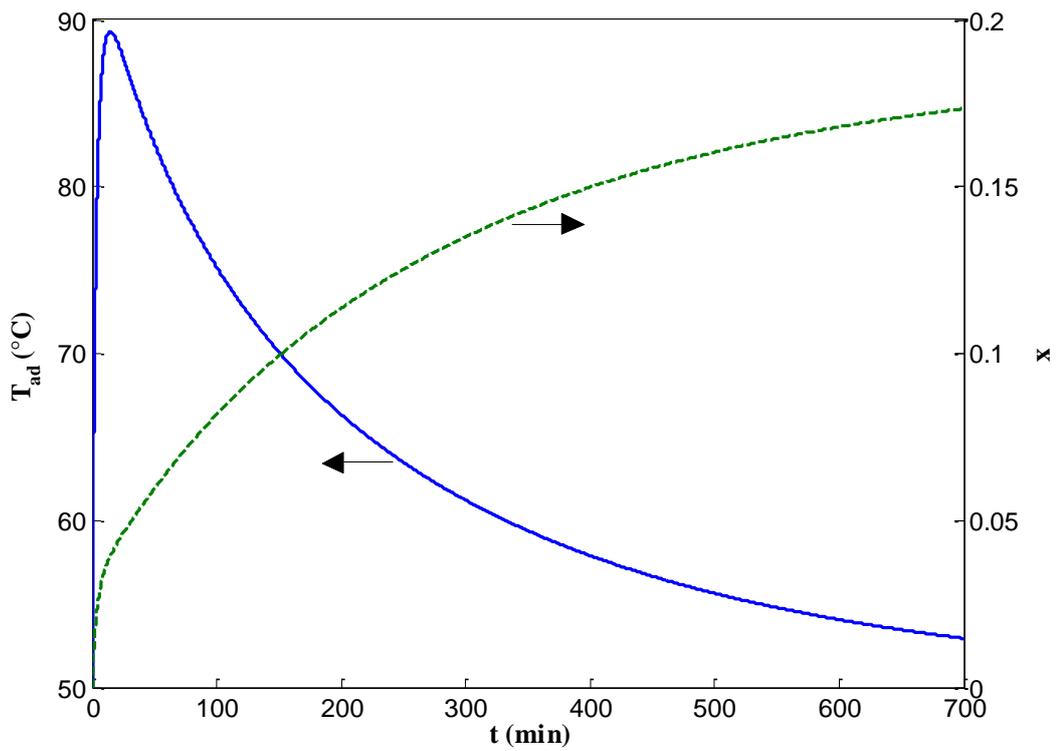


Figure 4.5 : Cinétiques d'adsorption et thermique pour le couple CAL/méthanol (avec transfert de masse)

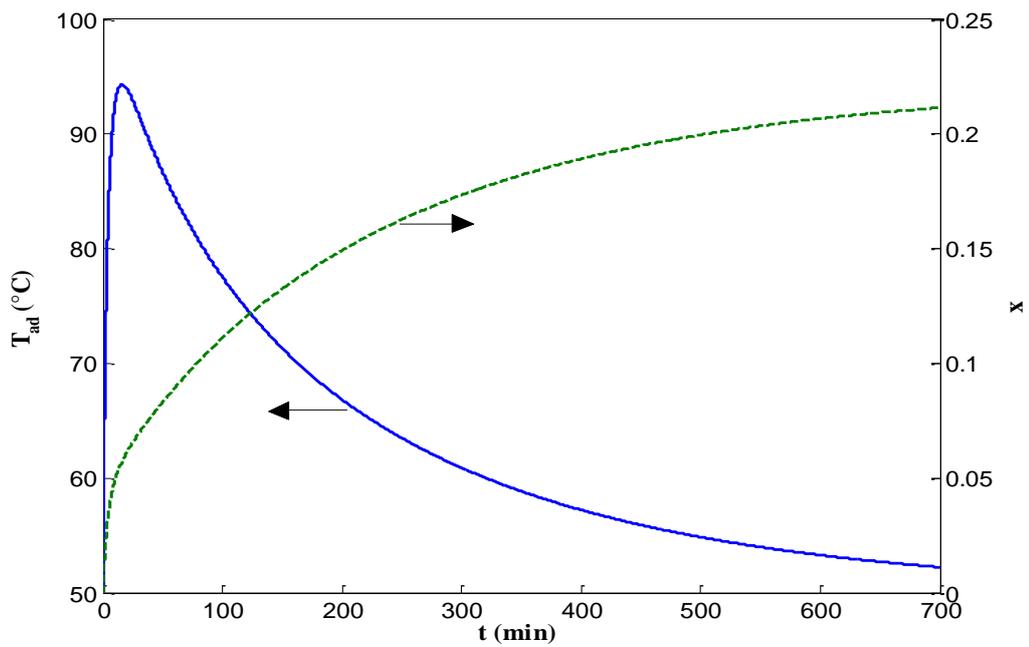


Figure 4.6 : Cinétiques d'adsorption et thermique pour le couple CA/éthanol (avec transfert de masse)

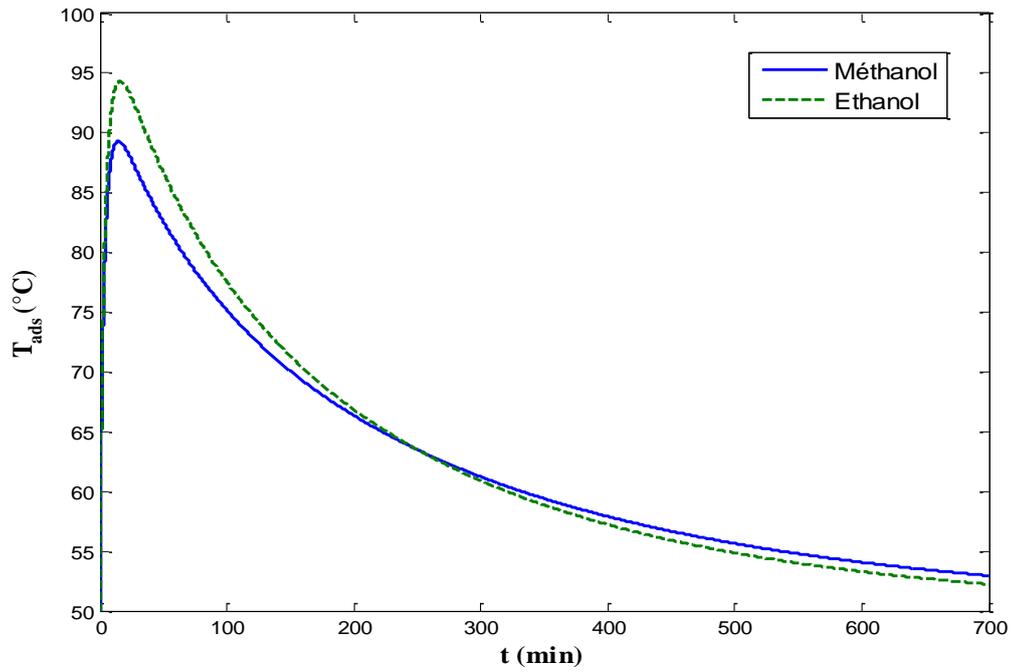


Figure 4.7 : Evolution des températures de l'adsorbant en présence de résistance massique (comparaison entre les deux couples)

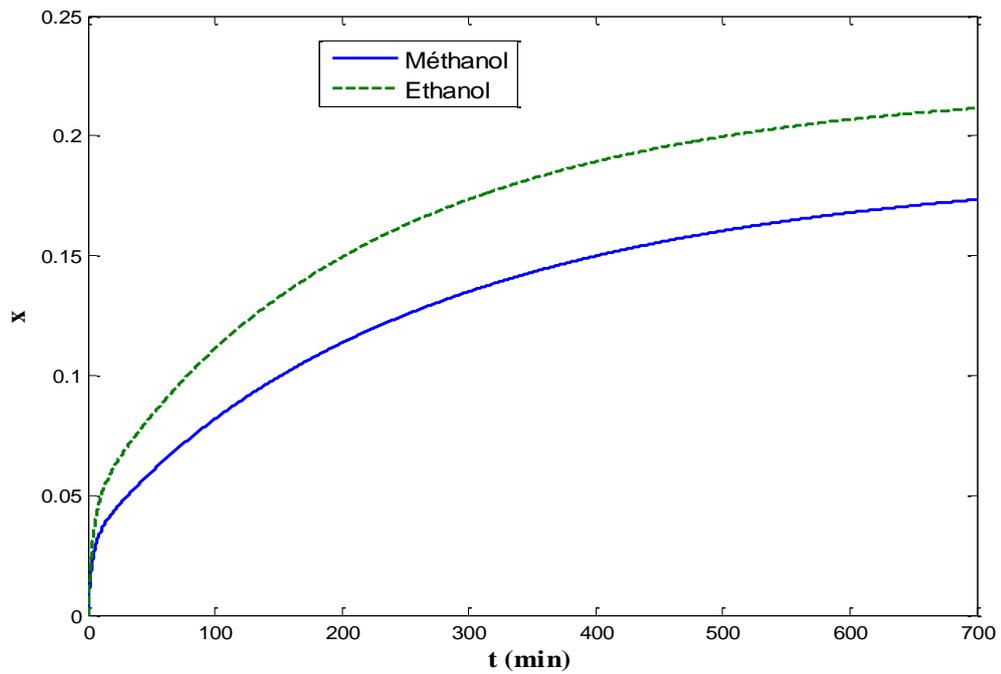


Figure 4.8 : Evolution des quantités d'adsorbats en présence de résistance massique (comparaison entre les deux couples)

4.1.3. Effet du coefficient de transfert de masse sur les cinétiques

Les figures (4.9) et (4.10) montrent l'effet du coefficient de transfert de masse K_m sur les cinétiques thermique et d'adsorption. Ces résultats ont été obtenus pour le couple CAL/méthanol.

On constate que le maximum de température diminue avec la diminution de K_m , c'est-à-dire avec l'augmentation de la résistance au transfert de masse. Par ailleurs, il est de plus en plus arrondi et décalé vers la droite.

Concernant les évolutions de x , on constate que les cinétiques sont plus ralenties (pente plus faibles et donc flux massique plus faible) en raison de la résistance massique. L'équilibre qui correspond à une température T_{ad} égale à 50°C sera atteint plus rapidement.

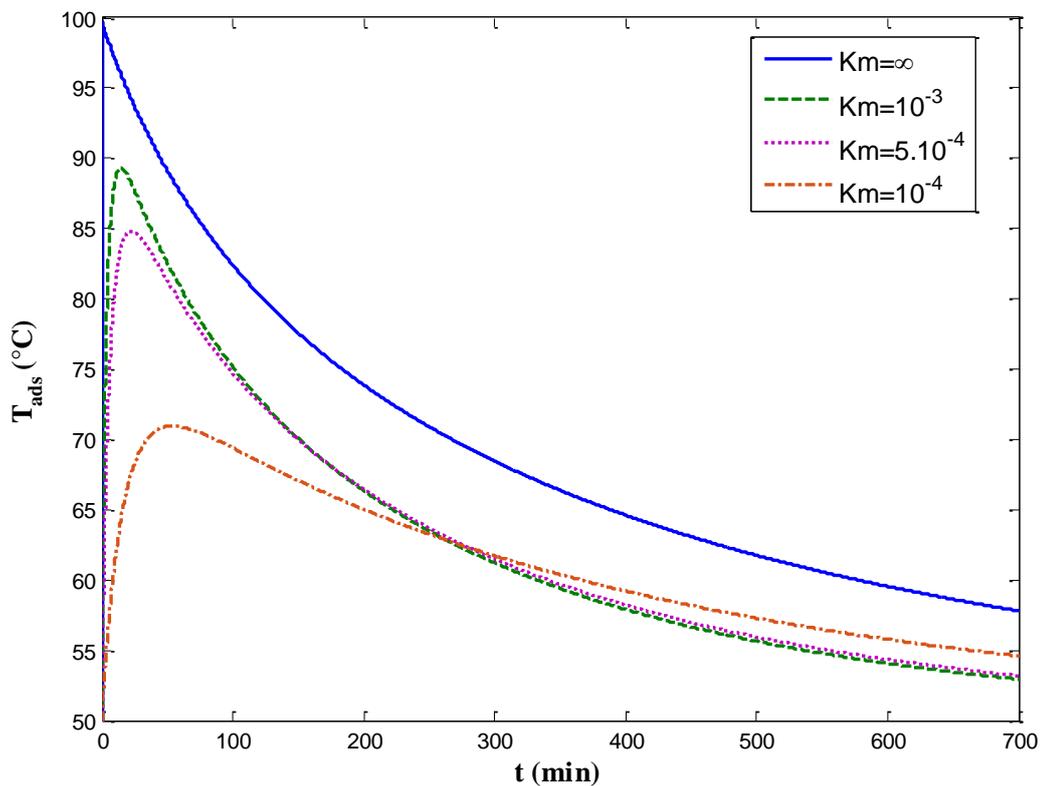


Figure 4.9 : Cinétique thermique durant l'adsorption – Effet de K_m

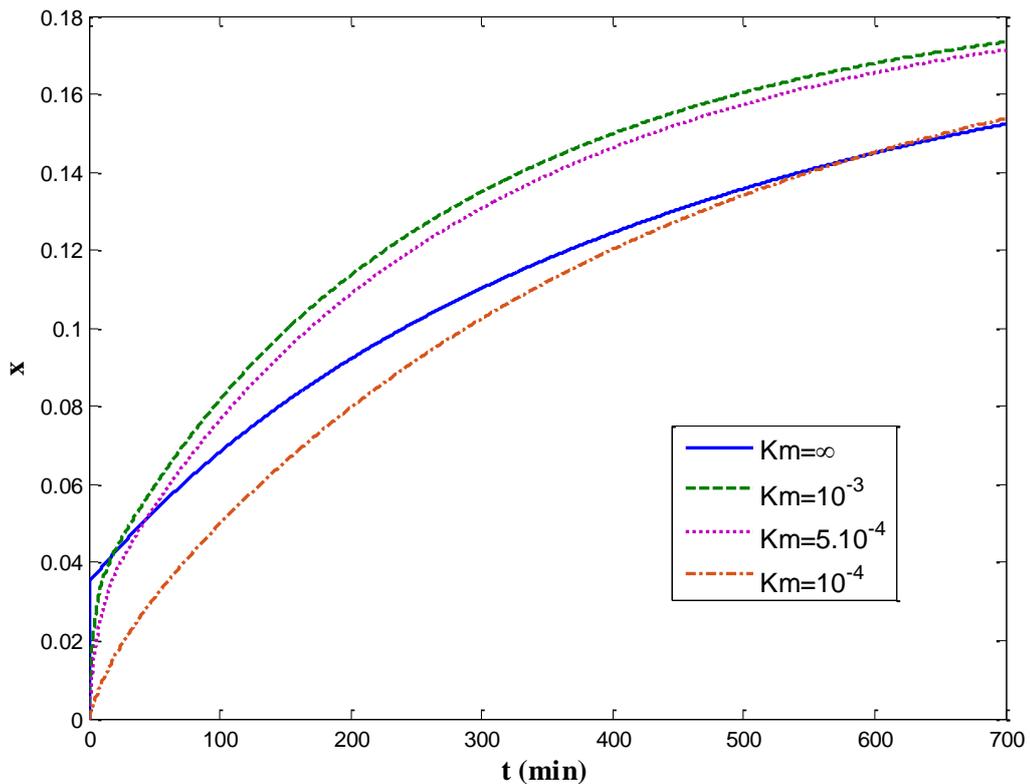


Figure 4.10 : Cinétique d'adsorption – Effet de K_m sur la quantité adsorbée)

4.2. Cinétique de production de froid

4.2.1. Production de froid par adsorption sans résistance massique

Les figures (4.11) et (4.12) montrent les évolutions de la température de l'adsorbant et la quantité de réfrigérant adsorbée en fonction du temps pour les couples CAL/méthanol et CAB/éthanol respectivement.

Les courbes de T_{ad} évoluent comme dans le cas sans production de froid. On rappelle que dans le cas de la production de froid, la température T_s dans l'équation de Dubinin est remplacée par T_{ev} qui est variable. Cependant, l'équilibre est atteint plus rapidement car la quantité adsorbée x est défavorisée par la diminution de T_{ev} .

Les évolutions de x confirment ceci puisque les courbes atteignent un palier.

La figure (4.13) met en évidence la production de froid puisqu'elle montre la diminution de la température de l'évaporateur T_{ev} depuis sa valeur initiale de 25°C jusqu'à -9°C pour le méthanol et -19°C pour l'éthanol. On remarque que dès l'ouverture du robinet qui relie le réacteur à l'évaporateur, la température T_{ev} chute brutalement (de 25 à 11°C pour le méthanol est de 25 à 6°C pour l'éthanol).

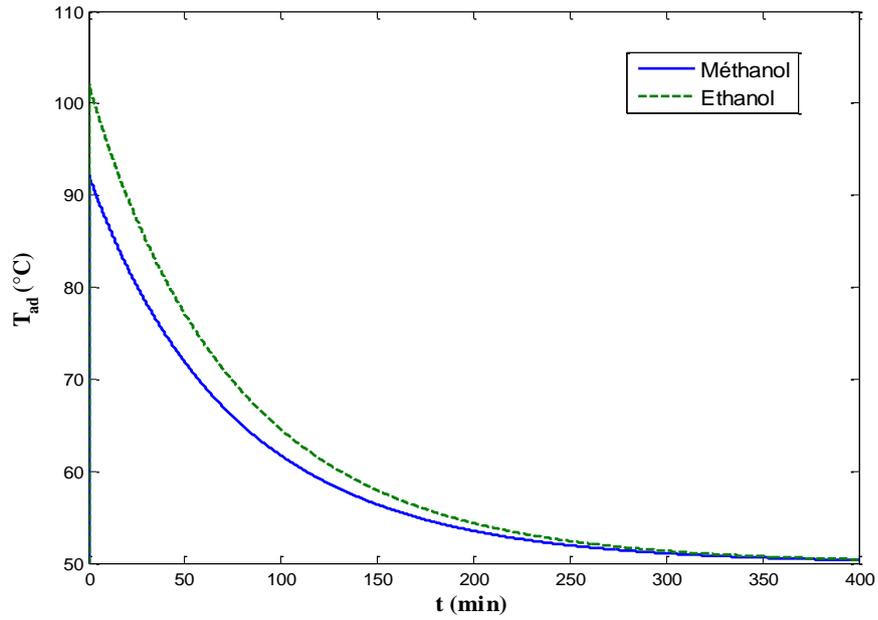


Figure 4.11 : Evolution de la température de l'adsorbant durant la cinétique de production de froid (sans transfert de masse)

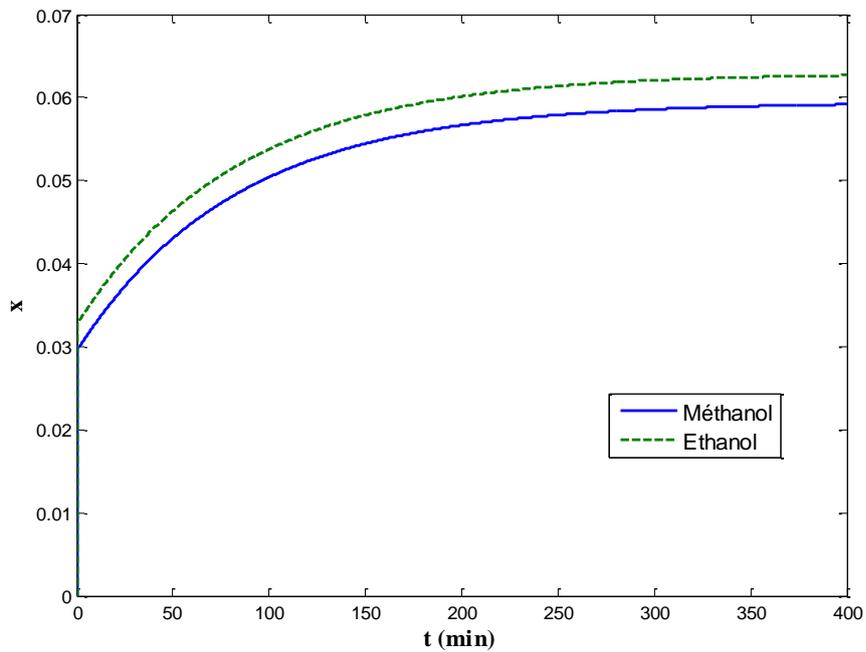
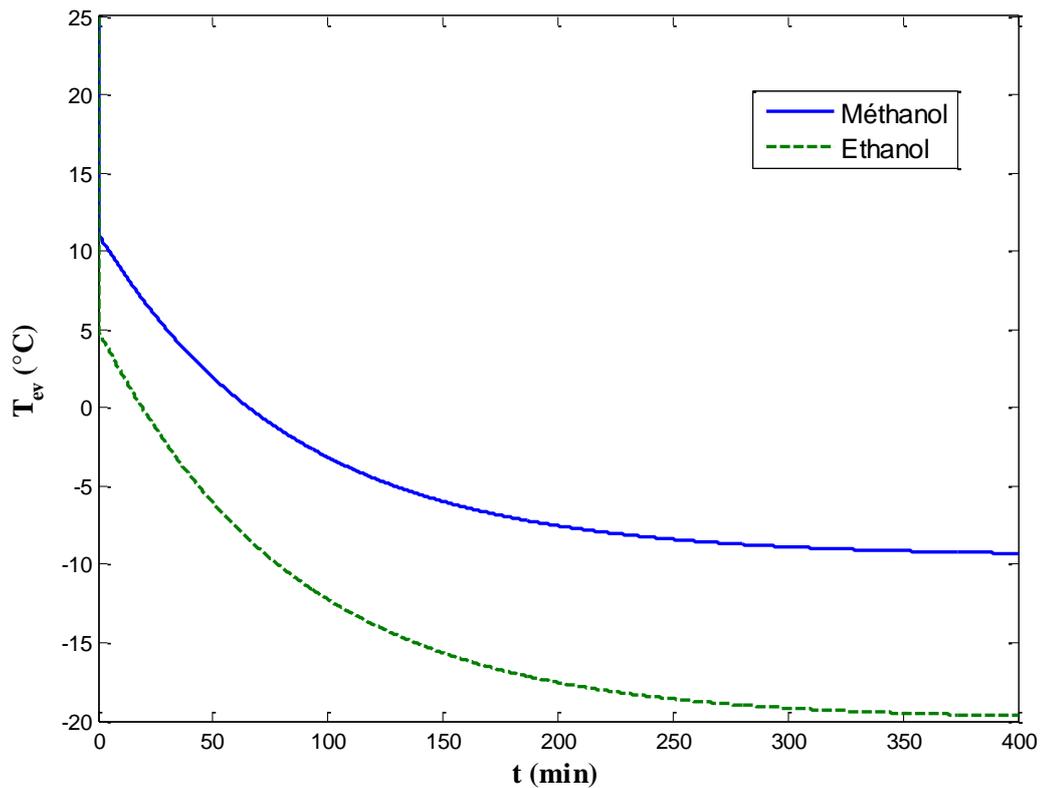


Figure 4.12 : Evolution de la quantité d'adsorbate durant la cinétique de production de froid (sans transfert de masse)



**Figure 4.13 : Evolution de la température de l'évaporateur
(production de froid sans transfert de masse)**

4.2.2. Production de froid par adsorption en présence de résistance massique

Nous avons porté sur les figures (4.14) et (4.15), les évolutions de T_{ad} et de x respectivement dans le cas de la cinétique de production de froid en présence de résistance massique.

On constate là aussi, que les maxima de T_{ad} sont moins élevés car le flux de chaleur évacué vers l'extérieur est plus important que celui dû à la chaleur d'adsorption. Ce dernier est fonction du flux d'adsorption qui diminue avec la diminution de la température de l'évaporateur.

La production de froid est mise en évidence par l'évolution de la température de l'évaporateur représentée par la figure (4.16). En effet, cette dernière passe de 30°C à -9°C pour le méthanol et -19°C pour l'éthanol. La différence avec le paragraphe précédent est que l'évolution de la courbe de T_{ev} est moins rapide au début.

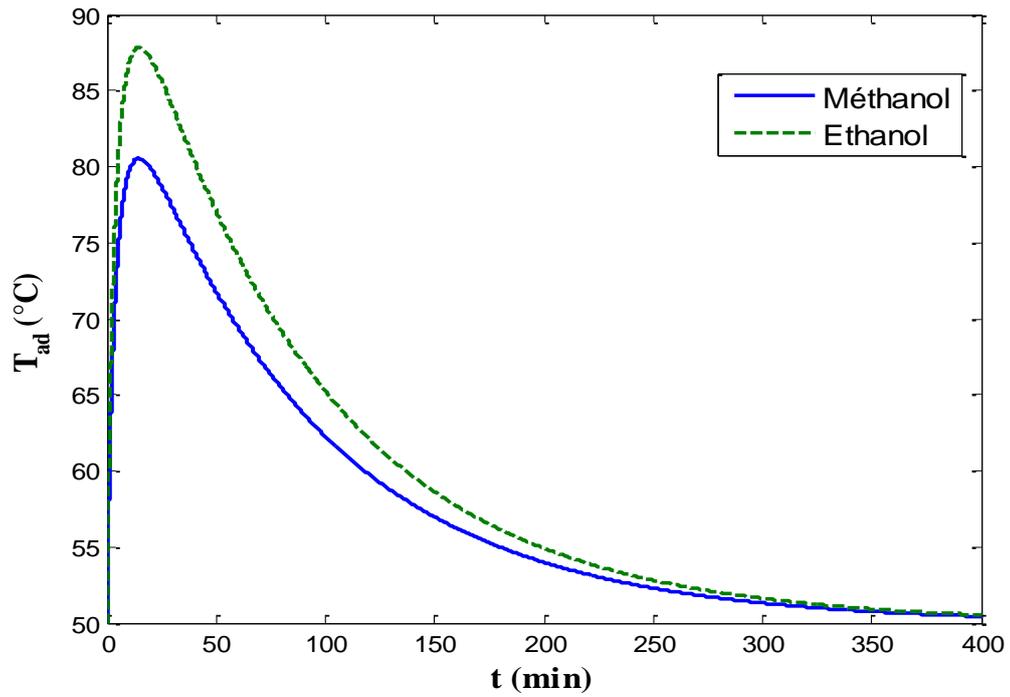


Figure 4.14 : Evolution de la température de l'adsorbant durant la cinétique de production de froid (en présence de transfert de masse)

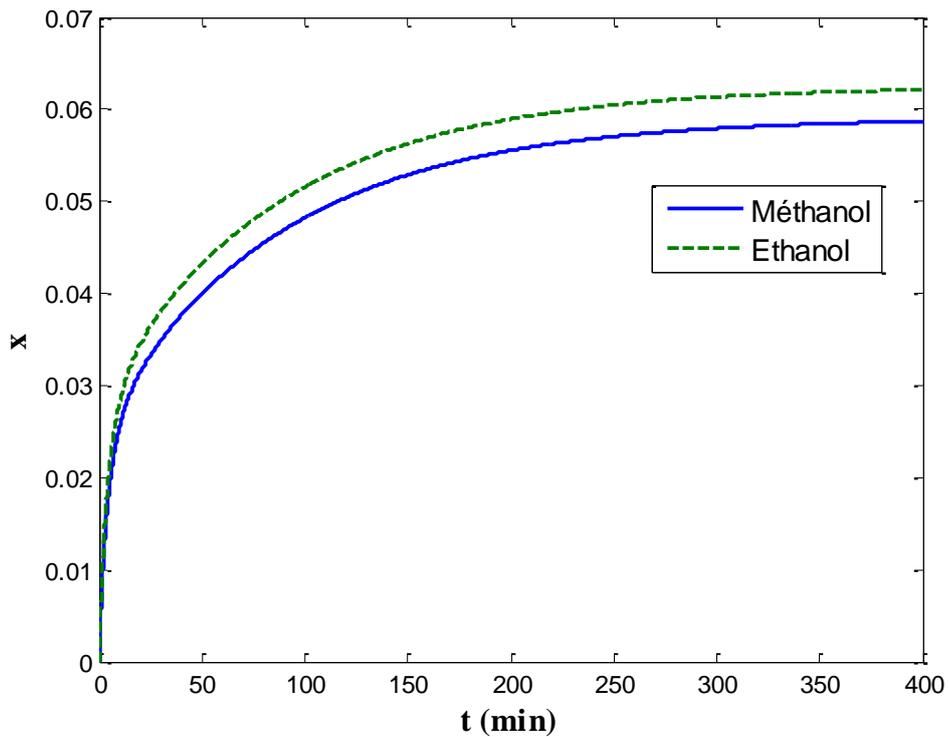
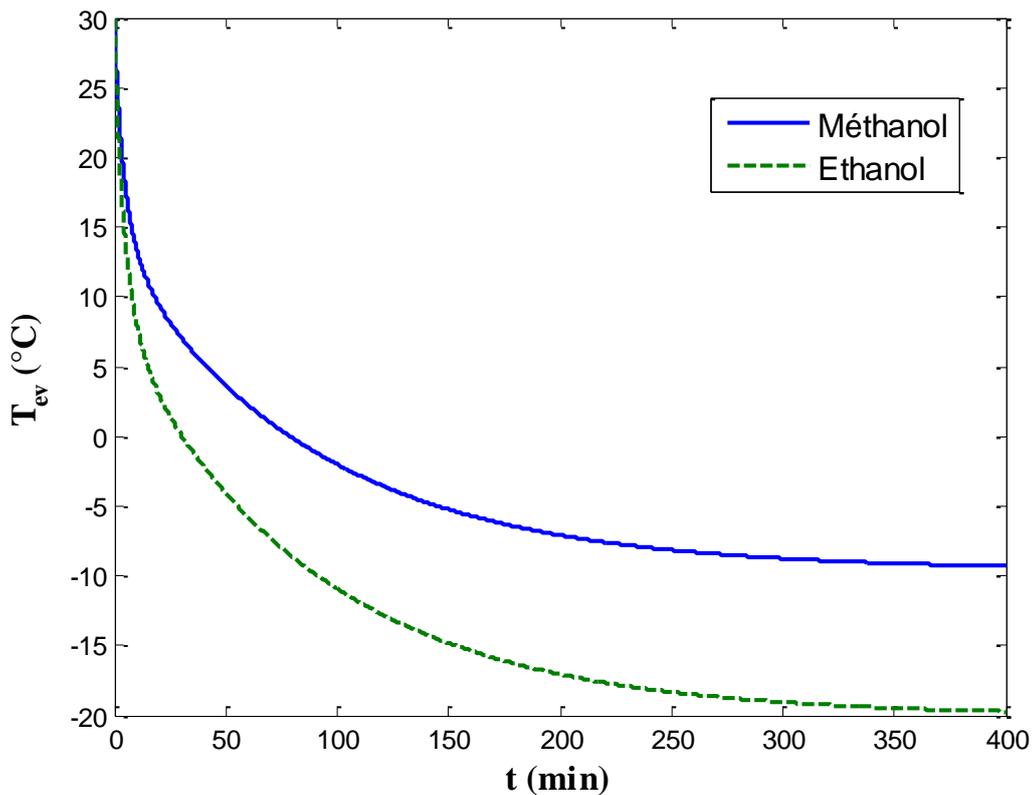


Figure 4.15 : Evolution de la quantité d'adsorbant durant la cinétique de production de froid (en présence de transfert de masse)

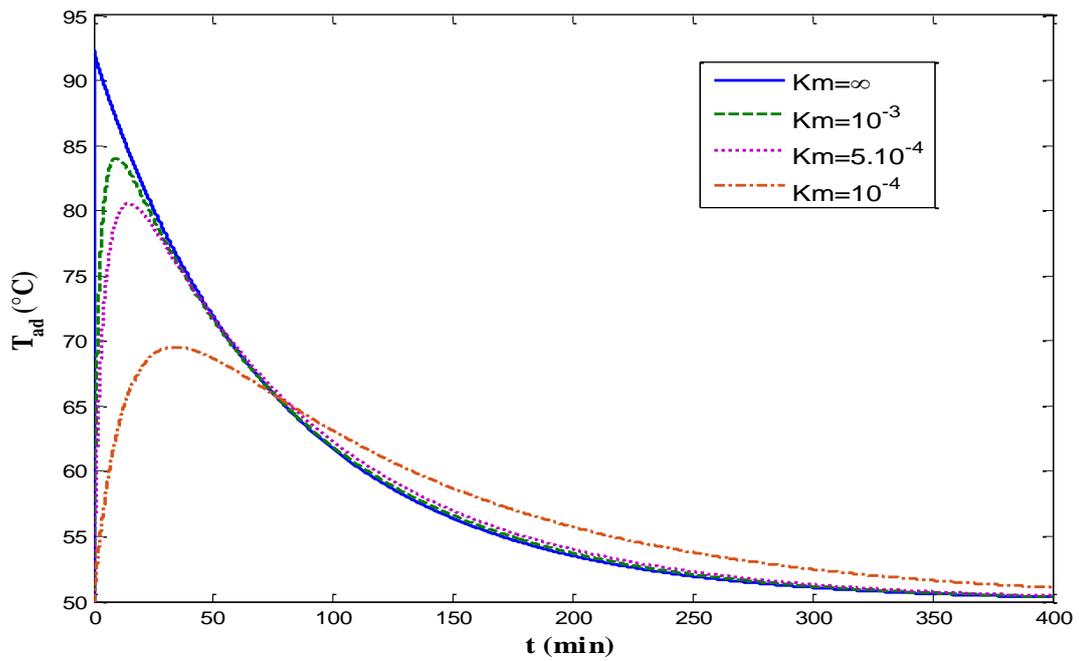


**Figure 4.16 : Evolution de la température de l'évaporateur
(production de froid avec transfert de masse)**

4.2.3. Effet du coefficient de transfert de masse sur les cinétiques (production de froid)

Les figures (4.17), (4.18) et (4.19) montrent l'effet du coefficient de transfert de masse sur les cinétiques thermique et d'adsorption ainsi que la cinétique de production de froid. Ces résultats ont été obtenus pour le couple CAL/méthanol.

Les mêmes constats qu'au paragraphe §4.1.3 peuvent être faits sauf qu'ici, l'équilibre est atteint plus vite en raison de la diminution de T_{ev} . Concernant l'évolution de x et de T_{ev} , on constate que dans la plage comprise entre $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et l'infini, K_m a un effet assez faible.



**Figure 4.17 : Evolution de la température d'adsorbant
(production de froid – effet de Km)**

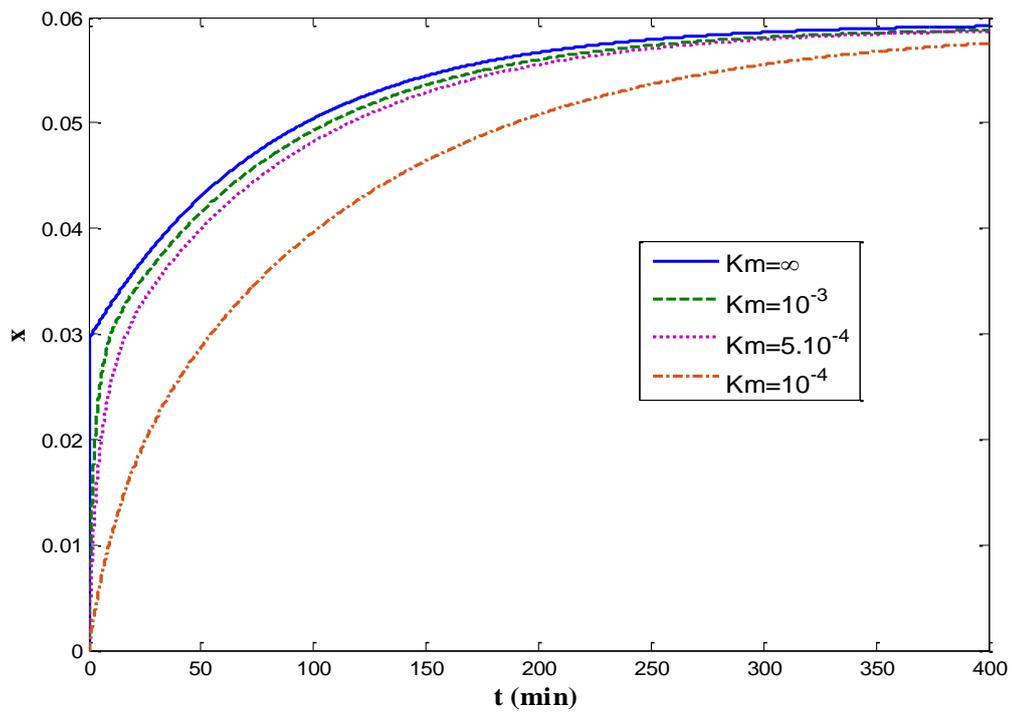
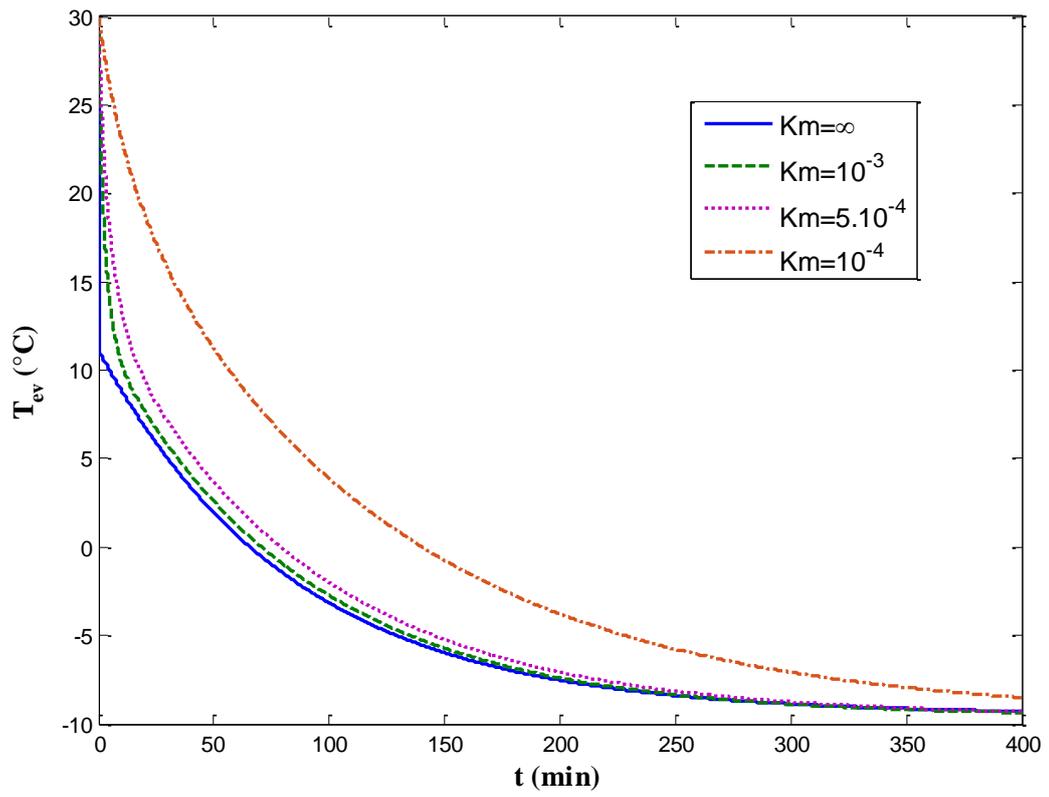


Figure 4.18 : Evolutions de quantité adsorbée (production de froid – effet de Km)



**Figure 4.19: Evolutions de la température d'évaporateur
(production de froid – effet de Km)**

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, on s'était proposé de simuler le fonctionnement d'un réacteur d'adsorption d'une vapeur pure relié à un réservoir de réfrigérant liquide. Ce système reproduit, à une petite échelle, un appareil qui produit du froid au niveau du réservoir (évaporateur). La simulation nécessite un modèle mathématique fait à partir des bilans d'énergie et de masse ainsi des modèles d'équilibre d'adsorption. Nous avons porté notre choix sur deux couples adsorbants/adsorbats étudiés par Soualili et Beneddine dont nous avons utilisés les résultats d'équilibre basé sur le modèle de Dubinin-Astakov.

Les cinétiques d'adsorption et de production du froid ont été simulées sans résistance massique (modèle basé sur l'équilibre à chaque instant entre la phase adsorbé et la phase vapeur) et en présence de résistance massique que nous avons fait varier.

L'étude de la cinétique de transfert simultanée de chaleur et de masse pour une adsorption seule (la température T_s au niveau du réservoir de réfrigérant est maintenue constante) a montré que dès la mise en communication du réacteur avec le évaporateur ou réservoir (ouverture d'un robinet), la température de l'adsorbant augmente presque instantanément à son maximum. Ceci est dû à la chaleur latente produite par l'adsorption instantanée d'une quantité de réfrigérant comme le montre l'évolution de x (quantité d'adsorbat). Après, la température de l'adsorbant diminue progressivement jusqu'à sa valeur d'équilibre imposée à la paroi du réacteur (50°C) même si l'adsorption continue d'augmenter. La chaleur dégagée par cette augmentation ne suffit pas à compenser la chaleur évacuée vers le milieu extérieur.

En présence de résistance massique, l'augmentation au début, n'est pas instantanée mais plus ou moins graduelle selon la valeur de la résistance massique ou du coefficient de transfert de masse. Le maximum de température devient plus arrondi, moins élevé et se décale vers la droite lorsque la résistance massique augmente.

Dans le cas de production de froid par adsorption sans résistance massique, l'équilibre est atteint plus rapidement car la quantité adsorbée x est défavorisée par la diminution de T_{ev} qui n'est plus maintenu constant.

En présence de résistance massique les maxima de T_{ad} sont moins élevés car le flux de chaleur évacué vers l'extérieur est plus important que celui dû à la chaleur d'adsorption.

Concernant la production de froid illustrée par l'évolution de la température de l'évaporateur, on constate qu'elle est la même avec et sans résistance massique puisqu'on atteint les mêmes valeurs de T_{ev} . La seule différence est l'évolution est moins rapide au démarrage du processus.

Par ailleurs, on constate le couple CAB/éthanol est plus performant que le couple CAL/méthanol.

ANNEXES

APPENDICE A

Nous présentons, sur cette annexe les données nécessaires à la simulation

1. L'adsorbant

Masse d'adsorbant : $m_s = 192 \text{ g}$

Hauteur du lit d'adsorbant : $H = 11 \text{ cm}$

Masse volumique : $\rho_s = \text{Kg.m}^{-3}$

Chaleur spécifique : $C_{ps} = 940 \text{ J.Kg}^{-1}\text{C}^{-1}$

Conductivité thermique : $\lambda_s = 0,1 \text{ W.m}^{-1}\text{C}^{-1}$

Porosité : $\varepsilon = 0,3$

2. Les réfrigérants

• Le méthanol

Volume initial de réfrigérant dans l'évaporateur : $V_i = 100 \text{ mL}$

Chaleur spécifique : $C_{pl} = 2800 \text{ J.Kg}^{-1}\text{C}^{-1}$

Conductivité thermique : $\lambda_l = 0,21 \text{ W.m}^{-1}\text{C}^{-1}$

Chaleur latente de vaporisation :

$$L_v = 654,23 + 4,3956 \cdot T - 8,5436 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,7968 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (\text{KJ.Kg}^{-1}) \quad T \text{ en K}$$

La chaleur latente d'adsorption est donnée par : $L_{ads} = 1,2 \cdot L_v$

• L'éthanol

Volume initial de réfrigérant dans l'évaporateur : $V_i = 100 \text{ mL}$

Chaleur spécifique : $C_{pl} = 2460 \text{ J.Kg}^{-1}\text{C}^{-1}$

Conductivité thermique : $\lambda_l = 0,16 \text{ W.m}^{-1}\text{C}^{-1}$

Chaleur latente de vaporisation :

$$L_v = 120,91 \cdot (516,2 - T)^{0,38} \quad (\text{KJ.Kg}^{-1}) \quad T \text{ en K}$$

$$L_{ads} = 1,2 \cdot L_v$$

3. Le réacteur

Rayon intérieur : $R = 3 \text{ cm}$

Epaisseur : $e = 2 \text{ mm}$

Conductivité thermique : $\lambda_v = 1,0 \text{ W.m}^{-1}\text{C}^{-1}$

4. Paramètres du modèle d'équilibre de Dubinin-Astakov

- Couple CAB/éthanol

$$x_0 = 0,312 \text{ Kg.Kg}^{-1}$$

$$k = 15,471$$

$$n = 1,5$$

- Couple CAB/éthanol

$$x_0 = 0,337 \text{ Kg.Kg}^{-1}$$

$$k = 10,17$$

$$n = 1,4$$

APPENDICE B

Nous présentons, sur cette annexe les programmes écrits en langage Matlab en précisant que le pas de temps choisi est : $dt = 0,05$ s

1. Cinétique d'adsorption avec température de paroi fixée (sans transfert de masse)

```
clearall
clc
formatshort
ms=0.192;Cps=940;kv=1;eps=0.3;%eps=0.467;
R=0.03;H=0.11;kch=0.1;%kch=0.26;
%Cpl=2800;k1=0.21;%méthanol
Cpl=2460;k1=0.16;%éthanol
keff=eps/k1+(1-eps)/kch;keff=1/keff;
%xo=0.312;k=15.471;n=1.5;%méthanol
xo=0.337;k=10.17;n=1.4;%éthanol
To=50;Tb=50;dt=0.05;e=0.002;Ts=20;
S=2*pi*R*H;t=0;tf=42000;nf=ceil(tf/dt)+1;
Res1=log((R+e)/R)/(2*pi*kv*H*(1-eps));Res2=log(2)/(2*pi*keff*H*(1-eps));
R1=Res1+Res2;ec=30;
Tp(1)=To;xp(1)=0;Ti=To;xi=0;Tin=To+1;Tii=Ti+273;
%Lads=(654.23+4.3956*Tii-8.5436e-3*Tii^2-1.7968e-6*Tii^3)*1.2e3;%méth
Lv=120.91e3*(516.2-Tii)^0.38;Lads=Lv*1.2;%éthanol
F5=ms*(Cps+xi*Cpl)/dt;F3=Tb/R1;
for nb=2:nf
while ec>1e-3
    F1=F5*(Tin-Ti);
xm=xo*exp(-k*((Tin+273)/293-1)^n);
    F4=(Tin+Ti)*0.5/R1;
    F2=Lads*ms*(xm-xi)/dt;
    F=F1-F3+F4-F2;
    dF1=F5;dF4=0.5/R1;
tx=((Tin+273)/293-1)^(n-1);dxm=-n*k*tx*xm/293;
    dF2=Lads*ms*dxm/dt;
dF=dF1+dF4-dF2;
Tfin=Tin-F/dF;
ec=abs(Tfin-Tin);
    Tin=Tfin;
end
ec=30;Tp(nb)=Tfin;xi=xm;Ti=Tin;F5=ms*(Cps+xi*Cpl)/dt;
xp(nb)=xm;Tii=Ti+273;
%Lads=(654.23+4.3956*Tii-8.5436e-3*Tii^2-1.7968e-6*Tii^3)*1.2e3;%méth
Lv=120.91e3*(516.2-Tii)^0.38;Lads=Lv*1.2;%éthanol
end
t=0:dt:tf;t=t/60;
plot(t,Tp)
figure(2)
plot(t,xp)
```

2. Cinétique d'adsorption avec température de paroi fixée (avec transfert de masse)

```

clearall
clc
formatshort
ms=0.192;Cps=940;;kv=1;eps=0.3;%eps=0.467;
R=0.03;H=0.11;kch=0.1;%kch=0.26;
Cp1=2800;k1=0.21;Mol=32;%méthanol
%Cp1=2460;k1=0.16;Mol=46;%éthanol
keff=eps/k1+(1-eps)/kch;keff=1/keff;Ts=20;
xo=0.312;k=15.471;n=1.5;%méthanol
%xo=0.337;k=10.17;n=1.4;%éthanol
To=50;Tb=50;dt=0.05;e=0.002;dp=2e-10;;Rp=1e-3;
S=2*pi*R*H;t=0;tf=42000;m=1;nf=ceil(tf/dt)+1;
Res1=log((R+e)/R)/(2*pi*kv*H*(1-eps));Res2=log(2)/(2*pi*keff*H*(1-eps));
R1=Res1+Res2;ec=30;
Tp(1)=To;xp(1)=0;Ti=To;xi=0;Tin=Ti;Tii=Ti+273;xmi=0;
Lads=(654.23+4.3956*Tii-8.5436e-3*Tii^2-1.7968e-6*Tii^3)*1.2e3;%méth
%Lv=120.91e3*(516.2-Tii)^0.38;Lads=Lv*1.2;%éthanol
F5=ms*(Cps+xi*Cp1)/dt;F3=Tb/R1;Dk=48.5*dp*sqrt((Ti+273)/Mol);
Km=1e-4;%Km=15*Dk/100/(Rp)^2;Kmp(1)=Km;
xpm(1)=0;
for nb=2:nf
while ec>1e-3
    F1=F5*(Tin-Ti);
xm=xo*exp(-k*((Tin+273)/293-1)^n);
    F4=(Tin+Ti)*0.5/R1;
    F2=Lads*ms*Km*(xmi-xi);
    F=F1-F3+F4-F2;
    dF1=F5;dF4=0.5/R1;
%tx=((Tin+273)/293-1)^(n-1);dxm=-n*k*tx*xm/293;
    dF2=0;
dF=dF1+dF4-dF2;
Tfin=Tin-F/dF;
ec=abs(Tfin-Tin);
    Tin=Tfin;
end
ec=30;Tp(nb)=Tfin;xmi=xm;Ti=Tin;F5=ms*(Cps+xi*Cp1)/dt;
Tii=Ti+273;
    Lads=(654.23+4.3956*Tii-8.5436e-3*Tii^2-1.7968e-6*Tii^3)*1.2e3;%méth
%Lv=120.91e3*(516.2-Tii)^0.38;Lads=Lv*1.2;%éthanol
%Dk=48.5*dp*sqrt((Ti+273)/Mol);Km=15*Dk/100/(Rp)^2;
    xi=Km*(xmi-xi)*dt+xi;xp(nb)=xi;xpm(nb)=xm;%Kmp(nb)=Km;
end
t=0:dt:tf;t=t/60;
plot(t,Tp)
figure(2)
plot(t,xp,t,xpm)

```

3. Cinétiques d'adsorption et de production de froid (sans transfert de masse)

- Programme principal

```
clearall
clc
formatshort
tes1;
tes2;
for nb=2:nf
while ec>1e-3
tes3;
    Tin=Tfin;Trin=Trfin;
    tes2;
    tes3;
end
Tp(nb)=Tfin;Tpr(nb)=Trfin;xp(nb)=xm;
    Ti=Tfin;Tri=Trfin;xi=xm;mi=mpi(1)-ms*xm;mpi(nb)=mi;
    F5=ms*(Cps+xi*Cpl)/dt;F3=Tb/R1;Trin=Tri-1;Tin=Ti+1;
    G3=(mv*Cpv+mi*Cpl)/dt;
    tes2;
end
t=0:dt:tf;t=t/60;
figure(1)
plot(t,Tp,'-g','LineWidth',2)
xlabel('t (min)')
ylabel('T_{ads}')
figure(2)
plot(t,Tpr)
figure(3)
plot(t,xp)
```

- Sous-programmes

- Introduction des données et des conditions initiales

```
%clc
%format short
ms=0.192;Cps=940;kv=1;eps=0.3;%eps=0.467;
kl=0.21;Cpl=2800;%méthanol
%kl=0.16;Cpl=2460;%éthanol
R=0.03;H=0.11;Cpv=830;kch=0.1;%kch=0.26;
keff=eps/kl+(1-eps)/kch;keff=1/keff;kis=0.04;
xo=0.312;k=15.471;n=1.5;%méthanol
%xo=0.337;k=10.17;n=1.4;%éthanol
Hv=0.2;hc=5;
To=50;Tb=50;dt=0.05;e=0.002;Tex=25;
S=2*pi*R*H;t=0;tf=24000;nf=ceil(tf/dt)+1;
Res1=log((R+e)/R)/(2*pi*kv*H*(1-eps));Res2=log(2)/(2*pi*keff*H*(1-eps));
R1=Res1+Res2;mi=0.0789;mv=0.15;mpi(1)=mi;
Tp(1)=To;xp(1)=0;Ti=To;xi=0;Tin=To+1;Tii=Ti+273;
Tri=30;Tpr(1)=25;Trj=Tri+273;ec=30;
Lads=(654.23+4.3956*Tii-8.5436e-3*Tii^2-1.7968e-6*Tii^3)*1.2e3;%méth
```

```

Lv=(654.23+4.3956*Trj-8.5436e-3*Trj^2-1.7968e-6*Trj^3)*1e3;%méth
%Lads=120.91e3*1.2*(516.2-Tii)^0.38;%éthanol
%Lv=120.91e3*(516.2-Trj)^0.38;%éthanol
F5=ms*(Cps+xi*Cpl)/dt;F3=Tb/R1;Trin=Tri-1;
G3=(mv*Cpv+mi*Cpl)/dt;
Res3=(log(25/17))/(2*pi*kis*Hv);Res4=2*pi*0.025*Hv*hc;Res4=1/Res4;
R2=Res3+Res4;
G5=Tex/R2;

```

- Calcul des fonctions bilans

```

Lads=(654.23+4.3956*Tii-8.5436e-3*Tii^2-1.7968e-6*Tii^3)*1.2e3;%méth
Lv=(654.23+4.3956*Trj-8.5436e-3*Trj^2-1.7968e-6*Trj^3)*1e3;%méth
%Lads=120.91e3*1.2*(516.2-(Tii-273))^0.38;%éthanol
%Lv=120.91e3*(516.2-(Trj-273))^0.38;%éthanol
F1=F5*(Tin-Ti);G1=G3*(Trin-Tri);
xm=xo*exp(-k*((Tin+273)/(Trin+273)-1)^n);
F4=(Tin+Ti)*0.5/R1;G4=(Trin+Tri)*0.5/R2;
G4=0;G5=0;% pas de pertes à l'évaporateur
F2=Lads*ms*(xm-xi)/dt;G2=ms*Lv*(xm-xi)/dt;
F=F1-F3+F4-F2;G=G1+G2+G4-G5;
FF=F.^2+G.^2;ec=sqrt(FF);

```

- Calcul des dérivées et du Jacobien

```

dF1a=F5;dF4a=0.5/R1;dG1r=G3;
tx=((Tin+273)./(Trin+273)-1).^(n-1);dxa=-n*k*tx*xm./(Trin+273);
dxr=n*k*tx*xm.*(Tin+273)./(Trin+273).^2;
dF2a=Lads*ms*dxa/dt;dG2r=ms*Lv*dxr/dt;
dF1r=0;dF4r=0;dF2r=Lads*ms*dxr/dt;
dFa=dF1a+dF4a-dF2a;
dFr=dF1r+dF4r-dF2r;
dG1a=0;dG2a=ms*Lv*dxa/dt;
dG4a=0;dG4r=0.5/R2;dG4r=0;
dGa=dG1a+dG2a;dGr=dG1r+dG2r+dG4r;
Ja=[dFadFr;dGadGr];
mat=inv(Ja);
Tfin=Tin-F.*mat(1,1)-G.*mat(1,2);
Trfin=Trin-F.*mat(2,1)-G.*mat(2,2);

```

4. Cinétiques d'adsorption et de production de froid (avec transfert de masse)

- **Programme principal**

```
% Production de froid avec TM
clearall
clc
formatshort
dt=0.05;tf=24000;nf=ceil(tf/dt)+1;Km=1e-3;
tmr1;
tmr2;
for nb=2:nf
while ec>1e-3
    tmr3;
    Tin=Tfin;Trin=Trfin;
    tmr2;
    tmr3;
end
Tp(nb)=Tfin;Tpr(nb)=Trfin;xi=Km*(xm-xi)*dt+xi;xp(nb)=xi;
xpm(nb)=xm;xmi=xm;
    Ti=Tfin;Tri=Trfin;mi=mpi(1)-ms*xp(nb);mpi(nb)=mi;
    F5=ms*(Cps+xi*Cpl)/dt;F3=Tb/R1;%Trin=Tri-0.01;Tin=Ti+0.01;
    G3=(mv*Cpv+mi*Cpl)/dt;%Dk=48.5*dp*sqrt((Ti+273)/Mol);
%Km=15*Dk*0.001/Rp^2;
    tmr2;
end
t=0:dt:tf;t=t/60;
figure(1)
plot(t,Tp,'-g','LineWidth',2)
xlabel('t (min)')
ylabel('T_{ads}')
figure(2)
plot(t,Tpr)
figure(3)
plot(t,xp,t,xpm)
figure(4)
plot(t,mpi)
```

- **Sous-programmes**

- *Introduction des données et des conditions initiales*

```
% Sous programme de tmsrad
%clc
%format short
ms=0.192;Cps=940;kv=1;eps=0.3;Hv=0.2;hc=5;%eps=0.467;
kl=0.21;Cpl=2800;%Méthanol
%kl=0.16;Cpl=2460;%éthanol
R=0.03;H=0.11;Cpv=830;kch=0.1;%kch=0.26;
keff=eps/kl+(1-eps)/kch;keff=1/keff;kis=0.04;
xo=0.312;k=15.471;n=1.5;%Méthanol
%xo=0.337;k=10.17;n=1.4;%éthanol
To=50;Tb=50;e=0.002;Tex=25;Mol=46;dp=2e-10;Rp=1e-3;
S=2*pi*R*H;
```

```

Res1=log((R+e)/R)/(2*pi*kv*H*(1-eps));Res2=log(2)/(2*pi*keff*H*(1-eps));
R1=Res1+Res2;mi=0.0792;mv=0.15;mpi(1)=mi;xmi=0;
Tp(1)=To;xp(1)=0;xpm(1)=0;Ti=To;xi=0;Tin=Ti;Tii=Ti+273;
Tri=30;Tpr(1)=Tri;Trj=Tri+273;Trin=Tri;%Dk=48.5*dp*sqrt((Ti+273)/Mol);
);
ec=30;%Km=15*Dk/Rp^2;
Lads=(654.23+4.3956*Tii-8.5436e-3*Tii^2-1.7968e-6*Tii^3)*1.2e3;%méth
Lv=(654.23+4.3956*Trj-8.5436e-3*Trj^2-1.7968e-6*Trj^3)*1e3;%méth
%Lads=120.91e3*1.2*(516.2-Tii)^0.38;%éthanol
%Lv=120.91e3*(516.2-Trj)^0.38;%éthanol
F5=ms*(Cps+xi*Cpl)/dt;F3=Tb/R1;
G3=(mv*Cpv+mi*Cpl)/dt;
Res3=(log(25/17))/(2*pi*kis*Hv);Res4=2*pi*0.025*Hv*hc;Res4=1/Res4;
R2=Res3+Res4;
G5=Tex/R2;

```

- Calcul des fonctions bilans

```

Lads=(654.23+4.3956*Tii-8.5436e-3*Tii^2-1.7968e-6*Tii^3)*1.2e3;%méth
Lv=(654.23+4.3956*Trj-8.5436e-3*Trj^2-1.7968e-6*Trj^3)*1e3;%méth
%Lads=120.91e3*1.2*(516.2-(Tii-273))^0.38;%éthanol
%Lv=120.91e3*(516.2-(Trj-273))^0.38;%855e3;Lads=Lv*1.2; éthanol
F1=F5*(Tin-Ti);G1=G3*(Trin-Tri);
xm=xo*exp(-k*((Tin+273)/(Trin+273)-1)^n);
F4=(Tin+Ti)*0.5/R1;G4=(Trin+Tri)*0.5/R2;
G4=0;G5=0;% pas de pertes à l'évaporateur
F2=Lads*ms*Km*(xm+xmi-2*xi)/(2+Km*dt);G2=F2*Lv/Lads;
F=F1-F3+F4-F2;G=G1+G2+G4-G5;
FF=F.^2+G.^2;ec=sqrt(FF);

```

- Calcul des dérivées et du Jacobien

```

dF1a=F5;dF4a=0.5/R1;dG1r=G3;
tx=((Tin+273)/(Trin+273)-1)^(n-1);dxa=-n*k*tx*xm/(Trin+273);
dxr=n*k*tx*xm*(Tin+273)/(Trin+273)^2;
dF2a=Lads*ms*Km*dxa/(2+Km*dt);dG2r=ms*Lv*Km*dxr/(2+Km*dt);
dF1r=0;dF4r=0;dF2r=Lads*ms*Km*dxr/(2+Km*dt);
dFa=dF1a+dF4a-dF2a;
dFr=dF1r+dF4r-dF2r;
dG1a=0;dG2a=ms*Lv*Km*dxa/(2+Km*dt);
dG4a=0;dG4r=0;%dG4r=0.5/R2;(sans pertes à l'évaporateur)
dGa=dG1a+dG2a;dGr=dG1r+dG2r+dG4r;
Ja=[dFadFr;dGadGr];
mat=inv(Ja);
Tfin=Tin-F.*mat(1,1)-G.*mat(1,2);
Trfin=Trin-F.*mat(2,1)-G.*mat(2,2);

```

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES

- [1] Lemmini, F., Buret-Bahraoui, J., Pons, M. et Meunier, F., "Simulation des performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption : 1. Comparaison des performances pour deux types de charbon actif", Rev. Int. Froid, V. 15, n° 3, (1992), 159-161.
- [2] ^{a b et c} la production de froid, sur le site ademe.fr
- [3] Meunier, F., "Utilisations des cycles adsorption pour la réfrigération solaire", Cahier AFEDES, n°5, (1978), 5-57.
- [4] CNRS:Centre Nationale de la Recherche Scientifique (France); LIMSI: Laboratoire d'Information pour la Mécanique et les Sciences de l'Ingénieur, Orsay (France).
- [5] Al Mers, A. et Mimet, A., " Etude de la conception optimale d'un réacteur cylindrique d'une machine frigorifique solaire à adsorption", Laboratoire d'Energie Solaire, Faculté des Sciences de Rabat, Maroc, (2002), 185-190.
- [6] Mayor, J., "Construction et test d'un réfrigérateur solaire à adsorption transportable (RF)", HES-SO, École d'Ingénieur du Canton de Vaud (EIVD), Yverdon-les-Bains, (2003).
- [7] Sumathy, K., "An energy efficient solar ice-maker", Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong, (1999).
- [8] Bakkasi, M., Mada, M. et Tahiri, M., "Modélisation et simulation d'un adsorbent couple à un caloduc annulaire en vue d'une utilisation dans une machine frigorifique à adsorption utilisant le couple charbon actif - ammoniac", Faculté des Sciences à Rabat, (2002), 10-16.
- [9] these de doctorat : étude et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption par chekirou wassila pp.46.
- [10] N.Douss<< Etude experimentale de cycle de pompe à chaleur a adsorption solide>> entropie N°-156 90 (1990).
- [11] Mingsun, L., et Meunier, F., "Adsorption - Aspects théoriques", Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, J 2730, (2003), 1-16.
- [12] Couderc G, "Condition de l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux", thèse doctorat, Université de Neuchâtel (décembre 2002).
- [13] Madsrau S, "Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression", thèse doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine (14 décembre 1999).
- [14] Delgado R, Choisier A, Grenier P, Ismail I, Meunier F, Pons M, "Etude du cycle intermittent charbon actif/Méthanol en vue de la réalisation d'une machine à fabriquer de la glace fonctionnant à l'énergie solaire", proceeding I.I.R Paris P181-187 (1982).
- [15] Boubakri A, "Détermination des caractéristiques thermodynamiques du couple charbons actif AC35-méthanol et étude de son application à la réfrigération solaire", thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris (1985).

- [16] I. A. Simonova, A. Freni, G. Restuccia, Y. I. Aristov, "Water sorption on composite "silica modified by calcium nitrate", *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 223–228
- [17] M. Kumita, M. Meiwa, K. Watanabe, A. Kodama, "Preparation of calcium chloride-anodized aluminum composite for water vapor sorption", *Applied Thermal Engineering*, Volume 50, Issue 2, (2013), pp 1564-1569
- [18] A. Grekova, L.G. Gordeeva, Y.I. Aristov, "Composite "LiCl/vermiculite" as advanced water sorbent for thermal energy storage", June 2017, *Applied Thermal Engineering* 124
- [19] J.G.Ji, R.Z.Wang, L.X.Li, "New composite adsorbent for solar-driven fresh water production from the atmosphere", *Desalination*, Volume 212, Issues 1–3, 25 (June 2007), pp 176-182
- [20] K.C. Chan, Christopher Y.H. Chao, G.N. Sze-To, K.S. Hui, "Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl₂ composite adsorbent for adsorption cooling systems", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55 (2012) 3214–3224
- [21] K. Daou, R.Z. Wang *, G.Z. Yang, Z.Z. Xia, "Theoretical comparison of the refrigerating performances of a CaCl₂ impregnated composite adsorbent to those of the host silica gel", *International Journal of Thermal Sciences* 47 (2008) 68–75
- [22] Y.I. Aristov, I.S. Glaznev, A. Freni, G. Restuccia, "Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and temperature", *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 1453–1458
- [23] X.J. Zhang, L.M. Qiu, "Moisture transport and adsorption on silica gel–calcium chloride composite adsorbents", *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 320–326
- [24] G. Restuccia, A. Freni, S. Vasta, Y. Aristov, "Selective water sorbent for solid sorption chiller: experimental results and modeling", *International Journal of Refrigeration* 27 (2004) 284–293
- [25] P. GRENIER, M. PONS, A. DIBY, "MODELIZATION OF A SOLAR REFRIGERATOR WORKING WITH A SOLID ADSORBENT", *Intersol Eighty Five*, Proceedings of the Ninth Biennial Congress of the International Solar Energy Society, 1986, pp 707-711
- [26] Ph. Grenier, J.J. Guilleminot, M. Mester, F. Meunier and M. Pons, "Entrepôt Frigorifique Solaire à Cycle Zéolithe + Eau", *Proc. J.I.T.H.* 83, Monastir, 117-123, (1983)
- [27] Stockli H.F, Lavanchy A, Krehenbuehl F, "Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, J.Rouquerol and K.S.W.Sing (Editors) P 201-209 (1982).

- [28] Zhang X.J, Wang R.Z, "New continuous solar combined solid adsorption ejector refrigeration and heating hybrid system", Sorption Heat Pump Conf. Shanghai, China, P 24-27 Septembre 2002.
- [29] Wang L.W, Wang R.Z, Wu J.Y, Xu.Y.X, Wang D.G, "Design, simulation and performance of a waste heat driven adsorption ice maker for fishing boat", Energy 31 P 244-259 (2006).
- [30] Wang. R.Z, Jia J.P, Zhu Y.H, Teng Y, Wu J.Y, Cheng J, Wang Q.B, "Study on a New Solid Adsorption Refrigeration Pair: Active Carbon Fiber – Methanol", Transaction of the the ASME p 214-218 Vol 119, August 1997.
- [31] HasanDemir, MoghtadaMobedi, SemraUlku, "A review on adsorption heat pump: Problems and solutions", Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 2381–2403.
- [32] E.E. Anyanwu, Review of solid adsorption solar refrigeration II: An overview of the principles and theory *Department of Mechanical Engineering, Federal University of Technology, PMB 1526, Owerri, Imo State, Nigeria.
- [33] Ning Meia, Yingchun Xiea, Zhen Xua, Jian Sub, "Experimental investigation and mathematical modelling of a solid adsorption refrigeration systems", International Communications in Heat and Mass Transfer 32 (2005) 349–359
- [34] K.C. Chan, C.Y.H. Chao, G.N. Sze-To, K.S. Hui, "Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl₂ composite adsorbent for adsorption cooling systems", International Journal of Heat and Mass Transfer 55 (2012) 3214–3224
- [35] I.I. El-Sharkawy, K. Kuwahara, B.B. Saha, S. Koyama, K.C. Ng, "Experimental investigation of activated carbon fibers/ethanol pairs for adsorption cooling system application", Applied Thermal Engineering 26 (2006) 859–865.
- [36] A. Soulili, "Étude d'adsorption et du transfert de chaleur et de masse dans un lit d'adsorbant – Application au couple charbon actif/méthanol", mémoire d'ingénieur, Université de Blida 1 (2008)
- [37] Beneddine, "Etude de la cinétique de transfert de chaleur et de masse dans un lit d'adsorbant utilisant le couple éthanol/charbon actif", mémoire d'ingénieur, Université de Blida 1 (2009)

[38] R.Hamzaoui, "Etude des interactions et des propriétés physiques des divers couples adsorbants/adsorbats en vue de leur application pour la production de froid", mémoire d'ingénieur, Université de Blida 1 (2011)