

UNIVERSITE DE BLIDA 1



Faculté de technologie

Département de Chimie Industrielle

**Mémoire de fin de formation pour l'obtention du diplôme  
de master en génie des procédés**

Spécialité : Génie chimique

*Thème*

***PRÉPARATION D'ADSORBANTS COMPOSITES Á BASE DE SELS.  
EFFET DES DIFFÉRENTS SELS SUR LA CAPACITÉ D'ADSORPTION  
ET LA PRODUCTION DU FROID.***

***Réalisé par :***

**AIT OUBELLI Torkia**

***Proposé et dirigé par:***

**Mr: OUZZANE Slim**

Blida, Septembre 2014

## ملخص

العمل الحالي يمثل مساهمة في دراسة وتطوير أنظمة التبريد و المضخات الحرارية التي تشغل بظاهرة الادمصاص. كما اجريت دراسة مقارنة حول قدرة الادمصاص لبعض الثنائيات ماص/ مدمص من خلال تطبيق نموذج التوازن. لقد تم تصنيع ماص مركب لانظمتنا وذلك من خلال تشريب السيليكا بالملح لتحسين قدرة السيليكا على الادمصاص. قمنا باختيار نموذج توازن الادمصاص ل و اجريت دراسة لحركية انتقال الحرارة و المادة بالاضافة الى بعض تجارب انتاج البرد. النتائج التجريبية تبين ان زوج الفحم الناشط/الميثانول لا يزال الافضل من ناحية القدرة الادمصاصية. اضافة الملح الاسترطابي الى هلام السيليكا حسنت قدرتها على الادمصاص. من خلال هذه الدراسة تبين لنا ان الخليط (هلام السيليكا--). باضافة الماء كدممص هو احسن نظام لانتاج البرد.

**الكلمات الدالة:** زوج ماص / مدمص. ماص مركب. ملح استرطابي. هلام السيليكا. ماء ميثانول.

## RESUME

Le présent , travail représente une contribution à l'étude et au développement des systèmes de réfrigération à adsorption. Une étude comparative de la capacité d'adsorption, de quelque couples adsorbants/adsorbats à travers les mesures d'équilibre d'adsorption a été effectuée. Des adsorbants composites ont été synthétisés par l'imprégnation de sels hygroscopiques dans la matrice du gel de silice afin d'améliorer la capacité d'adsorption du gel de silice. Le modèle d'équilibre de Dubinin–Astakov s'applique à nos systèmes. La cinétique de transfert de chaleur et de masse ainsi que des essais de production du froid ont été entrepris. Les résultats expérimentaux montrent que le couple charbon actif/méthanol reste toujours le meilleur en terme de capacité d'adsorption. L'ajout du sel hygroscopique a augmenté la capacité d'adsorption du gel de silice. Le mélange gel de silice-CaCl<sub>2</sub> associé à l'eau s'est avéré un bon système pour la production du froid.

**Mots clés:** couple adsorbant/adsorbat, adsorbant composite, sel hygroscopique, gel de silice, eau, méthanol.

## ABSTRACT

The present work represent a contribution to the study and the development of the systems of refrigeration with adsorption. A comparative study of the adsorption capacity of some adsorbents / adsorbates pair through measurements adsorption of equilibrium of adsorption was carried out . Composite adsorbents were synthesized by impregnating hygroscopic salts in the matrix silica gel to improve its adsorption capacity of the silica gel. The model of equilibrium of Dubinin-Astakov applies to our systems. The kinetics of heat and mass transfer and tests of refrigeration were undertaken. The Experimental results show that the activated carbon / methanol pair remains the best in terms of adsorption capacity, the addition of the hygroscopic salt increased the adsorption capacity of the silica gel. The mixture of silica gel-CaCl<sub>2</sub> associated with water proved to be a good system for the refrigeration.

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



# Table des matières

---

RESUME

REMERCIEMENTS

DEDICACES

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATION, GRAPHIQUE ET TABLEAUX

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE.....1

## CHAPITRE 1

### Applications énergétiques de l'adsorption

1. Introduction.....	3
1.1. L'adsorption.....	3
1.1.1. L'adsorption physique ou physisorption.....	4
1.1.2. L'adsorption chimique ou chimisorption.....	4
1.2. Modèles d'adsorption.....	5
1.2.1. Modèle de Dubinin.....	5
1.3. Chaleur d'adsorption.....	7
1.4. Applications énergétiques.....	8
1.4.1. Système de production du froid par adsorption.....	9
1.4.2. Avantages et inconvénients des machines à adsorption.....	11
1.4.3. Pompes à chaleur.....	12

## CHAPITRE 2

### Les couples adsorbants /adsorbats

2.1. Les adsorbants.....	15
2.1.1. Les charbons actifs.....	16
2.1.2. Les gels de silice.....	17
2.1.3. Les zéolites.....	17
2.1.4 Oxydes d'aluminium (Alumine activée) .....	18
2.1.5. Les tamis moléculaires.....	18
2.1.6. Les adsorbants chimiques.....	18
2.1.7. Les adsorbants composites.....	19
2.2. Caractérisation des adsorbants .....	20
2.3. Les réfrigérants (adsorbats).....	22
2.4. Critères de Choix du couple adsorbant/adsorbat.....	23
2.5. Différents couple adsorbant/adsorbat.....	23
2.5.1. Charbon actif/méthanol ou charbon actif/ammoniac.....	23
2.5.2. Gel de silice/eau.....	24
2.5.3. Zéolites/eau.....	25
2.6. Nouveaux types d'adsorbants utilisés dans la réfrigération.....	25

# Table des matières

---

## CHAPITRE 3

### Dispositif expérimental et méthode de mesure

3.1. Description du dispositif expérimental.....	27
3.2. Produits utilisés.....	29
3.3. Mode opératoire.....	30
3.3.1. Préparation de l'adsorbant composite.....	30
3.3.2. Etude de l'équilibre d'adsorption .....	32
3.3.3. Etude de la conduction thermique.....	33
3.3.4. Etude de la cinétique d'adsorption.....	33
3.3.5. Production du froid.....	34

## CHAPITRE 4

### Résultats et discussions

4.1. Équilibre d'adsorption.....	35
4.1.1. Etude des capacités d'adsorption des différents couples adsorbants/adsorbats...35	
4.1.2. Détermination des paramètres du modèle d'adsorption.....	37
4.2. Transfert thermique.....	42
4.2.1 Transfert thermique à pression atmosphérique.....	42
4.2.2 : Transfert thermique à pression réduite.....	47
4.3. Cinétique de transfert de chaleur et de masse.....	49
4.4. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption.....	53
4.5. Production de froid.....	56
4.5.1 Mesure de la quantité de froid produite.....	63
CONCLUSION GENERALE.....	66

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

ANNEXES

# Table des matières

---

## Conclusion générale

---

L'objectif principal de notre travail était de réaliser des matériaux composites à base de gel de silice et de sels et d'étudier leurs capacités d'adsorption ainsi que leur application dans la production de froid. Les expériences réalisées ont porté sur l'étude de la conduction thermique dans les adsorbants, les chaleurs d'adsorption ainsi les cinétiques thermique et massique durant le processus d'adsorption. Une étude de production de froid utilisant divers couples adsorbants/adsorbats a conclu ce travail.

La première étape a porté sur la préparation de matériaux composites obtenus par imprégnation de sel hygroscopique dans les pores du gel de silice. Il s'agit du LiBr, du CaCl<sub>2</sub> et du BaCl<sub>2</sub>. Ces adsorbants ont été associés au méthanol et à l'eau comme adsorbat.

Après cette étape, on a déterminé les paramètres d'équilibre de chaque couple. Etant donné qu'il s'agit de l'adsorption d'une vapeur pure, le modèle de Dubinin-Astakhov a été choisi. Les résultats obtenus ont montré que ce modèle s'adapte parfaitement et que le couple charbon actif/méthanol possède la capacité d'adsorption la plus élevée ( $x_0=0,382$  kg/kg), devant le couple gel de silice-LiBr/eau ( $x_0=0,2025$  kg/kg) puis viennent les couples gel de silice-LiBr/méthanol ( $x_0=0,0.17369$  kg/kg), gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau ( $x_0=0,2025$  kg/kg) et enfin le couple gel de silice/eau ( $x_0=0,092$  kg/kg). La faible capacité d'adsorption obtenue pour les couples avec le gel de silice est due à l'existence d'une certaine quantité d'eau liée qu'il n'a pas été possible d'éliminer par pompage et qui n'est pas prise en compte. Ces résultats ont montré que l'ajout de sel au gel de silice augmente sa capacité d'adsorption.

L'étude de la cinétique thermique a montré que le charbon actif lamelle à une meilleure conductivité thermique intrinsèque par rapport au gel de silice et aux adsorbants composites.

En présence d'air humide (pression atmosphérique), les conductivités thermiques des adsorbants à base de gel de silice sont assez proches. A pression réduite, les différents sels ajoutés permettent d'obtenir des conductivités différentes, Le BaCl<sub>2</sub> donnant la plus grande valeur suivi par le CaCl<sub>2</sub>.

Dans la troisième étape, nous avons étudié la cinétique de transfert de chaleur et de masse durant l'adsorption dans un réacteur à température de paroi imposée, des couples charbon actif/méthanol, gel de silice/eau, gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau qui a permis d'obtenir les résultats suivants. Aux premiers instants de l'adsorption, en raison de la chaleur d'adsorption, la température de l'adsorbant augmente rapidement suivant ainsi, la cinétique d'adsorption. La température atteint un pic puis diminue jusqu'à la température d'équilibre imposée à la paroi du réacteur. L'équilibre thermique est atteint plus ou moins rapidement suivant la cinétique d'adsorption et selon la conductivité thermique de l'adsorbant.

Le calcul des chaleurs isostériques d'adsorption a montré que l'adsorption d'une masse de méthanol par le charbon actif libre moins de chaleur que l'adsorption de la même masse d'eau par le matériau composite. Si la température maximale atteinte par le charbon est plus élevée, c'est en raison de la quantité de réfrigérant adsorbé.

## Conclusion générale

---

Concernant la production de froid, l'étude a montré que c'est le couple gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau qui donne le meilleur résultat quantitativement soit 315,73 J/g contre 251,27 J/g pour le couple charbon actif/méthanol, 243,37 J/g pour le couple gel de silice/eau et 147,836 J/g pour le couple gel de silice-LiBr/méthanol. Si l'abaissement de température le plus important au niveau de l'évaporateur, est obtenu par le couple charbon actif/méthanol, c'est en raison d'une inertie thermique du méthanol plus faible que celle de l'eau. En effet, nous avons :

$$(\rho C_p)_{\text{méth}} = 2005.10^3 \text{ J/m}^3\text{K}$$

$$(\rho C_p)_{\text{eau}} = 4180.10^3 \text{ J/m}^3\text{K}$$

# Introduction générale

---

## Introduction générale

A l'échelle mondiale, la production de froid dans l'habitat individuel ou collectif, apparait comme un enjeu énergétique majeur de ce nouveau siècle. Les dernières décennies ont conduit à un fort développement de la climatisation dans les pays développés. De plus, le premier poste de consommation spécifique d'électricité (hors chauffage) d'un logement est la production de froid ménager. Il présente un tiers de la consommation. Or, actuellement les systèmes de production de froid reposent essentiellement sur des procédés frigorifiques à compression de vapeur, grands consommateurs d'énergie électrique. La production de froid nécessite l'utilisation de fluides frigorigènes. Parmi ces fluides, les CFC (Chlorofluoro carbone), les HCFC (Hydrochlorofluorocarbure), et les HFC (hydrofluoro carbone) sont nocifs pour la couche d'ozone et contribuent à l'accroissement de l'effet de serre. Les systèmes énergétiques à adsorption ont toujours beaucoup d'intérêt en raison de l'absence de CFC. Ces systèmes sont proposés, à cause de l'utilisation des fluides moins nocifs ou pas nocifs (eau, méthanol, éthanol ...), comme réfrigérants.

Le développement de nouveaux adsorbants avec des compositions complètement différentes est l'une des voies les plus explorées afin d'améliorer les performances des adsorbants. Il s'agit, entre autres, d'imprégner l'adsorbant avec un sel hygroscopique pour former un adsorbant composite avec de nouvelles propriétés. Le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) est souvent choisi pour l'imprégnation et l'eau est utilisée comme adsorbat car le  $\text{CaCl}_2$  possède une forte affinité pour l'eau et cette dernière possède une grande chaleur latente d'évaporation sans conséquence de pollution.

Plusieurs études ont été effectuées sur le développement des performances des adsorbants en utilisant les matériaux composites. Gordeva et col [1] travaillent sur la préparation et les propriétés de matériaux composites constitués de gel de silice et différents sels ( $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ...). Huang et col [2] ont utilisé le gel de silice et le charbon actif comme composé et ont obtenu une bonne capacité d'absorption.

Dans le présent travail, nous allons réaliser une étude expérimentale d'adsorption et de transfert de chaleur et de masse lors du processus d'adsorption ou de désorption. Pour cela, nous allons tester des couples adsorbants/adsorbats. Il s'agit de : charbon actif/méthanol, gel de silice/eau et comme matériau composite que nous préparerons en laboratoire (gel de silice- $\text{CaCl}_2$ /eau), (gel de silice- $\text{LiBr}$ /eau), (gel de silice- $\text{LiBr}$ /méthanol). L'eau et le méthanol ont été choisis comme adsorbats pour les adsorbants composites à cause de leur affinité envers ces sels et le caractère hydrophile du gel de silice comme le montrent plusieurs études [3, 4, 5]. Dans ce travail, l'adsorbant composite est utilisé afin d'améliorer la capacité d'adsorption du gel de silice.

Enfin, une comparaison entre ces différents couples sera effectuée.

# Introduction générale

---

Ce mémoire est composé de quatre parties :

- ✚ Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption, les modèles d'adsorption ainsi que les applications énergétiques d'un tel phénomène.
- ✚ Le second chapitre portera sur les principaux adsorbants et réfrigérants utilisés dans le domaine de la réfrigération et des pompes à chaleur ainsi que leurs caractéristiques. Des critères pour le choix du meilleur couple adsorbant/adsorbat seront exposés.
- ✚ Dans le troisième chapitre, la description du montage expérimental et les différents adsorbants et réfrigérants utilisés ainsi que les modes opératoires seront exposés, une attention particulière est portée à la description de la méthode d'imprégnation des sels dans le gel de silice.
- ✚ les résultats expérimentaux et leurs interprétations feront l'objet du quatrième chapitre.

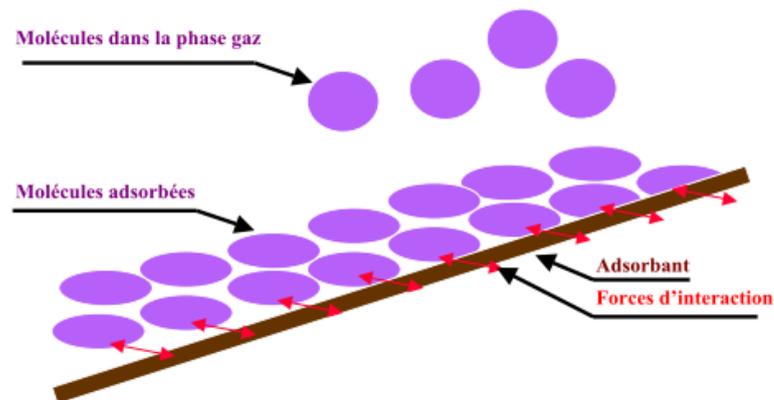
## Introduction

L'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes ; elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales, pharmaceutiques et énergétiques. Parmi les domaines d'application de l'adsorption, figure celui de la production frigorifique.

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 [6], en particulier la thermique, l'énergétique et la physico-chimie des surfaces (phénomènes d'adsorption).

### 1.1. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat dans le cas général ou réfrigérant dans les procédés de production de froid se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. La figure (1.1) est une représentation schématique de ce phénomène. Les molécules de gaz s'adsorbent selon divers processus plus ou moins complexes et intenses. L'adsorption est un phénomène réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption [7].



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

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement l'une de l'autre par les énergies mises en jeu et par la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée :

- l'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- l'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

## **1.1.1. L'adsorption physique ou physisorption**

Dans le cas de l'adsorption physique 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]. Ainsi, la structure électronique de la molécule est peu modifiée car il n'y a pas d'échange des électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant [9]. Cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage ou baisse de pression, les molécules adsorbées sont immédiatement libérées. L'établissement de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée se réalise immédiatement dès la mise sous pression du solide; par élévation de la pression, on observe la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées et, à la limite, la condensation.

L'adsorption physique n'a guère de spécificité en ce sens que les atomes ou les molécules ne sont pas adsorbées sur un atome particulier de la surface. Ainsi, la concentration superficielle ne dépend que de la température et de la pression du gaz et on constate simplement, que la facilité d'adsorption physique de molécules diverses sur tous les solides croît avec les points d'ébullition [8,9].

## **1.1.2. L'adsorption chimique ou chimisorption**

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de lien chimique entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption (elle est de 40 kJ à 400 kJ), et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [6,7]

On peut envisager différents types de liaisons :

- (a) une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- (b) une liaison covalente

### **(a) L'adsorption dissociative**

Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés s'adsorberont de façon dissociative, c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des radicaux ou des ions disposant de valences libres de la surface métallique pour créer de nouvelles liaisons ; c'est le cas d'une adsorption de l'hydrogène sur le platine [8].

### **(b) L'adsorption associative**

Les molécules insaturées par contre, ont la possibilité de s'adsorber sur le nickel par exemple, par ouverture de la double liaison et formation de nouvelles liaisons covalentes; cette adsorption est dite associative [8].

## 1.2. Modèles d'adsorption

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour interpréter les différents types d'isothermes d'adsorption expérimentales classées selon l'IUPAC. Ces modèles diffèrent entre eux par les hypothèses faites sur la nature des sites, ou encore sur l'influence de la quantité adsorbée sur la chaleur d'adsorption. Les équations résultantes peuvent être utilisées pour prédire les quantités adsorbées à partir d'un minimum d'expérimentations [10,11].

### 1.2.1. Modèle de Dubinin

#### 1.2.1.1. Equation de Dubinin et Radushkevich (D-R)

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 adsorbat-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  $A$  (équation 1.1). 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  $E_o$ , appelé énergie caractéristique du solide.

Ce dernier est une fonction inverse de la largeur  $L$  des pores [11] qui est donnée par :

$$L = \frac{10,8}{E_o - 11,4}$$

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [8]. Sous sa forme moderne, l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$N_a = N_{a0} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_o} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

$N_{a0}$  : quantité limite que le charbon peut adsorber

$\beta$  : coefficient d'affinité

$E_o$  : énergie caractéristique du solide

$A$  : le potentiel d'adsorption

En l'absence d'effets de tamis,  $N_{a0}$  est reliée au volume des micropores  $W_o$  par :

$$W_o = N_{A0} \cdot V_m \quad (1.2)$$

Où  $V_m$  désigne le volume molaire de l'adsorbat.

### 1.2.1.2. Equation de de Dubinin et Astakhov(D-A)

En 1971, Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation (1.1) en introduisant un exposant  $n$  variable, ce qui permet de décrire l'adsorption par les zéolithes [12]. Cette nouvelle équation dite de Dubinin-Astakhov (D-A) s'écrit:

$$N_a = N_{ao} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (1.3)$$

L'exposant  $n$  reflète l'hétérogénéité du solide. 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).

L'équation de D-A peut être modifiée pour prendre d'autres formes :

$$W = W_o \exp \left[ - D \left( T \cdot \ln \left( \frac{P_o}{P} \right) \right)^n \right] \quad (1.4)$$

$W_o$  : Volume maximal géométriquement adsorbable, fonction de la microporosité de l'adsorbant.

$D = f(R, \beta)$  : Constante caractéristique du couple adsorbant/adsorbat.

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 [8].

L'équation de Dubinin-Astakhov permet la représentation des isothermes du type I à IV [13]. Elle possède plusieurs avantages mais également de nombreux inconvénients. Parmi ses inconvénients, il y a 3 inconvénients majeurs [14] qui sont:

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

### 1.3. Chaleur d'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. 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
- la chaleur isostérique d'adsorption  $h_{ad}$  est une propriété thermodynamique spécifique pour un couple adsorbant-adsorbat qui 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  $q_d$  par la relation :

$$\Delta h_{ad} = \Delta h_d + RT \quad (1.5)$$

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  $P/P_0$ ) 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 :

$$\frac{d(\ln P_0)}{dT} = \frac{\Delta h_{co}}{RT^2} \quad (1.6)$$

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

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta h_{ad}}{RT^2} \quad (1.7)$$

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

En retranchant membre à membre les équations (1.6) et (1.7), il vient :

$$\frac{d\left(\ln \frac{P}{P_0}\right)}{dT} = \frac{\Delta h_{ad} - \Delta h_{co}}{RT^2} = \frac{\Delta h_{ad}^*}{RT^2} \quad (1.8)$$

$h_{ad}^*$  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 [9] :

$$\Delta h_d = \Delta h_{ad}^* + \Delta h_{co} - RT \quad (1.9)$$

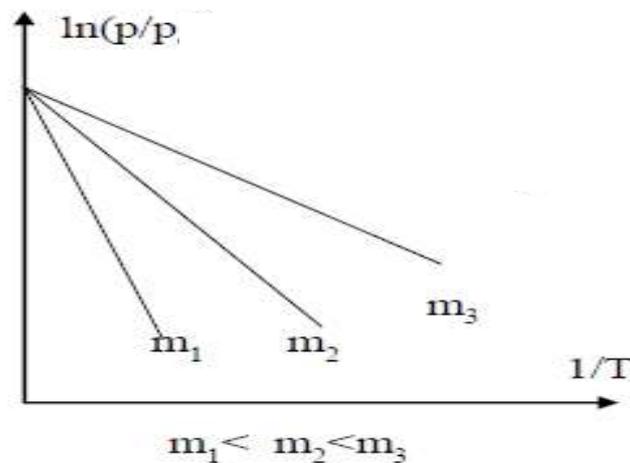


Figure 1.2 : Diagramme de Huckel montrant les isostères nette d'adsorption

## 1.4. Application énergétiques

### Introduction

Le phénomène d'adsorption possède plusieurs applications. Les principales sont :

- la séparation
- l'énergétique

Dans le cas de procédé de séparation, il s'agit de purifier ou de récupérer un produit dans un mélange liquide ou gazeux. Dans les applications énergétiques, un corps pur est adsorbé à l'état vapeur.

Les applications énergétiques de l'adsorption les plus courantes sont les machines frigorifiques (réfrigération, climatisation et machines à glace) et les pompes à chaleur.

Les systèmes énergétiques à adsorption ont suscité et suscitent toujours beaucoup d'intérêt en raison de l'absence de CFC nocifs pour l'environnement. De plus, les systèmes fonctionnant avec un cycle intermittent, n'utilisent pas d'électricité.

### 1.4.1. Système de production du froid par adsorption

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

#### 1.4.1.1. Description d'une machine frigorifique à adsorption [15]

Le schéma de principe d'une machine frigorifique à adsorption est représenté sur la figure (1.3).

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

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

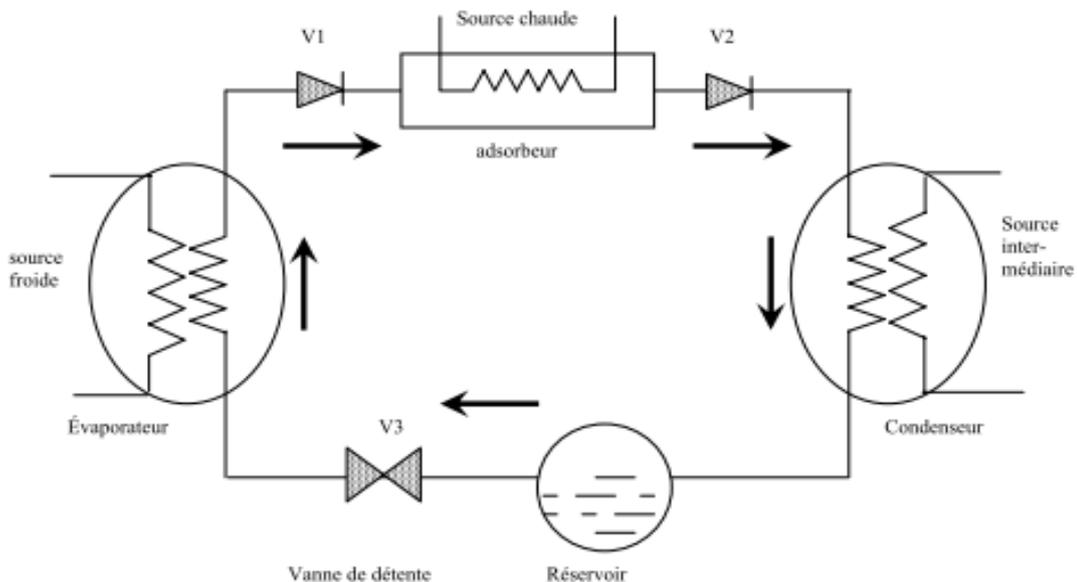


Figure 1.3: Schéma d'une machine frigorifique à adsorption

#### 1.4.1.2. Principe de fonctionnement [16]

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

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

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

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

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

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

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

### 1.4.1.3. Coefficient de performance COP

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

#### a- COP intrinsèque [17]

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

$$COP_i = \frac{H_1}{H_2 + H_3 + H_4} \quad (1.10)$$

Avec :

H<sub>1</sub>: effet utile de réfrigération

H<sub>2</sub>: chaleur latente de désorption

H<sub>3</sub>: chaleur sensible de l'adsorbat

H<sub>4</sub>: chaleur sensible de l'adsorbant

**b- COP solaire [18]**

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

$$COP_s = \frac{Q_{fr}}{E} \quad (1.11)$$

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

**c- COP thermique [18]**

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

$$COP_{th} = \frac{Q_f}{Q_u} \quad (1.12)$$

**1.4.2. Avantages et inconvénients des machines à adsorption****1.4.2.1. Avantages [19,20]**

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

**1.4.2.2. Inconvénients [20]**

- Le coefficient de performance thermique de ces machines est limité (< 0.5). Donc ce coefficient est plus faible que ceux des systèmes à compression et à absorption.
- Basses pressions de vapeur avec les frigorigènes utilisés (méthanol).
- Avec l'eau, l'impossibilité de produire du froid au-dessous de 0 °C.

- Les performances du système de captation des machines frigorifiques solaires à adsorption sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales (vent, température ambiante et rayonnement solaire), ce qui renforce le caractère aléatoire de la production frigorifique provenant du caractère fluctuant de l'énergie solaire [19].

### **1.4.3. Pompes à chaleur**

Aujourd'hui, les pompes à chaleur à adsorption reçoivent une attention considérable car elles sont économes en énergie et respectueuse de l'environnement. Elles produisent de la chaleur et du froid en utilisant des sources d'énergie thermique telles que l'énergie solaire et la géothermique ou la chaleur cédée par les processus industriels [21].

#### **1.4.3.1. Définition d'une pompe à chaleur**

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

La chaleur ne se transmet spontanément que d'un milieu plus chaud vers un milieu plus froid. La pompe à chaleur nécessite donc l'apport d'une énergie pour fonctionner (généralement l'électricité). On peut donc considérer qu'il s'agit en fait d'un système de chauffage électrique plus efficace que les chauffages traditionnels. C'est la raison pour laquelle la pompe à chaleur est plutôt considérée comme une technique URE (utilisation rationnelle d'énergie) que comme une technique liée aux énergies renouvelables [22].

Le processus de la pompe à chaleur à adsorption s'appuie sur les caractéristiques de la zéolithe (ou tout autre adsorbant), une céramique microporeuse. Cette céramique, très stable et non polluante, possède la propriété de dégager de la chaleur lorsqu'elle adsorbe de l'eau (réaction exothermique lors du passage de la forme déshydratée à la forme hydratée). Lorsque la zéolithe est saturée, on utilise un brûleur à gaz ou toute autre source de chaleur pour évacuer l'eau (désorption). L'emploi de la zéolithe permet de mettre à profit l'énergie solaire même à basse température pour le chauffage, puisque la réaction exothermique d'adsorption, qui peut atteindre 85°C, débute avec de l'eau à partir de 4°C.

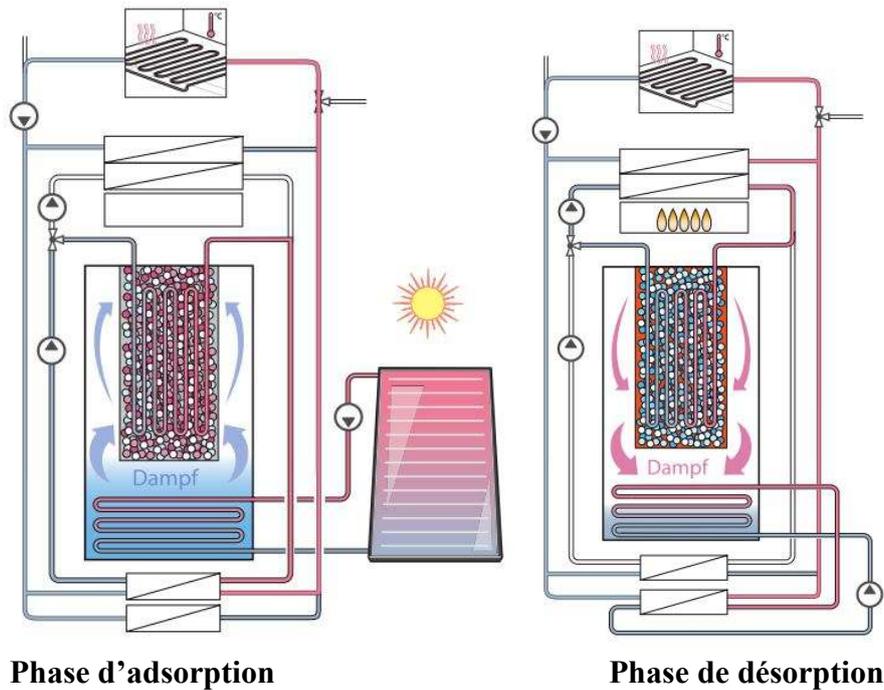


Figure 1.4 : Schéma d'une pompe à chaleur à adsorption

La pompe à chaleur à adsorption (figure 1.4) est constituée des éléments principaux suivants:

- Un adsorbant: un récipient rempli avec un adsorbant situé à l'intérieur d'une enceinte contenant l'adsorbat
- Un condenseur/évaporateur situé dans la même enceinte
- Un brûleur à gaz ou autre source de chaleur
- Des échangeurs de chaleur en serpentin pour le transfert de la chaleur

#### 1.4.3.2. Cycle d'une pompe à chaleur à adsorption

Généralement, la pompe à chaleur à adsorption opère par la circulation de l'adsorbat entre l'adsorbant, le condenseur et l'évaporateur. Dans le cycle d'adsorption d'une pompe à chaleur, le phénomène d'adsorption joue le même rôle qu'une énergie mécanique de telle sorte que le fluide utilisé peut circuler entre trois niveaux de température comme le montre la figure (1.5) tandis que le cycle de compression fonctionne entre deux niveaux de température et a besoin d'une énergie mécanique.

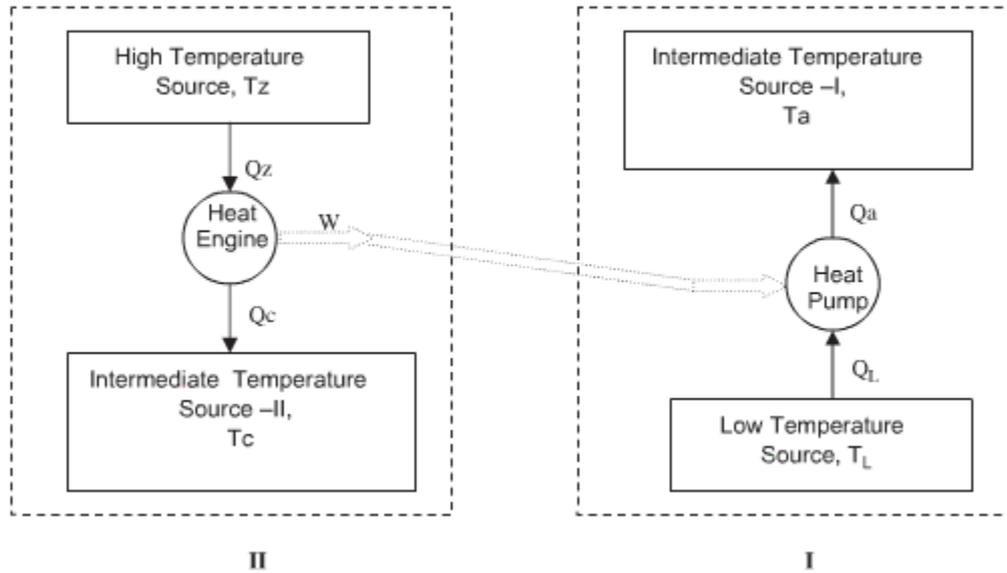


Figure 1.5 : Transfert de chaleur dans un cycle idéal d'une PACA [21]

Le cycle d'une pompe à chaleur à adsorption peut être divisé en deux cycles séparés:

Le premier cycle est la pompe à chaleur dans laquelle le fluide frigorigène est vaporisé dans un évaporateur en prenant la chaleur  $Q_1$  à partir d'une source à basse température et libère une chaleur  $Q_a$  à la première source de température intermédiaire. Ce cycle représente le processus d'adsorption. Le deuxième cycle est un moteur thermique qui reçoit la chaleur  $Q_z$  d'une source à haute température et libère une chaleur  $Q_c$  à la seconde source de température intermédiaire. Le transfert de la chaleur  $Q_c$  à la source de température intermédiaire se fait durant la condensation du fluide utilisé dans le condenseur. Ce cycle représente le processus de désorption [21]. On suppose que le travail obtenu dans le moteur thermique est employée pour faire fonctionner la pompe à chaleur. Les sources de température intermédiaire ( $T_c$  et  $T_a$ ) sont généralement proches [21].

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

Pour le refroidissement:

$$COP_{ref} = \frac{Q_L}{Q_Z} = \frac{1 - \left(\frac{T_C}{T_Z}\right)}{\left(\frac{T_C}{T_L}\right) - 1} \quad (1.13)$$

Pour le chauffage:

$$COP_h = \frac{Q_C}{Q_Z} = 1 + \frac{1 - \left(\frac{T_C}{T_Z}\right)}{\left(\frac{T_C}{T_L}\right) - 1} \quad (1.14)$$

## 2.1. Les adsorbants

Dans le cas des machines thermiques à adsorption et notamment les réfrigérateurs, le choix d'un adsorbant dépend de nombreux critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la nature de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition). Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte: résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique. Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [23].

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 100 m<sup>2</sup>/g Les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées qui sont représentés dans le tableau (2.1) avec leurs propriétés physiques.

**Tableau 2.1** : Principales caractéristiques des adsorbants [6]

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> )
Charbons actifs	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une sélectivité élevée
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élevé

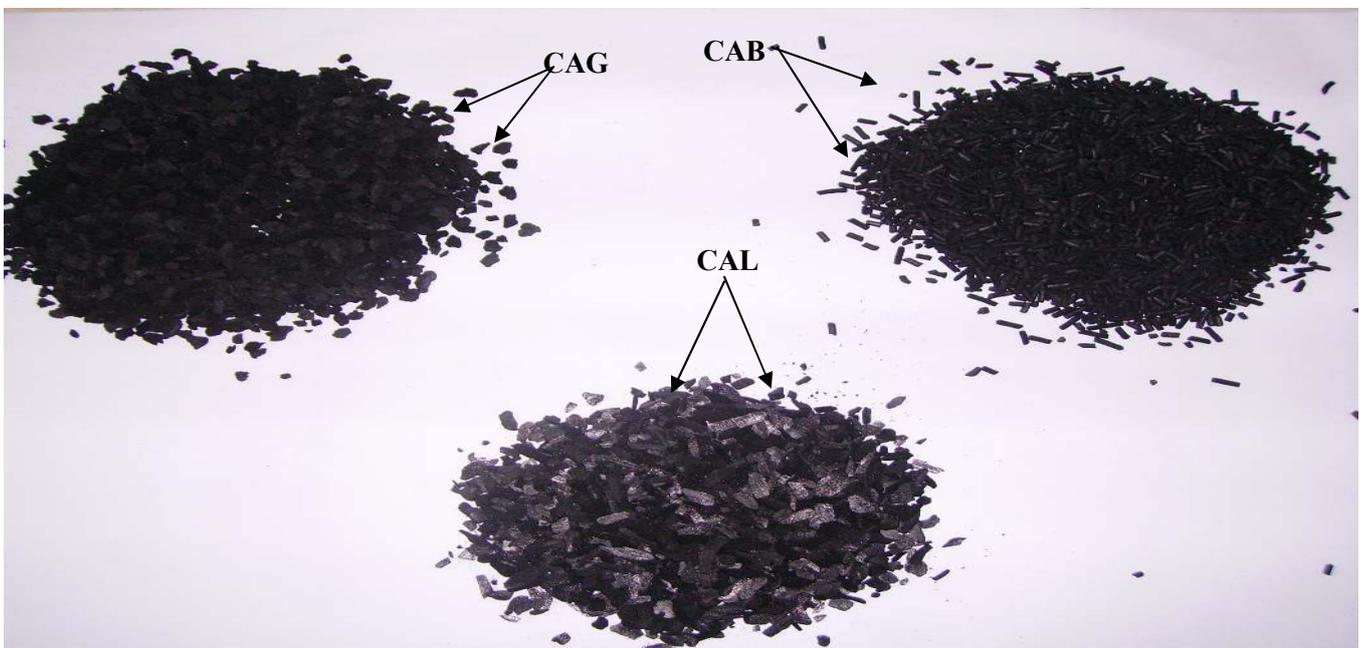
### 2.1.1. Les charbons actifs

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé en Egypte antique. Les charbons actifs sont des carbones que l'on a préparés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant. En effet, ils sont fabriqués à partir de matériaux de bases telles que le bois, le charbon, la noix de coco, le noyau de datte, résidus pétroliers...; ces derniers subissent, après un traitement initial, des processus :

- ❖ d'agglomération ;
- ❖ de premier traitement thermique de 400 à 500°C afin d'éliminer les éléments volatils produisant ainsi de grands pores ;
- ❖ de second traitement thermique de 800 à 1000°C pour créer la microporosité.

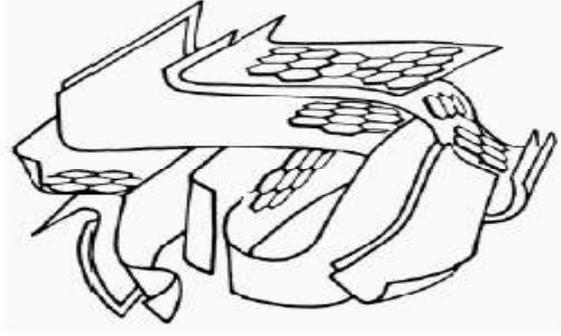
Des traitements ultérieurs de surface permettent de modifier de façon importante la capacité d'adsorption. Ces procédés créent, à l'intérieur de l'adsorbant, des pores de diamètres inférieurs à 20 Å (micropores) et supérieurs à 500 Å (macropores) donnant ainsi une très grande surface spécifique interne de l'ordre de 2000 m<sup>2</sup> par gramme d'adsorbant, la plus grande parmi les adsorbants, créant ainsi une grande capacité d'adsorption.

Les charbons actifs peuvent se présenter sous différentes formes (figure 1.5).



**Figure 2.1 : Charbons actifs de différentes formes (grains, bâtonnets, lamelles)**

La structure des charbons actifs consiste en une association aléatoire des plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéroéléments (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Souffre). La figure (2.2) présente le modèle proposé par Stoekli avec les plans de carbone formant les structures microporeuses.



**Figure 2.2 : Représentation de la micro structure d'un charbon actif [13]**

Les applications du charbon actif dans les procédés industriels sont nombreuses, et vont du traitement des eaux à la décoloration de liquides organiques (sucres,..) en passant par la purification de l'air et la production du froid.

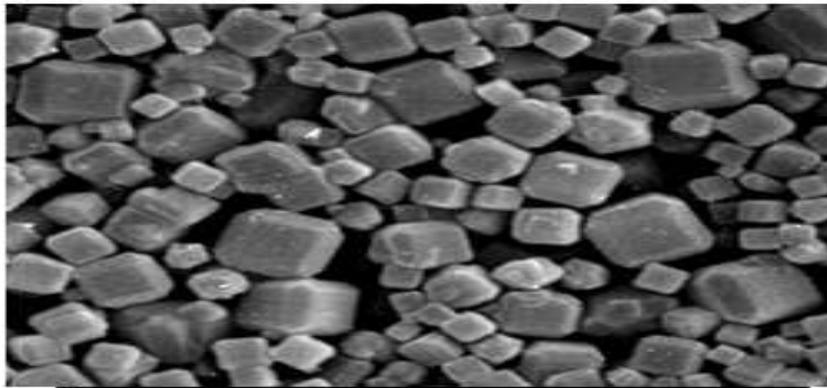
### **2.1.2. Les gels de silice**

Il s'agit d'une forme synthétique amorphe de l'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Ce sont des réseaux rigides et continus de particules sphériques de silice colloïdale. Ces gels ont des structures poreuses très riches en  $\text{SiO}_2$ . Leur distribution de taille de pores dépend de leur méthode de préparation. Commercialement, les gels de silice sont préparés en mélangeant une solution de silicate de sodium avec un acide minéral comme l'acide sulfurique. La réaction produit une dispersion concentrée de particules finement divisées de  $\text{SiO}_2$  hydratées. Il existe principalement deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, avec une surface spécifique de 750 à 850  $\text{m}^2/\text{g}$  et un diamètre moyen des pores de 22-26 Å et les macroporeux caractérisés par une surface spécifique de l'ordre de 300-350  $\text{m}^2/\text{g}$  et une taille des pores entre 100 et 150 Å. Comme les alumines activées, les gels de silice sont très utilisés pour des opérations de séchage. Ils sont également utilisés comme phase stationnaire pour la chromatographie. Dans le monde, on produit environ 25.000 tonnes de gels de silice par an [24].

### **2.1.3. Les zéolites**

Les zéolites sont également des matériaux adsorbants microporeux. Le nom de zéolithe lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition. Il en existe actuellement plus de 120 types de structure élémentaire naturelle ou synthétique. Structurellement, une zéolithe est un assemblage de tétraèdre associant, dans des proportions variables, des complexes d'oxydes d'aluminium  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  et d'oxyde de silicium  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  et partageant les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, Li, K, Ca).

Les zéolites de types A, X et Y sont les matériaux les plus souvent utilisés en séparation et en purification de gaz par adsorption. [8,9]



**Figure 2.3 : Cristaux de zéolithe vus au microscope électronique**

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

#### **2.1.4 Oxydes d'aluminium (*Alumine activée*)**

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'aluminium. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont utilisées pour le séchage [6].

#### **2.1.5. Les tamis moléculaires**

Ce sont des alumino-silicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques .

#### **2.1.6. Les adsorbants chimiques**

Certains solvants chimiques et notamment les amines sont très utilisés pour le traitement des flux de gaz acides ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Ils sont caractérisés par leur grande réactivité avec ces gaz. Au début des années 90, le HSSSI (Hamilton Sunstrand Space Systems International) a développé un nouveau procédé utilisant les amines, sous forme solide, pour le compte de la NASA [24]. Les adsorbants chimiques sont principalement [25] :

- les métaux chlorures
- les sels et les métaux hydrides
- les oxydes métalliques

Certaines argiles comme l'hydrotalcite peuvent être utilisées comme adsorbants chimiques à haute température [26]. Il s'agit souvent d'argiles ioniques formées de couches chargées positivement grâce à des oxydes ou hydroxydes de métal et d'inter-couches d'anions, souvent des carbonates. A 673 K et 10 bars, l'hydrotalcite aurait une capacité de 0,45 moles de CO<sub>2</sub> /kg d'adsorbant, soit environ 20 g de CO<sub>2</sub>/kg de solide.

### **2.1.7. Les adsorbants composites**

#### **2.1.7.1. Introduction**

La technologie des réfrigérateurs à adsorption s'est rapidement développée ces dernières années suite à la crise énergétique. Des refroidisseurs fonctionnant avec différents couples adsorbants/adsorbats sont prêts à être commercialisés au Japon et en Allemagne. Cependant, ils sont freinés en raison de leur faible coefficient de performance. En effet, les adsorbants utilisés ont une faible conductivité thermique et massique due à la grande porosité de ces adsorbants. Pour régler ce problème, il faut développer de nouveaux adsorbants qui possèdent une grande capacité d'adsorption, et qui permettent un meilleur transfert thermique et massique en leur sein [27].

Une nouvelle famille d'adsorbant appelés adsorbants composites sont synthétisés par imprégnation de solides comme les sels hygroscopiques (CaCl<sub>2</sub>; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; LiBr; LiCl.....etc) dans les pores des adsorbants [28,29] afin d'améliorer leurs conductivités thermiques. Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour prédire la performance des systèmes [30].

#### **2.1.7.2. Préparation**

La majorité des adsorbants composites [31,32] sont préparés par la méthode d'imprégnation d'une solution aqueuse dans des solides poreux en suivant le processus cités dans de nombreux travaux [33,34] comme suit :

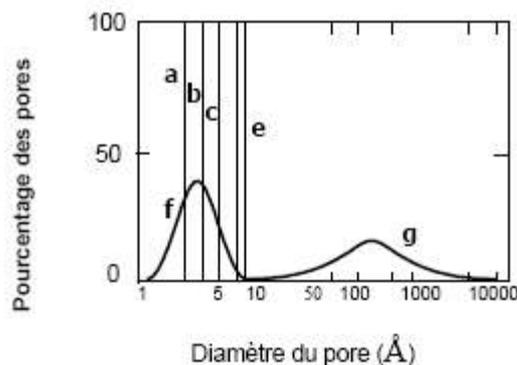
- Préparation d'une solution de sel à un certain pourcentage massique
- Immersion d'une quantité du solide à imprégner dans la solution préparée précédemment pendant un intervalle de temps bien défini
- Filtration de la solution afin de récupérer le solide riche en ions
- Séchage à une température et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

## 2.2. Caractérisation des adsorbants

### 2.2.1. Distribution de la taille des pores et volume poreux

Elle est basée sur la détermination du volume poreux et de la distribution de la taille des pores. Expérimentalement, le volume poreux est déterminé en utilisant de l'hélium et du mercure.

En effet, l'hélium pénètre dans tous les pores sans être adsorbé et donne le volume poreux total alors que le mercure ne pénètre pas dans les pores et de ce fait ne donne que le volume interparticulaire. La technique de porosimétrie à mercure qui consiste à faire pénétrer sous pression contrôlée, le mercure dans les pores, permet de mesurer la distribution des pores supérieurs à 100Å alors que l'adsorption de l'azote permet de déterminer la distribution des pores entre 10 et 25 Å. La figure (2.4) donne la distribution de la taille des micropores pour différents adsorbants utilisés dans le domaine de la réfrigération.



**Figure 2.4: Distribution de la taille des micropores pour différents adsorbants (a) zéolithe 3A, (b) 4A, (c) 5A, (d) 10X, (e) 13X, (f) MSC, (g) charbon actif**

### 2.2.2. Classification de la porosité

La classification d'IUPAC définit trois types de porosité :

- (a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores ;
- (c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement, sa capacité d'adsorption (volume libre  $W_0$  par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores.

L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores.

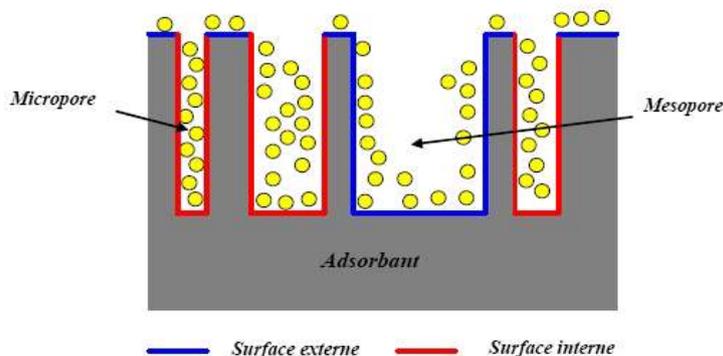
### 2.2.3. Surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption  $N_{\text{am}}$  de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit, à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [35].

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse  $S_{\text{mi}}$ , représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume  $W_0$  et à la largeur  $L$  par une simple relation géométrique [36]:

$$S_{\text{mi}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \frac{2 \cdot 10^3 W_0 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})}{L (\text{nm})} \quad (2.1)$$

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe  $S_e$  qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200  $\text{m}^2/\text{g}$  environ.



**Figure 2.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif**

Les principales propriétés physiques des adsorbants sont données dans le tableau (2.2)

**Tableau 2. 2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [37]**

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

### 2.3. Les réfrigérants (adsorbats)

La technologie d'adsorption peut être utilisée non seulement pour le conditionnement d'air et la réfrigération, mais aussi pour améliorer le transfert de chaleur dans les transformateurs thermiques, et le choix de réfrigérants doit satisfaire à l'application demandée [38].

Les caractéristiques que doit posséder un bon réfrigérant sont [38,39]:

- Grande chaleur latente de vaporisation par unité de volume ou de masse,
- Stabilité thermique.
- Diamètre des molécules inférieur à 20 Å.
- Non inflammable, non toxique, et non corrosive.
- Pression de vapeur saturante pour les températures opératoires.

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

**Tableau 2.3 Propriétés des adsorbats utilisés dans la production du froid**

Réfrigérants	Formule chimique	Température d'ébullition normale °C	Chaleur latente de vaporisation (kJ/kg)
Ammoniac	NH <sub>3</sub>	-34	1368
Eau	H <sub>2</sub> O	100	2258
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	65	1102
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	79	842

Les réfrigérant dont la température d'ébullition est inférieure à  $-10^{\circ}\text{C}$  à 1atm sont des réfrigérants à pression positive, cependant, les autres sont des réfrigérants à vide. L'ammoniac est un exemple de réfrigérant à pression positive et peut être utilisé avec le charbon actif et le charbon actif en fibres. Les pressions de saturation du méthanol et de l'éthanol sont similaires [38], mais les chaleurs de vaporisation sont complètement différentes. Le méthanol peut aussi être utilisé avec les charbons actifs et les fibres de charbon actifs. L'eau peut être considérée comme un réfrigérant parfait, mis à part l'impossibilité de production de froid à des températures inférieures à  $0^{\circ}\text{C}$ . L'eau est utilisée en couple avec le gel de silice et les zéolites [38].

Plusieurs études [40,41] ont montré que le méthanol est le meilleur adsorbat en couple avec le charbon actif en particulier.

### **2.4. Critères de choix du couple adsorbant/adsorbat**

Le couple adsorbant/adsorbat utilisé pour les réfrigérateurs ou pour les pompes à chaleur doit, avant tout, être compatible avec l'environnement [21].

Pour les adsorbats, les caractéristiques citées précédemment doivent être vérifiées. D'un autre côté, les adsorbants doivent posséder les caractéristiques suivantes [39,21] :

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

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

#### **2.4.1. Différents couples adsorbant/adsorbat**

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 [39].

##### **2.4.1.1. Charbon actif/méthanol ou charbon actif/ammoniac**

Les processus d'adsorption de charbon actif/méthanol et charbon actif/ammoniac sont similaires ; ils comportent le phénomène de remplissage et la condensation dans les pores de l'adsorbant. L'adsorption se passe principalement dans les micropores [38].

Le couple charbon actif/méthanol est l'un des couples les plus utilisés car il possède une grande capacité d'adsorption et des faibles chaleurs d'adsorption de l'ordre 1800-2000 kJ/kg. Ce couple est aussi préférable lors de l'utilisation de l'énergie solaire comme une source de chaleur car les températures de désorption sont faibles. Les températures supérieures à 120 °C doivent être évitées car d'après HU [38], à des températures supérieures à 120 °C, on a affaire à la décomposition du méthanol en différents composés. Ce couple possède des inconvénients car la nécessité du vide à l'intérieur de la machine lors d'utilisation de ce couple augmente la complexité et réduit la rentabilité de la machine [38].

Le couple charbon actif/ammoniac est un autre couple utilisé dans la réfrigération. Avec le charbon actif/méthanol, il possède une chaleur d'adsorption similaire, mais ce couple possède un avantage par rapport au charbon actif/méthanol car il peut être utilisé à des pressions très élevées (16 bars à température de condensation de 40°C). De plus, avec un transfert de masse élevé, le cycle de temps peut être réduit. Un autre avantage du couple charbon actif/ammoniac par rapport au charbon actif/méthanol est la possibilité d'utiliser une source de chaleur à une température de 200°C ou plus. Les inconvénients du couple charbon actif/ammoniac sont relativement la toxicité et la mauvaise odeur de l'ammoniac, l'incompatibilité entre l'ammoniac et le cuivre, et la quantité du cycle d'adsorption est plus petite comparé avec le charbon actif/méthanol [38].

Une étude expérimentale [40] montre que les fibres de charbon actif sont plus avantageuses que les charbons actifs traditionnels :

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

### **2.4.1.2. Gel de silice/eau**

Au début des années 1980, des travaux sont réalisés avec le couple gel de silice/eau et la majorité de ces travaux ont été réalisés au Japon [41]. Dans un effort pour utiliser l'énergie solaire, Sakoda et Suzuki [42] réalisent un coefficient de performance solaire de 0,2 avec un collecteur solaire de 500×500×50 mm<sup>3</sup>, chargé avec un 1 kg de gel de silice et 1,5 kg d'eau distillée dans l'évaporateur. Deux études sur des nouveaux refroidisseurs à adsorption ont été réalisées par l'université SHAGHAI JIAO TONG au JAPON. Ces refroidisseurs peuvent s'alimenter par une source de chaleur à une température de 55°C [43,44]. Ortel et Fischer [41] ont utilisé le méthanol avec le gel de silice; ce système peut opérer à une température inférieure à 0°C, mais à cause des propriétés thermodynamiques du méthanol, le COP du système est réduit de 30 %.

Un des inconvénients du couple gel de silice/eau est la faible quantité d'adsorption, qui est de l'ordre 0,2 kJ/kg. Un autre inconvénient est l'impossibilité de travailler à des températures inférieures à 0°C [38].

### 2.4.1.3. Zéolites/eau

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

Une unité de cristal peut contenir 235 molécules d'eau après le processus d'adsorption, et la plupart des molécules sont accumulées dans le centre des pores [41]. Le couple zéolites/eau peut être utilisé dans les systèmes de déshumidification et de réfrigération. La chaleur d'adsorption du couple zéolites/eau est plus élevée que celle du couple gel de silice/eau ; elle est de l'ordre de 3300-4200 kJ/kg [38]. Le couple zéolite/eau est stable à des températures élevées, cette paire peut être utilisée pour recouvrer une chaleur à une température Supérieure à 200°C. En raison d'une grande chaleur d'adsorption et une grande température de désorption, les performances du couple zéolites/eau sont basses par rapport au couple charbon actif/méthanol à des sources de chaleur inférieures à 150°C, mais cette paire peut avoir un COP plus élevé si la source opère à une température de plus de 200°C.

Au début des années 1970, Tchernev [44] a développé un système utilisant le couple zéolite/eau alimenté par le soleil. Dupont et al [41] ont développé un système pour la production de la glace en utilisant le couple zéolite-13X/eau ; ce système possède une capacité de production de glace de l'ordre de 10 kg/jour, et le système atteint un coefficient de performance solaire de 0,15. Plus tard, Erdem- Senataler [41] ont utilisé un couple zéolite/eau qui peut fonctionner même si la température ambiante est inférieure à 20°C.

Les inconvénients des couples zéolites/eau sont similaires à ceux des couples gel de silice/eau comme l'impossibilité de travailler à des températures inférieures à 0°C et une mauvaise performance de transfert de masse due au travail à des faibles pressions [38].

## 2.5. Nouveaux types d'adsorbants utilisés dans la réfrigération

### 2.5.1. Gel de silice-nitrate de calcium

Cet adsorbant composite nommé SWS-8L est synthétisé par Yuri I .Aristov [45] en Russie en imprégnant le gel de silice mésoporeux avec une solution aqueuse de nitrate de calcium.

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

### **2.5.2. Aluminium anodisé-Chlorure de calcium**

Cet adsorbant est synthétisé au Japon par Mikio Kumita [46]. Le  $\text{CaCl}_2$ -aluminium anodisé a été préparé par la méthode d'imprégnation. La quantité de chlorure de calcium imprégné dans les films d'alumine atteint 16,1%. Les résultats expérimentaux montrent que cet adsorbant adsorbe une quantité très petite de vapeur d'eau mais cet adsorbant composite est actif. Cependant, ce composite est un adsorbant du futur pour les refroidisseurs à adsorption utilisant l'eau comme fluide de travail.

### **2.5.3. LiCl+LiBr-vermiculite**

Un nouvel adsorbant synthétisé par Yuri Aristov et Cartisa Gordeva [47] constitué d'une mixture binaire de lithium, chlorure et bromure dans les méso pores de différents adsorbants. Leurs compositions sont étudiées par DRX et les équilibres d'adsorption avec l'eau, le méthanol et l'ammoniac sont étudiés par analyse thermogravimétrique. Il a été montré que la formation d'une solution solide homogène de sel conduit au changement de la température d'équilibre de solvation. Ainsi, le confinement des sels binaires dans les pores des matrices peut être un outil important pour la conception de matériaux innovants avec des propriétés de sorption prédéterminées.

### **2.5.4. MCM 41- $\text{CaCl}_2$**

Cet adsorbant est synthétisé par J.G, R.Z. Wang et L. X. Li [48] par l'imprégnation de chlorure de calcium dans les pores de MCM-41. Les données expérimentales montrent que la capacité d'adsorption de cet adsorbant peut atteindre 1,75 kg par un kilogramme d'adsorbant sec. Les caractéristiques de désorption du MCM41- $\text{CaCl}_2$  sont aussi étudiées et les résultats montrent que l'adsorbant peut désorber plus de 90% de l'eau à une température de 80°C.

### **e- Gel de silice-chlorure de calcium**

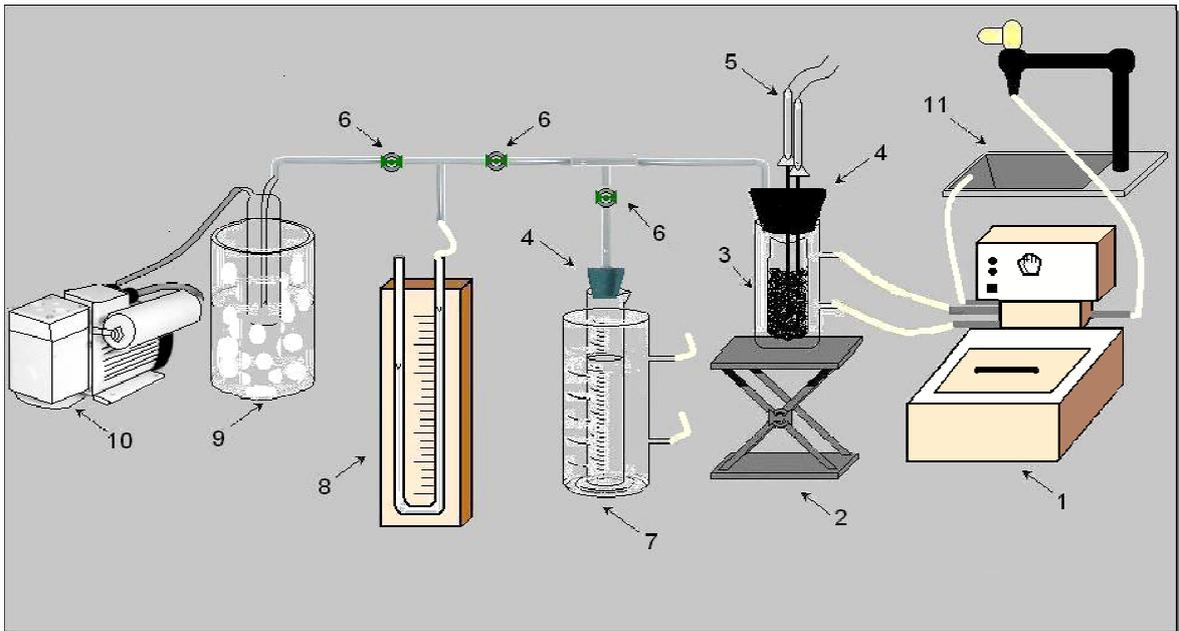
Une étude effectuée en Russie [49] présente les résultats expérimentaux d'un système de réfrigération à l'échelle de laboratoire utilisant un adsorbant composite à base de  $\text{CaCl}_2$  supporté par le gel de silice synthétisé par imprégnation. Les propriétés de sorption de ce matériau donnent un COP de l'ordre de 0,6.

Un autre travail a été effectué par Ivan Glaznev et Yurity Aristov [30] utilisant un adsorbant composite constitué de gel de silice et  $\text{CaCl}_2$  sous le nom de  $\text{CaCl}_2/\text{SBA-15}$  afin de l'appliquer dans les transformations adsorptives avec une chaleur à basse température.

### **3.1. Description du dispositif expérimental**

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

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



- 1- bain thermostaté.
- 2- chariot élévateur.
- 3- réacteur à double paroi.
- 4- bouchons.
- 5- thermocouples ou thermomètre.
- 6- robinets
- 7- éprouvette graduée reliée au bain thermostaté
- 8- manomètre.
- 9- piège à froid.
- 10- pompe à vide.
- 11- évier.

Figure 3.1 : Dispositif expérimental

### 3.2. Produits utilisés

Dans ce travail, nous avons utilisé les produits suivants :

\* Adsorbants :

- Charbon actif
- Gel de silice (GS)



Figure 3.2 : Adsorbants utilisés (charbon actif)

\* Adsorbants composites

- Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>
- Gel de silice-BaCl<sub>2</sub>
- Gel de silice-LiBr

\*Adsorbats : Les adsorbats choisis dans le cadre de cette étude sont l'eau et le méthanol. Leurs propriétés physico-chimiques sont présentées sur le tableau (3.1).

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques des adsorbats

Propriétés physiques et chimiques	Méthanol	eau
Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	32.0419	18.0
Température d'ébullition (°C)	65	100
Température de fusion (°C)	-98	0
Moment dipolaire (D)	1.70	◇
Diamètre moléculaire (nm)	0.408	0.0276
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	0.7910	1
Pression de vapeur (kPa) à 20°C	12.3	◇

**\*Les couples étudiés sont :**

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

**\*Les couples composites étudiés sont :**

- ❖ Gel de silice-BaCl<sub>2</sub>/ eau
- ❖ Gel de silice-LiBr/ eau
- ❖ Gel de silice-CaCl<sub>2</sub> /eau

**3.3. Mode opératoire****3.3.1. Préparation de l'adsorbant composite**

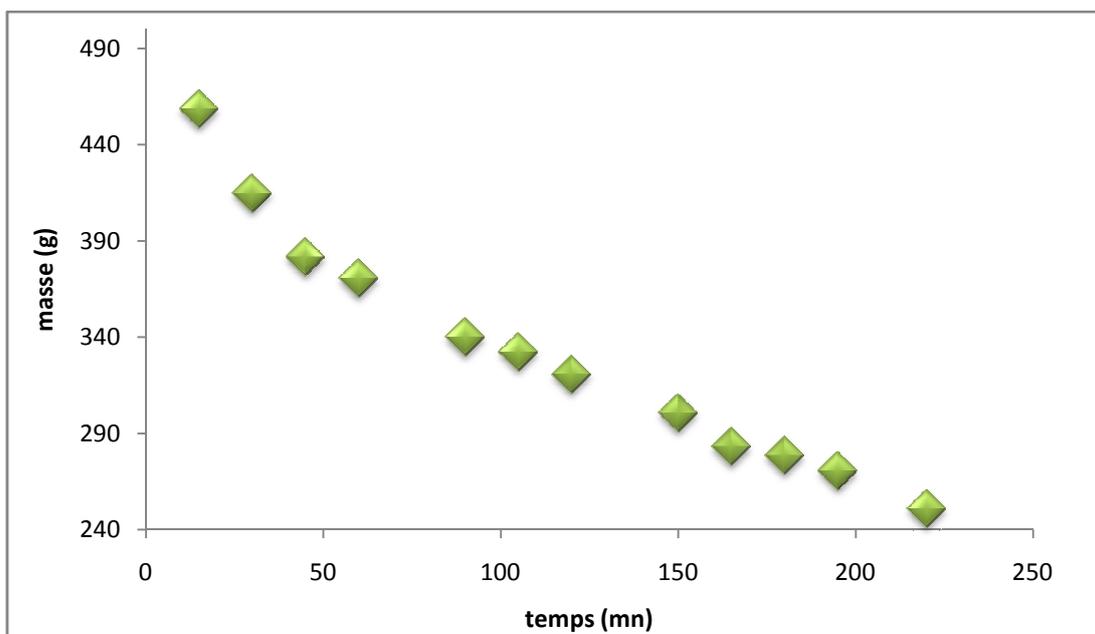
- On chauffe dans une étuve, une masse de gel de silice à 150°C pendant deux à trois heures pour le débarrasser de l'humidité.
- On prépare une solution avec 40% en masse de BaCl<sub>2</sub> puis on la laisse à température ambiante pendant 2 heures en agitant de temps en temps.
- On sort le gel de l'étuve, on le pèse et on l'immerge dans la solution préparée et on le laisse reposer durant une nuit afin que la solution pénètre et remplisse les pores.
- On filtre la solution pour récupérer le gel de silice rempli de sel.
- Le gel obtenu est dispersé sur un plateau et placé dans une étuve à une température de 150°C pour être séché.
- Durant le processus de séchage, on sort le gel et on le pèse de temps à autre jusqu'à ce que sa masse se stabilise.

Nous avons reporté sur la figure (3.3), les courbes de cinétique de séchage des matériaux composites : Gel de silice -LiBr, Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>, Gel de silice-BaCl<sub>2</sub>

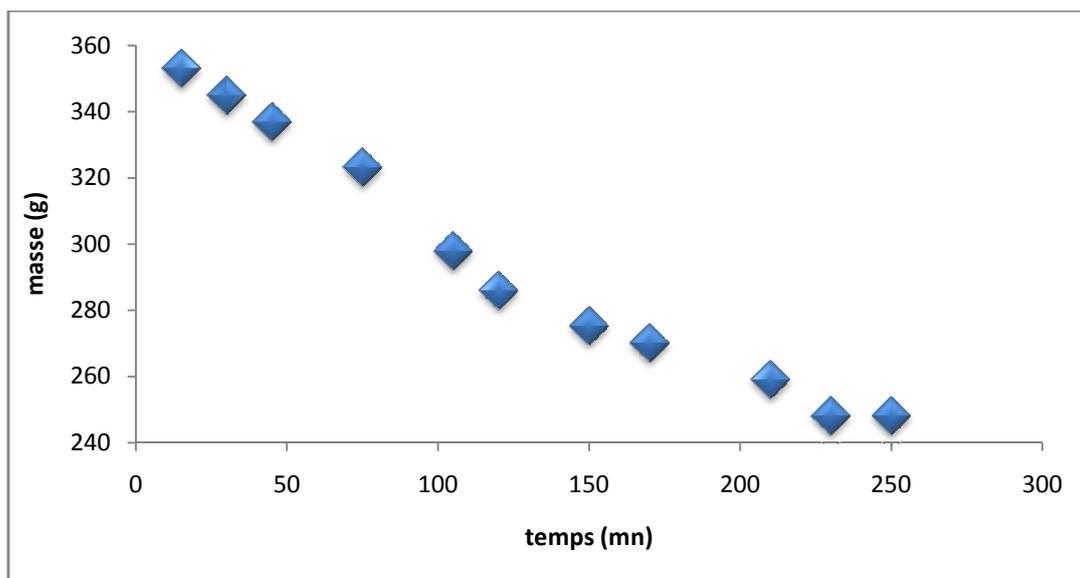
En déduisant la masse de gel sec de la masse totale, on obtient la masse de sel présente dans les matériaux composites. Les résultats obtenus sont résumés sur le tableau (3.2).

matériaux composites	La masse totale (g)	La masse de sel (g)	pourcentages massiques (%)
Gel de silice -LiBr	480.5	213.68	45
Gel de silice-CaCl <sub>2</sub>	360.14	102.12	29
Gel de silice-BaCl <sub>2</sub>	320.89	125.87	39.22

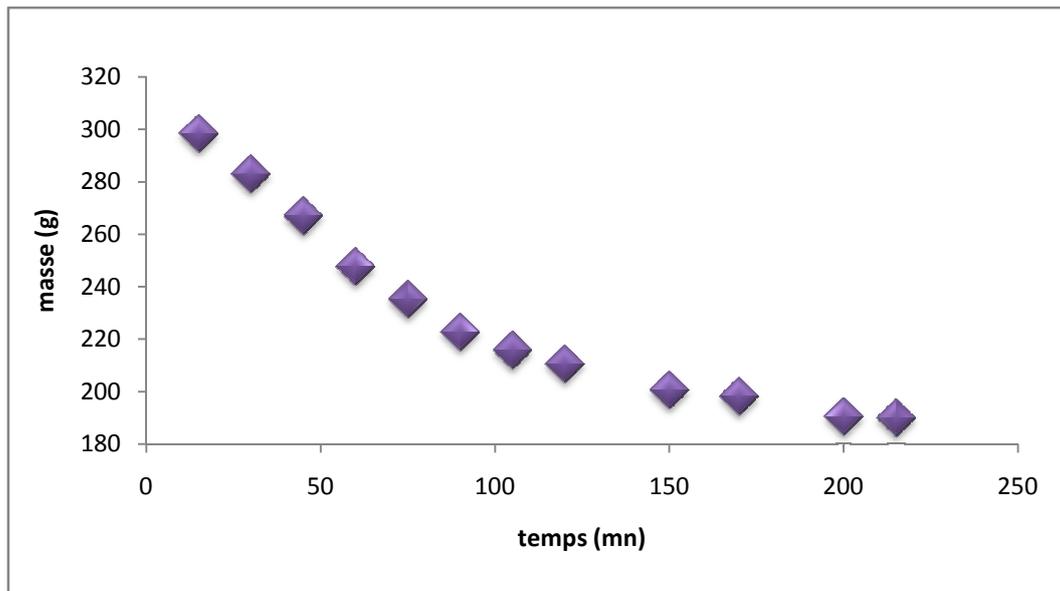
Tableau (3.2) : la masse totale, La masse de sel et les pourcentages massiques des solutions



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.3. Courbe de séchage des matériaux composites (a) : gel de silice +sel LiBr ; (b) : gel de silice+sel CaCl<sub>2</sub> ; (c) : gel de silice + BaCl<sub>2</sub>**

### **3.3.2. Etude de l'équilibre d'adsorption**

Pour cette étude expérimentale, on procède de la manière suivante :

- On chauffe une quantité d'adsorbant dans une étuve à 130° C pendant deux heures, pour le dégazer (cette température est suffisante pour enlever toute humidité sans détériorer l'adsorbant).
- On place une quantité donnée d'adsorbat dans le réacteur chauffé à 90°C à l'aide d'un bain thermostaté (bain1).
- On remplit l'éprouvette gradué d'un volume de 100 ml d'adsorbat et on le plonge dans le bain thermostaté (bain2) fixé à une température  $T_s$  de 20°C qui permet de fixer 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 réservoir gradué et le réacteur par fermeture de la vanne ( $V_1$ ), on arrête le pompage de l'air.
- On note le volume initial de réfrigérant, on met le réacteur et le réservoir en communication par l'ouverture de la vanne ( $V_2$ ), et on note le nouveau volume à l'équilibre.

- 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. Par différenciation de volume, on calcule la quantité adsorbée.
- A chaque température on attend l'équilibre, note le volume de réfrigérant, et ainsi de suite.

### **3.3.3. Etude de la conduction thermique**

- ✚ On pèse l'adsorbant et on le place dans l'étuve à 150°C pendant une heure environ.
- ✚ L'adsorbant est ensuite placé dans le réacteur froid.
- ✚ On règle le bain thermostaté à 50°C.
- ✚ On place le thermocouple dans le lit d'adsorbant.
- ✚ On note la température initiale de l'adsorbant.
- ✚ On relie l'enveloppe du réacteur avec le bain et on déclenche le chronomètre.
- ✚ On prend des mesures de la température de l'adsorbant à intervalles de temps réguliers. La même expérience est réalisée sous vide

### **3.3.4. Etude de la cinétique d'adsorption**

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

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

**3.3.5. Production du froid**

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

- ✓ On isole thermiquement l'éprouvette de réfrigérant.
- ✓ On place un thermomètre en contact avec l'éprouvette qui joue le rôle d'évaporateur pour mesurer la quantité de froid produite.
- ✓ On fixe la température de l'adsorbant à  $T=40^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ On extrait l'air de l'installation.
- ✓ 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 mesure les températures de l'adsorbant et de l'éprouvette ainsi que le volume de réfrigérant en fonction du temps.

**Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux et qui portent sur la détermination des paramètres du modèle d'adsorption des différents couples adsorbants/adsorbats utilisés, la cinétique de transfert de chaleur et de masse et la production de froid.

**4.1. Équilibre d'adsorption**

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

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

Avec

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

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

$T$ : température d'adsorbant (K)

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

$k$ : coefficient caractéristique du couple adsorbant adsorbat

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

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

Dans le but de faire une comparaison objective des propriétés adsorptives des différents couples étudiés, nous avons illustré sur les figures (4.1) et (4.2) l'évolution de la masse de réfrigérant adsorbée ( $x$ ) en fonction de la température de l'adsorbant à une pression constante en fixant la température de saturation à 20°C. Les couples utilisés sont :

- charbon actif/méthanol
- gel de silice/eau
- gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau
- gel de silice-LiBr/eau
- gel de silice-LiBr/ méthanol

Avec

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

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

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

Avec

$m_{ads}$  : masse adsorbée (kg)

$\rho$  : masse volumique de l'adsorbât (kg /m<sup>3</sup>)

$V_{ini}$  : volume initial d'adsorbât dans le réservoir (m<sup>3</sup>)

$V_{fin}$  : volume final d'adsorbât dans le réservoir (m<sup>3</sup>)

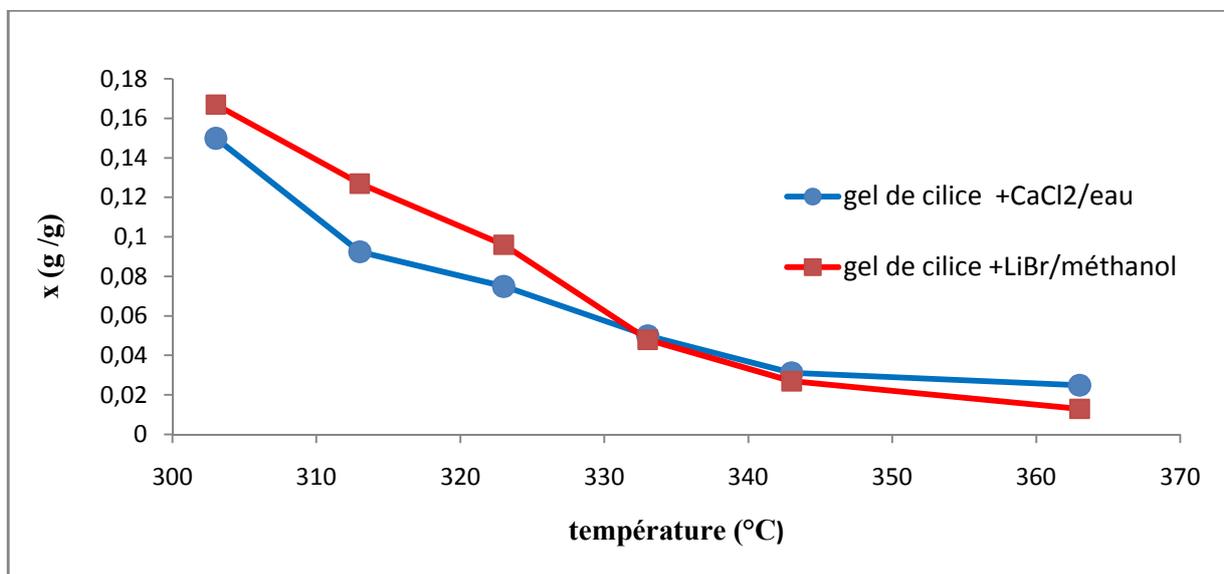


Figure 4.1 : Etude comparative de l'adsorption avec différents couples

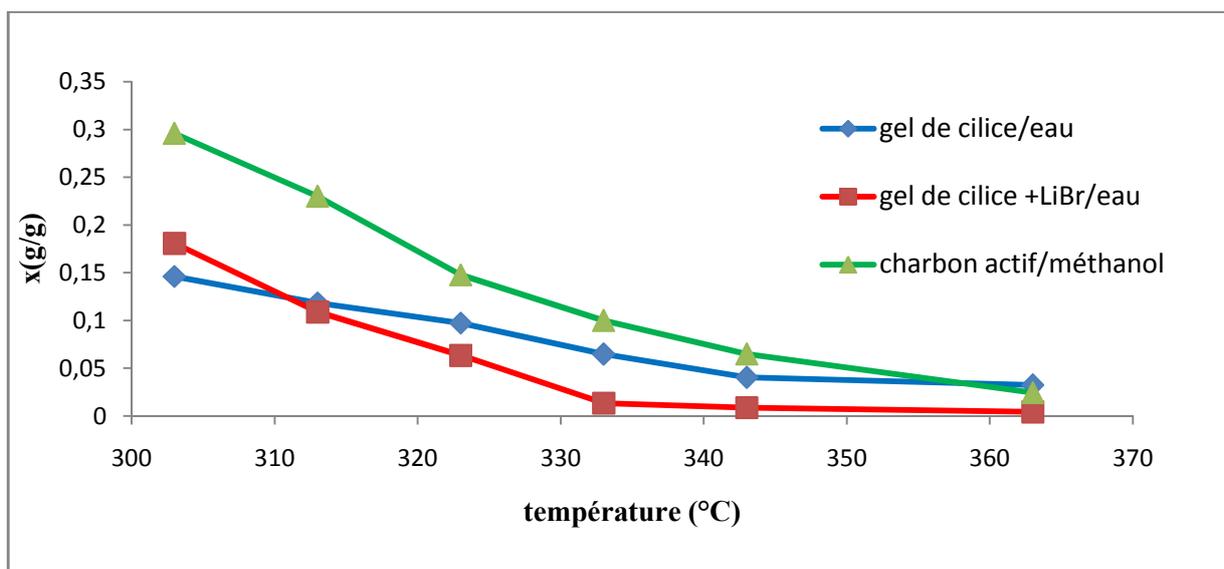


Figure 4.2 : Etude comparative de l'adsorption avec différents couples

Les figures (4.1) et (4.2) montrent des allures semblables où la quantité adsorbée augmente lorsque la température de l'adsorbant diminue. On remarque que les valeurs de la masse adsorbée diffèrent pour la plupart des couples étudiés. D'après les figures, on constate que les meilleurs résultats sont obtenus avec le couple charbon actif/méthanol. Les résultats les plus faibles sont obtenus avec le couple gel de silice/eau et ceci s'explique en partie, par les difficultés expérimentales rencontrées avec ce couple. Pour les couples gel de silice- $\text{CaCl}_2$ /eau, gel de silice-LiBr/eau, on remarque que la quantité maximale adsorbée est supérieure à celle obtenue avec le couple gel de silice/eau. La présence de sel à l'intérieur du gel de silice augmente la capacité d'adsorption de ce dernier vis-à-vis de l'eau. La différence de capacité d'adsorption entre les couples qui utilisent l'eau comme réfrigérant n'est pas réellement importante comme prévu et ceci est dû au fait que le gel de silice utilisé possède une distribution microporeuse qui gouverne le volume poreux. Un meilleur résultat a été obtenu par Farid B. Cortés [50] qui a utilisé un gel de silice mésoporeux.

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

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

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

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

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

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

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

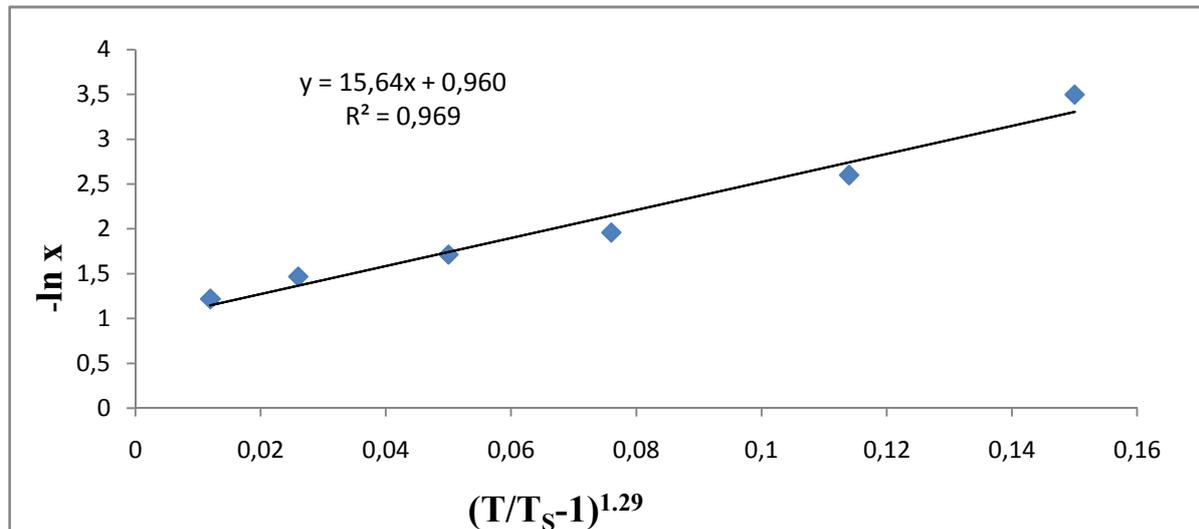
$$Y = A.X + B \equiv -\text{Ln}x = k \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^n - \text{Ln}x_0 \quad (4.4)$$

Avec :

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

**a) Couple charbon actif/méthanol**

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 18 (annexe) et illustrés sur le graphe de la figure (4.3).



**Figure 4.3: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple Charbon actif/méthanol**

L'exploitation du graphe a permis de trouver :

$$n = 1,29$$

$$k = 15,64$$

$$x_0 = 0,382 \text{ kg/kg}$$

**b) Couple gel de silice/eau**

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 14 (annexe) et illustrés sur le graphe de la figure (4.4).

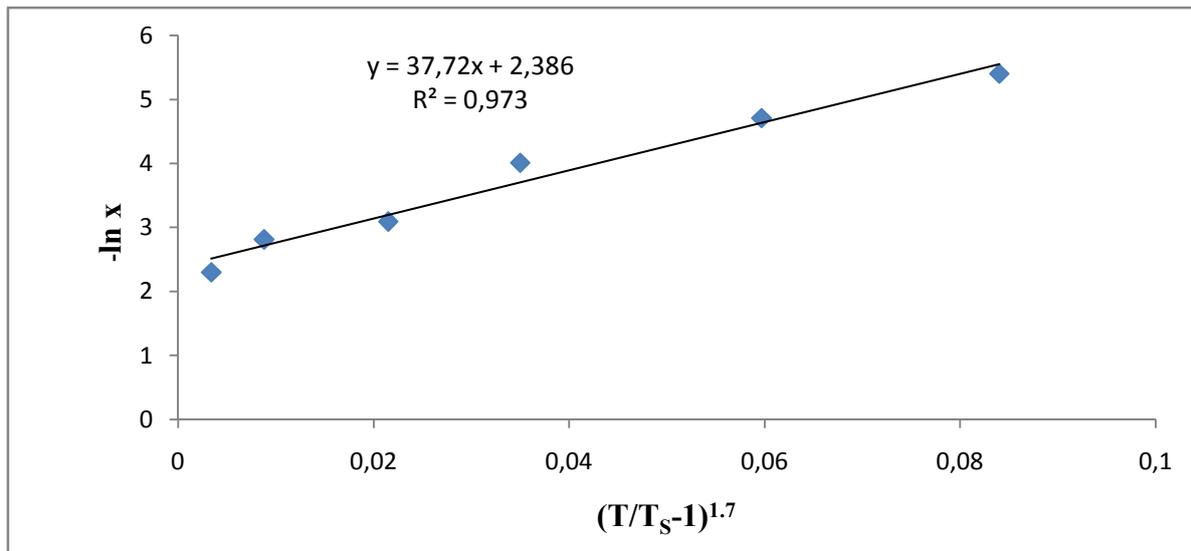


Figure 4.4: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice/eau

L'exploitation du graphe a permis de trouver :

$$n = 1,7$$

$$k = 37,72$$

$$x_0 = 0.092 \text{ kg/kg}$$

**c) Couple gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau**

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 16 (annexe) et illustrés sur le graphe de la figure (4.5).

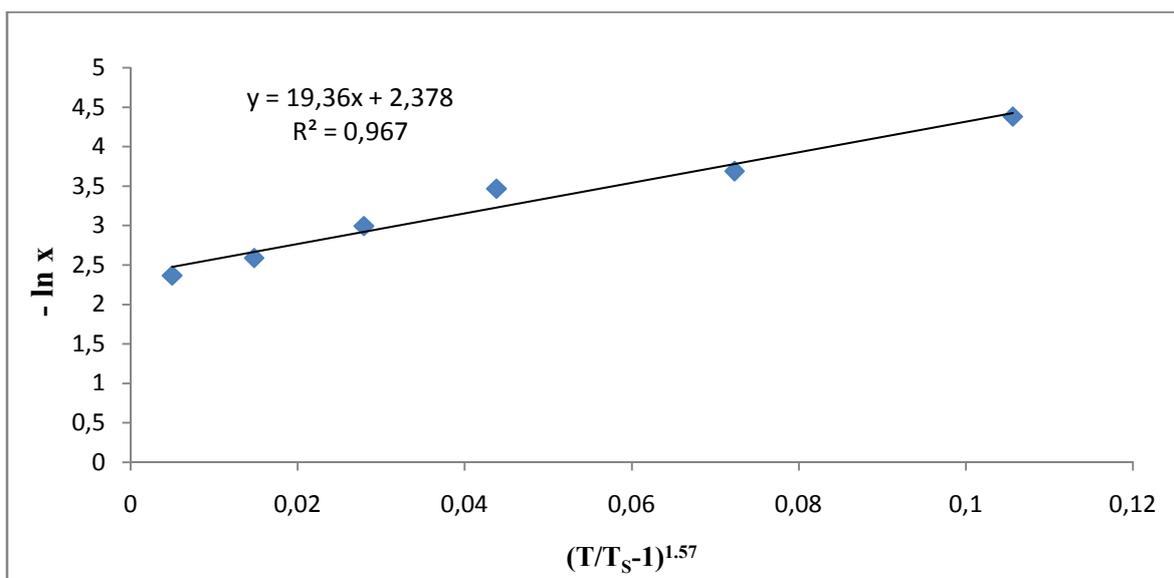


Figure 4.5 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau

L'exploitation du graphe a permis d'obtenir :

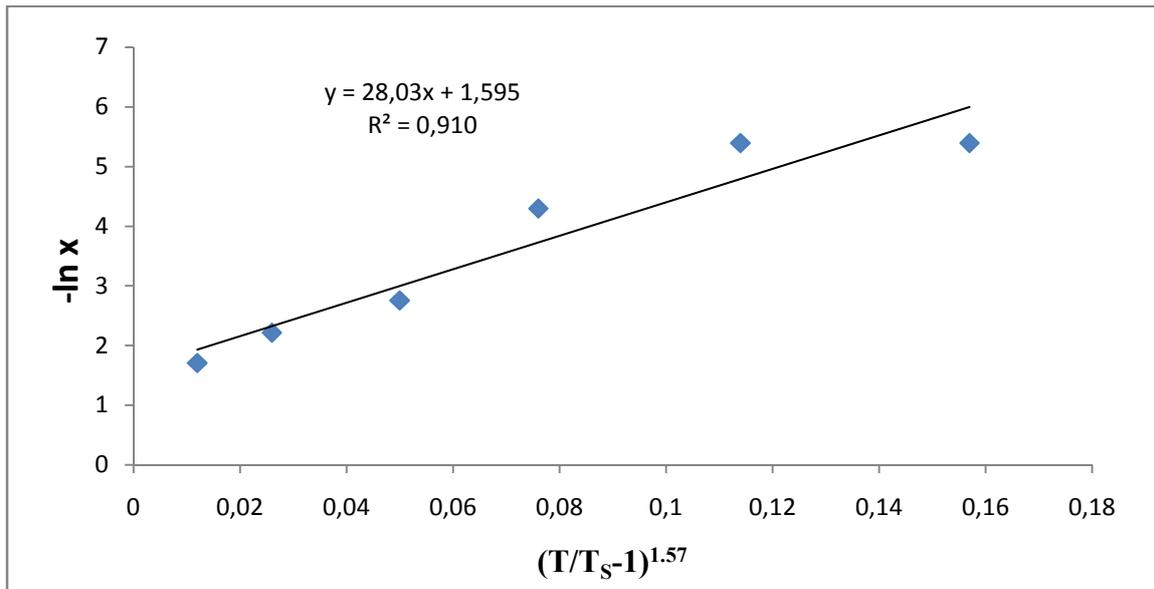
$$n = 1,57$$

$$k = 19,36$$

$$x_0 = 0,093 \text{ kg/kg}$$

**d) Couple gel de silice-LiBr/eau**

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 15 (annexe) et illustrés sur le graphe de la figure (4.6).



**Figure 4.6: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice-LiBr/eau**

L'exploitation du graphe a permis d'obtenir :

$$n = 1,29$$

$$k = 28,03$$

$$x_0 = 0,2029 \text{ kg/kg}$$

**e) Couple gel de silice-LiBr/méthanol**

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 17 (annexe) et illustrés sur le graphe de la figure (4.7).

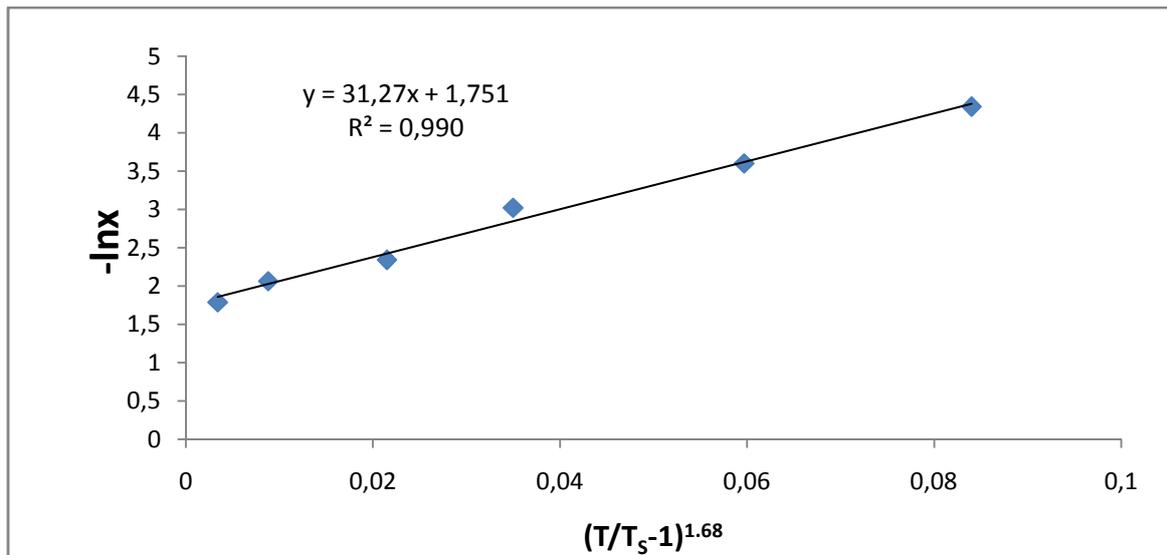


Figure 4.7 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice-LiBr/méthanol

L'exploitation du graphe a permis d'obtenir :

$$n = 1,68$$

$$k = 31.27$$

$$x_0 = 0,17369 \text{ kg/kg}$$

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

Tableau 4.1: Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption

Couples adsorbant/adsorbats	$x_0$ (kg /kg)	n	k
Charbon actif/méthanol	0,382	1,29	15.64
Gel de silice/eau	0,092	1,7	19.36
Gel de silice-CaCl <sub>2</sub> /eau	0,093	1,57	19.36
Gel de silice-LiBr/eau	0.203	1.29	28.03
Gel de silice-LiBr/méthanol	0.174	1.68	31.27

D'après le tableau (4.1), nous remarquons que c'est le couple charbon actif-méthanol qui possède la capacité d'adsorption la plus élevée comme prévu et le degré d'hétérogénéité n est dans la gamme 1 à 3,4. Dans le cas du charbon actif, on peut dire que ce résultat obtenu est en accord avec ceux de divers travaux [25,40]. Pour les couples Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau, Gel de silice-LiBr/eau, Gel de silice-LiBr/méthanol nous remarquons une diminution légère de n due à la présence de sel qui a modifié l'hétérogénéité du système des micropores. Concernant la capacité d'adsorption pour les deux couples Gel de silice/eau, Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau on remarque qu'elle est faible si nous comparons nos résultats avec ceux des travaux antérieures [50]; ceci peut être dû à la qualité du vide obtenu dans l'installation qui n'est pas très poussé ce qui laisserait une certaine humidité à l'intérieur de l'installation et dans l'adsorbant.

## 4.2. Transfert thermique

Dans ce paragraphe, on se propose d'étudier le transfert thermique en régime instationnaire, dans le lit d'adsorbant dans le but de comparer les conductivités thermiques des différents adsorbants étudiés.

Pour cela, des expériences ont été réalisées avec le charbon actif lamelle et le gel de silice et les matériaux composites. Par ailleurs, on comparera des expériences effectuées à pression atmosphérique et à pression réduite.

### 4.2.1. Transfert thermique à pression atmosphérique

Les figures (4.8), (4.9), (4.10), (4.11) et (4.12), représentent la variation en fonction du temps, de la température de l'adsorbant à mi-distance entre la paroi et l'axe du réacteur. D'une manière générale, on constate que les allures des courbes sont semblables ; en effet, 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). Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux (4, 5, 6, 7, 8) de l'annexe.

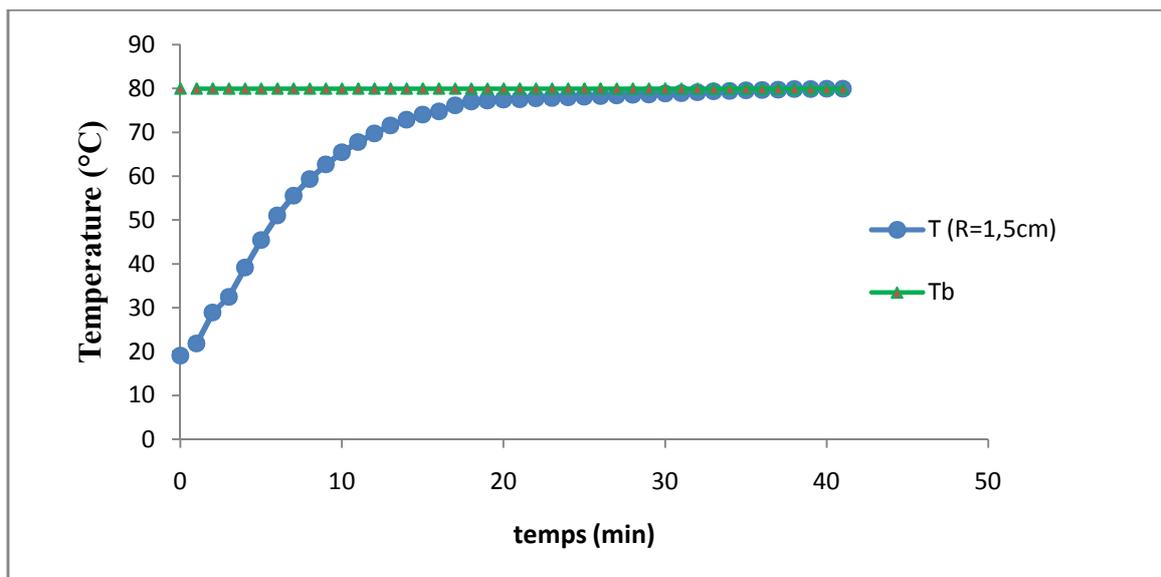


Figure 4.8 : Transfert thermique à pression atmosphérique pour le charbon actif

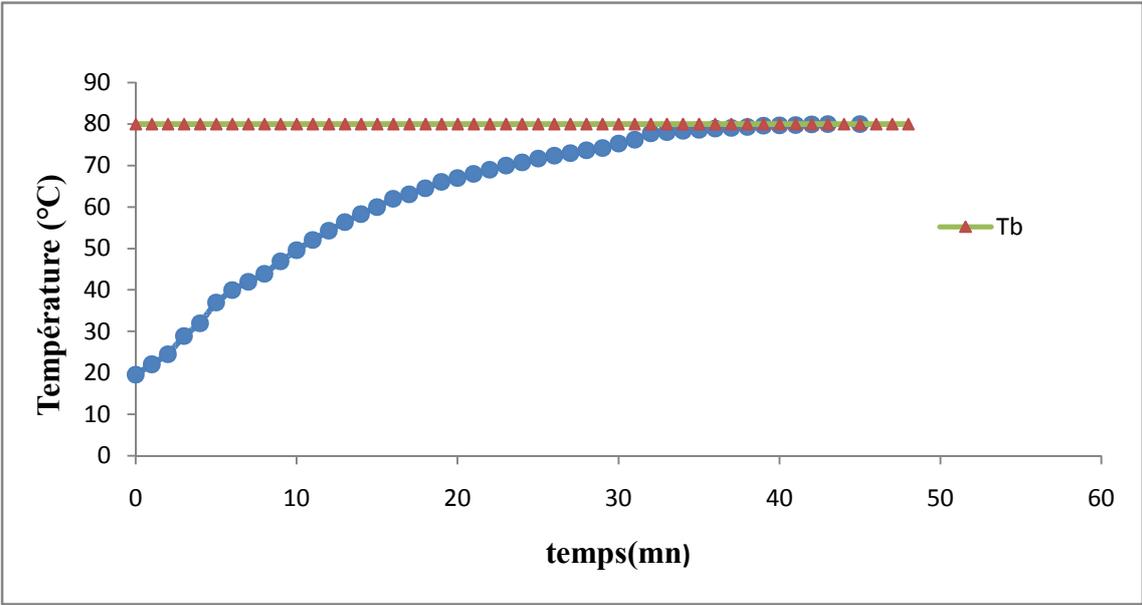


Figure 4.9 : Transfert thermique à pression atmosphérique pour le gel de silice +CaCl<sub>2</sub>

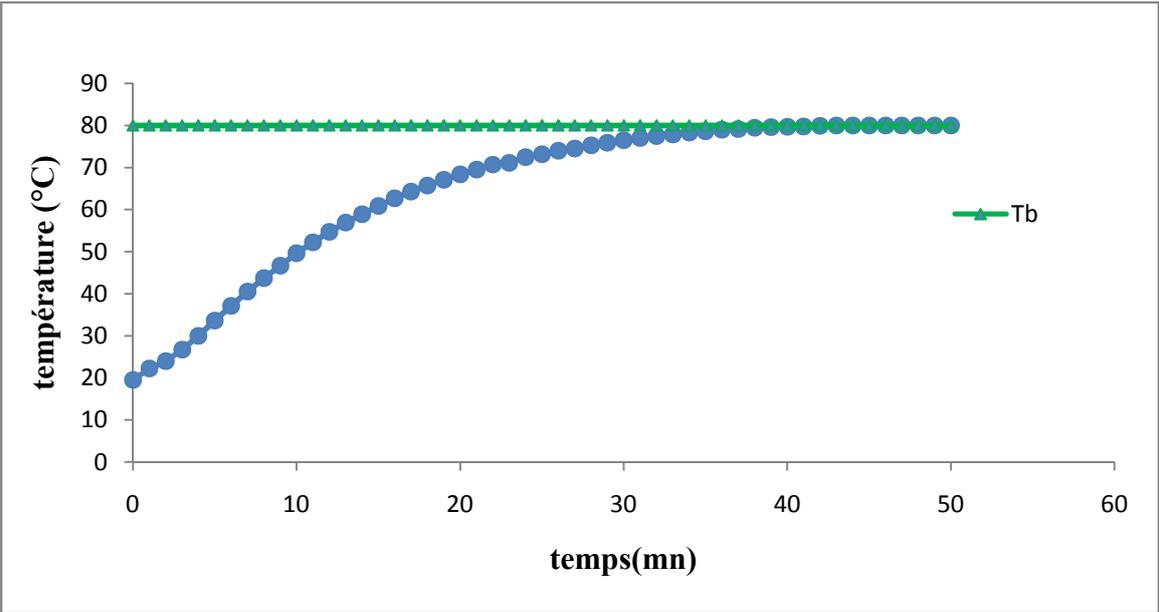


Figure 4.10 : Transfert thermique à pression atmosphérique pour le gel de silice+BaCl<sub>2</sub>

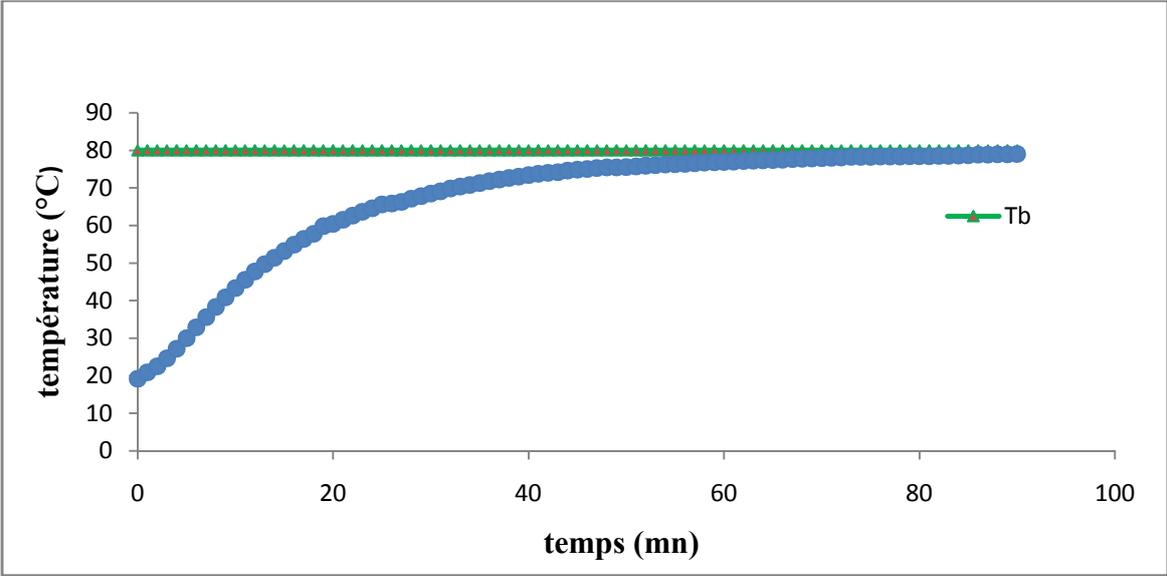


Figure 4.11 : Transfert thermique à pression atmosphérique pour le gel de silice+LiBr

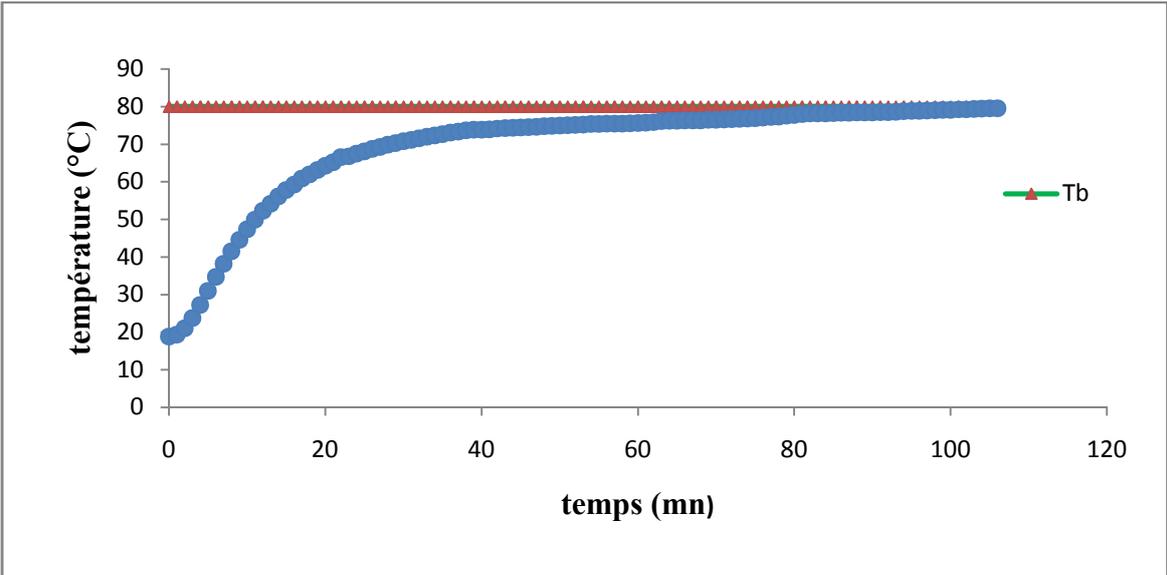
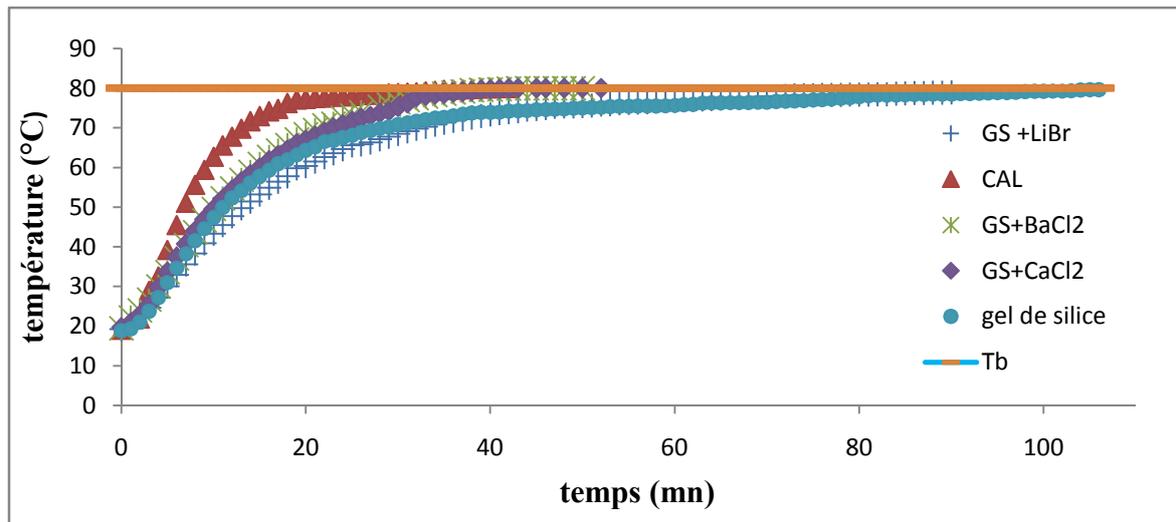


Figure 4.12 : Transfert thermique à pression atmosphérique pour le gel de silice



**Figure 4.13 : Transfert thermique à pression atmosphérique pour les différents adsorbants**

La figure (4.13) sur laquelle sont portées les évolutions des températures des divers adsorbants permet, à partir des pentes (tableau 4.2), de faire le classement des conductivités thermiques suivant :

$$(\Delta T/\Delta t)_{\text{CAL}} > (\Delta T/\Delta t)_{\text{GS}} > (\Delta T/\Delta t)_{\text{GS+BaCl}_2} = (\Delta T/\Delta t)_{\text{GS+CaCl}_2} > (\Delta T/\Delta t)_{\text{GS+LiBr}}$$

#### 4.2.2. Transfert thermique à pression réduite

Les mêmes expériences que les précédentes ont été réalisées à pression réduite pour éviter l'influence de la présence d'humidité et comparer les conductivités thermiques intrinsèques des différents adsorbants.

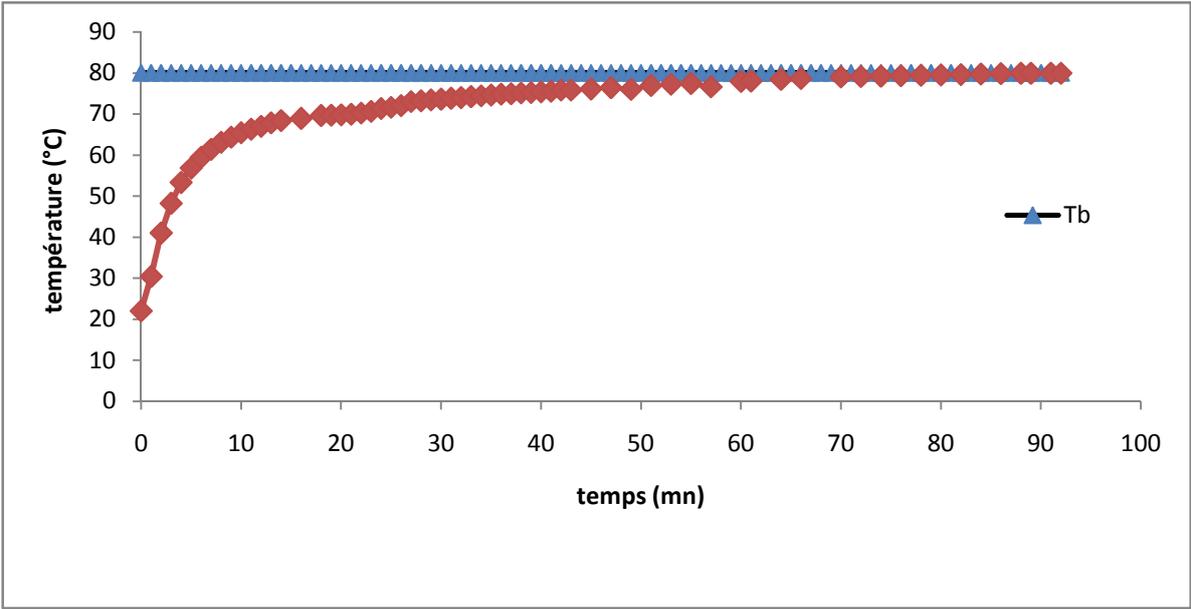


Figure 4.14 : Transfert thermique à pression réduite pour le charbon actif

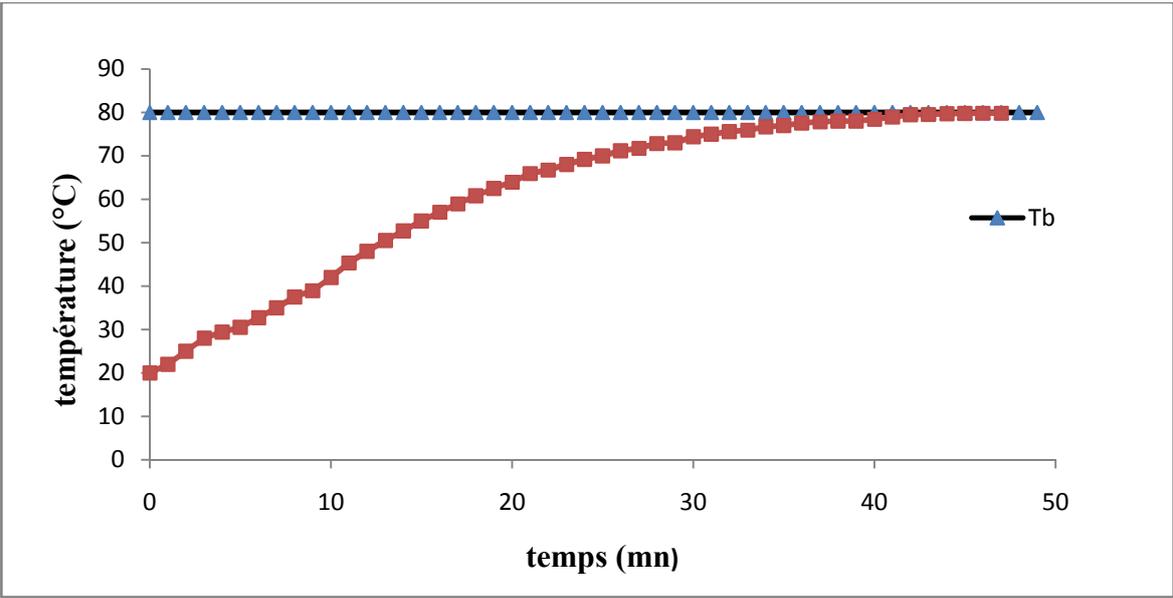


Figure 4.15 : Transfert thermique à pression réduite pour le gel de silice+CaCl<sub>2</sub>

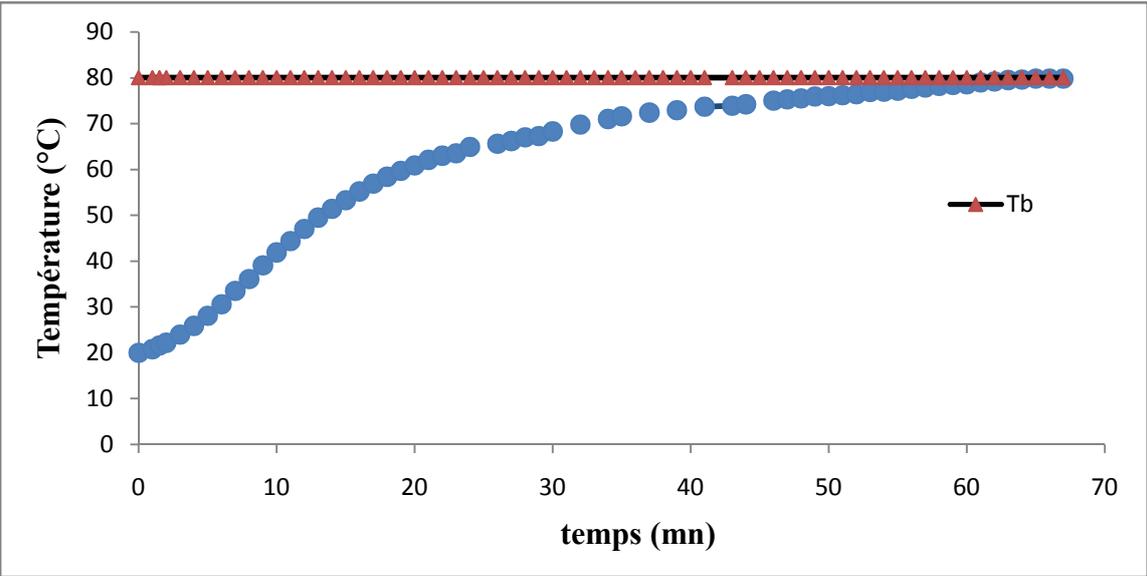


Figure 4.16 : Transfert thermique à pression réduite pour le gel de silice+BaCl<sub>2</sub>

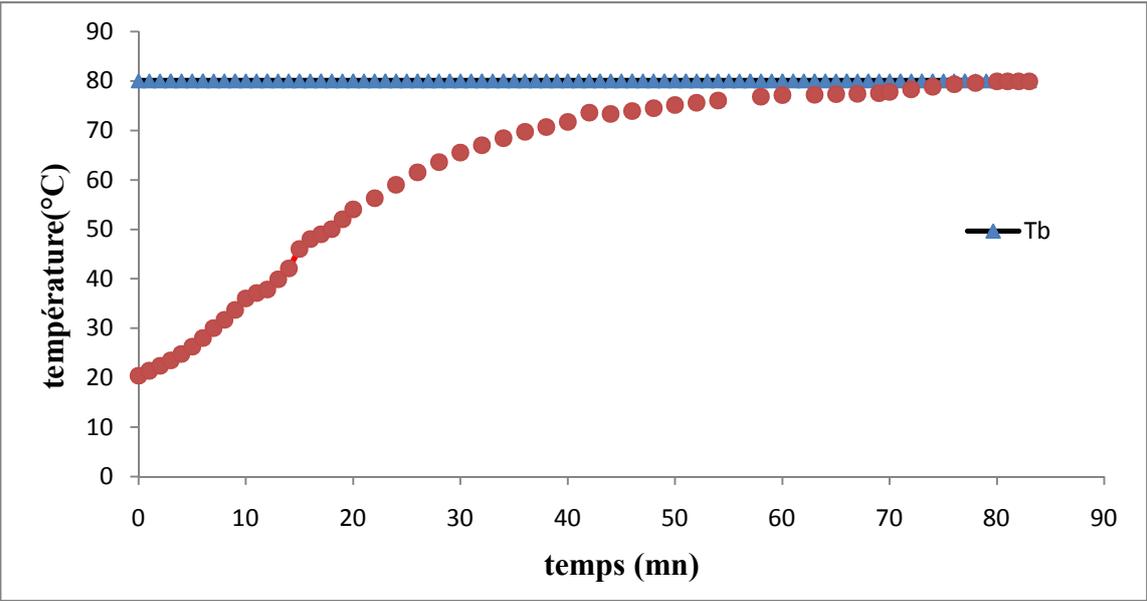


Figure 4.17 : Transfert thermique à pression réduite pour le gel de silice+LiBr

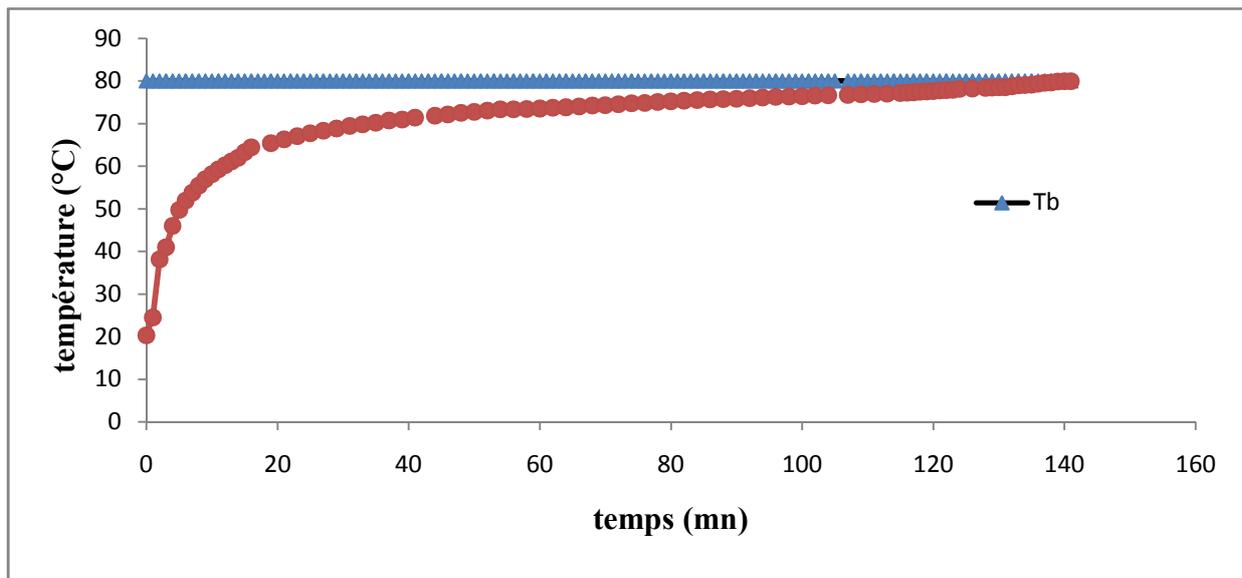


Figure 4.18 : Transfert thermique à pression réduite pour le gel de silice

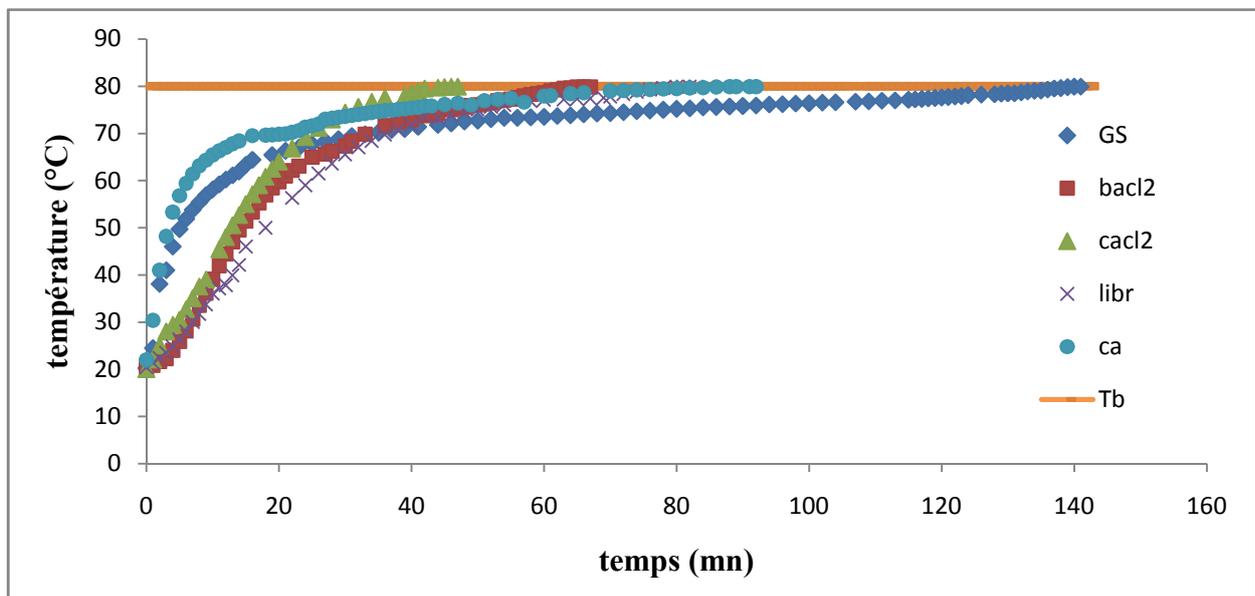


Figure 4.19 : Comparaison des conductions thermiques à pression réduite

Les figures (4.1), (4.15), (4.16), (4.17) et (4.18) représentent les cinétiques de transfert thermique pour chaque adsorbant dans le réacteur sous vide partiel. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 9, 10, 11, 12, et 13 situés en annexe.

A titre de comparaison, nous avons porté sur la figure (4.19), les cinétiques thermiques pour les 5 adsorbants. La comparaison des pentes permet d'effectuer le classement des conductivités intrinsèques suivant :

$$(\Delta T/\Delta t)_{CAL} > (\Delta T/\Delta t)_{GS+BaCl_2} > (\Delta T/\Delta t)_{GS+CaCl_2} > (\Delta T/\Delta t)_{GS+LiBr} > (\Delta T/\Delta t)_{GS}$$

On regroupe les résultats des pentes des courbes dans la première partie sur ce tableau suivant :

**Tableau 4.2 : Pentes des courbes des cinétiques thermiques**

Les adsorbants	$\Delta T/\Delta t$ (°C/mn) à pression atmosphérique	$\Delta T/\Delta t$ (°C/mn) à pression réduite
Charbon actif	4	2.96
Gel de silice	3.28	1.68
Gel de silice -CaCl <sub>2</sub>	3.2	2.3
Gel de silice -BaCl <sub>2</sub>	3.2	2.76
Gel de silice -LiBr	2.66	1.94

Ceci montre, qu'intrinsèquement (expériences sous vide), le charbon actif est le meilleur conducteur de chaleur ; vient juste derrière, le composite Gel de silice-BaCl<sub>2</sub>, le gel de silice étant le plus mauvais conducteur. A pression atmosphérique, c'est-à-dire en présence d'air humide, on constate une diminution des conductivités thermiques et quelques inversions dans le classement comme le cas du gel de silice qui passe en deuxième position derrière le charbon actif. Ceci est dû à la présence d'eau dans les pores qui favorise la conduction de chaleur. Par ailleurs, la porosité joue un rôle important dans la conduction de chaleur.

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

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

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

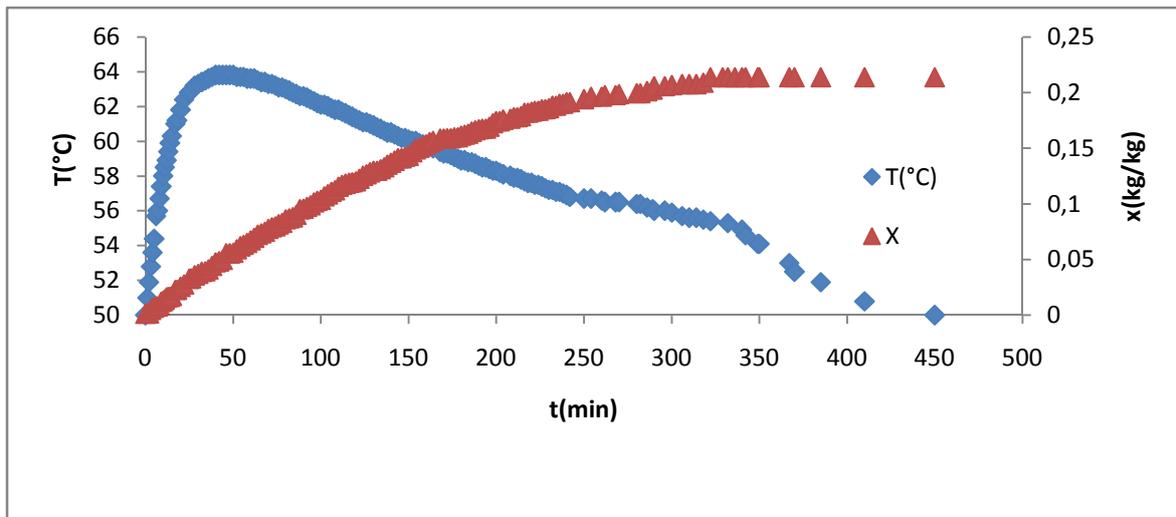
Dans le présent travail, nous avons réalisé à l'aide du montage expérimental, une cinétique du transfert de chaleur et de masse lors de l'adsorption par la mesure de la température de l'adsorbant et de la quantité de réfrigérant adsorbée en fonction du temps avec

une température de la paroi du réacteur imposée. Pour mener à bien cette étude, nous avons suivi le protocole expérimental décrit dans le chapitre 3.

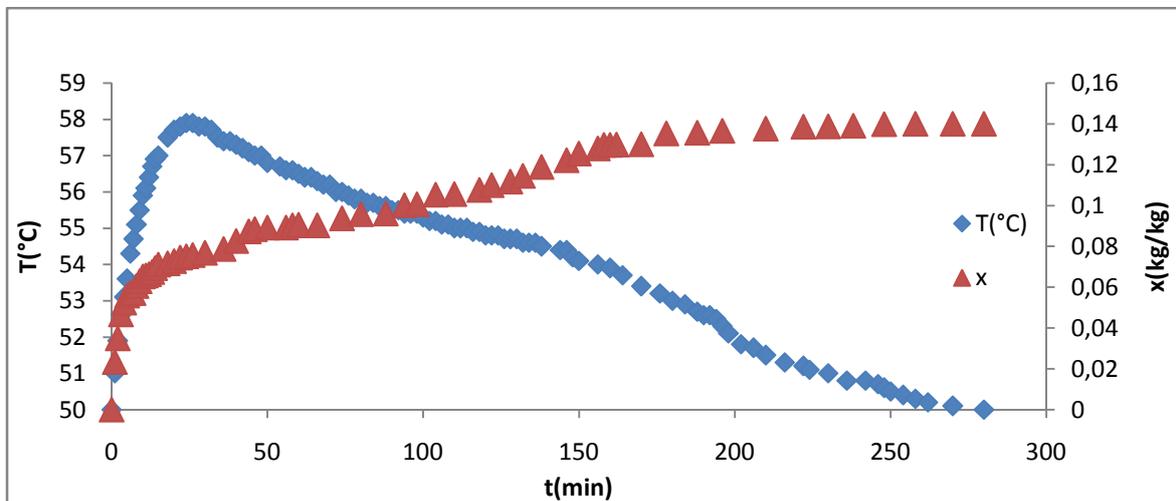
Les couples adsorbants/adsorbats étudiés ici sont :

- Charbon actif/méthanol
- Gel de silice/eau
- Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau (composite/eau)

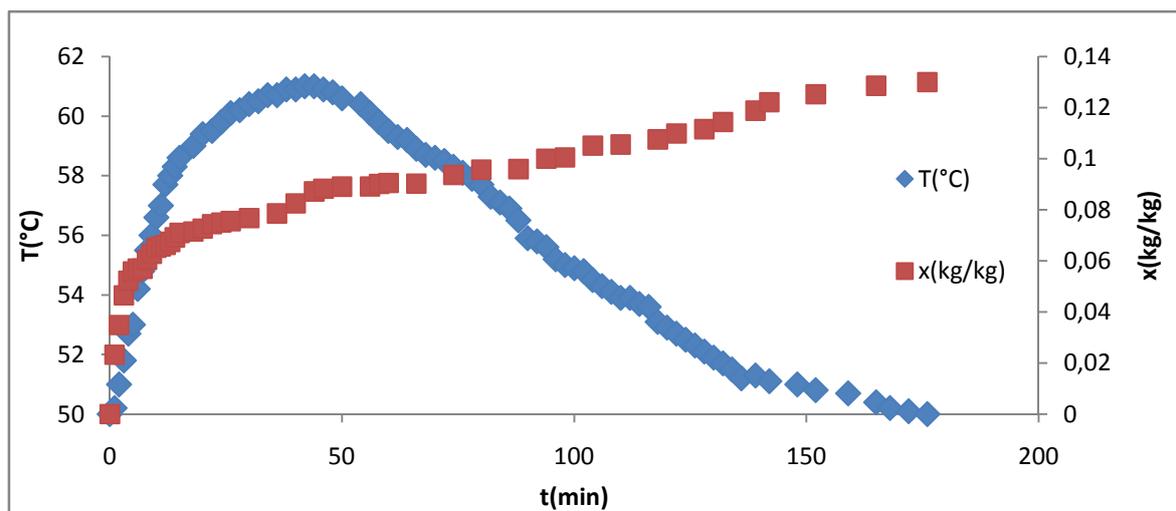
Les résultats expérimentaux obtenus pour la cinétique thermique et massique sont regroupés dans les tableaux 19, 20 et 21 situés en annexe et illustrés par les figures (4.20). Nous précisons que le thermocouple qui sert à la mesure de la température de l'adsorbant, est situé à une profondeur  $z=1.5$  cm.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.20 : Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour les 3 couples ; (a):charbon actif /méthanol ; (b):gel de silice /eau ;(c):gel de silice- $\text{CaCl}_2$ /eau

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

Durant l'étape d'accroissement de la température, nous constatons que c'est le transfert de masse qui domine le transfert de chaleur car initialement, l'adsorbant est totalement vidé d'où un gradient de concentration très élevé. Au niveau du maximum, les deux phénomènes s'équilibrent (la chaleur apportée par l'adsorption compense celle prise par le fluide caloporteur). Dans la deuxième étape, c'est le transfert thermique qui domine puisque la température diminue même si l'adsorption continue car le phénomène massique tend vers l'équilibre (la courbe s'aplatit) et le flux d'adsorption diminue.

Pour faire une comparaison entre les différents couples, nous avons groupé les courbes de la température sur la figure (4.21) et celles de la cinétique d'adsorption sur la figure (4.22).

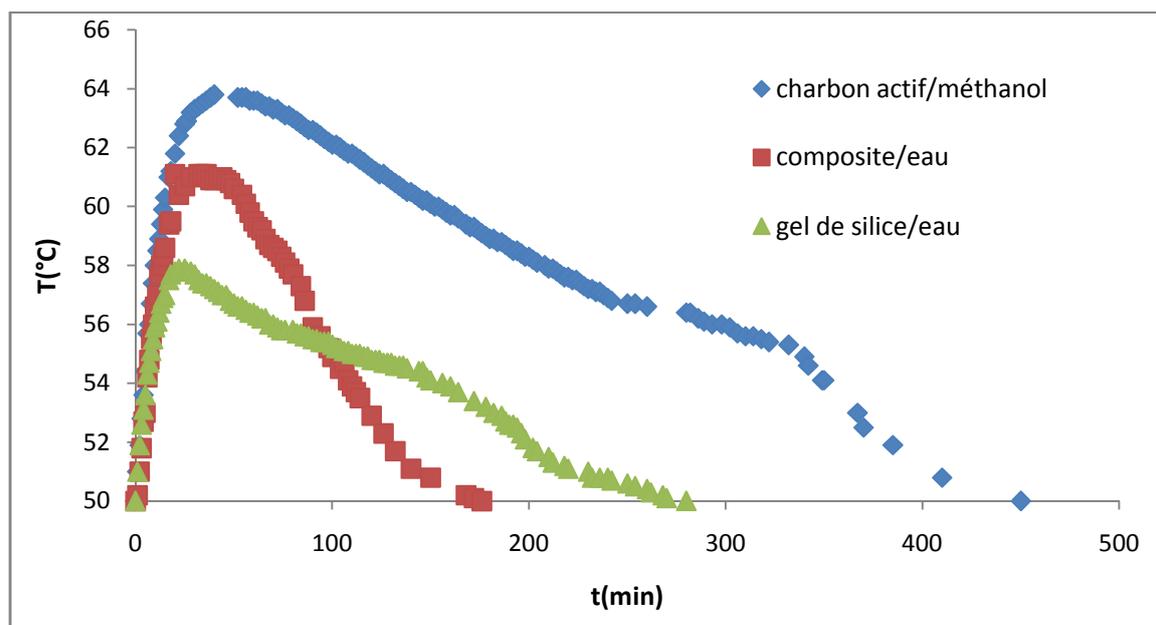


Figure 4.21: Résultats de la cinétique thermique lors de l'adsorption pour 3 couples

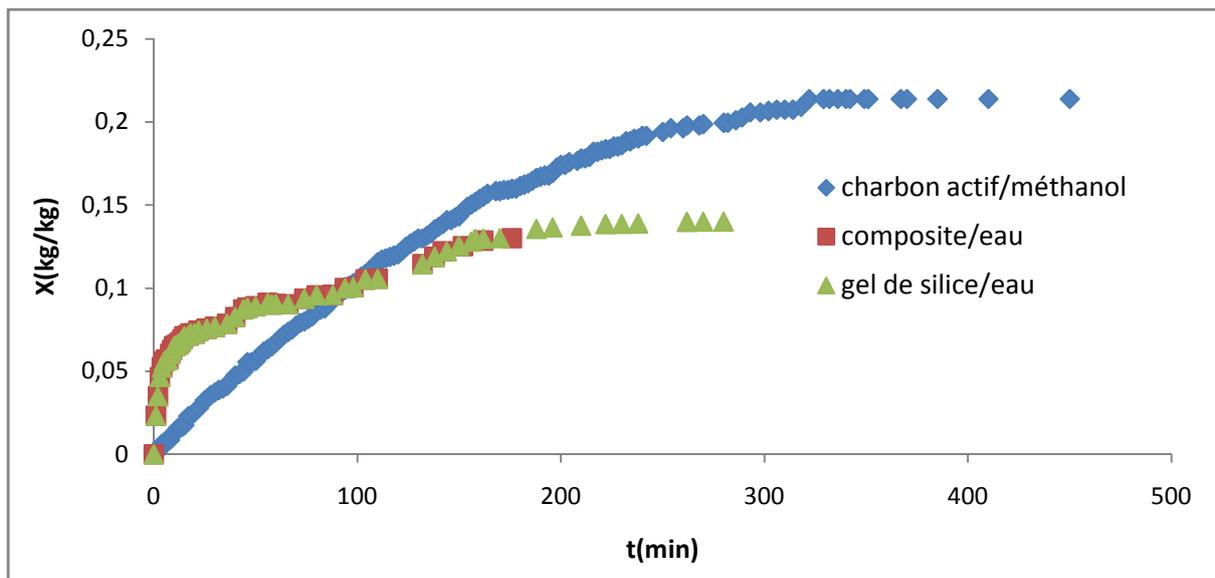


Figure 4.22 : Résultats de la cinétique d'adsorption pour 3 couples

La température maximale atteinte par le charbon actif est supérieure à celle des autres adsorbants même si la masse de réfrigérant adsorbé au début y est plus faible. Ceci est dû à une chaleur latente d'adsorption plus élevée pour le couple charbon/méthanol.

Pour les deux autres couples, bien que les cinétiques d'adsorption sont quasiment superposées, la température maximale atteinte par l'adsorbant composite est plus élevée que celle du gel de silice seul.

Par ailleurs, on constate que l'équilibre thermique est atteint au bout de 190 minutes pour le composite et au bout de 260 minutes pour le gel de silice. Cela s'explique par le fait que le composite a une meilleure conductivité thermique comme constaté précédemment bien que les cinétiques d'adsorption sont identiques. Par contre, il faut environ 420 minutes au charbon actif pour arriver à l'équilibre thermique et ceci est dû à une cinétique d'adsorption plus lente et un pouvoir adsorbant plus grand.

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

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

##### ▪ Mise en équation du problème

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

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

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

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

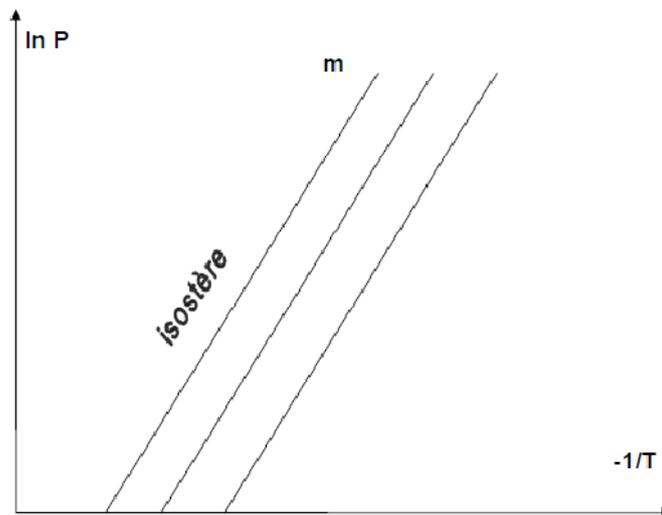


Figure 4.23 : Exemple d'isostères dans le diagramme de Clapeyron

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

En effet, pour que la valeur de  $x$  reste constante, il faut, d'après l'équation (4.1), que la valeur de  $\frac{T}{T_s}$  soit à son tour constante, ce qui fait que pour chaque nouvelle valeur de  $T$ , on calcule  $T_s$  (et donc  $P$ ) de telle sorte que le rapport reste constant.

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

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

Avec

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

Tableau 4.3 : Paramètres de l'équation d'Antoine

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

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 22 situé en annexe et ont permis de tracer les graphes des figures (4.24) et (4.25) pour les couples charbon actif méthanol et gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau.

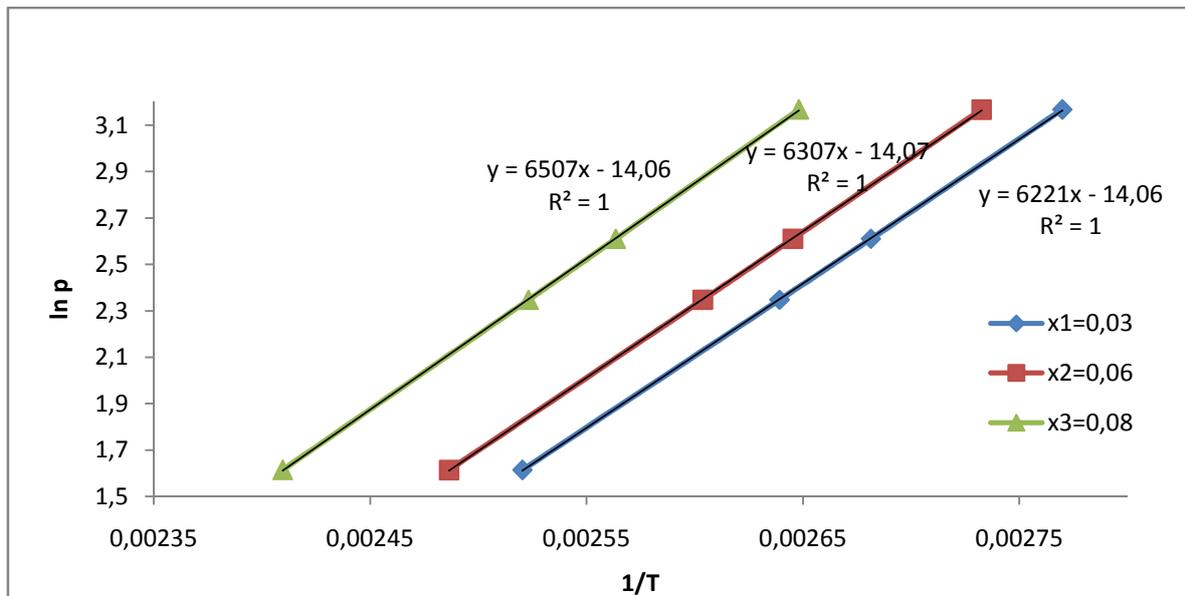


Figure (4.24) : Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau

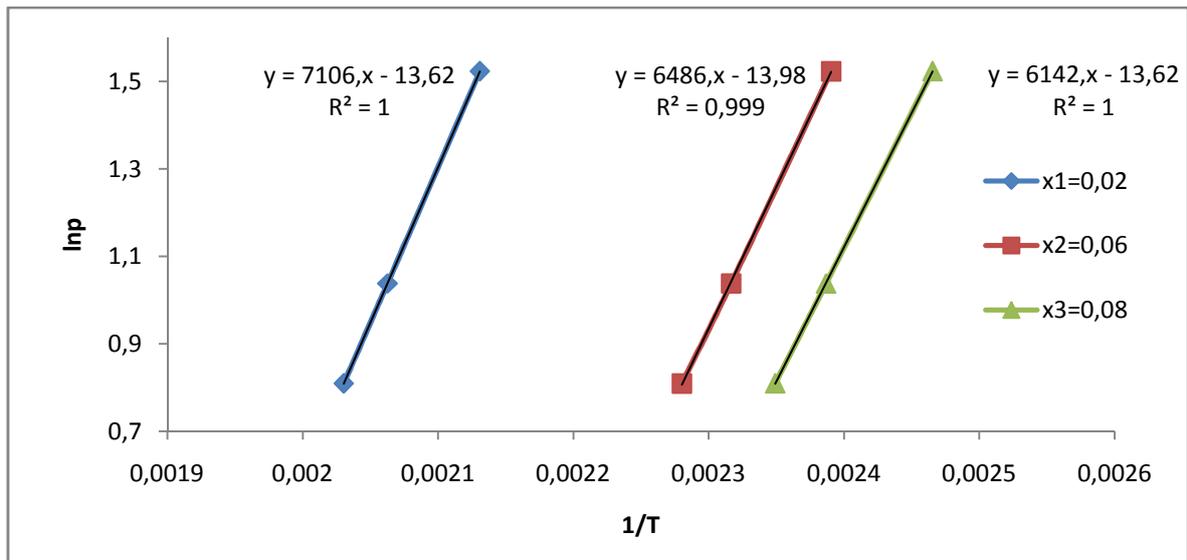


Figure (4.25) : Diagramme de Clapeyron pour le couple Charbon actif/méthanol

A partir de ces graphes, on tire les équations des isostères ainsi que les chaleurs d’adsorption regroupées sur le tableau (4.4).

Tableau 4.4 : Chaleurs isostériques d’adsorption

Adsorbant-adsorbat	x (kg/kg)	Equation des droites	$h_{ads}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$h_{ads}$ moy (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Gel de silice-CaCl <sub>2</sub> /eau	0,03	6221x-14.06	53.80683	52.45970
	0,06	6307x-14.07	52.13087	
	0,08	6507-14.06	51.44141	
Charbon actif/méthanol	0,02	7106x-13.62	59.05242	54.63282
	0,06	6486x-1398	53.81105	
	0,08	6142x-13.62	51.03500	

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

Les figures (4.24) et (4.25) montrent des relations entre ln(P) et 1/T pour des taux de recouvrement constants, linéaires pour les deux couples étudiés dans le présent travail. On constate que dans le domaine des quantités adsorbées étudié, c’est le couple charbon actif/méthanol qui possède la chaleur isostérique d’adsorption la plus élevée. Par rapport au couple de Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau. Rapportées à l’unité de masse, on obtient 2914 kJ/kg pour le couple composite/eau et 1707 kJ/kg pour le couple charbon actif/méthanol.

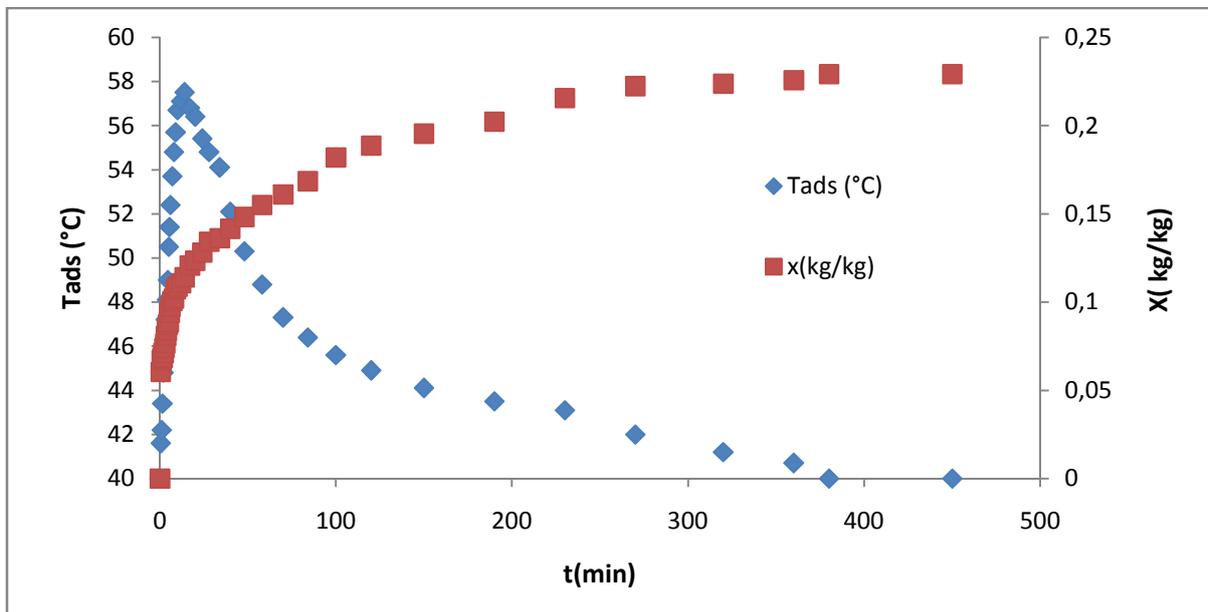
**4.5. Production de froid**

Afin d’avoir une idée sur les performances des différents couples étudiés dans la production de froid, nous avons réalisé cette expérience en suivant le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent. Il faut préciser que la température initiale au niveau de l’évaporateur (siège de la production du froid) est de 24°C.

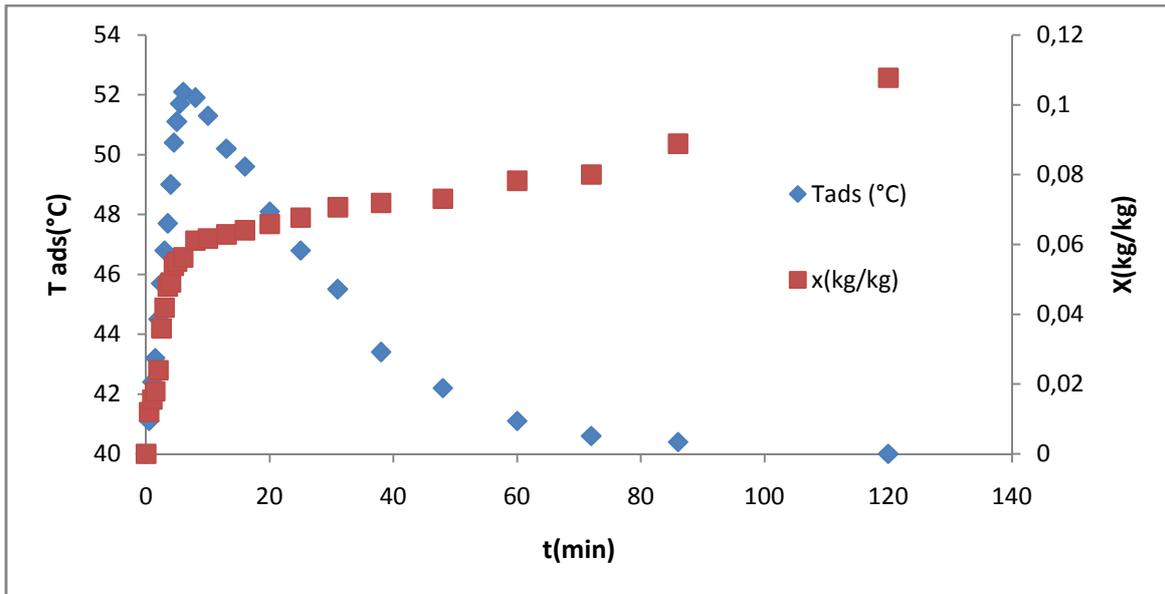
Dans cette expérience nous avons travaillé avec les couples suivants :

- charbon actif/méthanol
- gel de silice/eau
- gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau
- gel de silice-LiBr/ méthanol

La figure (4.26) montre l’évolution de la température de l’adsorbant et la quantité de réfrigérant adsorbée en fonction du temps (cinétique thermique et massique) pour les couples. Nous avons porté, sur la figure (4.27), la variation de la température de l’évaporateur en fonction du temps qui correspond à la production du froid. Les résultats expérimentaux correspondant sont groupés dans les tableaux 23, 24, 25 et 26 (annexe).

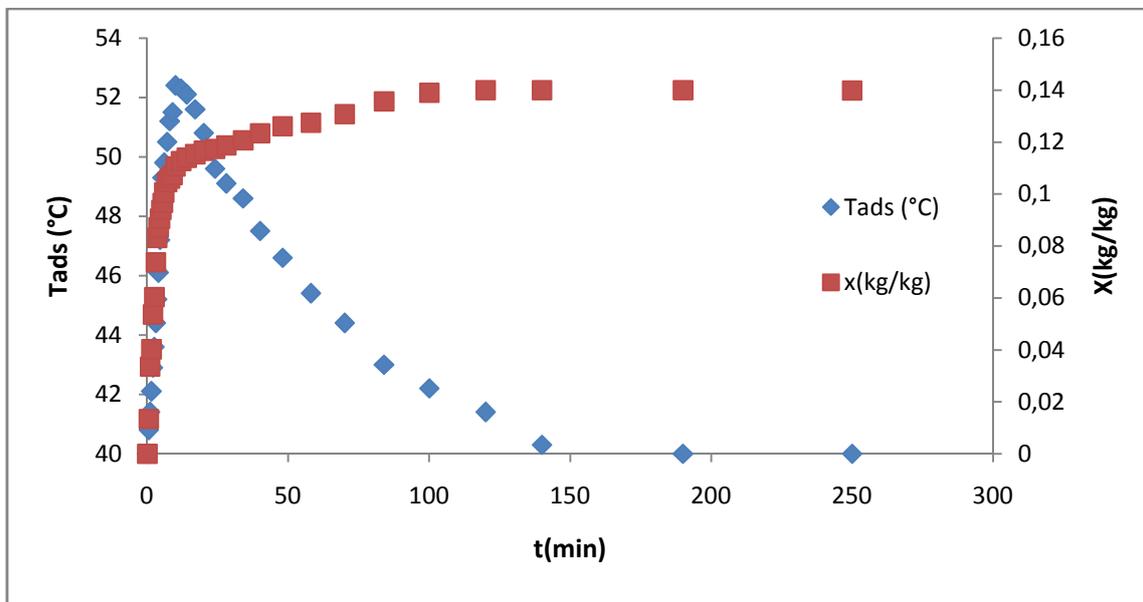


(a)

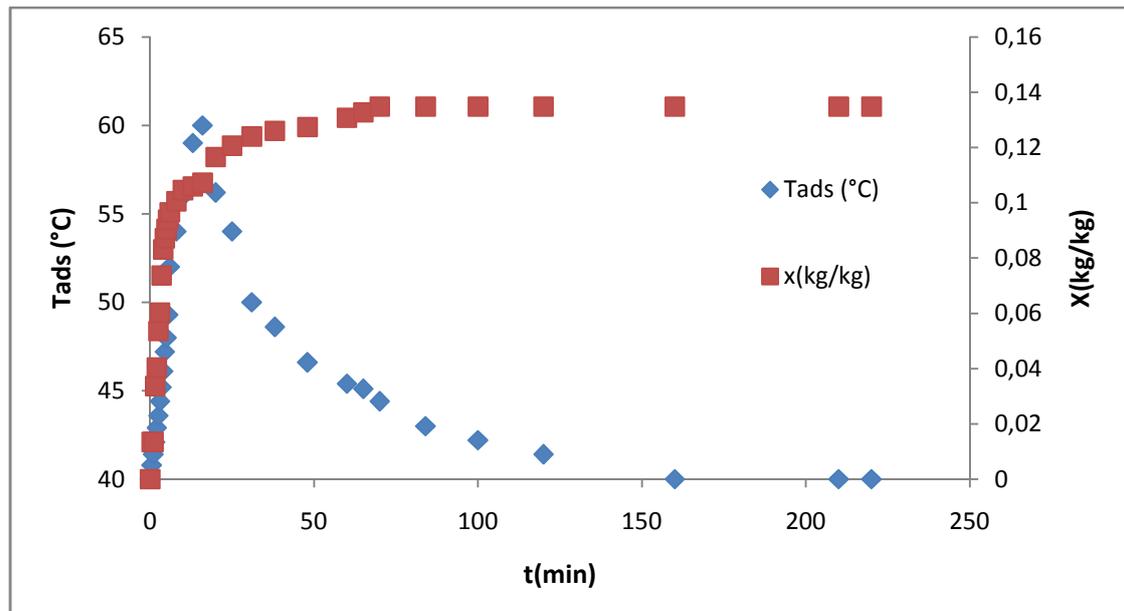


(b)

Figure (4.26) : Cinétique thermique et massique lors de la production de froid ; (a) : Charbon actif/méthanol ; (b) : Gel de silice/eau.



(c)



(d)

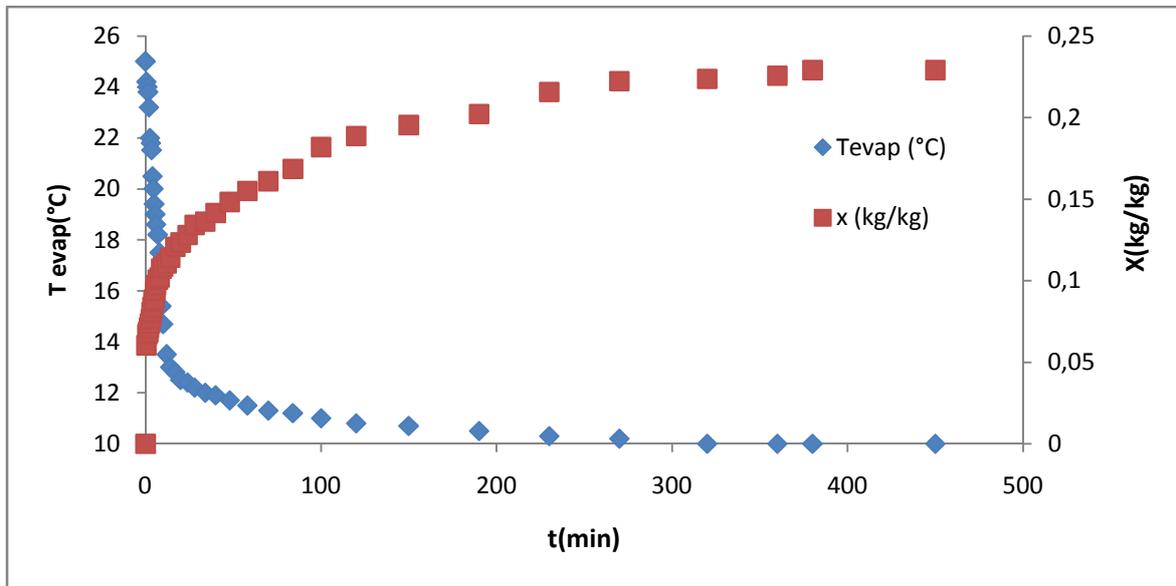
Figure (4.26 suite) : Cinétique thermique et massique ; (c) : Gel de silice- $\text{CaCl}_2$ /eau ;  
(d) : Gel de silice-LiBr/méthanol

La figure (4.26) montre les évolutions de la cinétique thermique et massique durant la production du froid ( $T_s$  variable). Nous remarquons que les maxima de température sont moins élevés par rapport aux courbes obtenus lorsque la température de l'évaporateur ( $T_s$ ) était constante. En effet, la diminution de la température de saturation entraîne la diminution de la quantité de réfrigérant adsorbée selon l'équation de Dubinin-Astakhov et l'adsorbant chauffe moins.

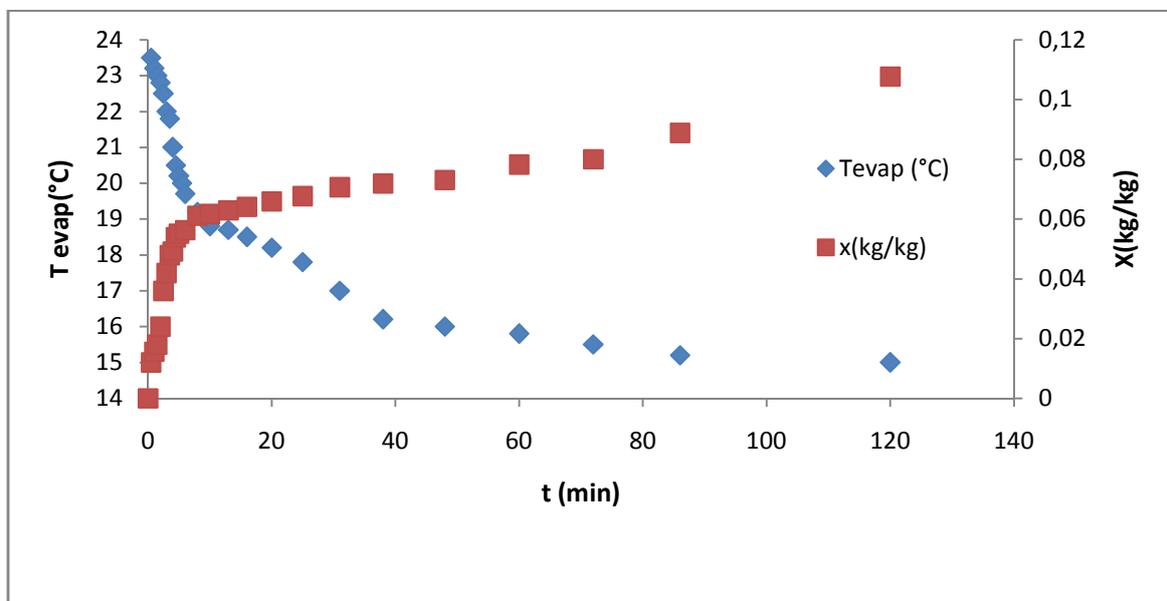
La figure (4.27) montre les évolutions de la cinétique massique et de la température de l'évaporateur. On constate une diminution plus ou moins rapide de la température de l'évaporateur qui atteint un palier qui correspond à un équilibre thermique entre la production du froid et les pertes thermiques. En effet, après avoir atteint le palier, l'adsorption censée produire le froid, continue mais avec vitesse insuffisante pour dépasser les pertes thermiques au niveau de l'évaporateur.

Afin de faire une étude comparative entre les 4 couples dans la production du froid, nous avons tracé les figures (4.28), (4.29) et (4.30) correspondant aux évolutions des 3 paramètres étudiés. Parmi les quatre couples, c'est le couple charbon actif/méthanol qui donne la température la plus basse de l'évaporateur puisqu'elle atteint  $10^\circ\text{C}$ . Ceci est dû à la grande capacité d'adsorption du charbon actif qui entraîne l'évaporation d'une plus grande quantité

de réfrigérant. En deuxième position, on trouve le couple gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau avec une diminution de température de 24 jusqu'à moins de 13°C. Ceci s'explique par l'ajout de sel hygroscopique au gel de silice qui a amélioré la capacité d'adsorption et la performance du gel de silice. Concernant la vitesse de production du froid, elle est plus rapide pour le couple charbon actif/méthanol même s'il est le dernier à atteindre l'équilibre; ceci est dû à la grande vitesse de diffusion du méthanol dans le lit et dans les pores du charbon ainsi qu'à une plus grande interaction entre le réfrigérant et l'adsorbant

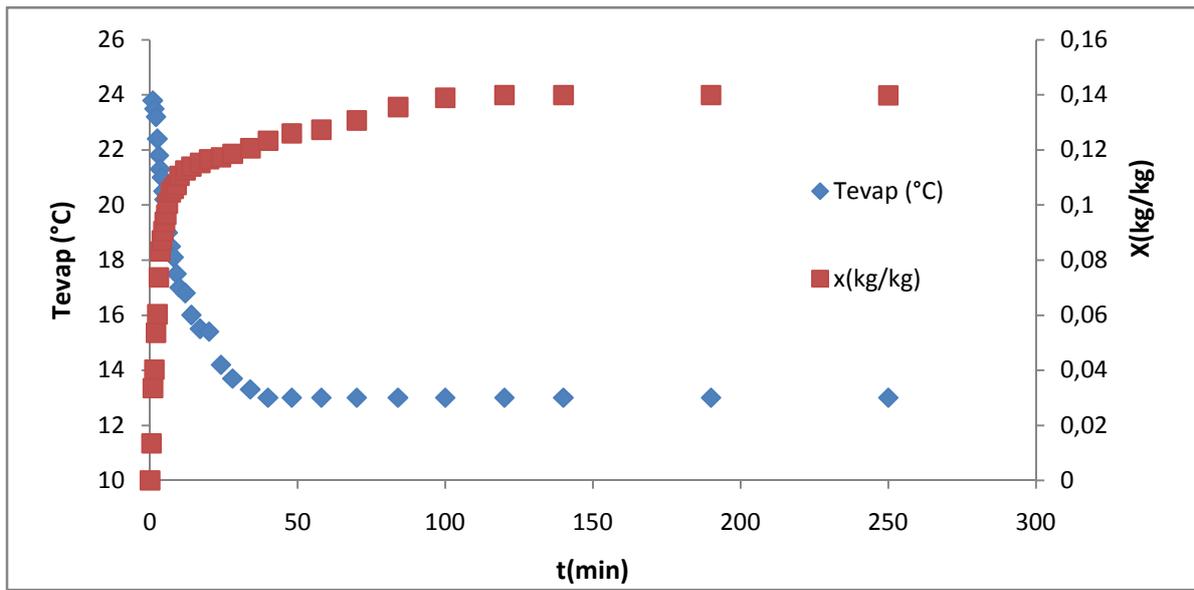


(a)

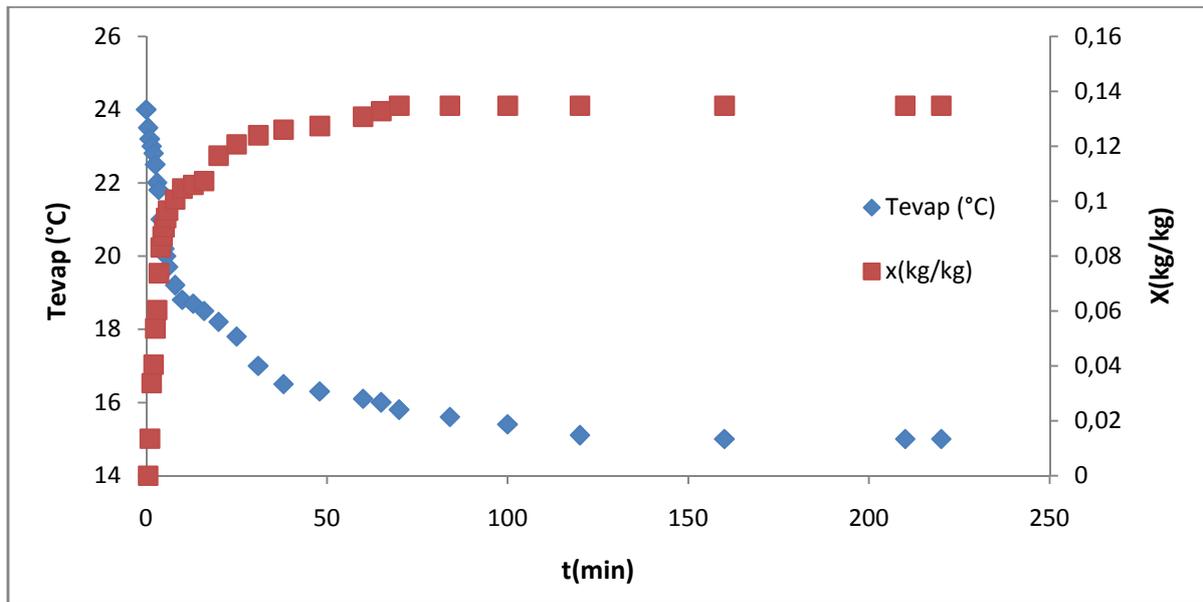


(b)

Figure (4.27) : Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid (a) : Charbon actif/méthanol ; (b) : Gel de silice/eau



(c)



(d)

Figure (4.27 suite) : Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid ; (c) : Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau ; (d) : Gel de silice-LiBr/méthanol

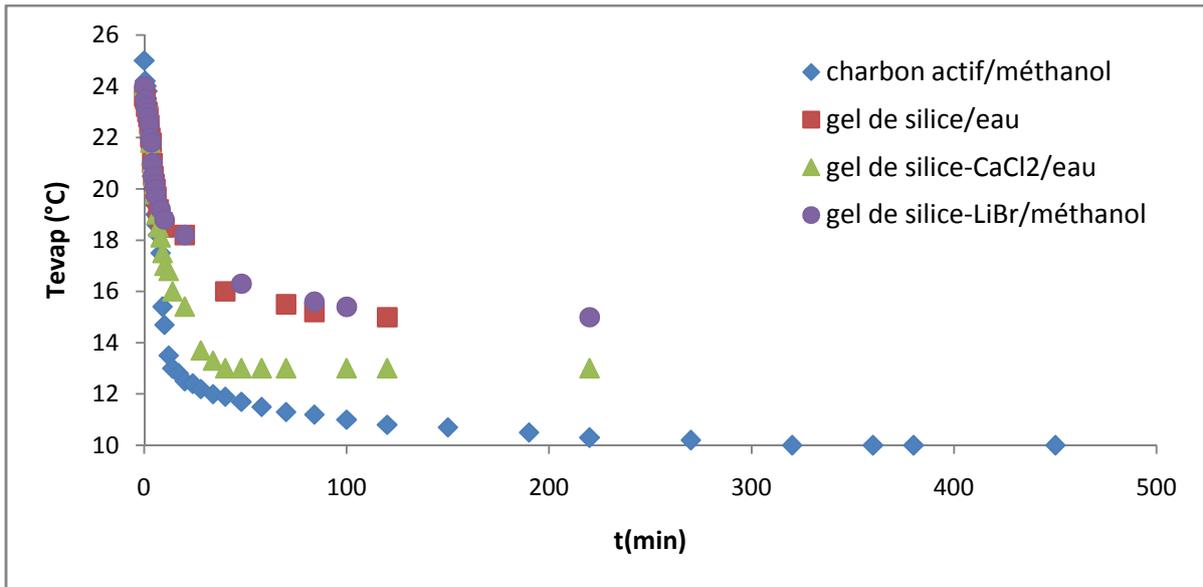


Figure (4.28) : Variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps

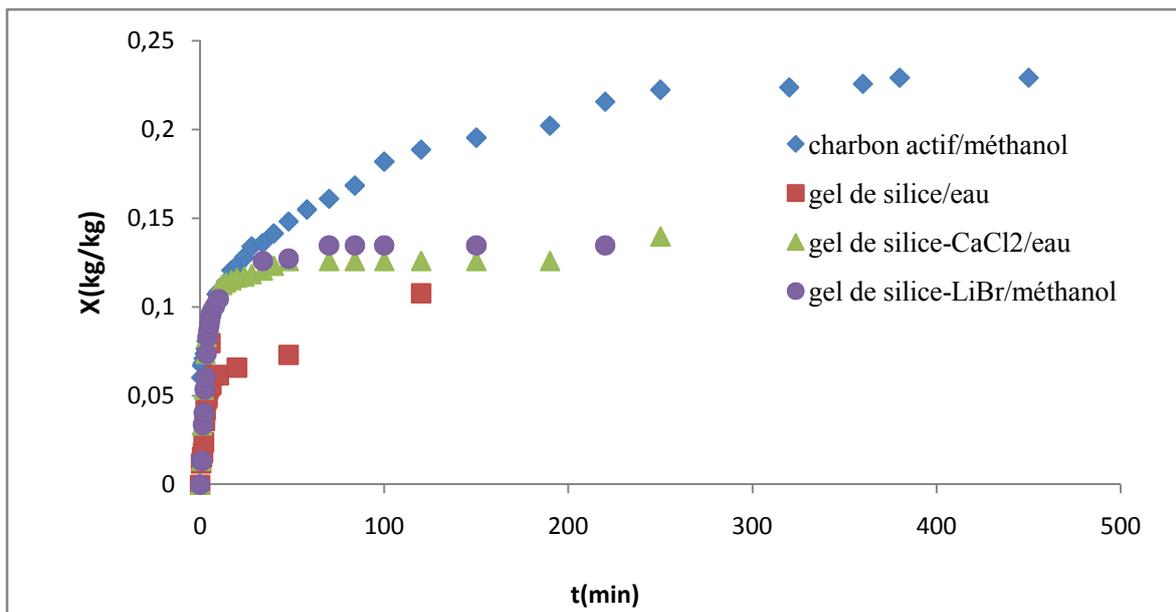


Figure (4.29) : Cinétique d'adsorption durant la production du froid

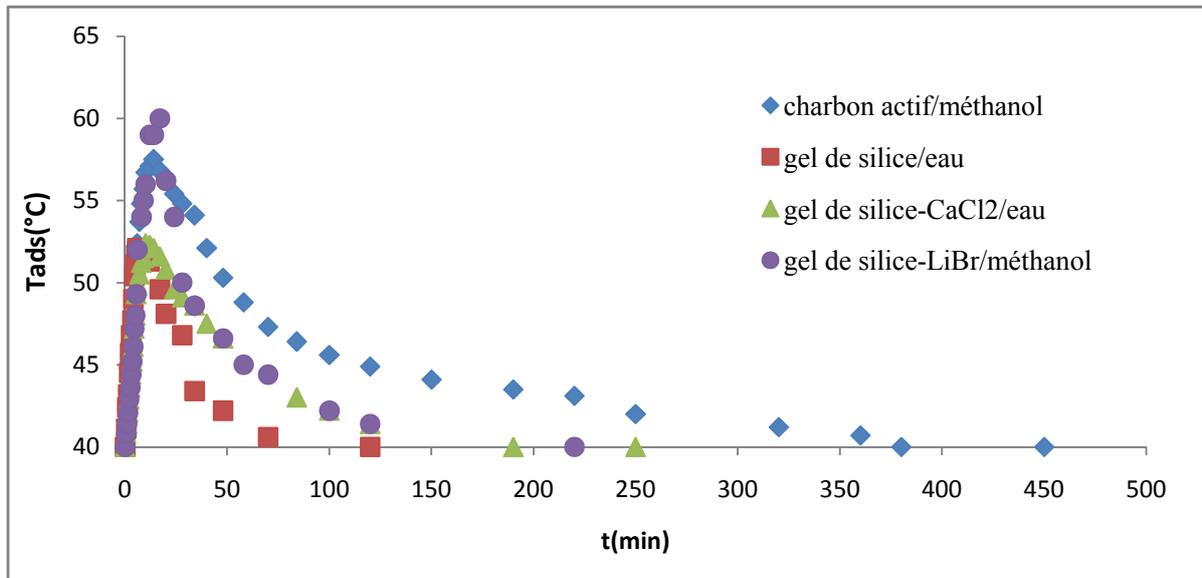


Figure (4.30) : Cinétique thermique durant la production du froid

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

Pour calculer les quantités de froid produite, on utilise les relations suivantes :

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

Et par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = Q_{fr} / m_{ads}$$

Avec :

$m_{ads}$  : masse d'adsorbant

$L_V$  : chaleur latente de vaporisation

$\Delta m = \rho * \Delta V$  : masse totale de réfrigérant évaporé ou adsorbé

Avec :

$\rho$  : masse volumique du réfrigérant ( $kg/m^3$ )

$\Delta V$  : volume de réfrigérant évaporé ou adsorbé ( $m^3$ )

Les chaleurs de vaporisation de l'eau et du méthanol aux températures de travail, sont :

- $L_{V_{eau}} = 2258 \text{ kJ/kg}$
- $L_{V_{méthanol}} = 1102 \text{ kJ/kg}$

**a) Charbon actif /méthanol**

$$Q_{fr} = \rho * \Delta V * L_v = 791.5 * 34 * 10^{-6} * 1102$$

$$Q_{fr} = 29.65 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{29.65 * 10^3}{118}$$

$$q_{fr} = 251.27 \text{ J/g}$$

**b) Gel de silice/eau**

$$Q_{fr} = \rho * \Delta V * L_v = 1000 * 18 * 10^{-6} * 2258$$

$$Q_{fr} = 40.64 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{40.64 * 10^3}{167}$$

$$q_{fr} = 243.37 \text{ J/g}$$

**c) Gel de silice-CaCl2 /eau**

$$Q_{fr} = \rho * \Delta V * L_v = 1000 * 16.5 * 10^{-6} * 2258$$

$$Q_{fr} = 37.257 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{37.257 * 10^3}{118}$$

$$q_{fr} = 315.73 \text{ J/g}$$

**d) Gel de silice- LiBr /méthanol**

$$Q_{fr} = \rho \cdot \Delta V \cdot L_v = 791.5 \cdot 20 \cdot 10^{-6} \cdot 1102$$

$$Q_{fr} = 17.446 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{17.446 \cdot 10^3}{118}$$

$$q_{fr} = 147.836 \text{ J/g}$$

**Tableau 4.5 : Quantité de froid produite avec les différents couples**

Couple adsorbant/adsorbat	Quantité de froid produite $Q_{fr}$ (kJ)	Quantité de froid par rapport à l'unité de masse $q_{fr}$ (J/g)
charbon actif/méthanol	29.65	251.27
gel de silice/eau	40.64	243.37
gel de silice-CaCl <sub>2</sub> /eau	37.257	315.73
gel de silice-LiBr/méthanol	17.446	147.836

A partir des résultats obtenus et résumés sur le tableau (4.5) ci-dessus, on conclut que la quantité de froid produite par unité de masse d'adsorbant par le couple gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau est plus importante que celle des autres couples. Le couple charbon actif/méthanol vient en deuxième position, suivi de près par le couple gel de silice/eau. Ceci montre que l'ajout de sel hygroscopique au gel de silice associé à l'eau améliore la production de froid sans augmenter le volume de l'adsorbant et donc du réacteur.

# Liste des figures et des tableaux

---

## LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUE ET TABLEAUX

Figure 1.1: Description schématique de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide	3
Figure 1.2 : Diagramme de Huckel montrant les isotères nette d'adsorption	8
Figure 1.3: Schéma d'une machine frigorifique à adsorption.	9
Figure 1.4 : Schéma d'une pompe à chaleur à adsorption	13
Figure 1.5 : Transfert de chaleur dans un cycle idéal d'une PACA	14
Figure 2.1 : Charbon actif	16
Figure 2.2 : Représentation de la micro structure d'un charbon actif	17
Figure 2.3 : Exemples de structures de zéolites	18
Figure 2.4: Distribution de la taille des micropores pour différents adsorbants	20
Figure 2.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un CAL	21
Figure 3.1 : Dispositif expérimental pour la mesure de la capacité d'adsorption	28
Figure 3.2 : Adsorbants utilisés	29
Figure 3.3. Courbe de séchage des matériaux composites	32
Figure 4.1 : Etude comparative de l'adsorption avec différents couples	36
Figure 4.3: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple Charbon actif /méthanol	38
Figure 4.4: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple GS/eau	39
Figure 4.5 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice- CaCl <sub>2</sub> /eau	39
Figure 4.6: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice -LiBr /eau	40
Figure 4.7 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice- LiBr/méthanol	41
Figure 4.8 : Transfère thermique à pression atmosphérique pour ( R=1.5cm)CAL	42

## Liste des figures et des tableaux

---

Figure 4.9 : Transfère thermique à pression atmosphérique pour ( R=1.5cm) le gel de silice +CaCl <sub>2</sub>	43
Figure 4.10 : Transfère thermique à pression atmosphérique( R=1.5cm) pour le gel de silice +BaCl <sub>2</sub>	43
Figure 4.11 : Transfère thermique à pression atmosphérique( R=1.5cm) pour le gel de silice +LiBr	44
Figure 4.12 : Transfère thermique à pression atmosphérique ( R=1.5cm) pour le GS	44
Figure4.13 : Transfère thermique à pression atmosphérique( R=1.5cm) pour le charbon actif, GSde silice+sel	45
Figure 4.14 : Transfère thermique à pression atmosphérique( R=1.5cm) pour le CAL	46
Figure 4.15 : Transfère thermique à pression atmosphérique( R=1.5cm) pour le gel de silice-CACL <sub>2</sub> /méthanol	46
Figure 4.16 : Transfère thermique à pression atmosphérique( R=1.5cm) pour le gel de silice-BACL <sub>2</sub> /eau	47
Figure 4.17 : Transfère thermique à pression réduite ( R=1.5cm) pour le gel de silice +LiBr/méthanol	47
Figure4.18 : Transfère thermique à pression réduite ( R=1.5cm) pour le GS/eau	48
Figure 4.19 : comparaison de transfère thermique à pression réduite ( R=1.5cm)	48
Figure 4.20 : Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour les trois couple	51
Figure 4.21: Résultats de la cinétique d'adsorption	52
Figure 4.22: Résultats de la cinétique d'adsorption	53
Figure 4,24 Diagramme de Clapeyron pour le couple Gel de silice-CaCl <sub>2</sub> /eau	55
Figure 4,25 Diagramme de Clapeyron pour le couple Charbon actif/méthanol	55
Figure 4,26 Cinétique et massique ; (a) : Charbon actif/méthanol ; (b) : Gel de silice/eau ; (c) : Gel de silice-CaCl <sub>2</sub> /eau ;(d) : Gel de silice-LiBr/méthanol	57
Figure 4,27 Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid (a) : Charbon actif/méthanol ; (b) : Gel de silice/eau ;(c) Gel de silice-CaCl <sub>2</sub> /eau ; (d) : Gel de silice-LiBr/eau	60

## Liste des figures et des tableaux

---

Figure 4,28 Variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps	62
Figure 4.29 : Cinétique d'adsorption durant la production du froid	62
Figure 4,30 : Cinétique thermique durant la production du froid	63

### Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques des adsorbants e des tableaux	15
Tableau 2. 2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants	22
Tableau 2.3 Propriétés des adsorbats utilisé dans la production du froid	22
Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques des adsorbats	29
Tableau3.2 : la masse totale et La masse de sel et les pourcentages massiques des solutions	30
Tableau 4.1: Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption	41
Tableau 4.2 : les résultats de classement des pentes thermiques	49
Tableau 4.3 : Paramètres de l'équation d'Antoine	55
Tableau 4.4 : Chaleurs isostériques d'adsorption	56
Tableau 4.5 : la quantité de froid produite	65

## Référence bibliographique

---

- [1] j.Mrowiec-Bilaon,A.I.Lachowski,A.B.Jarzebski,L.G.Gordeeva,and Y.I.Aristov,«SiO<sub>2</sub>-LiBrNanocomposite Sol-Gel Adsorbents of Wetere Vapor:preparation and properties»  
,journal of Colloid and Interface Science 218,500-503(1999)
- [2] Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J. F., Zahraa O., Cinétique et catalyse, Technique & documentation, Paris (France), 1996.
- [3] transport of heat and adsorbate in closed type adsorption cooling system utilizing solar heat. Sakoda A, SuzkiM.Simultaneous ASME J Solar Energy Engng 1986;108: 239-45.
- [4] Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J. F., Zahraa O., Cinétique et catalyse, Technique & documentation, Paris (France), 1996.
- [5] Tso, C.Y., Chao, C.Y.H., Activated carbon, silica-gel and calcium chloride composite adsorbents for energy efficient solar adsorption cooling and dehumidification systems, International Journal of Refrigeration (2012), doi: 10.1016/j.ijrefrig.2012.05.007.
- [6] Jankowska, H., Swiatkowski, A. and Choma, J., « Active Carbon», Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).
- [7] Wang, R.Z., Li, M., Xu, Y.X., Wu, J.Y., 2000. An energy efficient hybrid system of solar powered water heater and adsorption ice maker.Solar Energy.**68 (issue 1)**, 189-195.
- [8] Adsorption: theory, modeling, and analysis by JozsefToth university of Miskolc 106.
- [9] Catalyse de contact Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels par J.F.LE PAGE ,(8-9).
- [10] Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation sous la coordination de John Lynch, (7- 9).
- [11] Le raffinage du pétrole:Procédés de séparation Par Jean-Pierre Wauquier,PierreTrambouze ,(546-547).
- [12]. M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, V. 11, n° 5, (1971).
- [13] Stoeckli F., Jakubov T., Lavanchy A., Water Adsorption in Active Carbons described by the Dubinin-Astakhov Equation, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, 90, 783-786.
- [14] Ruthven D.M, Principles of Adsorption & Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [15] THESE DE DOCTORAT : ETUDE ET ANALYSE D'UNE MACHINE FRIGORIFIQUE SOLAIRE À ADSORPTION PAR CHEKIROU WASSILA pp.46.
- [16] C. Coquelet, etude des fluides frigorigènes. Mesures et modélisations, thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003

## Référence bibliographique

---

- [17] L.Luo, M. Feidt, R.Boussehain<< Etude thermodynamique de machine à cycle inverse à adsorption>> entropie N° 183 (1994).
- [18] N.Douss<< Etude expérimentale de cycle de pompe à chaleur a adsorption solide>> entropie N°-156 90 (1990).
- [19] Do D.D., Adsorption Analysis :Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London, 1998.
- [20] Study on adsorption refrigeration cycle utilising activated carbon fibers. Part1. Adsorption characteristics.Y. Hamamoto<sup>a,\*</sup>, K.C.A. Alam<sup>b</sup>, B.B. Saha<sup>c</sup>, S. Koyama<sup>c</sup>, A. Akisawa<sup>b</sup>, T. Kashiwagi<sup>b</sup>. International Journal of Refrigeration 29 (2006) 305-314.
- [21] A review on adsorption heat pump: Problems and solutions.HasanDemir<sup>a</sup>, MoghtadaMobedi<sup>b</sup>, SemraUlku<sup>a</sup>.Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 2381–2403.
- [22] La gestion de l'énergie dans l'entreprise Par Gérald Senden pp.197.
- [23] Ponec, V., Knor, Z., Cerný, S., Adsorption on Solids, Butterworths Group, London, 1974
- [24] Rudisill E.N., HacsKaylo J.J., Le Van M.D., Coadsorption of hydrocarbons and water on BLP activated carbon, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, 1122-1130
- [25] A review on adsorption working pairs for refrigeration 518-534.
- [26] Ding Y., Alpay E., Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent, Chemical Engineering Science, 2000, 55, 3461-3474
- [27] Design and performance prediction of a new generation adsorption chiller using composite adsorbent L.X. Gong, R.Z. Wang, Z.Z. Xia, C.J. Chen Energy Conversion and Management 52 (2011) 2345–2350.
- [28] Water sorption on silica- and zeolite-supported hygroscopic salts for cooling system applications. Farid B. Cortés<sup>a</sup>, FaridChejne<sup>a</sup>, Francisco Carrasco-Marín<sup>b</sup>, Agustín F. Pérez-Cadenas<sup>b</sup>, Carlos Moreno-Castilla<sup>b</sup> Energy Conversion and Management 53 (2012) 219-223.
- [29] Yu. I. Aristov<sup>a</sup>, G. Restuccia<sup>b,\*</sup>, G. Cacciola<sup>b</sup>, V.N.Parmon<sup>a</sup> , A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems, Applied Thermal Engineering 30 (2002) 191–204.
- [30] Saha BB, Chakraborty A, Koyama S, AristovYuI. A new generation cooling device employing CaCl<sub>2</sub> -in-silica gel–water system.Int J Heat Mass Trans 2009;52:516-24.
- [31]Alexandra D. Grekova<sup>a,b</sup>, Janna V. Veselovskaya<sup>a</sup>, Mikhail M. Tokarev<sup>a</sup>, Larisa G. Gordeeva<sup>a,\*</sup> Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: 5. Designing the composite adsorbent for ice makers, Applied Thermal Engineering 37 (2012) 80-86.
- [32] K. Wang, CaCl<sub>2</sub> J.Y. Wu\*, R.Z. Wang, L.W. Wang.Composite adsorbent of CaCl<sub>2</sub> and expanded graphite for adsorption ice maker on fishing boats. International Journal of Refrigeration 29 (2006) 199-210.

## Référence bibliographique

---

- [33] Huang<sup>a,\*</sup>, Toshinari Oike<sup>b</sup>, Fujio Watanabe<sup>b</sup>, Yugo Osaka<sup>c</sup>, Noriyuki Kobayashi<sup>a</sup>, Masanobu Hasatani<sup>b</sup>, Development research on composite adsorbents applied in adsorption heat pump. *Hongyu, Applied Thermal Engineering* 30 (2010) 1193–1198.
- [34] Vaibhav N. Deshmukh<sup>#1</sup>, Satishchandra V. Joshi<sup>\*2</sup>, REVIEW: USE of COMPOSITE ADSORBENTS in ADSORPTION REFRIGERATION. *INTERNATIONAL JOURNAL OF INNOVATIVE TECHNOLOGY & CREATIVE ENGINEERING (ISSN: 2045-8711)* , VOL.2 NO.1 JANUARY 2012.
- [35] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [36] Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F., «Active Carbon», Marcel. Dekker, New York, (1988).
- [37] L. M. SUN, F. Meunier, « Adsorption. Aspects théoriques », *J 2 730 Techniques de l'Ingénieur*, (2003), 1-20.
- [38] A review on adsorption working pairs for refrigeration 518-534
- [39] Review of solid adsorption solar refrigeration II: An overview of the principles and theory E.E. Anyanwu \*Department of Mechanical Engineering, Federal University of Technology, PMB 1526, Owerri, Imo State, Nigeria.
- [40] Study on new solid adsorption refrigeration pair: Active Carbon Fiber-Methanol Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030 People's Republic of China.
- [41] Technology development in the solar adsorption refrigeration systems. K. Sumathy\*, K.H. Yeung, Li Yong. *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (2003) 301–327
- [42] transport of heat and adsorbate in closed type adsorption cooling system utilizing solar heat. Sakoda A, Suzuki M. *Simultaneous ASME J Solar Energy Engng* 1986;108: 239-45.
- [43] Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part I. Design and performance prediction. D.C. Wang<sup>a</sup>, Z.Z. Xia<sup>a</sup>, J.Y. Wu<sup>a,\*</sup>, R.Z. Wang<sup>a,1</sup>, H. Zhai<sup>a</sup>, W.D. Dou<sup>b</sup> *International Journal of Refrigeration* 28 (2005) 1073–1083.
- [44] Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part II. Experimental study D.C. Wang<sup>a</sup>, Z.Z. Xia<sup>a</sup>, J.Y. Wu<sup>a,\*</sup>, R.Z. Wang<sup>a,1</sup>, H. Zhai<sup>a</sup>, W.D. Dou<sup>b</sup>. *International Journal of Refrigeration* 28 (2005) 1084–1091
- [45] Angelo Freni<sup>a,\*</sup>, Alessio Sapienza<sup>a</sup>, Ivan S. Glaznev<sup>b</sup>, Yuriy I. Aristov<sup>b</sup>, Giovanni Restuccia<sup>a</sup>, Experimental testing of a lab-scale adsorption chiller using a novel selective water sorbent “silica modified by calcium nitrate”, *International Journal of Refrigeration* 35 (2012) 518-524.
- [46] Mikio Kumita<sup>a,\*</sup> Masaki Meiwa<sup>a</sup>, Keisuke Watanabe<sup>a</sup>, Akio Kodama<sup>b</sup>, Preparation of calcium chloride-anodized aluminum composite for water vapor sorption, *Applied Thermal Engineering* xxx (2012) 1-6

## Référence bibliographique

---

- [47] Larisa G. Gordeeva<sup>a,\*</sup>, Alexandra D. Grekova<sup>a,b</sup>, Tamara A. Krieger<sup>a</sup>, Yuriy I. Aristov<sup>a</sup>, Adsorption properties of composite materials (LiCl + LiBr)/silica, *Microporous and Mesoporous Materials* 126 (2009) 262–267.
- [48] J.G.Ji<sup>a,b</sup>, R.Z. Wang<sup>a,\*</sup>, L.X. Li<sup>b</sup>, New composite adsorbent for solar-driven fresh water production from the atmosphere, *Desalination* 212 (2007) 176–182.
- [49] G.Restuccia<sup>a,\*</sup>, A. Freni<sup>a</sup>, S. Vasta<sup>a</sup>, Yu Aristov<sup>b</sup>, Selective water sorbent for solid sorption chiller: experimental results and modeling, *International Journal of Refrigeration* 27 (2004) 284–293.
- [50] Water sorption on silica- and zeolite-supported hygroscopic salts for cooling system applications. Farid B. Cortés<sup>a</sup>, FaridChejne<sup>a,\*</sup>, Francisco Carrasco-Marín<sup>b</sup>, Agustín F. Pérez-Cadenas<sup>b</sup>, Carlos Moreno Castilla<sup>b</sup>. *Energy Conversion and Management* 53 (2012) 219–223.

# Nomenclature

---

## Caractère

$N_{ao}$ :	capacité adsorbée	kg/kg
$N_{a0}$ :	capacité maximale d'adsorption	kg/kg
$\beta$ :	coefficient d'affinité	(-)
$E_o$ :	énergie caractéristique du solide	kJ
$A$ :	le potentiel d'adsorption	kJ/kg
$P$ :	Pression.	Pa
$P^\circ$ :	Pression de saturation.	Pa
$T$ :	Température de l'adsorbant	°K
$D$ :	coefficient caractéristique du couple adsorbant adsorbat	(-)
$n$ :	paramètre ajustable caractérisant le degré d'hétérogénéité des pores	(-)
$\Delta H$ :	Enthalpie d'adsorption	kJ
$R$ :	Constante des gaz parfaits	J/mol.k
$had$ :	Chaleur isostérique d'adsorption	kJ/mol
$hd$ :	chaleur différentielle d'adsorption	kJ/mol
$hco$ :	chaleur de condensation	kJ/mol
$h^*ad$ :	chaleur isostérique nette d'adsorption	kJ/mol
$V_1, V_2, V_3$ :	vannes	
$COP$ :	Coefficient de performance	(-)
$H_1$ :	Effet utile de réfrigération	kJ
$H_2$ :	Chaleur latente de désorption	kJ/kg
$H_3$ :	Chaleur sensible d'adsorption.	kJ
$H_4$ :	Chaleur sensible de l'adsorbant	kJ
$COP_i$ :	Coefficient de performance intrinsèque	(-)

## Nomenclature

---

$COP_s$ :	Coefficient de performance solaire	(-)
$COP_{th}$ :	Coefficient de performance thermique	(-)
$Q_{fr}$ :	Quantité d'énergie nécessaire à la production du froid	kJ/kg
$E$ :	Le flux solaire	kJ/m <sup>2</sup>
$Q_f$ :	Energie frigorifique	kJ
$Q_u$ :	Quantité d'énergie nécessaire pour le recyclage	kJ/kg
$COP_{ref}$ :	Coefficient de performance d'une PAC de refroidissement	(-)
$COP_{ref}$ :	Coefficient de performance d'une PAC de chauffage	(-)
$Q_{A,Z,C,I}$ :	Chaleur transférée au différentes sources d'une PAC	kJ
$m_{ads}$ :	masse adsorbée	kg.
$\rho$ :	masse volumique de l'adsorbat	kg /m <sup>3</sup>
$V_{ini}$ :	volume initial d'adsorbat dans le réservoir	m <sup>3</sup>
$V_{fin}$ :	volume final d'adsorbat dans le réservoir	m <sup>3</sup>
$T$ :	Température à la surface de l'adsorbant	°C
$T_b$ :	Température de bain	°C
$x$ :	capacité d'adsorption	kg /kg
$x_0$ :	capacité maximale d'adsorption	kg /kg
$T_s$ :	température de saturation de réfrigérant correspondant à la pression du système	K
$k$ :	coefficient caractéristique du couple adsorbant adsorbat	(-)
$P$ :	pression de vapeur	kPa
$A, B, C$ :	coefficients d'Antoine	(-)
$L_v$ :	chaleur latente de vaporisation	kJ/kg
$\Delta m$ :	masse totale de réfrigérant	kg
$Q_{fr}$ :	quantité de froid produite	kJ
$Q_{fr}$ :	quantité de froid par rapport à l'unité de masse	j/g

# Nomenclature

---

## Abréviations

CAL: charbon actif lamelle

GS: gel de silice

GS-LiBr: gel de silice-bromure de lithium

GS-CaCl<sub>2</sub>: gel de silice-clorure de calcium

GS-BaCl<sub>2</sub>: gel de silice-clorure de bariume

D-R : Dubinin-Raduskhevich

IUPAC: International union of pure and applied chemistry

CAB:Charbon actif en batonnet

GCA:Grain de charbon actif

## Annexe

---

### 1. La cinétique de séchage

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

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>
15	480.50
30	464.72
45	381.72
60	350.55
90	348.01
105	342.30
120	331.66
150	310.56
165	283.17
180	278.01
195	270.50
200	266.82

**Tableau 02 : Résultats de séchage de matériau composite (gel de silice +CaCl<sub>2</sub>)**

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>
15	353.05
30	344.92
45	336.9
75	323.2
105	297.9
120	285.9
150	275.23
170	270.10
210	258.98
220	258.02

## Annexe

---

**Tableau 03 : Résultats de séchage de matériau composite (gel de silice +BaCl<sub>2</sub>)**

<b>t (min)</b>	<b>m(g)</b>
15	298.43
30	282.88
45	266.97
60	247.71
75	235.29
90	222.71
105	215.73
120	210.50
150	200.56
170	198.22
200	195.53
215	195.02

## Annexe

### 2. Étude de la conduction thermique

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

$$T_{0(R=r)} = 19,1^{\circ}\text{C} \quad R=1,5 \text{ cm}$$

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	21.9	24.5	28.9	32.5	39.2	45.5	51.1	55.6	59.4
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>T(°C)</b>	62.7	65.6	67.8	69.8	71.6	2.9	74.1	73.3	76.2
<b>t(min)</b>	18	19	20	21	22	23	24	25	28
<b>T(°C)</b>	77.1	77.3	77.5	77.6	77.8	77.9	78	78.2	78.6
<b>t(min)</b>	29	30	31	32	33	34	35	36	37
<b>T(°C)</b>	78.7	78.9	79	79.2	79.4	79.5	79.6	79.7	79.8
<b>t(min)</b>	38	39	40	41					
<b>T(°C)</b>	79.9	79.9	80	80					

**Tableau 05 : Résultats de conduction thermique de gel de silice + CaCl<sub>2</sub> à Pression atmosphérique**

$$T_{0(R=r)} = 19,6^{\circ}\text{C} \quad R=1,5 \text{ cm}$$

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	20.8	21.6	22.8	25.4	29.7	33.6	37.4	40.7	43.9
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>T(°C)</b>	46.9	49.6	52.1	54.3	56.4	58.3	60.0	61.7	63.1
<b>t(min)</b>	18	19	20	21	22	23	24	25	26
<b>T(°C)</b>	64.5	66.1	67.0	68.0	69.0	70.0	70.8	71.7	72.4
<b>t(min)</b>	27	28	29	34	40	45	48	49	
<b>T(°C)</b>	73.0	73.7	74.2	78.4	79.7	79.9	<b>80.0</b>	<b>80.0</b>	

**Tableau 06 : Résultats de conduction thermique de gel de silice +LiBr à Pression atmosphérique**

$$T_{0(R=r)} = 19,7^{\circ}\text{C} \quad R=1,5\text{cm}$$

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	20.9	21.6	22.5	24.6	27.2	30.0	32.9	35.6	38.3
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>T(°C)</b>	40.9	43.3	45.5	47.7	49.7	51.4	53.2	54.9	56.4
<b>t(min)</b>	18	19	20	21	22	23	24	25	26
<b>T(°C)</b>	57.8	59.1	60.4	61.5	62.6	63.6	64.6	65.6	65.8
<b>t(min)</b>	27	28	29	30	31	32	33	34	35
<b>T(°C)</b>	66.3	67.1	67.8	68.5	69.1	69.8	70.3	71.3	71.3
<b>t(min)</b>	36	37	38	39	40	41	42	43	44
<b>T(°C)</b>	71.8	72.2	72.6	73	73.4	73.7	74	78.2	74.2
<b>t(min)</b>	45.5	45	47	52	58	69	84	88	90
<b>T(°C)</b>	74.7	74.8	75.3	75.9	76.7	77.8	78.6	78.9	79

## Annexe

**Tableau 07 : Résultats de conduction thermique de gel de silice + BaCl<sub>2</sub> à Pression atmosphérique**

$T_{0(R=r)} = 19.5^{\circ}\text{C}$      $R=1,5\text{cm}$

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	22.2	22.9	24.0	26.7	30.0	33.6	37.1	40.5	43.7
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>T(°C)</b>	46.7	49.6	52.2	54.7	56.9	58.9	60.9	62.7	64.3
<b>t(min)</b>	18	19	20	21	22	23	24	25	26
<b>T(°C)</b>	65.7	67.1	68.4	69.5	70.7	71.1	72.5	73.2	74.0
<b>t(min)</b>	28	29	30	31	32	33	34	35	36
<b>T(°C)</b>	75.3	75.9	76.5	77.0	77.5	77.9	78.3	78.6	79.0
<b>t(min)</b>	37	38	39	40	41	43	45	46	50
<b>T(°C)</b>	79.2	79.5	79.6	79.7	79.8	80	80.0	80.0	80.0

**Tableau 08 : Résultats de conduction thermique de gel de silice à pression atmosphérique**

$T_{0(R=r)} = 18.8^{\circ}\text{C}$      $R=1,5\text{cm}$

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	19.3	20.0	21.0	23.7	27.2	31.0	34.6	38.2	41.5
<b>t(min)</b>	10	12	13	15	17	19	22	26	29
<b>T(°C)</b>	47.4	52.3	54.2	57.8	60.9	63.2	66.0	68.8	70.3
<b>t(min)</b>	32	34	36	38	42	44	46	48	50
<b>T(°C)</b>	71.6	72.4	73.1	73.7	74.2	74.4	74.6	74.8	75.0
<b>t(min)</b>	52	54	56	58	60	62	64	66	68
<b>T(°C)</b>	75.1	75.3	75.4	75.5	75.6	75.8	75.9	75.9	76.0
<b>t(min)</b>	70	74	76	78	80	84	88	90	92
<b>T(°C)</b>	76.5	76.9	77.1	77.4	77.8	78.2	78.5	78.5	78.6
<b>t(min)</b>	94	96	99	100	103	104	105	106	125
<b>T(°C)</b>	78.8	78.9	79.2	79.2	79.4	79.5	79.6	79.6	77.4

**Tableau 09 : Résultats de conduction thermique de CA à pression réduite**

$R = 1.5\text{cm}$  ,       $P_{\text{vide}} = 74.5\text{cmHg}$  ,       $T_{\text{amb}} = 22^{\circ}\text{C}$

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	30.4	34.0	41.1	48.2	53.3	56.6	59.4	61	61.1
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	27
<b>T(°C)</b>	62.3	63.4	64.3	65.0	65.8	66.4	67.5	71.9	71.0
<b>t(min)</b>	28	29	30	33	36	39	42	45	48
<b>T(°C)</b>	71.2	71.4	72.6	72.2	72.8	73.2	73.5	74.1	72.7
<b>t(min)</b>	51	54	57	60	63	66	69	72	75
<b>T(°C)</b>	74.9	75.6	75.6	75.9	76.4	76.6	76.9	77.1	77.3
<b>t(min)</b>	78	81	84	86	91	92			
<b>T(°C)</b>	79.4	79.7	79.7	79.8	79.9	79.9			

## Annexe

**Tableau 10 : Résultats de conduction thermique de gel de silice+ CaCl<sub>2</sub> à Pression réduite**

R = 1.5cm , P<sub>vide</sub> = 75.5cmHg , T<sub>amb</sub> =22°C

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	22.1	25	25.5	28.2	29.3	30.8	32.7	35.0	37.5
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	19
<b>T(°C)</b>	40.0	42.0	45.4	48.0	50.5	52.7	55.0	57.1	62.5
<b>t(min)</b>	22	25	28	32	34	36	38	40	47
<b>T(°C)</b>	66.8	71.2	72.9	75.6	76.7	77.6	78	78.5	79

**Tableau 11 : Résultats de conduction thermique de gel de silice + LiBr à Pression réduite**

R = 1.5cm , P<sub>vide</sub> =73.8cmHg , T<sub>amb</sub> =22°C

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	21.4	21.6	22.4	23.5	26.3	2	26.3	28.0	29.7
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	18
<b>T(°C)</b>	31.7	33.7	36.0	37.8	39.9	42.1	44.0	46.0	50.0
<b>t(min)</b>	20	22	24	26	28	30	32	34	36
<b>T(°C)</b>	53.2	56.3	59.0	61.5	63.6	65.5	67.0	68.4	69.7
<b>t(min)</b>	38	40	42	44	46	48	50	52	54
<b>T(°C)</b>	70.6	71.7	72.6	73.3	73.9	74.5	75.1	75.6	76.0
<b>t(min)</b>	56	58	60	64	70	72	74	76	78
<b>T(°C)</b>	76.4	76.8	77.1	77.3	77.8	78.3	78.8	79.3	79.6
<b>t(min)</b>	80	82							
<b>T(°C)</b>	79.9	79.9							

**Tableau 12 : Résultats de conduction thermique de gel de silice + BaCl<sub>2</sub> à Pression réduite**

R = 1.5cm , P<sub>vide</sub> =75.5cmHg , T<sub>amb</sub> =22°C

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	20.8	21.6	22.2	24.0	25.9	28.1	30.6	33.5	36.1
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>T(°C)</b>	39.1	41.9	44.4	47.0	49.5	51.4	53.3	55.2	56.9
<b>t(min)</b>	18	19	20	21	22	23	24	25	26
<b>T(°C)</b>	58.4	59.7	60.9	62.1	63.0	64.1	64.9	65.8	65.6
<b>t(min)</b>	27	28	29	31	33	35	37	39	41
<b>T(°C)</b>	66.2	66.8	67.3	68.3	69.1	69.8	71.4	71.6	71.6
<b>t(min)</b>	43	46	49	52	54	56	58	60	62
<b>T(°C)</b>	72.0	75	75.6	76.4	77	77.6	78.2	78.6	79.2
<b>t (min)</b>	64	66	67						
<b>T (°C)</b>	79.6	79.8	79.8						

## Annexe

**Tableau 13 : Résultats de conduction thermique de gel de silice à pression réduite**

$R = 1.5\text{cm}$  ,  $P_{\text{vide}} = 75.0\text{cmHg}$  ,  $T_{\text{amb}} = 22^{\circ}\text{C}$

<b>t(min)</b>	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
<b>T(°C)</b>	24.0	32.1	38.3	46.7	47.8	49.7	51.9	53.8	55.4
<b>t(min)</b>	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>T(°C)</b>	56.9	58.1	59.2	60.2	61.1	61.9	63.3	64.0	64.4
<b>t(min)</b>	19	22	25	28	31	34	37	40	43
<b>T(°C)</b>	65.4	66.3	67.0	67.7	68.3	68.8	69.4	69.8	70.2
<b>t(min)</b>	46	49	52	55	58	41	44	47	50
<b>T(°C)</b>	70.7	70.9	71.4	71.8	72.1	72.5	72.7	73.0	73.3
<b>t(min)</b>	52	54	56	58	60	62	64	66	68
<b>T(°C)</b>	73.3	73.4	73.5	73.7	73.8	74.0	74.2	74.3	74.2
<b>t(min)</b>	70	72	76	80	84	88	92	96	100
<b>T(°C)</b>	74.7	75.0	75.5	75.8	76.2	76.5	76.9	77.0	77.3
<b>t(min)</b>	104	108	112	116	120	124	128	132	141
<b>T(°C)</b>	77.6	78.0	78.4	78.6	78.8	78.8	78.3	78.7	79.9

### 3. Etude d'adsorption

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

$T_s = 20^{\circ}\text{C}$        $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg/m}^3$        $\rho_{\text{méthanol}} = 791.5 \text{ kg/m}^3$

**Tableau 14 : Résultats d'équilibre d'adsorption de gel de silice/ eau**

$m_{\text{ads}} (\text{g}) = 110$  ,  $V_{\text{initial}} = 92\text{ml}$  ,  $P_{\text{vide}} = 74.8\text{cmHg}$  ,  $T_{\text{amb}} = 22^{\circ}\text{C}$

<b>Tads (k)</b>	<b>363</b>	<b>348</b>	<b>333</b>	<b>323</b>	<b>313</b>	<b>303</b>
<b>V eq *10<sup>6</sup> (m<sup>3</sup>)</b>	91.5	91.0	90.0	87.0	85.0	80.0
<b><math>\Delta V_{\text{ads}} (\text{m}^3)</math></b>	0.5	1	2	5	7	12
<b>x(kg/kg)</b>	0.0045	0.0090	0.0181	0.0454	0.06	0.10
<b><math>-\ln(x)</math></b>	5.403	4.710	4.011	3.092	2.813	2.302
<b><math>(T/T_s-1)^{1.7}</math></b>	<b>0.084</b>	<b>0.06</b>	<b>0.033</b>	<b>0.0215</b>	<b>0.0088</b>	<b>0.0034</b>

**Tableau 15 : Résultats d'équilibre d'adsorption de gel de silice +LiBr /eau**

$m_{\text{ads}} (\text{g})=110$      $V_{\text{initial}} = 99\text{ml}$  ,  $P_{\text{vide}} = 75.2\text{cmHg}$  ,  $T_{\text{amb}} = 20^{\circ}\text{C}$

<b>Tads (k)</b>	<b>363</b>	<b>348</b>	<b>333</b>	<b>323</b>	<b>313</b>	<b>303</b>
<b>V éq *10<sup>6</sup> (m<sup>3</sup>)</b>	98.5	98.5	96	92	87	79
<b><math>\Delta V_{\text{ads}} (\text{m}^3)</math></b>	0.5	0.5	1.5	7	12	20
<b>x(kg/kg)</b>	0.00454	0.00454	0.0136	0.0636	0.1090	0.1810
<b><math>-\ln(x)</math></b>	5.394	5.394	4.2976	2.7550	2.2164	1.7092
<b><math>(T/T_s-1)^{1.29}</math></b>	<b>0.157</b>	<b>0.114</b>	<b>0.076</b>	<b>0.05</b>	<b>0.026</b>	<b>0.012</b>

## Annexe

**Tableau 16 : Résultats d'équilibre d'adsorption de gel de silice+ CaCl<sub>2</sub> /eau**

$m_{ads} (g) = 160$  ,  $V_{initial} = 100ml$  ,  $P_{vide} = 75.2cmHg$  ,  $T_{amb} = 21^{\circ}C$

<b>Tads (k)</b>	<b>363</b>	<b>348</b>	<b>333</b>	<b>323</b>	<b>313</b>	<b>303</b>
<b>V<sub>éq</sub>*10<sup>6</sup> (m<sup>3</sup>)</b>	96	95	92	88	85.2	76
<b>ΔV<sub>ads</sub> (m<sup>3</sup>)</b>	4	5	8	12	14.8	24
<b>x(kg/kg)</b>	0.025	0.03125	0.005	0.075	0.0925	0.10
<b>-ln(x)</b>	4.382	3.688	3.467	2.995	2.590	2.3025
<b>(T/T<sub>s</sub>-1)<sup>1.57</sup></b>	<b>0.1056</b>	<b>0.06221</b>	<b>0.0438</b>	<b>0.02793</b>	<b>0.01477</b>	<b>0.00497</b>

**Tableau 17 : Résultats d'équilibre d'adsorption de gel de silice +LiBr /méthanol**

$m_{ads} (g) = 170$   $V_{initial} = 99ml$   $P_{vide} = 74.6cmHg$   $T_{amb} = 20^{\circ}C$

<b>Tads (k)</b>	<b>363</b>	<b>343</b>	<b>333</b>	<b>323</b>	<b>313</b>	<b>303</b>
<b>V<sub>éq</sub>*10<sup>6</sup>(m<sup>3</sup>)</b>	98	87	78	74	70	61
<b>ΔV<sub>ads</sub> (m<sup>3</sup>)</b>	1	2	21	25	29	38
<b>x(kg/kg)</b>	0.013	0.027	0.048	0.096	0.127	0.167
<b>-ln(x)</b>	4.342	3.6119	3.0365	2.3434	2.0635	1.7897
<b>(T/T<sub>s</sub>-1)<sup>1.68</sup></b>	<b>0.0841</b>	<b>0.0597</b>	<b>0.035</b>	<b>0.0215</b>	<b>0.0088</b>	<b>0.00341</b>

**Tableau 18 : Résultats d'équilibre d'adsorption de CA/méthanol**

$m_{ads} (g) = 96$   $V_{initial} = 99ml$   $P_{vide} = 74.7cmHg$   $T_{amb} = 20^{\circ}C$

<b>Tads (k)</b>	<b>363</b>	<b>343</b>	<b>333</b>	<b>323</b>	<b>313</b>	<b>303</b>
<b>V<sub>éq</sub>*10<sup>6</sup> (m<sup>3</sup>)</b>	96	91	81	77	70	63
<b>ΔV<sub>ads</sub> (m<sup>3</sup>)</b>	3	8	18	22	29	36
<b>x(kg/kg)</b>	0.0247	0.065	0.1	0.148	0.23	0.296
<b>-ln(x)</b>	3.5	2.6	1.960	1.7140	1.469	1.2170
<b>(T/T<sub>s</sub>-1)<sup>1.29</sup></b>	<b>0.157</b>	<b>0.114</b>	<b>0.076</b>	<b>0.05</b>	<b>0.026</b>	<b>0.012</b>

## 4. Etude la cinétique d'adsorption de différents couples

### a. Couple charbon actif/méthanol

- Conditions opératoires

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

**Tableau 19 : Résultats de la cinétique thermique et massique**

t (min)	x (kg/kg)	T (°C)
0	0	50
1	0,0015	51
2	0,0015	51,9
3	0,0047	52,8
4	0,0063	53,6
5	0,0071	54,4
6	0,0079	55,7
7	0,0079	56
8	0,0087	56,7
10	0,0126	58
14	0,0166	59,9
15	0,0174	60,3
17	0,0229	61
18	0,0229	61,2
20	0,0253	61,8
40	0,0474	63,8
50	0,0561	63,8
60	0,0672	63,6
70	0,0775	63,3
80	0,0862	63
90	0,0957	62,6
100	0,1036	62,1
130	0,1298	60,9
150	0,1432	60,1
170	0,1583	59,3
200	0,1741	58,3
220	0,1828	57,6
300	0,1915	56,9
332	0,2073	55,7
334	0,2073	55,6
344	0,2137	55,3
348	0,2137	55,2
357	0,2137	50,9
360	0,2137	50,9

## Annexe

### b. Couple Gel de silice/eau

- Conditions opératoires

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

**Tableau 20 : Résultats de la cinétique thermique et massique**

t (min)	T (°C)	x (kg/kg)
0	50	0
1	51	0,02325
2	51,9	0,03488
3	52,6	0,0465
4	53,1	0,0523
5	53,6	0,05581
6	54,3	0,05697
7	54,7	0,05697
8	55,1	0,06042
9	55,5	0,06278
10	55,9	0,06511
11	56,1	0,0656
12	56,4	0,06627
13	56,7	0,06744
14	56,9	0,06918
15	57	0,07093
18	57,5	0,07151
20	57,7	0,0726774
30	57,8	0,076744
40	57,3	0,08255
50	56,8	0,08907
60	56,5	0,0904999
80	55,8	0,09568
160	53,9	0,129645
170	53,4	0,13
196	52,3	0,136524
210	51,5	0,137569
222	51,2	0,13851
230	51	0,138644
238	50,9	0,138999
248	50,5	0,13975
258	50,4	0,13986
270	50,2	0,13999
280	50	0,14

## Annexe

### c. Couple Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau

- Conditions opératoires

$m_{\text{gel de silice- CaCl}_2} = 172\text{g}$ ,  $V_i = 100\text{ ml}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$  (température imposée au réacteur)

**Tableau 21 : Résultats de la cinétique thermique et massique**

t (min)	T (°C)	X (kg/kg)
0	50	0
1	50,2	0,02325
2	51	0,03488
3	51,8	0,0465
4	52,7	0,0523
5	53	0,05581
6	54,2	0,05697
7	54,8	0,05697
8	55,5	0,06042
9	56	0,06278
10	56,6	0,06511
11	57	0,0656
12	57,7	0,06627
13	58	0,06744
14	58,3	0,06918
15	58,6	0,07093
18	59	0,07151
20	59,4	0,0726774
30	60,4	0,076744
40	60,9	0,08255
50	60,6	0,08907
60	59,5	0,0904999
74	58,3	0,0935976
80	57,7	0,09568
94	55,6	0,1
98	55	0,1005
104	54,5	0,10516724
110	53,9	0,1055795
118	53,1	0,1075556
142	51,1	0,122146
165	50,4	0,12856
176	50	0,12999

## Annexe

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

**Tableau 22 : Résultats pour la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption**

<b>x (kg/kg)</b>	<b>Adsorbant/ adsorbat</b>	<b>1/T (K<sup>-1</sup>)</b>	<b>-ln(P)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>T(K)</b>	<b>Ts(K)</b>
<b>0,03</b>	<b>Gel de silice- CaCl<sub>2</sub>/ eau</b>	0.00264814	3.1664494	0.0421535	377.622325	303
		0.00256354	2.6098958	0.0735422	390.085108	313
		0.0025232	2.3470073	0.0956550	396.316499	318
		0.00240957	1.6134273	0.1992037	415.010674	333
<b>0,02</b>	<b>Charbon actif/méthanol</b>	0.00213087	1.5228186	0.2180962	469.290875	303
		0.00206279	1.0376390	0.35429016	484.77902	313
		0.00203036	0.8089192	0.4453391	492.52309	318
<b>0,06</b>	<b>Gel de silice- CaCl<sub>2</sub>/eau</b>	0.00273256	3.1664494	0.0421535	365.95059	303
		0.00264536	2.6098958	0.0735422	378.02818	313
		0.00260371	2.3470073	0.0956550	384.066969	318
		0.00248644	1.6134273	0.1992037	402.183336	333
	<b>Charbon actif/méthanol</b>	0.00239046	1.5228186	0.2180962	417.87738	303
		0.00231659	1.0376390	0.35429016	431.66876	313
		0.00228016	0.8089192	0.4453391	438.5644	318
<b>0,08</b>	<b>Gel de silice- CaCl<sub>2</sub>/eau</b>	0.00276990	3.1664494	0.0421535	361.022967	303
		0.00268141	2.6098958	0.0735422	372.937918	313
		0.00263925	2.3470073	0.0956550	378.895393	318
		0.00252036	1.6134273	0.1992037	396.767817	333
	<b>Charbon actif/méthanol</b>	0.00246535	1.5228186	0.2180962	405.620338	303
		0.00238659	1.0376390	0.35429016	419.00768	313
		0.00234906	0.8089192	0.4453391	425.70110	318

## 6. Production du froid

### a. Couple Charbon actif/méthanol

➤ Conditions opératoires

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

$V_i=100\text{mL}$ ,  $\rho_{\text{méthanol}}=791.5\text{ kg/m}^3$

**Tableau 23 : Résultats d'adsorption pour la production du froid**

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	$\Delta V$ (ml)	m(g)	x (kg/kg)
0	40	25	0	0	0
0,5	41,6	24,2	9	7,123	0,060368
1	42,2	24	10	7,915	0,0670762
1,5	43,4	23,8	10,2	8,073	0,0684177
2	44,8	23,2	10,6	8,3899	0,0711008
2,5	45,6	22	11	8,7065	0,0737838
3	46,4	21,8	11,4	9,0231	0,0764669
3,5	47,2	21,521	12	9,5412	0,0808576
4	48,1	20,5	12,5	9,8937	0,0838453
4,5	49	20	13	10,289	0,0871991
5	50,5	19,4	13,2	10,447	0,0885406
5,5	51,4	19	14	11.081	0,0939067
6	52,4	18,6	14,2	11,4767	0,0972605
7	53,7	18,2	15	11,872	0,1006144
8	54,8	17,5	15,2	12,030	0,1019559
9	55,7	15,4	16	12,664	0,1073220
10	56,7	14,7	16,2	12,822	0,1086635
12	57,1	13,5	16,5	13,059	0,1106758
14	57,5	13	17	13,455	0,11402966
17	56,8	12,8	18	14,247	0,12073728
20	56,4	12,5	18,4	14,5636	0,12342033
24	55,4	12,4	19	15,106	0,12802457
28	54,8	12,2	20	15,83	0,13415254
34	54,1	12	20,3	16,0674	0,13616483
40	52,1	11,9	21	16,697	0,14150084
48	50,3	11,7	22	17,492	0,14823898
58	48,8	11,5	23	18,287	0,15497711
70	47,3	11,3	24	18,996	0,16098305
84	46,4	11,2	25	19,877	0,16845338
100	45,6	11	27	21,467	0,18192966
120	44,9	10,8	28	22,262	0,18866779
150	44,1	10,7	29	23.057	0,19540593
190	43,5	10,5	30	23,853	0,20214406
230	43,1	10,3	32	25,443	0,21562033
270	42	10,2	33	26,238	0,22235847
320	41,2	10	33,2	26,397	0,22370610
360	40,7	10	33,5	26,6358	0,2257275
380	40	10	34	27.033	0,2290966
450	40	10	34	27.033	0,2290966

## Annexe

### b. couple Gel de silice/eau

➤ Conditions opératoires

$$m_{\text{gel}}=167\text{g} \quad , \quad V_i=100\text{mL}, \quad \rho_{\text{eau}}= 1000 \text{ kg/m}^3$$

**Tableau 24 : Résultats d'adsorption pour la production du froid**

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	$\Delta V$ (ml)	m(g)	x (kg/kg)
0	40	23,6	0	0	0
0,5	41,1	23,5	2	2	0,01197604
1	42,4	23,2	2,6	2,6	0,01556886
1,5	43,2	23	3	3	0,01796407
2	44,5	22,8	4	4	0,02395209
2,5	45,7	22,5	6	6	0,03592814
3	46,8	22	7	7	0,04191616
3,5	47,7	21,8	8	8	0,04790419
4	49	21	8,2	8,2	0,04910179
4,5	50,4	20,5	9	9	0,05389221
5	51,1	20,2	9,2	9,2	0,05508982
5,5	51,7	20	9,4	9,4	0,07966101
6	52,1	19,7	9,7	9,7	0,05628742
8	51,9	19,2	10,2	10,2	0,0610772
10	51,3	18,8	10,3	10,3	0,0616766
13	50,2	18,7	10,5	10,5	0,06287425
16	49,6	18,5	10,7	10,7	0,06407185
20	48,1	18,2	11	11	0,06586826
25	46,8	17,8	11,3	11,3	0,06766467
31	45,5	17	11,8	11,8	0,07065868
38	43,4	16,2	12	12	0,07185628
48	42,2	16	12,2	12,2	0,07305389
60	41,1	15,8	12,4	12,4	0,07425149
72	40,6	15,5	12,8	12,8	0,07664670
86	40,4	15,2	14	14	0,08383233
120	40	15	18	18	0,1077

## Annexe

### c. Couple Gel de silice-CaCl<sub>2</sub>/eau

➤ Conditions opératoires

$$m_{\text{composite}}=118\text{g}, \quad V_i=100\text{mL}, \quad \rho_{\text{eau}}= 1000 \text{ kg/m}^3$$

**Tableau 25 : Résultats d'adsorption pour la production du froid**

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	Δ V (ml)	m(g)	x (kg/kg)
0	40	24	0	0	0
0,5	40,8	23,9	1.5	1.5	0,013406
1	41,4	23,8	3.9	3.9	0,03351695
1,5	42,1	23,5	4.7	4.7	0,04022034
2	42,9	23,2	6.3	6.3	0,05362712
2,5	43,6	22,4	7.1	7.1	0,06033051
3	44,4	21,8	8.7	8.7	0,07373729
3,5	45,2	21,3	9.8	9.8	0,08312203
4	46,1	21	10.2	10.2	0,08714407
4,5	47,2	20,5	10.6	10.6	0,09049576
5	48	20,2	11.1	11.1	0,09384746
5,5	49,3	19,8	11.3	11.3	0,09652881
6	49,8	19	11.8	11.8	0,10055085
7	50,5	18,5	12.3	12.3	0,10457288
8	51,2	18,1	12.4	12.4	0,10591356
9	51,5	17,5	12.6	12.6	0,10725424
10	52,4	17	13.1	13.1	0,11060593
12	52,3	16,8	13.3	13.3	0,11261695
14	52,1	16	13.4	13.4	0,11395763
17	51,6	15,5	13.6	13.6	0,11529831
20	50,8	15,4	13.7	13.7	0,11663898
24	49,6	14,2	13.8	13.8	0,11730932
28	49,1	13,7	14.0	14.0	0,11865
34	48,6	13,3	14.2	14.2	0,12066102
40	47,5	13	14.3	14.3	0,12334237
48	46,6	13	14.8	14.8	0,12602373
58	45,4	13	15.2	15.2	0,12736441
70	44,4	13	15.4	15.4	0,1307161
84	43	13	16	16	0,1355932
100	42,2	13	16.5	16.5	0,13996
120	41,4	13	16.5	16.5	0,13996
140	40,3	13	16.5	16.5	0,13996
190	40	13	16.5	16.5	0,13996
250	40	13	16.5	16.5	0,13983

## Annexe

### d. couple Gel de silice-LiBr/méthanol

➤ Conditions opératoires

$$m_{\text{composite}}=118\text{g}, \quad V_i=100\text{mL}, \quad \rho_{\text{méthanol}}=791.5 \text{ kg/m}^3$$

**Tableau 26 : Résultats d'adsorption pour la production du froid**

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	Δ V (ml)	m(g)	x (kg/kg)
0	40	24	0	0	0
0,5	40,8	23,5	2	1,590	0,0134762
1	41,4	23,8	5	3,975	0,0336906
1,5	42,1	23,5	6	4,770	0,0404288
2	42,9	23,2	8	6,328	0,05362712
2,5	43,6	22,4	9	7,119	0,06033051
3	44,4	21,8	11	8,701	0,07373729
3,5	45,2	21,3	12,4	9,8084	0,08312203
4	46,1	21	13	10,283	0,08714407
4,5	47,2	20,5	13,5	10,6785	0,09049576
5	48	20,2	14	11,074	0,09384746
5,5	49,3	19,8	14,4	11,3904	0,09652881
6	49,8	19	15	11,865	0,10055085
7	50,5	18,5	15,6	12,3396	0,10457288
8	51,2	18,1	15,8	12,4978	0,10591356
9	51,5	17,5	16	12,656	0,10725424
10	52,4	17	16,5	13,0515	0,11060593
12	52,3	16,8	16,8	13,2888	0,11261695
14	52,1	16	17	13,447	0,11395763
17	60,6	16,5	17,2	13,6052	0,11529831
20	50,8	16,4	17,4	13,7634	0,11663898
24	49,6	16,2	17,5	13,8425	0,11730932
28	49,1	15,7	17,7	14,0007	0,11865
38	48,6	16,5	18	14,238	0,12066102
40	47,5	15,4	18,4	14,629	0,12398169
48	46,6	15,2	18,8	14,8708	0,12602373
65	45,4	16	19	15,029	0,12736441
70	44,4	15,8	19,5	15,4245	0,1307161
84	43	15,6	19,8	15,6618	0,13272712
100	42,2	15,4	20	15,902	0,1347627
120	41,4	15,1	20	15,902	0,1347627
140	40,3	15	20	15,902	0,1347627
160	40	15	20	15,902	0,1347627
210	40	15	20	15,902	0,1347627
220	40	15	20	15,902	0,1347627