

## Dédicace

*J'ai l'immense plaisir de dédier ce modeste travail avant tout aux personnes les plus chères à mon cœur mon père : « Abdenour » et ma mère : « Zineb » pour leurs soutiens, leurs confiances et leurs dépenses sans compter pour moi.*

*A mon chère frère « Mohamed » et ma chère sœur « Amina ».*

*Que j'aime énormément qui ont été les bougies allumant mon chemin vers la réussite.*

*A mes grands-parents maternels « Ali et Tamani » et à la mémoire de mes grands-parents paternels*

*A tous les membres de ma famille : mes oncles, tantes, cousins et cousines.*

*A mes chères amies FETHIA, ASSIA et HOUDA*

*Que les lieux de l'amitié nous gardent toujours proche.*

*A mes amis : Selma, Assia, Amina, Narimen, Wahiba, Soumia, Meriem, Kheira, Nabila, Imen, Redha et Hichem.*

*A mes camarades de Génie Chimique et tous ceux de la faculté de Technologie de l'Université de SAAD DAHLEB Blida.*

*A tous ceux que j'aime, et à tous ceux qui m'aiment.*

**Meriem**

# *Remerciements*

*Tout d'abord nous tenons à remercier le bon DIEU d'avoir donnée le courage d'arriver à ce stade du savoir.*

*Nos remerciements vont aux membres du jury d'avoir honoré notre soutenance et pour l'effort fourni afin de juger ce modeste travail.*

*Toute notre gratitude va à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.*

*Et une profonde reconnaissance et considération particulière que nous remercions notre promoteur Mr Ouzzane Slim de nous avoir encadrés ainsi que leurs disponibilités, orientations, et précieux conseil avec lequel il est suivi et guidé ce travail.*

*Enfin, nous souhaitons dédier ce mémoire à nos parents. Rien n'aurait été possible sans leur soutien, leur confiance et leur générosité.*

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو التركيز على دراسة خصائص بعض الثنائيات ماص/ مدمص و تحديد عوامل نموذج توازن الإدمصاص ل: Dubnin- Astakhov بالإضافة إلى أداء الممتزات المركبة و تطبيقها في إنتاج البرد. أظهرت النتائج التجريبية أن المركب الفحم النشط - LiBr بإضافة الميثانول كدمص هو أحسن نظام لإنتاج البرد. و قد وجد ان اضافة الملح الاسترطابي يحسن من قدرة الادمصاص، كذلك انتاج البرد.

**الكلمات الدالة :** ماص ، الادمصاص، الممتزات المركبة، الملح الاسترطابي، فحم نشط، LiBr، البرد.

## RESUME

L'objectif de ce travail porte principalement sur l'étude des propriétés de quelques couples adsorbants/adsorbats, la détermination des paramètres du modèle d'équilibre d'adsorption de DUBININ-ASTKHOV ainsi que les performances des adsorbants composites et leurs applications dans la production de froid. Les résultats expérimentaux montrent que le composite charbon actif-LiBr (CAB-LiBr) associé au méthanol s'est avéré le meilleur système pour la production de froid, et que l'ajout de sel hygroscopique améliore la capacité d'adsorption, et donc la production de froid.

**Mots clés :** adsorbant, adsorption, adsorbant composite, sel hygroscopique, charbon actif, LiBr, froid.

## ABSTRACT

The object of this work is the study of the properties of some adsorbents/adsorbates pairs, the determination of model parameters of equilibrium of DUBININ-ASTKHOV and the performances of the composite adsorbents and their application in the refrigeration. The experimental results show that the composite activated carbon-LiBr (CAB-LiBr) associated to methanol proved to be the best system for the production of cold, It was found that the addition of hygroscopic salt improved the adsorption capacity, and the production of cold.

**Keywords :** adsorbent, adsorption, composite adsorbent, hygroscopic salt, activated carbon, LiBr, cold.

# Table des matières

---

RESUME

REMERCIEMENT

DEDICACE

TABLE DES ILLUSTRATION, GRAPHIQUE ET TABLEAUX

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE .....1

CHAPITRE 1 : Adsorption et applications énergétiques

Introduction .....3

1.1. Phénomène d'adsorption ..... 3

1.1.1. Adsorption physique .....4

1.1.2. Adsorption chimique .....4

1.2. Equilibre d'adsorption .....5

1.2.1. Classification des isothermes .....6

1.3. Modèle d'adsorption .....7

1.3.1. Modèle de Langmuir.....7

1.3.2. Modèle de Freundlich.....8

1.3.3. Modèle de B.E.T.....9

1.3.4. Modèle de Polanyi.....11

1.3.5. Modèle de Dubinin..... 11

1.4. Chaleur d'adsorption.....14

1.5. Application énergétique.....16

1.5.1. Système de réfrigération.....16

1.5.2. Différents système frigorifique.....22

1.5.3. Quelques prototypes.....22

1.5.4. Pompe à chaleur à adsorption.....25

# Table des matières

---

## CHAPITRE 2 : Couples adsorbants/adsorbats

2.1. Les adsorbants.....	27
2.1.1. Les charbons actifs.....	27
2.1.2. Le gel de silice.....	29
2.1.3. Les zéolites.....	30
2.1.4. Les adsorbants chimiques.....	32
2.1.5. Les adsorbants composites.....	32
2.2. Les réfrigérants.....	34
2.3. Choix de couple adsorbant /adsorbat.....	34

## CHAPITRE 3 : Dispositif expérimental et méthode de mesure

3.1. Description du montage expérimental.....	37
3.2. Produits utilisés .....	38
3.2.1. Préparation de l'adsorbant composite.....	40
3.3. Mode opératoire.....	41
3.3.1. Étude de l'équilibre d'adsorption.....	41
3.3.2. Étude de la conduction thermique.....	42
3.3.3. Étude de la cinétique d'adsorption.....	42
3.3.4. Production du froid.....	43

## CHAPITRE 4 : Résultats et discussions

4.1. Équilibre d'adsorption.....	44
4.1.1. Étude de la capacité d'adsorption (Isobare d'adsorption).....	44
4.1.2. Détermination des paramètres de model d'adsorption.....	46
4.2. Transfert thermique.....	48
4.2.1 Transfert thermique à pression atmosphérique.....	49
4.2.2. Transfert thermique à pression réduite.....	50
4.3. Cinétique de transfert de chaleur et de masse.....	52
4.4. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption.....	55

## Table des matières

---

4.5. Production de froid.....57

    4.5.1. Mesure de la quantité de froid produite.....62

Conclusion.....63

REFERENCE

ANNEXE

## Liste des figures et des tableaux

---

### LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Description schématique de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide	3
Figure 1.2	Les différents types d'isotherme de physisorption de gaz selon la classification d'IUPAC	6
Figure 1.3	Représentation schématique du modèle d'adsorption en monocouche	8
Figure 1.4	Représentation schématique d'un film adsorbé à la surface d'un solide	10
Figure 1.5	Diagramme de Huckel montrant les isostères nette d'adsorption	16
Figure 1.6	Schéma d'une machine frigorifique à adsorption à fonctionnement intermittent	17
Figure 1.7	Cycle d'une machine frigorifique à adsorption ((a): cycle (P, T), (b) : cycle (T, m))	19
Figure 1.8	Phase de chauffage	20
Figure 1.9	Phase de refroidissement	21
Figure 1.10	Machine frigorifique couplé à un caloduc annulaire	23
Figure 1.11	Schéma d'une machine à fabriquer de la glace	24
Figure 1.12	photo de l'entrepôt frigorifique solaire à adsorption	25
Figure 1.13	Mode de fonctionnement d'une pompe à chaleur à adsorption	26
Figure 2.1	Grain de charbon actif (GCA)	28
Figure 2.2	Structure du charbon actif	28
Figure 2.3	Exemples de structures zéolites	31
Figure 3.1	Dispositif expérimental	37
Figure 3.2	Les adsorbants utilisés	39
Figure 3.3	Courbe de séchage des matériaux composites a: gel de silice+sel(LiBr) b: CAB+sel(LiBr)	40
Figure 4.1	Étude comparative de l'adsorption avec différents couples	45
Figure 4.2	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple Gel de silice-LiBr/eau)	47

## Liste des figures et des tableaux

---

Figure 4.3	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple Gel de silice- LiBr/méthanol)	47
Figure 4.4	transfert thermique à pression atmosphérique ( $r \approx 0$ et $r \approx 1,5\text{cm}$ ) pour le CAB	49
Figure 4.5	transfert thermique à pression atmosphérique ( $r \approx 0$ et $r \approx 1,5\text{cm}$ ) pour le CAL	49
Figure 4.6	transfert thermique à pression atmosphérique ( $r \approx 0$ et $r \approx 1,5\text{cm}$ ) pour le gel de silice	49
Figure 4.7	Transfert thermique pour les deux charbons actifs et gel de silice à pression atmosphérique ( $r = 1,5\text{cm}$ )	50
Figure 4.8	Transfert thermique à pression réduite $r = 1,5$ pour le CAB	50
Figure 4.9	Transfert thermique à pression réduite $r = 1,5$ pour CAL	51
Figure 4.10	Transfert thermique à pression réduite $r = 1,5$ pour le gel de silice	51
Figure 4.11	transfert thermique pour les 2 charbons actifs et gel de silice à pression réduite ( $r = 1,5\text{cm}$ ).	51
Figure 4.12	Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour les deux couples ;(a) : charbon actif/méthanol ;(b) : gel de silice-LiBr/eau	53
Figure 4.13	Résultats de la cinétique thermique	54
Figure 4.14	Résultats de la cinétique massique	54
Figure 4.15	Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice+LiBr/eau	56
Figure 4.16	Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice+LiBr/méthanol	56
Figure 4.17	Cinétique thermique et massique à T imposée et $T_s$ variable ;(a) : Gel de silice-LiBr/eau ; (b) : Charbon actif/méthanol; (c) : Gel de silice- LiBr/méthanol ; (d) : CAB-LiBr/méthanol	59
Figure 4.18	Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid ;(a) : Gel de silice-LiBr/eau ; (b) : Charbon actif/méthanol ; (c) : Gel de silice-LiBr/méthanol; (d): CAB- LiBr/méthanol	61
Figure 4.19	Cinétique d'adsorption durant la production du froid	61
Figure 4.20	Variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps	62
Figure 4.21	Cinétique thermique durant la production du froid	62

## Liste des figures et des tableaux

---

### Liste des tableaux

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption	48
Tableau 4.2 : Paramètres de l'équation d'Antoine	56
Tableau 4.3 : Chaleur isostériques d'adsorption	57
Tableau 4.4 : La quantité de froid produite	64

# Nomenclature

---

## Caractère

A	Potentiel de Polanyi	kJ/kg
A, B, C	Coefficient d'Antoine	(-)
COP	Coefficient de performance	(-)
D	Constante caractéristique du couple adsorbant/adsorbat	(-)
D	Coefficient caractéristique du couple adsorbant adsorbat	(-)
$E_o$	Energie caractéristique du solide	J/mol
$h_{ad}$	Chaleur isostérique d'adsorption	kJ/mol
$h_d$	Chaleur différentielle d'adsorption	kJ/mol
$h_{ad}^*$	Chaleur isostérique nette d'adsorption	kJ/mol
$h_{co}$	Chaleur de condensation	(-)
$h_{ads}$	Chaleur isostérique d'adsorption	kJ/mol
$K_f$	Constante de Freundlich	1/Pa
$K_L$	Constante de Langmuir	g/mol
K	Caractéristique de couple adsorbant/adsorbat	(-)
$L_v$	Chaleur latente de vaporisation	kJ/kg
$m_{asd}$	Masse adsorbée	kg
$N_A$	Quantité de gaz adsorbé	Kg
$N_B$	Quantité d'adsorbant solide	Kg
n	Paramètre ajustable de l'équation de D-A	(-)
P	Pression	Pa
$P^\circ$	Pression de saturation	Pa
$P_s$	Pression de saturation à la température T	Pa
$Q_{fr}$	Quantité de froid produite	kJ

## Nomenclature

---

Q	la quantité adsorbée par unité de masse du solide	(-)
Q <sub>m</sub>	la quantité adsorbée correspondante à la monocouche	mol
q <sub>fr</sub>	Quantité de froid par rapport à l'unité de masse	J/g
R	Constante des gaz parfaits	J/mol.K
T <sub>s</sub>	Température de saturation de l'adsorbat	K
T	Température d'adsorbant	K
T <sub>ads</sub>	Température d'adsorbant	K
T <sub>a</sub>	Température d'adsorption	K
T <sub>g</sub>	Température de régénération	K
T <sub>c</sub>	Température de condensation	K
T <sub>e</sub>	Température d'évaporation	K
T <sub>1</sub>	Température au niveau de la paroi	°C
T <sub>2</sub>	Température au niveau de l'axe	°C
T <sub>b</sub>	Température de bain	°C
V <sub>ini</sub>	Volume initiale	m <sup>3</sup>
V <sub>fin</sub>	Volume finale	m <sup>3</sup>
x	Quantité d'adsorbant	kg/kg
x <sub>0</sub>	Quantité maximale d'adsorption	kg/kg

### Caractères grecs

β	Le coefficient d'affinité	(-)
ΔG	Energie libre de Gibbs	J/K mole
ΔH	Enthalpie d'adsorption	kJ
Δm	Masse totale de réfrigérant	kg
θ	Taux de recouvrement	(-)
ρ	Masse volumique	kg/m <sup>3</sup>

# Nomenclature

---

## **Abréviations**

CAB : Charbon actif en bâtonnet

CAL : Charbon actif en lamelle

GS : Gel de silice

D-A : Dubinin-Astakhov

D-R : Dubinin-Raduskhevich

B.E.T : Brunauer, Emmett, Teller

CAB-LiBr : charbon actif bâtonnet- bromure de lithium

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

GCA : Grain de charbon actif

### Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail était de réaliser une synthèse de matériaux composites et d'étudier leurs capacités d'adsorption et leurs applications dans la production de froid. Cette étude passe par la mesure de la conduction thermique, les chaleurs d'adsorption ainsi les cinétiques thermique et massique durant le processus d'adsorption. La première étape a porté sur la préparation de matériaux composites obtenus par imprégnation de sel hygroscopique (LiBr) dans les pores du gel de silice (gel de silice-LiBr) et du charbon actif.

Après l'étape de préparation de matériaux composites, nous avons déterminé les paramètres intervenant dans le modèle d'équilibre d'adsorption utilisant l'équation de Dubinin-Astakhov. Les résultats obtenus dans cette étape montrent que les meilleurs résultats sont obtenus par l'adsorbant charbon actif-LiBr vis-à-vis du méthanol avec une capacité maximale de 0,348 kg/kg puis le couple charbon actif /méthanol ( $x_0=0,342$  kg/kg). La comparaison de la capacité d'adsorption entre le couple gel de silice-LiBr/eau et gel de silice-LiBr/méthanol a montré que c'est ce dernier qui a donné le meilleur résultat. Ceci nous permet de dire que pour les systèmes énergétiques à adsorption de réfrigération, les couples avec méthanol sont meilleurs que les couples avec d'autres adsorbats.

L'étude de la cinétique thermique a montré que le charbon actif bâtonnet à une meilleure conductivité thermique intrinsèque par rapport au gel de silice et au charbon actif lamelle. L'ordre décroissant des conductivités thermiques que nous avons obtenues à pression réduite a donné :  $(\lambda)_{CAB} > (\lambda)_{CAL} > (\lambda)_{\text{Gel de silice}}$

Dans la troisième partie, nous avons effectué l'étude simultanée de la cinétique thermique et massique durant l'adsorption avec température de paroi imposée, des couples charbon actif/méthanol et gel de silice-LiBr/eau.

Durant les premières minutes de l'adsorption, on a constaté qu'avec le couple CA/méthanol on atteint un pic de température plus important (83°C) qu'avec le couple gel-LiBr/eau. Par ailleurs, les maxima de température sont atteints au bout de 16 minutes pour le couple CA/méthanol et 19 minutes pour le couple gel-LiBr/eau. Ceci s'explique par la quantité de réfrigérant adsorbée qui est plus importante pour le premier couple ainsi qu'un meilleur transfert de chaleur et de masse.

## Conclusion Générale

---

Cette étude a, également montré que la température d'équilibre (température de paroi) est atteinte plus rapidement avec le couple CA/méthanol (260 minutes contre 310 minutes) à cause d'une meilleure conductivité thermique.

Le calcul des chaleurs isostériques d'adsorption a montré que l'adsorption de l'eau par le composite gel-LiBr libère plus de chaleur que l'adsorption du méthanol.

Enfin, l'étude de la production de froid par utilisation de l'adsorption a permis de constater que c'est le couple CA-LiBr/méthanol qui donne le meilleur résultat quantitativement, avec valeur de 231 J/g d'adsorbant contre 216 J/g pour le couple CA/méthanol, 139 J/g pour le couple gel-LiBr/méthanol et enfin, 131 J/g pour le couple gel-LiBr/eau.

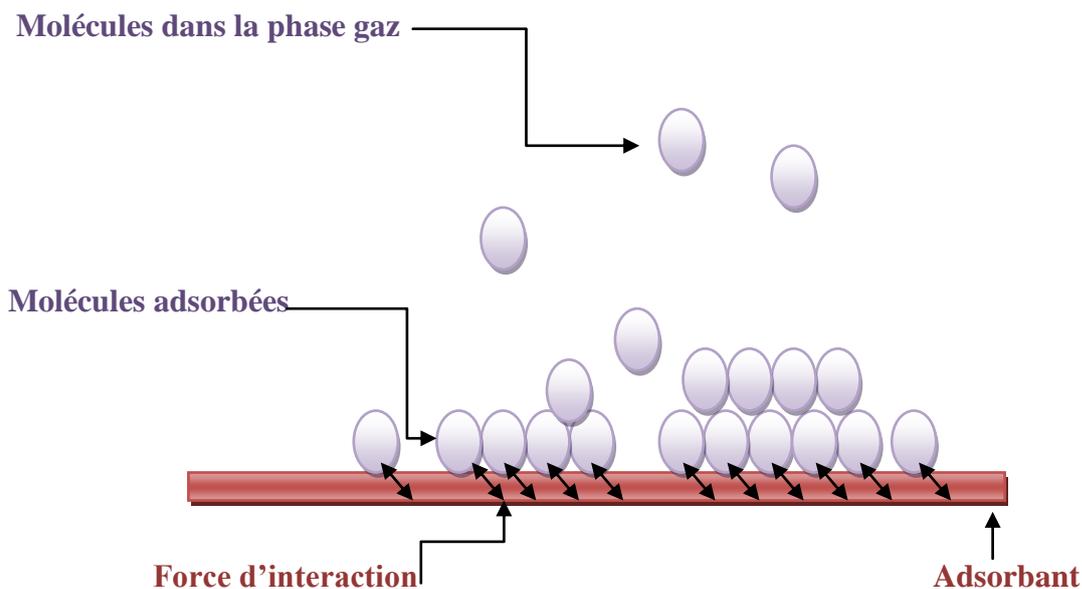
On a, également constaté les faits suivants :

- Une cinétique de production de froid plus rapide dans le cas du charbon actif en raison d'un meilleur transfert de chaleur et de masse.
- L'ajout de sel au charbon a amélioré les performances de ce dernier.

Comme l'utilisation de phénomène d'adsorption est très importante dans l'étude des machines frigorifiques à adsorption et dans des domaines très variés, Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'étude thermodynamique de ce phénomène et ces aspects.

## 1.1. Phénomène d'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 (figure 1.1). Les molécules de gaz s'adsorbent selon divers processus plus ou moins complexes et intenses. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption. L'adsorption est un processus exothermique et réversible [8].



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

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux types :

### **1.1.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique ou la physisorption 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 [8]. L'adsorption physique se produit sans la modification dans la structure moléculaire. Et est parfaitement réversible c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées, en diminuant la pression ou en augmentant la température.

### **1.1.2. 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 du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Dans tous les cas, l'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire, et contrairement à l'adsorption physique.

On considère, de façon très schématique, qu'il y a deux types d'adsorption chimique qui dépendent de la nature des molécules à adsorber: l'adsorption dissociative et l'adsorption associative [8].

#### **1.1.2.1. 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 qui s'associeront aux valences libres de la surface métallique pour créer de nouvelles liaisons; c'est le cas de l'hydrogène lorsqu'il s'adsorbe sur le platine.

#### **1.1.2.2. 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 deux nouvelles liaisons covalentes; cette adsorption est dite associative.

## 1.2. Équilibre d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [9]. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des courbes isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [9]. La quantité de gaz adsorbée par masse du solide dépend de la pression d'équilibre, de la température et la nature du système Gaz-Solide; ainsi nous pouvons écrire :

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

$N_A$  : quantité de gaz adsorbé.

$N_B$  : quantité d'adsorbant solide.

$\theta$  : Taux de recouvrement

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

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

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

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

$P^0$ : la pression de saturation à la température T.

Les isothermes d'adsorption expérimentales sont souvent représentées sous forme graphique en traçant la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. 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 [10].

Les formes des isothermes d'adsorption ont fait l'objet d'une classification proposée 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 de l'isotherme, le rayon moyen des pores et l'intensité des interactions entre les couples adsorbat-adsorbant.

### 1.2.1. Classification des isothermes

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité adsorbée ( $N_A$ ) en fonction de la pression relative ( $p/p_0$ ) à l'équilibre à température donnée.

Les isothermes d'adsorption sont obtenues en réalisant plusieurs points d'équilibre.

Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC. La forme générale de ces isothermes est présentée sur la Figure (1.2) [11].

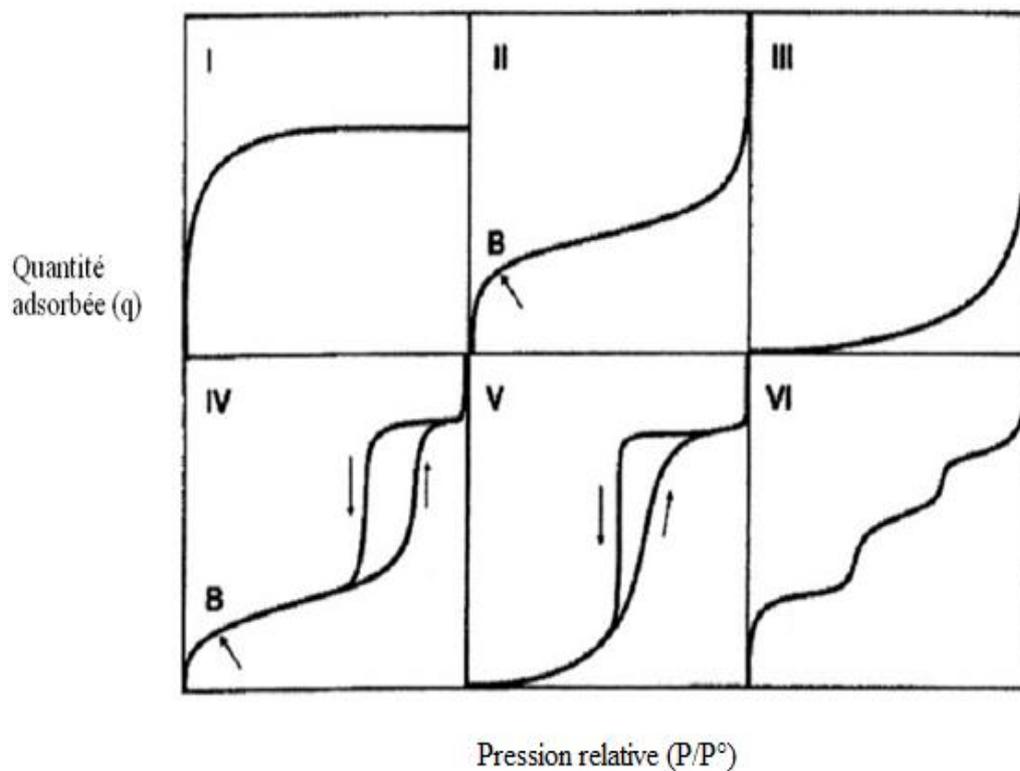


Figure 1.2 : Les différents types d'isotherme de physisorption de gaz selon la classification d'IUPAC [12]

Les isothermes de **type I** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents [8]. Ce type traduit l'adsorption en monocouche [11].

Les isotherme réversibles de **type II** : sont obtenues avec des solides non poreux ou macroporeux (taille de pore >50 nm), c'est une adsorption en multicouche, représentant beaucoup de cas [11].

Les isothermes réversibles de **type III** caractérisés par une énergie d'adsorption égale ou inférieure à l'énergie de liquéfaction du gaz. Ce type d'isotherme est relativement rare [11].

L'isotherme de **type IV** est caractéristique des solides présentant des mésopores (2 nm < taille des pores < 50 nm). Elle peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète [9].

Les isothermes de **type V** Elles se rencontrent dans certains solides poreux pour lesquels les interactions adsorbant-adsorbat sont faibles ; elles sont rares [9].

L'isotherme de **type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène [11]. On cite comme exemple le butanol sur le silicate d'aluminium [13].

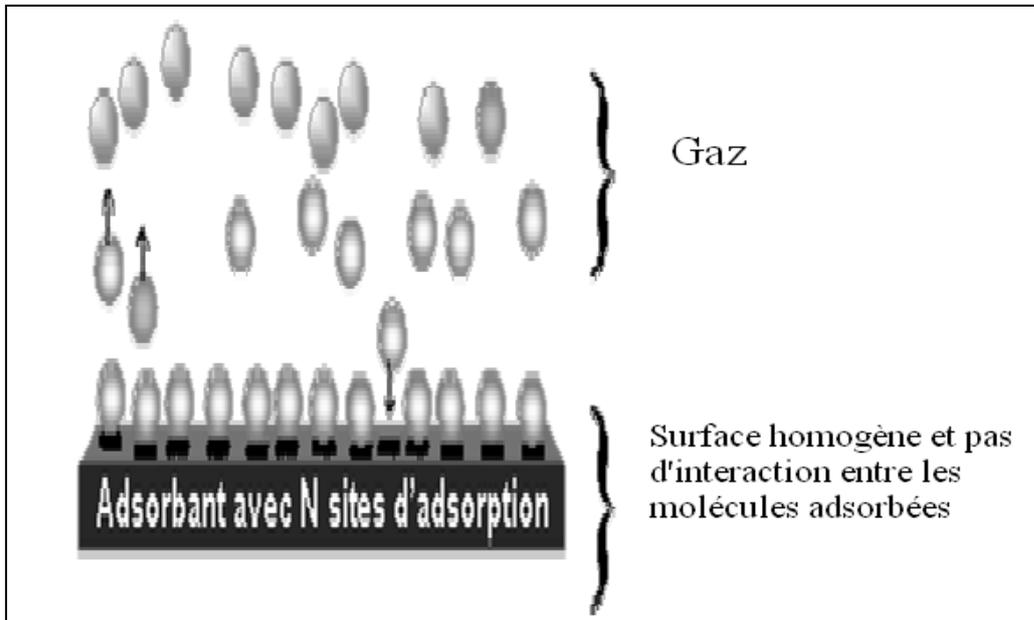
### 1.3. Modèle d'adsorption

L'adsorption des équilibres sont introduits pour décrire le processus d'adsorption et plusieurs équations d'état connues sous le nom isothermes de l'adsorption sont proposées. Plusieurs théories et modèles de base ont été utilisés et développés pour définir les différents types d'isothermes principales de processus d'adsorption et sont énumérés ci-dessous [14] :

#### 1.3.1. Modèle de Langmuir

Langmuir (1918) a développé le modèle d'adsorption monomoléculaire fondé sur des bases théoriques. Les hypothèses pour la validité de cette isotherme d'adsorption sont les suivant :

- ✓ La chaleur d'adsorption est la même pour toutes les molécules d'adsorbat.
- ✓ L'adsorption se produit en une seule couche c'est-à-dire si une molécule d'adsorbat arrive sur une surface déjà occupée par une molécule adsorbée, elle sera immédiatement réfléchi (Figure 1. 3).
- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [15].



**Figure 1.3 : Représentation schématique du modèle d'adsorption en monocouche**

Langmuir a établi une équation de la forme :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (1.4)$$

Avec

$K_L$  : constante de Langmuir.

$Q$  : la quantité adsorbée à la pression partielle  $P$ .

$Q_m$  : la quantité adsorbée correspondante à la monocouche.

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers. Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène. [9]

### 1.3.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation générale qui a été proposée par Freundlich [16] :

$$Q=K_f C^{1/n} \quad (1.5)$$

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

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

$K_f$  : Constante empirique de Freundlich.

n : Constante empirique.

### 1.3.3 Modèle de B.E.T.

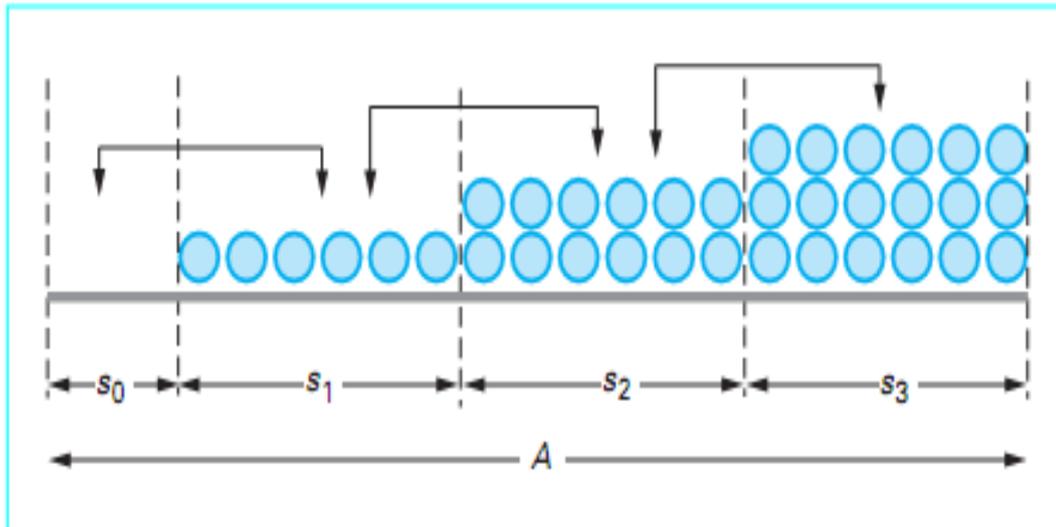
En 1938, Brunauer, Emmett et Teller s'appuyèrent sur la théorie de Langmuir pour tenter de décrire quantitativement les isothermes d'adsorption physique du type II, caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire [17].

Ils considèrent que, en présence d'une substance adsorbable, la surface A de l'adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces  $s_0, s_1, s_2, s_3, \text{etc.}$  (figure 1.4), sur lesquelles sont adsorbées respectivement 0, 1, 2, 3, etc. couches de molécules [18].

Les molécules adsorbées dans une couche sont supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche, ce qui permet de considérer l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées, et conduit à une notion statistique de la couche monomoléculaire.

Brunauer, Emmett et Teller admettent les hypothèses de base de Langmuir :

- La surface est énergétiquement homogène.
- Pas d'interaction latérale 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 [18].



**Figure 1.4 Représentation schématique d'un film adsorbé à la surface d'un solide**

Les hypothèses supposées conduisent à une relation sous forme :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{C \cdot x}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (1.6)$$

Avec  $x = \frac{P}{P^0}$

$Q$  : quantité de gaz adsorbée à la pression  $P$ .

$Q_m$  : quantité de gaz adsorbée à la monocouche.

$P^0$  : pression de vapeur saturante, à la température de l'adsorbant.

$C$  : constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche  $E_1$ , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbant  $E_L$ , à la température  $T$  de l'adsorption et à la constante molaire des gaz  $R$  selon la relation :

$$C = \exp \left[ \frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \quad (1.7)$$

L'équation de B.E.T peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{x}{Q(1-x)} = \frac{(C-1)x}{C \cdot Q_m} + \frac{1}{C \cdot Q_m} \quad (1.8)$$

La linéarisation de l'équation de B.E.T donne une droite de pente  $\frac{(C-1)}{C.Q_m}$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{(C.Q_m)}$ .

La linéarité de l'équation BET n'est en général, observée que dans un intervalle de pression relative limité tel que :

$$0.05 < P/P^\circ < 0.35 \quad (1.9)$$

### 1.3.4. Modèle de Polanyi

Dans les travaux sur la théorie de l'adsorption, Polanyi a utilisé comme potentiel d'adsorption, la fonction suivante :

$$A = RT \log (P_s/P) \quad (1.10)$$

Où

$P_s$  : Pression de saturation à la température T

P : Pression d'équilibre

Il est défini comme étant le travail effectué par les forces d'adsorption pour faire passer une molécule de la phase gazeuse sous la pression  $P_s$  jusqu'à l'état correspondant à la molécule adsorbée sous la pression P et à la même température. Polanyi a montré expérimentalement, que la courbe A en fonction de  $av$  (ou a est la masse adsorbée en g/g et v le volume molaire de l'adsorbant dans la phase adsorbée) ne dépend pas de la température, pour un système adsorbant/adsorbat donnée ; Ce qui se traduit mathématiquement par [19] :

$$(\delta A / \delta T)_{av} = 0 \quad (1.11)$$

### 1.3.5. Modèle de Dubinin

#### 1.3.5.1. Origine de la théorie de Dubinin

La théorie de remplissage des micropores développée par M.M.Dubinin dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'avantage majeur de cette équation vient du fait qu'elle utilise des paramètres

bien définis indépendants de la température à l'exception de  $P_0$ , ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de donnée.

L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [20].

$$A = RT \ln \left( \frac{P^0}{P} \right) = -\Delta G \quad (1.12)$$

Ce potentiel représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide (à température  $T$  et à pression de saturation  $P^0$ ) et l'état adsorbé (à température  $T$  et à pression d'équilibre  $P$ ).

La théorie de Dubinin, essentiellement utilisée 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 adsorbant-adsorbant donné, on obtient une seule courbe, appelée courbe caractéristique, si l'on représente le taux d'adsorption  $N_a/N_{a0}$  en fonction de  $A$ .

De plus, pour un adsorbant donné, les courbes caractéristiques de différents adsorbats peuvent être superposées au moyen d'un paramètre spécifique  $\beta$  appelé coefficient d'affinité. Par convention, le benzène est la référence et  $\beta(C_6H_6) = 1$ . L'influence de l'adsorbant est reflétée par le paramètre  $E_0$ , appelé énergie caractéristique du solide.

Ce dernier est une fonction inverse de la largeur  $L$  des pores [21] qui est donnée par :

$$L = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (1.13)$$

### a- Équation de Dubinin et Radushkevich (D-R)

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs. Sous sa forme moderne, l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit [14, 22] :

$$N_a = N_{a_0} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (1.14)$$

$N_{a0}$  : la quantité limite que l'adsorbant peut adsorber.

$\beta$  : Le coefficient d'affinité.

$E_0$  : l'énergie caractéristique du solide.

L'équation de D-R peut, également s'écrire [23] :

$$x = x_0 \exp \left[ -k \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^2 \right] \quad (1.15)$$

Avec

$x$  : quantité d'adsorbant

$x_0$  : quantité maximum que l'adsorbant peut adsorber.

$T_s$  : température de saturation de l'adsorbat correspondant à la pression qui règne dans le système (K).

$T$  : température d'adsorbant (K).

$K$  : Caractéristique de couple adsorbant/adsorbat.

Elle peut aussi s'écrire :

$$x = x_0 \exp \left[ -D \left( T \ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] \quad (1.16)$$

$P_s$  : pression de saturation de l'adsorbat (Pa).

$P$  : pression du système (Pa).

### **b-Équation de Dubinin et Astakhov (D-A)**

En 1971, Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation (1.16) en introduisant un exposant  $n$  variable, ce qui permet de décrire l'adsorption par les zéolithes. Cette nouvelle équation dite de Dubinin-Astakhov (DA) s'écrit [14].

$$N_a = N_{a_0} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (1.17)$$

L'exposant  $n$  reflète l'hétérogénéité des pores. En effet, plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène. Dans le cas des charbons actifs, il est normalement compris entre 1.5 et 3, la valeur  $n = 2$  étant la plus fréquente (D-R). Même si l'équation de Dubinin-Astakhov a été souvent appliquée à l'adsorption sur des solides microporeux, il a été démontré que cette approche est également valable pour décrire l'adsorption sur des surfaces non-poreuses.

Ainsi Critoph [24], Jing et Exell [25] et Anyanwu et Ogueke [26] ont utilisé le modèle de (D-A) ou (D-R) pour la modélisation de l'adsorption des différents couples adsorbant-adsorbant pour l'évaluation des cycles de réfrigération.

#### 1.4. Chaleur d'adsorption

L'adsorption est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur. Dans l'adsorption physique, il est égal à la chaleur latente de condensation de l'adsorbant, augmentée de la chaleur de mouillage de l'adsorbant. La chaleur de mouillage n'intervient pleinement que pour les premières molécules adsorbées et l'on constate que la chaleur d'adsorption diminue au fur et à mesure de l'adsorption, pour finalement se rapprocher de la chaleur de condensation. La connaissance de cette valeur est importante pour la simulation des procédés, car elle intervient dans les bilans enthalpiques ou bilans de chaleur [27].

Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre, on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.18)$$

que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative.

On distingue trois types de chaleurs d'adsorption :

- la chaleur intégrale d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté.
- la chaleur différentielle d'adsorption  $h_d$  qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée [14].
- La chaleur isostérique d'adsorption qui est une propriété spécifique combinée d'un couple adsorbant-adsorbant. Elle est un contributeur majeur aux inventaires de chauffage et de

réfrigération par adsorption et les systèmes de stockage de gaz ainsi que des exigences de refroidissement des pompes à chaleur à adsorption [28] .

La chaleur isostérique  $h_{ad}$  d'adsorption correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant. Huckel a montré que la chaleur isostérique d'adsorption, qu'il a initialement appelée chaleur isothermale d'adsorption, était liée à la chaleur différentielle d'adsorption  $h_d$  par la relation :

$$h_{ad} = h_d + RT \quad (1.19)$$

Le terme "RT" représente le travail effectué par une mole lors de l'adsorption. D'un point de vue pratique, c'est la chaleur différentielle d'adsorption qui a le plus d'intérêt puisque c'est elle que l'on doit prendre en compte pour les calculs des unités d'adsorption. Elle peut être facilement déduite de la connaissance de la chaleur isostérique d'adsorption, qui elle-même peut être facilement évaluée à partir des équilibres d'adsorption. Rappelons que l'isostère représente la variation de la pression partielle P (ou de la pression relative P/Po) du soluté en fonction de la température, la quantité de soluté fixée à la surface restant constante.

La loi de Clausius-Clapeyron permet d'écrire :

$$\frac{\partial \ln p_0}{\partial T} = \frac{h_{co}}{RT^2} \quad (1.20)$$

Par ailleurs, par définition même de la chaleur isostérique d'adsorption, nous avons :

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{h_{ad}}{RT^2} \quad (1.21)$$

La seule différence par rapport à l'équation précédente est le remplacement de la chaleur de condensation ( $h_{co}$ ) par la chaleur isostérique d'adsorption  $h_{ad}$ .

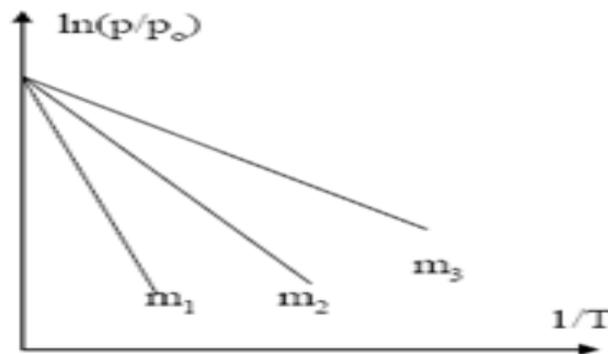
En retranchant membre à membre les équations (1.19) et (1.20), il vient :

$$\frac{\partial \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\partial T} = \frac{(h_{ad} - h_{co})}{RT^2} = \frac{h_{ad}^*}{RT} \quad (1.22)$$

$h_{ad}^*$  est appelé chaleur isostérique nette d'adsorption.

On peut la déterminer à partir de la pente des isostères [ $\ln (P/P_0)$  en fonction de  $1/T$ ]. La relation de Huckel permet de relier la chaleur différentielle et la chaleur isostérique nette [14].

$$h_d = h_{ad}^* + h_{co} - RT \quad (1.23)$$



$$m_1 < m_2 < m_3$$

**Figure 1 .5 : Diagramme de Huckel montrant les isostères nettes d'adsorption**

## 1.5. Applications énergétiques

Les principales applications énergétiques du phénomène d'adsorption sont la production du froid (réfrigération et climatisation) et la production de la chaleur (pompe à chaleur).

L'étude de la conversion de l'énergie thermique, pour un processus de production de froid faisant intervenir des échanges entre 3 phases, vapeur, liquide et solide fait appel à des disciplines variées [29], en particulier la thermique, l'énergétique et la physico-chimie des surfaces (phénomènes d'adsorption).

### 1.5.1. Système de réfrigération

Fournir du froid à un corps ou à un milieu, c'est lui extraire de la chaleur, ce qui se traduit par un abaissement de sa température et aussi, bien souvent, par des changements d'états : condensation, solidification, etc. Ce sont ces effets du froid qui sont, dans leur grande diversité, au service de l'homme moderne. Les machines frigorifiques permettent, moyennant un apport énergétique, d'extraire de la chaleur aux milieux à refroidir. Elles rejettent cette chaleur, accompagnée de l'équivalent thermique de l'énergie reçue, à température plus élevée, dans le milieu ambiant. Ces machines peuvent aussi être utilisées comme systèmes de chauffage. Si le froid qu'elles produisent alors est généralement sans utilité (on se contente de prélever de la chaleur dans un milieu où celle-ci est gratuite: air, eau ou processus industriel), c'est la chaleur rejetée à température plus élevée qui est utilisée. Il s'agit alors de ce que l'on

dénomme communément une pompe à chaleur dont les principes de fonctionnement, et souvent la technologie, sont semblables à ceux des machines frigorifiques [30].

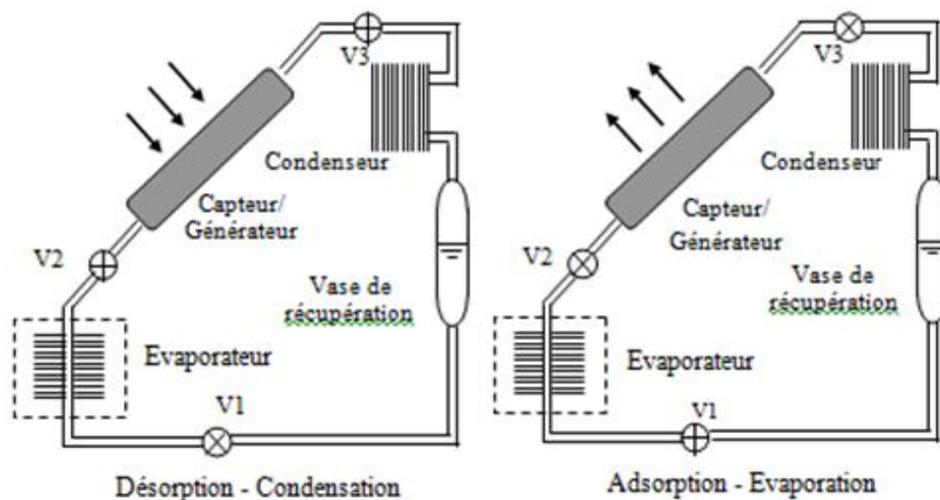
### 1.5.1.1. Description d'une machine frigorifique à adsorption

Le fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption à cycle intermittent se compose de deux phases :

- Phase de régénération –condensation
- Phase d'adsorption - évaporation

La figure (1.6) présente un schéma du système .Le principe de fonctionnement consiste en deux demi- cycles.

Le fonctionnement du système peut être décrit, pour un cycle idéal, sur le diagramme (P, T) ou (T, m) présentés sur la figure (1.7).



**Figure 1.6 : Schéma d'une machine frigorifique à adsorption à fonctionnement intermittent**

#### a- Principe de fonctionnement du cycle

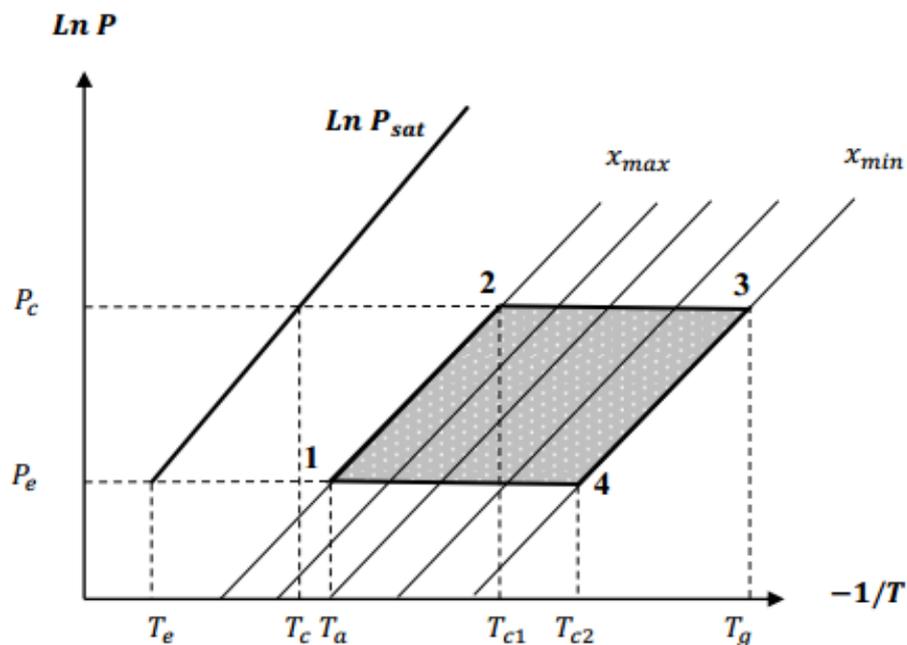
##### ▪ Cycle (P, T) [31]

La machine frigorifique fonctionne selon un cycle thermique à adsorption basé sur le principe de la réversibilité de l'adsorption physique (fixation de la vapeur du fluide frigorigène « adsorbat » sur l'adsorbant lorsqu'il est refroidi et libération de celle-ci lorsqu'il est chauffé). A l'équilibre thermodynamique, le système est divariant. Cela signifie que la

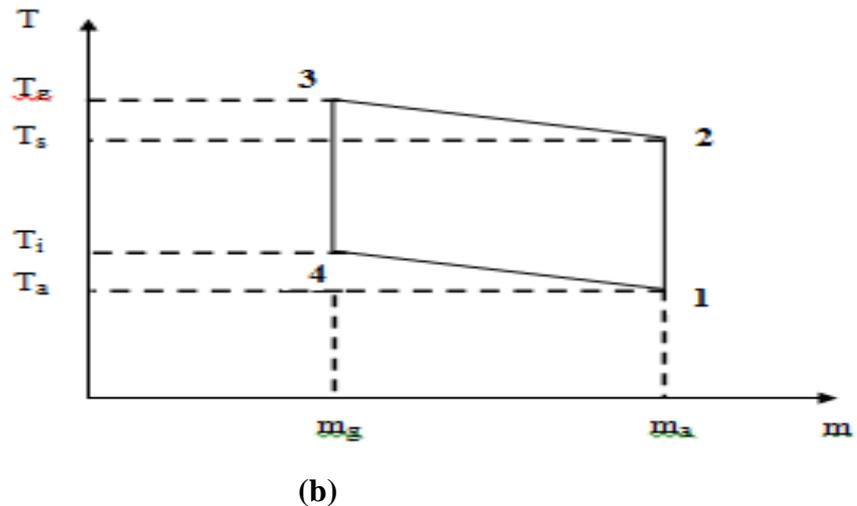
concentration de fluide frigorigène adsorbée  $x$  à l'équilibre, est une fonction de la température  $T$  et de la pression  $P$ . L'équilibre peut être décrit soit par :

- Des isobares d'adsorption donnant, pour des pressions constantes, la concentration adsorbée en fonction de la température
- Des isothermes d'adsorption (température constantes) donnant la concentration adsorbée en fonction de la pression, pour plusieurs températures de l'adsorbant ;
- Des isostères (concentration d'adsorption  $x$  adsorbée constante) donnant, pour plusieurs concentrations adsorbée constantes, la pression  $P$  en fonction de la température  $T$ .

Le cycle à adsorption figure (1.7) est représenté généralement dans un diagramme de Clausius-Clapeyron ( $\ln P, -1/T$ ).



(a)



**Figure 1.7 : Cycle d'une machine frigorifique à adsorption**  
 ((a): cycle (P, T), (b) : cycle (T, m) )

Ce cycle dit idéal, représente l'évolution de l'état du mélange adsorbant/adsorbat contenu dans le générateur (adsorbeur/désorbeur). Chaque cycle comprend deux phases principales régissant le fonctionnement : une phase de chauffage du mélange adsorbant/adsorbat et une autre de refroidissement du même mélange.

- **Phase de chauffage isostérique (1-2)**

Au début du cycle (point 1), le mélange adsorbant /adsorbat est à sa température minimale  $T_a$  (température ambiante ou température d'adsorption) et la pression du système est la même que la pression de saturation de l'adsorbat à la température de l'évaporation  $T_e$  (pression d'évaporation  $P_e = P_{\text{sat}}(T_e)$ ). A cette étape, le générateur est relié à la source chaude, et est isolé du condenseur par la fermeture d'une vanne.

La chaleur apportée chauffe le générateur, augmente la température et la pression du système de manière isostérique le long de  $x_{\text{max}}$  (figure 1.8). Cette phase de pressurisation s'achève dès que la pression devient égale à celle qui règne dans le condenseur  $P_c$  (point 2). La température atteinte est dite température seuil de désorption  $T_{cl}$ . Cette phase est équivalente à « la compression » dans le cycle de compression classique.

- **Phase de désorption-condensation (2-3)**

Une fois que la pression du mélange dans le générateur atteint la pression de saturation correspondant à la température  $T_c$  du condenseur, ce dernier est mis en communication avec

l'adsorbeur (point 2). Durant cette phase l'adsorbant rejette le fluide qu'il contient et diminue ainsi sa concentration en adsorbat.

La désorption s'achève au point 3 quand l'adsorbant atteint la température maximale  $T_g$  (température de régénération) fixée pour le cycle correspondant. Le condensat est évacué vers l'évaporateur par simple gravité lors de sa formation.

Cette phase est généralement appelée régénération car c'est elle qui rend l'adsorbeur propice à une nouvelle phase de production frigorifique ; elle est équivalente à « la condensation » dans le cycle de compression classique.

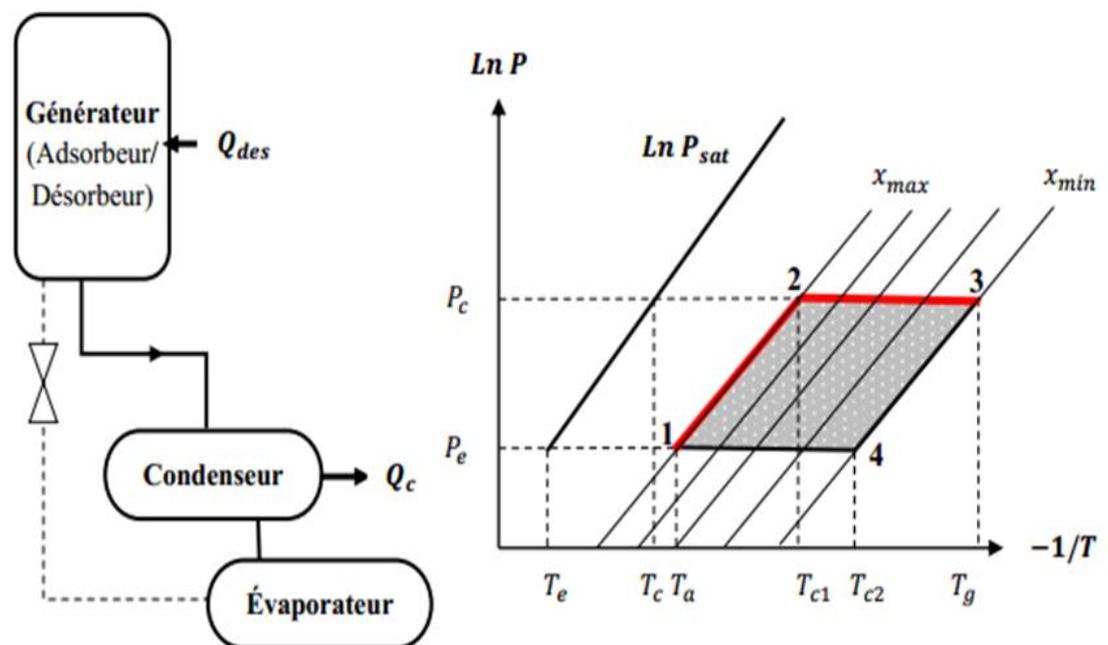


Figure 1.8 : Phase de chauffage

#### ▪ Phase de refroidissement isostérique (3-4)

On isole le générateur par la fermeture de la vanne. Le refroidissement du mélange adsorbant /adsorbat commence au point 3, où la température et la pression diminuent jusqu'à ce que la pression devienne égale à celle qui règne dans l'évaporateur. La température atteinte est dite température seuil d'adsorption  $T_{c2}$  (point 4). La concentration du fluide adsorbée reste constante dans cette phase et est égale à  $x_{min}$  (figure 1.9). Cette phase est équivalente à « la détente » dans le cycle de compression classique.

### ▪ Phase d'adsorption –évaporation (4-1)

Cette étape est celle de la production de froid à  $T_e$ . Elle est due à l'évaporation du fluide frigorigène qui est aspiré depuis l'adsorbeur. Ce dernier est toujours refroidi par contact avec de chaleur à  $T_a$ . Le processus continue jusqu'à ce que la température de l'adsorbeur rejoigne cette dernière. Dès lors, un nouveau cycle peut commencer.

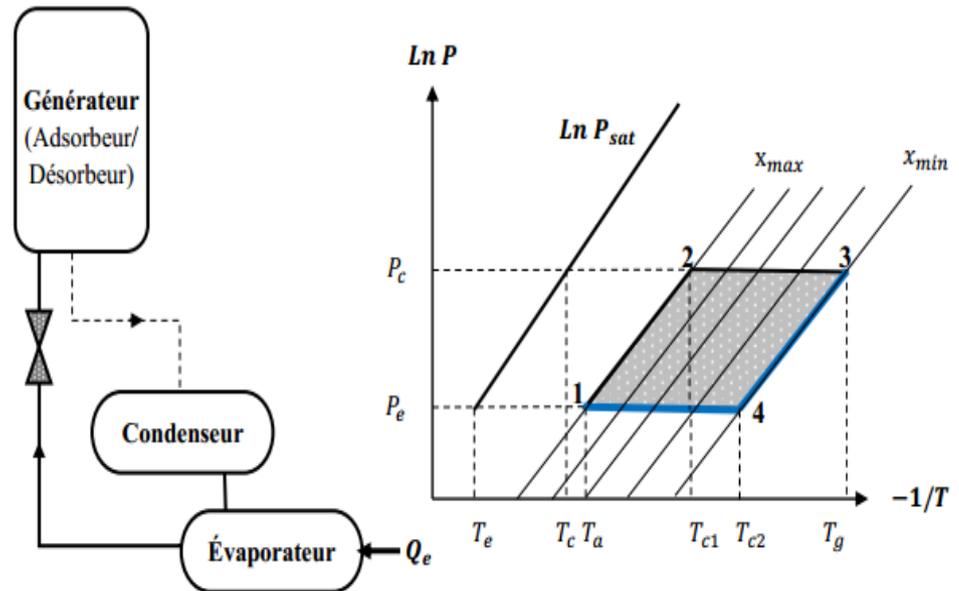


Figure 1.9 : Phase de refroidissement

Le cycle thermodynamique est donc totalement défini par les quatre températures de fonctionnement :

- $T_a$  : température d'adsorption ; c'est la température minimale atteinte par le mélange adsorbant /adsorbat.
- $T_g$  : température de régénération ; c'est la température maximale atteinte par le mélange adsorbant/adsorbat.
- $T_c$  : température de condensation.
- $T_e$  : température d'évaporation.

La conception et les choix technologiques des machines frigorifiques à adsorption sont guidés par la volonté d'une optimisation de ce quadruplet de température. Vu l'alternance des

phases (désorption-condensation et adsorption–évaporation), l'évaporation n'a lieu que pendant une partie du cycle, c'est pourquoi il est appelé intermittent. Cette intermittence est synchronisée avec celle de la source énergétique.

## **1.5.2. Différents systèmes frigorifiques**

### **1.5.2.1. Système solaire**

La réfrigération solaire à adsorption a connu beaucoup de succès, les développements des réfrigérateurs solaires à adsorption est l'un des principaux axes de recherche appliquée de ces dernières années.

Les systèmes de réfrigération solaires à adsorption sont importants pour répondre aux besoins des exigences de refroidissement tels que le conditionnement d'air, la fabrication de glace et la préservation des médicaments et des aliments dans les zones reculées. Ils sont aussi silencieux, non-corrosif et écologique. Par ailleurs, ils sont autonomes énergétiquement et ne nécessitent aucun appoint électrique ni pièce mobile comme une pompe ou compresseur. Différents systèmes de refroidissement à énergie solaire ont été largement testés, mais ces systèmes ne sont pas encore prêts à rivaliser avec le système connu de compression de vapeur. Pour ces raisons, les activités de recherche dans ce secteur sont encore en augmentation pour résoudre les problèmes techniques, économiques et environnementaux. Un certain nombre de tentatives ont été faites par les chercheurs pour améliorer les performances des sous-systèmes d'adsorption solaires [14].

### **1.5.2.2. Systèmes à un seul et deux lits d'adsorbant**

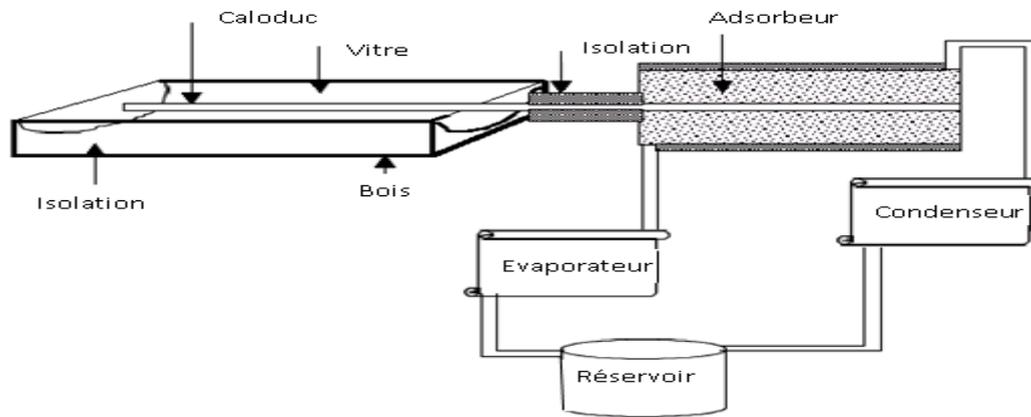
Le système à un seul lit d'adsorbant fonctionne avec un cycle intermittent et la production de froid est limitée à une partie du cycle. Avec un système à deux lits, le fonctionnement frigorifique est quasi-continu et assuré par le double effet [4].

## **1.5. 3. Quelques prototypes**

### **1.5.3.1. Machine frigorifique couplé à un caloduc annulaire**

Le travail proposé par Bakkas et col [32], consiste à étudier le couplage d'un caloduc annulaire à eau à un capteur solaire à concentration type CPC et avec un adsorbeur en forme cylindrique, qui contient le couple charbon actif/ammoniac (figure 1.10). En effet, le caloduc constitue un moyen très précieux de transport et de régulation d'énergie.

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



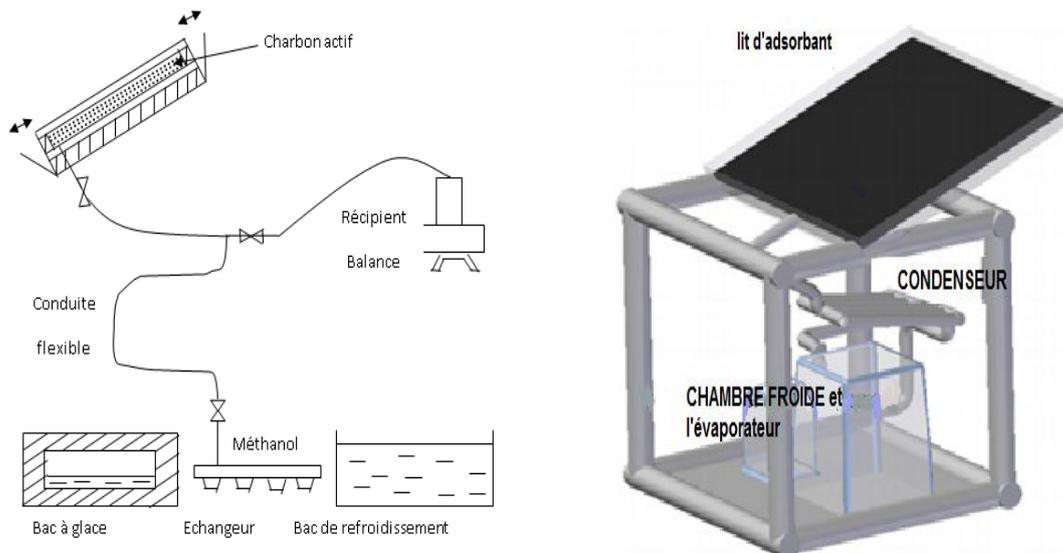
**Figure 1. 10 : Machine frigorifique couplé à un caloduc annulaire [32]**

### 1.5.3.2. Machine solaire autonome à fabriquer de la glace

En vue de la réalisation d'une machine à adsorption à cycle intermittent journalier qui utilise le couple charbon actif /méthanol, une machine solaire à fabriquer de la glace a été étudiée par Medeni et col [33].

Elle est très simple puisque le même échangeur sert tantôt d'évaporateur, tantôt de condenseur (figure 1.11). La gestion du système consiste uniquement à déplacer cet échangeur entre le bac à glace isolé thermiquement et une réserve d'eau à température ambiante; aucune vanne n'est nécessaire.

La machine proposée par Medeni et col, produit journallement 4 Kg de glace en été avec un coefficient de performance solaire  $COP_s$  de 0,15.

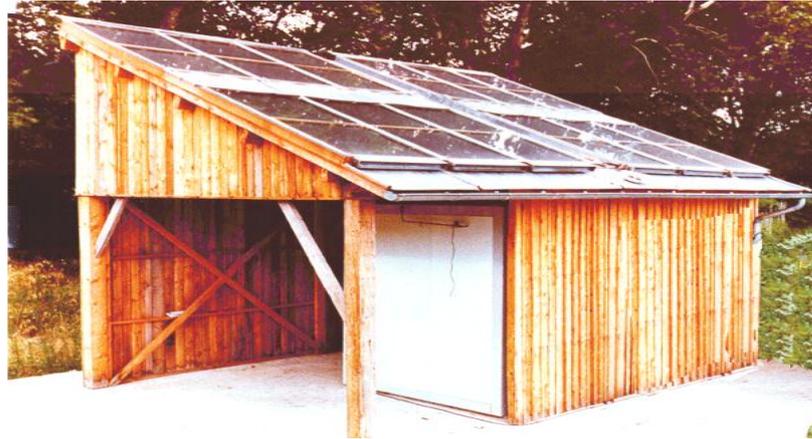


**Figure 1.11: Schéma d'une machine à fabriquer de la glace [33].**

### 1.5.3.3. Prototypé utilisant le couple zéolithe- eau

Meunier, un des pionniers dans le domaine de l'adsorption, a étudié théoriquement et expérimentalement le couple zéolithe eau et montré que ce couple est le plus adapté pour l'obtention de températures supérieures ou égales à  $0^{\circ}\text{C}$ . Son équipe a réalisé deux installations expérimentales [34]:

- Une glacière solaire de volume 150 litres. Le capteur, de surface égale à  $0.8\text{ m}^2$ , contient 23kg de zéolithe13X. La quantité moyenne de glace produite à l'évaporateur est de 7.5 kg par  $\text{m}^2$  de capteur. Le coefficient de performance solaire obtenu est de l'ordre de 0,1.
- Grenier et al ont étudié un entrepôt frigorifique de volume  $12\text{ m}^3$  muni de 24 capteurs plans dont la surface totale est  $20\text{ m}^2$ . Les performances ont montré que le COP solaire est toujours voisin de 0,1; il correspond à une production de glace dans l'évaporateur de 7kg par  $\text{m}^2$  de capteur et permet de maintenir un écart de  $20^{\circ}\text{C}$  entre la température ambiante et les produits entreposés dans la chambre froide.



**Figure1.12: photo de l'entrepôt frigorifique solaire à adsorption [34]**

#### **1.5.4. Pompe à chaleur à adsorption**

Les pompes à chaleur à adsorption qui ont l'avantage d'être écologique, assurent le chauffage et le refroidissement en utilisant des sources d'énergie thermiques tels que l'énergie solaire et géothermique ou la chaleur résiduelle des procédés industriels [35].

La pompe à chaleur est une solution de chauffage et de production d'eau chaude particulièrement efficace en matière énergétique [36].

##### **1.5.4.1. principe de fonctionnement**

La pompe à chaleur à adsorption fonctionne avec des corps solides comme le charbon actif, le gel de silice ou la zéolithe. La zéolithe a, la propriété d'aspirer la vapeur d'eau et de la lier (adsorber) en cédant de la chaleur présentant une température pouvant aller jusqu'à 300°C environ. On parle de réaction exothermique. La figure (1.13) représente une version possible de ce type de machine. Un système de vide est indispensable pour les pompes à chaleur à adsorption.

Dans la première phase (la phase de désorption), un brûleur à gaz (2), par exemple, fournit de la chaleur à l'échangeur de chaleur contenant l'adsorbant (1). L'eau liée au solide est libérée sous forme de vapeur qui se dirige vers le second échangeur de chaleur (3). Cet échangeur de chaleur a une fonction double : dans la première phase, il cède au chauffage la chaleur dégagée par la condensation de la vapeur. Cette première phase est terminée lorsque l'adsorbant ne contient plus d'eau (un degré d'assèchement désiré est atteint et que l'eau s'est condensée sur le second échangeur de chaleur).

La seconde phase commence lorsque l'échangeur de chaleur (3) agit comme évaporateur en amenant à l'eau la chaleur de la nature. Comme il règne dans cette phase des pressions absolues de l'ordre de 6 bars environ dans l'appareil, le fluide frigorigène est vaporisé par absorption de chaleur de la nature. La vapeur d'eau retourne à l'échangeur de chaleur (1) et y est adsorbée à nouveau. La chaleur dégagée par adsorption est dirigée vers le chauffage par l'échangeur de chaleur (1). Lorsque la vapeur d'eau a été entièrement adsorbée, un cycle complet est bouclé. La pompe à chaleur à adsorption destinée au chauffage des maisons individuelles est actuellement en développement [36].

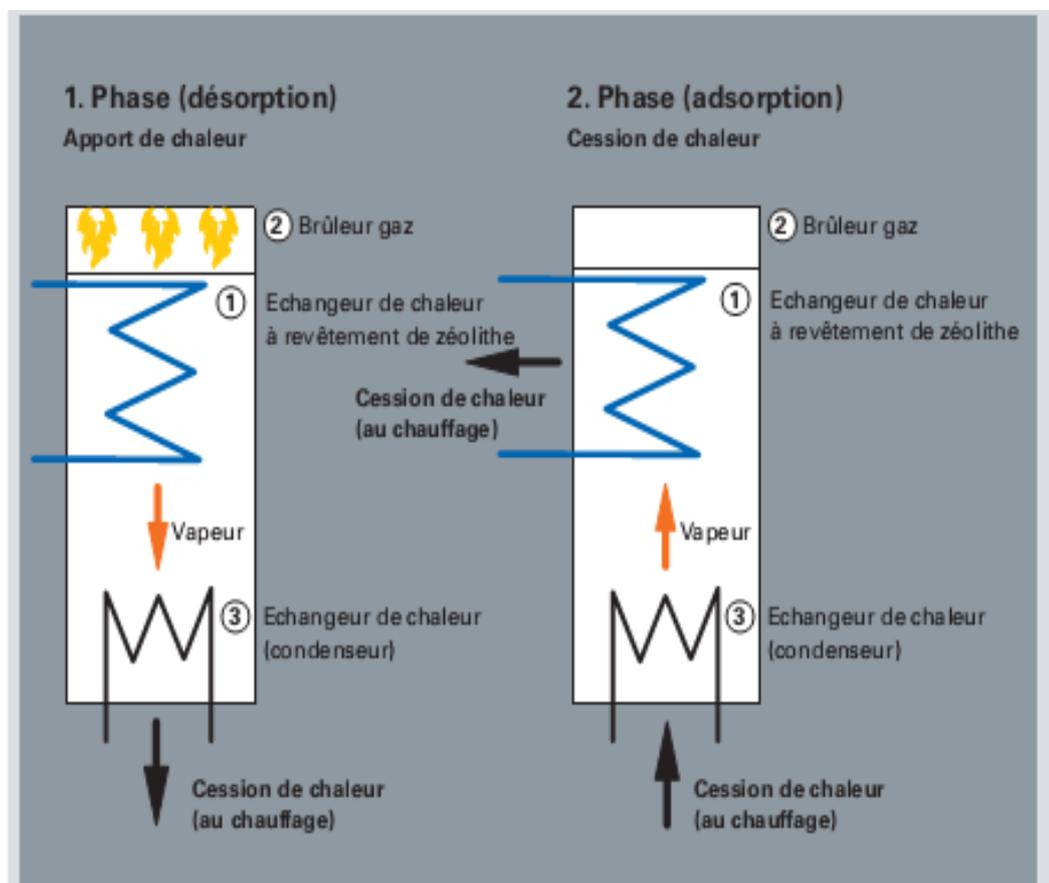


Figure 1 .13. Mode de fonctionnement d'une pompe à chaleur à adsorption [36]

Des pompes à chaleur fonctionnant avec le couple zéolithe/eau sont aujourd'hui commercialisées [37]. Elles présentent une puissance allant de 10 et 15 kW. D'autres pompes à chaleur utilisent le couple gel de silice/eau [38].

## 2.1. Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [9].

Les considérations importantes influençant le choix de l'adsorbant sont:

- ✓ Aucune détérioration avec le temps ou l'utilisation.
- ✓ Non-toxique et non-corrosif.
- ✓ Prix réduit et largement disponible.
- ✓ Possession d'une chaleur latente élevée d'adsorption comparée à la chaleur sensible.
- ✓ Désorption de la majeure partie de l'adsorbat une fois exposé à l'énergie thermique.
- ✓ Adsorption d'une grande quantité d'adsorbat dans des conditions de basse température, pour rapporter un bon coefficient de performance (COP) [39].

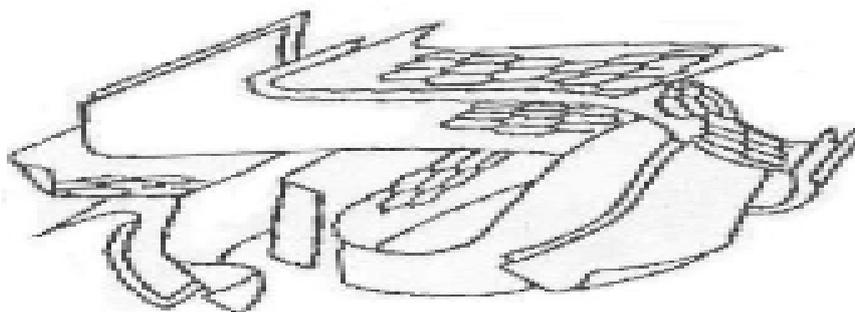
### 2.1.1. Les Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux précurseurs (tels que le bois, le charbon, la noix de coco, des résidus pétroliers, entre autres) par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation dûment contrôlés [11].



**Figure 2. 1: Grain de charbon actif (GCA)**

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [40].



**Figure 2.2: Structure du charbon actif [40]**

### 2.1.1.1. Propriétés physiques

Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité. Les charbons actifs possèdent souvent, une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption importante. L'application de l'équation de Braunauer- Emmet et Teller ; aux isothermes d'adsorption de  $N_2$  et  $CO_2$  sur les matériaux adsorbant, permet la détermination de cette aire spécifique [41].

La dimension des pores, déterminée par la technique de porosimétrie à mercure sous pression croissante dans la structure poreuse du charbon, permet de les classer en trois catégories :

- Les macropores ( $d > 50$  nm)
- Les mésopores ( $2 \text{ nm} < d < 50$  nm)
- Les micropores ( $d < 2$  nm)

### **2.1.1.2. Propriétés chimiques**

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles, lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique:

- Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.
- Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

### **2.1.1.3. Utilisation du charbon actif**

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits. Les charbons actifs destinés à l'adsorption des gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micropores. Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges. En effet, l'adsorption a lieu en phase vapeur et les micropores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée. La matière première utilisée est souvent le bois.

### **2.1.2. Le gel de silice**

Le gel de silice est un type de silice synthétique amorphe. C'est un filet rigide et continu de la silice colloïdale, reliée à grains très petits de  $\text{SiO}_4$  hydraté. L'hydroxyle dans la structure est le centre d'adsorption parce qu'il est polaire et peut former des liens d'hydrogène avec des oxydes polaires, tels que l'eau et l'alcool.

Les capacités d'adsorption du gel de silice augmentent avec l'augmentation de polarité. Un hydroxyle peut adsorber une molécule d'eau.

Chaque type de gel de silice a seulement un type de pore qui, habituellement est confiné dans des canaux étroits. Les diamètres de pore du gel de silice commun sont de 2 à 3 nm (type A) et 0.7 nm (type B), et la superficie spécifique est environ 100-1000 m<sup>2</sup>/g. Le gel de silice est largement utilisé pour la dessiccation en raison de sa grande capacité d'adsorption. Le gel de silice de type A pourrait être employé pour tous les états de dessiccation, mais le type B peut seulement être employé quand l'humidité relative est plus haute que 50% [23].

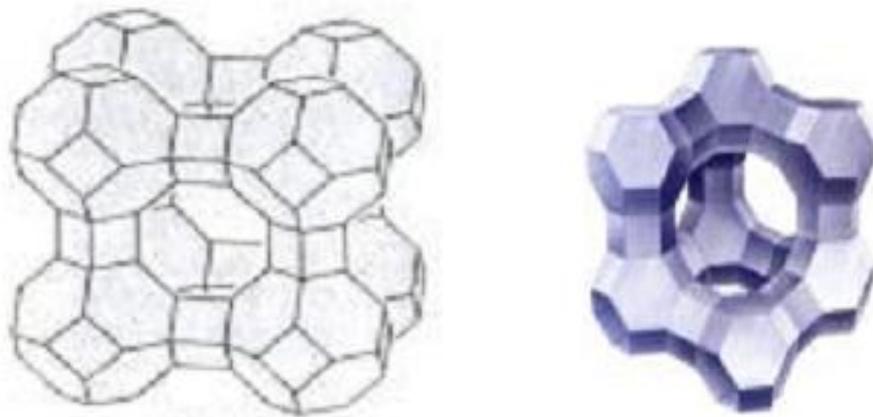
### 2.1.3. Les zéolites

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Cronstedt d'un minéral qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme.

Les zéolites sont des matériaux naturels (roche volcanique) ou synthétiques (assemblage tridimensionnel d'unités tétraédriques composés de 4 atomes d'oxygène au centre duquel est positionné un atome d'aluminium ou de silicium). Ces aluminosilicates cristallisés ( $\text{AlO}_2\text{M}$ ,  $n\text{SiO}_2$ ) ( $n \geq 1$ ) où M est souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et microporeux, sont utilisés pour le traitement, la séparation de n'importe quel type de mélange gazeux et pour adsorber les composés organiques volatiles. Ces systèmes poreux forment d'excellents tamis moléculaires.

Les zéolites sont stables à haute température et ont une large structure poreuse, ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour le traitement de grosses molécules en particulier dans le domaine du raffinage pétrolier et des procédés de catalyse pétrochimique.

Environ 150 types de des zéolites peuvent être artificiellement synthétisés, et ils sont classés et nommés par des lettres ou un groupe de lettres, telles que le type A, le type X, le type Y, type ZSM, etc.. [42].



**Figure 2.3 : Exemples de structures zéolites**

Les propriétés remarquables de ces solides microporeux parfaitement cristallisés sont mises à profit dans des domaines nombreux et variés tels que :

- ✚ les détergents (comme les composants des lessives pour l'adoucissement de l'eau).
- ✚ le séchage du gaz naturel, de l'air (dans les doubles vitrages), la purification, la séparation économique d'isomères (tamisage moléculaire des n- et iso-alcanes par exemple), de l'oxygène de l'air.
- ✚ la catalyse de nombreuses réactions, etc... [43].
  
- ✚ Enfin, leurs propriétés d'adsorption sont utilisées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement [44].

À la température ambiante, les zéolites peuvent adsorber de grandes quantités de vapeur d'eau même à de basses pressions partielles, et quand ils sont chauffés, ils désorbent la majeure partie de la vapeur même aux pressions partielles élevées, correspondant à la température élevée de condensation.

Cette propriété unique des zéolites est particulièrement importante dans le cas où une température élevée de condensation et seulement une température modérée de régénération pourraient être utilisées [45].

### **2.1.4. Les adsorbants chimiques**

Les adsorbants chimiques comprennent principalement les chlorures métalliques, les métaux hydrides et des oxydes métalliques.

#### **2.1.4.1. Chlorures métalliques**

Les chlorures métalliques pour la réfrigération d'adsorption sont principalement chlorure de calcium, chlorure de strontium, chlorure de magnésium et le chlorure de baryum.

#### **2.1.4.2. Sels et métaux hydrides**

L'hydrogène peut réagir avec presque tous les éléments, et forme quatre types d'hydrides. Le premier type se compose par des hydrides de sel, comme LiH et CaH<sub>2</sub>, et qui peut être constitué par la réaction entre l'hydrogène et les éléments du sous-groupe d'IA et d'IIA, en raison de leur basse électronégativité et activité chimique élevée.

#### **2.1.4.3. Oxydes de métal**

Les oxydes de métal sont habituellement utilisés comme catalyseur pour des réactions d'oxydation et de désoxydation. Quand les oxydes de métal sont employés comme adsorbants dans la pompe à chaleur à adsorption, l'oxygène est le réfrigérant [23].

### **2.1.5. Les adsorbants composites**

#### **2.1.5.1. Préparation des matériaux composites**

La préparation de l'adsorbant composite consiste en une méthode d'imprégnation d'une solution aqueuse dans des solides poreux. Cette méthode est principalement utilisée pour les fibres de carbone activé, fibre de graphite ou graphite expansé et gel de silice. Les étapes de préparation de l'adsorbant composite sont principalement [23] :

- ✓ Préparation d'une solution aqueuse à un certain pourcentage massique.
- ✓ Immersion de l'adsorbant dans la solution aqueuse préparée précédemment pendant un intervalle de temps.

- ✓ Filtration de la solution pour récupérer l'adsorbant et séchage pour éliminer le solvant.

### 2.1.5.2. Adsorbants composites utilisés dans les systèmes de réfrigération

Depuis quelques années les recherches portent sur la mise en œuvre de nouveaux matériaux appelés matériaux composites, le but étant d'améliorer la capacité d'adsorption, le transfert de chaleur et de masse et de faciliter la régénération. Ces nouveaux adsorbants sont constitués d'une matrice poreuse imprégnée d'un ou de plusieurs adsorbant chimique. La matrice poreuse peut ou ne pas être un adsorbant physique tel que le charbon actif, la graphite, le gel de silice, la fibre de carbone [23]. Les adsorbants chimiques utilisés sont souvent des sels hygroscopiques ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCl}$ ,...). Ces adsorbants composites sont prometteurs pour diverses applications telles que le chauffage /refroidissement, le stockage de l'énergie, le séchage des gaz, la séparation des vapeurs de méthanol ou d'ammoniaque des mélanges gazeux. Nous avons rapportons, ci-dessous, quelques travaux effectués à cet effet.

- Aristov et col. [46,47] ont test le gel de silice (micro et mésoporeux) imprégné de  $\text{LiBr}$  associé à l'eau comme adsorbat. La capacité d'adsorption obtenue est de 0,75 g/g et la température de régénération peut être comprise entre 70 et 120 °C.
- Maggio et col. [48] ont réalisé un adsorbant composé de gel de silice et de chlorure de lithium ( $\text{LiCl}$ ), associé au méthanol. Ce matériau a permis d'atteindre une capacité d'adsorption de 0,8 g/g. La simulation d'une machine de production de glace a donné un coefficient de performance maximal (COP) de 0,33.
- Wang et col. [49] ont utilisé un adsorbant composé d'un mélange de charbon actif et de graphite expansé dans le but d'augmenter la masse volumique apparente du lit d'adsorbant ce qui permettrait d'améliorer les performances de la machine de production de glace, objet de leurs travaux.
- Gordeva et Aristov [50] ont testé plusieurs adsorbants composites vis-à-vis de l'éthanol. Ce dernier a été préféré au méthanol en raison de la toxicité de celui-ci. Ils ont trouvé que le composite  $\text{LiBr}/\text{SiO}_2$  avait une meilleure capacité d'adsorption

que le couple LiCl/SiO<sub>2</sub>. Ils ont essayé de remplacer le gel de silice hydrophile par le charbon actif hydrophobe en croyant que l'adsorption de l'éthanol sera meilleure. Les résultats ont montré le contraire ce qui leur permet de dire que c'est le sel qui adsorbe la majeure partie de l'adsorbat et que la matrice ne sert qu'à disperser celui-ci. Par ailleurs, ils expliquent le mécanisme d'adsorption chimique par la formation de solvates.

## 2.2. Les réfrigérants

Le réfrigérant qui constitue l'adsorbat dans les machines de production de froid ou de chaleur par adsorption, est un fluide pur présent en phase liquide, gazeuse ou les deux à la fois. Il doit, en principe, être non toxique. Le choix du réfrigérant se fait en fonction de l'utilisation (réfrigération, chauffage, climatisation, production de glace) et en fonction de l'adsorbant avec lequel il doit avoir une certaine affinité [23].

L'adsorbat ou le réfrigérant doit posséder les caractéristiques suivantes [39]:

- Petite taille moléculaire pour lui permettre d'être adsorbée dans l'adsorbant.
- Une chaleur latente de vaporisation élevée.
- Non-toxique, non-corrosif et ininflammable.
- Basse pression de saturation (légèrement au-dessus de l'atmosphérique) pour les températures opératoires.
- Stabilité thermique.

## 2.3. Choix du couple adsorbant/adsorbat

Une analyse thermodynamique du cycle indique que le choix du couple adsorbant/adsorbat doit être basé sur l'objectif fixé, à savoir son application, sur les conditions météorologiques régnant dans la région dans laquelle le système est utilisé [19].

Dans un cycle de réfrigération, la paire adsorbant/adsorbat doit avoir les caractéristiques suivantes:

- ✓ Une forte capacité d'adsorption en raison du fait que plus la capacité d'adsorption est grande, plus la capacité d'emmagasinage est élevée [51].

- ✓ Une chaleur d'adsorption qui diminue rapidement à mesure que la température croît; ceci permet de désorber de grandes quantités de vapeur sans que la température soit élevée.
  
- ✓ L'adsorbat doit présenter une forte chaleur de vaporisation; ceci permet au cycle de recevoir de grandes quantités de chaleur à une température faible, et produire ainsi une grande quantité de froid.
  
- ✓ La paire choisie doit présenter des caractéristiques d'adsorption suffisantes pour permettre le maintien automatique du rééquilibrage du système. Pour parvenir à ce but, la chaleur d'adsorption à des températures modérées (au voisinage de 40°C) doit être élevée.
  
- ✓ Le réfrigérant doit présenter les propriétés de saturation qui rendraient minimale la masse de liquide susceptible d'être vaporisée pendant le processus de refroidissement par évaporation instantanée. Il est nécessaire pour cela, que le changement d'enthalpie lors de la vaporisation soit important par rapport à la variation d'enthalpie du liquide saturé dans la plage voulue de températures moindres.
  
- ✓ La paire adsorbant/adsorbat doit avoir des isobares présentant des pentes très faibles de sorte que des variations de concentration de gaz adsorbé peuvent avoir lieu le long des isobares pour des variations de températures seulement modérées. Ceci accroît également la capacité du système à recevoir de la chaleur pendant la dernière phase du cycle.

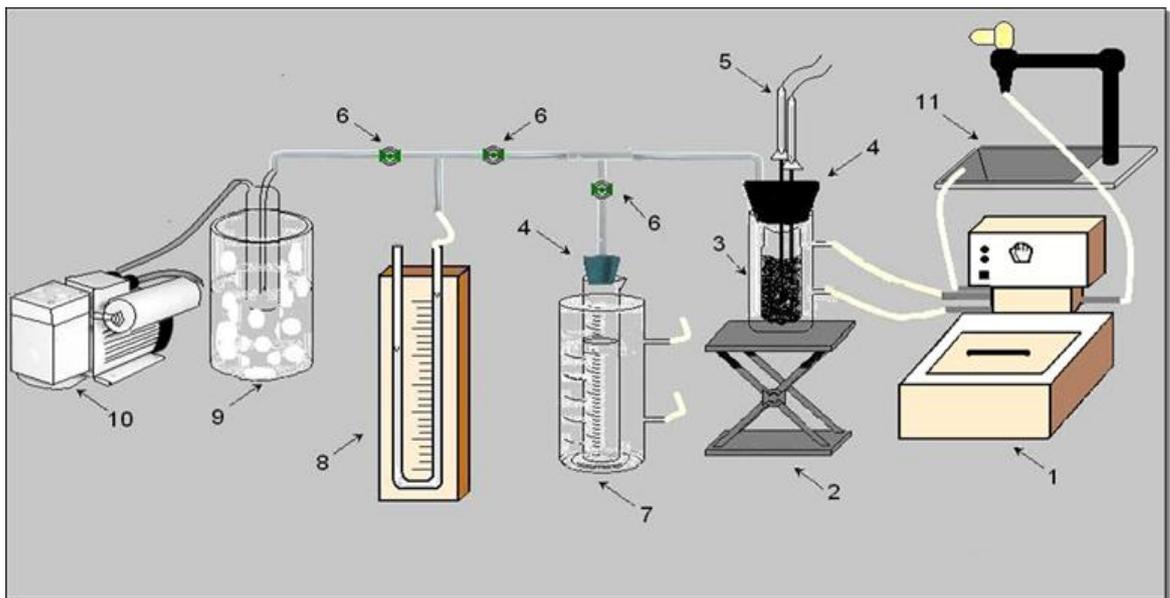
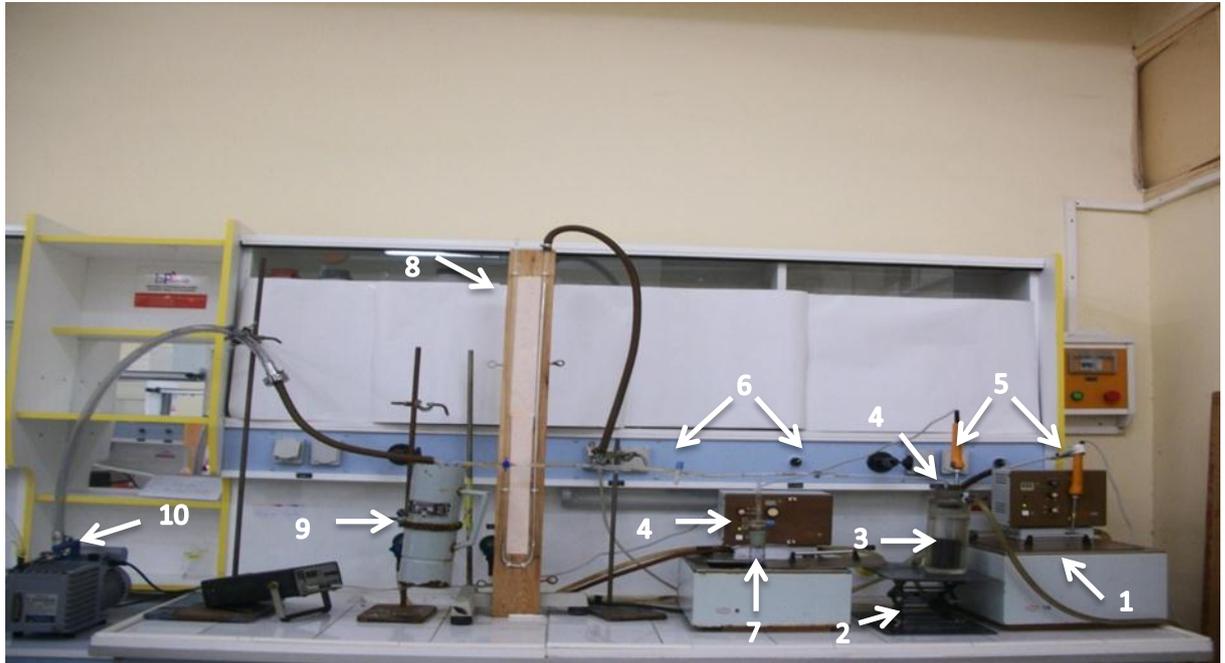
On voit, d'après ce qui précède qu'une grande diversité de paires adsorbant/adsorbat différentes peuvent être utilisées. On ne trouve pas de couple unique capable de satisfaire toutes les exigences décrites ci-dessus [52].

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 [53], et depuis peu composite/eau, composite/méthanol et composite/éthanol.

Cependant, pour les installations de production de glace, l'eau ne peut pas être utilisée étant donné qu'on ne peut pas descendre en dessous de 0°C.

### 3.1.Description du montage expérimental

Le montage expérimental est représenté dans la figure (3.1) ; il est composé de :



- |                                 |                        |
|---------------------------------|------------------------|
| 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**

- ✓ Un réacteur à double paroi rempli d'adsorbant.
- ✓ Une éprouvette graduée remplie d'adsorbat.
- ✓ Un manomètre à mercure en U qui contrôle le vide dans le système et permet de détecter d'éventuelles fuites.
- ✓ 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, l'éprouvette et la canalisation.
- ✓ Des bains thermostatés.
- ✓ 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 :

- Gel de silice (GS)
- Charbon actif bâtonnée (CAB)
- Charbon actif lamelle (CAL)
- Gel de silice-LiBr (adsorbant composite)
- Charbon actif bâtonnée –LiBr (adsorbant composite)

\*Adsorbats :

- Méthanol
- Eau

\*Les couples étudiés sont :

- Gel de silice-LiBr /eau
- Charbon actif /méthanol
- Gel de silice-LiBr/méthanol
- Charbon actif –LiBr/méthanol

La figure (3.2) montre les adsorbants utilisés

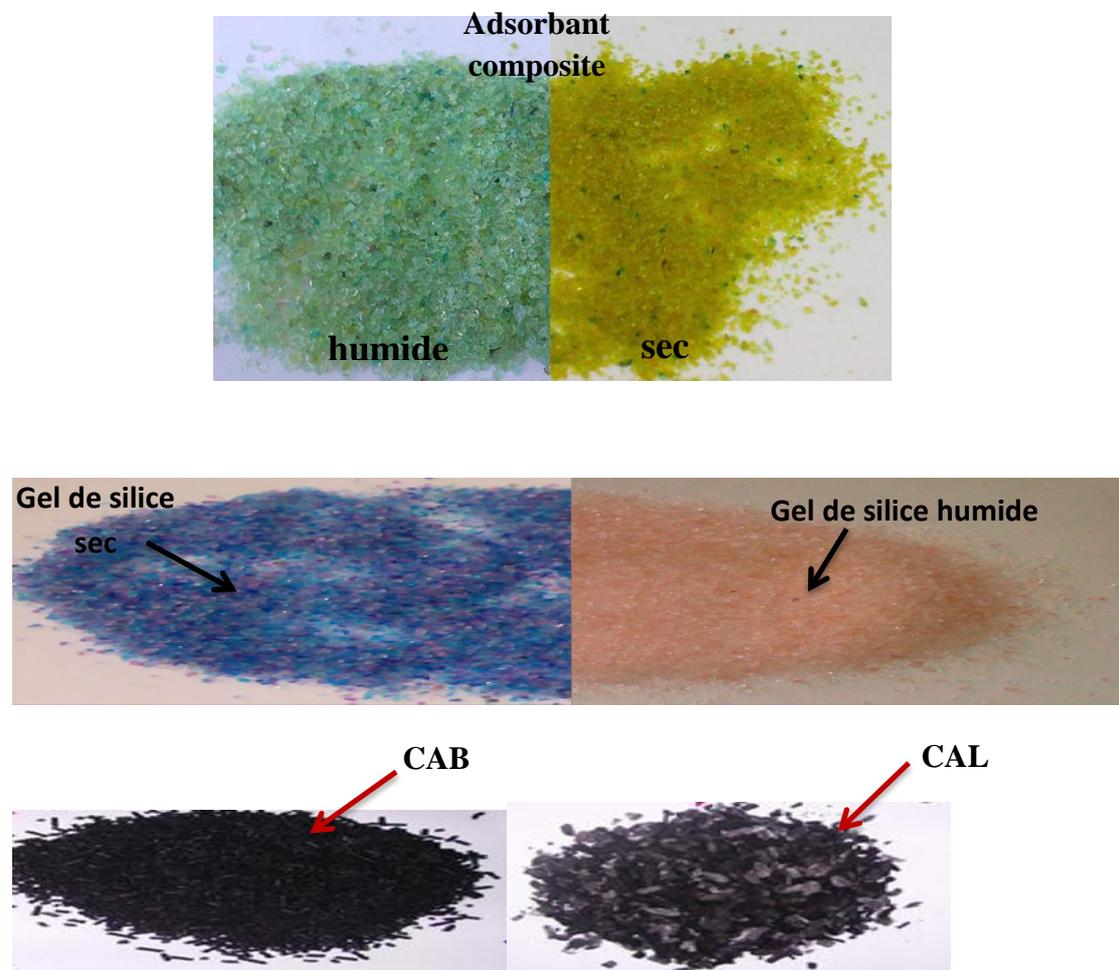


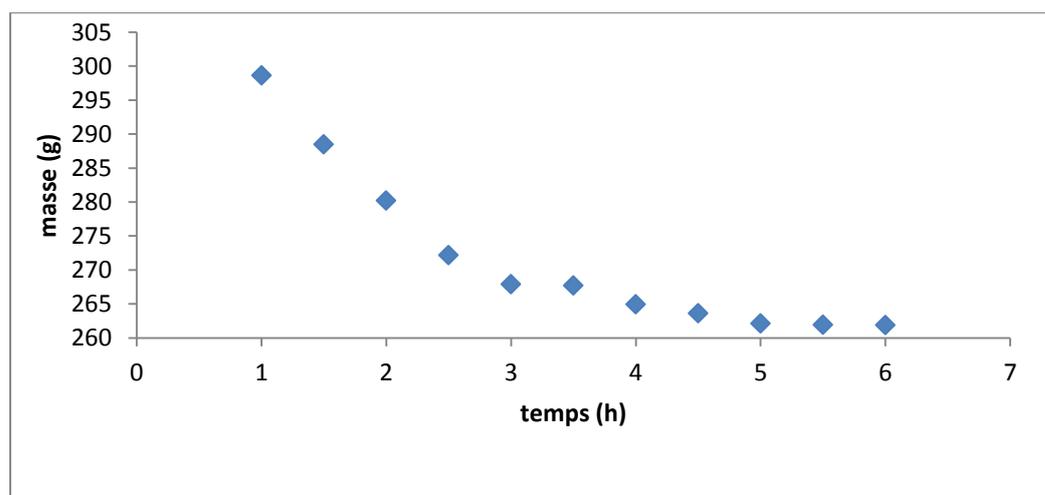
Figure 3.2 : Les adsorbants utilisés

### 3.2.1. Préparation de l'adsorbant composite

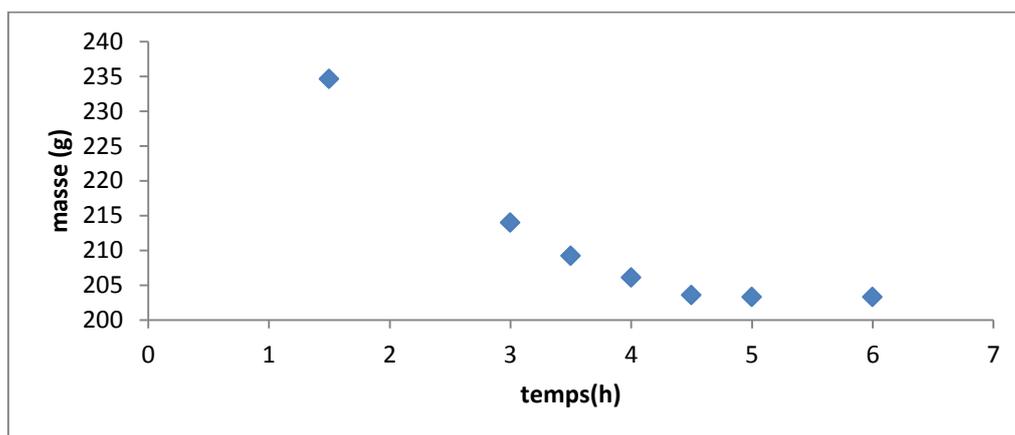
- On chauffe dans une étuve, une masse  $m$  de gel de silice à  $180^{\circ}\text{C}$  pendant une heure à deux heures pour le débarrasser de l'humidité.
- On prépare une solution avec 30% en masse de LiBr puis on la laisse à température ambiante pendant 2 heures en agitant de temps en temps.
- On sort le gel de l'étuve et on le pèse.
- On immerge le gel de silice dans la solution préparée et on le laisse reposer une nuit, afin que la solution pénètre et remplisse les pores.
- On filtre la solution pour récupérer le gel de silice rempli de sel.
- On place le gel obtenu dans l'étuve pour être séché à  $160^{\circ}\text{C}$ .
- Durant le processus de séchage, on sort le gel et on le pèse de temps en temps jusqu'à ce que sa masse se stabilise.

Nous avons reporté sur la figure (3.3), les courbes de séchages des matériaux composites gel de silice-LiBr et charbon actif -LiBr.

En déduisant la masse de gel sec de la masse totale, on obtient la masse totale, on obtient la masse de sel présente dans les matériaux composites. Nous avons obtenu :



a



b

**Figure 3.3. Courbe de séchage des matériaux composites a: gel de silice+sel(LiBr)  
b: CAB+sel(LiBr)**

### 3.3. Mode opératoire

#### 3.3.1. Étude de l'équilibre d'adsorption

- On chauffe l'adsorbant à 150 °C pendant une heure, pour le dégazer (cette température est suffisante pour enlever toute humidité sans détériorer l'adsorbant).
- Une quantité d'adsorbant est placée dans le réacteur chauffé à 95°C grâce à un bain thermostaté (bain 1).
- On remplit l'éprouvette graduée d'un volume d'adsorbat et on le plonge dans le bain thermostaté (bain2) fixé à une température  $T_s$  égale à 20°C qui fixe, à son tour la pression de vapeur dans l'installation.
- 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.
- Après avoir isolé le réacteur et le réservoir gradué par fermeture de la vanne  $V_1$ , on arrête le pompage de l'air.
- On note le volume initial de réfrigérant et on met le réacteur et l'éprouvette en communication par l'ouverture de la vanne  $V_2$ .
- L'adsorption jusqu'à l'équilibre et l'obtention d'un nouveau volume que l'on note. La différence de volume nous donne la quantité de réfrigérant adsorbé.

- On baisse la température du réacteur à l'aide du bain thermostaté (bain1) de 15°C, on attend l'équilibre et on note le nouveau volume de réfrigérant, et ainsi de suite.

### 3.3.2. Étude de la conduction thermique

- On pèse l'adsorbant et on le place dans l'étuve à 150 °C pendant une heure environ.
- On règle le bain thermostaté à 80C°.
- On place l'adsorbant dans le réacteur.
  
- On place les deux thermocouples dans le lit d'adsorbant, au niveau de l'axe ( $r=0$ ) et au niveau de la paroi ( $r=1,5\text{cm}$ ).
- On note les températures initiales.
  
- On relie l'enveloppe du réacteur avec le bain et on déclenche le chronomètre.
  
- On prend des mesures de  $T_1$  et  $T_2$  à intervalles de temps régulières. La même expérience est réalisée sous vide.

### 3.3.3. Étude de la cinétique d'adsorption

A l'aide du montage expérimental décrit précédemment, on réalise une étude de la cinétique d'adsorption (transfert de chaleur et de masse).

- ✓ On remplit le réacteur avec une masse d'adsorbant dégazée et pesée préalablement.
- ✓ On remplit l'éprouvette gradué d'un volume de 100 ml d'adsorbat et on le plonge dans le bain thermostaté fixé à une température  $T_s$  de 20°C.
- ✓ On fixe la température de l'adsorbant à 50°C par l'intermédiaire de la paroi du réacteur pendant toute l'expérience.
- ✓ 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 ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.3.4. Production du froid

Dans cette partie, on utilise l'installation de la figure (3.1) et on procède de la manière suivante:

- ✓ On fixe la température de l'adsorbant à  $T=50^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ On fait le vide dans l'installation et on dégaze le liquide.
- ✓ On isole thermiquement l'éprouvette de réfrigérant avec la mousse (double couche).
- ✓ On place un thermomètre en contact de l'éprouvette qui joue le rôle d'évaporateur pour mesurer la quantité de froid produite.
- ✓ On note le volume initial de l'adsorbant dans l'éprouvette et sa température initiale.
- ✓ On met en communication l'éprouvette avec le réacteur en déclenchant le chronomètre et on prend les mesures de température de l'adsorbant et de l'éprouvette ainsi que le volume de réfrigérant à intervalles de temps réguliers.

## Introduction

Dans ce chapitre on, s'intéresse aux mesures de l'équilibre d'adsorption, la cinétique de transfert de chaleur et de masse ainsi qu'à la production de froid des couples adsorbant/adsorbat.

### 4.1.Équilibre d'adsorption

L'équation d'équilibre thermodynamique bivariant (solide/gaz) de la forme  $m=m(T, T_s)$  que nous utilisons pour décrire le phénomène d'adsorption, est issue de la théorie de DUBININ ; elle est basée sur le concept d'adsorption en volume dans les micropores. La quantité adsorbée  $x$  (rapport massique) est reliée à la température  $T$  de l'adsorbant par l'équation de DUBININ-ASTAKHOV :

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

Avec

$x$  : Capacité d'adsorption (kg d'adsorbat /kg d'adsorbant).

$x_0$ : Capacité maximale d'adsorption (à la température  $T=T_s$ ).

$T_s$ : température de saturation de l'adsorbat correspondant à la pression qui règne dans le système (K).

$T$  : température d'adsorbant (K).

$k$  : coefficient qui caractérise les propriétés du couple adsorbant /adsorbat.

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

#### 4.1.1. Étude de la capacité d'adsorption (Isobare d'adsorption)

Les couples utilisés sont:

- Gel de silice+sel(LiBr)/eau.
- Gel de silice +sel (LiBr)/méthanol.
- Charbon actif +sel (LiBr)/méthanol.

Avec

$$x = \frac{\text{masse de réfrigérant adsorbée (kg)}}{\text{masse d'adsorbant(kg)}} \quad (4.2)$$

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

$$m_{\text{ads}} = \rho (V_{\text{ini}} - V_{\text{fin}}) \quad (4.3)$$

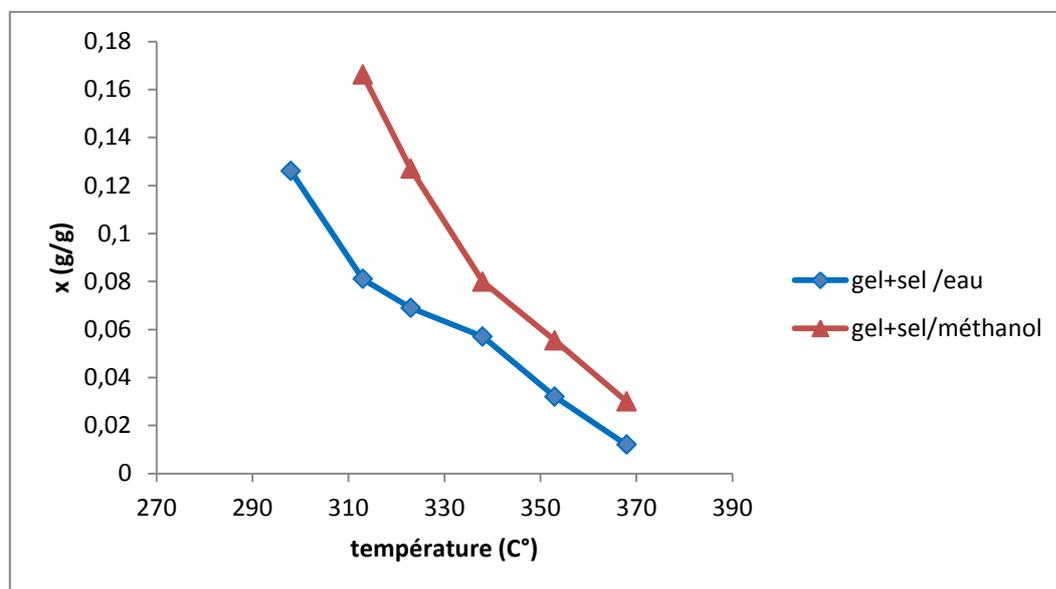
Avec

$m_{\text{ads}}$  : masse adsorbée (kg).

$\rho$  : masse volumique de l'adsorbant ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

$V_{\text{ini}}$  : volume initial d'adsorbant dans le réservoir ( $\text{m}^3$ ).

$V_{\text{fin}}$  : volume final d'adsorbant dans le réservoir ( $\text{m}^3$ ).



**Figure 4.1 : Étude comparative de l'adsorption avec différents couples**

L'un des paramètres les plus importants qui guidera le choix du meilleur couple adsorbant/adsorbant est la capacité d'adsorption. A cet effet, nous avons reporté, sur la figure (4.1) l'évolution de rapports massiques de réfrigérant adsorbé en fonction de la température de l'adsorbant à une pression constante et donc à  $T_s$  constante et égale à 20 °C, pour chaque couple adsorbant/adsorbant étudié.

La figure montre clairement que la quantité adsorbée augmente lorsque la température de l'adsorbant diminue et le maximum est atteint lorsque  $T$  est égale à  $T_s$ .

On constate que les meilleurs résultats sont obtenus avec le couple gel de silice-LiBr/méthanol (la quantité adsorbée maximale est égale à 0,190 kg/kg, cette dernière est plus importante par rapport à la quantité maximale de couple gel de silice-LiBr/eau

qui est égale à 0,120 kg/kg). Par ailleurs, pour le même adsorbant, c'est le méthanol qui s'avère le meilleur réfrigérant quantitativement.

#### 4.1.2. Détermination des paramètres de modèle d'adsorption

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

$$\text{Ln}x = \text{Ln}x_0 - k \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \quad (4.4)$$

On trace  $-\ln x = f \left[ \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \right]$  pour chaque couple, en faisant varier le paramètre ajustable « n » jusqu'à l'obtention d'une droite au sens des moindres carrés. La valeur de  $T_s$  a été fixée à 20 °C pour l'ensemble des expériences.

Les graphes obtenus nous permettront de déterminer la constante k, et la capacité maximale d'adsorption  $x_0$ , de la manière suivante:

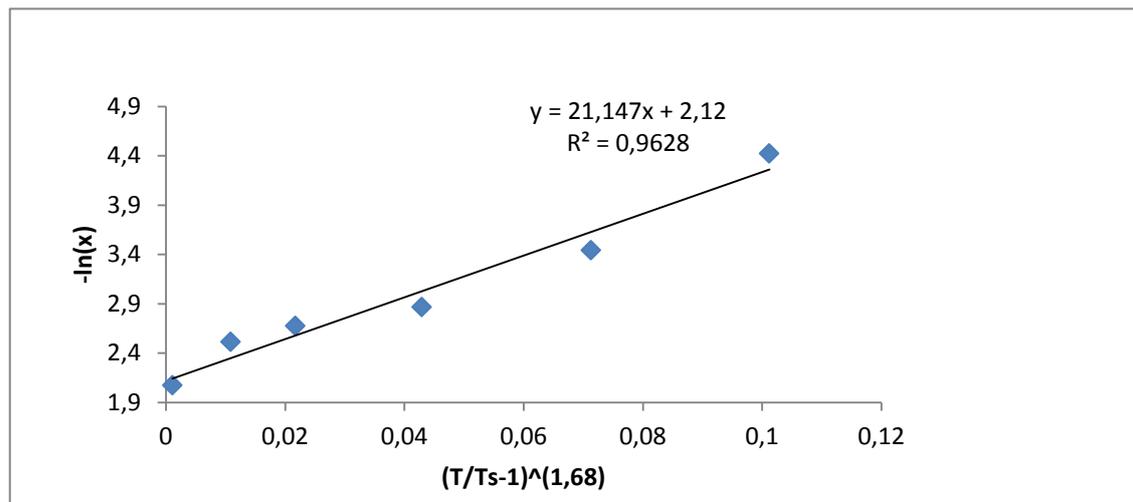
Pour chaque couple on aura l'équation d'une droite telle que:

$$Y = A.X + B \equiv -\text{Ln}x = k \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^n - \text{Ln}x_0 \quad (4.5)$$

Les paramètres caractéristiques des couples adsorbants/adsorbats étudiés (k, n,  $x_0$ ) sont déterminés graphiquement. ( Figure 4.2 et 4.3)

Avec:

$$k = A, \quad x_0 = e^{-B}$$



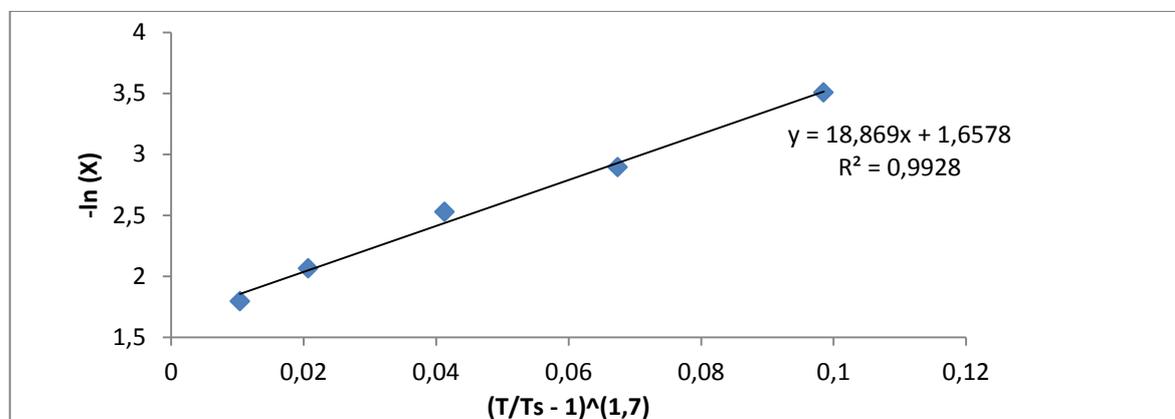
**Figure 4.2 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple Gel de silice-LiBr/eau)**

L'exploitation du graphe a permis de trouver :

$n : 1,68$

$k : 21,147$

$x_0 : 0,120 \text{ g/g}$



**Figure 4.3 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple Gel de silice-LiBr/méthanol)**

$n=1,7$

$k=18,869$

$x_0=0,190 \text{ g/g}$

On compare les résultats trouvés avec les résultats des travaux antérieurs précédents [54]. Les paramètres du modèle D-A sont récapitulés sur le tableau (4.1) ci-dessous :

**Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption**

Produits	n	k	$x_0$ (kg/kg)
Gel de silice+LiBr/eau	1,68	21,147	0,120
Gel de silice +LiBr/méthanol	1,7	18,591	0,190
Charbon actif +LiBr/méthanol	--	--	0,348
Charbon actif/méthanol [54]	1,29	10,79	0,342
Gel de silice +CaCl <sub>2</sub> /eau [54]	1,56	10,80	0,144

Si on compare la capacité maximale d'adsorption ( $x_0$ ) des couples étudié vis-à-vis du méthanol, on constate que celle de CA-LiBr est plus importante que celle de silice-LiBr et de CA, concernant l'adsorption de l'eau, on constate un léger avantage pour le composite gel de silice-CaCl<sub>2</sub> par rapport au gel de silice-LiBr. On remarque que la capacité maximale des adsorbants composites (gel de silice-LiBr et charbon actif-LiBr) est importante par rapport aux adsorbants simples à cause de la présence du sel.

En ce qui concerne le paramètre "n", il est compris entre 1.29 et 1,7. D'après A.Gil et P. Grange [55] l'exposant "n" est lié avec le degré d'hétérogénéité du système de micropore, c'est-à-dire plus "n" est élevé, plus la structure du solide (adsorbant) est homogène. Notre résultat est en accord avec ceux de divers chercheurs [56], qui ont obtenu des valeurs de "n" comprises entre 1 et 3,4 dans le cas du charbon actif.

## 4.2. Transfert thermique

Dans ce paragraphe, on se propose d'étudier le transfert thermique en régime instationnaire dans le lit d'adsorbant.

Pour cela, des expériences ont été réalisées avec 2 charbons actifs différents et le gel de silice. Les charbons actifs utilisés sont différenciés par leur forme. On utilisera l'abréviation CAB pour le charbon en bâtonnet et CAL pour le charbon actif en lamelle. Par ailleurs, on comparera des expériences effectuées à pression atmosphérique et à pression réduite.

4.2.1 Transfert thermique à pression atmosphérique

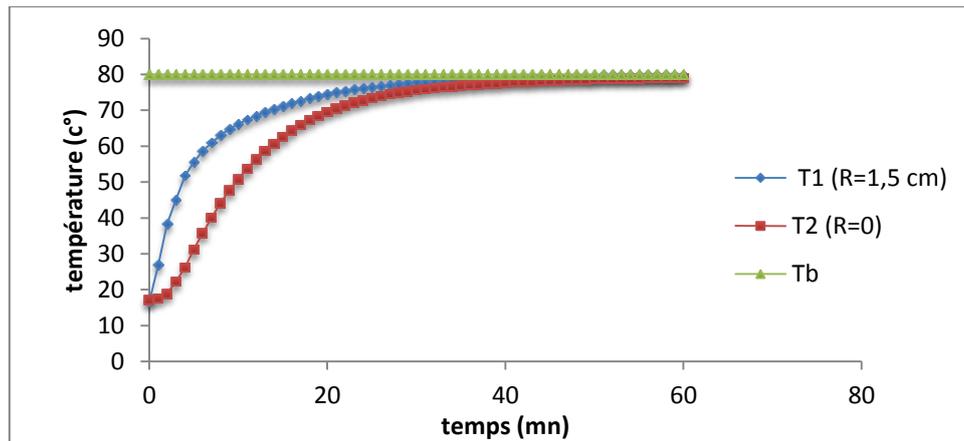


Figure 4.4 : transfert thermique à pression atmosphérique ( $r \approx 0$  et  $r \approx 1,5\text{cm}$ ) pour le CAB

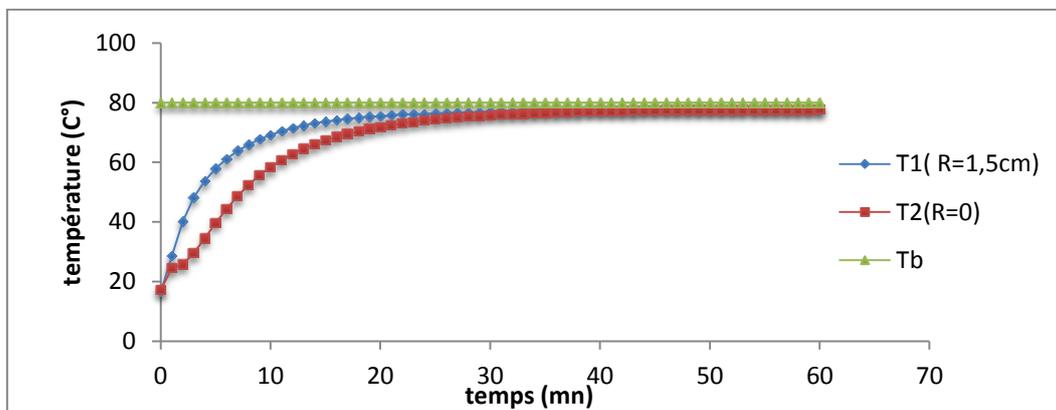


Figure 4.5 : transfert thermique à pression atmosphérique ( $r \approx 0$  et  $r \approx 1,5\text{cm}$ ) pour le CAL

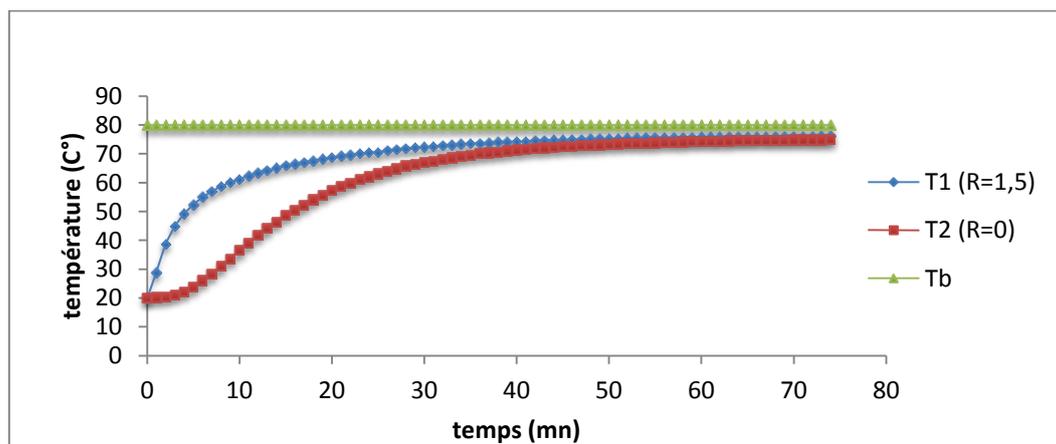
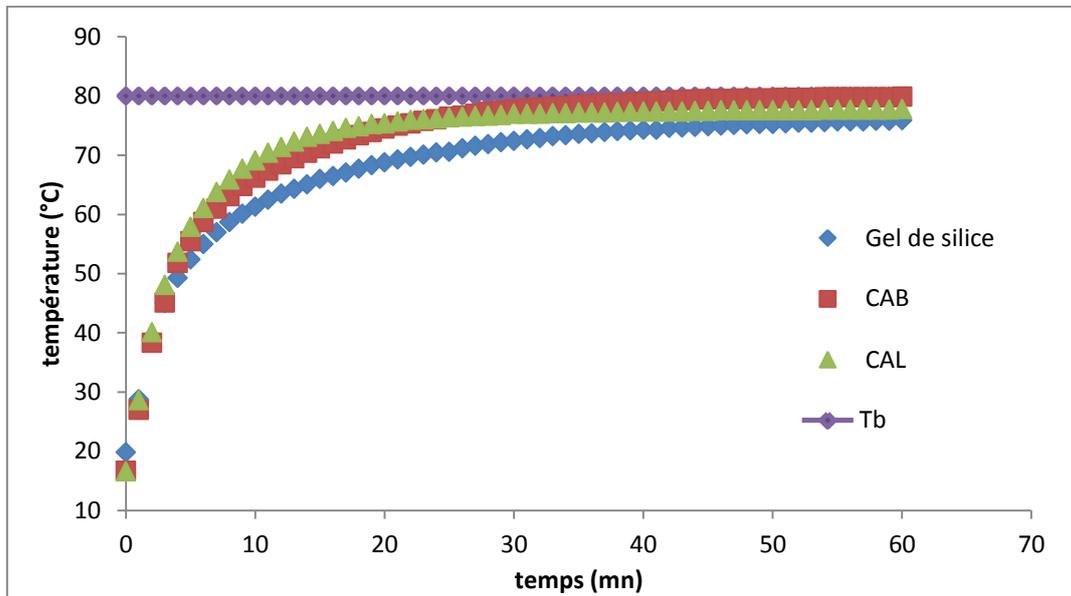


Figure 4.6 : transfert thermique à pression atmosphérique ( $r \approx 0$  et  $r \approx 1,5\text{cm}$ ) pour le gel de silice

Les figures (4.4), (4.5) et (4.6), représentent les variations de la température en fonction du temps en deux positions dans le réacteur ( $r_1 \approx 0$ ,  $r_2 \approx 1,5\text{cm}$ ). D'une manière générale, on constate que les allures des courbes sont semblables pour les 2 types de charbons et gel de silice ; la température augmente rapidement au début, puis modérément pour tendre ensuite asymptotiquement vers sa valeur finale  $T_b$ , qui est la température du bain (température imposée à la paroi).

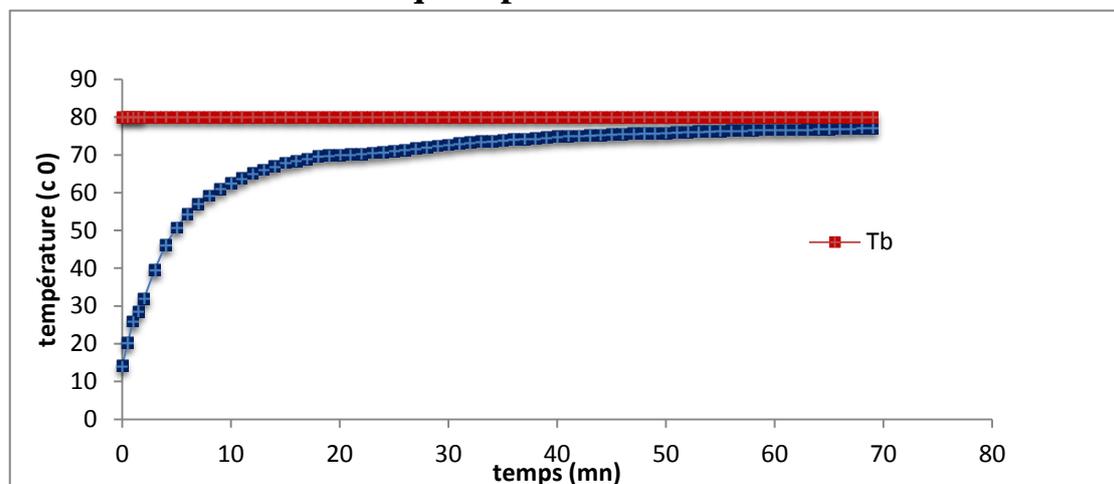


**Figure 4.7 : Transfert thermique pour les deux charbons actifs et gel de silice à pression atmosphérique ( $r \approx 1,5\text{ cm}$ )**

La figure (4.7) sur laquelle est portée l'évolution de la température, pour les 2 charbons et le gel de silice, elle permet de faire le classement des conductivités thermiques suivant:

$$(\lambda)_{\text{CAL}} > (\lambda)_{\text{CAB}} > (\lambda)_{\text{Gel de silice}}$$

#### 4.2.2. Transfert thermique à pression réduite



**Figure 4.8 : Transfert thermique à pression réduite à  $r=1,5\text{cm}$  pour le CAB**

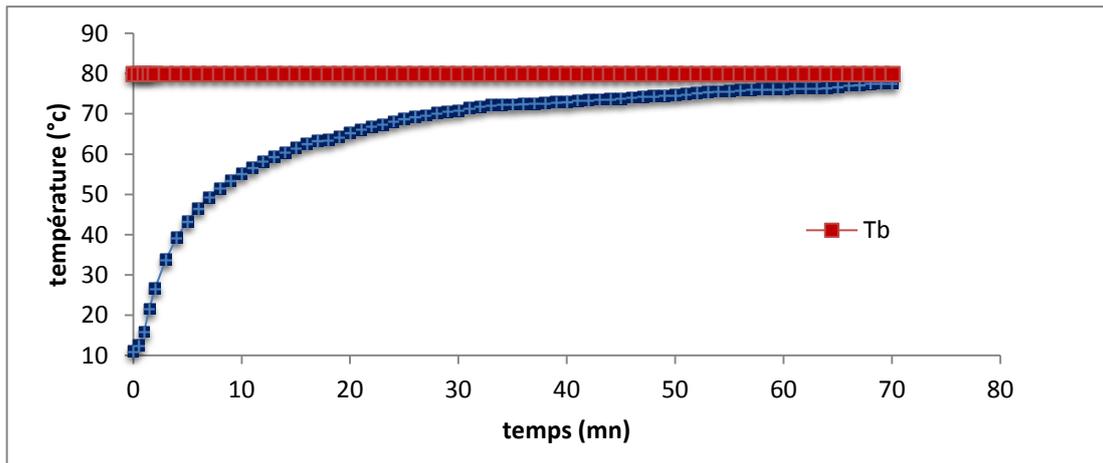


Figure 4.9 : Transfert thermique à pression réduite à R=1,5cm pour CAL

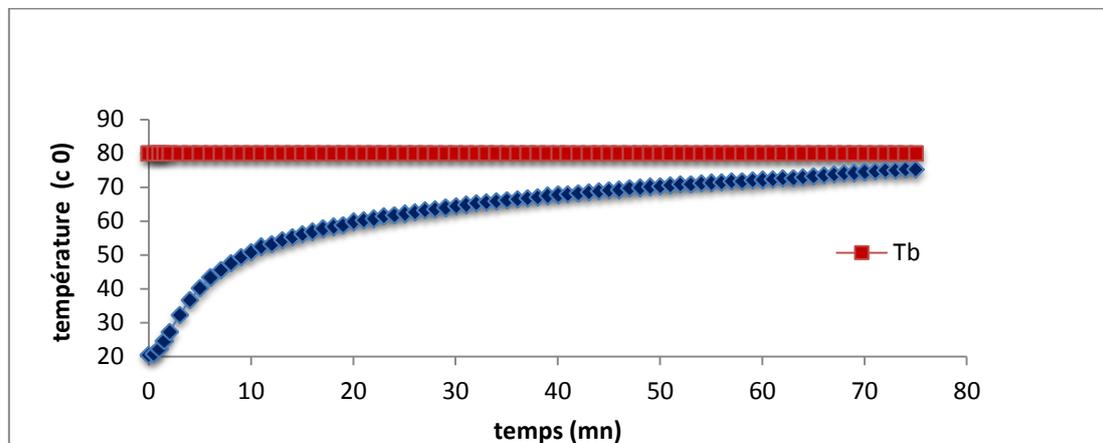


Figure 4.10: Transfert thermique à pression réduite à R=1,5cm pour le gel de silice

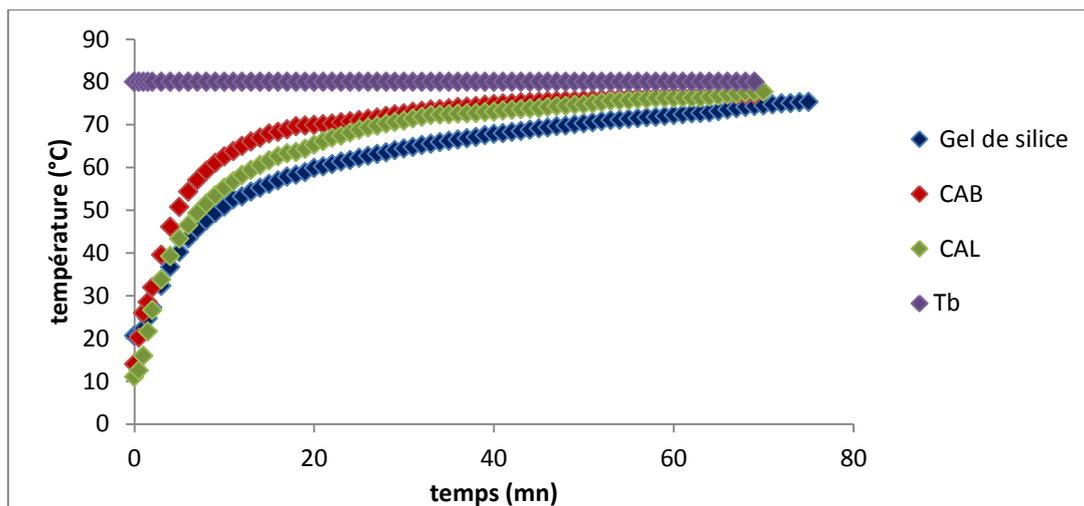


Figure 4.11 : transfert thermique pour les 2 charbons actifs et gel de silice à pression réduite à (r=1,5cm).

Nous avons réalisé une expérience identique à la précédente avec une pression réduite (sous vide). Dans cette expérience, le but est de voir l'effet de l'absence d'air ambiant dans le réacteur sur le transfert thermique.

Les figures (4.8), (4.9) et (4.10) représentent les cinétiques de transfert thermique de chaque adsorbant dans le réacteur sous vide partiel.

A titre de comparaison, nous avons porté sur la figure (4.11), la cinétique thermique dans les 3 adsorbants. On remarque que le classement de la conductivité thermique pour une pression réduite est le suivant :

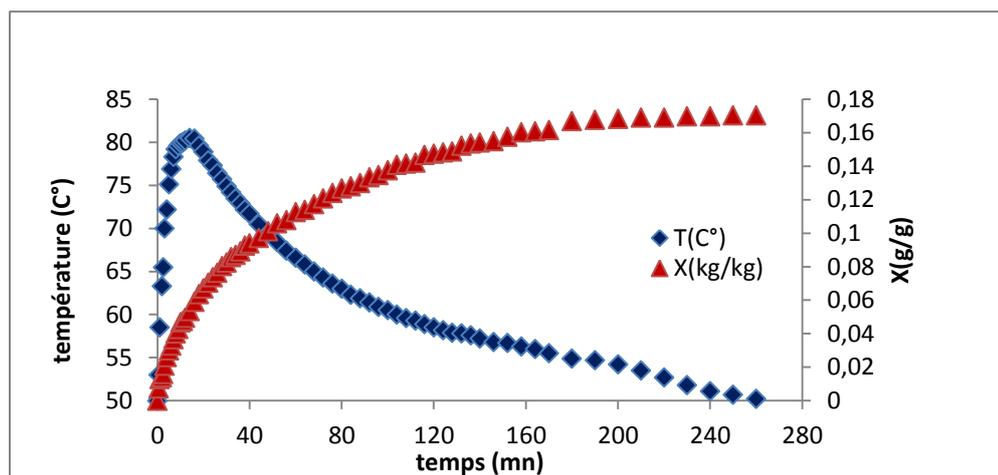
$$(\lambda)_{\text{CAB}} > (\lambda)_{\text{CAL}} > (\lambda)_{\text{Gel de silice}}$$

Ceci montre, qu'intrinsèquement, le CAB est meilleur conducteur de chaleur. L'inversion dans le classement constatée entre le CAB et le CAL lorsqu'on passe de la pression atmosphérique au vide, est due à une présence d'eau plus élevée dans le CAL.

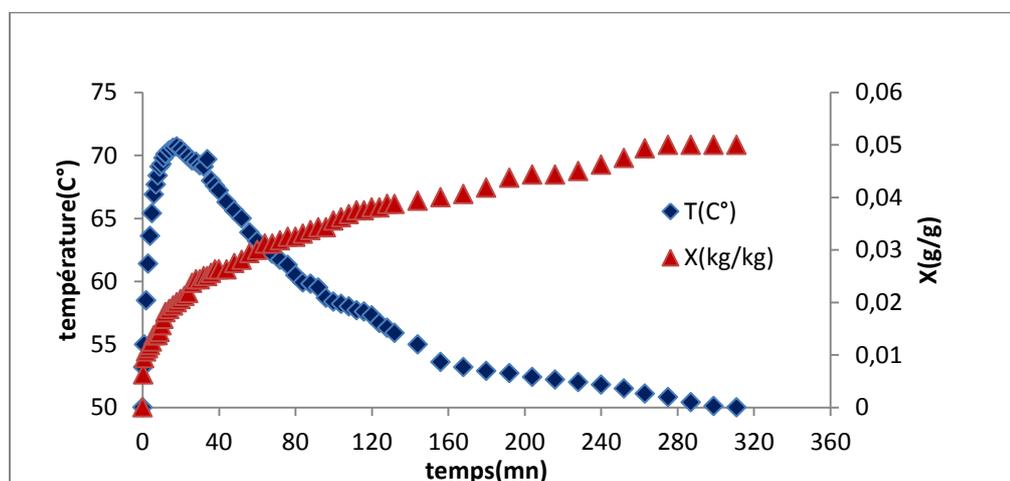
### 4.3. Cinétique de transfert de chaleur et de masse

Pour les systèmes énergétiques à adsorption, on ne peut pas ignorer l'étude de la cinétique d'adsorption parce qu'elle permet de mesurer le temps nécessaire pour compléter le cycle d'adsorption. Par ailleurs les phénomènes de transfert de chaleur et de masse étant simultanés et couplés, cette étude est nécessaire.

Dans cette étude, nous avons pris comme conditions initiales, une température d'adsorbant égale à 50°C et l'éprouvette de réfrigérant est maintenue à une température  $T_s$  de 20°C. Nous avons, ensuite, étudié la cinétique de transfert de chaleur et de masse lors de l'adsorption (le mode opératoire est décrit au chapitre 3) en mesurant, à intervalles de temps régulières, la quantité de réfrigérant adsorbée ainsi que la température de l'adsorbant. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les tableaux 11, 12 situés en annexe.



(a)



(b)

**Figure 4.12 : Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour les deux couples ;(a) : charbon actif/méthanol ;(b) : gel de silice-LiBr/eau**

Les résultats expérimentaux obtenus pour la cinétique à température de paroi fixée sont illustrés par la figure (4.12).

Les différentes courbes donnent des allures qualitativement semblables, où on note une augmentation très rapide de la température jusqu'à atteindre un maximum. Cette augmentation correspond au phénomène d'adsorption qui est exothermique. Dans cette étape, c'est le transfert de masse qui domine le transfert de chaleur. Elle diminue ensuite, graduellement jusqu'à atteindre la température finale de 50°C qui est celle de départ et qui est imposée à la paroi du réacteur. Durant cette phase de diminution c'est le transfert de chaleur qui domine même si l'adsorption qui est exothermique continue.

Concernant la quantité de réfrigérant adsorbée, on remarque une augmentation rapide au début puis modérée jusqu'à atteindre un niveau qui correspond à l'équilibre correspondant aux conditions de température et pression imposées.

Dans le but de faire une comparaison des deux cinétiques, nous avons groupé les courbes de température sur la figure (4.13) et celles de la cinétique d'adsorption sur la figure (4.14).

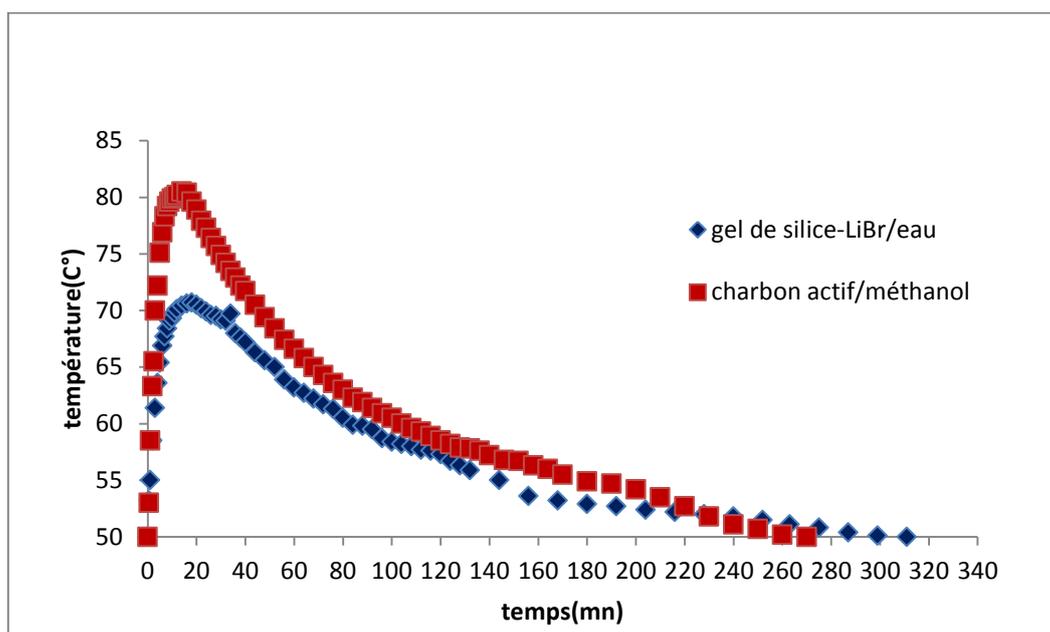


Figure 4.13 : Résultats de la cinétique thermique

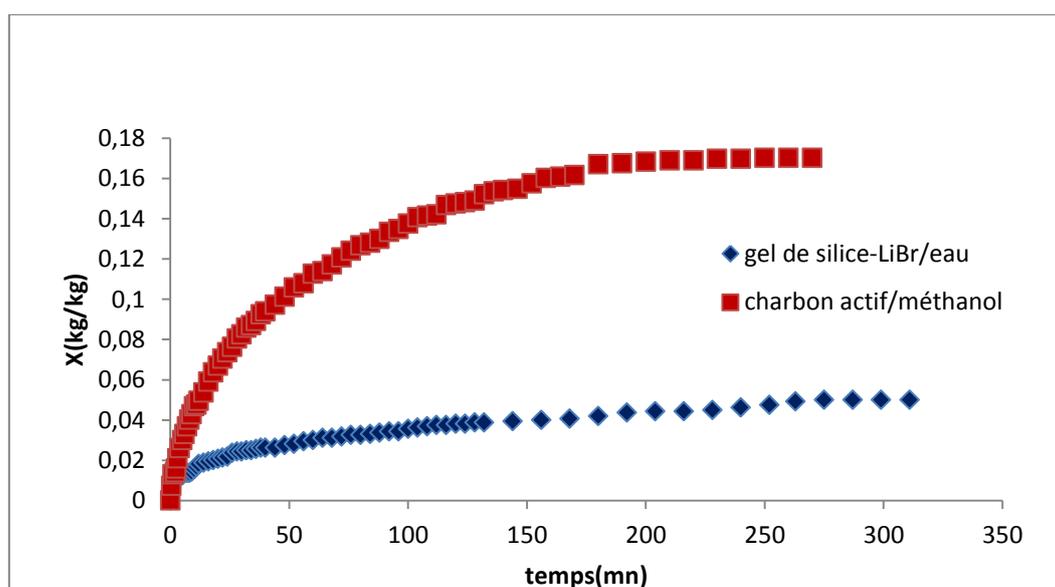


Figure 4.14 : Résultats de la cinétique massique

A partir de la figure (4.13), on constate que le couple charbon actif/méthanol enregistre le pic de température le plus élevé, parce qu'elle atteint un maximum d'environ 83 °C au bout de 16 minutes. Pour le couple gel de silice-LiBr/eau un maximum de 72°C est atteint au bout de 19 minutes. Cette différence visible dans la figure (4.14) s'explique par la quantité importante d'adsorbant adsorbée avec le couple charbon actif/méthanol. Pour la courbe de la cinétique d'adsorption on remarque que la pente de couple gel de silice-LiBr/eau a une pente très faible par rapport à la pente de couple charbon actif /méthanol. Par ailleurs, l'équilibre thermique est atteint au bout de 315 minutes pour le couple gel de silice-LiBr/eau et 270 minutes pour le couple charbon actif /méthanol, malgré un pic de température plus élevé. Ceci est dû à la faible conductivité thermique du gel de silice déjà constaté auparavant.

#### 4.4. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

A partir de l'équation de Clausius-Clapeyron, on peut déterminer la chaleur d'adsorption pour chaque couple adsorbant/adsorbant étudié. Le développement de l'équation de Clausius-Clapeyron permet d'obtenir la chaleur isostérique  $h_{ad}$  à partir de la pente des isostères en traçant  $\ln P$  en fonction de  $-1/T$ .

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{h_{ad}}{RT^2} \quad (4.6)$$

$$\int \partial \ln P = \frac{h_{ad}}{R} \int \frac{\partial T}{T^2} \quad (4.7)$$

$$\ln P = \frac{h_{ad}}{R} \left(-\frac{1}{T}\right) + C \quad (4.8)$$

Pour tracer  $\ln P$  en fonction de  $(-1/T)$ , nous avons déterminé, par calcul, les valeurs de  $P$  à partir de celles de  $T_s$  et 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  $T/T_s$  soit 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 :

$$\text{Log}(P) = A - \frac{B}{C+T_s} \quad (4.9)$$

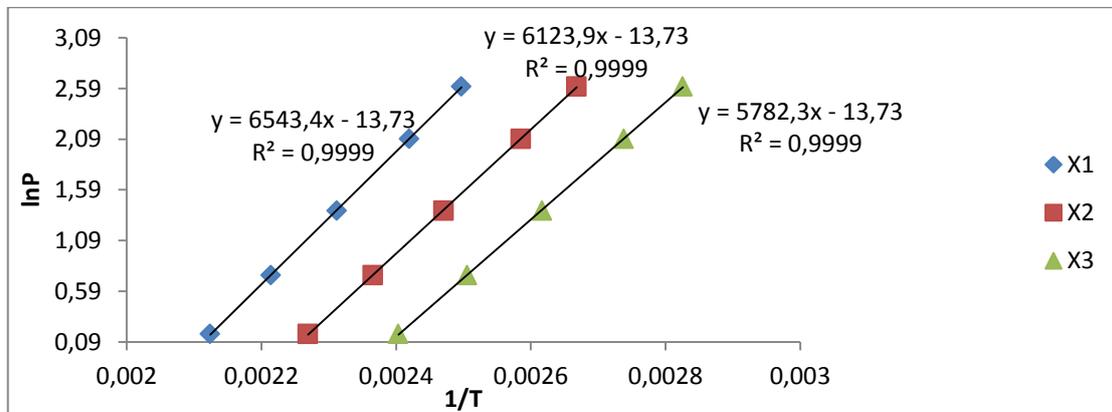
Avec

- P : pression de vapeur (kPa)
- A, B, C : coefficients d'Antoine
- Ts : température (°C)

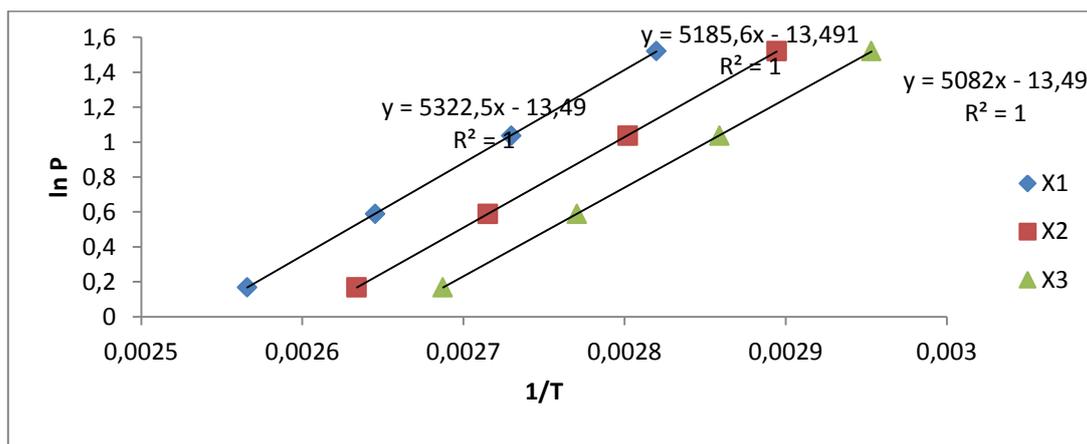
**Tableau 4.2 : Paramètres de l'équation d'Antoine**

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

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 11 en annexe et ont permis de tracer les graphes ci-dessous pour chaque couple.



**Figure (4.15) Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice+LiBr/eau**



**Figure (4.16) Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice+LiBr/méthanol**

Nous avons regroupé les valeurs des chaleurs isostériques sur le tableau (4.3)

Tableau 4.3 : Chaleur isostériques d'adsorption

Adsorbant-adsorbat	x (kg/kg)	Equation des droites	$h_{ads}(kJ \cdot mol^{-1})$	$h_{ads}$ moyenne ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )
Gel de silice-LiBr/eau	0,01	$y = 5782,3x - 13,73$	48,074	51,129
	0,03	$y = 6123,9x - 13,73$	50,914	
	0,06	$y = 6543,4x - 13,73$	54,401	
Gel de silice-LiBr/méthanol	0,03	$y = 5082x - 13,49$	42,251	43,205
	0,05	$y = 5185,6x - 13,49$	43,113	
	0,07	$y = 5322,5x - 13,49$	44,251	

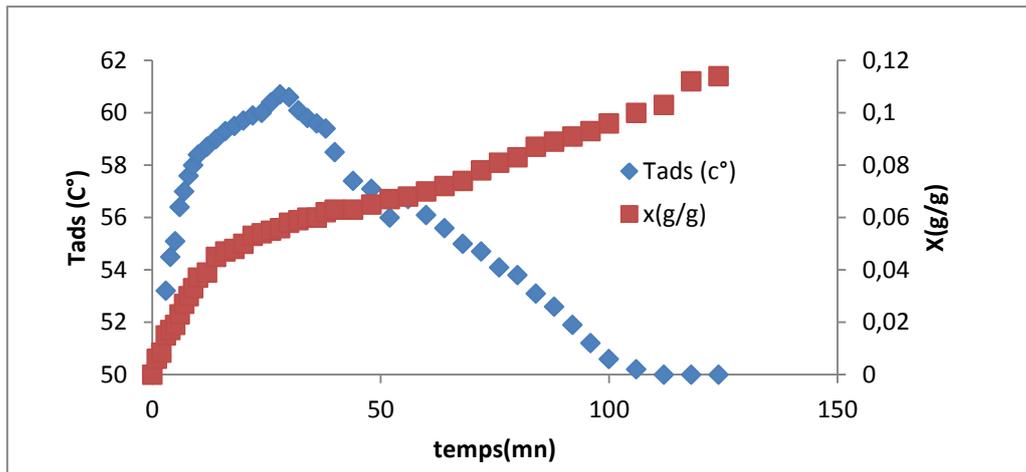
Les figures (4.15) et (4.16) montrent la relation entre  $\ln(P)$  et  $(-1/T)$ , on constate que les résultats de la chaleur isostérique pour les deux couples étudiées sont assez proches et le couple gel de silice-LiBr/eau qui possède la chaleur isostérique la plus élevée par rapport au couple gel de silice-LiBr/méthanol.

#### 4.5. Production de froid

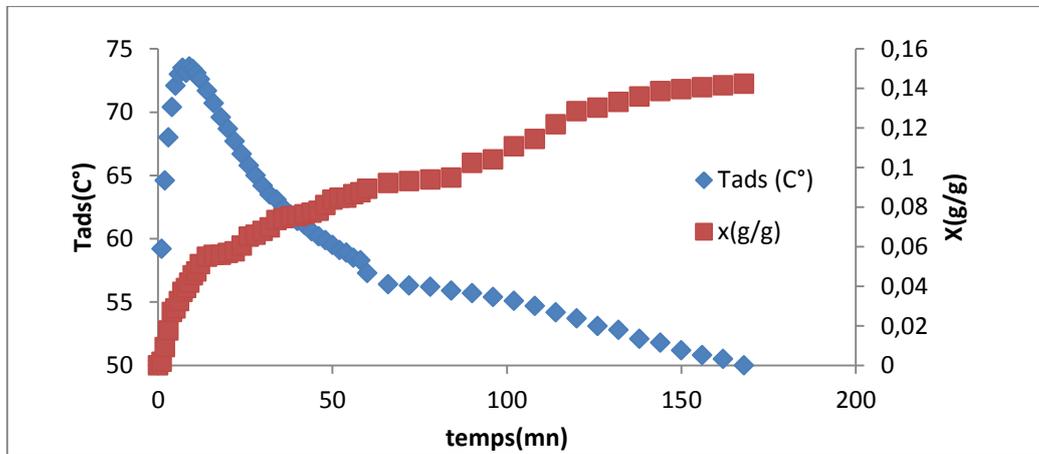
L'objectif de cette étude consiste à sélectionner, le meilleur couple pour être utilisé dans la production de froid; pour réaliser cette étude, nous utilisons le mode opératoire décrit précédemment dans le paragraphe §3.3.4. Dans cette expérience nous avons travaillé avec les couples suivants:

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

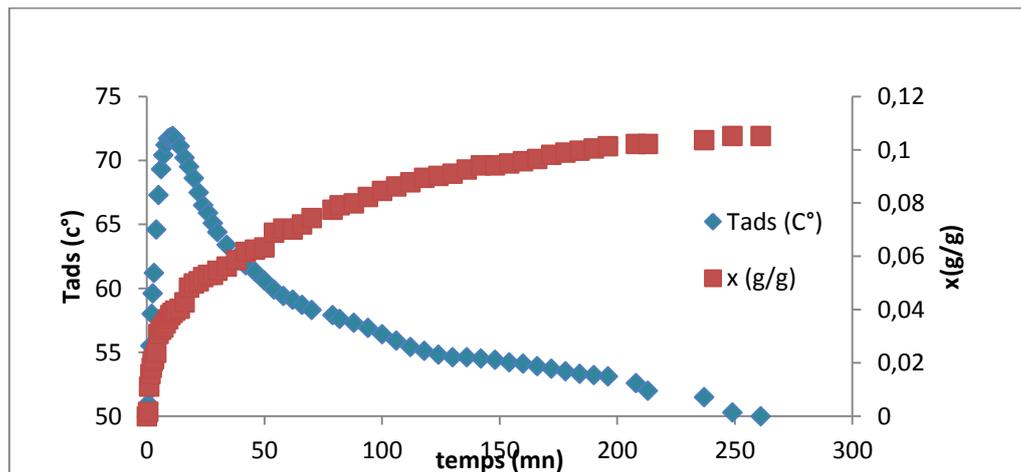
La figure (4.17) montre l'évolution de la température de l'adsorbant et la quantité de réfrigérant adsorbée en fonction du temps pour les quatre couples étudiés. La Figure (4.18) montre la variation de la température de l'évaporateur qui correspond à la production de froid et la quantité adsorbée en fonction du temps. Les résultats expérimentaux correspondants sont regroupés dans les tableaux 14, 15, 16 et 17 situés en annexe.



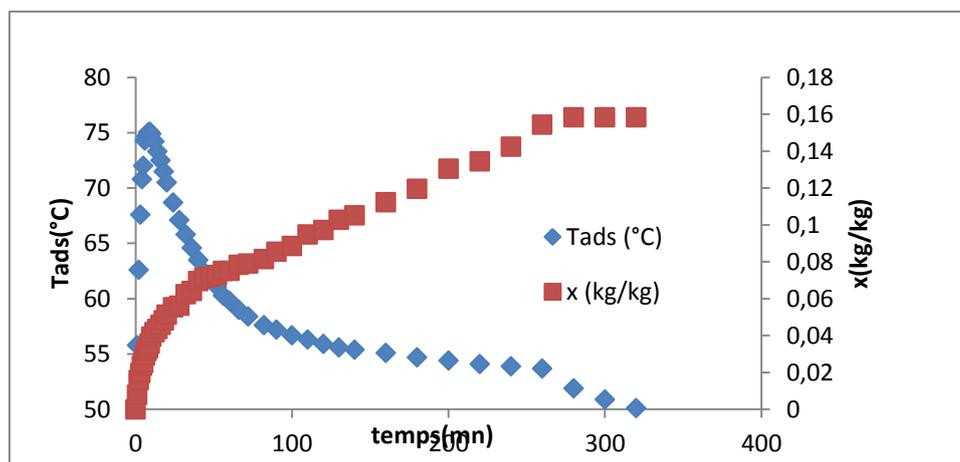
(a)



(b)



(c)



(d)

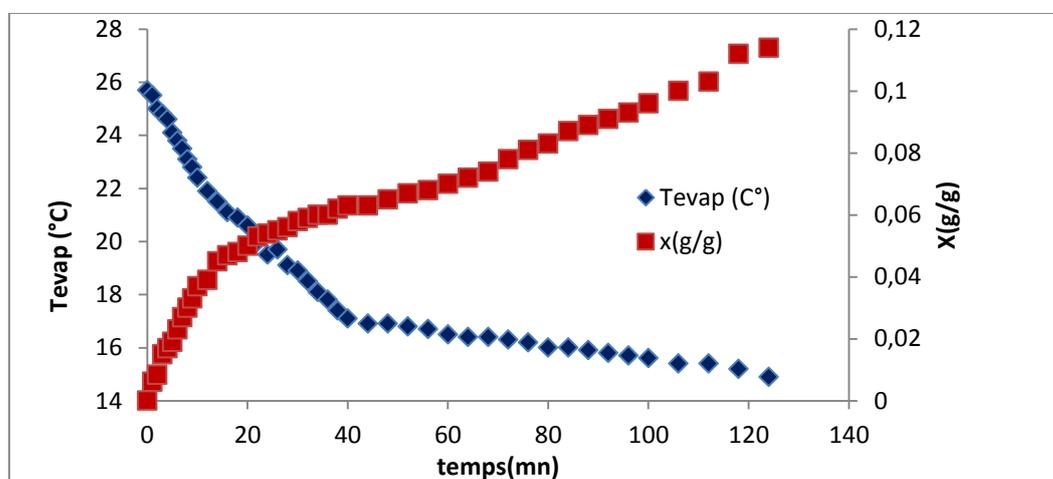
**Figure 4.17. Cinétique thermique et massique à  $T$  imposée et  $T_s$  variable ;(a) : Gel de silice-LiBr/eau ; (b) : Charbon actif/méthanol ; (c) : Gel de silice-LiBr/méthanol ; (d) : CAB-LiBr/méthanol**

La figure (4.17) montre la cinétique thermique et massique des différents couples étudiés durant la production de froid. On remarque que l'évolution de l'adsorption est régulière; le couple CAB-LiBr/méthanol atteint un maximum plus important par rapport aux autres couples. En effet, d'après l'équation du Dubnin-Astakov, la quantité de réfrigérant adsorbée diminue lorsque la température de saturation ( $T_s$ ) diminue.

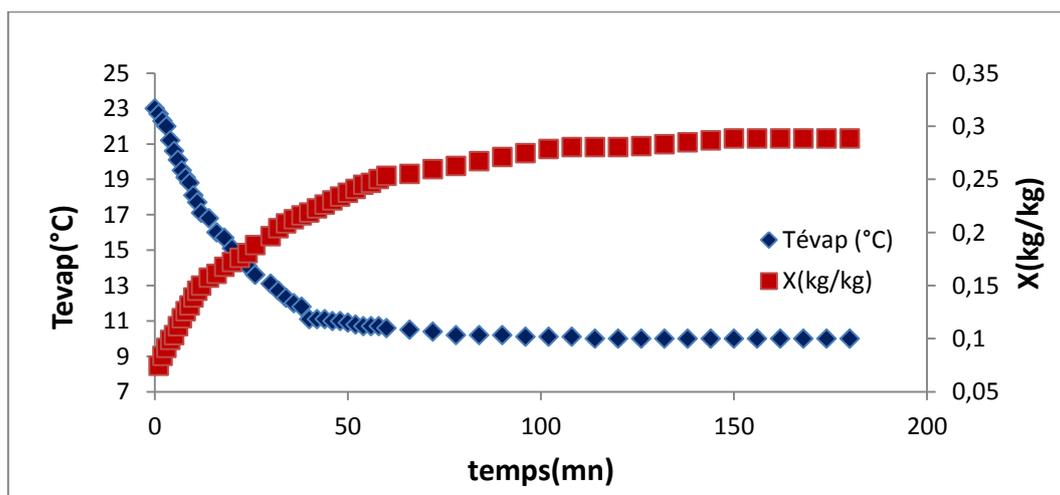
Concernant la production de froid, nous avons porté sur la figure (4.18) l'évolution de la température de l'évaporateur. Comme le montre la figure, la température dans l'évaporateur chute plus ou moins rapidement, jusqu'à atteindre un niveau qui correspond à l'équilibre thermique entre la production de froid par évaporation et les pertes thermiques.

Les figures (4.19), (4.20) et (4.21) permettent de faire une étude comparative entre les quatre couples étudiés. On constate que c'est le couple CAB-LiBr/méthanol qui produit le plus de froid puisque la température de l'évaporateur passe de  $26^{\circ}\text{C}$  à une valeur inférieure à  $9^{\circ}\text{C}$ . Ceci est dû à la grande capacité d'adsorption du charbon actif-LiBr qui entraîne l'évaporation d'une plus grande quantité de réfrigérant et par l'ajout de sel hygroscopique au charbon actif qui a amélioré la capacité d'adsorption et la performance du charbon actif. Le composite gel de silice-LiBr associé aux deux

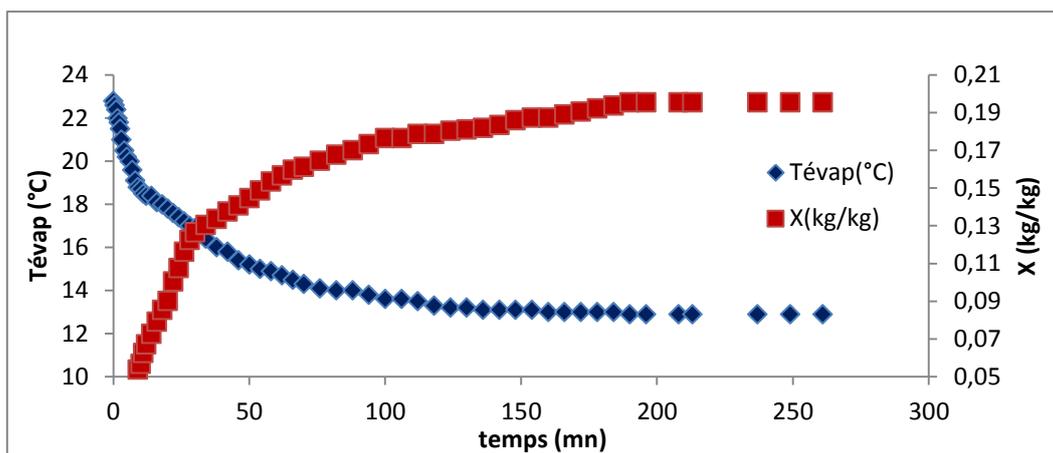
adsorbats a une performance plus faible et le CAB occupe une position intermédiaire mais beaucoup plus proche de l'adsorbant CAB-LiBr. En effet, la température de l'évaporateur passe de 26°C à une valeur minimale de 8°C en 150 minutes environ pour l'adsorbant CAB-LiBr. Dans le cas des couples gel de silice-LiBr/méthanol et gel de silice-LiBr/eau, l'équilibre est atteint aux environs de 120 minutes avec des températures minimales d'évaporateur de 13°C et 15°C respectivement. On constate, par ailleurs, que la production de froid est plus rapide dans le cas du charbon actif en raison d'un meilleur transfert de chaleur et de masse. On retient que le couple CAB-LiBr/méthanol produit le plus de froid quantitativement parlant et l'ajout de sel LiBr augment les performances du CAB.



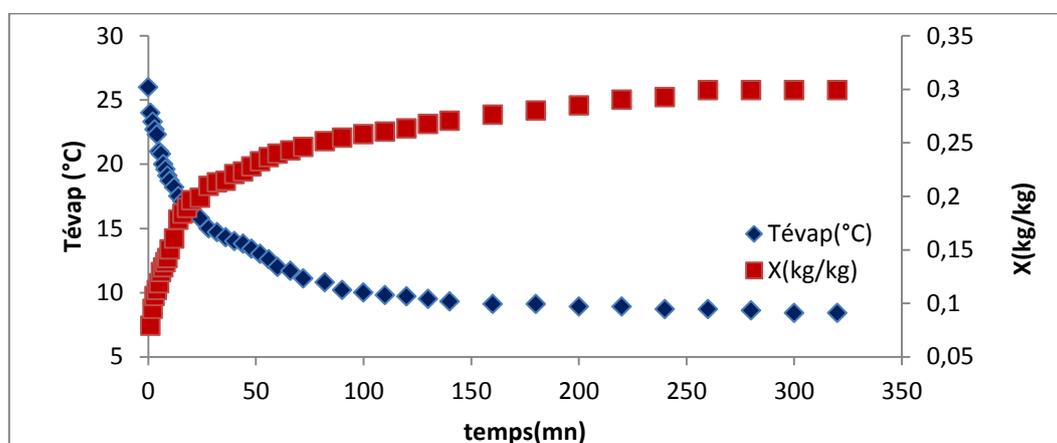
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure (4.18) : Cinétique d’adsorption et variation de la température de l’évaporateur durant la production de froid ;(a) : Gel de silice-LiBr/eau ; (b) : CAB/méthanol ; (c) : Gel de silice-LiBr/méthanol ; (d) : CAB-LiBr/méthanol

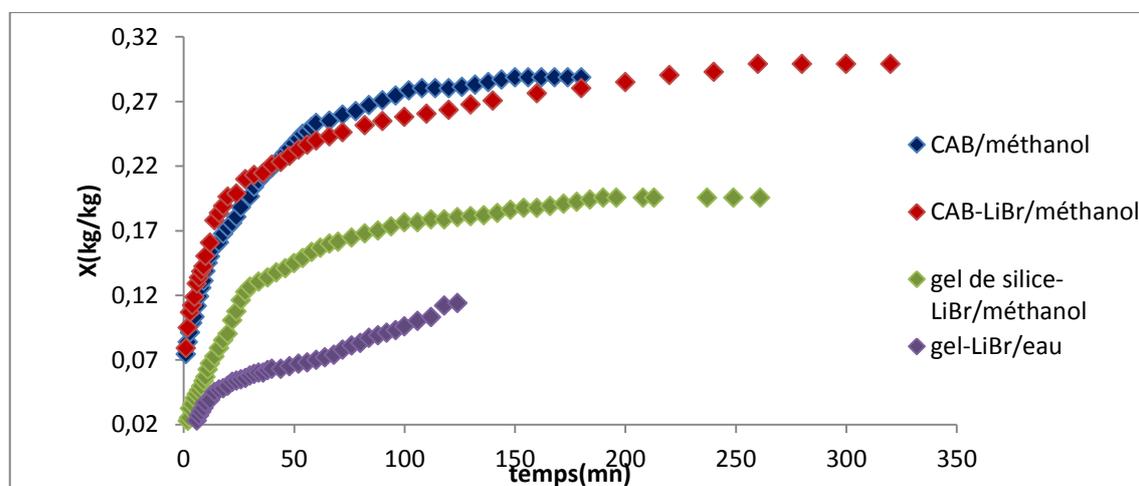


Figure 4.19 : Cinétique d’adsorption durant la production du froid

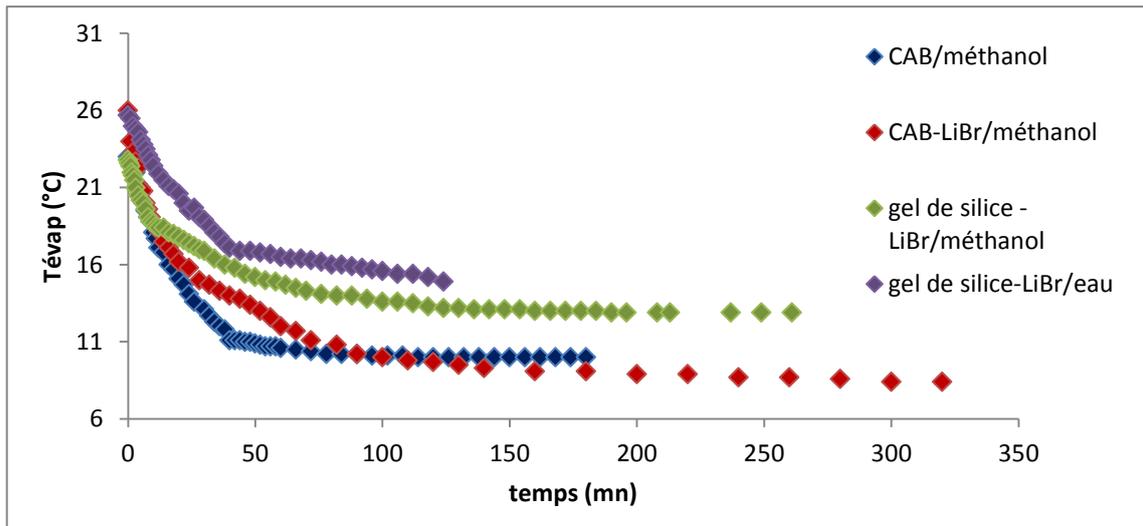


Figure 4.20 : Variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps

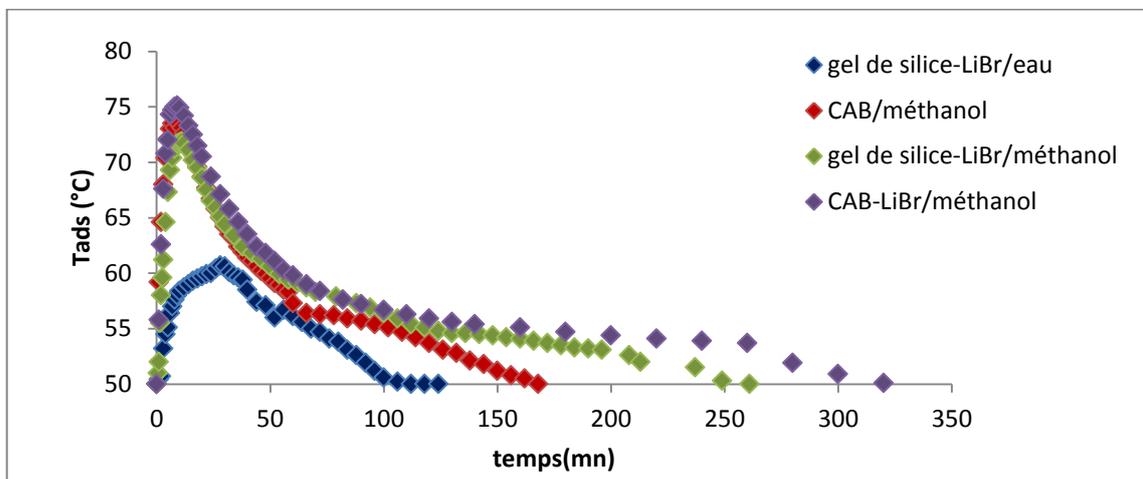


Figure 4.21 : Cinétique thermique durant la production du froid

### 4.5.1. Mesure de la quantité de froid produite

On utilise les relations suivantes:

$$Q_{fr} = \Delta m * L_v$$

Et par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m_{ads}}$$

Avec :

$m_{ads}$ : masse d'adsorbant

$L_v$ : chaleur latente de vaporisation

$\Delta m$ : masse totale de réfrigérant

$$\Delta m = \rho \Delta V$$

$$L_{V_{\text{eau}}} = 2258 \text{ kJ/kg}$$

$$L_{V_{\text{méthanol}}} = 1102 \text{ kJ/kg}$$

### 1. Gel de silice-LiBr/eau

$$Q_{fr} = \rho_{\text{eau}} \Delta V * L_v = 1000 * 7,6 * 10^{-6} * 2258$$

$$Q_{fr} = 17,1608 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{17,1608 * 10^3}{131}$$

$$q_{fr} = 130,99 \text{ J/g}$$

### 2. Charbon actif (CAB)/méthanol

$$Q_{fr} = \rho_{\text{méthanol}} \Delta V * L_v = 791,5 * 21,1 * 10^{-6} * 1102$$

$$Q_{fr} = 18,404 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{18,404 * 10^3}{85}$$

$$q_{fr} = 216,519 \text{ J/g}$$

### 3. Gel de silice +LiBr/méthanol

$$Q_{fr} = \rho_{\text{méthanol}} \Delta V * L_v = 791,5 * 16 * 10^{-6} * 1102$$

$$Q_{fr} = 13,955 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{13,955 * 10^3}{100}$$

$$q_{fr} = 139,557 \text{ J/g}$$

### 4. Charbon actif +LiBr /méthanol

$$Q_{fr} = \rho_{\text{méthanol}} \Delta V * L_v = 791,5 * 26,5 * 10^{-6} * 1102$$

$$Q_{fr} = 23,114 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{23,114 * 10^3}{100}$$

$$q_{fr} = 231,141 \text{ J/g}$$

**Tableau 4.4 : La quantité de froid produite**

Couples d'adsorption	$Q_{fr}$ (quantité de froid produite)(kJ)	$q_{fr}$ (quantité de froid par rapport à l'unité de masse)(J/g)
Gel de silice+LiBr/eau	17,1608	130,99
Gel de silice+LiBr/méthanol	13,955	139,557
Charbon actif/méthanol	18,404	216,519
Charbon actif +LiBr/méthanol	23,114	231,141

À partir des résultats calculés et résumé dans le tableau ci-dessus, on conclut que la quantité de froid produite par unité de masse d'adsorbant par le couple CAB-LiBr/méthanol est plus importante que celles de couples gel de silice-LiBr/méthanol et gel de silice-LiBr/eau, ainsi que celle de charbon actif /méthanol. Ce dernier arrive en deuxième position après le couple CAB-LiBr/méthanol. Ceci montre que l'ajout de sel hygroscopique augmente la production de froid.

# Introduction générale

---

## Introduction générale

La recherche de meilleures conditions de vie et de confort a conduit l'homme à une intensification de la consommation d'énergie sous ses différentes formes (pétrole, gaz, charbon, électricité, etc.). Cette tendance a engendré des effets néfastes pour la planète tels que la pollution de l'atmosphère, l'effet de serre, la désertification, la fonte des glaciers, la perforation de la couche d'ozone, etc. [1].

L'économie d'énergie, la protection de l'environnement et le développement durable sont des thèmes préoccupation du monde contemporain dans le 21<sup>ème</sup> siècle [2].

La croissance des problèmes écologiques liés à l'utilisation des *CFC* et *HCFC* a créé des conditions favorables pour le développement des technologies vertes de réfrigération. Les systèmes de réfrigération conventionnels de compression de vapeur sont responsables de l'*ODP* (potentiel d'épuisement de l'ozone) et du *GWP* (potentiel de chauffage global) provoqué par les *CFC* ou les *HCFC* [3].

Les systèmes énergétiques à adsorption ont suscité toujours beaucoup d'intérêt en raison de l'absence de CFC nocifs pour l'environnement. Ces systèmes sont propres à cause de l'utilisation des fluides moins nocifs ou pas nocifs (l'eau, méthanol, ammoniac, etc.) Comme réfrigérants.

Ces deux dernières décennies, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux sur la technologie de réfrigération par adsorption ont été proposés et développés [2].

Les systèmes frigorifiques à adsorption représentent une solution applicable, dans un monde préoccupé par une gestion correcte des ressources d'énergie et par l'impact écologique de la technologie sur l'environnement. Les machines à adsorption sont alimentées par l'énergie thermique et leur fonctionnement est basé sur des processus successifs d'adsorption - désorption d'un réfrigérant dans un lit solide. Dans les trois dernières décades, on a développé des recherches extensives en ce qui concerne l'amélioration des performances des machines frigorifiques et des pompes à chaleur à adsorption en utilisant divers couples adsorbant (solide) - adsorbat (fluide de travail, réfrigérant). On peut donner comme exemple les couples zéolite - eau, carbone actif - ammoniac, carbone actif - méthanol, gel de silice - eau [4].

# Introduction générale

---

Parmi les recherches actuelles, beaucoup s'intéressent au choix du couple adsorbant /adsorbats et à l'amélioration des adsorbants. À cet effet, des matériaux composites sont préparés afin d'augmenter les capacités d'adsorption et améliorer le transfert de chaleur et le de masse dans le lit d'adsorbant [5]. Plusieurs études ont été effectuées sur le développement des performances des adsorbants en utilisant les matériaux composites.

Gordeeva et col. travaillent sur la préparation et les propriétés de matériaux composites constitués de gel de silice et différents sels (LiBr, LiCl...)[6].

Daou et col.[7] ont utilisé un adsorbant composite S40 (microspores de gel de silice imprégnées dans une solution aqueuse de chlorure de calcium concentré à 40 % ) pour évaluer le coefficient de performance (COP), une valeur maximale du COP de 0,62 a été obtenue dans le cas d'un système à un seul lit.

Huang et col. [5] ont utilisé le gel de silice et le charbon actif comme adsorbant composé et ont obtenu une bonne capacité d'adsorption.

Le présent travail comporte une partie bibliographique et une partie expérimentale qui sont réparties comme suit :

- Le chapitre I présente une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption avec ses aspects thermodynamique, les modèles d'adsorption ainsi que les applications énergétiques (système frigorifique à adsorption et pompe à chaleur à adsorption)
- Le deuxième chapitre sera réservé à la présentation des différents couples adsorbants /adsorbats et ces critères de choix.
- Dans le chapitre III, nous présenterons le dispositif expérimental, les moyens de mesure utilisés ainsi que les différents modes opératoires.
- Enfin, la dernière étape de ce travail sera consacrée aux résultats expérimentaux et leurs interprétations.

## Annexe

---

**Tableau 01 : Résultats de séchage de matériau composite (gel de silice+LiBr)**

<b>t (h)</b>	<b>m (g)</b>
1	298,64
1,5	288,49
2	280,22
2,5	272,20
3	267,89
3,5	267,72
4	264,95
4,5	263,65
5	262,14
5,5	261,94
6	261,30

**Tableau 02 : Résultats de séchage de matériau composite (Charbon actif + LiBr).**

<b>t (h)</b>	<b>m (g)</b>
1	234,63
3	213,99
3,5	209,22
4	206,08
4,5	203,59
5	203,32
6	203, 32

## Annexe

### 1. Étude de conduction thermique

**Tableau 03 : Résultats de conduction thermique de CAB à pression atmosphérique**

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{01(R=r)} = 16,7^{\circ}\text{C} ; \quad R = 1,5\text{cm} \\ T_{02(R=0)} = 17,2^{\circ}\text{C} ; \quad R = 0 \end{array} \right.$$

<b>T (mm)</b>	<b>T<sub>1(R=r)</sub>( °C)</b>	<b>T<sub>2(R=0)</sub>(°C)</b>
1	27	17,6
2	38,3	18,9
3	45,1	22,3
4	51,8	26,2
5	55,5	31,2
6	58,7	35,8
8	63,1	44,1
10	66,2	50,8
12	68,5	56,4
14	70,4	60,7
16	72	64,4
18	73,4	67,3
20	74,5	69,6
22	75,4	71,4
24	76,1	72,8
26	76,7	74
28	77,3	75
30	77,7	75,7
32	78	76,3
34	78,3	76,7
36	78,6	77,1
38	78,8	77,5
40	79	77,7
42	79,2	78
44	79,4	78,2
46	79,5	78,4
48	79,6	78,6
50	79,6	78,7
52	79,7	78,8
56	79,8	79
60	79,9	79,1

## Annexe

**Tableau 04 : Résultats de conduction thermique de CAL à pression atmosphérique**

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{01(R=r)} = 16,6^{\circ}\text{C} ; \quad R = 1,5\text{cm} \\ T_{02(R=0)} = 17,3^{\circ}\text{C} ; \quad R = 0 \end{array} \right.$$

T (mn)	T <sub>1</sub> (R=r)( °C)	T <sub>2</sub> (R=0)( °C)
1	28,6	24,5
2	40,1	25,7
3	48,1	29,5
4	53,7	34,4
5	57,9	39,6
6	61,1	44,3
7	63,8	48,6
8	65,9	52,4
9	67,7	55,6
10	69,1	58,3
12	71,4	62,8
14	73,1	66
16	74,1	68,5
18	74,9	70,3
20	75,4	71,8
22	76	73
24	76,2	74
26	76,5	74,7
28	76,7	75,3
30	77	75,8
32	77	76,2
36	77,2	76,7
40	77,4	77,2
44	77,5	77,4
48	77,6	77,5
52	77,6	77,5
56	77,7	77,6
60	77,8	77,7
64	77,9	77,7
68	78	77,9
72	78,1	77,9
76	78,1	78
80	78,2	78

## Annexe

**Tableau 05: Résultats de conduction thermique de gel de silice à pression atmosphérique**

$T_{01}(R=r) = 19,8 \text{ } ^\circ\text{C}$  ;  $R = 1,5\text{cm}$   
 $T_{02}(R=0) = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$  ;  $R = 0$

<b>T (mm)</b>	<b><math>T_{1(R=r)}( \text{ } ^\circ\text{C})</math></b>	<b><math>T_{2(R=0)}( \text{ } ^\circ\text{C})</math></b>
1	28,8	20,2
2	38,8	20,4
3	45	20,9
4	49,3	22,1
5	52,4	23,7
6	55	26
7	57	28,4
8	58,7	30,9
9	60,1	33,6
10	61,3	36,4
12	63,5	41,7
14	65,1	46,3
16	66,5	50,4
18	67,7	54,1
20	68,8	57,3
22	69,7	59,8
24	70,5	62
26	71,2	63,9
28	71,9	65,8
30	72,4	66,9
32	72,9	68,1
34	73,4	69,1
36	73,7	70
40	74,3	71,3
44	74,8	72,2
48	75,2	72,9
52	75,5	73,5
56	75,7	73,9
60	75,9	74,2
64	76	74,5
68	76,1	74,7
72	76,1	74,8
74	76,2	74,9

## Annexe

**Tableau 06: Résultats de conduction thermique de gel de silice à pression réduite**

$R = 1,5 \text{ cm}$  ,  $T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{vide}} = 12 \text{ mmHg}$

<b>t (mn)</b>	<b>T<sub>1(R=r)</sub>(°C)</b>
0	20
0,5	20,8
1	22,3
1,5	24,7
2	27,2
3	32,3
4	36,7
5	40,2
6	43,3
7	45,6
8	47,6
9	49,3
10	50,8
14	55,2
18	58,3
22	60,7
26	62,7
30	64,4
34	65,9
38	67,1
40	67,8
44	68,8
48	69,8
52	70,8
56	71,5
60	72,2
64	72,8
68	74,1
72	74,9
76	75,5
80	75,9
84	76,4
88	76,8
92	77,1
96	77,5
100	77,7

## Annexe

**Tableau 07: Résultats de conduction thermique de CAB à pression réduite**

$R = 1,5 \text{ cm}$ ,  $T_{\text{amb}} = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{vide}} = 14\text{mmHg}$

<b>t (mn)</b>	<b>T(°C)</b>
0	14
0,5	20,2
1	25,9
1,5	28,5
2	31,9
3	39,5
4	46,1
5	50,7
6	54,3
7	57
8	59,2
9	61
10	62,5
12	65
14	66,9
16	68,3
18	69,6
20	69,9
22	70,2
24	70,7
28	72
32	73,2
36	74,1
40	74,8
44	75,3
48	75,7
52	76
56	76,4
60	76,6
64	76,8
68	77
69	77

## Annexe

**Tableau 08: Résultats de conduction thermique de CAL à pression réduite.**

$T_{\text{amb}}=17\text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $r=R= 1,5\text{cm}$ ,  $P_{\text{vide}} = 12\text{mmHg}$

<b>t (mn)</b>	<b>T (°C)</b>
0	11
0,5	12,5
1	15,9
1,5	21,6
2	26,6
3	33,8
4	39,2
5	43,3
6	46,5
7	49,3
8	51,5
9	53,4
10	55,2
11	56,7
12	58,2
14	60,5
16	62,6
18	63,6
20	65,3
22	66,9
24	68,1
26	69,3
28	70,2
30	70,9
32	71,8
34	72,3
36	72,5
40	73
44	73,7
48	74,4
52	75,2
56	75,9
60	76,2
64	76,5
68	77,5
70	77,7

## Annexe

### 2. Etude d'adsorption

#### a. Détermination de paramètre de l'équation de du D-A

$$T_s=20^\circ\text{C}, \rho_{\text{eau}}=1000 \text{ kg/m}^3$$

**Tableau 09 : Résultats d'équilibre d'adsorption de gel de silice+LiBr/eau**

Pression de vide	P <sub>vide</sub> = 10 mmHg			P <sub>vide</sub> = 11mmHg	P <sub>vide</sub> = 10 mmHg	P <sub>vide</sub> =12mmHg
T <sub>amb</sub> (°C)	22			22	23	22
P <sub>vide</sub> (mmHg)	12			10	12	12
m <sub>ads</sub> (g)	100	100	100	102	102	100
V <sub>initial</sub> (m <sup>3</sup> )	98,7	98,7	98,7	92,4	86	77,3
T <sub>ads</sub> (K)	368	353	338	323	313	298
V <sub>éq</sub> 10 <sup>6</sup> (m <sup>3</sup> )	97,5	95	93	85,3	77,7	64,7
ΔV <sub>ads</sub> (m <sup>3</sup> )	1,2	3,2	5,7	7,1	8,3	12,6
m <sub>ads</sub> 10 <sup>3</sup> (kg)	0,012	0,037	0,057	0,069	0,0813	0,126
x (kg/kg)	0,012	0,037	0,057	0,069	0,0813	0,126
-ln(x)	4,4228	3,2968	2,8647	2,6649	2,5096	2,0714
(T/T <sub>s</sub> -1) <sup>1,68</sup>	0,2559	0,2047	0,1535	0,1023	0,0682	0,0170

**Tableau 10 : Résultats d'équilibre d'adsorption de silice+LiBr/méthanol**

$$\rho_{\text{méthanol}}=791,5 \text{ kg/m}^3$$

P <sub>vide</sub>	13mmHg				
T <sub>amb</sub> (°C)	22				
P <sub>vide</sub> (mmHg)	11	10	10	10	10
m <sub>ads</sub> (g)	100	104	101	100	100
V <sub>initial</sub> (ml)	96	88	76	60	60
T <sub>ads</sub> (K)	368	353	338	323	313
V <sub>éq</sub> 10 <sup>6</sup> (m <sup>3</sup> )	92,2	89	76,5	59,8	39
ΔV <sub>ads</sub> (m <sup>3</sup> )	3,8	7	10,5	16,2	21
m <sub>ads</sub> 10 <sup>3</sup> (kg)	3,0077	5,5405	8,3107	12,8223	16,6215
x (kg/kg)	0,0300	0,0554	0,0799	0,1269	0,1662
-ln(x)	3,50655	2,8931	2,5269	2,0643	1,7945
(T/T <sub>s</sub> -1) <sup>1,7</sup>	0,0985	0,0674	0,0413	0,0207	0,0104

## Annexe

### b. Etude de la cinétique d'adsorption de différents couples A. Couple CAB/méthanol

$T_{amb}=21^{\circ}\text{C}$  ;  $m_{ads}=118\text{g}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{amb}=21^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{ini}=99\text{ ml}$

**Tableau 11 : Résultats de la cinétique thermique et massique**

<b>t (mn)</b>	<b><math>T_{ads}</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>x (kg/kg)</b>
0	50	0
0,5	53	0,0073
1	58,5	0,013
2	63,3	0,014
2,5	65,5	0,016
3	70	0,021
4	72,7	0,026
5	75,1	0,030
6	76,9	0,033
7	78,3	0,0368
8	79,2	0,0402
9	79,6	0,0429
10	79,9	0,0469
11	80	0,0476
12	80,2	0,0496
14	80,5	0,0536
16	80,4	0,0590
18	79,6	0,0637
20	78,9	0,0670
22	77,9	0,0704
24	77,3	0,0737
26	76,4	0,0764
28	75,7	0,0804
30	74,9	0,0825
32	74,2	0,0858
34	73,5	0,0871
36	72,9	0,0892
38	72,2	0,0925
40	71,7	0,0939
48	69,4	0,1012
56	67,4	0,1079
64	65,8	0,1140
72	64,3	0,1207
80	63	0,1267
88	61,9	0,130
96	60,9	0,1348
104	60	0,1408
112	59,3	0,1422
120	58,5	0,1475
128	57,9	0,1489

## Annexe

136	57,6	0,1536
140	57,2	0,1542
146	56,8	0,1549
152	56,7	0,1576
158	56,3	0,1603
164	56	0,1609
170	55,5	0,1616
180	54,9	0,1670
190	54,7	0,1676
200	54,2	0,1683
210	53,5	0,1690
220	52,7	0,1690
230	51,8	0,1697
240	51,1	0,1697
250	50,7	0,1703
260	50,2	0,1703
270	50	0,1703

### B. Couple gel de silice-LiBr/eau

**Tableau 12 : Résultats de la cinétique thermique et massique**

$T_{amb}=21^{\circ}\text{C}$ ,  $m_{ads}= 160\text{g}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{ini}=100\text{ml}$

<b>t (mn)</b>	<b>T<sub>ads</sub> (°C)</b>	<b>x (kg/kg)</b>
0	50	0
0,5	53,2	0,00625
1	55	0,009375
2	58,5	0,010625
3	61,4	0,01125
4	63,6	0,011875
5	65,4	0,0125
6	66,9	0,01375
7	67,7	0,01375
8	68,4	0,01375
9	69,1	0,014375
10	69,3	0,015625
11	69,8	0,016875
12	70,1	0,018125
14	70,4	0,01875
16	70,6	0,019375
18	70,7	0,0200
20	70,5	0,020625
22	70,2	0,02125
24	69,9	0,0218
26	69,6	0,02375
28	69,5	0,02437
30	69,2	0,02437

## Annexe

32	69,1	0,025
34	69,7	0,025
36	68	0,0256
38	67,6	0,02625
40	67,2	0,02625
44	66,3	0,02625
48	65,6	0,0275
52	65	0,0281
56	63,9	0,0293
60	63,2	0,0300
64	62,7	0,0312
68	62,2	0,0312
72	61,7	0,0318
76	61,3	0,0325
80	60,5	0,0325
84	59,9	0,0331
88	59,8	0,0337
92	59,5	0,0343
96	58,7	0,0343
100	58,4	0,0356
104	58,2	0,0362
108	58	0,0368
112	57,7	0,0375
116	57,6	0,0375
120	57,3	0,0381
124	56,7	0,0381
128	56,3	0,0387
132	55,9	0,0387
144	55	0,0393
156	53,6	0,0400
168	53,2	0,0406
180	52,9	0,0418
192	52,7	0,0437
204	52,4	0,0447
216	52,2	0,0443
228	52	0,0450
240	51,8	0,0462
252	51,5	0,0475
263	51,1	0,0493
275	50,8	0,05
287	50,4	0,05
299	50,1	0,05
311	50	0,05

## Annexe

### c. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

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

**Tableau 13 : Résultats pour la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption**

X (kg/kg)	Adsorbant/adsorbat	1/T(K)	-ln(P)	P (bar)	T(K)	T <sub>s</sub> (K)
0,03	Gel de silice-LiBr/eau	0,00266801	2,60989531	0,07354224	374,81	313
		0,00258538	2,09363195	0,12323872	386,79	323
		0,00247066	1,38568666	0,25015197	404,75	338
		0,00236568	0,74706935	0,47375292	422,71	353
		0,00226922	0,16807164	0,84529327	440,68	368
	Gel de silice-LiBr/méthanol	0,00281984	1,52051408	0,21859948	354,63	313
		0,00272977	1,03763497	0,35429016	366,33	323
		0,00264529	0,58809272	0,55538555	378,03	338
		0,00256581	0,16853965	0,84489776	389,74	353
		0,00249103	1,38239335	0,85097711	401,44	368
0,01	Gel de silice-LiBr/eau	0,00249700	2,60989534	0,07354224	400,48	313
		0,00241972	2,09363199	0,12323872	413,27	323
		0,00231229	1,38568666	0,25015197	432,47	338
		0,00221405	0,74706935	0,47375292	451,66	353
		0,00212381	0,16807164	0,84529327	470,85	368
0,06	Gel de silice-LiBr/eau	0,00282565	2,60989531	0,07354224	353,90	313
		0,00273815	2,09363199	0,12323872	365,21	323
		0,00261663	1,38568666	0,25015197	382,17	338
		0,00250544	0,74706935	0,47375292	399,13	353
		0,00240332	0,16807164	0,84529327	416,09	368
0,05	Gel de silice-LiBr/méthanol	0,00289452	1,52051408	0,21859948	345,48	313
		0,00280206	1,03763497	0,35429016	356,88	323
		0,00271532	0,58809272	0,55538555	368,28	338
		0,00263379	0,16853965	0,84489776	379,68	353
		0,0025570	0,16137004	0,85097711	391,08	368

## Annexe

<b>0,07</b>	<b>Gel de silice-LiBr/méthanol</b>	0,00295333	1,52051408	0,21859948	338,60	313
		0,00285902	1,03763497	0,35429016	349,77	323
		0,00277046	0,58809272	0,55538555	360,95	338
		0,00268730	0,16853965	0,84489776	372,12	353
		0,00260892	0,07785591	0,92509771	383,30	368

### 3. Production du froid

#### 1. Couple Gel de silice/eau

$$\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg/m}^3 ; T_{\text{amb}} = 25,5^\circ\text{C} ; m_{\text{ads}} = 131 \text{ g} , V_{\text{ini}} = 98 \text{ ml} , T = 50^\circ\text{C}$$

**Tableau 14 : Résultat d'adsorption pour la production du froid de gel de silice+LiBr /eau**

t (min)	T <sub>ads</sub> (°C)	T <sub>evap</sub> (°C)	ΔV (mL)	m(g)	x(kg /kg)
0	50	25,7	0	0	0
1	50,4	25,5	0,8	0,8	0,0061
2	50,7	25	1,1	1,1	0,0084
3	53,2	24,8	2	2	0,015
4	54,5	24,6	2,3	2,3	0,017
5	55,1	24,1	2,5	2,5	0,019
6	56,4	23,8	3	3	0,023
7	57	23,5	3,5	3,5	0,027
8	57,6	23,1	4	4	0,030
9	58	22,8	4,4	4,4	0,033
10	58,4	22,4	4,9	4,9	0,037
12	58,7	21,9	5,2	5,2	0,039
14	59	21,5	6	6	0,045
16	59,3	21,1	6,1	6,1	0,047
18	59,5	20,9	6,3	6,3	0,048
20	59,7	20,6	6,5	6,5	0,050
22	59,9	20	7	7	0,053
24	60	19,5	7,2	7,2	0,054
26	60,4	19,7	7,3	7,3	0,055
28	60,7	19,1	7,4	7,4	0,056
30	60,6	18,9	7,6	7,6	0,058
32	60,1	18,5	7,8	7,8	0,059
34	59,8	18,1	7,9	7,9	0,060
36	59,6	17,8	7,9	7,9	0,060
38	59,4	17,4	8,1	8,1	0,062
40	58,5	17,1	8,3	8,3	0,063
44	57,4	16,9	8,5	8,5	0,063
48	57,1	16,9	8,6	8,6	0,065
52	56	16,8	8,8	8,8	0,067
56	56,7	16,7	8,9	8,9	0,068

## Annexe

60	56,1	16,5	9,2	9,2	0,070
64	55,6	16,4	9,5	9,5	0,072
68	55	16,4	9,8	9,8	0,074
72	54,7	16,3	10,3	10,3	0,078
76	54,1	16,2	10,7	10,7	0,081
80	53,8	16	10,9	10,9	0,083
84	53,1	16	11,4	11,4	0,087
88	52,6	15,9	11,7	11,7	0,089
92	51,9	15,8	12	12	0,091
96	51,2	15,7	12,2	12,2	0,093
100	50,6	15,6	12,6	12,6	0,096
106	50,2	15,4	13,1	13,1	0,100
112	50	15,4	13,5	13,5	0,103
124	50	14,9	15	15	0,114

### 2. Couple Charbon actif/méthanol

$\rho_{\text{méthanol}}=791,5 \text{ kg/m}^3$  ;  $m_{\text{ads}}=85\text{g}$  ;  $T_{\text{amb}}=23^\circ\text{C}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{ini}}=96\text{ml}$

**Tableau 15 : Résultat d'adsorption pour la production du froid de**

t (min)	T <sub>ads</sub> (°C)	T <sub>evap</sub> (°C)	ΔV(mL)	m(g)	x(kg /kg))
0	50	23	0	0	0
1	59,2	22,7	8	6,332	0,0744
2	64,6	22,3	9	7,1235	0,0838
3	68	22	9,8	7,7567	0,0912
4	70,4	21,2	10,6	8,3899	0,0987
5	72,1	20,6	11,1	8,7856	0,1033
6	73	20,1	12	9,498	0,1117
7	73,5	19,5	12,8	10,1312	0,1191
8	73,1	19,1	13,5	10,6852	0,1257
9	73,6	18,8	14,1	11,1601	0,1312
10	73,4	18,1	14,9	11,7933	0,1387
11	73,1	17,7	15,6	12,3474	0,1452
12	72,6	17,1	16,1	12,7431	0,1499
14	71,7	16,8	16,9	13,3763	0,1573
16	70,7	16	17,3	13,6929	0,1610
18	69,6	15,7	18	14,247	0,1676
20	68,7	15,1	18,5	14,6427	0,1722
22	67,7	14,7	18,9	14,9593	0,1759
24	66,7	14,1	19,4	15,3551	0,1806
26	65,8	13,6	20,2	15,9883	0,1880
30	65	13,1	21,1	16,7006	0,1964
32	64,2	12,7	21,9	17,3338	0,2039
34	63,5	12,3	22,4	17,7296	0,2085
36	63,1	12	22,8	18,0462	0,2123
38	62,4	11,8	23,2	18,3628	0,2160
40	61,9	11,1	23,5	18,6002	0,2188

## Annexe

42	61,4	11,1	23,9	18,9168	0,2225
44	61,1	11,1	24,3	19,2334	0,2262
46	60,6	11	24,7	19,5500	0,2300
48	60,2	11	25,1	19,8666	0,2337
50	59,9	10,9	25,5	20,1832	0,2374
52	59,5	10,8	25,9	20,4998	0,2411
54	59,1	10,7	26,3	20,8164	0,2448
56	58,9	10,7	26,5	20,9747	0,2467
58	58,5	10,7	26,9	21,2913	0,2504
60	58,3	10,6	27,2	21,5288	0,2532
66	57,3	10,5	27,4	21,6871	0,2551
72	56,4	10,4	27,9	22,0828	0,2597
78	56,3	10,2	28,2	22,3203	0,2625
84	56,2	10,2	28,7	22,7160	0,2672
90	55,9	10,2	29,1	23,0326	0,2709
96	55,7	10,1	29,5	23,3492	0,2746
102	55,4	10,1	29,9	23,6658	0,2784
108	55,1	10,1	30,1	23,8241	0,2802
114	54,7	10	30,1	23,8241	0,2802
120	54,2	10	30,1	23,8241	0,2802
126	53,7	10	30,2	23,9033	0,2812
132	53,1	10	30,4	24,0616	0,2830
138	52,8	10	30,6	24,2199	0,2849
144	52,1	10	30,8	24,3782	0,2868
150	51,8	10	31	24,5365	0,2886
156	51,2	10	31	24,5365	0,2886
162	50,8	10	31	24,5365	0,2886
168	50,5	10	31	24,5365	0,2886
174	50	10	31	24,5365	0,2886
180	50	10	31	24,5365	0,2886

### 3. Couple Gel de silice-LiBr/méthanol

$\rho_{\text{méthanol}}=791,5 \text{ kg/m}^3$ ,  $m_{\text{ads}}=100 \text{ g}$ ,  $V_{\text{ini}}=92,9\text{ml}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{amb}}=22,8^\circ\text{C}$

**Tableau 16 : Résultat d'adsorption pour la production du froid**

t (min)	T <sub>ads</sub> (°C)	T <sub>evap</sub> (°C)	ΔV(mL)	m(g)	x(kg /kg)
0	50	22,8	0	0	0
0,5	51	22,6	0,9	0,71	0,0071
1	52	22,4	1,8	1,42	0,0142
1,5	55,5	22	2,3	1,82	0,0182
2	58	21,8	2,9	2,29	0,0229
2,5	59,6	21,5	3,2	2,53	0,0253
3	61,2	21	4,1	3,24	0,0324
4	64,6	20,5	4,5	3,56	0,0356
5	67,3	20,2	5,1	4,03	0,0403

## Annexe

6	69,3	20	5,5	4,35	0,0435
7	70,4	19,6	5,9	4,66	0,0466
8	71,2	19,1	6,3	4,98	0,0498
9	71,7	18,8	6,8	5,38	0,0538
10	71,8	18,7	7,2	5,69	0,0569
11	71,9	18,5	7,9	6,25	0,0625
12	71,7	18,4	8,5	6,72	0,0672
14	71,1	18,4	9,2	7,28	0,0728
16	70,2	18,1	10	7,91	0,0791
18	69,5	18	10,8	8,54	0,0854
20	68,6	17,8	11,4	9,02	0,0902
22	67,5	17,6	12,7	10,05	0,1005
24	66,5	17,4	13,6	10,76	0,1076
26	65,9	17,2	14,7	11,63	0,1163
28	65,1	17	15,5	12,26	0,1226
30	64,4	16,9	16	12,66	0,1266
34	63,4	16,4	16,5	13,05	0,1305
38	62,4	16	16,9	13,37	0,1337
42	61,8	15,8	17,4	13,77	0,1377
46	61,3	15,4	17,8	14,08	0,1408
50	60,6	15,2	18,3	14,48	0,1448
54	59,9	15	18,8	14,88	0,1488
58	59,4	14,9	19,4	15,35	0,1535
62	59,1	14,7	19,8	15,67	0,1567
66	58,7	14,5	20,2	15,98	0,1598
70	58,3	14,3	20,4	16,14	0,1614
79	57,9	14,1	20,8	16,46	0,1646
82	57,6	14	21,2	16,77	0,1677
88	57,3	14	21,5	17,01	0,1701
94	56,9	13,8	21,9	17,33	0,1733
100	56,4	13,6	22,3	17,65	0,1765
106	55,9	13,6	22,3	17,65	0,1765
112	55,4	13,5	22,6	17,88	0,1788
118	55,1	13,3	22,6	17,88	0,1788
124	54,8	13,2	22,8	18,04	0,1804
130	54,6	13,2	22,9	18,12	0,1812
136	54,6	13,1	23	18,20	0,182
142	54,5	13,1	23,2	18,36	0,1836
148	54,4	13,1	23,5	18,60	0,186
154	54,2	13,1	23,7	18,75	0,1875
160	54,1	13	23,7	18,75	0,1875
166	53,9	13	23,9	18,91	0,1891
172	53,7	13	24,1	19,07	0,1907
178	53,5	13	24,3	19,23	0,1923
184	53,3	13	24,5	19,39	0,1939
190	53,2	12,9	24,7	19,55	0,1955
196	53,1	12,9	24,7	19,55	0,1955
208	52,6	12,9	24,7	19,55	0,1955

## Annexe

213	52	12,9	24,7	19,55	0,1955
237	51,5	12,9	24,7	19,55	0,1955
249	50,3	12,9	24,7	19,55	0,1955
261	50	12,9	24,7	19,55	0,1955

### 4. Couple CAB-LiBr/méthanol

$$\rho_{\text{méthanol}}=791,5 \text{ kg/m}^3, T_{\text{ads}}= 50^\circ\text{C}, T_{\text{amb}}=26,3^\circ\text{C}, m_{\text{ads}}= 100\text{g}$$

**Tableau 17 : Résultat d'adsorption pour la production du froid**

t (min)	T <sub>ads</sub> (°C)	T <sub>evap</sub> (°C)	ΔV(mL)	m(g)	x(kg /kg)
0	50	26	0	0	0
1	55,8	24	10	7,91	0,0791
2	62,6	23,3	12	9,49	0,0949
3	67,6	22,7	13,5	10,68	0,1068
4	70,8	22,3	14,2	11,23	0,1123
5	72	21	15	11,87	0,1187
6	74,3	20,8	16,3	12,90	0,129
7	74,7	20	16,9	13,37	0,1337
8	75	19,6	17,5	13,85	0,1385
9	75,1	19,1	18	14,24	0,1424
10	74,9	18,7	19	15,03	0,1503
12	74,2	18,2	20,3	16,06	0,1606
14	73,3	17,5	22,5	17,80	0,178
16	72,5	17,1	23,2	18,36	0,1836
18	71,5	16,7	23,9	18,91	0,1891
20	70,5	16,2	24,8	19,62	0,1962
24	68,7	15,8	25,1	19,86	0,1986
28	67,1	15	26,5	20,97	0,2097
32	65,8	14,7	26,9	21,29	0,2129
36	64,6	14,3	27,1	21,44	0,2144
40	63,5	14	27,9	22,08	0,2208
44	62,4	13,8	28,2	22,32	0,2232
48	61,8	13,4	28,8	22,79	0,2279
52	61,1	13	29,4	23,27	0,2327
56	60,3	12,6	29,9	23,66	0,2366
60	59,8	12	30,3	23,98	0,2398
66	59	11,7	30,7	24,29	0,2429
72	58,4	11,1	31,1	24,61	0,2461
82	57,6	10,8	31,8	25,16	0,2516
90	57,2	10,2	32,2	25,48	0,2548
100	56,7	10	32,6	25,80	0,258
110	56,3	9,8	32,9	26,04	0,2604
120	55,9	9,7	33,3	26,35	0,2635
130	55,6	9,5	33,8	26,75	0,2675
140	55,4	9,3	34,2	27,06	0,2706

## Annexe

---

160	55,1	9,1	34,9	27,62	0,2762
180	54,7	9,1	35,4	28,01	0,2801
200	54,4	8,9	36	28,49	0,2849
220	54,1	8,9	36,7	29,04	0,2904
240	53,9	8,7	37	29,28	0,2928
260	53,7	8,7	37,8	29,91	0,2991
280	51,9	8,6	37,8	29,91	0,2991
300	50,9	8,4	37,8	29,91	0,2991
320	50,1	8,4	37,8	29,91	0,2991