

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie Industrielle

Mémoire de master

Spécialité : Génie Chimique

Etude des propriétés d'adsorption et énergétiques d'un adsorbant
composite. Comparaison avec des adsorbants classiques

Par

ALLOUCHE SidAli

Proposé et dirigé par

Mr. OUZZANE Slim

Blida, Septembre 2012

ملخص

العمل الحالي هو عبارة عن دراسة مقارنة للخصائص الطاقوية و الامتزازية لثلاث أزواج ماص/مدمص بهدف استخدامها في الأنظمة الحرارية التي تشتغل بظاهرة الادمصاص. لقد تم تصنيع ماص مركب و ذلك من خلال تشريب السيليكا بالملح الاسترطابي لتحسين القدرة على ادمصاص الماء. هذه المادة خصصت عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة ما تحت الحمراء. و تبين التحاليل أن هذا المركب قد تم تشكيله من خلال تغيير الروابط الكيميائية بين مصفوفة هلام السيليكا و الملح الاسترطابي النتائج التجريبية تبين أن زوج الفحم النشط/الميثانول لا يزال الأفضل من ناحية القدرة الادمصاصية و انتاج البرودة. إضافة الملح الاسترطابي الى هلام السيليكا حسنت قدرتها على الادمصاص و انتاج البرودة.

الكلمات الدالة زوج ماص/مدمص ماص مركب ملح استرطابي هلام السيليكا ميثانول ماء فحم نشط

RESUME

Le présent travail consiste en une étude comparative des propriétés énergétiques et d'adsorption de trois couples adsorbant/adsorbate en vue d'une utilisation dans les systèmes thermiques à adsorption. Un adsorbant composite a été synthétisé par l'imprégnation d'un sel hygroscopique dans la matrice du gel de silice pour améliorer sa capacité d'adsorption de l'eau. Ce matériau est caractérisé par spectroscopie infrarouge et l'analyse montre que cet adsorbant est formé par le changement des liaisons chimiques entre la matrice du gel de silice et le sel hygroscopique. Les résultats expérimentaux montrent que le couple charbon actif/méthanol reste toujours le meilleur en terme de capacité d'adsorption et de production de froid. L'ajout du sel a augmenté la capacité d'adsorption du gel de silice et a amélioré sa capacité à produire du froid.

Mots clés: couple adsorbant/adsorbate, adsorbant composite, sel hygroscopique, gel de silice, eau, méthanol, charbon actif.

ABSTRACT

The present work consists of a comparative study of energy and adsorption properties of three adsorbent/adsorbate pair for use in thermal systems adsorption. A composite adsorbent was synthesized by impregnating a hygroscopic salt in the matrix silica gel to improve its adsorption capacity of the water. This material is characterized by infrared spectroscopy and the analysis shows that this adsorbent is formed by changing the chemical bonds between the matrix of silica gel and hygroscopic salt. The experimental results show that the activated carbon / methanol pair remains the best in terms of adsorption capacity and cold production. The addition of salt increased the adsorption capacity of silica gel and has improved its ability to produce cold.

Keywords: adsorbent /adsorbate pair, adsorbent composite, hygroscopic salt, silica gel, water, methanol, carbon.

REMERCIEMENT

On dit souvent que le trajet est aussi important que la destination. Les cinq années de maîtrise m'ont permis de bien comprendre la signification de cette phrase toute simple. Ce parcours, en effet, ne s'est pas réalisé sans défis et sans soulever de nombreuses questions pour lesquelles les réponses nécessitent de longues heures de travail.

Avant de faire de quelconque développements au sujet de cette expérience professionnelle, il apparait opportun de débiter ce mémoire par des remerciements aux personnes qui m'ont beaucoup aidé au cours de ce mémoire.

Tout d'abord Je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la foi et de m'avoir permis d'en arriver là.

Mes remerciements vont également à mes très chers parents qui ont le droit de recevoir mes chaleureux remerciements pour le courage et le sacrifice qu'ils ont consentis pendant la durée de mes études en leurs souhaitant une longue vie pleine de joie et de santé.

Surtout un grand merci à mon encadreur Mr Ouzzane Slim pour son encadrement, sa compréhension et sa gentillesse durant tout le long de mon mémoire. Je le remercie aussi, pour la finesse de ses attitudes sur le plan aussi bien humain que scientifique. Ses remarques successives ont permis d'améliorer les différentes versions de ce travail. Grâce à son approche respectueuse de la personne humaine, je me suis continuellement senti à l'aise. Je lui en sais infiniment gré.

Je remercie les personnes qui ont accepté de prendre part au jury de ma thèse.

Je tiens à remercier aussi les parents de mes amis Mr KHELIFA Nedjmeddine et Mr HAMZA Hamdan pour leurs générosités et leurs soutiens moraux.

Je remercie aussi toute ma famille et tous ceux qui m'ont aidé et encourager de près ou de loin à réaliser ce travail.

Enfin je remercie tous les professeurs du département chimie industrielle de l'université de Saad Dahleb Blida.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à toute ma famille, mon père MOHAMED SALAH, ma mère NASSIMA, mon frères ILYES et mes deux sœurs.

Je le dédie particulièrement à mes grands parents Mr et Mme OUCHIA ,ma grande-mère BELARBI Yamina , mon oncle Yahia et sa petite famille et puis ma tante paternel Hdjila.

Je le dédie aussi à tous mes oncle Nordine, Morad et Farid et leurs petites familles ; et puis toutes mes tantes Houria Louiza Farida Assia Souhila et Amal, cousins et cousines,.

Je ne saurai terminer sans citer mes amis Ismail, Amine, Islam, Walid, Hamza, Benyoucef, Amine ,Djamel, Karim et Faycel.

Enfin je le dédie à tous mes amis que je n'ai pas cités et à tous ceux qui me connaissent, en particulier les jeunes de BAS et ceux de la ville de arbaa.

Qu'ils trouvent à travers ce travail ma sincère reconnaissance.

Tables de matière

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERES

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUE ET TABLEAUX

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : ADSORPTION ET APPLICATIONS ENERGITIQUES	
1.1. Introduction	3
1.2. L'adsorption	3
1.2.1. L'adsorption physique:	4
1.2.2. L'adsorption chimique	5
1.3. Isotherme d'adsorption.....	5
1.3.1. Classification des isothermes.....	7
1.3.2. Classification des boucles d'hystérésis.....	8
1.4. Modèles d'adsorption.....	10
1.4.1. Modèle de Langmuir.....	10
1.4.2. Modèle de Freundlich	12
1.4.3. Modèle de B.E.T.....	12
1.4.4. Modèle de Gibbs	14
1.4.5. Modèle de Polanyi	16
1.4.6. Modèle de Dubinin	18
1.5. Chaleur isostérique	19
1.6. Applications énergétiques de l'adsorption.....	20
1.6.1. Système de production du froid par adsorption.....	20
1.6.4. Avantages et inconvénients des machines à adsorption	23
1.6.2. Pompes à chaleur	24

CHAPITRE 2 : CHOIX DU COUPLE ADSORBANT-ADSORBAT

2.1. Les adsorbants	27
2.1.1. Les charbons actifs.....	27
2.1.2. Les gels de silice	28
2.1.3. Les zéolites	28
2.1.4. Les adsorbants chimiques	29
2.1.5. Les adsorbants composites.....	30
2.2. Les réfrigérants (adsorbats).....	32
2.3. Choix du couple adsorbant/adsorbat	33
2.3.1. Charbon actif/méthanol ou charbon actif/ammoniac.....	34
2.3.2. Gel de silice/eau:.....	35
2.3.3. Zéolites/eau	36
2.4. Caractérisation.....	37
2.4.1. Caractérisation générale des adsorbants	37

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES DE MESURE

3.1. Description du dispositif expérimental	44
3.2. Produits utilisés	44
3.3. Mode opératoire	46
3.3.1. Préparation de l'adsorbant composite.....	46
3.3.2. Etude de la capacité d'adsorption	46
3.3.3. Etude de la cinétique d'adsorption.....	47
3.3.4. Production du froid	47

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1. Introduction	49
4.2. Etude des capacités d'adsorption des différents couples adsorbants/adsorbats.....	49
4.3. Détermination des paramètres du model d'adsorption.....	51
4.3.1. Couple charbon actif/méthanol	52
4.3.2. Couple gel de silice/eau	53
4.3.3. Couple gel de silice-CaCl ₂ /eau	54
4.4. Cinétique de transfert de chaleur et de masse	55

4.5. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption.....	60
4.6. Production de froid.....	64
4.7. Caractérisation des adsorbants par infrarouge	69
CONCLUSION GENERALE	72
REFERENCES.....	74
ANNEXES	80

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 Description schématique de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide	4
Figure 1.2 Isothermes de physisorption de gaz les plus rencontrés selon la classification de IUPAC	7
Figure 1.3 Classification des boucles d'hystérèse selon l'IUPAC	9
Figure 1.4 Les isothermes de Langmuir tracées pour deux températures	11
Figure 1.5 Modélisation d'adsorption par B.E.T.	13
Figure 1.6 Un schéma approximatif montrant les surfaces équipotentielles d'une surface poreuse de charbon.	16
Figure 1.7 Schéma d'une machine frigorifique à adsorption.	21
Figure 1.8 Transfert de chaleur dans un cycle idéal d'une PACA	25
Figure 2.1 Exemples de structures de zéolites (zéolites de type X et Y)	29
Figure 2.2 Images MEB du charbon actif avant la pénétration	40
Figure 2.3 Images MEB du charbon actif après la pénétration	40
Figure 2.4 Images MEB de zéolite 13X/CaCl ₂ adsorbants composites avec différents taux de CaCl ₂	41
Figure 3.1 Dispositif expérimental pour la mesure de la capacité d'adsorption	45
Figure 4.1 Etude comparative de l'adsorption avec différents couples	50
Figure 4.2 Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple charbon actif-méthanol	52
Figure 4.4 Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice-CaCl ₂ /eau	54
Figure 4.5 Transfert de chaleur et de masse à température fixée pour le couple gel de silice-eau	56
Figure 4.6 Transfert de chaleur et de masse à température fixée pour le couple charbon actif/méthanol	56
Figure 4.7 Transfert de chaleur et de masse à température fixée pour le couple gel de silice-CaCl ₂ /eau	57
Figure 4.8 Résultats de la cinétique thermique	58
Figure 4.9 Résultats de la cinétique d'adsorption	59
Figure 4.11 Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice/eau	62
Figure 4.12 Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice-CaCl ₂ /eau	62

Liste des figures et des tableaux

Figure 4.13 Diagramme de Clapeyron pour le couple Charbon actif/méthanol	62
Figure 4.14 Variation de la chaleur d'adsorption en fonction du taux d'adsorption	63
Figure 4.15 Cinétique et massique à T imposé et Ts variable ;(a) : Gel de silice-CaCl ₂ /eau ;(b) : Gel de silice/eau ; (c) : Charbon actif/méthanol	65
Figure 4.16 Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid ;(a) : Gel de silice-CaCl ₂ /eau ;(b) : Gel de silice/eau ; (c) : Charbon actif/méthanol	67
Figure 4.17 Variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps	68
Figure 4.18 Cinétique d'adsorption durant la production du froid	68
Figure 4.19 Cinétique thermique durant la production du froid	68
Figure 4.20 Spectroscopie infrarouge pour le gel de silice	69
Figure 4.21 Spectroscopie infrarouge pour le gel de silice-CaCl ₂	70
Figure 4.22 Spectroscopie infrarouge pour le gel de silice-CaCl ₂ et le gel de silice	70

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Propriétés des adsorbats utilisé dans la production du froid	33
Tableau 4.1: Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption	54
Tableau 4.2 : Paramètres de l'équation d'Antoine	61
Tableau 4.3 : Chaleurs isostériques d'adsorption	61

Nomenclature

Caractère

ΔH	Enthalpie d'adsorption	kJ
μ	Potentiel chimique	kJ/mol
A	Aire de surface de	m^2
A ,B ,C	Coefficient d'Antoine.	(-)
B	Coefficient d'affinité	(-)
C	Concentration.	mol/L
COP	Coefficient de performance	(-)
COP_i	Coefficient de performance intrinsèque	(-)
COP_{ref}	Coefficient de performance d'une PAC de refroidissement	(-)
COP_{ref}	Coefficient de performance d'une PAC de chauffage	(-)
COP_s	Coefficient de performance solaire	(-)
COP_{th}	Coefficient de performance thermique	(-)
D	coefficient caractéristique du couple adsorbant adsorbat	
E	potentiel d'adsorbant	
E	Energie caractéristique d'adsorption	(J/mol)
E	Le flux solaire	kJ/m^2
f	masse volumique	kg/m^3
G	Energie libre de Gibbs	kJ
H	Enthalpie	kJ
H_4	Chaleur sensible de l'adsorbant	kJ
H_1	Effet utile de réfrigération	kJ
H_2	Chaleur latente de désorption	kJ/kg
H_3	Chaleur sensible d'adsorption.	kJ
had	Chaleur isostérique d'adsorption	kJ/mol
K_a	Constant de proportionnalité.	(-)
K_F	Constante de Freundlich.	(-)
m_{ads}	masse adsorbée	Kg
n	paramètre ajustable caractérisant le degré d'hétérogénéité des pores	(-)

Nomenclature

N_B	Quantité du solide.	(-)
N_A	Quantité de gaz adsorbée.	Kg/kg
P	Pression.	Pa
P°	Pression de saturation.	Pa
Q	Quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide.	(-)
$Q_{A,Z,C,I}$	Chaleur transférée au différentes sources d'une PAC	kJ
Q_f	Energie frigorifique	kJ
Q_{fr}	Quantité d'énergie nécessaire à la production du froid	kJ/kg
Q_m	Quantité de gaz correspondante à la monocouche.	mol
Q_u	Quantité d'énergie nécessaire pour le recyclage	kJ/kg
R	Constante des gaz parfaits	J/mol.K
T	Température	°C
T	Température de l'adsorbant	°K
T_{ads}	Température de l'adsorbant	°C
T_1	Température à la surface de l'adsorbant	°C
T_2	Température à une certaine profondeur	°C
T_{erap}	Température de l'évaporateur	°C
U	Energie interne	kJ
V_1, V_2, V_3	vannes	
V_a	Vitesse d'adsorption.	mol/m ² s
V_d	Vitesse de désorption.	mol/m ² s
V_{fin}	Volume final	m ³
V_{ini}	Volume initial	m ³
X	capacité adsorbée	kg/kg
X_0	capacité maximale d'adsorption	kg/kg
θ	Taux de recouvrement.	(-)
π	Pression d'étalement	Pa
σ	Fraction des sites recouverte.	(-)

Nomenclature

Abréviations

BET : Brunauer, Emmett et Teller

D-R : Dubinin-Raduskhevitch

D-A : Dubinin-Asthakhov

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, le réchauffement climatique et la pénurie d'énergie posent de graves problèmes à l'humanité entière. L'utilisation des énergies renouvelables est une alternative étant donné leur caractère inépuisable. Les machines thermiques à adsorption (réfrigérateurs et pompes à chaleur) qui ne polluent pas (puisqu'elles n'utilisent pas les CFC et HCFC) font l'objet, ces dernières années, d'une attention particulière et des chercheurs de tous les continents s'y intéressent. L'intérêt de ce genre de machines réside aussi dans le fait qu'elles peuvent facilement fonctionner avec une énergie renouvelable (solaire, géothermie). Si les premières recherches ont porté sur les prototypes, les recherches actuelles s'intéressent aux couples adsorbants/adsorbats pour améliorer les performances de ces machines.

Aujourd'hui, les systèmes traditionnels à compression de vapeur restent dominants dans toutes les applications, puisque le refroidissement par adsorption présente des inconvénients qui doivent être éliminés. Pour résoudre ces problèmes, le couple adsorbant-adsorbat est un élément fondamental dans la conception des systèmes de réfrigération par adsorption. Une grande capacité d'adsorption de même qu'un taux d'adsorption élevé permet d'obtenir un coefficient de performance (COP) élevé et une grande puissance spécifique de refroidissement. Par conséquent, l'amélioration des propriétés physiques, la capacité et le taux d'adsorption des adsorbants peut augmenter les valeurs du COP et du SCP (puissance spécifique de refroidissement) [1].

Le développement de nouveaux adsorbants avec des compositions complètement différentes est l'une des voies les plus explorées afin d'améliorer les performances des adsorbants. Il s'agit, entre autres, d'imprégner l'adsorbant avec un sel hygroscopique pour former un adsorbant composite avec des nouvelles propriétés. Le chlorure de calcium (CaCl_2) est souvent choisi pour l'imprégnation et l'eau est utilisée comme adsorbat car le CaCl_2 possède une forte affinité pour l'eau et ce dernier possède une grande chaleur latente sans conséquence de pollution.

Plusieurs études [73-75] ont été effectuées sur le développement des performances des adsorbants en utilisant les matériaux composite. Wang et col [46] utilisent le CaCl_2 et la graphite expansée dans une machine à glace à adsorption et ils ont obtenu un SCP moyen de l'ordre de 640 W.kg^{-1} . Saha et col [42] montrent que les adsorbants composites peuvent

améliorer le transfert de masse pour certains adsorbants chimiques et peuvent aussi éviter les agglomérations. Donc la majorité des adsorbants composites peuvent améliorer les valeurs du COP et du SCP mais la capacité de refroidissement reste faible. L'une des causes principales de ce problème est la faible performance des adsorbants pour l'adsorption de la vapeur d'eau.

Dans le présent travail, nous allons réaliser une étude expérimentale d'adsorption et de transfert de masse et de chaleur lors du processus d'adsorption ou de désorption. Pour cela nous allons tester trois couples adsorbants/adsorbats. Il s'agit de : charbon actif/méthanol (couple qui a montré ses hautes performances), gel de silice/eau et un matériau composite que nous préparerons en laboratoire (gel de silice-CaCl₂/eau). L'eau a été choisie comme adsorbat pour l'adsorbant composite à cause de sa grande affinité envers le CaCl₂ et le caractère hydrophile du gel de silice comme le montrent plusieurs études [62, 66, 68]. Dans ce travail l'adsorbant composite est utilisé afin d'améliorer la capacité d'adsorption du gel de silice. Enfin, une comparaison entre ces couples sera effectuée pour connaître l'effet de l'imprégnation du CaCl₂ dans le gel de silice.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption avec ses aspects thermodynamiques, les modèles d'adsorption ainsi que les applications énergétiques d'un tel phénomène.

Le deuxième chapitre portera sur les principaux adsorbants et réfrigérants utilisés dans le domaine de la réfrigération et des pompes à chaleur ainsi que leurs caractéristiques. Des critères pour le choix du meilleur couple adsorbant/adsorbat seront exposés.

La description du montage expérimental et les différents adsorbants et réfrigérants utilisés ainsi que les modes opératoires et les moyens de mesure feront l'objet du troisième chapitre. Une attention particulière est portée à la description de la méthode d'imprégnation du sel dans le gel de silice.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux et leurs interprétations. Cette partie sera divisée en quatre parties. La première partie est consacrée à l'étude des équilibres d'adsorption et au choix du modèle d'adsorption. L'étude des cinétiques de transfert de chaleur et de masse durant le processus d'adsorption sera ensuite réalisée. Enfin, on termine par une expérience de production du froid avec les trois couples étudiés.

Chapitre 1

L'adsorption et application énergétique

1.1. Introduction

Vu à l'importance du phénomène d'adsorption dans l'analyse et l'étude des machines frigorifiques à adsorption, nous avons cru important de consacrer ce chapitre à l'étude thermodynamique de ce phénomène avec ces différents aspects.

Après une brève explication sur le mécanisme d'adsorption, nous avons distingué deux types d'adsorption (physique ou chimique) selon leurs natures de fixation des molécules de gaz et les énergies mises en jeu. Les isothermes d'adsorption sont les plus connues et les plus importantes pour une bonne modélisation du phénomène d'adsorption. Les principaux modèles qui l'ont traité avec succès sont les modèles moléculaires (modèle de Langmuir et modèle de B. E. T.) et les modèles thermodynamiques (modèle de Polanyi et modèle de Dubinin) et qui feront l'objet d'une étude dans ce chapitre.

Un aspect très important dans l'étude du phénomène d'adsorption en général, et les machines thermiques à adsorption en particulier, est le choix du couple adsorbant/adsorbat [1]. Ce choix est dicté par certains critères physiques et chimiques liés au couple lui-même et aux conditions de fonctionnement de la machine.

1.2.L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. La Figure (1.1) est une représentation schématique de ce phénomène. Les molécules de gaz s'adsorbent selon divers processus plus ou moins complexes et intenses. L'adsorption est un phénomène réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption [2].

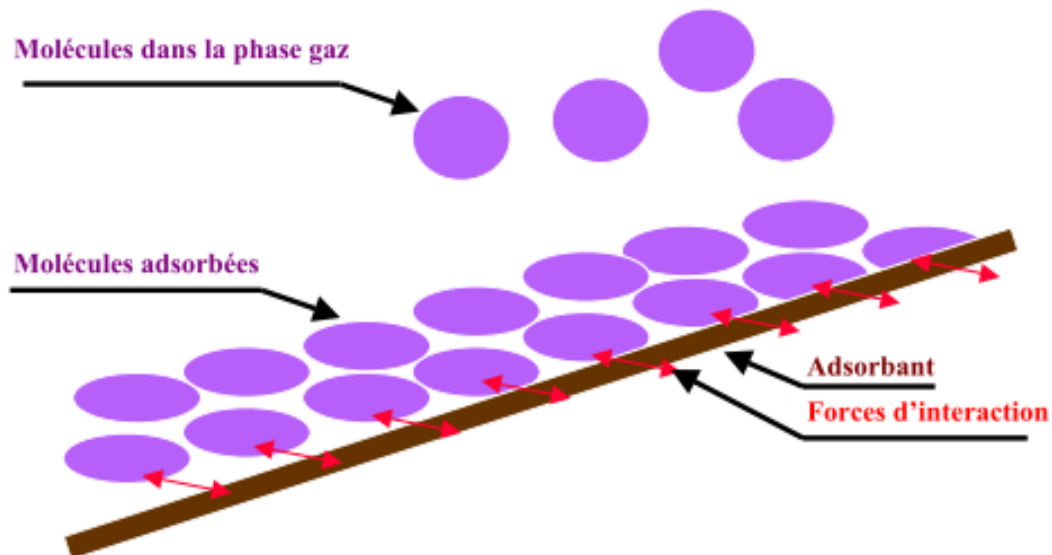


Figure 1.1: Description schématique de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée on distingue deux types d'adsorption:

1.2.1. L'adsorption physique:

L'adsorption physique ou la physisorption est l'adsorption où les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface du solide sont des forces de Van der Waals, du même type que celles qui assurent la cohésion des liquides [3]. Ainsi, la structure électronique de la molécule est peu modifiée car il n'y a pas d'échange des électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant [4]. Cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage ou baisse de pression, les molécules adsorbées sont immédiatement libérées. L'établissement de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée se réalise immédiatement dès la mise sous pression du solide; par élévation de la pression, on observe la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées et, à la limite, la condensation.

L'adsorption physique n'a guère de spécificité en ce sens que les atomes ou les molécules ne sont pas adsorbées sur un atome particulier de la surface. Ainsi la concentration superficielle ne dépend que de la température et de la pression du gaz et on constate simplement, que la facilité d'adsorption physique de molécules diverses sur tous les solides croît avec les points d'ébullition [3,4].

1.2.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption a, par contre, les mêmes caractéristiques qu'une véritable réaction chimique; elle conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbée de liaisons covalentes ou électrovalentes. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique [3]. La chimisorption est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (de 100 à 500 kJ/mol) qui implique des liaisons fortes. Ce processus nécessite une énergie d'activation et on remarque que dans une telle adsorption, une seule couche d'atome ou de molécules est formée à la surface du solide [5].

On considère d'une façon très schématique deux types d'adsorption chimique qui dépendent de la nature des molécules à adsorber : l'adsorption dissociative et l'adsorption associative.

1.2.2.1. L'adsorption dissociative

Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés s'adsorberont de façon dissociative, c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des radicaux ou des ions disposant de valences libres de la surface métallique pour créer de nouvelles liaisons ; c'est le cas d'une adsorption de l'hydrogène sur le platine [3].

1.2.2.2. L'adsorption associative

Les molécules insaturées par contre ont la possibilité de s'adsorber sur le nickel par exemple, par ouverture de la double liaison et formation de nouvelles liaisons covalentes; cette adsorption est dite associative [3].

1.3. Isotherme d'adsorption

Lorsqu'un gaz entre en contact avec une surface solide les molécules de gaz seront physisorbées à la surface en quantités qui seront fonction de plusieurs variables d'états à la surface du solide [6].

La physisorption est peu spécifique car elle est observée chaque fois qu'un gaz est au contact de la surface d'un solide pour des conditions de pression et de température assez proche de celle de sa liquéfaction. Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés

par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la pression P d'équilibre du gaz au-dessus du solide [7].

La quantité de gaz adsorbée par masse du solide dépend de la pression d'équilibre et de la température et la nature du système Gaz-Solide; ainsi, nous pouvons écrire :

$$\theta = \frac{N_A}{N_B} = f(P, T, Systeme) \quad (1.1)$$

Pour un gaz adsorbé sur un solide particulier, nous avons :

$$\theta = \frac{N_A}{N_B} = f(P)_T \quad (1.2)$$

Et si un gaz est sous sa température critique il est possible d'écrire :

$$\theta = \frac{N_A}{N_B} = f\left(\frac{P}{P^0}\right)_T \quad (1.3)$$

Où, P^0 est la pression de saturation à la température T .

Les équations (1.2) et (1.3) représentent l'isotherme d'adsorption qui donne la relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse d'adsorbant solide, ainsi que la pression d'équilibre à une température donnée.

Les isothermes d'adsorption expérimentales sont souvent représentées sous forme graphique en traçant la quantité adsorbée en fonction de la pression relative [8].

Les formes des isothermes ont fait l'objet d'une classification proposé initialement par Brunauer en 1945 et reprise par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Cette classification fait le lien entre la forme des isothermes, le rayon moyen des pores et l'intensité des interactions entre les couples adsorbat-adsorbant.

1.3.1. Classification des isothermes

La majorité des isothermes observées à ce jour peut être décrite selon l'un des six types de la classification IUPAC (Sing 1988)[9].

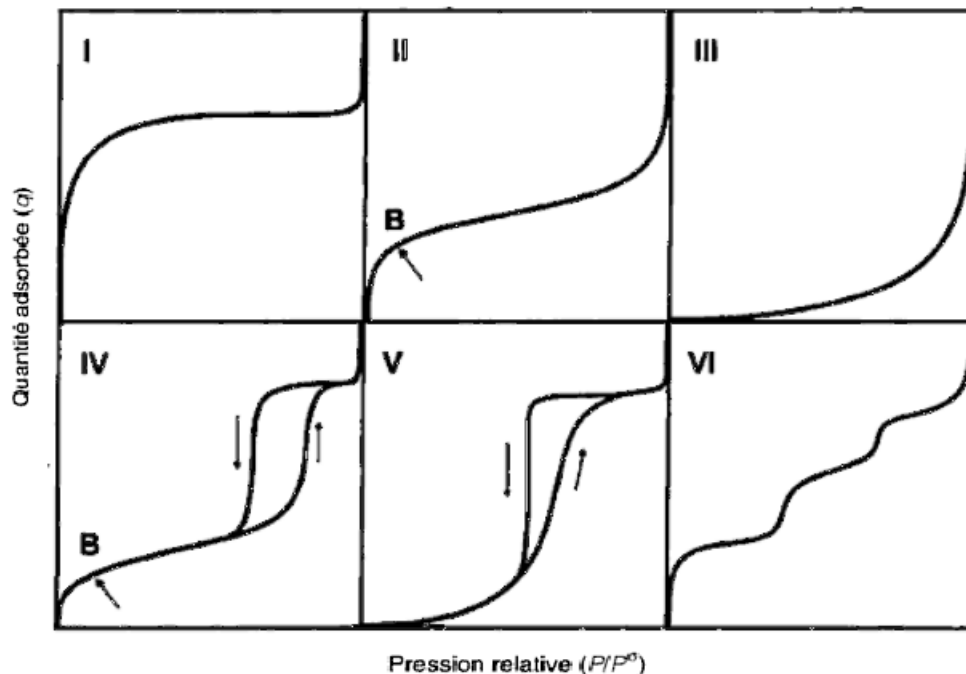


Figure 1.2 : Isothermes de physiorption de gaz les plus rencontrés selon la classification de IUPAC [8]

Les isothermes réversibles de type I sont concaves à l'axe P/P° et la quantité adsorbée tend vers une limite quand P/P° tend vers 1. Ces isothermes caractérisent les solides microporeux ayant relativement une faible surface externe (exemple: charbons actifs, zéolites et certain oxydes poreux) [9]. Les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont relativement fortes, la valeur limite d'adsorption étant liée au volume microporeux plutôt qu'à la surface externe [6,9].

Les isothermes réversibles de type II sont classiquement obtenues avec des solides non poreux ou macroporeux (taille de pore > 50 nm). Le phénomène d'adsorption mis en jeu est interprété en terme d'adsorption monocouche jusqu'au point d'inflexion B, qui correspond au départ de l'adsorption multicouche [7,9]. Exemple : l'adsorption de l'azote sur les multi-parois d'un nanotube de carbone [10].

Les isothermes réversibles de type III sont convexe à l'axe P/P° sur l'ensemble du domaine et ne représentent donc pas le point B [9]. Ce type d'isotherme est relativement rare,

où les interactions latérales jouent un rôle important pour la détermination de l'enthalpie d'adsorption [11]. Exemple: l'adsorption de la vapeur d'eau sur le charbon [6].

L'isotherme de type IV est caractéristique des solides présentant des mésopores ($2\text{nm} < \text{taille des pores} < 50\text{ nm}$). Elle présente une boucle d'hystérésis significative d'un phénomène de condensation capillaire. Il s'agit d'une transition de phase au cours de laquelle la phase gaz présente dans le pore se condense brutalement sous l'effet des interactions avec la surface du solide. La modélisation de ce phénomène par des équations semi-empiriques (BJH, Kelvin) permet d'extraire la distribution en tailles des pores [7]. Exemple: adsorption de l'azote sur la silice [6].

Les isothermes de type V sont rares; elles se rencontrent dans certains solides poreux pour lesquels les interactions adsorbant-adsorbat sont faibles [9]. Exemple: l'adsorption de la vapeur d'eau sur le charbon actif [6].

L'isotherme à marche (type VI) est obtenue sur des surfaces très homogènes. Elle traduit à la fois la formation de couches successives et les changements de phase ainsi que les réarrangements dans l'organisation de chaque couche [2]. Exemple: l'adsorption du krypton ou de l'argon sur le charbon graphitisé à la température de liquéfaction de l'azote [6,11].

1.3.2. Classification des boucles d'hystérésis

D'après les types d'isothermes classées par l'IUPAC, on remarque que l'isotherme de désorption est rarement superposée sur l'isotherme d'adsorption. Cette irréversibilité de l'adsorption se traduit par un phénomène d'hystérésis largement étudiée dans la littérature. Cette technique, standardisée pour la caractérisation des milieux microporeux, utilise le fait qu'à l'intérieur des micropores de faible dimensions, un gaz se condense à une pression relative P/P° inférieur à l'unité. Zsigmondi fut le premier à utiliser cet effet pour mesurer la taille et à introduire la condensation capillaire. L'azote est la molécule sonde la plus couramment employée pour les analyses de routine mais on pourra choisir d'autres molécules pour des applications spécifiques. Par exemple, l'argon, gaz monoatomique de très faible taille ou encore le krypton dont la faible pression de vapeur saturante permet de mesurer précisément de faibles quantités adsorbées (cas d'une surface spécifique inférieur à $1\text{m}^2/\text{g}$) [7].

Une classification empirique des boucles d'hystérésis a été établie par l'IUPAC comme elle est montrée dans la figure suivante [12]

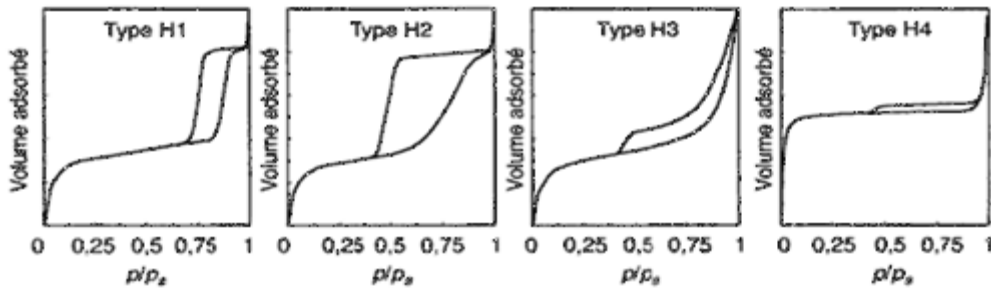


Figure 1.3 : Classification des boucles d'hystérèse selon l'IUPAC

Dans l'hystérésis de type H1, les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles. Ce type d'hystérésis, souvent associé à des solides constitués d'agglomérats, conduit à des distributions étroites et uniformes de taille des pores [12,13]. Dans ce type, les adsorbants ont généralement des pores de formes cylindriques [12].

Pour l'hystérésis de type H2, on remarque une désorption très lente à son début. Ce type correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et la forme des pores ne sont pas uniforme et pour lesquels les effets de réseau jouent un rôle important [7]. Donc la désorption est retardée jusqu'à ce que l'évaporation puisse se produire dans l'entrée étroite du pore ou aux interconnexions [13].

Lorsque l'on n'a pas de palier en fin d'adsorption (type H3), les hystérèses sont alors fortement dépendantes des conditions expérimentales, notamment du seuil de saturation. D'autre part, souvent, elles ne correspondent pas à une porosité rigide ; on obtient par exemple, ce type d'hystérésis pour des agrégats, des particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflant sous l'effet de la condensation capillaire [13].

Le type H4 ne présente pas non plus de palier et peut être obtenu pour des particules sous forme de feuillets. Dans ce cas, il y a coexistence d'une forte microporosité [12,13].

L'interprétation des isothermes d'adsorption-désorption est riche en informations sur la texture de l'adsorbant. Parmi les principaux paramètres qui peuvent être évalués, signalons la surface spécifique, la distribution poreuse, le volume poreux spécifique mais aussi des informations sur la structure (forme de pores, interconnexion). La technique est bien adaptée à l'étude des échantillons dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm environ, ce qui correspond au domaine mésoporeux pour lequel le gaz adsorbé a les propriétés de la phase liquide bien décrite par les modèles thermodynamiques [7].

1.4. Modèles d'adsorption

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour interpréter les différents types d'isothermes d'adsorption expérimentales classées selon l'IUPAC. Ces modèles diffèrent entre eux par les hypothèses faites sur la nature des sites, ou encore sur l'influence de la quantité adsorbée sur la chaleur d'adsorption. Les équations résultantes peuvent être utilisées pour prédire les quantités adsorbées à partir d'un minimum d'expérimentations [7,9].

1.4.1. Modèle de Langmuir

L'approche de Langmuir trouve ces racines dans des considérations cinétiques, et a été développée en 1918 en considérant que le système d'adsorption est en équilibre dynamique ou la vitesse d'évaporation (désorption) est égale à la vitesse de condensation (adsorption). L'équation de Langmuir reste la corrélation la plus utilisée dans les procédés de séparation par adsorption. Les hypothèses sur lesquelles elle s'appuie, sont les suivantes:

- L'adsorption se déroule sur un nombre de sites fixes et bien définis [14].
- Chaque site est occupé par une seule molécule et pas plus (adsorption monocouche) [14].
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents [9].
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables par rapport aux interactions adsorbants-adsorbats [14].

1.4.1.1. L'équation de Langmuir

La vitesse d'adsorption V_a du gaz sur la surface est proportionnelle à la pression P du gaz et la fraction $(1 - \sigma)$ des sites non recouverts, telle que $\sigma = Q/Q_m$; elle s'écrit

$$V_a = K_a P (1 - \sigma) = K_a P \left(1 - \frac{Q}{Q_m}\right) \quad (1.4)$$

Où K_a est une constante de proportionnalité et Q_m est la quantité de gaz correspondante à la monocouche.

La vitesse de désorption V_d est proportionnelle à la fraction des sites couverts par le gaz.

$$V_d = K_d \sigma = K_d \frac{Q}{Q_m} \quad (1.5)$$

A l'équilibre thermodynamique les deux vitesses sont égales:

$$K_a P \left(1 - \frac{Q}{Q_m}\right) = K_d \quad (1.6)$$

ou

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K_a P}{K_a P + K_d} \quad (1.7)$$

Ou encore

$$\frac{P}{Q} = \frac{P}{Q_m} + \frac{K}{Q_m} \quad (1.8)$$

En reportant P/Q en fonction de P on obtient une droite de pente $1/Q_m$ et une ordonnée à l'origine K/Q_m et la détermination de Q_m permet alors de calculer la surface spécifique du solide.

D'après les isothermes de Langmuir, on remarque que le taux de recouvrement est inversement proportionnel à l'augmentation de la température comme montre la figure (1.3) [14].

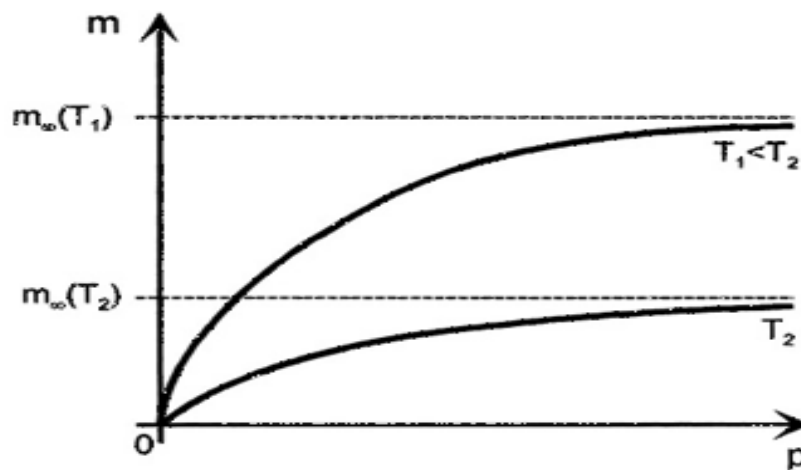


Figure 1.4 : Les isothermes de Langmuir tracées pour deux températures

L'isotherme de Langmuir est en général, un modèle d'adsorption trop simple pour décrire des systèmes réels. Pourtant, bien que les hypothèses ayant conduit à son établissement ne sont pas complètement vérifiées, l'isotherme de Langmuir décrit de manière assez précise l'adsorption d'un soluté sur une matrice solide [14,15].

1.4.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est développée pour rendre compte de la variation de la chaleur d'adsorption en fonction de la pression d'un adsorbat sur une surface énergétiquement hétérogène. La forme générale de l'équation est

$$Q = K_f C^n \quad (1.9)$$

Q : la quantité adsorbée par unité de masse du solide (adsorbant).

C : la concentration de la vapeur à l'équilibre.

K_f : Constante de Freundlich.

n : exposant lié à la chaleur intrinsèque d'adsorption de vapeur.

En principe, la valeur de n est inférieure à un parce que l'isotherme d'adsorption est concave à l'axe de la concentration, et varie avec la quantité adsorbée. Elle peut être déterminée à partir de la pente du graphe de $\log(Q)$ en fonction de $\log(C)$.

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich offre un outil mathématique simple pour tenir compte à l'hétérogénéité énergétique de la surface. L'interprétation de l'influence de la température sur l'adsorption est un peu difficile en utilisant l'équation de Freundlich, car la concentration de vapeur est proportionnelle à la température tandis que la quantité adsorbée diminue habituellement avec l'augmentation de la température.

1.4.3. Modèle de B.E.T.

En 1938, Brunauer-Emett et Teller ont rapporté l'adsorption multicouche. Ils ont étendu la théorie de Langmuir en multicouche d'adsorption. L'équation B.E.T. a été utilisée pour déterminer le volume correspondant à la monocouche et la surface spécifique des adsorbants.

L'équation B.E.T. s'articule sur les hypothèses suivantes:

- La surface est énergétiquement homogène.
- Pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.
- Les énergies d'adsorption dans la deuxième couche et toutes les couches supérieures sont égales à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

Elle a été développée depuis longtemps car l'adsorption est limitée à la monocouche ne pouvant pas prendre en considération les isothermes de type II et V classées selon l'IUPAC. La fameuse théorie B.E.T. utilise la même approche que l'idée de Langmuir, mais pour une série de plusieurs couches comme le montre la figure (1.5) [6].

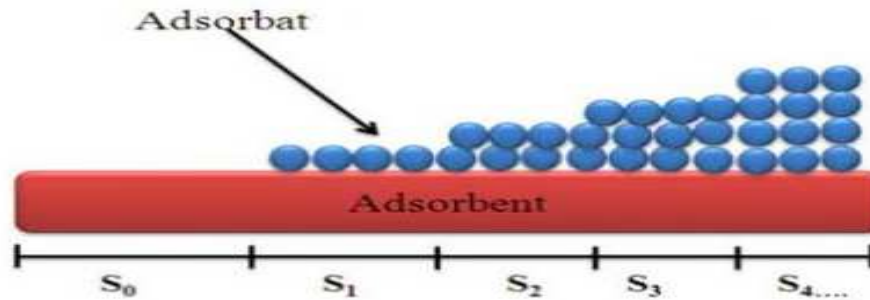


Figure 1.5 : Modélisation d'adsorption par B.E.T.

Les hypothèses supposées conduisent à une relation sous forme:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{C \cdot X}{(1 - X)[1 + (C - 1)x]} \quad \text{avec} \quad x = \frac{P}{P^0} \quad (1.10)$$

Q : quantité de gaz adsorbée à la pression P .

Q_m : quantité de gaz adsorbée à la monocouche.

P^0 : pression de vapeur saturante.

C : constante qui est égale à la différence entre l'énergie d'adsorption dans la première couche et l'énergie de liquéfaction de la vapeur [6].

L'équation (1.15) peut être écrite sous forme :

$$\frac{X}{Q(1 - x)} = \frac{(C - 1)x}{C \cdot Q_m} + \frac{1}{C \cdot Q_m} \quad (1.11)$$

Le tracé de $X/(Q(1 - x))$ en fonction de x devrait donner une droite de pente $\frac{(C-1)}{C \cdot Q_m}$ et une ordonnée à l'origine égale à $1/(C \cdot Q_m)$ à partir de laquelle C et Q_m peuvent être déterminées. La relation linéaire de $X/(Q(1 - x))$ en fonction de x n'est pas généralement satisfaite pour $x > 0.30$.

Une fois Q_m déterminé, et si la surface occupée par une molécule d'adsorbat est connue, la surface du solide peut être calculée.

La valeur de C représente la courbure de l'isotherme d'adsorption. Une grande valeur de C ($C \gg 1$) produit une forme très concave vers le bas à faibles valeurs de x et une faible valeur de C conduit à une forme concave vers le haut à faibles valeurs de x .

Le modèle de B.E.T représente d'une façon satisfaisante l'adsorption des vapeurs en multicouches sur des surfaces qui ne sont pas très hétérogènes. C'est parce que le modèle suppose que les sites énergétiques sont uniformes à la surface du solide avec une énergie d'adsorption constante. Ainsi que la chaleur molaire d'adsorption est la même au-delà de la première couche, notons que ces deux hypothèses ne sont pas satisfaites pour l'adsorption des vapeurs dans des solides microporeux [15]. (Polanyi)

Le modèle de B.E.T avec l'adsorption des gaz inertes peut être considéré comme une meilleure méthode analytique disponible pour calculer la surface spécifique des catalyseurs [15].

1.4.4. Modèle de Gibbs

Dans l'approche de Gibbs, la description de l'équilibre d'adsorption (phase adsorbée-phase gazeuse) est calquée sur l'approche utilisée pour l'équilibre liquide-vapeur, en utilisant la notion de pression d'étalement et celle de la phase adsorbée.

L'hypothèse de la phase adsorbée consiste à considérer l'ensemble des molécules adsorbées comme une phase homogène. L'adsorbant étant totalement inerte, il est de ce fait, thermodynamiquement logique d'appliquer, à l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques.

La pression d'étalement π se définit simplement comme dans le cas d'un film bidimensionnel (Adamson 1976), comme étant la différence de tension superficielle entre l'adsorbant seul et l'adsorbant recouvert d'adsorbat, en équilibre avec une phase gazeuse à la pression P . Dans le cas d'une adsorption en volume, la pression d'étalement se définit au moyen des relations thermodynamiques suivantes :

$$\pi = -\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n} = -\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P,n} = -\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} \quad (1.12)$$

Où:

U: l'énergie interne

H: l'enthalpie

G: l'énergie libre de Gibbs

A: l'aire de surface de l'adsorbant en m^2

π : pression d'étalement

L'équation de Gibbs-Duhem s'écrit, à une température constante :

$$-Ad\pi + nd\mu = 0 \quad (1.13)$$

μ : potentiel chimique (J/mol)

n: nombre de moles adsorbées (mol)

A l'équilibre avec une phase gazeuse supposée parfaite, l'égalité des potentiels chimiques donne:

$$\frac{d\pi(P)}{dP} = \frac{RT}{P} \frac{n(P)}{A} \quad (1.14)$$

Où

$$\pi(P) = \frac{RT}{A} \int_0^P n(P) \frac{dP}{P} \quad (1.15)$$

Cette relation, connue sous le nom de l'isotherme de Gibbs, permet de passer à une équation d'état de phase adsorbée à une isotherme d'adsorption.

On calcule l'isotherme d'adsorption en utilisant l'isotherme de Gibbs sous la forme :

$$\frac{d\pi(P)}{dP} = \frac{RT}{P} \frac{n(P)}{A} \quad (1.16)$$

Si on applique l'équation des gaz parfaits à la phase adsorbée $\pi A = n R T$ on obtient, à partir de la relation précédente :

$$\left(\frac{d\pi}{dP}\right)_T = \frac{\pi}{P} \quad d'où \quad \pi = K P \quad (1.17)$$

$$\frac{n}{A} = \frac{K P}{R T} \quad (1.18)$$

Et on obtient, à une température constante, une quantité adsorbée proportionnelle à la pression, c'est-à-dire la loi d'Henry.

1.4.5. Modèle de Polanyi

1.4.5.1. Théorie de remplissage en volume

Si l'adsorption est très énergétiquement hétérogène comme dans le cas des solides dont la surface des micropores est très élevée (charbon actif et gel de silice), on remarque que les données d'adsorption subissent de grands écarts par rapport au modèle de Langmuir ou le modèle de B.E.T. Ceci s'explique par le fait que le champ de force qui attire les molécules au sein des pores, varie considérablement avec l'emplacement [15].

La théorie de remplissage en volume de Polanyi, fondée sur un caractère purement thermodynamique, conduit à une courbe caractéristique définie pour chaque couple adsorbant-adsorbat faisant intervenir des paramètres d'équilibre (pression, température et taux de remplissage) et des constantes relatives à l'adsorbant et l'adsorbat [16].

La couche adsorbée se forme dans un gradient de potentiel intermoléculaire et la force en un point quelconque de cette couche est mesurée par le potentiel d'adsorption ε défini comme le travail effectué par les forces d'attraction pour faire parvenir une molécule de gaz adsorbable jusqu'en ce point [15].

Une série de surface équipotentielle sont formées par la relation entre les points dans l'espace d'adsorption avec le même potentiel, comme le montre cette figure ci-dessous

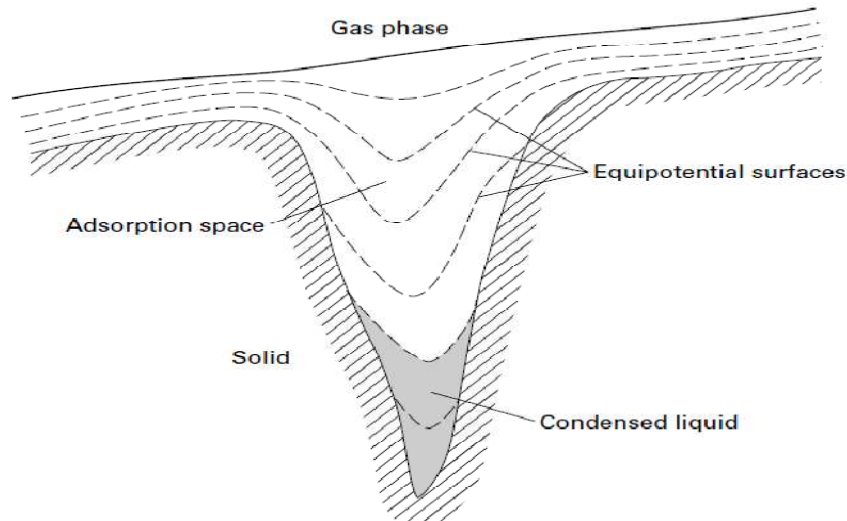


Figure 1.6 : Un schéma approximatif montrant les surfaces équipotentiels d'une surface poreuse de charbon.

La vapeur se liquéfie chaque fois que le potentiel d'adsorption nécessaire de la concentrer à la saturation est atteint ou dépassé [15].

Le volume d'adsorbant enfermé entre la surface de l'adsorbant et la surface équipotentielle est désigné par W . Plus le volume W est grand, plus le potentiel d'adsorption ε est faible. La relation entre ces deux grandeurs se traduit par une courbe $W=F(\varepsilon)$ appelée courbe caractéristique. Polanyi a admis comme postulat que, pour un gaz et une quantité de matière adsorbée donnée, le potentiel d'adsorption est indépendant de la température [16].

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) = 0 \quad (1.19)$$

Ce qui constitue la condition d'invariance de température.

A une température donnée, le potentiel d'adsorption s'exprime par le travail de compression isotherme d'une mole de gaz de sa pression d'équilibre jusqu'à sa pression de vapeur saturante p^0 , soit:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p^0}{p} \quad (1.20)$$

La condition d'invariance de température ne se vérifie pas dans la totalité du domaine de remplissage. En effet, elle n'est pas vérifiée lorsque la pression tend vers zéro, c'est à dire dans le domaine de faibles taux de remplissage [15]. La seule manière de valider cette théorie

est de définir le domaine dans lequel elle s'applique est de tracer la courbe caractéristique afin de montrer que la condition d'invariance de température est satisfaite.

L'importance de la courbe caractéristique repose sur deux propriétés principales :

-Ayant tracée la courbe caractéristique de l'adsorption d'un couple adsorbat-adsorbant à partir de deux ou trois isothermes convenablement choisies, ou d'une isotherme et une isobare, il est possible de calculer les réseaux d'isothermes, d'isobares et le réseau d'isothermes de ce couple;

- vis-à-vis d'un adsorbant, chaque adsorbat possède sa propre courbe caractéristique et il est possible de passer de l'adsorption d'un gaz à celle d'un autre gaz au moyen d'un coefficient d'affinité β tel que $W = F(\varepsilon, \beta)$.

1.4.6. Modèle de Dubinin

La théorie de Dubinin est appliquée pour caractériser l'adsorption des vapeurs dans des adsorbants microporeux. La différence entre la théorie de Dubinin et celle de Langmuir est dans la théorie de remplissage en volume. Dans la théorie de Langmuir, la phase adsorbée se caractérise par monocouche sur la surface d'adsorbant, donc cette surface elle est supposée homogène. Par contre, la théorie de Dubinin suppose que l'adsorbat occupe l'espace par un mécanisme suivant la théorie du remplissage en volume (Polanyi) et par conséquent la vapeur adsorbée ne forme pas une monocouche dans les pores d'où la surface n'est pas homogène [17].

1.4.6.1. Equation de Dubinin et Radushkevich (D-R)

La théorie de Dubinin, essentiellement applicable dans le cas du remplissage des micropores, peut aussi être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses (équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer). Dubinin a montré que, pour un système adsorbat-adsorbant donné, on obtient une seule courbe, appelée courbe caractéristique, si l'on représente le taux de recouvrement θ en fonction de ε [18]

En 1947, ils proposent l'équation de Dubinin-Radushkevich qui s'écrit sous sa forme moderne :

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^2 \right] \quad (1.21)$$

Avec θ le taux de recouvrement et E l'énergie caractéristique d'adsorption (J mol^{-1}).

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) est utilisée dans différents travaux [19-20] pour analyser la structure des charbons microporeux et elle a donné des résultats positifs en tenant compte de l'hétérogénéité de la surface dans les micropores [20].

1.4.6.2. Equation de de Dubinin et Astakhov (D-A)

Dubinin et Astakhov ont proposé une autre équation de l'isotherme dans laquelle ils introduisent un nouveau paramètre n . Cette équation, connue sous le nom de Dubinin-Astakhov, est la suivante:

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (1.22)$$

Où β est le coefficient d'affinité, E_0 est l'énergie caractéristique d'adsorption. Elle est fonction de l'hétérogénéité de structure de l'adsorbant et ε est le potentiel d'adsorption.

Dans cette équation, l'exposant n varie entre 1 et 4. Sa valeur dépend de la porosité de l'adsorbant. La valeur de n est d'autant plus grande que la distribution de taille de diamètres de pores de l'adsorbant est étroite. L'équation de Dubinin-Astakhov permet la représentation des isothermes du type I à IV [21]. Elle possède plusieurs avantages mais également de nombreux inconvénients. Parmi ses inconvénients, il y a 3 inconvénients majeurs [22] qui sont:

- Aux faibles pressions, l'expression de la courbe caractéristique ne tend pas automatiquement vers la loi de Henry.
- l'estimation du volume molaire de l'adsorbant grâce à la lecture de l'isotherme (saturation à la monocouche) apporte une grande incertitude.
- l'hypothèse d'une courbe caractéristique indépendante de la température n'est pas valable pour tous les systèmes notamment quand il s'agit de fluides polaires comme l'eau.

1.5. Chaleur isostérique

La chaleur isostérique d'adsorption est une propriété thermodynamique spécifique pour un couple adsorbant-adsorbé. C'est le rapport entre une variation infinitésimale de l'enthalpie de l'adsorbant et la variation infinitésimale de la quantité adsorbée, qui lui correspond [23]. Elle constitue une variable clef lors de l'étude et la conception d'un procédé d'adsorption.

L'information sur la chaleur dégagée au cours de l'adsorption est très importante dans l'étude et la compréhension de la cinétique de cette dernière. En effet, une partie de cette chaleur est directement absorbée par l'adsorbant. L'autre partie est dissipée vers le milieu qui l'entoure. La partie de la chaleur qui est absorbée par le solide fait augmenter la température de ce dernier. Cette augmentation de la température de l'adsorbant entraîne une diminution de la cinétique de l'adsorption. Ensuite, la vitesse de l'adsorption sera contrôlée par la vitesse de refroidissement de l'adsorbant. Ainsi, la connaissance de la chaleur isostérique est essentielle dans l'étude de la cinétique de l'adsorption.

Parmi les méthodes de détermination de la chaleur isostérique, il existe la méthode directe par mesure calorimétriques et des méthodes indirectes en utilisant des équations comme celle de Van't Hoff dont l'expression est la suivante [23]:

$$-\frac{\Delta H}{R T^2} = \left(\frac{\partial \ln(P)}{\partial T} \right)_m \quad (1.23)$$

D'où ΔH est l'enthalpie d'adsorption, R constante des gaz parfaits, T la température et P la pression.

1.6. Applications énergétiques de l'adsorption

Les principales applications énergétiques du phénomène d'adsorption sont la production de froid (réfrigération et climatisation) et la production de chaleur (pompe à chaleur). Elles se basent sur les phénomènes d'adsorption (fortement exothermique), de désorption (endothermique) ainsi que les phénomènes d'évaporation et de condensation.

1.6.1. Système de production du froid par adsorption

Dans un système à adsorption, le compresseur de la machine à compression est remplacé par un adsorbeur ou un réacteur (compresseur thermique) où se déroulent les réactions d'adsorption entre le fluide frigorigène et l'adsorbant. Le reste de la machine n'est pas trop modifié.

1.6.1.1. Description d'une machine frigorifique à adsorption [24]

Le schéma de principe d'une machine frigorifique à adsorption est représenté dans la figure (1.9).

Dans le cas le plus simple, la machine comporte les composants suivants:

- ✓ un adsorbeur (contenant l'adsorbant solide, en contact avec une source chaude, il joue pour le cycle à adsorption, le rôle joué par le compresseur (aspiration et compression) dans un cycle à compression de vapeur.
- ✓ Un condenseur, en contact avec une source intermédiaire dans le quel le réfrigérant se condense à la pression de condensation.
- ✓ Un réservoir, qui sert à stocker le réfrigérant liquide provenant du condenseur.
- ✓ Une vanne de détente V3.
- ✓ Un évaporateur, en contact avec la source froide, dans lequel le réfrigérant se vaporise à pression d'évaporation.
- ✓ Deux clapets anti-retour V1 et V2.

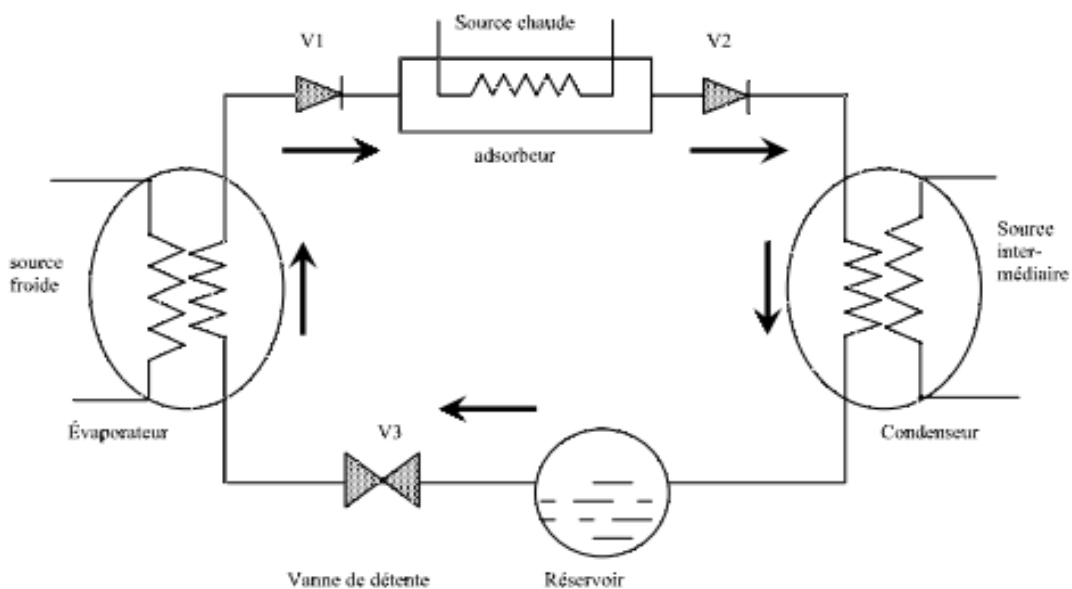


Figure 1.7 : Schéma d'une machine frigorifique à adsorption.

1.6.1.2. Principe de fonctionnement [25]

Au début de cycle, les vannes V1, V2 et V3 sont fermées, l'adsorbeur se trouve à sa température minimale, l'adsorbant est chargé d'une masse maximale d'adsorbat.

En chauffant l'adsorbeur, la pression du gaz adsorbé augmente au fur et à mesure que sa température augmente, la masse adsorbée reste constante.

Lorsque la pression atteint celle du condenseur (pression haute), la vanne V2 s'ouvre, la vapeur désorbée circule vers le condenseur où elle se liquéfie à la température de condensation et le condensât est stocké dans le réservoir.

Le chauffage continue jusqu'à ce que l'adsorbeur soit en équilibre avec la température de la source chaude où la température atteint sa valeur maximale. À ce moment, le refroidissement de l'adsorbeur commence. Sa pression diminue et la vanne V2 se ferme.

La vanne V3 s'ouvre, le condensât stocké dans le réservoir se détend et entre dans l'évaporateur, sa pression chute de la pression du condenseur jusqu'à celle de l'évaporateur (pression basse).

Lorsque la pression qui règne dans l'adsorbeur atteint celle de l'évaporateur, la vanne V1 s'ouvre et l'adsorbeur qui se trouve en légère dépression, aspire la vapeur produite dans l'évaporateur.

L'effet utile de refroidissement se produit lors de l'évaporation. Le refroidissement de l'adsorbeur continue jusqu'à ce qu'il atteigne sa température minimale, où l'adsorbant est saturé en adsorbat. Les vannes V1 et V3 se ferment et un autre cycle commence.

1.6.1.3. Coefficient de performance COP

Pour caractériser l'efficacité d'un système thermo frigorigène, le critère utilisé est généralement, le coefficient de performance dit COP. Cependant, les expressions du COP diffèrent selon le chercheur.

a- COP intrinsèque [26]

Le coefficient de performance intrinsèque d'un couple est défini conformément au cycle et indépendamment du type d'installation par :

$$COP_i = \frac{H_1}{H_2 + H_3 + H_4} \quad (1.24)$$

Avec :

H_1 : effet utile de réfrigération

H_2 : chaleur latente de désorption.

H_3 : chaleur sensible d'adsorption.

H_4 : chaleur sensible de l'adsorbant

b- COP solaire [27]

Le coefficient de performance solaire (COP_s) est le rapport de l'énergie spécifique servi pour produire la quantité de froid, au flux solaire total incident sur la surface du capteur

$$COP_s = \frac{Q_{fr}}{E} \quad (1.25)$$

Q_{fr} est la quantité d'énergie nécessaire à la production de froid et E c'est le flux solaire total incident sur la surface du capteur.

c- COP thermique [27]

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

$$COP_{th} = \frac{Q_f}{Q_u} \quad (1.26)$$

1.6.4. Avantages et inconvénients des machines à adsorption**1.6.4.1. Avantages [23,28]**

- Les systèmes à adsorption peuvent s'alimenter dans un grand intervalle de température.
- Une température inférieure à 50°C peut être utilisée comme une source de chaleur pour les systèmes à adsorption.
- Une source de chaleur proche de 500°C peut être utilisée directement sans aucune production du phénomène de corrosion par contre aux systèmes à absorption une température supérieur à 200°C provoque la corrosion du système.
- L'absence de compression mécanique, donc pas de vibrations et de bruits.
- L'intermittence du cycle de base associé à ces machines représente une caractéristique utile dans les applications solaires où l'énergie solaire n'est que discontinuellement disponible. Ces machines sont donc parfaitement adaptables à cette énergie.
- Consommation très faible, sinon inexistante, d'énergie noble mécanique ou électrique.
- Les réfrigérants des systèmes à adsorption peuvent atteindre des températures inférieures à 0 °C, alors que les systèmes à absorption humide n'atteignent pas le zéro degré Celsius.

- Des coûts de fonctionnement et d'entretien très réduits.

1.6.4.2. Inconvénients [28]

- Le coefficient de performance thermique de ces machines est limité (< 0.5). Donc ce coefficient est plus faible que ceux des systèmes à compression et à absorption.
- Basses pressions de vapeur avec les frigorigènes utilisés (méthanol).
- Avec l'eau, l'impossibilité de produire du froid au-dessous de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Les performances du système de captation des machines frigorifiques solaires à adsorption sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales (vent, température ambiante et rayonnement solaire), ce qui renforce le caractère aléatoire de la production frigorifique provenant du caractère fluctuant de l'énergie solaire [23].

1.6.2. Pompes à chaleur

Aujourd'hui, les pompes à chaleur à adsorption reçoivent une attention considérable car elles sont économes en énergie et respectueuses de l'environnement. Elles produisent de la chaleur et du froid en utilisant des sources d'énergie thermiques telles que l'énergie solaire et la géothermique ou la chaleur cédée par les processus industriels [29].

1.6.2.1. Définition d'une pompe à chaleur

La pompe à chaleur est un appareil qui permet de prélever la chaleur d'un milieu ayant une température basse et de la transférer vers un milieu ayant une température plus élevée.

La chaleur ne se transmet spontanément que d'un milieu plus chaud vers un milieu plus froid. La pompe à chaleur nécessite donc l'apport d'une énergie pour fonctionner (généralement l'électricité). On peut donc considérer qu'il s'agit en fait d'un système de chauffage électrique plus efficace que les chauffages traditionnels. En effet, pour 1 kWh (kiloWattheure) électrique consommé, la machine produit 3,6 kWh de chaleur. C'est la raison pour laquelle la pompe à chaleur est plutôt considérée comme une technique URE (utilisation rationnelle d'énergie) que comme une technique liée aux énergies renouvelables [30].

1.6.2.2. Cycle d'une pompe à chaleur à adsorption

La pompe à chaleur à adsorption est constituée de quatre parties principales :

- Un adsorbant : un récipient rempli avec un adsorbant.
- Un condenseur

- Un évaporateur
- Une valve d'expansion

Généralement, la pompe à chaleur à adsorption opère par circulation de l'adsorbat entre l'adsorbeur, le condenseur et l'évaporateur. Dans le cycle d'adsorption d'une pompe à chaleur, le phénomène d'adsorption joue le même rôle qu'une énergie mécanique de telle sorte que le fluide utilisé peut circuler entre trois niveaux de température comme montre la figure (1.8) tandis que le cycle de compression fonctionne entre deux niveaux de température et a besoin d'une énergie mécanique.

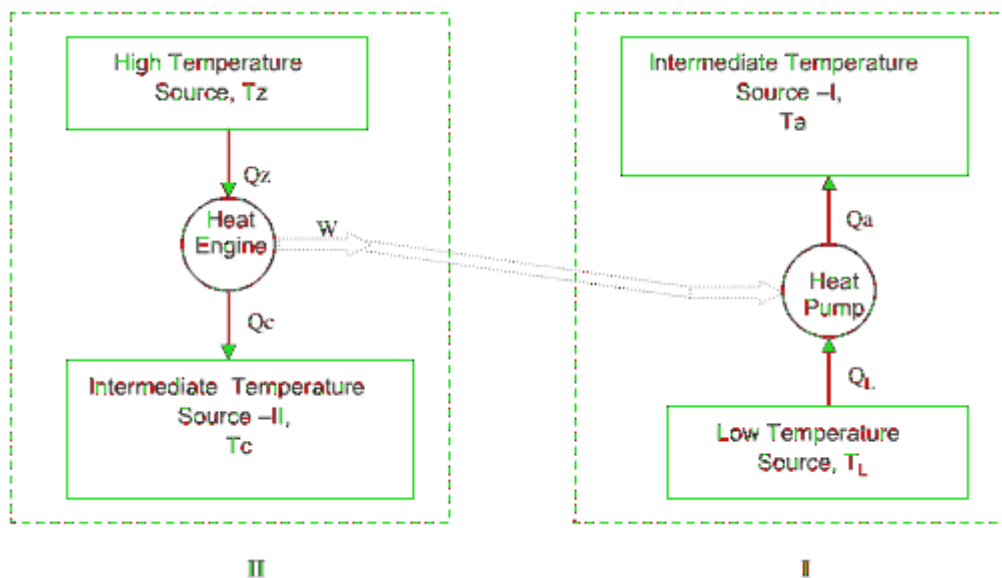


Figure 1.8 : Transfert de chaleur dans un cycle idéal d'une PACA [29]

Le cycle d'une pompe à chaleur à adsorption peut être divisé en deux cycles séparés : Le premier cycle est la pompe à chaleur dans laquelle le fluide frigorigène est vaporisé dans un évaporateur en prenant la chaleur Q_1 à partir d'une source à basse température et libère une chaleur Q_a à la première source de température intermédiaire. Ce cycle représente le processus d'adsorption. Le deuxième cycle est un moteur thermique qui reçoit la chaleur Q_z d'une source à haute température et libère une chaleur Q_c à la seconde source de température intermédiaire. Le transfert de la chaleur Q_c à la source de température intermédiaire se fait durant la condensation du fluide utilisé dans le condenseur. Ce cycle représente le processus de désorption [29]. On suppose que le travail obtenu dans le moteur thermique est employé pour faire fonctionner la pompe à chaleur. Les sources de température intermédiaire (T_c et T_a) sont généralement proches [29].

Le coefficient de performance pour un cycle d'une pompe à chaleur à adsorption peut être défini comme :

Pour le refroidissement :

$$COP_{ref} = \frac{Q_L}{Q_Z} = \frac{1 - \left(\frac{T_C}{T_Z}\right)}{\left(\frac{T_C}{T_L}\right) - 1} \quad (1.27)$$

Pour le chauffage :

$$COP_h = \frac{Q_C}{Q_Z} = 1 + \frac{1 - \left(\frac{T_C}{T_Z}\right)}{\left(\frac{T_C}{T_L}\right) - 1} \quad (1.28)$$

Chapitre 2

Choix du couple adsorbant/adsorbat

2.1. Les adsorbants

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbant et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte: résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique. Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [31].

Ce choix est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les zéolites. Il s'agit d'adsorbants physiques qui sont de loin les plus utilisés. Des adsorbants chimiques suscitent néanmoins de plus en plus d'intérêt.

2.1.1. Les charbons actifs

La fabrication et l'utilisation des charbons actifs datent du dix-neuvième siècle. Ils sont préparés à partir de matières contenant du carbone comme le bois, le charbon, le coke de pétrole, la noix de coco ou les noix de certains fruits. Dans un premier temps, du charbon de bois est produit par simple pyrolyse. Ce dernier est ensuite oxydé par de la vapeur d'eau pour produire une structure microporeuse. La qualité d'un charbon actif dépend étroitement de la nature du précurseur de l'oxydation ainsi que des conditions de traitement du charbon initial. La qualité d'un charbon actif dépend étroitement de la nature du précurseur de l'oxydation ainsi que des conditions de traitement du charbon initial [32]. Les charbons peuvent également être activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants de type acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont caractérisés par de faibles chaleurs d'adsorption ce qui facilite leur régénération. De plus, ils sont parmi les rares adsorbants commerciaux utilisés pour des procédés de séparation ou purification de mélanges gazeux contenant de la vapeur d'eau. Souvent aucun traitement préalable pour éliminer cette vapeur n'est nécessaire. Ils possèdent également une surface interne très accessible ce qui ne restreint pas leur emploi à la séparation de molécules polaires. Ils se trouvent sous forme de poudres, pellets, grains, tissus ou fibres [32]. Il est à noter que près de 400.000 tonnes de charbons actifs sont produits par an.

Des études plus récentes [33] ont montré que les fibres de charbons actifs (ACF) possèdent une capacité d'adsorption élevée et possèdent aussi des bonnes caractéristiques de transfert de matière. Cependant les performances de transfert de chaleur sont pauvres car la fraction du vide dans les fibres de charbons actifs dépasse 0.90%.

2.1.2. Les gels de silice

Il s'agit d'une forme synthétique amorphe de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ce sont des réseaux rigides et continus de particules sphériques de silice colloïdale. Ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Leur distribution de taille de pores dépend de leur méthode de préparation. Commercialement, les gels de silice sont préparés en mélangeant une solution de silicate de sodium avec un acide minéral comme l'acide sulfurique. La réaction produit une dispersion concentrée de particules finement divisées de SiO_2 hydratées. Il existe principalement deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, avec une surface spécifique de 750 à 850 m^2/g et un diamètre moyen des pores de 22-26 Å et les macroporeux caractérisés par une surface spécifique de l'ordre de 300-350 m^2/g et une taille des pores entre 100 et 150 Å. Comme les alumines activées, les gels de silice sont très employés pour des opérations de séchage. Ils sont également utilisés comme phase stationnaire pour la chromatographie. Dans le monde, on produit environ 25.000 tonnes de gels de silice par an [34].

2.1.3. Les zéolites

En 1997, l'Association Minéralogique Internationale (IMA) définit les zéolites comme des « substances cristallisées ayant une structure constituée de tétraèdres interconnectés, chacun consistant en 4 atomes d'oxygène emprisonnant un cation (habituellement Si ou Al) ». Ce sont des aluminosilicates microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2 \text{ M}_n \text{SiO}_2)$ ($n \geq 1$) où M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux.

D'après Coombs et al [35], le groupe des zéolites rassemble 83 espèces. La première zéolite naturelle fut découverte en 1756 par le suédois Cronstedt et la première zéolite synthétique fut obtenue par Deville en 1862. Les zéolites sont utilisées pour leur propriété d'échange d'ions mais également comme adsorbants, tamis moléculaires ou comme catalyseurs.

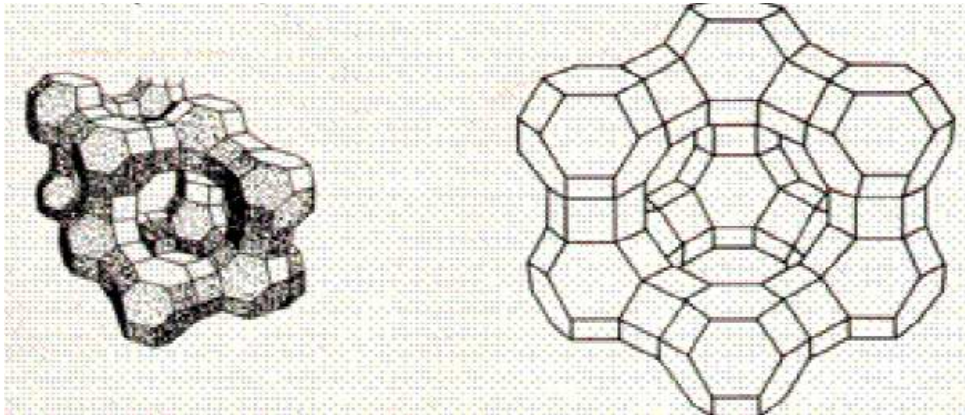


Figure 2.1 : Exemples de structures de zéolites (zéolites de type X et Y)

En théorie, les zéolites sont des adsorbants pouvant être utilisés pour le traitement et la séparation de n'importe quel type de mélange gazeux. La séparation se fait en fonction de la taille. Il s'agit, du moins en théorie, d'une sorte de tamisage. Il suffit que les molécules de gaz aient une taille moléculaire plus petite que les cavités de la zéolite pour qu'elles soient retenues. Beaucoup de procédés industriels utilisent déjà les zéolites comme adsorbants. Parmi ces procédés, on pourrait citer le traitement de l'air pour la production de l'oxygène et l'azote, la purification de l'hydrogène, la séparation des n-paraffines des chaînes branchées et des hydrocarbures cycliques, la séparation des hydrocarbures aromatiques et le séchage. Il est à noter qu'il se fabrique environ 150.000 tonne par an de zéolites pour adsorption.

2.1.4. Les adsorbants chimiques

Certains solvants chimiques et notamment les amines sont très utilisés pour le traitement des flux de gaz acides (CO_2 , H_2S). Ils sont caractérisés par leur grande réactivité avec ces gaz. Au début des années 90, le HSSSI (Hamilton Sunstrand Space Systems International) a développé un nouveau procédé utilisant les amines, sous forme solide, pour le compte de la NASA [35]. Les adsorbants chimiques sont principalement [36].

- Métaux chlorides
- Sels et les métaux hydrides
- Oxydes de métaux

Certaines argiles comme l'hydrotalcite peuvent être utilisées comme adsorbants chimiques à haute température [37]. Il s'agit souvent d'argiles ioniques formées de couches chargées

positivement grâce à des oxydes ou hydroxydes de métal et d'inter-couches d'anions, souvent des carbonates. A 673 K et 10 bars, l'hydrotalcite aurait une capacité de 0,45 moles de CO₂ /kg d'adsorbant, soit environ 20 g de CO₂/kg de solide.

2.1.5. Les adsorbants composites

2.1.5.1. Introduction

La technologie des réfrigérateurs à adsorption a développée rapidement dans ces dernières années due à l'attention à la crise énergétique. Des refroidisseurs à différents couple adsorbants /adsorbats sont presque prêts à être commercialisée au Japon et en Allemagne. Cependant ils sont freinés à cause de leur faible conductivité thermique et massique due à la grande porosité de ces adsorbants. Il y a deux méthodes pour régler ce problème. La première est de développer un nouvel adsorbant qui possède une grande capacité d'adsorption, l'autre méthode consiste à améliorer le transfert thermique et massique au sein des adsorbants [38].

Une nouvelle famille d'adsorbant sont appelés adsorbants composites synthétisés par imprégnation de solides comme les sels hygroscopiques (CaCl₂; Ca(NO₃)₂; LiBr; LiCl....etc) dans les pores des adsorbants [39,41] afin d'améliorer leurs conductivités thermique et massique. En outre les isothermes d'adsorption pour ces adsorbants sont mesurés pour prédire la performance des systèmes [42].

2.1.5.2. Préparation

La majorité des adsorbants composites [43,46] sont préparés par la méthode d'imprégnation d'une solution aqueuse dans des solides poreux en suivant le processus cité dans de nombreux travaux [47,49] comme suit :

- Préparation d'une solution à un certain pourcentage massique.
- Immerger une quantité du solide à imprégner dans la solution préparée précédemment pendant un intervalle de temps bien défini
- Filtration de la solution afin de récupérer le solide riche en ions.
- Un séchage dans une température et humidité constante.

2.1.5.3. Les adsorbants composites utilisés dans la réfrigération

a- Gel de silice-nitrate de calcium

Cet adsorbant composite nommé SWS-8L est synthétisé par Yuri I. Aristov [50] en Russie en imprégnant le gel de silice mésoporeux avec une solution aqueuse de nitrate de calcium.

Les équilibres d'adsorption avec de l'eau sont étudiés par la mesure des isobares et les isostères d'adsorption à $T=30-150$ s°C. La sorption de l'eau augmente de 0,2-0,3 g/g à cause de la présence du sel dans les pores de silice. La chaleur isostérique d'adsorption diminue de 52Kj/mol à 47Kj/mol lorsque la quantité d'eau augmente de 0,07 à 0,23.

b- Aluminium anodisé-Chlorure de calcium

Cet adsorbant est synthétisé au Japon par Mikio Kumita [51]. Le CaCl_2 -aluminium anodisé a été préparé par la méthode d'imprégnation. La quantité de chlorure de calcium imprégné dans les films d'alumine atteint 16,1%. Les résultats expérimentaux montrent que cet adsorbant adsorbe une quantité très petite de la vapeur d'eau mais cet adsorbant composite est active. Cependant ce composite est un adsorbant de future pour les refroidisseurs à adsorption en utilisant l'eau comme un fluide de travail.

c- $\text{LiCl}+\text{LiBr}$ -vermiculite

Un nouvel adsorbant synthétisé par Yuri Aristov et Cartisa Gordeva [52] constitué d'une mixture binaire de lithium, chlorure et bromure dans les méso pores de différents adsorbants. Leurs compositions sont étudiées par DRX et les équilibres d'adsorption avec l'eau, méthanol et l'ammoniac sont étudiés par analyse thermogravimétrique. Il a été montré que la formation d'une solution solide homogène de sel conduit au changement de la température d'équilibre de la solvation. Ainsi le confinement des sels binaires dans les pores des matrices peut être un outil important pour la conception des matériaux innovants avec des propriétés de sorption prédéterminées.

d- MCM 41- CaCl_2

Cet adsorbant est synthétisé par J.G, R.Z. Wang et L. X. Li [53] par l'imprégnation de chlorure de calcium dans les pores de MCM-41. Les données expérimentales montrent que la capacité d'adsorption de cet adsorbant peut atteindre 1,75 kg par un kilogramme d'adsorbant

sec. Les caractéristiques de désorption du MCM41-CaCl₂ sont aussi étudiés et les résultats montrent que l'adsorbant peut désorber plus de 90% de l'eau à une température de 80°C.

e- Gel de silice-chlorure de calcium

Une étude effectuée en Russie [54] qui présente les résultats expérimentaux d'un refroidissement à l'échelle de laboratoire en utilisant un adsorbant composite à base de CaCl₂ supporté par le gel de silice synthétisé par imprégnation. Les propriétés de sorption de ce matériau donnent un COP de l'ordre de 0,6.

Un autre travail effectué par Ivan Glaznev et Yurity Aristov [42] en utilisant un adsorbant composite constitué de gel de silice et CaCl₂ sous le nom de CaCl₂/SBA-15 afin de l'appliquer dans les transformations adsorptive à une chaleur à basse température. L'équilibre et la dynamique d'adsorption de l'eau sont étudiés dans des conditions typiques pour des phases isobares d'un cycle AHT. Les résultats montrent des isothermes raides et la pression à laquelle la forte augmentation de l'adsorption étant plus élevée dans les pores les plus larges.

2.2. Les réfrigérants (adsorbats)

La technologie d'adsorption peut être utilisée non seulement pour le conditionnement d'air et la réfrigération mais aussi pour améliorer le transfert de chaleur dans les transformateurs thermiques, et le choix de réfrigérants doit être satisfaisant à l'application demandée [36].

Les caractéristiques que doit posséder un bon réfrigérant sont [36,55]:

1. Une grande chaleur latente de vaporisation par unité de volume ou de masse,
2. Stabilité thermique.
3. Température d'évaporation inférieure à 0°C.
4. Diamètre des molécules inférieur à 20 Å.
5. Non inflammable, non toxique, et non corrosive.
6. La pression de vapeur saturante est comprise entre 1 et 5 pour les températures opératoires.

Dans la réalité, il n'est y a pas des réfrigérants qui possèdent toutes ces caractéristiques à la fois et la plupart des réfrigérant utilisés sont : l'eau, l'ammoniac, méthanol, éthanol. Le tableau suivant donne quelques propriétés physiques des adsorbats les plus utilisés dans la production du froid.

Tableau 2.1 Propriétés des adsorbats utilisé dans la production du froid

Réfrigérants	Formule chimique	Température d'ébullition normale °C	Chaleur latente 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

Les réfrigérant dont la température d'ébullition est inférieur à -10°C à 1atm sont des réfrigérants à pression positive, cependant les autres sont des réfrigérants à vide. L'ammoniac est un exemple de réfrigérants à pression positive et peut être utilisé en comptes avec le charbon actif et le charbon actif en fibres. La pression de saturation de méthanol et d'éthanol sont similaire [36], mais les chaleurs de vaporisation sont complètement différentes. Le méthanol est aussi peut être utilisé avec les charbons actifs et les fibres de charbon actifs; l'eau peut être considéré comme un réfrigérants parfait, sauf l'impossibilité de production de froid à des températures inférieurs à 0°C. L'eau est utilisée en couple avec le gel de silice et les zéolites [36].

Plusieurs études [56-58] ont montrés que le méthanol est le meilleur adsorbat en couple avec le charbon actif en particulier.

2.3. Choix du couple adsorbant/adsorbat

Le couple adsorbant/adsorbat qu'il faut être compatible avec l'environnement, est l'un des facteurs les plus importants des systèmes de réfrigérations et les pompes à chaleurs à adsorption [29].

Pour les adsorbats les caractéristiques citées précédemment doivent être vérifié. De l'autre coté les adsorbants doivent posséder les caractéristiques suivantes [55,29] :

- Une capacité d'adsorption élevée,

- Une grande conductivité thermique,
- Un coût bas,
- Stabilité thermique et facilité de régénérations.
- Dureté et résistance mécanique.

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

Les couples les plus utilisées dans la production du froid et les pompes à chaleur à adsorption sont: zéolites / eau, charbon actif/ méthanol, gel de silice/ eau, charbon actif/ammoniac [55].

2.3.1. Charbon actif/méthanol ou charbon actif/ammoniac

Les processus d'adsorption de charbon actif/méthanol et charbon actif/ammoniac sont similaires, et ils comportent le phénomène de remplissage et la condensation dans les pores de l'adsorbant. L'adsorption se passe principalement dans les micropores [36].

Charbon actif/méthanol est l'un des couples les plus utilisés car il possède une grande capacité d'adsorption et des faibles chaleurs d'adsorption de l'ordre 1800-2000 kJ/kg. Ce couple est aussi préférable lors de l'utilisation de l'énergie solaire comme une source de chaleur car les températures de désorption sont faibles. Les températures supérieures à 120 °C doivent être évitées car d'après HU [36], à des températures supérieures à 120 °C on a affaire à la décomposition du méthanol aux différents composés. Ce couple possède des inconvénients car la nécessité du vide à l'intérieur de la machine lors d'utilisation de ce couple augmente la complexité et réduit la rentabilité de la machine [36].

Charbon actif/ammoniac est un autre couple utilisé dans la réfrigération. Comparé avec le charbon actif/méthanol les deux couples possèdent une chaleur d'adsorption similaire, mais ce couple possède un avantage par rapport au charbon actif/méthanol car il peut être utilisé à des pressions très élevées (16 bar à température de condensation 40°C), le transfert de masse est élevé donc le cycle de temps peut être réduit. Un autre avantage de charbon actif/ammoniac par rapport au charbon actif/méthanol est la possibilité d'utiliser une source de chaleur à une température de 200°C ou plus. Les inconvénients du couple charbon actif/ammoniac sont

relativement la toxicité de la mauvaise odeur de l'ammoniac, l'incompatibilité entre l'ammoniac et le cuivre, et la quantité du cycle d'adsorption est plus petite en comparant les résultats obtenus avec le charbon actif/méthanol [36]. Une étude comparative [59] entre deux couples charbon actif/méthanol et le charbon actif/éthanol utilisés dans une machine à production de glace, montre que l'effet de réfrigération avec le charbon actif/méthanol est supérieur à l'effet de réfrigération en utilisant le charbon actif/éthanol. La performance de la machine solaire de production de glace avec le couple de charbon actif/méthanol est 3-4 fois plus grande que celle obtenue avec le couple charbon actif/éthanol.

Une autre étude expérimentale [60] montre que les fibres de charbon actif sont plus avantageuses que les charbons actifs traditionnels :

1. Une valeur de COP plus élevée du à une augmentation de 15%,
2. Une large capacité de réfrigération par unité de masse d'adsorbant de temps,
3. Un cycle cours d'adsorption/désorption par rapport aux charbons actifs normaux.

2.3.2. Gel de silice/eau

Au début des années 1980, les travaux sont réalisés en utilisant le couple gel de silice/eau et la majorité de ces travaux ont été réalisés au Japon [61]. Dans un effort pour utiliser l'énergie solaire Sakoda et Suzuki [62] réalisent un coefficient de performance solaire de 0,2 avec un collecteur solaire de $500 \times 500 \times 50 \text{ mm}^3$, chargé avec un 1 kg de gel de silice et 1,5 kg d'eau distillée dans l'évaporateur. Deux études sur des nouveaux refroidisseurs à adsorption ont été réalisées par l'université SHAGHAI JIAO TONG au JAPON. Ces refroidisseurs peuvent s'alimenter par une source de chaleur à une température de 55°C [63,64]. Ortel et Fischer [61] ont utilisé le méthanol avec le gel de silice; ce système peut opérer à une température inférieure à 0°C , mais à cause des propriétés thermodynamiques du méthanol le COP du système est réduit de 30 %.

Un des inconvénients du couple gel de silice/eau est la faible quantité d'adsorption, qui est de l'ordre 0,2 kJ/kg. Un autre inconvénient est l'impossibilité de travailler à des températures inférieures à 0°C [36].

2.3.3. Zéolites/eau

La structures est le mécanisme d'adsorption de différente zéolites sont différents. Par exemple les zéolites de type A et le type X ont une structure d'octaèdre. Il y a 24 molécules d'eau qui peuvent être adsorbées dans les pores d'une unité de cristal de zéolites. La structure squelette de zéolites X et Y est similaire au squelette de zéolites naturelle. Le volume de pores des zéolites de types X et Y est large par rapport au volume de pore d'autres types de zéolites.

Une unité de cristal peut contenir 235 molécules d'eau après le processus d'adsorption, et la plupart des molécules sont accumulées dans le centre des pores, [61]. Le couple zéolites/eau peut être utilisé dans les systèmes de déshumidification et de réfrigération. La chaleur d'adsorption du couple zéolites/eau est plus élevée à celle du couple gel de silice/eau, et elle est de l'ordre de 3300-4200 kJ/kg [36]. Le couple zéolite/eau est stable à des températures élevées, cette paire peut être utilisée pour recouvrer une chaleur à une température plus de 200°C. Dû à une grande chaleur d'adsorption et une grande température de désorption, les performances du couple zéolites/eau sont basses par rapport au couple charbon actif/méthanol à des sources de chaleur inférieures à 150°C, mais cette paire peut avoir un COP plus élevé si la source opère à une température plus de 200°C.

Au début des années 1970 Tchernev [65] a développé un système utilisant le couple zéolite/eau alimenté par le soleil. Dupont et al [61] ont développé un système pour la production de la glace en utilisant le couple zéolite-13X/eau; ce système possède une capacité de production de glace de l'ordre de 10 kg/jour, et le système atteint un coefficient de performance solaire de 0,15. Plus tard, Erdem- Senataler [61] ont utilisé un couple zéolite/eau qui peut fonctionner si la température ambiante est inférieure à 20°C.

Les inconvénients des couples Zéolites/eau sont similaires à ceux des couples gel de silice/eau comme l'impossibilité de travailler à des températures inférieures à 0°C et une mauvaise performance de transfert de masse due au travail à des faibles pressions [36].

2.4. Caractérisation

Les différentes techniques de caractérisation permettent de connaître la structure cristalline des adsorbants ainsi que leurs compositions chimiques. Il existe plusieurs techniques de caractérisation.

2.4.1. Caractérisation générale des adsorbants

La principale caractéristique d'un adsorbant est sa porosité. Cette caractéristique est souvent plus importante que les propriétés chimiques de l'adsorbant. Elle comprend le volume des pores, leur distribution de taille ainsi que la surface spécifique.

2.4.1.1. Porosité

La porosité se traduit par l'existence de pores plus ou moins tortueux parcourant le volume brut du solide. Les pores ont généralement des diamètres pouvant aller de 5 Å à plusieurs centaines d'Angströms. Ils sont classés depuis 1972 par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) selon leur taille en trois catégories principales [35].

- Les micropores de largeur inférieure à 2 nm.
- Les mésopores de largeur allant de 2 à 50 nm.
- Les macropores de largeur supérieure à 50 nm.

2.4.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme la surface par unité de masse. Elle est habituellement exprimée en mètres carrés par gramme. Pour la déterminer, il faut réussir à estimer la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir l'adsorbant par seulement une couche monomoléculaire appelée monocouche. En général, quand les molécules d'un gaz s'adsorbent à la surface d'un solide, elles ne tendent pas à former une monocouche. Elles se fixent les unes sur les autres constituant des multicouches avant que la surface du solide ne soit complètement saturée d'où une difficulté dans l'estimation de la monocouche [66].

Actuellement, la méthode la plus utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide est le modèle BET du nom de Brunauer, Emmett et Teller qui l'ont découverte.

2.4.1.3. Distribution granulométrique:

La distribution en taille de l'adsorbant ou sa granulométrie conditionne la perte de charge du lit. C'est pour cela que sa détermination est très importante. Généralement, la méthode d'analyse granulométrique utilisée diffère selon la taille des particules à étudier [35]. Parmi ces méthodes on pourrait citer :

- La diffraction de lumière pour les particules de taille comprise entre 100nm et 1mm.

- La sédimentation pour les poudres de taille comprise entre 10nm et 300 μm .
- La corrélation des photons pour les poudres de taille variant entre 2nm et 500nm.
- L'analyse d'images pour toutes tailles mais présentant un intérêt particulier pour les particules non-sphériques.

2.4.1.4. Autres caractéristiques:

En plus de la mesure du volume poreux, de la distribution en taille des pores et de la surface spécifique, il est important de déterminer la masse volumique apparente de l'adsorbant. C'est celle-ci qui permet d'estimer la masse d'adsorbant à mettre en œuvre dans un procédé d'adsorption et la taille de ce dernier. Ensuite, à l'aide de la capacité d'adsorption, il est possible d'évaluer la durée de cycle du lit d'adsorbant. La connaissance de la conductivité électrique est tout particulièrement importante dans le cas de la désorption par effet Joule. Pour une meilleure compréhension et une meilleure maîtrise de la cinétique d'adsorption, il faut disposer des coefficients de transfert de matière dans l'adsorbant.

2.4.2. Caractérisation des adsorbants composites

En plus des caractéristiques citées précédemment, d'autres techniques sont utilisés pour l'analyse des propriétés et caractéristiques des adsorbants composites

2.4.2.1. Spectrométrie photo électronique X

La spectroscopie photoelectronique x est souvent connue sous le nom de la spectroscopie électronique pour analyse chimique (electrospectroscopy for chemical analysis) pour étudier la composition chimique de la surface des matériaux [67]. La spectroscopie photoelectronique X est basée sur les effets photoélectriques, elle est développée au cours des années 1960 par Kais Sieghahn et son groupe de recherche au sein de l'université de Uppsala, Suède [67].

Une synthèse d'un adsorbant composite effectuée en Chine [68] à base de charbon actif imprégné par le gel de silice et le CaCl_2 à été effectué dans l'université de Hongkong. La composition élémentaire de cet adsorbant est premièrement analysée en utilisant la spectrométrie photoelectronique X. Le spectre fournit par l'appareil montre que tous es pores du charbon actif sont imprégnés avec le gel de silice et le chlorure de calcium CaCl_2 .

2.4.2.2 . Diffraction des rayons X

Les rayons X sont une onde électromagnétique qui interagit avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la diffusion élastique, les rayons X sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie, la même longueur d'onde. Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c.-à-d. placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c.-à-d. les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (c.-à-d. les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffractogramme; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal [69].

Un adsorbant composite à base de (LiCl+LiBr) supporté par la vermiculite est synthétisé en Russie [52] et caractérisé par la diffraction des rayons X. Les motifs de diffraction des rayons X du composite LiCl-LiBr (1:3)/vermiculite présentent des pics symétrique qui peuvent être assigné comme (111), (200), (220) réflexion du LiBr cubique. Ces pics sont décalés vers des angles par rapport à ceux du sel de référence (LiBr).Ce qui indique une diminution du paramètre de maille du à la formation d'une solution solide homogène de LiCl dans le LiBr.

2.4.2.3. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage MEB permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques $1\mu\text{m}$ (particules) à une dizaine de cm de diamètre. Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple. Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible

l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale [70].

L'adsorbant composite synthétisé en chine à base de CaCl_2 supporté par le gel de silice et le charbon actif [68] est analysé par la microscopie électronique à balayage avant et après la pénétration du gel de silice et CaCl_2 dans le charbon et donne les images si dessous :

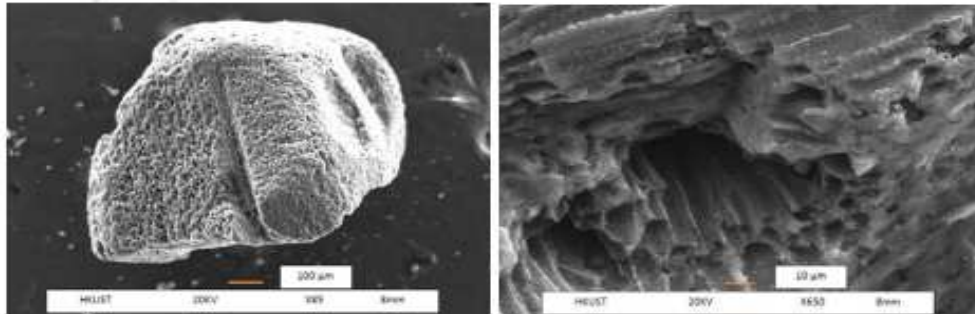


Figure 2.2 Images MEB du charbon actif avant la pénétration

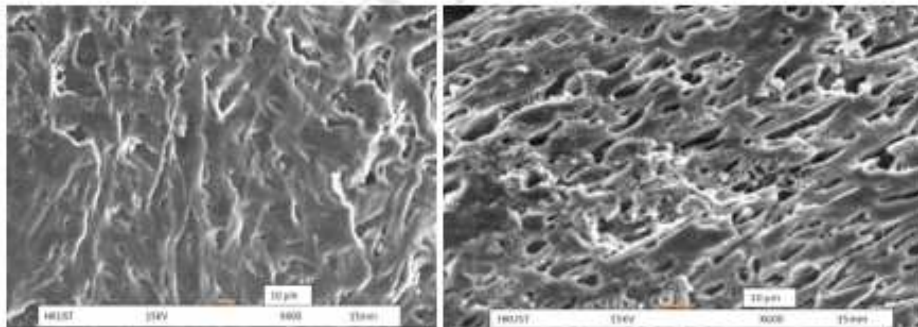


Figure 2.3 Images MEB du charbon actif après la pénétration

D'après ces image on remarque la porosité du charbon actif est diminué après la pénétration du silica gel et le CaCl_2 donc on constate que les pores du charbon sont occupés par le gel de silice et le CaCl_2 .

Un autre adsorbants composite synthétisé par Christopher et son groupe de recherche en Chine [71] à base de CaCl_2 supporter par la zéolite 13X est analyser par la MEB et donne des photos suivantes :

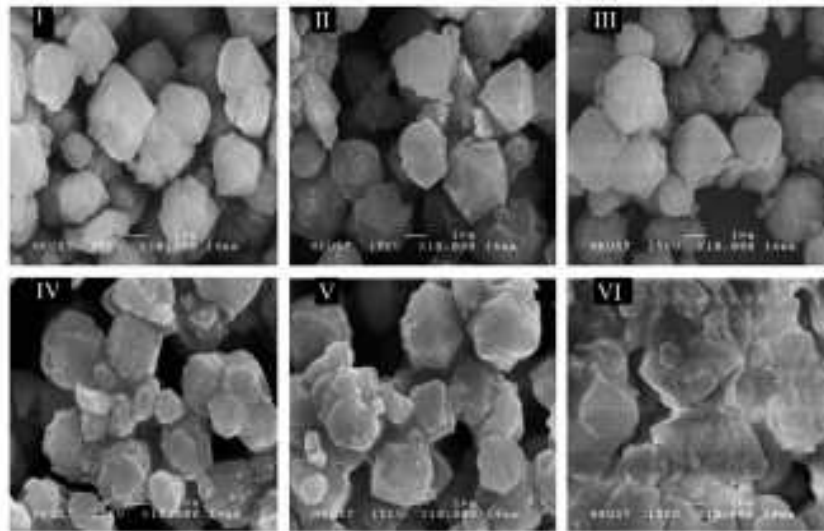


Figure 2.4 Images MEB de zéolite 13X/CaCl₂ adsorbants composites avec différents taux de CaCl₂

D'après les images les cristaux de l'adsorbant ont une forme claire et restent séparés les uns par rapport aux autres. Cela montre que le procédé d'échange d'ions ne détruit pas la morphologie de zéolites.

L'effet de pénétration du CaCl₂ dans la zéolite est montré dans les images III et IV. Le degré de liaison entre les cristaux de zéolites augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution de CaCl₂ comme montre l'image VI ou la description de la morphologie est un peu difficile.

2.4.2.4. Surface spécifique par la méthode de BET: Brunauer-Emmet-Teller

La théorie de BET vise à expliquer l'adsorption physique des molécules sonde à la surface des solides elle est considérée comme une technique SBET et le volume poreux total du solide. Pour l'adsorbant composite synthétisé en Chine [68] à base de charbon actif avec gel de silice et CaCl₂ la méthode de BET est utilisée pour calculer la surface spécifique du charbon actif sont imprégnés par le gel de silice et chlorure de calcium. Une diminution du volume des pores indique que les pores sont occupés par le gel de silice et le CaCl₂.

Pour l'adsorbant composite à base de zéolite 13X /CaCl₂ synthétisée par Christopher Y.H Chao et K.C Chan [71] au sein de l'université de Hang Kong en Chine et la surface spécifique S_{BET} , le volume poreux total et la distribution de la surface poreuse de l'adsorbant composite

sont mesurée en utilisant un appareil d'adsorption physique l'azote est utilisée comme adsorbant sous une température de -196°

Le modèle de BET est utilisé pour calculer la surface spécifique. le volume poreux total est trouver par la mesure direct du volume de l'azote adsorbé ainsi la distribution de la surface poreuse est caractériser par le modèle de BJH [71].

2.4.2.5. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques les plus courantes utilisées par des chimistes. Simplement c'est la mesure d'adsorption de différentes fréquences infrarouges par un échantillon placé dans le trajet d'un faisceau infrarouge. L'objectif principal de la spectroscopie infrarouge est la détermination des groupes fonctionnels absorbants des fréquences caractéristiques d'une radiation infrarouge. L'utilisation des accessoires d'échantillonnage différents, des spectromètres infrarouges peuvent accepter une large gamme de types d'échantillon comme les gaz liquides et solides. Ainsi la spectroscopie est finalement un élément important et populaire pour l'élucidation outils de la structure et l'identification des composée [72].

Une étude récente en Russie [73] sur la synthèse et les propriétés d'adsorption d'un nouvel adsorbant composite à base de gel de silice (SBA-15pores) imprégné par le chlorure de calcium. L'adsorbant est caractérisé avant et après l'imprégnation par la spectroscopie infrarouge en utilisant un spectromètre de specord 75IR.les résultats obtenus montrent que tous les bandes apparus par l'adsorbant composite doivent correspondre à des changements dans la structure de silicate puisque le chlorure de calcium est une substance ionique.

2.4.2.6. Analyse thermogravimétrique:

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une température dans une atmosphère contrôlée.

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène) [74].

L'adsorption de l'eau par l'adsorbant composite zéolite 13X/CaCl₂ [71] a été effectuée à différentes températures en mesurant le changement de la quantité adsorbée en utilisant un analyseur thermogravimétrique TGA (TA SDT Q600).

Les capacités d'adsorption à l'équilibre d'un adsorbant composite à base de charbon actif-gel de silice-CaCl₂ [66] sont estimées par l'analyse thermogravimétrique. L'adsorbant est initialement saturé par la vapeur d'eau sous une pression relative de 95% pendant 24 heures avant le test gravimétrique. L'ATG est ensuite effectuée à des températures de 25°C à 205°C avec un pas de 15°C.

Chapitre 3

Matériels et méthodes de mesure

3.1. Description du dispositif expérimental

Le montage expérimental est représenté dans la figure (3,1) et il est composé de :

- Un réacteur a double paroi rempli d'adsorbant
- Un réservoir gradué rempli d'adsorbat
- Un manomètre à mercure en U, qui mesure la pression P dans le système.
- Une pompe à vide pour l'extraction de l'air dans l'installation.
- Un piège froid placé en amont de la pompe à vide afin de protéger cette dernière contre les vapeurs lors du pompage nécessaire à l'évacuation de l'air.
- Des vannes manuelles à deux et trois voies permettant de mettre en communication ou d'isoler le réacteur, le réservoir et la canalisation.
- Des bains thermostats
- Deux thermomètres pour mesure la température au niveau du lit d'adsorbant et du réservoir d'adsorbat.

3.2. Produits utilisés

Dans ce travail, nous avons utilisé les produits suivants :

***Adsorbants :**

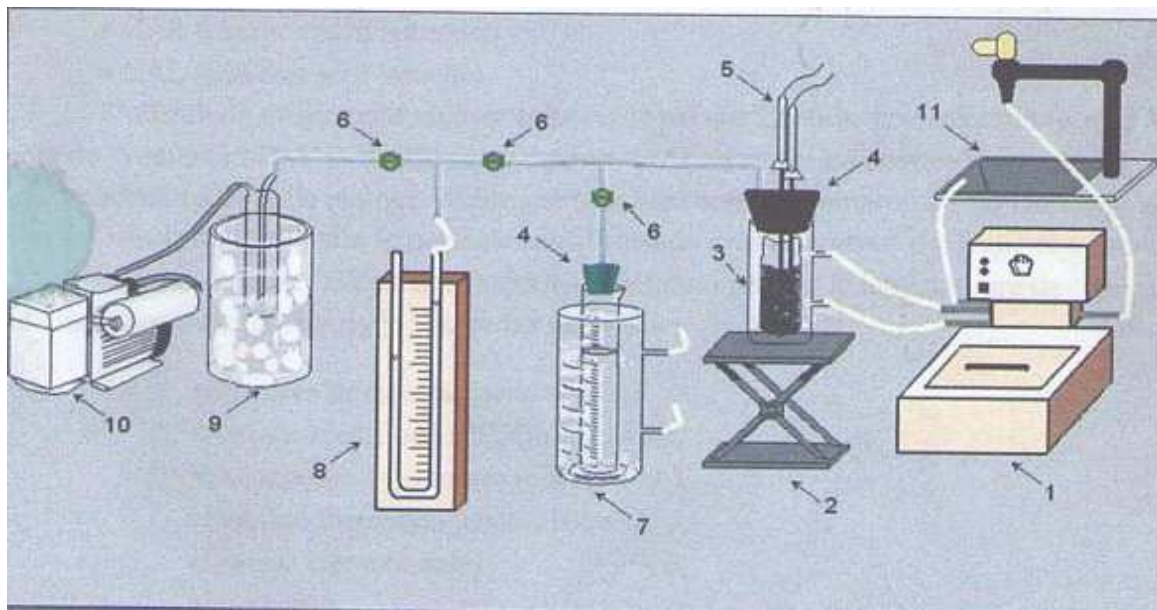
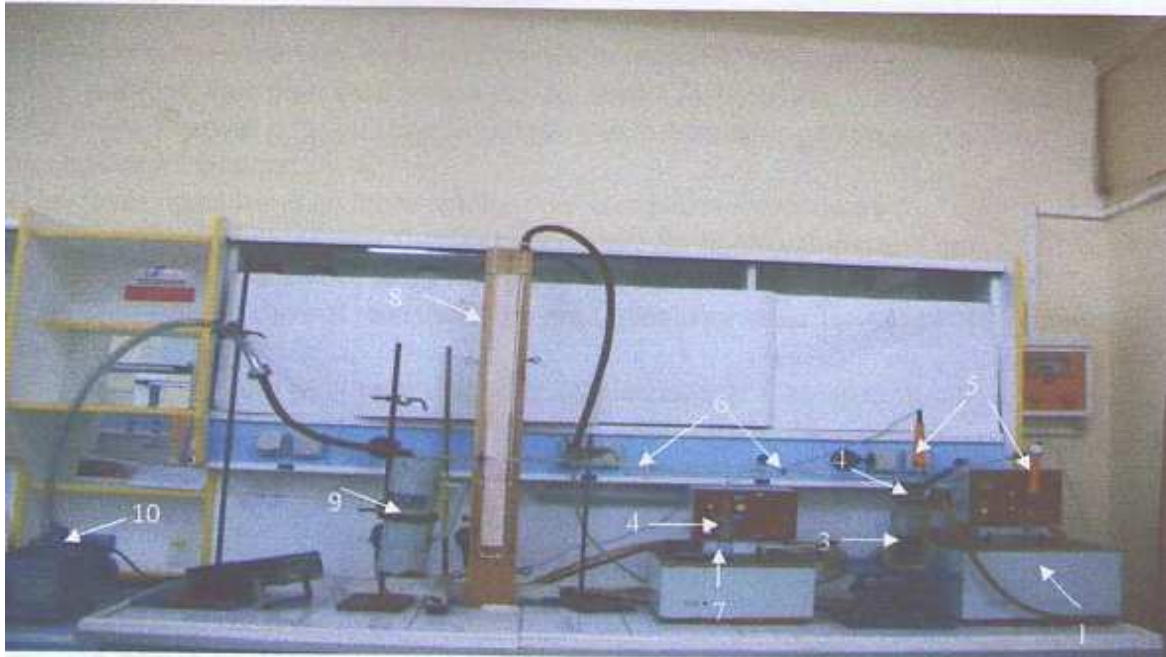
- Charbon actif granulé
- Gel de silice (GS)
- Gel de silice-CaCl₂ (adsorbant composite)

***Adsorbats :**

- Méthanol
- Eau

***Les couples étudiés sont :**

- Charbon actif /méthanol
- Gel de silice /eau
- Gel de silice-CaCl₂ /eau



- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1. Bain thermostaté | 5. Thermocouples. |
| 2. Chariot élévateur. | 6. Robinets |
| 3. Réacteur rempli d'adsorbant. | 7. Eprouvette graduée |
| 4. Bouchons | 8. Manomètre à mercure |
| 9. Piège à froid | 10. Pompe à vide |

Figure 3.1 : Dispositif expérimental pour la mesure de la capacité d'adsorption

3.3. Mode opératoire

3.3.1. Préparation de l'adsorbant composite

- On prépare une solution avec 40% en masse de CaCl_2 puis on la laisse à température ambiante pendant 2 heures en agitant de temps en temps.
- On immerge une quantité de grain de gel de silice dans la solution préparée et laisse reposer durant 12 heures afin que la solution pénètre et remplisse les pores.
- On filtre la solution pour récupérer le gel de silice rempli de sel. Le gel obtenu est dispersé sur un plateau en plastique qu'on placera à l'intérieur d'une étuve à température et humidité constante pour être séché à 80°C .
- Durant le processus de séchage, on sort le gel et on le pèse de temps à autre jusqu'à ce que sa masse se stabilise.

3.3.2. Etude de la capacité d'adsorption

1. On place une quantité d'adsorbant dans une étuve à 150°C pendant deux heures, pour le dégazer (cette température est suffisante pour enlever toute humidité sans détériorer l'adsorbant.)
2. On place une quantité donnée d'adsorbat dans le réacteur et on le chauffe à l'aide d'un fluide caloporteur issu du bain thermostaté jusqu'à une température T de 95°C .
3. On remplit le réservoir gradué d'un volume de 100 ml d'adsorbat et on le plonge dans le bain thermostaté (bain1) fixé à une température T_s de 20°C qui permet de fixer la pression de vapeur dans l'installation.
4. On ferme l'installation et on extrait l'air qu'elle contient à l'aide de la pompe à vide. Le manomètre à mercure permet de détecter d'éventuelles fuites.
5. Après avoir isolé le réacteur et le réservoir gradué par fermeture de la vanne qui les relie, on arrête le pompage de l'air.
6. On note le volume initial de réfrigérant, on met le réacteur et le réservoir en communication par l'ouverture de la vanne, et on note le nouveau volume à l'équilibre.

7. On baisse la température du réacteur à l'aide du bain thermostaté (bain2) de 10 °C, on attend l'équilibre et on note le nouveau volume de réfrigérant. Par différenciation, on calcule la quantité adsorbée.

3.3.3. Etude de la cinétique d'adsorption

En utilisant le montage expérimental décrit précédemment, on peut étudier la cinétique de transfert de matière et de masse en suivant le protocole décrit ci-dessous :

- On remplit le réacteur avec une masse d'adsorbant dégazée et pesée préalablement avec une balance de précision.
- On remplit le réservoir gradué d'un volume de 100 ml d'adsorbat et on le plonge dans le bain thermostaté (bain1) fixé à une température T_s de 20°C.
- A l'aide du 1^{er} bain thermostaté on fixe la température de l'adsorbant à 50°C pendant toute l'expérience.
- A l'aide d'une pompe à vide on extrait l'air de l'installation.
- Lorsque la température de l'adsorbant se stabilise, on note le volume initial de l'adsorbat et on met en contact le réacteur et l'éprouvette en déclenchant le chronomètre.
- On note le volume du réfrigérant et la température de l'adsorbant en fonction du temps jusqu'à l'équilibre.

3.3.4. Production du froid

- Dans cette partie, on utilise l'installation de la figure (3.1) Pour l'expérience, on procède de la manière suivante :
- On isole thermiquement l'éprouvette de réfrigérant
- On place un thermomètre en contact avec l'éprouvette qui joue le rôle d'évaporateur pour mesure la quantité de froid produite.
- On fixe la température de l'adsorbant à $T=50^\circ\text{C}$.
- 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 en déclenchant le chronomètre et on mesure les températures de l'adsorbant et de l'éprouvette ainsi que le volume de réfrigérant en fonction du temps.

Chapitre 4

Résultats et interprétations

4.1. Introduction

Afin d'étudier les performances des différents couples adsorbants/adsorbats et comparer leurs capacités adsorptives, nous avons besoin de quantifier la masse de réfrigérant adsorbée en fonction de la température et de la pression. Pour cela, nous avons utilisé le modèle d'adsorption de Dubinin-Astakhov, déjà utilisé par plusieurs auteurs et représenté par l'équation suivante :

$$x = x_0 \exp \left[-D \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \right] \quad (4.1)$$

Avec

x : capacité d'adsorption (kg d'adsorbat/kg d'adsorbant)

x_0 : capacité maximale d'adsorption (à $T=T_s$)

T : température d'adsorbant (K)

T_s : température de saturation de réfrigérant correspondant à la pression du système (K)

D : coefficient caractéristique du couple adsorbant adsorbat

n : paramètre ajustable caractérisant le degré d'hétérogénéité des pores.

4.2. Etude des capacités d'adsorption des différents couples adsorbants/adsorbats

Dans le but de faire une comparaison objective des propriétés adsorptives des différents couples étudiés, nous avons illustré sur la figure (4.1) l'évolution de la masse de réfrigérant adsorbée (x) en fonction de la température de l'adsorbant à une pression constante en fixant la température de saturation à 20°C. Les couples utilisés sont :

- charbon actif/méthanol
- gel de silice/eau
- gel de silice-CaCl₂/eau

Avec

$$x = \frac{\text{masse de réfrigérant adsorbée (kg)}}{\text{masse d'adsorbant(kg)}}$$

La masse d'adsorbat a été déterminée à chaque mesure par l'expression suivante:

$$m_{ads} = \rho (V_{ini} - V_{fin})$$

Avec

m_{ads} : masse adsorbée (kg).

ρ : masse volumique de l'adsorbat (kg/m^3).

V_{ini} : volume initial d'adsorbat dans le réservoir (m^3).

V_{fin} : volume final d'adsorbat dans le réservoir (m^3).

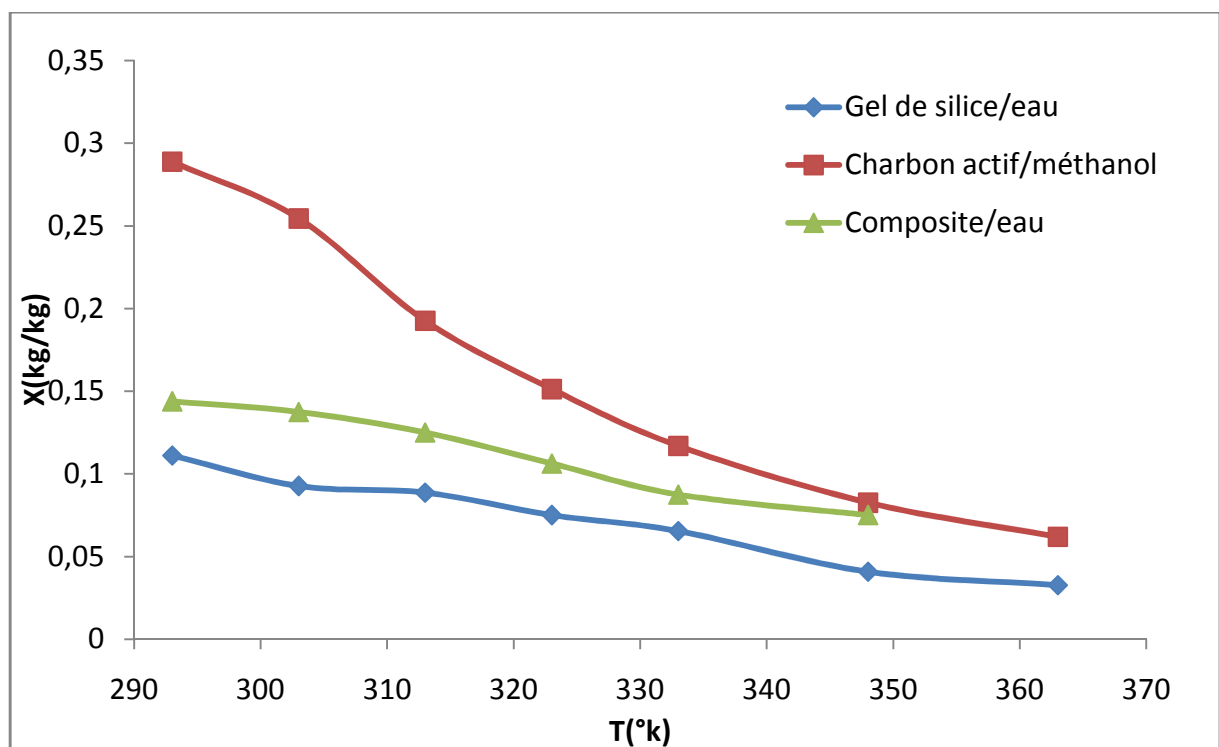


Figure 4.1 : Etude comparative de l'adsorption avec différents couples

La figure (4.1) montre des allures semblables qui montrent que la quantité adsorbée augmente lorsque la température de l'adsorbant diminue. On remarque que les valeurs de la masse adsorbée diffèrent pour la plupart des couples étudiés. D'après la figure, on constate que les meilleurs résultats sont obtenus avec le couple charbon actif/méthanol. Les résultats les plus faibles sont obtenus avec le couple gel de silice/eau et ceci s'explique en partie, par les difficultés expérimentales rencontrées avec ce couple. Pour le couple gel de silice- CaCl_2 /eau, on remarque que la quantité maximale adsorbée est supérieure à celle obtenue

avec le couple gel de silice/eau. La présence de sel à l'intérieur du gel de silice augmente la capacité d'adsorption de ce dernier vis-à-vis de l'eau. La différence de capacité d'adsorption entre les couples qui utilisent l'eau comme réfrigérant n'est pas réellement importante comme prévu et ceci est dû au fait que le gel de silice utilisé possède une distribution microporeuse qui gouverne le volume poreux. Un meilleur résultat a été obtenu par Farid B. Cortés [75] qui a utilisé un gel de silice mésoporeux. Par ailleurs, nous signalons un phénomène qui est observé dans le cas du couple gel de silice-CaCl₂/eau qui est l'agglomération des grains de gel de silice due à la présence de sel qui peut représenter un inconvénient dans les systèmes de réfrigération à adsorption.

4.3. Détermination des paramètres du model d'adsorption

La forme linéaire de l'équation de Dubinin-Astakhov peut s'écrire:

$$\text{Ln}x = \text{Ln}x_0 - k \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \quad (4.2)$$

Les paramètres caractéristiques des couples adsorbants/adsorbats étudiés (k , n , x_0) sont déterminés graphiquement en traçant :

$$-\text{Ln}x = f \left[\left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \right] \quad (4.3)$$

Pour chaque couple nous avons ajusté les valeurs de n jusqu'à l'obtention d'une droite au sens des moindres carrés. La valeur de T_s qui représente la température de saturation, correspondant à la pression qui règne dans le système a été fixée à 20°C pour l'ensemble des expériences.

Les droites obtenues permettent de déterminer le coefficient k et les capacités maximales d'adsorption x_0 .

Pour chaque couple nous avons obtenu l'équation d'une droite telle que :

$$Y = A.X + B \equiv -\text{Ln}x = k \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^n - \text{Ln}x_0 \quad (4.4)$$

4.3.1. Couple charbon actif/méthanol

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3 (annexe) et illustrés sur le graphe de la figure (4.2).

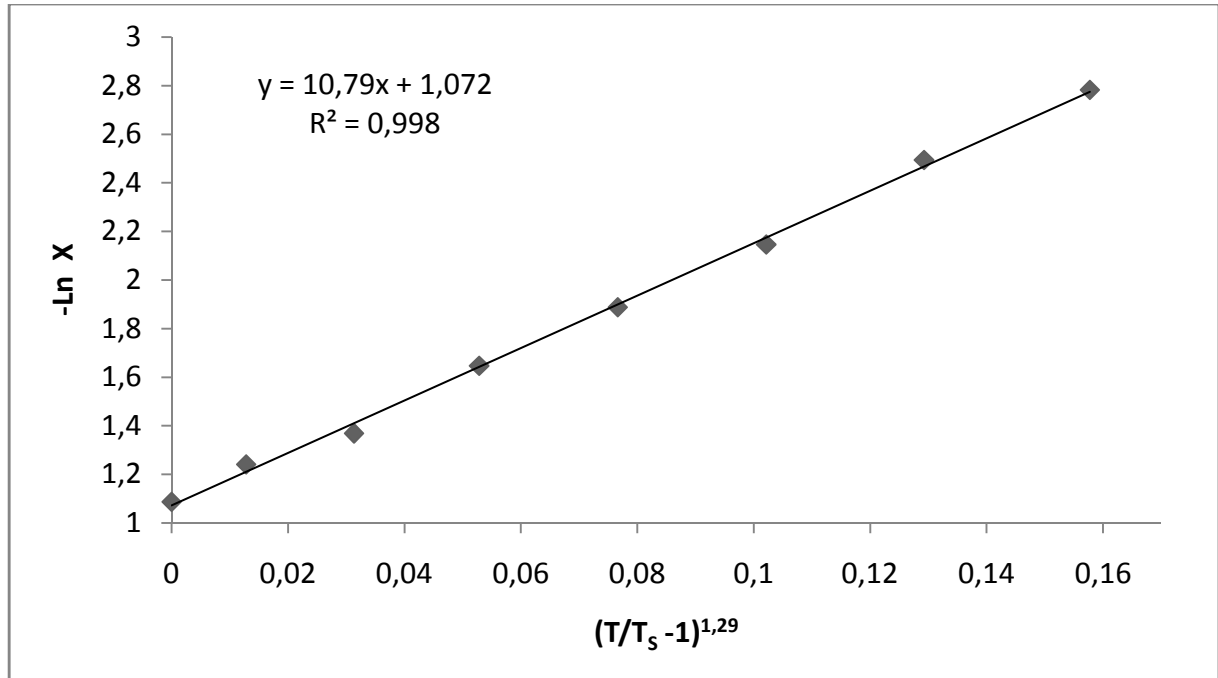


Figure 4.2 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple charbon actif-méthanol

L'exploitation du graphe a permis de trouver :

$$n = 1,29$$

$$k = 10,79$$

$$x_0 = 0,342 \text{ kg/kg}$$

4.3.2. Couple gel de silice/eau

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 1 (annexe) et illustrés sur le graphe de la figure (4.3).

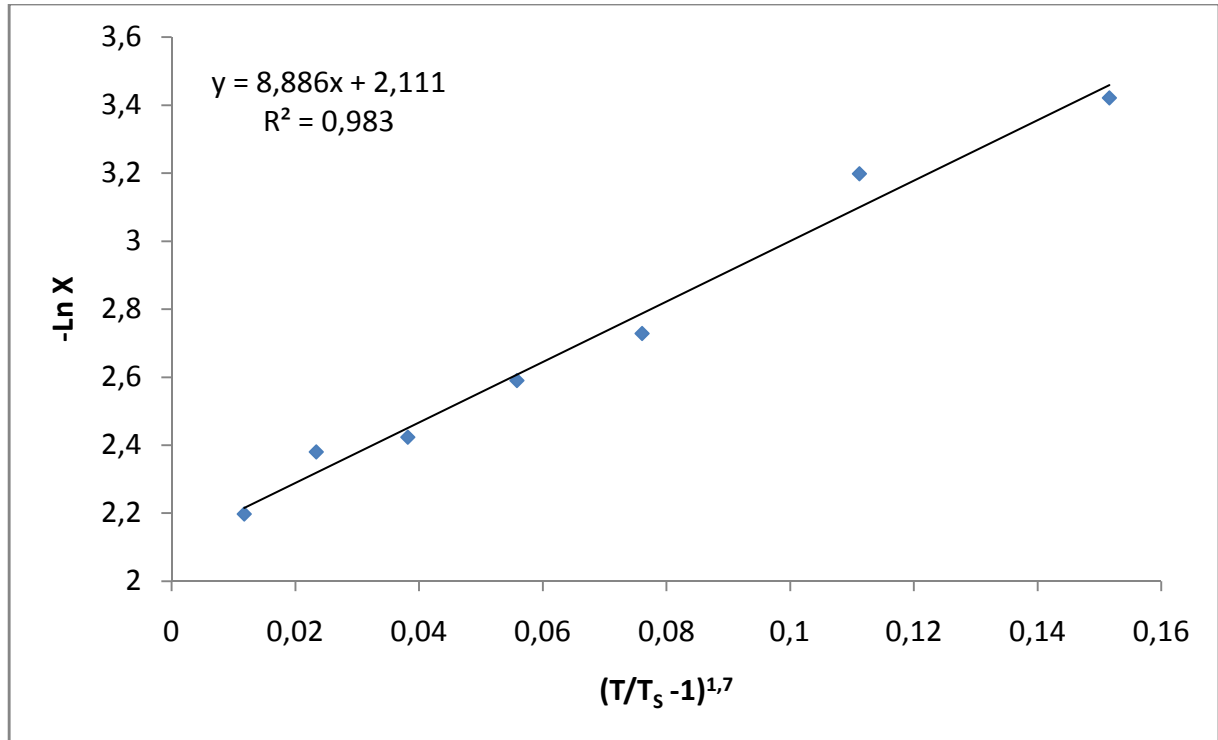


Figure 4.3: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice/eau

L'exploitation du graphe a permis de trouver :

$$n = 1,7$$

$$k = 8,886$$

$$x_0 = 0,121 \text{ kg/kg}$$

4.3.3. Couple gel de silice-CaCl₂/eau

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 2 (annexe) et illustrés sur le graphe de la figure (4.4).

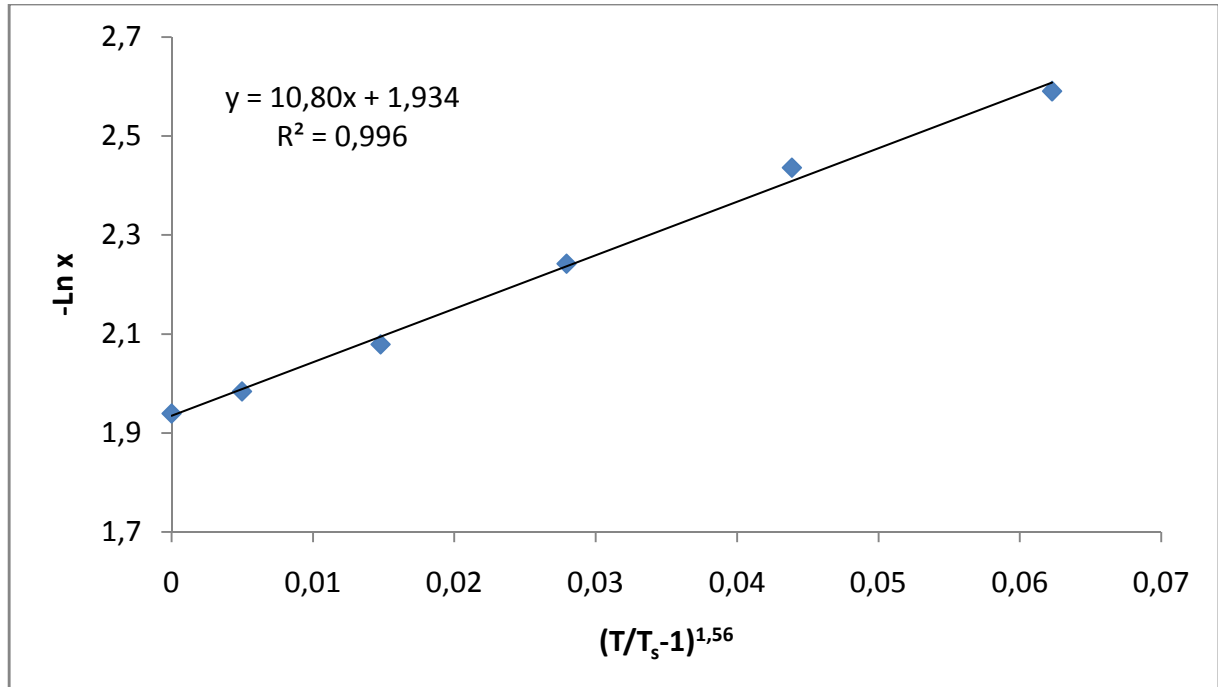


Figure 4.4 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice-CaCl₂/eau

L'exploitation du graphe a permis d'obtenir :

$$n = 1,56$$

$$k = 10,80$$

$$x_0 = 0,144 \text{ kg/kg}$$

Les résultats de cette étude, sont récapitulés sur le tableau (4.1) ci-dessous :

Tableau 4.1: Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption

Couples adsorbant/adsorbats	x_0 (kg /kg)	n	K
Charbon actif/méthanol	0,342	1,29	10,79
Gel de silice/eau	0,121	1,7	8,886
Gel de silice-CaCl ₂ /eau	0,144	1,56	10,80

Sur le tableau (4.1), nous avons récapitulé les résultats obtenus. Nous remarquons que c'est le couple charbon actif-méthanol qui possède la capacité d'adsorption la plus élevée comme prévu et le degré d'hétérogénéité n est dans la gamme 1 à 3,4. Dans le cas du charbon actif, on peut dire que ce résultat obtenu est en accord avec ceux de divers travaux [36,60]. Pour le couple gel de silice- CaCl_2 /eau, nous remarquons une diminution légère de n due à la présence de sel qui a modifié l'hétérogénéité du système des micropores. Concernant la capacité d'adsorption pour les deux derniers couples, on remarque qu'elle est faible si nous comparons nos résultats avec ceux des travaux antérieures [75]; ceci peut être dû à la qualité du vide obtenu dans l'installation qui n'est pas très poussé ce qui laisserait une certaine humidité à l'intérieur de l'installation et dans l'adsorbant.

4.4. Cinétique de transfert de chaleur et de masse

Pour les systèmes de réfrigération et les machines thermique à adsorption il est très important de faire une étude cinétique car elle permet de :

- Prévoir le mécanisme de transfert de chaleur et de masse à l'intérieur des adsorbants ce qui aiderait au calcul de leurs performances.
- Modéliser les phénomènes de transfert thermique et massique.
- Donner une idée sur la conductivité thermique et la diffusivité des réfrigérant dans les adsorbants.
- Déterminer le temps nécessaire pour compléter un cycle d'adsorption.

Dans ce présent travail nous avons réalisé à l'aide du montage expérimental, une étude cinétique de l'adsorption.

Pour pouvoir bien prédire le mécanisme de transfert thermique nous avons suivi le protocole expérimentale décrit dans le chapitre 3 en ajoutant dans le réacteur un deuxième thermocouple placé à un autre niveau à partir de la surface du lit d'adsorbant puisque le réfrigérant arrive par le haut.

Les résultats expérimentaux obtenus pour la cinétique thermique et massique sont regroupés dans les tableaux 4, 5 et 6 situés en annexe et illustrés par les figures (4.5), (4.6), (4.7). Nous précisons que le thermocouple T_1 est situé à une profondeur $z_1=4$ Cm et le thermocouple T_2 est placé à la profondeur $z_2= 12$ Cm.

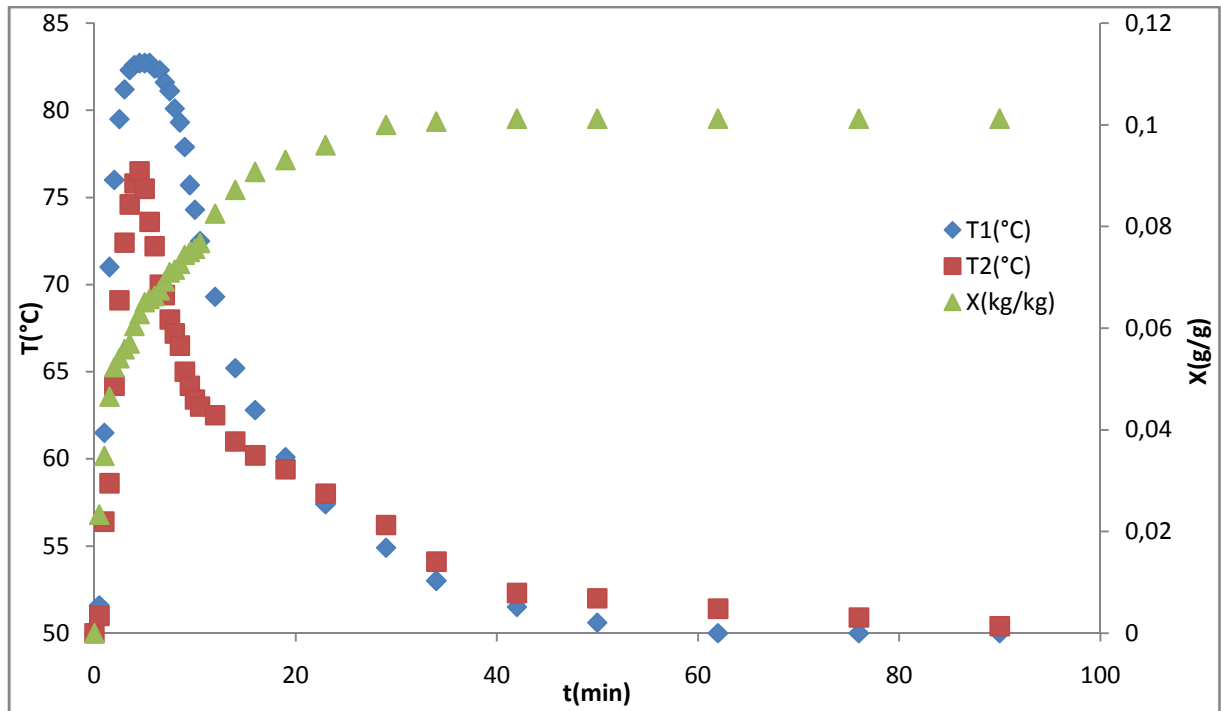


Figure 4.5 : Transfert de chaleur et de masse à température fixée pour le couple gel de silice-eau

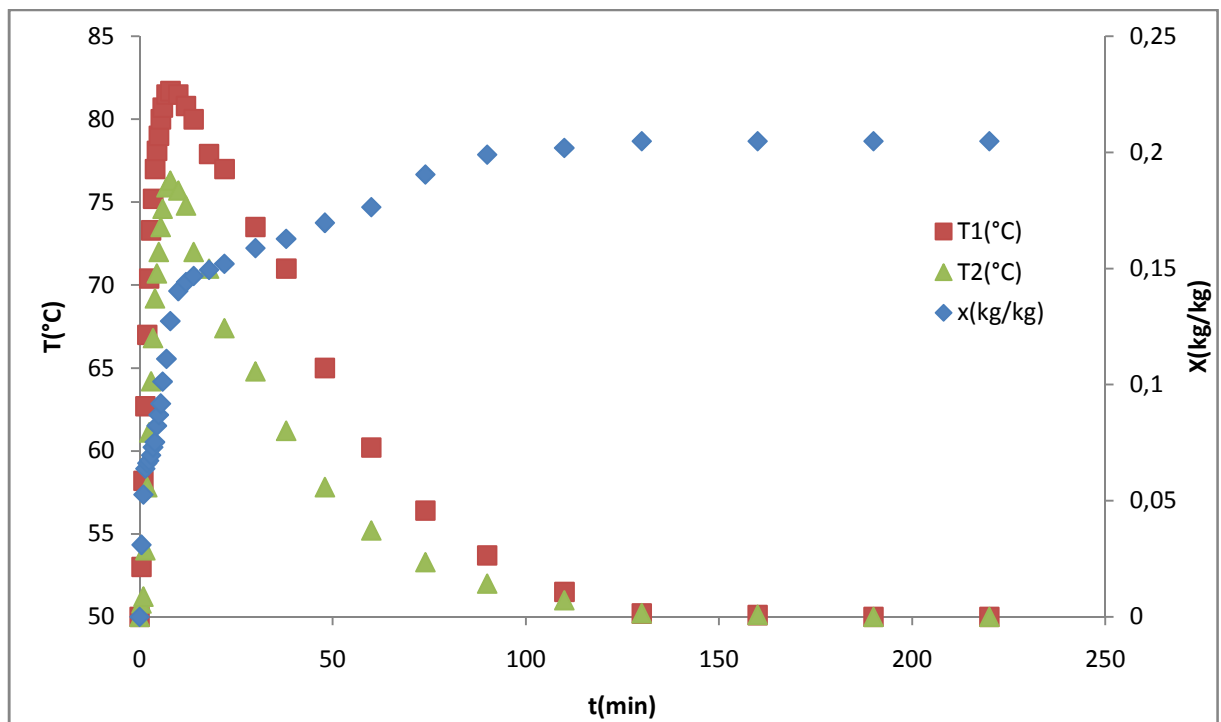


Figure 4.6 : Transfert de chaleur et de masse à température fixée pour le couple charbon actif/méthanol

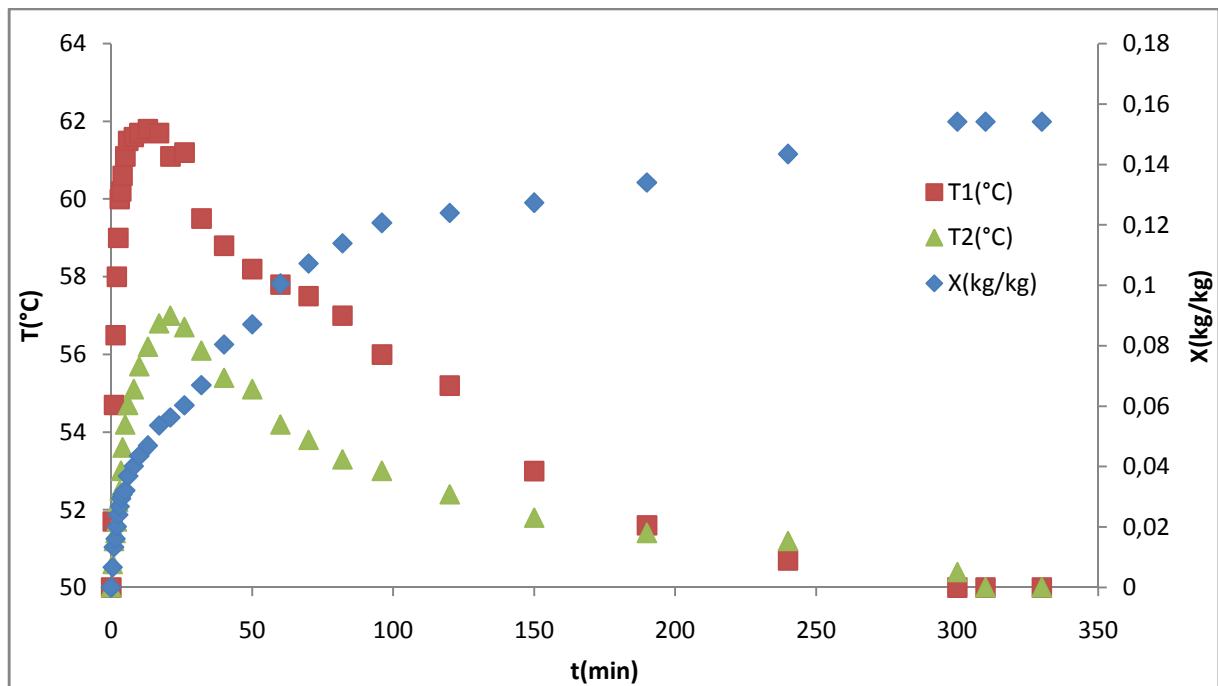


Figure 4.7 : Transfert de chaleur et de masse à température fixée pour le couple gel de silice- CaCl_2 /eau

D'après les figures représentées ci-dessus, nous remarquons des courbes avec des allures similaires qualitativement mais avec des valeurs de températures et de capacité d'adsorption différentes puisque les divers couples possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Les courbes de cinétique thermique montrent une augmentation brusque et rapide des deux températures au démarrage ; cette augmentation se traduit par le chauffage de l'adsorbant dès le début de l'adsorption qui est un phénomène exothermique. Après passage par un maximum, la température diminue graduellement jusqu'à atteindre la température imposée à la paroi du réacteur qui est fixée à 50°C . Cette évolution de la température est le résultat d'une compétition entre le transfert de chaleur qui tend à refroidir l'adsorbant (puisque la température à la paroi du réacteur est imposée et fixée à 50°C) et le transfert de masse qui tend à chauffer l'adsorbant (phénomène d'adsorption exothermique). Concernant la quantité du réfrigérant adsorbée, elle semble suivre une cinétique classique et régulière jusqu'à atteindre l'équilibre correspondant aux conditions de température et pression imposées.

Durant l'étape d'accroissement de la température, nous constatons que c'est le transfert de masse qui domine le transfert de chaleur car initialement, l'adsorbant est totalement vidé d'où un gradient de concentration très élevé. Au niveau du maximum, les deux phénomènes s'équilibrent (la chaleur apportée par l'adsorption compense celle prise par le fluide

caloporteur). Dans la deuxième étape, c'est le transfert thermique qui domine puisque la température diminue même si l'adsorption continue car le phénomène massique tend vers l'équilibre (la courbe s'aplatit) et le flux d'adsorption diminue.

En comparant les évolutions des deux températures T_1 et T_2 , on constate que la température T_1 , c'est-à-dire celle mesurée à une faible profondeur, est toujours plus élevée que l'autre et on note un léger décalage des maxima dans le temps. Ceci s'explique d'une part, par le fait que ce sont les premières couches d'adsorbant (faible profondeur) qui adsorbent en premier et donc qui chauffent les premières et d'autre part, la température T_2 est mesurée près du fond du réacteur dont la paroi (même dans le fond) est refroidi à 50°C par le fluide caloporteur. Le léger décalage dans le temps des maxima est due à une faible résistance thermique qui est notable dans le cas du couple gel de silice- CaCl_2 /eau.

Pour faire une comparaison entre les différents couples, nous avons groupé les courbes de la température sur la figure (4.8) et celles de la cinétique d'adsorption sur la figure (4.9).

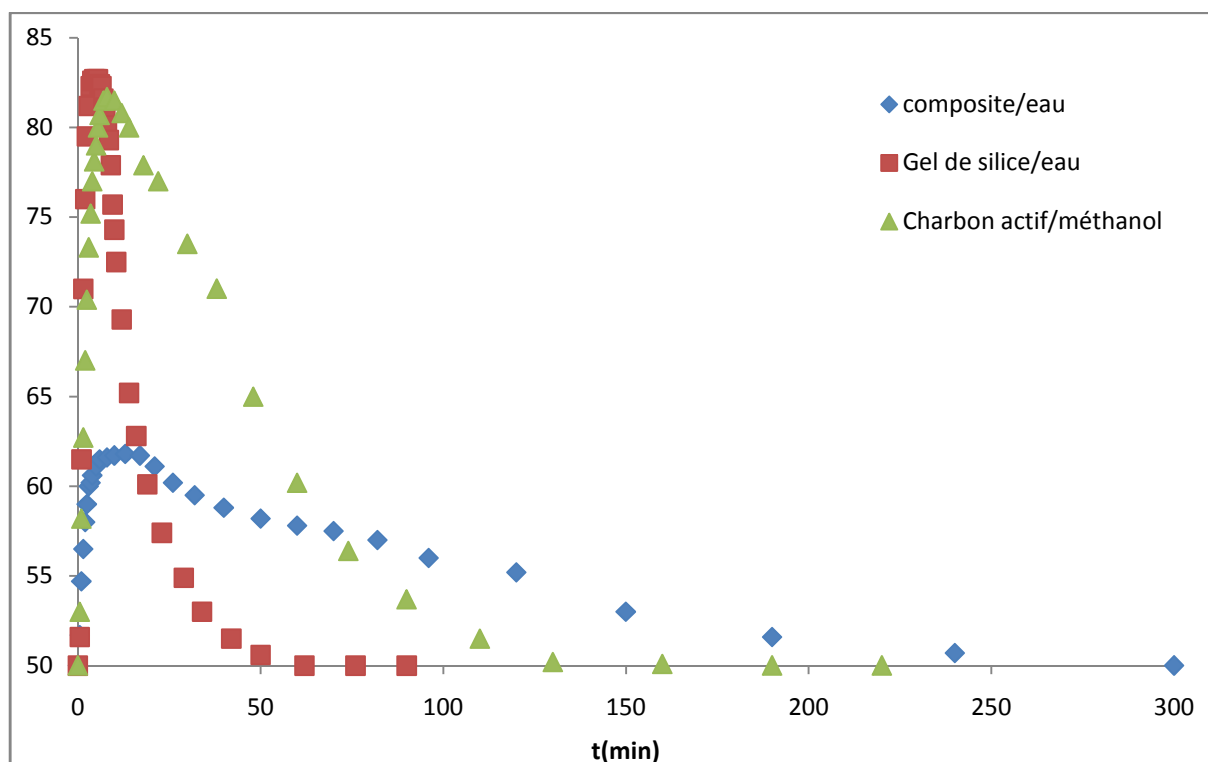


Figure 4.8 : Résultats de la cinétique thermique

D'après la figure (4.8), nous remarquons que les couples gel de silice/eau et charbon actif/méthanol observent les maxima de température les plus élevés (environ 83°C et 82 °C), vient ensuite le couple gel de silice- CaCl_2 /eau avec un maximum de 62°C seulement. Ceci

s'explique par une quantité de réfrigérant adsorbé plus élevée (pour le second) ou un flux d'adsorption plus important (pour le premier) ainsi que la différence entre les chaleurs d'adsorption. En effet, observant la courbe de cinétique d'adsorption du couple gel de silice- CaCl_2 /eau (figure 4.9), on constate qu'elle a la pente la plus faible même si la quantité maximale adsorbée n'est pas la plus faible.

Par ailleurs, l'équilibre thermique est atteint au bout de 70 minutes pour le couple gel de silice/eau, 130 minutes pour le couple charbon actif/méthanol et au bout de 300 minutes pour le couple composite/eau. En effet, dans le cas du premier, la cinétique massique est la plus rapide puisque le palier est atteint après environ 30 minutes. Pour le second couple, le palier est atteint au bout de 150 minutes tandis que pour le dernier, l'équilibre massique est atteint après environ 300 minutes. Le retard enregistré dans l'étude cinétique du couple gel de silice- CaCl_2 /eau s'explique par la présence de résistances thermiques et massiques plus importantes que pour les autres couples étudiés en raison de l'imprégnation du sel dans les pores du gel de silice. En comparant les pentes des cinétiques thermiques dans la deuxième phase, on peut dire que c'est le couple gel de silice/eau qui possède la diffusivité thermique la plus élevée.

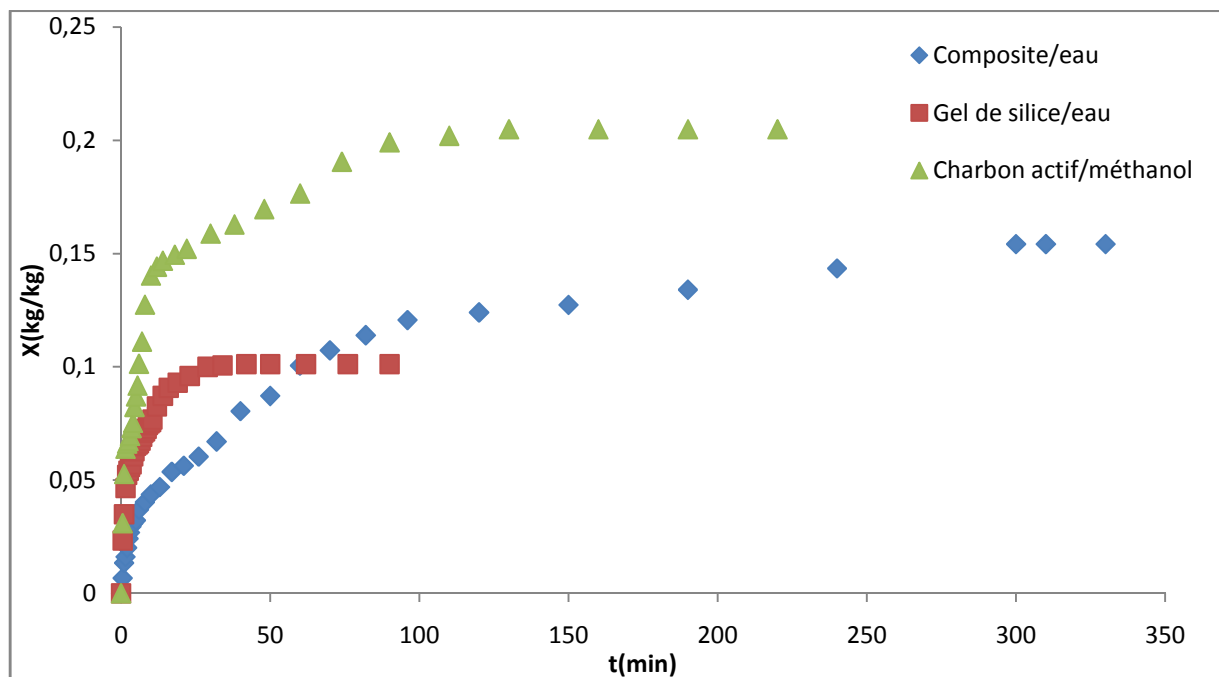


Figure 4.9: Résultats de la cinétique d'adsorption

4.5. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

Bien qu'il ne soit pas possible en général, de calculer exactement la chaleur d'adsorption, une certaine précision peut être obtenue directement en partant de l'équation de Clausius-Clapeyron.

- *Mise en équation du problème*

Le développement de l'équation de Clausius-Clapeyron permet de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption h_{ad} à partir de la pente des isostères en traçant $\ln P$ en fonction de $-1/T$.

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{h_{ad}}{RT^2} \quad (4.5)$$

$$\int \partial \ln P = \frac{h_{ad}}{R} \int \frac{\partial T}{T^2} \quad (4.6)$$

$$\ln P = \frac{h_{ad}}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) + C \quad (4.7)$$

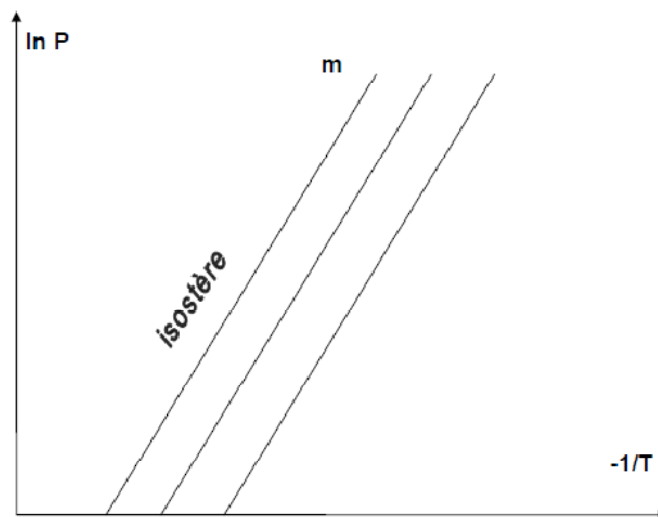


Figure 4.10 : Exemple d'isostères dans le diagramme de Clapeyron

Pour tracer $\ln P$ en fonction de $(-1/T)$, nous avons déterminé, par le calcul, les valeurs de P à partir de celles de T_s en utilisant l'équation de D-A dans laquelle on considère x constant (isostère).

En effet, pour que la valeur de x reste constante, il faut que la valeur de $\frac{T}{T_s}$ soit à son tour constante, ce qui fait que pour chaque nouvelle valeur de T , on choisit T_s (et donc P) de telle sorte que le rapport reste constant.

Il est à noter qu'on a déterminé la pression P à partir de T_s en appliquant l'équation d'Antoine ci-dessous :

$$\log P = A - \frac{B}{C+T_s} \quad (4.8)$$

Avec

- P : pression de vapeur (kPa)
- A, B, C : coefficients d'Antoine
- T_s : température ($^{\circ}\text{C}$)

Tableau 4.2 : Paramètres de l'équation d'Antoine

Réfrigérant	A	B	C
Méthanol	7,2066	1582,698	239,765
Eau	7,0625	1650,270	226,346

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 7 et 8 situés en annexe et ont permis de tracer les graphes des figures (4.11), (4.12) et (4.13).

Tableau 4.3 : Chaleurs isostériques d'adsorption

Adsorbant-adsorbat	x (kg/kg)	Equation des droites	H_{ads} (kJ.mol $^{-1}$)	$H_{\text{ads moy}}$ (kJ.mol $^{-1}$)
Gel de silice/eau	0,03	$y = 7098.x - 14,36$	59,013	54,834
	0,06	$y = 6503.x - 14,36$	54,070	
	0,08	$y = 6185.x - 14,36$	51,422	
Charbon actif/méthanol	0,06	$y = 5716.x - 13,65$	47,523	43,90
	0,08	$y = 5570.x - 13,65$	46,309	
	0,15	$y = 5225.x - 13,65$	43,441	
Gel de silice-CaCl $_2$ /eau	0,075	$y = 6189.x - 14,36$	51,455	43,02
	0,1	$y = 5916.x - 14,36$	49,186	
	0,342	$y = 5699.x - 14,36$	47,381	

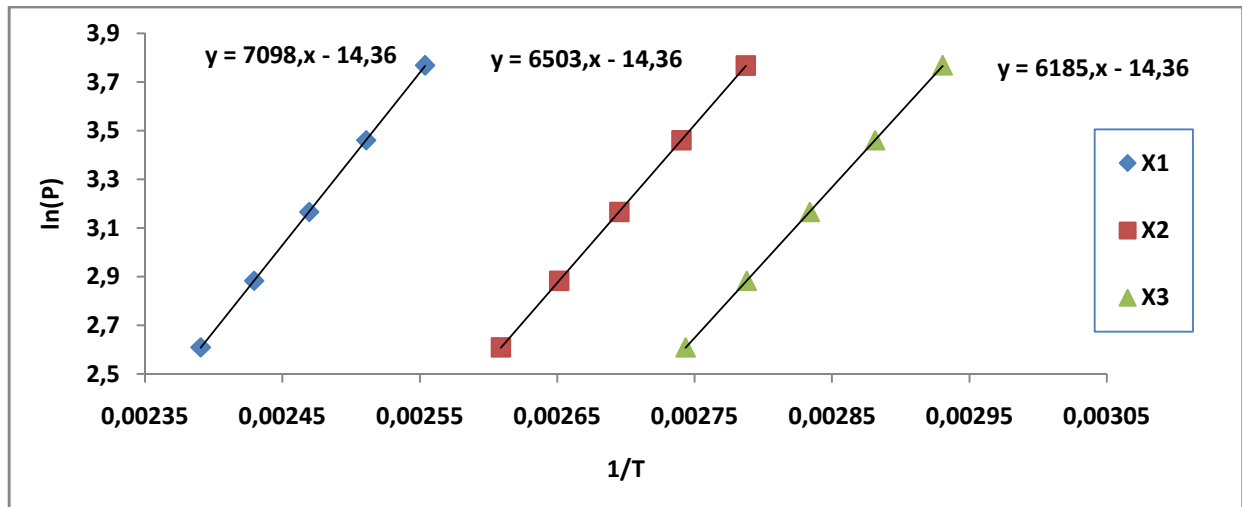


Figure 4.11 Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice/eau

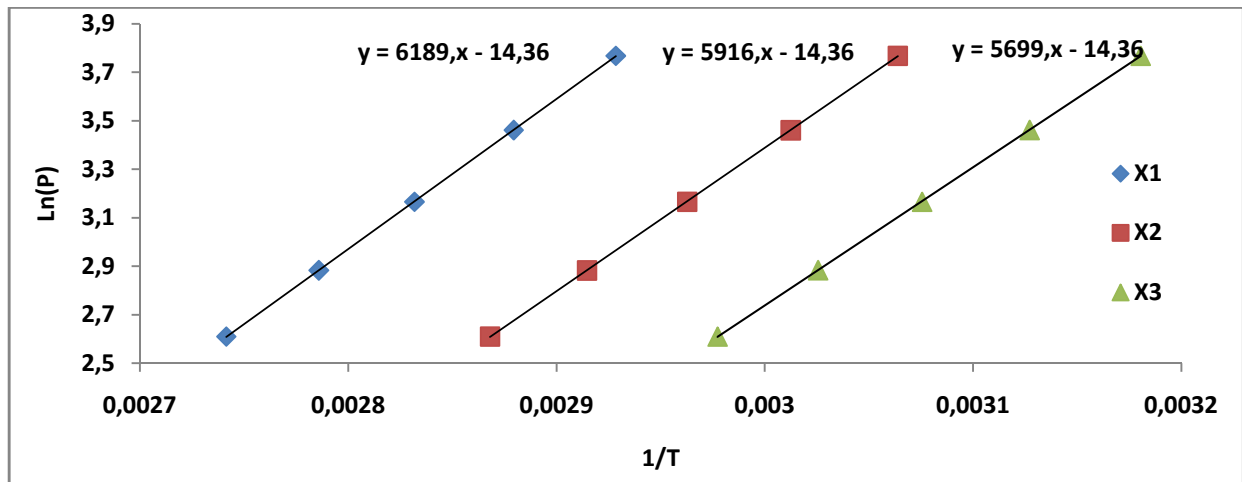


Figure 4.12 Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice-CaCl₂/eau

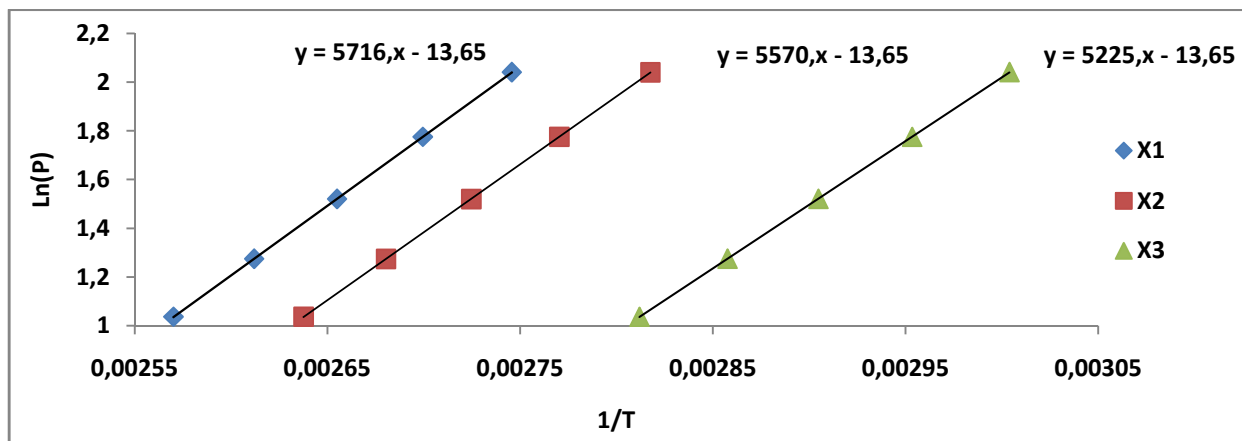


Figure 4.13 Diagramme de Clapeyron pour le couple Charbon actif/méthanol

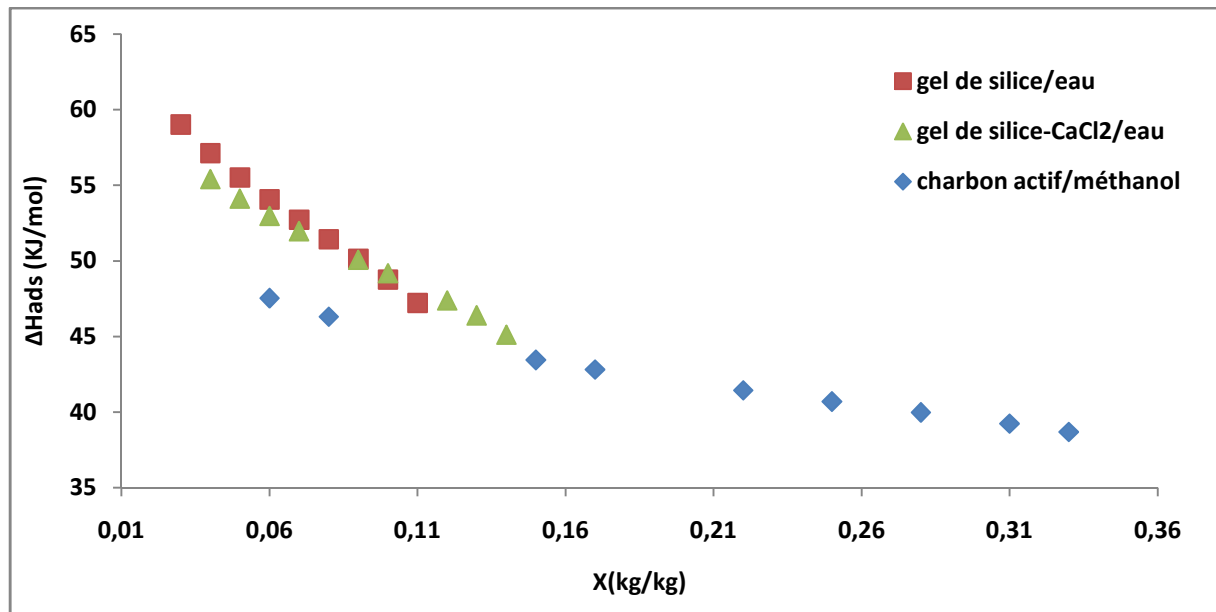


Figure 4.14 Variation de la chaleur d'adsorption en fonction du taux d'adsorption

D'après les résultats obtenus, on remarque les chaleurs d'adsorption des trois couples sont inférieures à 100 kJ/mol, donc on peut dire qu'on a affaire à une physisorption où les forces mises en jeu sont de type Vander Walls.

Les figures (4.11), (4.12) et (4.13) montrent des relations entre $\ln(p)$ et $1/T$ pour des taux de recouvrement constants linéaires pour les trois couples étudiés dans le présent travail. On constate que dans le domaine des quantités adsorbées étudié, c'est le couple gel de silice /eau qui possède la chaleur isostérique d'adsorption la plus élevée.

La variation de la chaleur d'adsorption avec le taux d'adsorption pour les différents couples est représentée par la figure (4.14). On remarque que la chaleur d'adsorption diminue lorsque le taux d'adsorption augmente, ce qui permet de dire que la surface des adsorbants est énergétiquement hétérogène. Les adsorbants utilisés sont constitués principalement de pores de différents diamètres et les réfrigérants s'adsorbent rapidement sur les sites les plus énergétiques ; quand l'adsorption évolue, les molécules s'adsorbent sur les sites moins énergétiques. Les molécules de réfrigérant pénètrent d'abord dans les pores de petit diamètre ce qui provoque une forte interaction entre le réfrigérant et l'adsorbant [76]; ainsi les chaleurs d'absorption sont importantes lorsque le taux d'adsorption est faible.

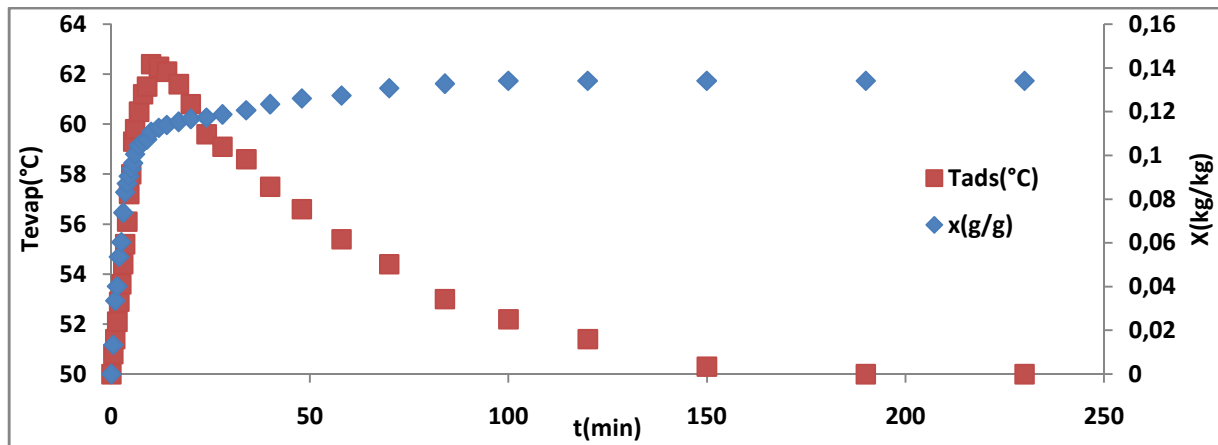
Après le remplissage total des pores de petit diamètre, les molécules de réfrigérant s'adsorbent dans les pores larges où l'affinité d'adsorption devient faible ; la chaleur d'adsorption diminue donc, avec l'augmentation du taux de recouvrement.

Si on compare entre les couples étudiés, on remarque que le gel de silice/eau qui possède une chaleur isostérique la plus importante. Dans le processus d'adsorption entre le gel de silice et l'eau, la molécule d'eau est liée avec le groupe alcool de la silice SiOH-OH_2 où le taux de recouvrement est faible lorsque le taux de recouvrement augmente la liaison de l'hydrogène qui domine ce qui donne une chaleur d'adsorption importante.

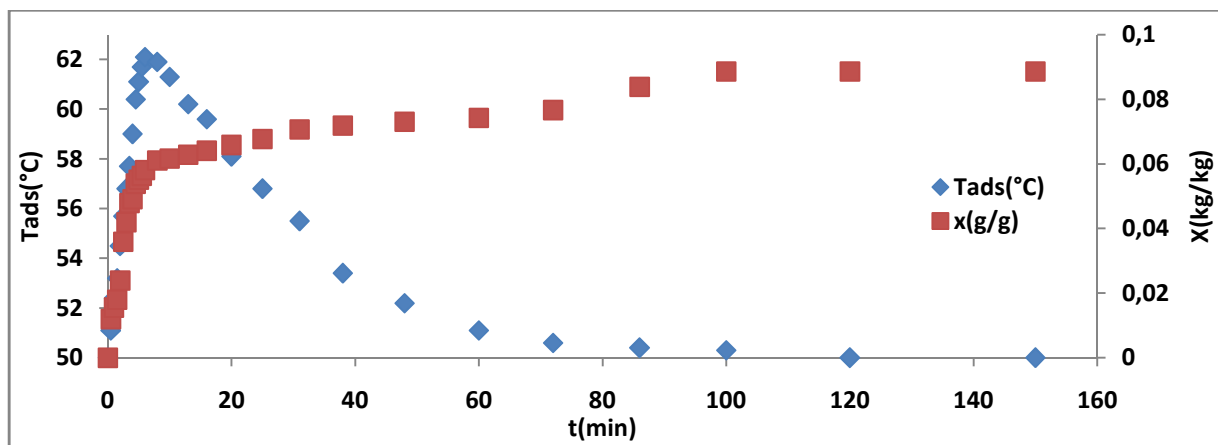
4.6. Production de froid

Afin d'avoir une idée sur les performances dans la production de froid de chaque couple étudié dans ce présent travail, nous avons réalisé cette expérience en suivant le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent. Il faut préciser que la température initiale au niveau de l'évaporateur (siège de la production du froid) est de 25°C .

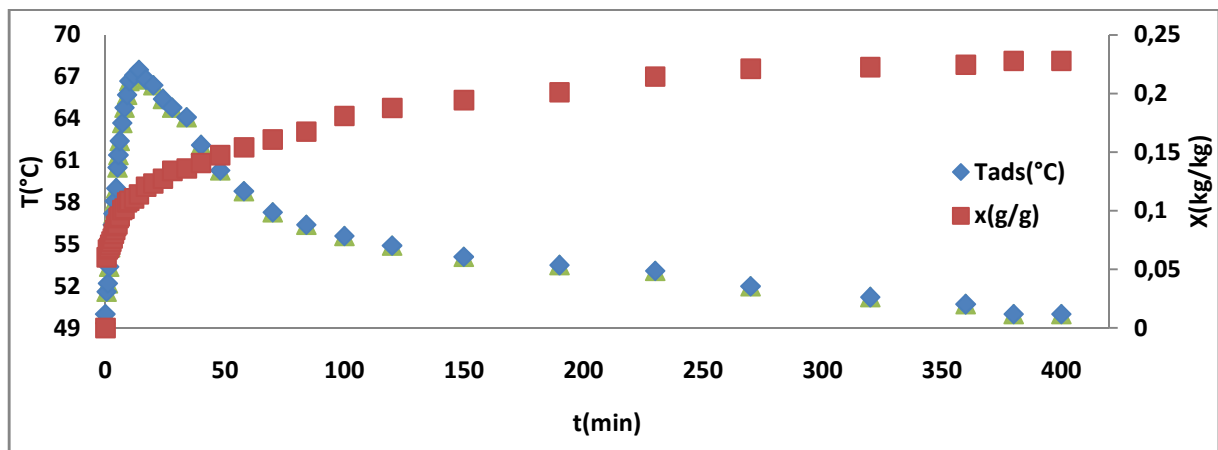
La figure (4.15) montre l'évolution de la température d'adsorbant et la quantité adsorbée en fonction du temps (cinétique thermique et massique) pour les trois couples. Nous avons porté, sur la figure (4.16), la variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps qui correspond à la production du froid. Les résultats expérimentaux correspondant sont groupés dans les tableaux 9, 10 et 11 (annexe).



(a)



(b)



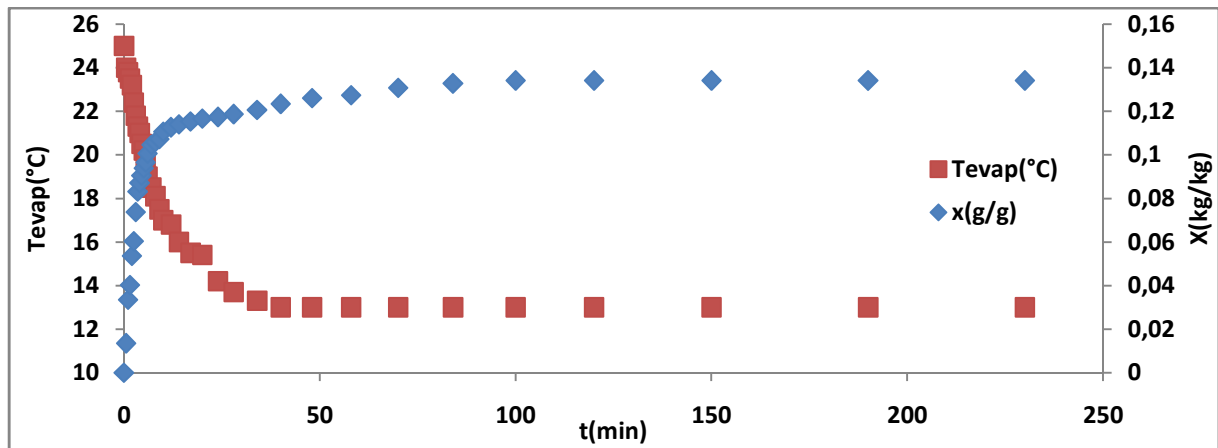
(c)

Figure 4.15 Cinétique et massique à T imposé et T_s variable ;(a) : Gel de silice- $CaCl_2$ /eau ;(b) : Gel de silice/eau ; (c) : Charbon actif/méthanol

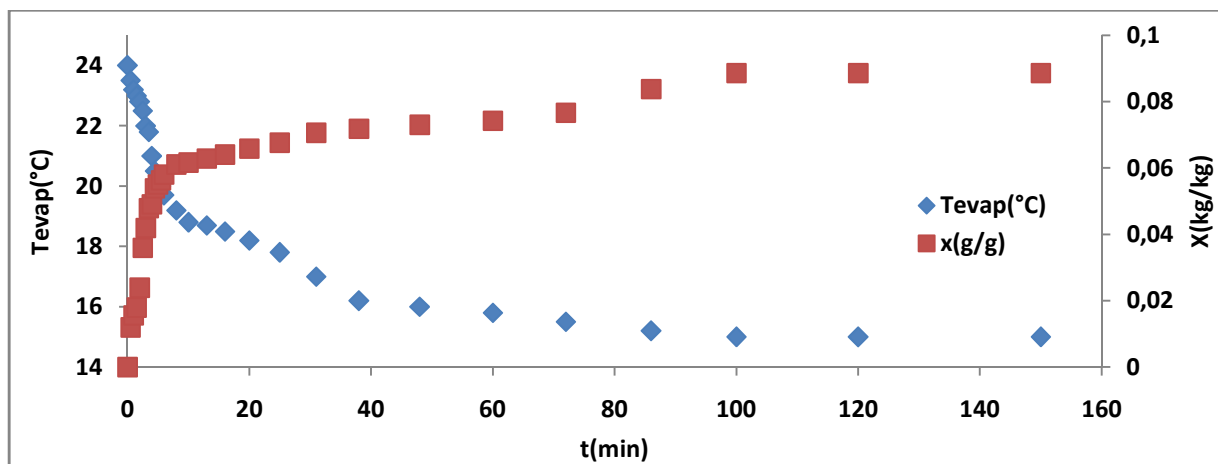
La figure (4.15) montre les évolutions de la cinétique thermique et massique durant la production du froid (T_s variable). Nous remarquons que les maxima de températures sont moins élevés par rapport aux courbes obtenus lorsque la température de l'évaporateur (T_s) était constante. En effet, la diminution de la température de saturation entraîne la diminution la quantité de réfrigérant adsorbée suivant l'équation du Dubinin-Astakhov et l'adsorbant chauffe moins.

La figure (4.16) montre les évolutions de la cinétique massique et de la température de l'évaporateur. On constate une diminution plus ou moins rapide de la température de l'évaporateur qui atteint un palier qui correspond à un équilibre thermique entre la production du froid et les pertes thermiques. En effet, après avoir atteint le palier, l'adsorption censée produire le froid, continue mais avec vitesse insuffisante pour dépasser les pertes thermiques au niveau de l'évaporateur.

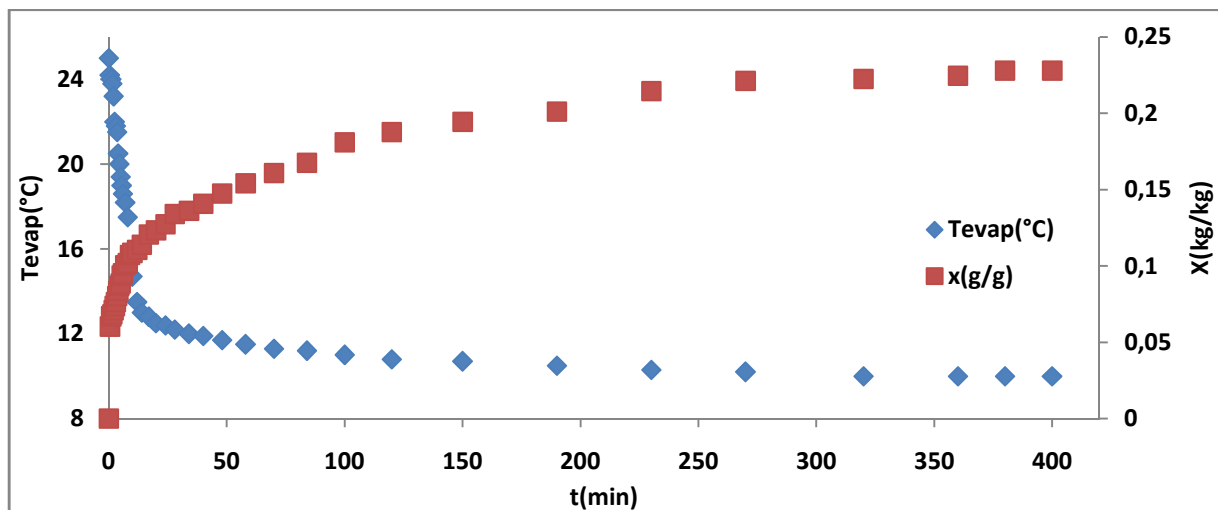
Afin de faire une étude comparative entre les 3 couples dans la production du froid, nous avons tracé les figures (4.17), (4.18) et (4.19) correspondant aux évolutions des 3 paramètres étudiés. Parmi les trois couples, c'est le couple charbon actif/méthanol qui produit le plus de froid puisque la température de l'évaporateur a atteint 10°C . Ceci est dû à la grande capacité d'adsorption du charbon actif qui entraîne l'évaporation d'une plus grande quantité de réfrigérant. En deuxième position on trouve le couple gel de silice- CaCl_2 /eau avec une diminution de température de 25 jusqu'à moins de 14°C . Ceci s'explique par l'ajout de sel hygroscopique au gel de silice qui a amélioré la capacité d'adsorption et la performance du gel de silice. Concernant la vitesse de production du froid, elle est plus rapide pour le couple charbon actif/méthanol même s'il est le dernier à atteindre l'équilibre; ceci est dû à la grande vitesse de diffusion du méthanol dans le lit et dans les pores du charbon ainsi qu'à une plus grande interaction entre le réfrigérant et l'adsorbant.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.16 Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid ;(a) : Gel de silice-CaCl₂/eau ;(b) : Gel de silice/eau ; (c) : Charbon actif/méthanol

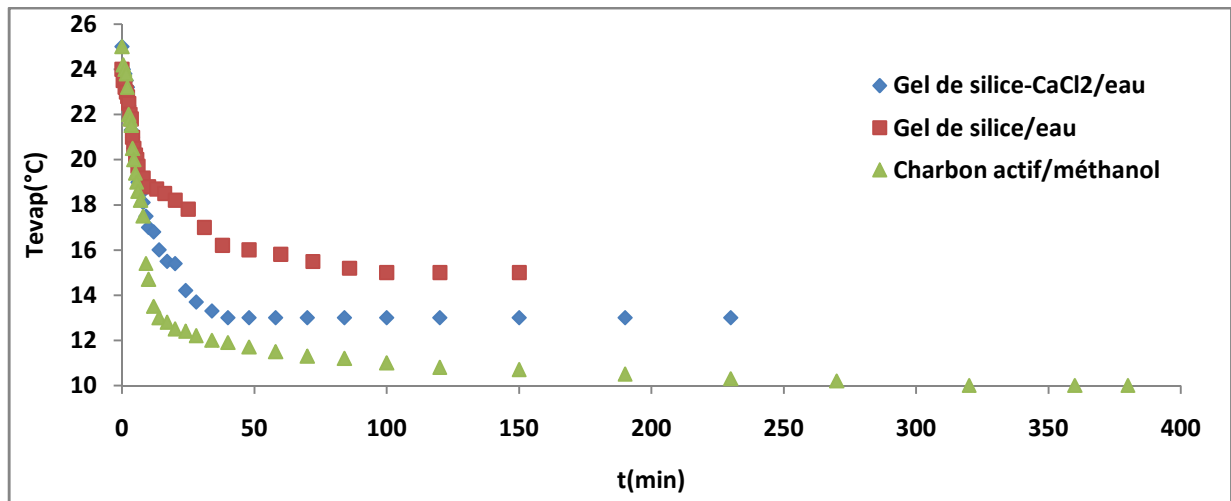


Figure 4.17 Variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps

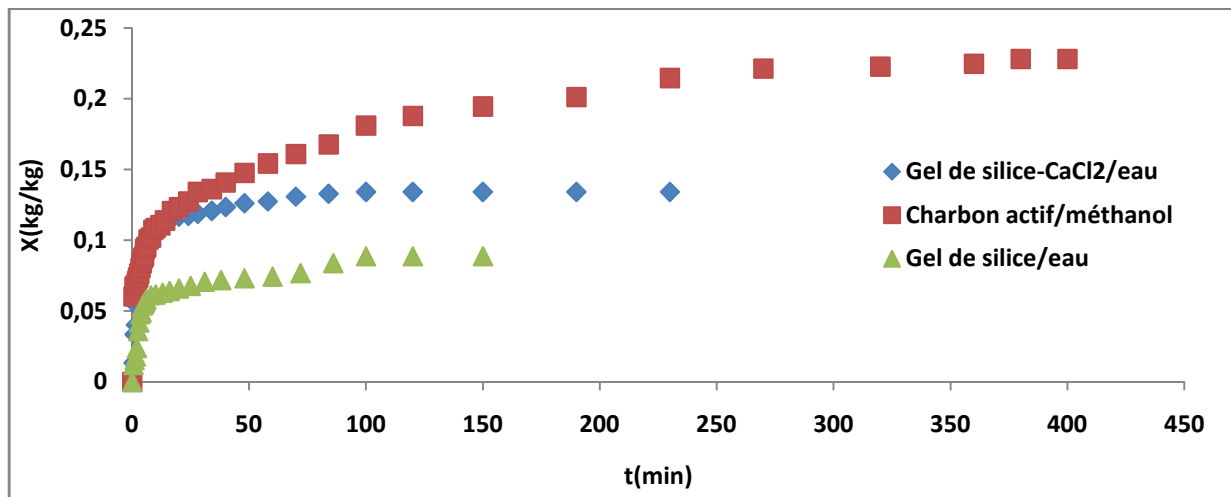


Figure 4.18 Cinétique d'adsorption durant la production du froid

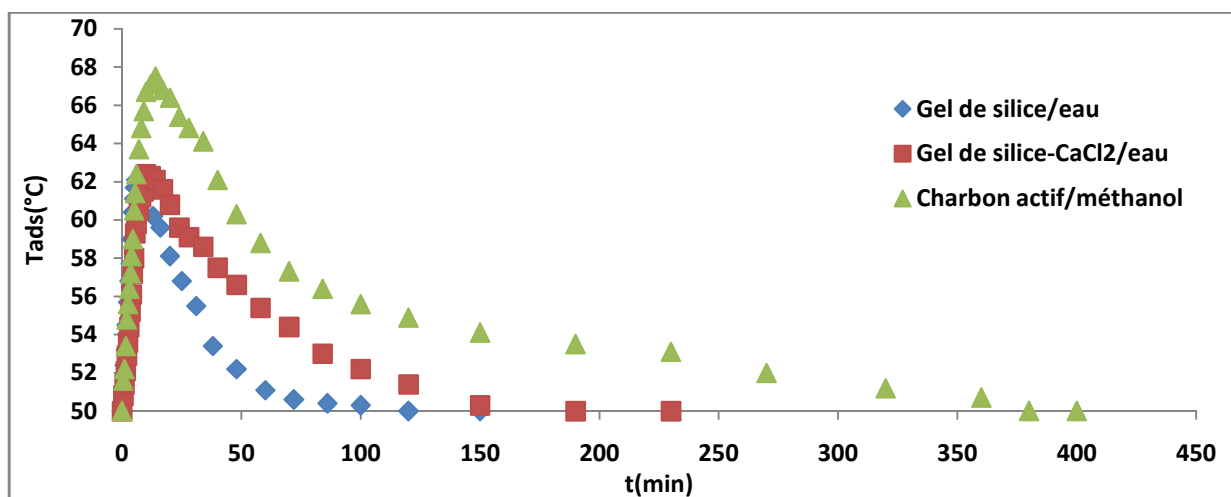


Figure 4.19 Cinétique thermique durant la production du froid

4.7. Caractérisation des adsorbants par infrarouge

L'analyse infrarouge du gel de silice permet de mettre en évidence la présence d'eau adsorbée et de Silanols à la surface du solide comme la montre la figure ci-dessous.

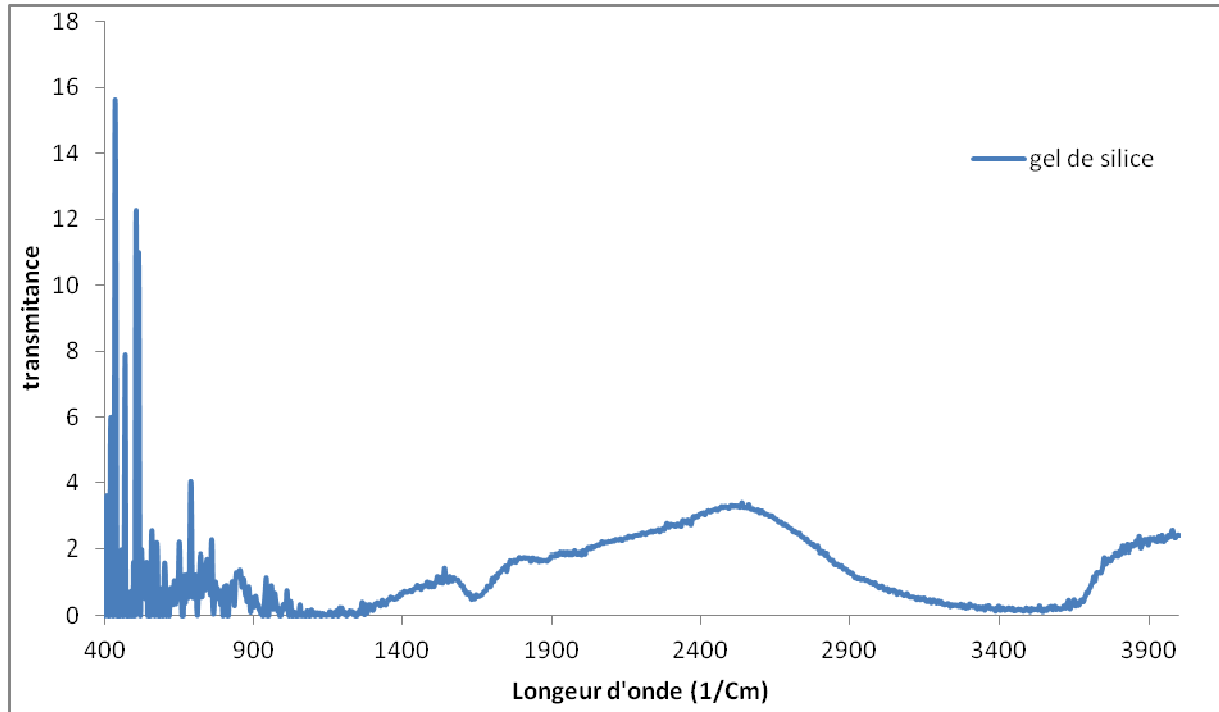


Figure 4.20 : Spectroscopie infrarouge pour le gel de silice

D'après la figure ci-dessus, on peut diviser le spectre en différentes bandes :

- 3200-3800 cm^{-1} : bande large correspondant aux vibrations d'élongation des différentes liaisons O-H des silanols et des molécules d'eau adsorbées.
- 1640 cm^{-1} : déformation angulaire des liaisons O-H des molécules d'eau.
- 970 cm^{-1} : vibration d'élongation des Si--OH.
- 400-500 cm^{-1} : pics qui correspondent à la rotation plane de la liaison Si-O,

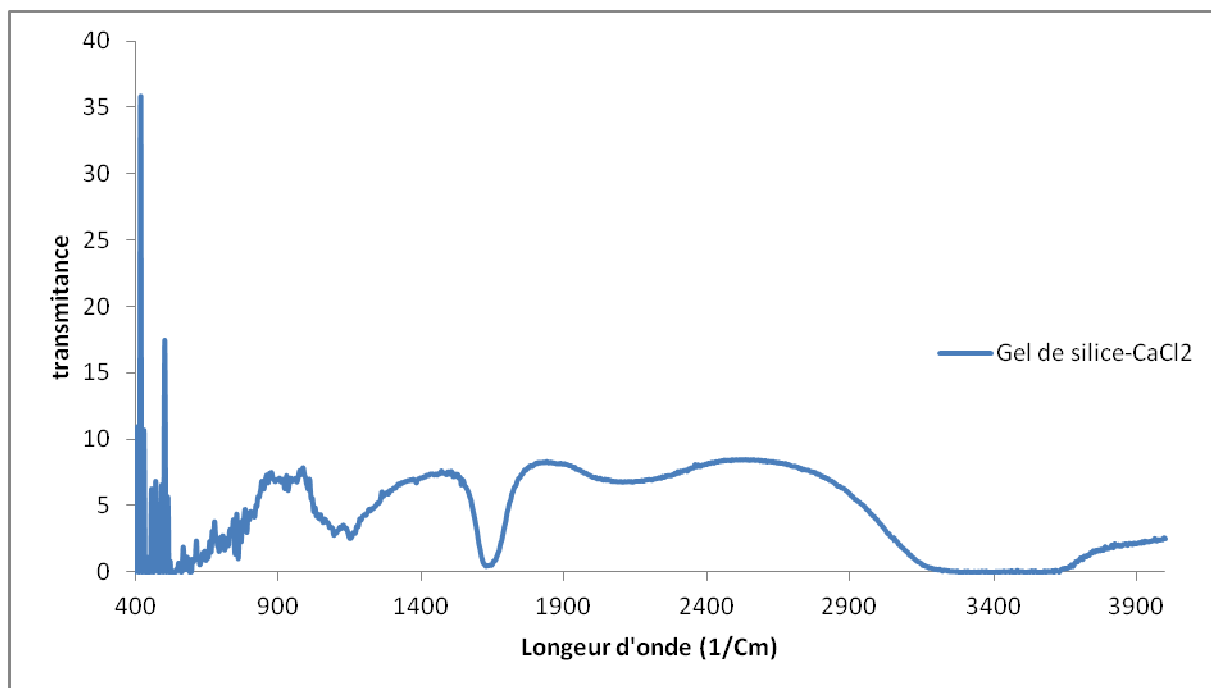


Figure 4.21 : Spectroscopie infrarouge pour le gel de silice-CaCl₂

La figure (4.21) représente l'analyse infrarouge de l'adsorbant composite gel de silice / CaCl₂. Nous remarquons l'apparition de nouveaux pics pour des bandes identiques pour le gel de silice et l'adsorbant composite; on peut donc dire qu'il existe un changement dans la composition du gel de silice dû à l'imprégnation du sel hygroscopique dans les pores du gel de silice.

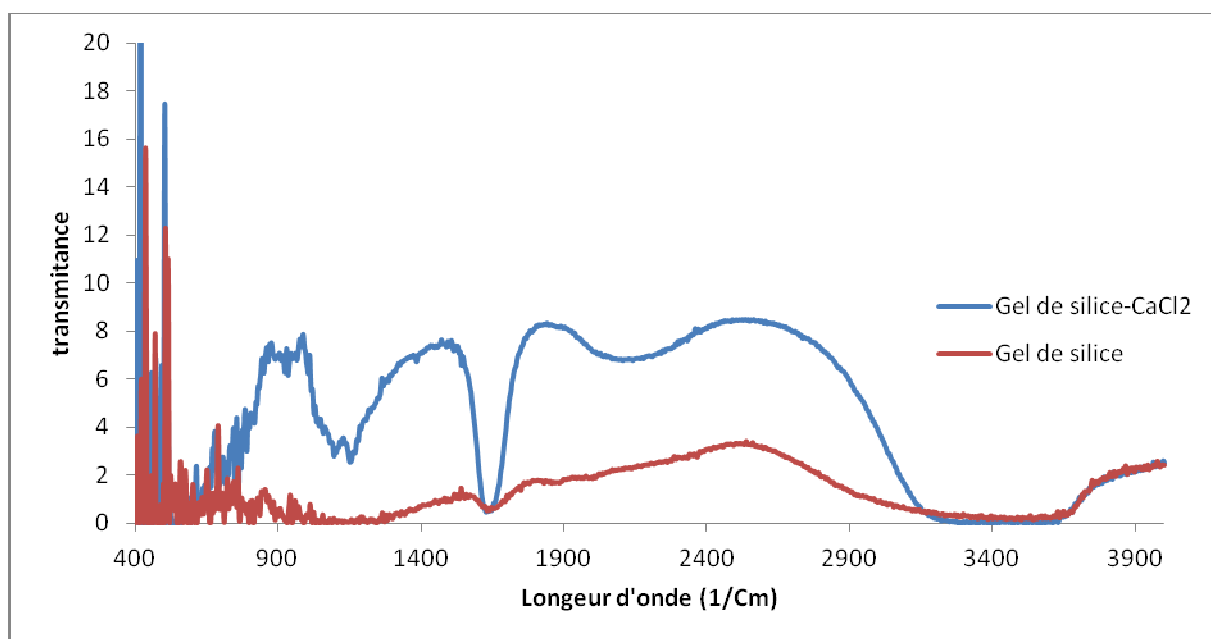


Figure 4.22 : Spectroscopie infrarouge pour le gel de silice-CaCl₂ et le gel de silice

Les spectres infrarouges pour le gel de silice et le gel de silice-CaCl₂ sont présentés sur la même figure (4.22) afin de faire une comparaison. Le chlorure de calcium est une substance ionique, et ne peut donc pas être observée dans le spectre infrarouge. Toutes les bandes qui apparaissent pour le gel de silice-CaCl₂ doivent correspondre au changement dans la structure du gel de Silice et à la présence d'eau. On distingue quatre bandes d'adsorption entre le gel de silice et l'adsorbant composite ; elles peuvent être situées à : 2300-3000, 1632, 965, 400-450 cm⁻¹. La bande large 2300-3000 correspond à la vibration de la liaison O-H de l'eau adsorbée et la vibration des liaisons SiOH. La bande d'adsorption à 1632 cm⁻¹ est liée à la déformation de vibration de la molécule d'eau. La bande d'adsorption à 965 cm⁻¹ est liée à la vibration d'élongation des liaisons Si-O. Les deux premières bandes sont causées par l'adsorption de l'eau par le solide. Les autres bandes caractérisent le changement dans le gel de silice dû à l'imprégnation du CaCl₂ ; leurs apparences peuvent être expliquées par la destruction de la liaison Si-O-Si. Une autre conséquence qui montre la destruction de la liaison Si-O-Si est l'apparition des pics obtenus dans la bande 1070-1190 cm⁻¹ qui diffèrent de ceux obtenus dans le gel de silice avant l'imprégnation. On peut donc dire que l'adsorbant composite est formé par le changement des liaisons chimiques entre la matrice du gel de silice et le sel hygroscopique.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons effectué une étude comparative sur trois couples adsorbants/adsorbats. Elle a porté sur l'examen de quelques propriétés thermodynamiques dans le but de choisir le meilleur couple dans des applications énergétiques (production de froid, pompe à chaleur). Pour cela, nous avons choisi des couples classiques, à savoir charbon actif/méthanol et gel de silice/eau auxquels nous avons ajouté un matériau composite (gel de silice + sel) associé à l'eau. Ce matériau a été obtenu par imprégnation d'un sel hygroscopique (CaCl_2) dans les pores du gel de silice afin de combiner les performances des adsorbants chimiques avec les adsorbants physiques.

Dans une première étape, on a déterminé les paramètres d'équilibre de chaque couple. Etant donné qu'il s'agit de l'adsorption d'une vapeur pure, le modèle de Dubinin-Astakhov a été choisi. Les résultats obtenus ont montré que ce modèle s'adapte parfaitement et que le couple charbon actif/méthanol possède la capacité d'adsorption la plus élevée ($x_0=0,342$ kg/kg), devant le couple composite/eau ($x_0=0,144$ kg/kg) puis le couple gel de silice/eau ($x_0=0,121$ kg/kg). La faible capacité d'adsorption obtenue pour les couples avec le gel de silice est due à l'existence d'une certaine quantité d'eau liée qu'il n'a pas été possible d'éliminer par pompage et qui n'est pas prise en compte. Ces résultats ont montré que l'ajout de sel au gel de silice augmente sa capacité d'adsorption de l'eau.

L'étude de la cinétique de transfert de chaleur et de masse durant l'adsorption dans un réacteur à température de paroi imposée a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Dès les premiers instants de l'adsorption, on atteint des pics de température importants dus à la chaleur d'adsorption. Les valeurs atteintes à la surface du lit sont de l'ordre de 83°C pour le charbon et le gel. Le matériau composite atteint un pic de 62°C seulement. Ceci s'explique par une vitesse d'adsorption (pente de la courbe de cinétique massique) plus élevée pour les deux premiers en combinaison avec des chaleurs latentes et des conductivités thermiques différentes.
- Le pic de température est atteint au bout de 4,5 minutes pour le gel de silice, vient ensuite le charbon (8 minutes) puis le composite (13 minutes). Ceci est dû à la vitesse d'adsorption au démarrage.

- L'équilibre thermique (température de l'adsorbant = température de paroi) est atteint au bout de 70 minutes pour le gel de silice, 130 minutes pour le charbon et 300 minutes pour le composite. Ceci est en adéquation avec l'équilibre massique. En effet, pour le composite, le transfert de masse est plus lent en raison d'une porosité du lit plus faible. A cela, il faut ajouter une conductivité thermique probablement plus faible.

La détermination des chaleurs isostériques d'adsorption des différents couples a montré que c'est le couple gel de silice/eau qui possède la valeur la plus élevée, cela est dû aux liaisons hydrogène qui sont formées lorsque le taux de recouvrement augmente. Nous constatons que la chaleur d'adsorption diminue avec l'augmentation du taux de recouvrement car l'affinité des adsorbants diminue après le remplissage des pores de petit diamètre où le potentiel d'adsorption est important.

Concernant la production du froid, l'étude a montré que c'est avec couple charbon actif/méthanol qui a donné les meilleurs résultats puisqu'on a enregistré une baisse de la température de l'évaporateur de 15°C. En deuxième position, on trouve le couple composite/eau avec 12°C puis le couple gel de silice/eau avec 9°C. L'explication se trouve dans les capacités d'adsorption de chaque couple qui sont visibles sur les courbes d'évolution de x . Concernant les vitesses de production du froid, elles sont assez proches au démarrage. Cependant, si l'équilibre est atteint plus ou moins rapidement pour les couples composite/eau et gel de silice/eau (au bout de 40 et 100 minutes respectivement), il faut attendre 320 minutes pour le couple charbon actif/méthanol en raison des faibles pertes thermiques.

La spectroscopie Infrarouge a permis d'identifier chimiquement l'adsorbant composite utilisé dans ce présent travail. L'analyse montre que l'ajout de CaCl_2 dans la matrice du gel de silice a modifié la structure de l'adsorbant.

Références bibliographique

REFERENCES

- [1] Wang, R.Z., Li, M., Xu, Y.X., Wu, J.Y., 2000. An energy efficient hybrid system of solar powered water heater and adsorption ice maker. *Solar Energy*. **68 (issue 1)**, 189-195.
- [2] Adsorption: theory, modeling, and analysis by JozsefToth university of Miskolc 106.
- [3] Catalyse de contact Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels par J.F.LE PAGE ,(8-9).
- [4] Les mécanismes de la corrosion sèche: une approche cinétique Par Pierre Sarrazin,AlainGalerie,Jacques Fouletier,108.
- [5] Corrosion et chimie de surfaces des métaux Par Dieter Landolt, (61-62).
- [6] Interface Science and Composites Par Soo-Jin Park,Min-KangSeo,(70-71,82-83).
- [7] Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation sous la coordination de John Lynch, (7- 9).
- [8] Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications Françoise Rouquerol,JeanRouquerol,K. S. W. Sing.
- [9] Le raffinage du pétrole: Procédés de séparation Par Jean-Pierre Wauquier,PierreTrambouze ,(546-547).
- [10] R.Pfaendner , polymer degradation and stability (95) (2010).
- [11] Surface science: foundations of catalysis and nanoscience second Edition Kurt W. Kolasinski, (236).
- [12] Annual Review of Nano Research, Volume 3 GuozhongCao,QifengZhang,C. Jeffrey Brinke , (526-527-528).
- [13] site internet: Sciences et Technologies des Poudres : http://nte.enstimac.fr/STP/co/C2_Contentu_02-02.html
- [14] *Jürgen U. Keller Reiner Staudt* Universität Siegen Germany GAS ADSORPTION EQUILIBRIA Experimental Methods and Adsorptive Isotherms , (363-365).
- [15] PARTITION AND ADSORPTION OF ORGANIC CONTAMINANTS IN ENVIRONMENTAL SYSTEMS Cary T. Chiou , (42-47).
- [16] Les matériaux micro et mésoporeux caractérisation par groupe français des zéolites ,Frideric Thibault-Starzky.
- [17] Activated carbon compendium: a collection of papers from the journal Carbon EDITED by Harry Marsh, (218).

Références bibliographique

- [18] Thèse de doctorat: Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon
- [19] Experimental Investigation of activated carbon fibers/ethanol pairs for adsorption cooling system application. *Applied Thermal engineering* 26 (2006) 859-865.
- [20] Structural Analysis of Microporous Carbons Using the Dubinin-Radushkevich Equation school of Materials science, University of Bath , Bath BA2 7AY, England.
- [21] Stoeckli F., Jakubov T., Lavanchy A., Water Adsorption in Active Carbons described by the Dubinin-Astakhov Equation, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, 90, 783-786.
- [22] Ruthven D.M, *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [23] Do D.D., *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, 1998.
- [24] THESE DE DOCTORAT : ETUDE ET ANALYSE D'UNE MACHINE FRIGORIFIQUE SOLAIRE À ADSORPTION PAR CHEKIROU WASSILA pp.46.
- [25] C. Coquelet, *étude des fluides frigorigènes. Mesures et modélisations*, thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003
- [26] L.Luo, M. Feidt, R.Boussehain << Etude thermodynamique de machine à cycle inverse à adsorption >> *entropie* N° 183 (1994).
- [27] N.Douss << Etude expérimentale de cycle de pompe à chaleur a adsorption solide >> *entropie* N°-156 90 (1990).
- [28] Study on adsorption refrigeration cycle utilising activated carbon fibers. Part1. Adsorption characteristics. Y. Hamamoto^{a,*}, K.C.A. Alam^b, B.B. Saha^c, S. Koyama^c, A. Akisawa^b, T. Kashiwagi^b. *International Journal of Refrigeration* 29 (2006) 305-314.
- [29] A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. Hasan Demir^a, Moghtada Mobedi^b, Semra Ulku^a. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 2381–2403.
- [30] *La gestion de l'énergie dans l'entreprise* Par Gérald Senden pp.197.
- [31] Ponec, V., Knor, Z., Cerný, S., *Adsorption on Solids*, Butterworths Group, London, 1974
- [32] Ritter J. A., Yang R. T., *Equilibrium adsorption of multicomponent gas mixtures at elevated pressures*, *Industrial & engineering chemistry research*, 1987, 26, 1679-1686.
- [33] Robert, L., *Opérations Unitaires Adsorption*, *Techniques de l'Ingénieur - Opération Unitaires*, J 2 730
- [34] Rudisill E.N., HacsKaylo J.J., Le Van M.D., *Coadsorption of hydrocarbons and water on BLP activated carbon*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31, 1122-1130
- [35] THESE DE DOCTORAT: Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion pp.46-48.

Références bibliographique

- [36] A review on adsorption working pairs for refrigeration 518-534.
- [37] Ding Y., Alpay E., Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 3461-3474
- [38] Design and performance prediction of a new generation adsorption chiller using composite adsorbent L.X. Gong, R.Z. Wang, Z.Z. Xia, C.J. Chen *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 2345–2350.
- [39] Water sorption on silica- and zeolite-supported hygroscopic salts for cooling system applications. Farid B. Cortés^a, Farid Chejne^a, Francisco Carrasco-Marín^b, Agustín F. Pérez-Cadenas^b, Carlos Moreno-Castilla^b *Energy Conversion and Management* 53 (2012) 219-223.
- [40] Moisture transport and adsorption on silica gel–calcium chloride composite adsorbents X.J. Zhang^{*}, L.M. Qiu *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 320-326.
- [41] Yu. I. Aristov^a, G. Restuccia^{b,*}, G. Cacciola^b, V.N. Parmon^a, A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems, *Applied Thermal Engineering* 30 (2002) 191–204.
- [42] Saha BB, Chakraborty A, Koyama S, Aristov YuI. A new generation cooling device employing CaCl₂-in-silica gel–water system. *Int J Heat Mass Trans* 2009;52:516-24.
- [43] Alexandra D. Grekova^{a,b}, Janna V. Veselovskaya^a, Mikhail M. Tokarev^a, Larisa G. Gordeeva^{a,*} Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: 5. Designing the composite adsorbent for ice makers, *Applied Thermal Engineering* 37 (2012) 80-86.
- [44] Hai-jun, Cui Qun^{*}, Tang Ying, Chen Xiu-jun, Yao Hu-qing, Attapulgit based LiCl composite adsorbents for cooling and air conditioning applications. *Chen. Applied Thermal Engineering* 28 (2008) 2187-2193.
- [45] Larisa G. Gordeeva^{*}, Yuriy I. Aristov, Composite sorbent of methanol “LiCl in mesoporous silica gel” for adsorption cooling: Dynamic optimization, *Energy* 36 (2011) 1273-1279.
- [46] K. Wang, CaCl₂ J.Y. Wu^{*}, R.Z. Wang, L.W. Wang. Composite adsorbent of CaCl₂ and expanded graphite for adsorption ice maker on fishing boats. *International Journal of Refrigeration* 29 (2006) 199-210.
- [47] Huang^{a,*}, Toshinari Oike^b, Fujio Watanabe^b, Yugo Osaka^c, Noriyuki Kobayashi^a, Masanobu Hasatani^b, Development research on composite adsorbents applied in adsorption heat pump. *Hongyu, Applied Thermal Engineering* 30 (2010) 1193–1198.
- [48] 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.
- [49] Vaibhav N. Deshmukh^{#1}, Satishchandra V. Joshi^{*2}, REVIEW: USE of COMPOSITE ADSORBENTS in ADSORPTION REFRIGERATION. *INTERNATIONAL JOURNAL OF INNOVATIVE TECHNOLOGY & CREATIVE ENGINEERING (ISSN: 2045-8711)*, VOL.2 NO.1 JANUARY 2012.

Références bibliographique

- [50] Angelo Freni^{a,*}, Alessio Sapienza^a, Ivan S. Glaznev^b, Yuriy I. Aristov^b, Giovanni Restuccia^a, Experimental testing of a lab-scale adsorption chiller using a novel selective water sorbent “silica modified by calcium nitrate”, *International Journal of Refrigeration* 35 (2012) 518-524.
- [51] Mikio Kumita^{a,*}, Masaki Meiwa^a, Keisuke Watanabe^a, Akio Kodama^b, Preparation of calcium chloride-anodized aluminum composite for water vapor sorption, *Applied Thermal Engineering* xxx (2012) 1-6
- [52] Larisa G. Gordeeva^{a,*}, Alexandra D. Grekova^{a,b}, Tamara A. Krieger^a, Yuriy I. Aristov^a, Adsorption properties of composite materials (LiCl + LiBr)/silica, *Microporous and Mesoporous Materials* 126 (2009) 262–267.
- [53] J.G.Ji^{a,b}, R.Z. Wang^{a,*}, L.X. Li^b, New composite adsorbent for solar-driven fresh water production from the atmosphere, *Desalination* 212 (2007) 176–182.
- [54] G.Restuccia^{a,*}, A. Freni^a, S. Vasta^a, Yu Aristov^b, Selective water sorbent for solid sorption chiller: experimental results and modeling, *International Journal of Refrigeration* 27 (2004) 284–293.
- [55] Review of solid adsorption solar refrigeration II: An overview of the principles and theory E.E. Anyanwu *Department of Mechanical Engineering, Federal University of Technology, PMB 1526, Owerri, Imo State, Nigeria.
- [56] R. Delgado, A. Choisier, P.Gernier,I.Ismail,F Meunier, M.Pons, « 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, 181.187
- [57] L.Luo, M.feidt, R.Boussehain « Etude thermodynamique de machine à cycle inverse à adsorption » entropie N°183 (1994)
- [58] Experimental study on adsorbent of activated carbon with refrigerant of methanol and ethanol for solar ice maker. M. Li^{a,_,}, H.B. Huang^b, R.Z. Wang^c, L.L. Wang^a, W.D. Cai^a,W.M. Yang^aReceived 17 March 2003; accepted 23 April 2004
- [59] Experimental study on a continuous adsorption water chiller with novel design Y.L. Liu, R.Z. Wang^{*1}, Z.Z. Xia. *Renewable Energy* 29 (2004) 2235–2244
- [60] Study on new solid adsorption refrigeration pair: Active Carbon Fiber-Methanol Shanghai Jiao Tong University, Shaighai 200030 People’s Republic of China.
- [61] Technology development in the solar adsorption refrigeration systems. K. Sumathy*, K.H. Yeung, Li Yong. *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (2003) 301–327
- [62] transport of heat and adsorbate in closed type adsorption cooling system utilizing solar heat. Sakoda A, Suzki M.Simultaneous *ASME J Solar Energy Engng* 1986;108: 239-45.
- [63] Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part I. Design and performance prediction. D.C. Wang^a, Z.Z. Xia^a, J.Y. Wu^{a,*}, R.Z. Wang^{a,1}, H. Zhai^a, W.D.Dou^b *International Journal of Refrigeration* 28 (2005) 1073–1083.
- [64] Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part II. Experimental study D.C. Wang^a, Z.Z. Xia^a, J.Y. Wu^{a,*}, R.Z. Wang^{a,1}, H. Zhai^a, W.D.Dou^b. *International Journal of Refrigeration* 28 (2005) 1084–1091

Références bibliographique

- [65] Tchernev DI. Solar air conditioning and refrigeration systems utilizing zeolites. Proc. Meetings of IIR Commissions E1-E2, Jerusalem 1982;209–215.
- [66] Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J. F., Zahraa O., Cinétique et catalyse, Technique & documentation, Paris (France), 1996.
- [67] X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS). Center of microanalysis of Materials, Frederick Sietz. Research Laboratory. University of Illinois Urbana-Champaign.
- [68] Tso, C.Y., Chao, C.Y.H., Activated carbon, silica-gel and calcium chloride composite adsorbents for energy efficient solar adsorption cooling and dehumidification systems, International Journal of Refrigeration (2012), doi: 10.1016/j.ijrefrig.2012.05.007.
- [69] TRAVAUX PRATIQUES DE MATERIAUX DE CONSTRUCTION : ETUDE DE MATERIAUX CIMENTERES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X, ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE, INSTITUT DES MATERIAUX LABORATOIRE DE MATERIAUX DE CONSTRUCTION.
- [70] Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique J. Faerber 2004, IPCMS, pp. 5.
- [71] K.C. Chan^a, Christopher Y.H. Chao^{a,*}, G.N. Sze-To^b, K.S. Hui^c, 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.
- [72] Infrared Spectroscopy C.-P. Sherman Hsu, Ph.D., Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division.
- [73] Synthesis and water sorption properties of a new composite “CaCl₂ confined into SBA-15 pores” I.V. Ponomarenko^a, I.S. Glaznev^b, A.V. Gubar^b, Yu.I. Aristov^b, S.D. Kirika^{c,*}, Microporous and Mesoporous Materials 129 (2010) 243–250.
- [74] Analyse Thermogravimétrique Berlioux N - Jacob JC - Gilloux JF, pp. Definition.
- [75] Water sorption on silica- and zeolite-supported hygroscopic salts for cooling system applications. Farid B. Cortés^a, Farid Chejne^{a,*}, Francisco Carrasco-Marín^b, Agustín F. Pérez-Cadenas^b, Carlos Moreno Castilla^b. Energy Conversion and Management 53 (2012) 219–223.
- [76] Adsorption characteristics and heat of adsorption measurements of R-134a on activated carbon. Bidyut B. Saha^{a,*}, Khairul Habib^b, Ibrahim I. El-Sharkawy^{b,c}, Shigeru Koyama^b. INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRIGERATION 32 (2009) 1563-1569.

Annexe

1. Etude d'adsorption

1.1. Détermination de paramètres de l'équation du D-A

Avec $T_s=20^\circ\text{C}$; $T=90^\circ\text{C}$

Tableau 01 : Résultats d'adsorption du couple Gel de silice/eau

$$\rho_{eau} = 1000 \text{ kg/m}^3$$

Paramètre	Vi=100ml mgel=122,4g P _{vide} =14mmHg T _{amb} =24°C ;		Vi=100ml mgel=160g P _{vide} =11mmHg T _{amb} =24°C ;			Vi=100ml mgel=108g P _{vide} =12mmHg T _{amb} =24°C	
T(K)	363	348	333	323	313	303	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	96	95	92	88	85,2	90	88
Δ V _{ads} (m ³)	4	5	8	12	14,8	10	12
m _{ads} 10 ³ (kg)	4	5	8	12	14,8	10	12
x(kg/kg)	0,0326	0,0408	0,0653	0,075	0,0886	0,0925	0,1111
-Ln(x)	3,421	3,1978	2,7278	2,5902	2,4233	2,3795	2,1972
(T/T _s -1) ^{1.7}	0,1516	0,1112	0,0760	0,0558	0,0381	0,0234	0,0117

Tableau 02 : Résultats d'adsorption du couple Gel de silice-CaCl₂/eau

$$\rho_{eau} = 1000 \text{ kg/m}^3$$

Paramètre	Vi=100ml mgel=160g P _{vide} =11mmHg T _{amb} =24°C ;			Vi=100ml mgel=160g P _{vide} =14mmHg T _{amb} =24°C		
T(K)	343	333	323	313	303	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	96	95	92	88	85,2	90
Δ V _{ads} (m ³)	12	14	17	20	22	23
m _{ads} 10 ³ (kg)	12	14	17	20	22	23
x(kg/kg)	0,075	0,0875	0,1062	0,125	0,1375	0,1437
-Ln(x)	2,5902	2,4361	2,2419	2,0794	1,9841	1,9396
(T/T _s -1) ^{1.57}	0,0622	0,0438	0,0279	0,0147	0,0049	0

Annexe

Tableau 03 : Résultats d'adsorption du couple Charbon actif/méthanol

$$\rho_{\text{méthanol}} = 791,5 \text{ kg/eau}$$

Paramètre	V _i =100ml mch=115g P _{vide} =10mmHg T _{amb} =24°C ;		V _i =100ml mch=115g P _{vide} =11mmHg T _{amb} =24°C ;			V _i =100ml mch=115g P _{vide} =10mmHg T _{amb} =24°C		
T(K)	363	353	343	333	323	313	303	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	91	88	83	78	72	63	58	51
Δ V _{ads} (m ³)	9	12	17	22	28	37	42	49
m _{ads} 10 ³ (kg)	7,119	9,492	13,447	17,402	22,148	29,267	33,222	38,759
x(kg/kg)	0,0619	0,0825	0,1169	0,1513	0,1925	0,2544	0,2888	0,3370
-Ln(x)	2,7822	2,4944	2,1461	1,8883	1,6472	1,3684	1,2417	1,0876
(T/T _s -1) ^{1.29}	0,1577	0,1292	0,1021	0,0766	0,0528	0,0313	0,0128	0

1.2. Etude la cinétique d'adsorption de différents couples

1. Couple Gel de silice/eau

- Conditions opératoires

$m_{\text{gel de silice}} = 172\text{g}$, $V_i = 100\text{ ml}$, $T = 50^\circ\text{C}$ (température imposée au réacteur)

Tableau 04 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t (min)	x(kg/kg)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
0	0	50	50
0,5	0,023255814	51,6	51
1	0,034883721	61,5	56,4
1,5	0,046511628	71	58,6
2	0,052325581	76	64,2
2,5	0,054069767	79,5	69,1
3	0,055813953	81,2	72,4
3,5	0,056976744	82,3	74,6
4	0,060465116	82,6	75,8
4,5	0,062790698	82,7	76,5
5	0,065116279	82,7	75,5
5,5	0,065697674	82,7	73,6
6	0,06627907	82,4	72,2
6,5	0,06744186	82,3	70
7	0,069186047	81,6	69,4
7,5	0,070930233	81,1	68
8	0,071511628	80,1	67,2
8,5	0,072674419	79,3	66,5
9	0,074418605	77,9	65
9,5	0,075	75,7	64,2
10	0,075581395	74,3	63,4
10,5	0,076744186	72,5	63
12	0,08255814	69,3	62,5
14	0,087209302	65,2	61
16	0,090697674	62,8	60,2
19	0,093023256	60,1	59,4
23	0,095930233	57,4	58
29	0,1	54,9	56,2
34	0,100581395	53	54,1
42	0,101162791	51,5	52,3
50	0,101162791	50,6	52
62	0,101162791	50	51,4
76	0,101162791	50	50,9
90	0,101162791	50	50,4

2. Couple Charbon actif/méthanol

- Conditions opératoires

$$m_{\text{charbon actif}} = 160\text{g}$$

$$V_i = 100\text{ mL}$$

$$T = 50^\circ\text{C} \text{ (température imposée au réacteur)}$$

Tableau 05 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t(min)	x(kg/kg)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
0	0	50	50
0,5	0,03092784	53	50,8
1	0,05263158	58,2	51,2
1,5	0,06382979	62,7	54
2	0,06609808	67	57,8
2,5	0,06723586	70,4	61,1
3	0,06951872	73,3	64,2
3,5	0,07296137	75,2	66,8
4	0,07526882	77	69,2
4,5	0,08225108	78,1	70,7
5	0,08695652	79	72
5,5	0,09170306	80	73,5
6	0,10132159	80,7	74,6
7	0,11111111	81,5	75,9
8	0,12739572	81,7	76,3
10	0,14025086	81,5	75,7
12	0,14416476	80,8	74,8
14	0,14678899	80	72
18	0,14942529	77,9	71
22	0,15207373	77	67,4
30	0,15874855	73,5	64,8
38	0,1627907	71	61,2
48	0,16959064	65	57,8
60	0,17647059	60,2	55,2
74	0,19047619	56,4	53,3
90	0,19904077	53,7	52
110	0,20192308	51,5	51
130	0,20481928	50,2	50,2
160	0,20481928	50,1	50,1
190	0,20481928	50	50
220	0,20481928	50	50

2. Couple Gel de silice-CaCl₂/eau

- Conditions opératoires

$$m_{\text{composite}} = 118\text{g}$$

$$V_i = 100\text{ mL}$$

$$T = 50^\circ\text{C} \text{ (température imposée au réacteur)}$$

Tableau 06 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t(min)	x (kg/kg)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
0	0	50	50
0,5	0,00670339	51,7	50,6
1	0,01340678	54,7	51,2
1,5	0,01608814	56,5	51,4
2	0,02011017	58	51,7
2,5	0,0241322	59	52,2
3	0,02681356	60	52,5
3,5	0,02949492	60,2	53
4	0,03083559	60,6	53,6
5	0,03217627	61,1	54,2
6	0,03686864	61,5	54,7
8	0,04022034	61,6	55,1
10	0,04357203	61,7	55,7
13	0,04692373	61,8	56,2
17	0,05362712	61,7	56,8
21	0,05630847	61,1	57
26	0,06033051	60,2	56,7
32	0,0670339	59,5	56,1
40	0,08044068	58,8	55,4
50	0,08714407	58,2	55,1
60	0,10055085	57,8	54,2
70	0,10725424	57,5	53,8
82	0,11395763	57	53,3
96	0,12066102	56	53
120	0,12401271	55,2	52,4
150	0,12736441	53	51,8
190	0,1340678	51,6	51,4
240	0,14345254	50,7	51,2
300	0,15417797	50	50,4
310	0,15417797	50	50
330	0,15417797	50	50

Annexe

2.2. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

Les résultats obtenus pour déterminer la chaleur isostérique d'adsorption sont représentés sur les tableaux suivants :

Tableau 07 : Résultats pour la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

x (kg/kg)	Adsorbant/ adsorbat	1/T (K ⁻¹)	-ln(P)	P (bar)	T(K)	Ts(K)
0,03	Gel de silice/eau	0,00255378	3,76816318	0,02309444	391,576688	293
		0,00251093	3,46131524	0,03138845	398,258884	298
		0,0024695	3,16643737	0,04215351	404,94108	303
		0,00242941	2,88284255	0,05597542	411,623276	308
		0,0023906	2,60989534	0,07354224	418,305472	313
0,06	Gel de silice/eau	0,00278708	3,76816318	0,02309444	358,798116	293
		0,00274032	3,46131524	0,03138845	364,920951	298
		0,0026951	3,16643737	0,04215351	371,043786	303
		0,00265135	2,88284255	0,05597542	377,166621	308
		0,00260899	2,60989534	0,07354224	383,289455	313
	Charbon actif/méthanol	0,00274555	2,04056694	0,12995501	364,225953	293
		0,00269948	1,77562998	0,16937671	370,441413	298
		0,00265494	1,52051406	0,21859949	376,656873	303
		0,00261184	1,27468301	0,27951956	382,872333	308
		0,00257011	1,03763902	0,35429017	389,087793	313
0,08	Gel de silice/eau	0,00293053	3,76816318	0,02309444	341,235351	293
		0,00288136	3,46131524	0,03138845	347,058479	298
		0,00283381	3,16643737	0,04215351	352,881608	303
		0,00278781	2,88284255	0,05597542	358,704737	308
		0,00274327	2,60989534	0,07354224	364,527866	313
	Charbon actif/méthanol	0,00281756	2,04056694	0,12995501	354,917451	293
		0,00277028	1,77562998	0,16937671	360,974063	298
		0,00272457	1,52051406	0,21859949	367,030675	303
		0,00268034	1,27468301	0,27951956	373,087287	308
		0,00263752	1,03763902	0,35429017	379,143899	313

Annexe

0,15	Charbon actif/méthanol	0,0030039	2,04056694	0,12995501	332,900172	293
		0,0029535	1,77562998	0,16937671	338,581062	298
		0,00290476	1,52051406	0,21859949	344,261952	303
		0,00285761	1,27468301	0,27951956	349,942842	308
		0,00281196	1,03763902	0,35429017	355,623733	313
0,1	Gel de silice-CaCl ₂ /eau	0,00306386	3,76816318	0,02309444	326,385867	293
		0,00301245	3,46131524	0,03138845	331,955592	298
		0,00296274	3,16643737	0,04215351	337,525317	303
		0,00291464	2,88284255	0,05597542	343,095042	308
		0,00286808	2,60989534	0,07354224	348,664766	313
0,075	Gel de silice-CaCl ₂ /eau	0,00292851	3,76816318	0,02309444	341,471142	293
		0,00287937	3,46131524	0,03138845	347,298295	298
		0,00283185	3,16643737	0,04215351	353,125448	303
		0,00278588	2,88284255	0,05597542	358,9526	308
		0,00274138	2,60989534	0,07354224	364,779753	313
0,12	Gel de silice-CaCl ₂ /eau	0,00318057	3,76816318	0,02309444	314,408918	293
		0,00312721	3,46131524	0,03138845	319,774258	298
		0,0030756	3,16643737	0,04215351	325,139598	303
		0,00302567	2,88284255	0,05597542	330,504938	308
		0,00297734	2,60989534	0,07354224	335,870278	313

Tableau 08 : Variation de la chaleur isostérique en fonction du taux d'adsorption

Gel de silice/eau		Charbon actif/méthanol		Gel de silice-CaCl ₂ /eau	
Hads(kj/mol)	x(kg/kg)	Hads(kj/mol)	x(kg/kg)	Hads(kj/mol)	x(kg/kg)
59,012772	0,03	47,522824	0,06	55,41281	0,04
57,125494	0,04	46,30898	0,08	54,115826	0,05
55,512578	0,05	43,44065	0,15	52,976808	0,06
54,065942	0,06	42,8171	0,17	51,945872	0,07
52,719074	0,07	41,436976	0,22	50,075222	0,09
51,42209	0,08	40,688716	0,25	49,185624	0,1
50,125106	0,09	39,965398	0,28	47,381486	0,12
48,76161	0,1	39,233766	0,31	46,383806	0,13

3.5. Production du froid

1. couple Gel de silice/eau

- Conditions opératoires

$$m_{\text{gel}}=167\text{g}$$

$$V_i=100\text{mL}$$

$$T= 50^{\circ}\text{C}$$

Tableau 09 : Résultats d'adsorption pour la production du froid

t(min)	T _{ads} (°C)	T _{evap} (°C)	Δ V(mL)	m(g)	x(kg/kg)
0	50	24	0	0	0
0,5	51,1	23,5	2	2	0,01197605
1	52,4	23,2	2,6	2,6	0,01556886
1,5	53,2	23	3	3	0,01796407
2	54,5	22,8	4	4	0,0239521
2,5	55,7	22,5	6	6	0,03592814
3	56,8	22	7	7	0,04191617
3,5	57,7	21,8	8	8	0,04790419
4	59	21	8,2	8,2	0,0491018
4,5	60,4	20,5	9	9	0,05389222
5	61,1	20,2	9,2	9,2	0,05508982
5,5	61,7	20	9,4	9,4	0,05628743
6	62,1	19,7	9,7	9,7	0,05808383
8	61,9	19,2	10,2	10,2	0,06107784
10	61,3	18,8	10,3	10,3	0,06167665
13	60,2	18,7	10,5	10,5	0,06287425
16	59,6	18,5	10,7	10,7	0,06407186
20	58,1	18,2	11	11	0,06586826
25	56,8	17,8	11,3	11,3	0,06766467
31	55,5	17	11,8	11,8	0,07065868
38	53,4	16,2	12	12	0,07185629
48	52,2	16	12,2	12,2	0,07305389
60	51,1	15,8	12,4	12,4	0,0742515
72	50,6	15,5	12,8	12,8	0,07664671
86	50,4	15,2	14	14	0,08383234
100	50,3	15	14,8	14,8	0,08862275
120	50	15	14,8	14,8	0,08862275
150	50	15	14,8	14,8	0,08862275

Annexe

2. Couple Charbon actif/méthanol

- Conditions opératoires

$m_{\text{charbon}}=118\text{g,}$

$V_i=100\text{mL,}$

$T= 50^\circ\text{C}$

Tableau 10 : Résultats d'adsorption pour la production du froid

t(min)	Tads(°C)	Tevap(°C)	$\Delta V(\text{mL})$	m(g)	x(kg/kg)
0	50	25	0	0	0
0,5	51,6	24,2	9	7,119	0,06033051
1	52,2	24	10	7,91	0,0670339
1,5	53,4	23,8	10,2	8,0682	0,06837458
2	54,8	23,2	10,6	8,3846	0,07105593
2,5	55,6	22	11	8,701	0,07373729
3	56,4	21,8	11,4	9,0174	0,07641864
3,5	57,2	21,521	12	9,492	0,08044068
4	58,1	20,5	12,5	9,8875	0,08379237
4,5	59	20	13	10,283	0,08714407
5	60,5	19,4	13,2	10,4412	0,08848475
5,5	61,4	19	14	11,074	0,09384746
6	62,4	18,6	14,2	11,2322	0,09518814
7	63,7	18,2	15	11,865	0,10055085
8	64,8	17,5	15,2	12,0232	0,10189153
9	65,7	15,4	16	12,656	0,10725424
10	66,7	14,7	16,2	12,8142	0,10859492
12	67,1	13,5	16,5	13,0515	0,11060593
14	67,5	13	17	13,447	0,11395763
17	66,8	12,8	18	14,238	0,12066102
20	66,4	12,5	18,4	14,5544	0,12334237
24	65,4	12,4	19	15,029	0,12736441
28	64,8	12,2	20	15,82	0,1340678
34	64,1	12	20,3	16,0573	0,13607881
40	62,1	11,9	21	16,611	0,14077119
48	60,3	11,7	22	17,402	0,14747458
58	58,8	11,5	23	18,193	0,15417797
70	57,3	11,3	24	18,984	0,16088136
84	56,4	11,2	25	19,775	0,16758475
100	55,6	11	27	21,357	0,18099153
120	54,9	10,8	28	22,148	0,18769492
150	54,1	10,7	29	22,939	0,19439831
190	53,5	10,5	30	23,73	0,20110169
230	53,1	10,3	32	25,312	0,21450847
270	52	10,2	33	26,103	0,22121186
320	51,2	10	33,2	26,2612	0,22255254
360	50,7	10	33,5	26,4985	0,22456356
380	50	10	34	26,894	0,22791525
400	50	10	34	26,894	0,22791525

3. couple Gel de silice-CaCl₂/eau

- Conditions opératoires

$$m_{\text{composite}}=118\text{g}$$

$$V_i=100\text{mL}$$

$$T= 50^\circ\text{C}$$

Tableau 11 : Résultats d'adsorption pour la production du froid

t(min)	Tads(°C)	Tevap(°C)	Δ V(mL)	m(g)	x(kg/kg)
0	50	25	0	0	0
0,5	50,8	24	2	1,582	0,01340678
1	51,4	23,8	5	3,955	0,03351695
1,5	52,1	23,5	6	4,746	0,04022034
2	52,9	23,2	8	6,328	0,05362712
2,5	53,6	22,4	9	7,119	0,06033051
3	54,4	21,8	11	8,701	0,07373729
3,5	55,2	21,3	12,4	9,8084	0,08312203
4	56,1	21	13	10,283	0,08714407
4,5	57,2	20,5	13,5	10,6785	0,09049576
5	58	20,2	14	11,074	0,09384746
5,5	59,3	19,8	14,4	11,3904	0,09652881
6	59,8	19	15	11,865	0,10055085
7	60,5	18,5	15,6	12,3396	0,10457288
8	61,2	18,1	15,8	12,4978	0,10591356
9	61,5	17,5	16	12,656	0,10725424
10	62,4	17	16,5	13,0515	0,11060593
12	62,3	16,8	16,8	13,2888	0,11261695
14	62,1	16	17	13,447	0,11395763
17	61,6	15,5	17,2	13,6052	0,11529831
20	60,8	15,4	17,4	13,7634	0,11663898
24	59,6	14,2	17,5	13,8425	0,11730932
28	59,1	13,7	17,7	14,0007	0,11865
34	58,6	13,3	18	14,238	0,12066102
40	57,5	13	18,4	14,5544	0,12334237
48	56,6	13	18,8	14,8708	0,12602373
58	55,4	13	19	15,029	0,12736441
70	54,4	13	19,5	15,4245	0,1307161
84	53	13	19,8	15,6618	0,13272712
100	52,2	13	20	15,82	0,1340678
120	51,4	13	20	15,82	0,1340678
150	50,3	13	20	15,82	0,1340678
190	50	13	20	15,82	0,1340678
230	50	13	20	15,82	0,1340678