

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

***MISE AU POINT D'ADSORBANTS COMPOSITES
À BASE DE SELS ET LEURS APPLICATION
ENERGETIQUES***

Présenté par :

Slimani Nassima
Zamime Fatma Zohra

Encadré par :
Mr: OUZZANE Slim

Année universitaire 2015/2016

Dédicaces

Je dédie cet humble travail de mémoire au préalable à :

A ma mère

A mon père

A mes frères et mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Avant toute chose, je dirai « el hamdou li allah » de m'avoir procuré la force et la foi pour la réalisation de ce travail de mémoire.

Et c'est au niveau du spacieux et bien aménagé, le laboratoire 226 du département de chimie industrielle de l'université Saad Dahlab de Blida que cette noble tâche de travail à été menée et achevée.

*J'adresse mes vifs remerciements à mon promoteur Dr : **S.OUZZANE** qui à suivi le travail que j'ai effectué. A vrai dire, il à été d'un grand apport dans ce que j'ai réalisé.*

Cela va de soi, je remercie évidemment mes parents pour leurs irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Un grand merci aussi à mes frères, mes sœurs et ma grande famille.

Je n'oublie pas tous mes chers amis, et ceux que j'ai croisé lors de cette aventure et que j'ai partagé avec eux des bonnes moments.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de prés ou de loin durant la réalisation de ce travail.

ملخص

يمثل هذا العمل المساهمة في دراسة و تطوير انظمة التبريد بظاهرة الادمصاص. لقد تم تصنيع ماص مركب وذلك من خلال تشريب هلام السيليكا و الفحم المنشط بالملح. وهذه المركبات مرتبطة بدمص (ماء اوميثنول) وقمنا باختبار نموذج توازن الادمصاص و دراسة لحركية الانتقال الحراري و انتاج البرد. أظهرت النتائج تحسين قدرات الادمصاص هلام السيليسكا ولكن ليس الفحم. اضافة LiBr للماص اظهر زيادة في التوصيل الحراري لكن اضافة الملح اعطى النتائج الضعيفة في انتاج البرد حيث ان الماص الغير مركب افضل لانتاج الحرارة. الماص المشبع بـ LiBr اكثر نجاعا.

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

ABSTRACT

This work represents a contribution to the study and development of adsorption refrigeration systems . We prepared composite adsorbents based on silica gel and activated carbon impregnated with salts . These adsorbents associated with a refrigerant (water or methanol) had been adsorption tests, thermal conduction and cold production. The results showed an improvement of the adsorption capacity of the silica gel but not coal. The presence of LiBr clearly increased thermal conductivity of adsorbents. Adding salt gave poorer results for cold production where single adsorbents are better. For the production of heat , LiBr -based adsorbents are more successful.

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

RESUME

Le présent travail représente une contribution à l'étude et au développement des systèmes de réfrigération à adsorption. Nous avons préparé des adsorbants composites à base de gel de silice et de charbon actif imprégnés de sels. Ces adsorbants associés à un réfrigérant (eau ou méthanol) ont fait l'objet d'essais d'adsorption, de conduction thermique et production de froid. Les résultats obtenus ont montré une amélioration de la capacité d'adsorption du gel de silice mais pas du charbon. La présence de LiBr a nettement augmenté la conductivité thermique des adsorbants. L'ajout de sel a donné de moins bons résultats pour la production du froid où les adsorbants simples sont meilleurs. Pour la production de chaleur, les adsorbants à base de LiBr sont plus performants.

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

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

Dédicace

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATION, GRAPHIQUE ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE 1

APPLICATIONS ENERGETIQUES DE L'ADSORPTION

1. Introduction.....	3
1.1. définition L'adsorption.....	3
1.1.1. L'adsorption physique ou physisorption.....	4
1.1.2. L'adsorption chimique ou chimisorption.....	5
1.2. Le processus d'adsorption.....	5
1.3. La production de froid.....	6
1.1. Machine à adsorption.....	6
1.3.1.1. Description d'une machine frigorifique à adsorption.....	6
1.3.1.2. Principe de fonctionnement.....	7
1.4. Pompe à chaleur.....	8
1.4.1. Définition d'une pompe à chaleur.....	8
1.4.2. Pompes à chaleur à adsorption.....	9
1.5. Etude thermodynamique.....	11
1.5.1. Chaleurs d'adsorption.....	11
1.5.2. Classifications des isothermes d'adsorption.....	13
1.6. Domaine d'application de l'adsorption.....	15

CHAPITRE 2

APPLICATIONS DES ADSORBANTS COMPOSITES

2.1. Les adsorbants.....	16
2.1.1. Les charbons actifs.....	17
2.1.2. Les gels de silice.....	18
2.1.3. Les zéolites.....	19
2.1.4. Oxydes d'aluminium.....	20
2.1.5. Les tamis moléculaires.....	20
2.1.6. Les adsorbants chimiques.....	20
2.2. Les réfrigérants (adsorbats).....	20
2.3. Critères de choix du couple adsorbant/adsorbat.....	21
2.3.1. Différents couples adsorbant/adsorbat.....	22
2.3.1.1. Charbon actif/méthanol ou charbon actif/ammonc.....	22

2.3.1.2. Gel de silice/eau.....	23
2.3.1.3. Zéolites/eau.....	23
2.4. Les adsorbants composites	24
2.4.1 Introduction	24
2.4.2. Procédé de préparation des adsorbants composites.....	24
2.4.3. Nouveaux types d'adsorbants utilisés dans la Réfrigération.....	25
2.4.3.1. Gel de silice-nitrate de calcium.....	25
2.4.3.2. Aluminium anodisé – chlorure de calcium.....	26
2.4.3.3. LiCl+LiBr-vermiculite.....	26
2.4.3.4. MCM 41- CaCl ₂	26
2.4.3.5. Gel de silice – chlorure de calcium.....	26

CHAPITRE 3

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE OPERATOIR

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.....	31
3.3.3. Etude de la conduction thermique.....	32
3.3.4. Etude de la cinétique d'adsorption	32
3.3.5. Production du froid	33

CHAPITRE 04

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Equilibre d'adsorption.....	34
4.1.1. Etude des capacités d'adsorption des différents couples	34
4.1.2. Détermination des paramètres du modèle d'adsorption.....	36
4.2. Transfert thermique.....	40
4.2.1. Transfert thermique à pression atmosphérique.....	40
4.2.2. Transfert thermique à pression réduite.....	41
4.3. Cinétique de transfert de chaleur et de masse.....	42
4.4. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption.....	47
4.5. Production de froid	51
4.5.1. Mesure de la quantité de froid produite.....	56
4.6. Caractérisation	58
4.6.1. Fluorescence des rayons X (XRF).....	58
4.6.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	59
CONCLUSION GENERALE.....	61

APPENDICE

LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUE ET TABLEAUX

Figure 1.1: Description schématique de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide.	4
Figure 1.2 : Etapes du processus d'adsorption	6
Figure 1.3: Schéma d'une machine frigorifique à adsorption.	7
Figure 1.5 : Schéma d'une pompe à chaleur à adsorption	10
Figure 1.6 : Diagramme de Huckel montrant les isotères nette d'adsorption	13
Figure 1.7 : Classification des isothermes selon Brunauer, Emmet et Teller	14
Figure 2.1 : Charbons actifs de différentes formes (grains, bâtonnets et lamelles)	17
Figure 2.2 : Représentation de la micro structure d'un charbon actif	18
Figure 2.3 : Exemples de structures de zéolites.	19
Figure 3.1 : Dispositif expérimental pour la mesure de la capacité d'adsorption.	28
Figure 3.2 : Adsorbants utilisés.	29
Figure 4.1 : Isobares d'adsorption des différents couples.	36
Figure 4.2: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple Charbon actif/méthanol.	37
Figure 4.3: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple Charbon actif -LiBr /méthanol.	38
Figure 4.4 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice/eau.	38
Figure 4.6 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice-LiBr/ eau.	39
Figure 4.7: Transfert thermique à pression atmosphérique pour les différents adsorbants.	41
Figure 4.8 : Comparaison des conductions thermiques à pression réduite.	42

Figure 4.9: Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour le couple charbon actif-LiBr /méthanol.	43
Figure 4.10 Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour le couple gel de silice -LiBr /eau.	44
Figure 4.11 Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour le couple gel de silice /eau.	44
Figure 4,13 Résultats de la cinétique d'adsorption pour 3 couples.	47
Figure 4,14 Diagramme de Clapeyron pour le couple (charbon actif-LiBr)/méthanol.	49
Figure 4,15 Cinétique thermique et massique lors de la production de froid (Charbon actif/méthanol).	52
Figure 4.16 Cinétique thermique et massique lors de la production de froid (Charbon actif-LiBr)/méthanol.	53
Figure 4,17 : Cinétique thermique et massique lors de la production de froid (gel de silice/eau).	53
Figure (4.18) : Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid Charbon actif/méthanol.	54
Figure (4.19) : Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid Charbon actif-LiBr/méthanol.	55
Figure (4.20) : Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid gel de silice/eau.	55
Figure (4.21) : Cinétique d'adsorption durant la production du froid.	56
Figure (4.22) : Cinétique thermique durant la production du froid.	56
Figure (4.23) : Variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps.	57
Figure (4.24) :diffractogramme de Charbon actif.	60
Figure (4.25) : diffractogramme de Charbon actif-LiBr.	60

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques des adsorbants	16
Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques des adsorbats	30
Tableau 4.1: Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption	40
Tableau 4.2: Paramètres de l'équation d'Antoine	49
Tableau 4.3 : Chaleurs isostériques d'adsorption.	50
Tableau 4.4: la quantité de froid produite.	58
Tableau (4.5) : Résultats des analyses par XRF sur le Gel de silice.	59
Tableau (4.6) : Résultats des analyses par XRF sur le Gel de silice- CaCl ₂ .	59
Tableau (4.7) : Résultats des analyses par XRF sur le Gel de silice- LiBr.	59

APPENDICE A

LISTE DE SYMBOL

Caractère

P :	Pression.	Pa
P° :	Pression de saturation.	Pa
T :	Température de l'adsorbant	°K
n :	paramètre ajustable caractérisant le degré d'hétérogénéité des pores	
ΔH :	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
V1, V2, V3:	vannes	
COP :	Coefficient de performance	
Q _{fr} :	Quantité d'énergie nécessaire à la production du froid	kJ/kg
m _{ads} :	masse adsorbée	kg.
ρ :	masse volumique de l'adsorbat	kg /m ³
V _{ini} :	volume initial d'adsorbat dans le réservoir	m ³
V _{fin} :	volume final d'adsorbat dans le réservoir	m ³
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	(-)

Lv :	chaleur latente de vaporisation	kj/kg
Δm :	masse totale de réfrigérant	Kg
Qfr :	quantité de froid produite	kj
Qfr :	quantité de froid par rapport à l'unité de masse	j/g

Abréviations

CA : charbon actif

CA-LiBr : charbon actif- bromure de lithium

GS: gel de silice

GS-LiBr: gel de silice-bromure de lithium

GS-CaCl₂: gel de silice-chlorure de calcium

D-R: Dubinin-Raduskhevich

IUPAC: International union of pure and applied chemistry

CAB:Charbon actif en batonnet

GCA:Grain de charbon actif

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre travail était de réaliser des matériaux composites à base de gel de silice, charbon actif 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 et du charbon actif. Il s'agit du LiBr et du CaCl₂. 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 ($x_0=0,451$ kg/kg), devant le couple charbon actif-LiBr/eau ($x_0=0,304$ kg/kg) puis viennent les couples gel de silice-LiBr/méthanol ($x_0=0,205$ kg/kg), gel de silice-CaCl₂/eau ($x_0=0,156$ kg/kg) et enfin le couple gel de silice/eau ($x_0=0,134$ kg/kg). 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 la présence de LiBr améliore la conductivité thermique des adsorbants avec une supériorité au couple gel de silice-LiBr. Le CaCl₂ donne des résultats moins performants.

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, charbon actif LiBr/méthanol, gel de silice/eau, gel de silice-LiBr/eau. Aux premiers instants, en raison de la chaleur d'adsorption, la température de l'adsorbant augmente rapidement. 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 en raison de la compétition entre la cinétique d'adsorption (transfert de masse) et la cinétique thermique (conduction de chaleur).

Concernant la production de froid, l'étude a montré que c'est le couple charbon actif/méthanol qui donne le meilleur résultat quantitativement soit 244,98 J/g contre 186,11 J/g pour le couple gel de silice/eau et 74,34 J/g pour le couple charbon actif-LiBr/méthanol. Si l'abaissement de température le plus important au niveau de l'évaporateur, est obtenu par le couple charbon actif/méthanol.

Les résultats obtenus sont regroupés et résumés sur le tableau suivant :

Couple	x_0 (g/g)	ΔH_{ads} (kJ/mol)	Production de froid (J/g)	Conduction thermique	Temps d'équilibre (cinétique)	Pic de température (°C)
CA/méthanol	0,45	36,7	244,9	3	-	-
GS/eau	0,13	45,6	186,11	4	300 min	65
GS-LiBr/eau	0,205	47,4	-	1 ^{er}	132 min	80
CA-LiBr/méth.	0,304	36,7	74,34	2	150 min	85
GS-CaCl ₂ /eau	0,156	45	-	5	-	-

D'après ce tableau, on peut dire que pour produire du froid, il faut utiliser les couples CA/méthanol et GS/eau mais la régénération peut poser un problème en raison d'une conductivité thermique moins bonne.

Pour produire de la chaleur, il vaut mieux utiliser les couples avec LiBr.

CHAPITRE 1

LES APPLICATIONS ENERGETIQUES DE L'ADSORPTION

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. Définition de 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].

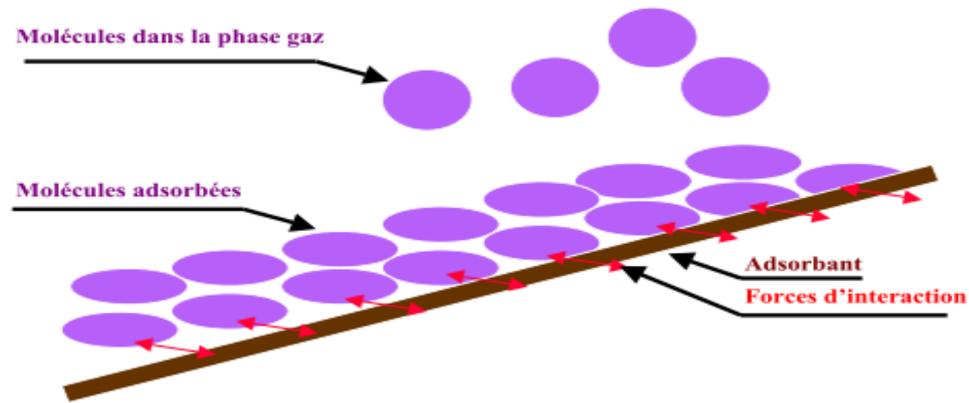


Figure 1.1: Description schématique de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

Il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

1.1.1. L'adsorption physique

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'adsorbé 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 alors, 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 adsorbés 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 le point 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 s'étale entre 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 :

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

❖ 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 valence libre de la surface métallique pour créer de nouvelles liaisons ; c'est le cas d'une adsorption de l'hydrogène sur le platine [8].

❖ L'adsorption associative

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

1.2. Le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule en 7 étapes illustrées sur la figure (1.2) :

- 1 – Transport de la molécule d'adsorbat de la phase gazeuse vers la surface externe du solide (couche limite).
- 2 – Accumulation dans la couche limite.
- 3 – Diffusion dans le volume poreux du matériau.
- 4 – Adsorption en surface (ce phénomène est exothermique et provoque donc un dégagement de chaleur).

5 – Diffusion en surface.

6 – Conduction thermique au travers du solide.

7 – Convection thermique dans la phase gazeuse.

Lorsque les concentrations dans le matériau et dans le fluide sont constantes, il existe un équilibre entre les phases.

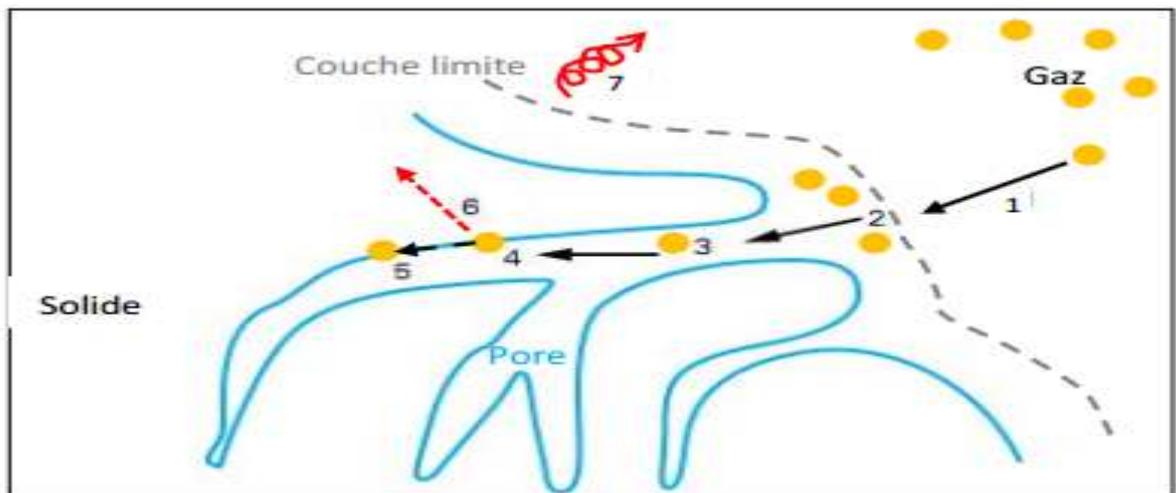


Figure 1.2 : Etapes du processus d'adsorption

1.3. La production de froid

1.3.1. Machine à adsorption

Dans une machine à adsorption, le compresseur de la machine à compression est remplacé par un adsorbant 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.

1.3.1.1. Description d'une machine frigorifique à adsorption

Le schéma de principe d'une machine frigorifique à adsorption est représenté dans la figure (1.3). Dans le cas le plus simple, la machine comporte les composants suivants:

- un adsorbant : 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.

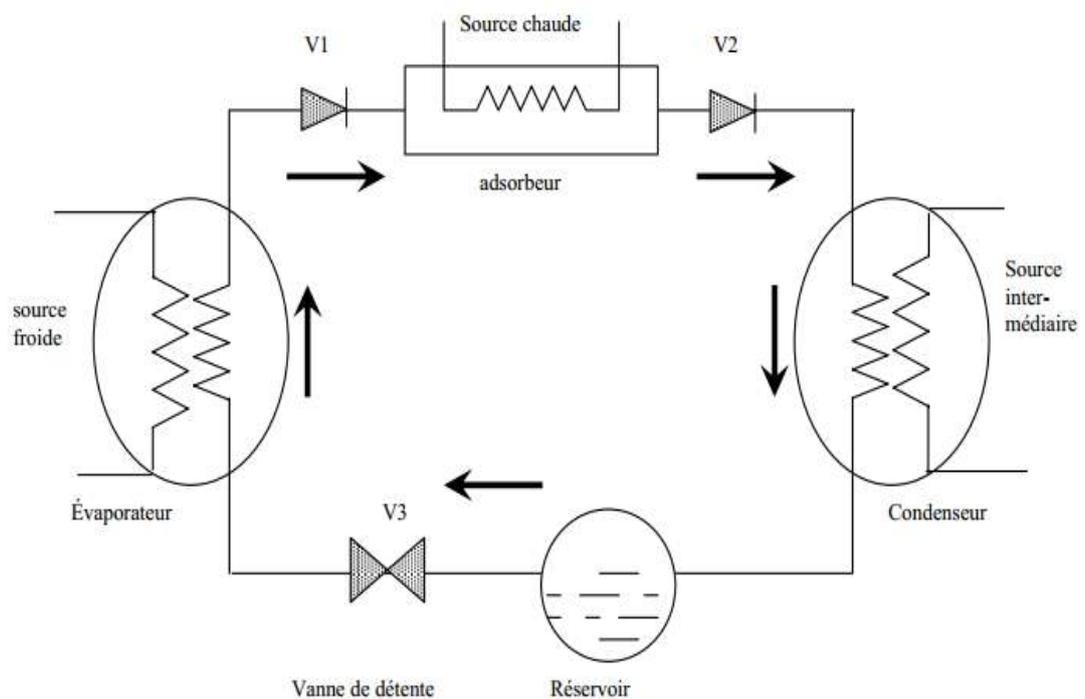


Figure 1.3: Schéma d'une machine frigorifique à adsorption

1.3.1.2. Principe de fonctionnement

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. Pompe à chaleur

Aujourd'hui, les pompes à chaleur à adsorption reçoivent une attention considérable car elles sont économes en énergie et respectueuses de l'environnement. Elles produisent de la chaleur et du froid en utilisant des sources d'énergie thermique telles que l'énergie solaire et la géothermique ou la chaleur cédée par les processus industriels [10].

1.4.1. Définition d'une pompe à chaleur

La pompe à chaleur (PAC) est un dispositif thermodynamique capable d'extraire des calories à un milieu froid (source froide) pour les restituer à un milieu à température plus élevée (source chaude).

Pour prendre des calories à un milieu froid, il suffit de le refroidir d'avantage. Pour restituer ces calories au milieu chaud, il convient de le réchauffer. Cette opération se fait grâce à un fluide qui présente la particularité de changer d'état (liquide ou gazeux) quand on modifie sa pression.

Le liquide tend à bouillir quand sa pression baisse et le gaz tend à se condenser quand on augmente sa pression.

En jouant avec la pression, le liquide paradoxalement, bout à des températures négatives tout en produisant un froid intense.

La condensation du gaz s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur.

L'énergie dépensée est celle apportée à un compresseur qui effectue l'augmentation de pression du gaz.

L'intérêt du principe est évident car une faible quantité d'énergie fournie au compresseur permet de transférer une grande quantité de chaleur de la source froide vers la source chaude.

L'énergie nécessaire au fonctionnement du compresseur est récupérée additionnée de celle prélevée gratuitement à la source froide (l'air, eau, terre...).

Cette technique, connue depuis plus d'une trentaine d'années, a subi de notables évolutions techniques qui lui permettent de rivaliser, voire de surpasser en termes de performances les moyens de chauffage « traditionnels ».

Différents appareils utilisent le principe de pompe à chaleur pour leur fonctionnement : le réfrigérateur ou le climatiseur par exemple sont des pompes à chaleur. La pompe à chaleur est aussi utilisée dans le cadre de la thermique du bâtiment pour la climatisation de ceux-ci.

Le système peut être optimisé et même renforcé en le combinant à une autre source d'énergie, photovoltaïque par exemple, permettant une amélioration des rendements respectifs. C'est un des moyens (breveté en France sous le nom «*Aedomia*») d'atteindre la «basse consommation» voire le bâtiment à énergie positive. La chaleur accumulée par les panneaux photovoltaïques peut être récupérée pour améliorer le rendement d'une pompe à chaleur, elle-même alimentée par l'électricité produite. De plus, le module photovoltaïque produit plus d'électricité quand il est ainsi refroidi. Un stockage intermédiaire de calories (ballon d'eau chaude) est nécessaire, car les pompes à chaleur classiques s'arrêtent (par sécurité) au-dessus de 4°C alors que l'air chauffé par le soleil peut atteindre 50°C.

Une PAC est dite réversible (ou inversible) lorsque le circuit du fluide caloporteur comprend une valve 3 voies permettant d'inverser les fonctions du condenseur et de l'évaporateur ce qui permet dans une faible mesure dans le cas du plancher de rafraîchir les pièces de vie en période estivale.

1.4.2. Pompes à chaleur à adsorption

Depuis quelque temps, sont commercialisées des pompes à chaleur à adsorption. Dans ces dernières, la chaleur est récupérée au niveau du condenseur et au niveau du réacteur d'adsorption (lors de l'adsorption du réfrigérant).

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 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.

L'appareil compact et fermé (figure 1.4) est conçu sur la base d'une chaudière à condensation, associée à un module à zéolithe sous vide comprenant de billes de céramique microporeuse, de l'eau et les composants hydrauliques.

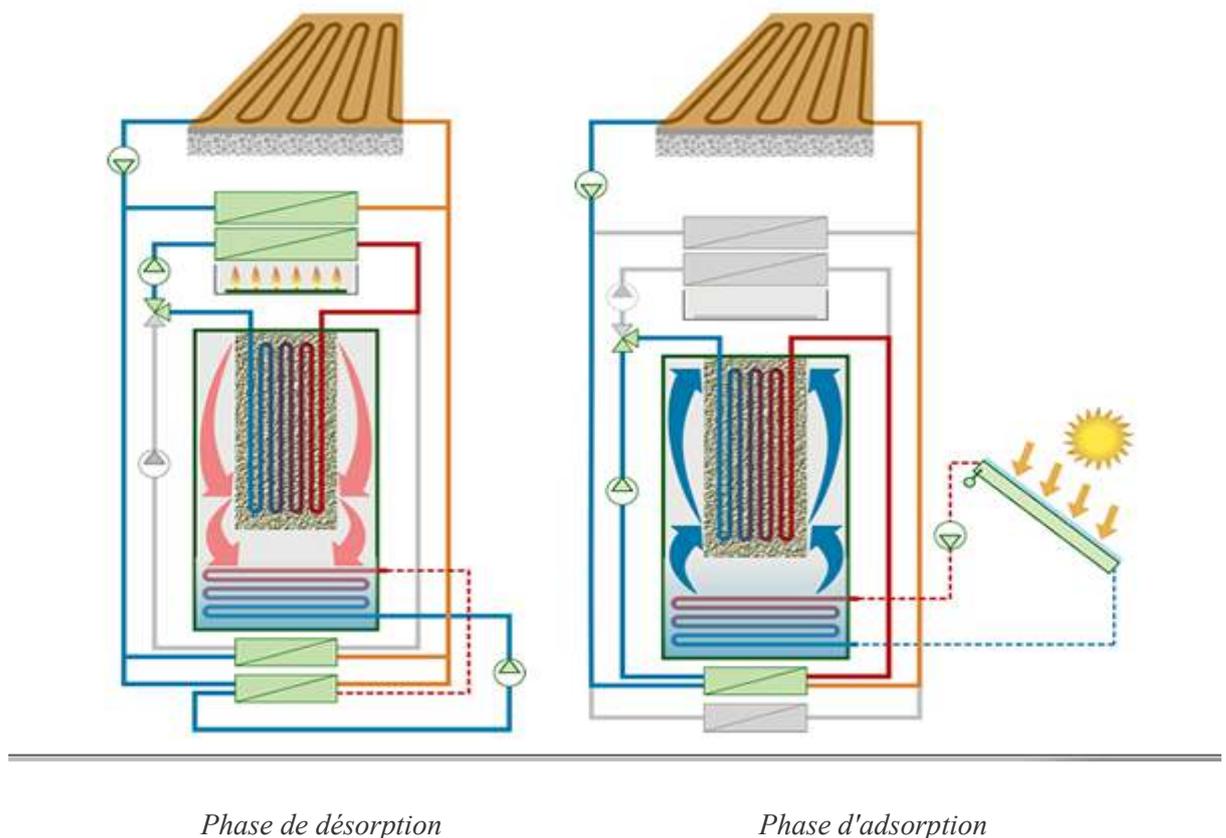


Figure 1.4 : Pompe à chaleur à adsorption

Phase d'adsorption : dans la partie basse de la pompe à chaleur, l'eau présente dans un réservoir sous vide est chauffée. Cette eau se transforme alors en vapeur et s'élève. La microporosité de la zéolithe permet de piéger une grande quantité de vapeur dans le

minéral (adsorption). La chaleur d'adsorption est dégagée et peut être utilisée pour chauffer la maison.

Phase de désorption: une fois la zéolithe saturée d'eau, le minéral est chauffé. L'eau retenue dans la zéolithe est alors libérée sous forme de vapeur (désorption). Cette vapeur coule vers la partie inférieure de la pompe à chaleur, se condense à nouveau et libère de la chaleur.

L'adsorption et la désorption sont des réactions physiques qui n'altèrent pas la structure de la zéolithe. Le cycle peut donc être répété indéfiniment.

Parmi les différents types de pompe à chaleur, le modèle air/eau est le plus vendu non pas en raison de ses performances, mais de son prix. De plus, l'air est disponible partout.

Dans les villes, les PAC air/eau sont les plus réalistes.

1.5. Etude thermodynamique

1.5.1. Chaleurs 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 [11]:

- 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 Δh_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 Δh_{ad} d'adsorption 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 appelé chaleur isothermale d'adsorption, était liée à la chaleur différentielle d'adsorption Δh_d par la relation :

$$\Delta h_{ad} = \Delta h_d + R T \quad (1.1)$$

le terme $R T$ 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/P₀) 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 :

$$\frac{d(\ln P_0)}{dT} = \frac{\Delta h_{co}}{RT^2} \quad (1.2)$$

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

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta h_{ad}}{RT^2} \quad (1.3)$$

La seule différence par rapport à l'équation précédente est le remplacement de la chaleur de condensation Δh_{co} par la chaleur isostérique Δh_{ad}

En retranchant membre à membre les équations (1.2) et (1.3), il vient :

$$\frac{d\left(\ln \frac{P}{P_0}\right)}{dT} = \frac{\Delta h_{ad} - \Delta h_{co}}{RT^2} = \frac{\Delta h_{ad}^*}{RT^2} \quad (1.4)$$

h_{ad} est appelé chaleur isostérique nette d'adsorption

Elle peut être déterminée à partir de la pente des isostères (figure 1.5), en traçant les courbes $[\ln(P/P_0)]$ en fonction de $1/T$.

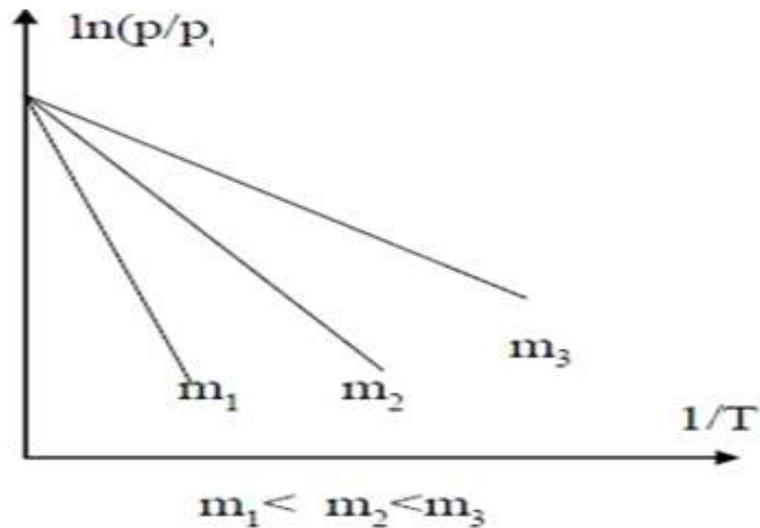


Figure (1.5) : Diagramme de Huckel montrant les isostères nettes d'adsorption

1.5.2. Classifications des isothermes d'adsorption

L'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide montre qu'il y a une formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbée par unité de masse de solide. La présentation la plus utilisée de cet équilibre est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz.

Selon le couple adsorbant/adsorbé étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être largement différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure globale d'après la classification de Brunauer, Emmet et Teller [12] (figure 1.6):

Type I : L'isotherme de type I est la plus simple et la plus complète, elle est typique d'un adsorbant microporeux et puisque les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz, les pores se remplissent même aux faibles pressions [13]. Elle fournit une bonne estimation du volume total de micropores du solide et elle représente le cas d'une adsorption en couche monomoléculaire d'adsorbé [14].

Cette isotherme, traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbé et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression [15].

Type II : C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses [16] ou ayant des macropores (diamètre supérieur à

500 Å environ [13]); elle est caractéristique d'une supériorité de l'attraction par l'adsorbant vis-à-vis des attractions intermoléculaires de l'adsorbat [1].

Type III: Ce type est relativement rare, il représente le cas où l'interaction adsorbant/adsorbat est faible par rapport aux interactions adsorbat/adsorbat, mais suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'accumuler à la surface de l'adsorbant [14]. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels. Cette isotherme est caractérisée par une énergie d'adsorption égale au minimum de l'énergie de liquéfaction du gaz [13]. Généralement, les isothermes de type I, II et III sont réversibles où la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

Type IV et V : leurs parties initiales sont analogues à celles des types II et III, respectivement. Elles sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbat respectivement, fortes et faibles, mais les parties supérieures sont caractérisées par l'existence des pores et des capillaires dans l'adsorbant qui se remplissent à une pression plus faible que la tension de vapeur saturante à la température considérée [14].

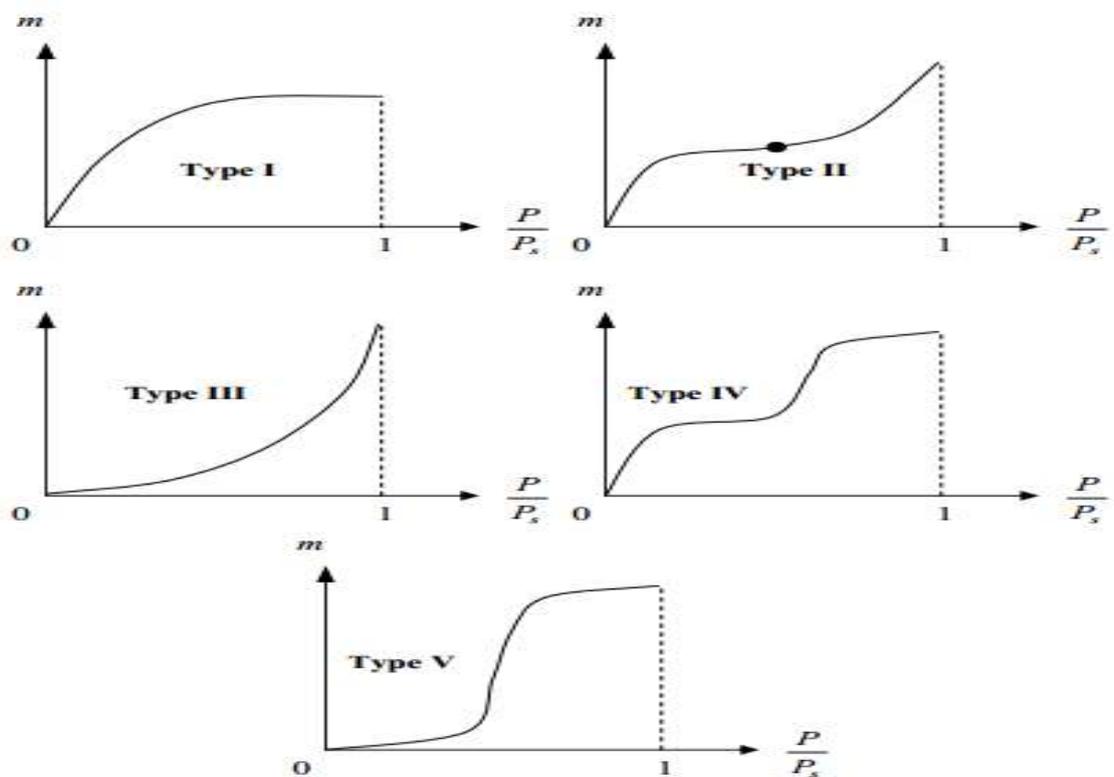


Figure 1.6: Classification des isothermes selon Brunauer, Emmet et Teller [12].

1.6. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption s'avère comme un procédé efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [17] :

- Séchage.
- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile.
- Décoloration et traitement des eaux.

CHAPITRE 2

APPLICATIONS DES ADSORBANTS COMPOSITES

2.1. Les adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux (ou mésoporeux) qui ont des surfaces spécifiques considérables, typiquement comprises entre 200 et 2000 m²/g.

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 m²/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 physiques des adsorbants [18]

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Tamis moléculaire carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

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 régénères et utilisés de nouveau.
- une grande inertie chimique.
- un prix peu élève.

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 m² 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 2.1).

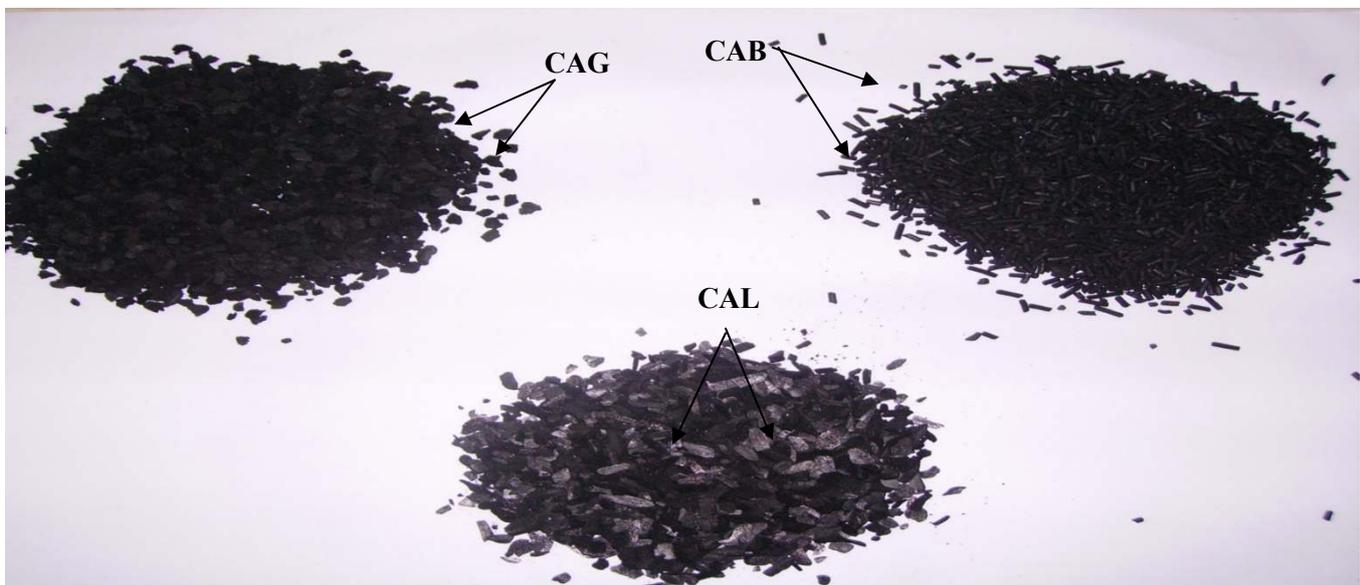


Figure 2.1 : Charbons actifs de différentes formes (grains, bâtonnets, lamelles)

La structure des charbons actifs consiste en une association aléatoire des plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéroéléments (H₂, O₂,

Souffre). La figure (2.2) présente le modèle proposé par Stoekli avec les plans de carbone formant les structures microporeuses.

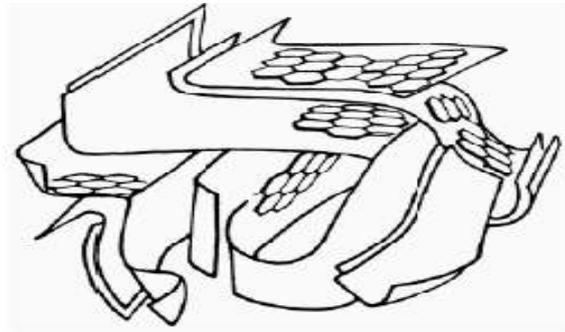


Figure 2.2 : Représentation de la micro structure d'un charbon actif [19]

Les applications du charbon actif dans les procédés industriels sont nombreuses, et vont du traitement des eaux à la décoloration de liquides organiques 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 Si(OH)_4 . Ce sont des réseaux rigides et continus de particules sphériques de silice colloïdale. Ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Leur distribution de taille de pores dépend de leur méthode de préparation. Commercialement, les gels de silice sont préparés en mélangeant une solution de silicate de sodium avec un acide minéral comme l'acide sulfurique. La réaction produit une dispersion concentrée de particules finement divisées de SiO_2 hydratées. Il existe principalement deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, avec une surface spécifique de 750 à 850 m^2/g et un diamètre moyen des pores de 22-26 Å et les macroporeux caractérisés par une surface spécifique de l'ordre de 300-350 m^2/g et une taille des pores entre 100 et 150 Å. Comme les alumines activées, les gels de silice sont très 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 [20].

2.1.3. Les zéolites

Les zéolites sont également des matériaux adsorbants microporeux (figure 2.3). 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].

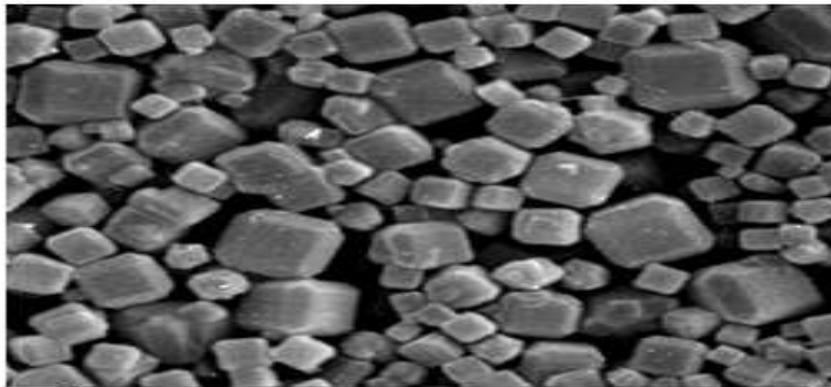


Figure 2.3 : Cristaux de zéolithe vus au microscope électronique

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 zéolithe 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 (CO_2 , H_2S). Ils sont caractérisés par leur grande réactivité avec ces gaz. Au début des années 90, le HSSSI (Hamilton Sunstrand Space Systems International) a développé un nouveau procédé utilisant les amines, sous forme solide, pour le compte de la NASA [20]. Les adsorbants chimiques sont principalement [21] :

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

Certaines argiles comme l'hydrotalcite peuvent être utilisées comme adsorbants chimiques à haute température [22]. 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_2 /kg d'adsorbant, soit environ 20 g de CO_2 /kg de solide.

2.2. Les réfrigérants (adsorbats)

Les adsorbats sont des fluides qui ont des molécules de petite taille.

Les caractéristiques que doit posséder un bon réfrigérant sont [21,23]:

- ✚ grande chaleur latente de vaporisation par unité de volume ou de masse.

- ✚ stabilité thermique.
- ✚ Pression de vapeur saturante entre 1 et 5 kPa pour les températures opératoires.
- ✚ Non inflammable.
- ✚ Non toxique.
- ✚ Une bonne interaction avec l'adsorbant

Les principaux réfrigérants utilisés sont : l'eau, l'ammoniac, le méthanol, l'éthanol. Le tableau (2.2) donne les propriétés physiques des adsorbats les plus utilisés dans la production du froid.

Tableau 2.2 : 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 ₃	-34	1368
Eau	H ₂ O	100	2258
Méthanol	CH ₃ OH	65	1102
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	79	842

2.3. Critères de choix du couple adsorbant/adsorbat

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

Pour les adsorbats, les caractéristiques citées précédemment doivent être vérifiées. D'un autre côté, les adsorbants doivent posséder les caractéristiques suivantes [23,24] :

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

Un autre critère important peut également être pris en considération pour un couple adsorbant/adsorbat: il s'agit de la nature des interactions entre l'adsorbant et adsorbat. (Physisorption et chimisorption).

2.3.1. 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 [24].

2.3.1.1. Charbon actif/méthanol ou charbon actif/ammoniac

Les processus d'adsorption des couples 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 [21].

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 source de chaleur car les températures de désorption sont faibles. Les températures supérieures à 120 °C doivent être évitées car d'après HU [21], à des températures supérieures à 120 °C, on a affaire à la décomposition du méthanol en différents composés, ce qui réduit son rendement.

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 il 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 de réfrigérant recyclée est plus petite comparée avec le charbon actif/méthanol [21].

Une étude expérimentale [25] montre que les fibres de charbon actif sont plus avantageuses que les charbons actifs traditionnels. En effet, avec les fibres, les chercheurs ont obtenu :

1. Une valeur du coefficient de performance (COP) plus élevé 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.

2.3.1.2. 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 [26]. Dans un effort pour utiliser l'énergie solaire, Sakoda et Suzuki [27] réalisent un coefficient de performance solaire de 0,2 avec un collecteur solaire de $500 \times 500 \times 50 \text{ mm}^3$, chargé avec un 1 kg de gel de silice et 1,5 kg d'eau distillée dans l'évaporateur. Deux études sur des nouveaux refroidisseurs à adsorption ont été réalisées par l'université SHAGHAI JIAO TONG au JAPON. Ces refroidisseurs peuvent s'alimenter par une source de chaleur à une température de 55°C [28,29]. Ortel et Ficher [26] 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 [21].

2.3.1.3. 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 [26]. 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 [21]. Le couple zéolite/eau étant stable à des températures élevées, cette paire peut être utilisée jusqu'à des températures supérieures 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 [29] a développé un système utilisant le couple zéolite/eau alimenté par le soleil. Dupont et al [26] 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 [26] 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 [21].

2.4. Les adsorbants composites

2.4.1 Introduction

Une nouvelle famille d'adsorbant appelé adsorbants composites sont synthétisés par imprégnation de solides comme les sels hygroscopiques (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, LiBr , LiCl ,...etc) dans les pores des adsorbants afin d'améliorer leur conductivité thermique et leurs capacités d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont utilisés pour prédire la performance des systèmes.

2.4.2. Procédé de préparation des adsorbants composites

La majorité des adsorbants composites sont préparés par la méthode d'imprégnation d'une solution aqueuse dans des solides poreux en suivant le processus cité dans de nombreux travaux [30,31]. Il comporte les étapes suivantes :

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

2.4.3. Nouveaux types d'adsorbants utilisés dans la réfrigération

Des travaux antérieurs effectués avec des couples classiques ont trouvé que le couple le plus performant est le couple charbon actif/méthanol. A cet effet, des études se sont penchées sur différents types de charbon actif.

L'étude effectuée par Luo et Feidt a obtenu en utilisant un critère nouveau (coefficient de performance intrinsèque), de meilleures performances avec le charbon actif AC35. Wang et col. Ont obtenu les meilleurs résultats avec le charbon actif en fibres.

Cependant, en raison des températures de régénération élevées (jusqu'à 120°C) dans les capteurs solaires, le méthanol se décompose et entraîne une baisse des performances de l'appareil. Pour cela, le méthanol est remplacé par l'éthanol ou l'eau.

Cette limitation a poussé de nombreux chercheurs à mettre au point des adsorbants composites. Parmi ceux-ci on cite :

2.4.3.1. Gel de silice-nitrate de calcium

Cet adsorbant composite nommé SWS-8L est synthétisé par Aristov [32] en Russie en imprégnant le gel de silice mésoporeux avec une solution aqueuse de nitrate de calcium.

Les équilibres d'adsorption avec de l'eau sont étudiés par la mesure des isobares et les isostères d'adsorption à des températures allant de 30 à 150°C. La sorption de l'eau augmente de 0,2 à 0,3 g/g à cause de la présence du sel dans les pores de la silice. La chaleur isostérique d'adsorption diminue de 52 kJ/mol à 47 kJ/mol lorsque la quantité d'eau augmente de 0,07 à 0,23.

2.4.3.2. Aluminium anodisé –chlorure de calcium

Cet adsorbant est synthétisé au Japon par Mikio Kumita [33]. Il est préparé par la méthode d'imprégnation, la quantité de chlorure de calcium imprégné dans les films d'alumine pouvant atteindre 16,1% . Les résultats expérimentaux montrent que cet adsorbant adsorbe une quantité très petite de vapeur d'eau.

2.4.3.3. LiCl+LiBr-vermiculite

Un nouvel adsorbant synthétisé par Yuri Aristov et Cartisa Gordeva [34] constitué d'une mixture binaire chlorure et bromure de lithium 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.

2.4.3.4. MCM 41-CaCl₂

Cet adsorbant est synthétisé par Wang et Li [35] par l'imprégnation de chlorure de calcium dans les pores de MCM-41. Les données expérimentales montrent que la capacité d'adsorption de cet adsorbant peut atteindre 1,75 kg par un kilogramme d'adsorbant sec. Les caractéristiques de désorption du MCM41-CaCl₂ sont aussi étudiés et les résultats montrent que l'adsorbant peut libérer plus de 90% de l'eau à une température de 80°C.

2.4.3.5. Gel de silice –chlorure de calcium

Une étude effectuée en Russie [36] présente les résultats expérimentaux d'un système de réfrigération à l'échelle de laboratoire utilisant un adsorbant composite à base de CaCl₂ supporté par le gel de silice synthétisé par imprégnation . Les propriétés de sorption de ce matériau donnent un COP de l'ordre de 0,6.

Un autre travail a été effectué par Glaznev et Aristov [37] qui ont utilisé un adsorbant composite constitué de gel de silice et CaCl₂ sous le nom de CaCl₂/SBA-15 afin de l'appliquer dans les transformations adsorptives avec une chaleur à basse température.

CHAPITRE 3

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE OPERATOIRE

3.1. Description du dispositif expérimental

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

- Un réacteur à double parois rempli d'adsorbant.
- Un réservoir gradué rempli d'adsorbat.
- Un manomètre à mercure en U pour mesurer la pression dans le système.
- Une pompe à vide pour extraire l'air de 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 à mercure et un thermocouple de type Pt100 pour mesure les températures dans le lit d'adsorbant et du réservoir d'adsorbat.

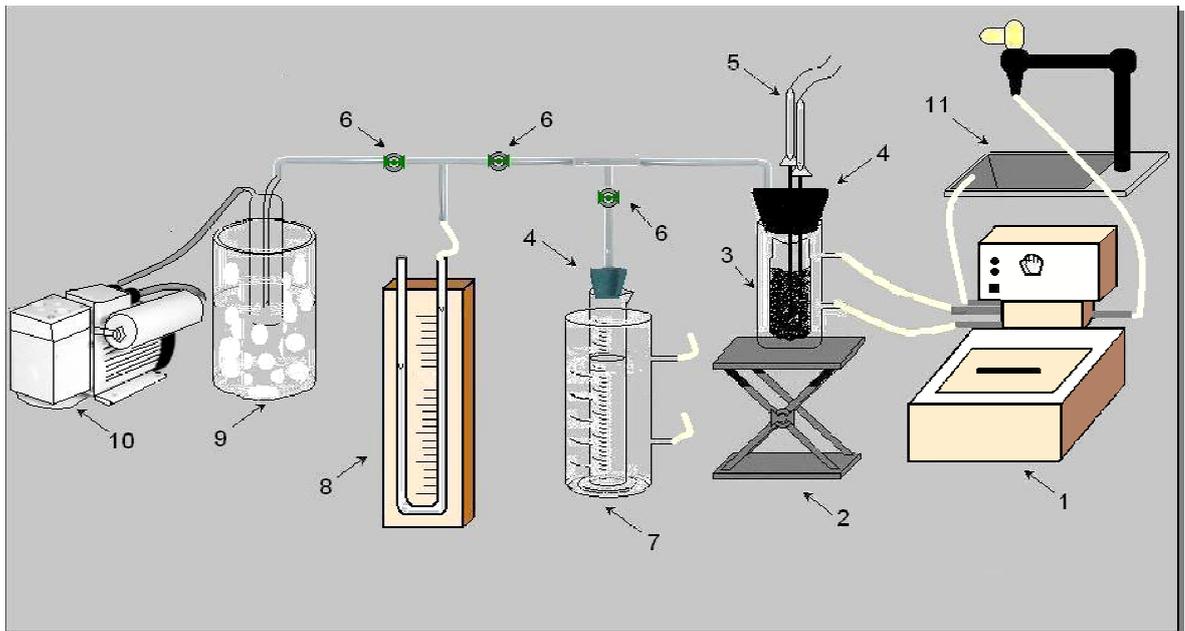


Figure 3.1 : Dispositif expérimental

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

3.2. Produit utilisés

Dans ce travail, nous avons utilisé les produits suivants :

❖ Adsorbants (figure 3.2) :

- Charbon actif(CA)
- Gel de silice (GS)



Figure 3.2 : Adsorbants simples (charbon actif et gel de silice)

❖ Adsorbats composites (figure 3.3) :

- Gel de silice - CaCl_2
- Gel de silice-LiBr
- Charbon actif-LiBr



Figure 3.3 : Adsorbants composites utilisés

❖ Adsorbats :

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

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimique des adsorbats

Propriétés physico-chimiques	Méthanol	Eau
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	32,04	18
Température d'ébullition (°C)	65	100
Température de fusion (°C)	98	0
Moment dipolaire (D)	1,70	1,85
Diamètre moléculaire (nm)	0,408	0,0276
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,7910	1
Pression de vapeur à 20°C (kPa)	12,3	2,34

❖ **Les couples étudiés sont :**

- Gel de silice/eau
- Charbon actif/ méthanol

❖ **Les couples composites étudiés sont :**

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

3.3. Mode opératoire

3.3.1. Préparation de l'adsorbant composite

Pour la mise en œuvre de nos adsorbants composites, on procède de la manière suivante :

- On prépare une solution saturée de CaCl₂ (30°C).
- On mesure la conductivité électrique de la solution préparée.
- On chauffe dans une étuve, une masse de gel de silice à 110°C (jusqu'à changement de couleur) pour le débarrasser de l'humidité.
- On sort le gel de l'étuve, on le pèse et on l'immerge dans la solution préparée et on le laisse reposer pendant 24 h afin que la solution pénètre et remplisse les pores.
- On filtre la solution pour récupérer le gel de silice rempli de sel.

- On mesure la conductivité électrique du filtrat.
- On pèse le solide.
- On place le solide dans l'étuve à 120°C pour le sécher.
- Durant le processus de séchage, on sort le gel de silice et on le pèse de temps à autre et on arrête lorsque la masse reste constante.

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 120°C pendant deux heures, pour 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 95°C à l'aide d'un bain thermostaté (bain1).
- On remplit l'éprouvette graduée d'un volume de 100 ml d'adsorbat et on le plonge dans le bain thermostaté (bain2) pour le fixer 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 pour noter le volume de réfrigérant, et ainsi de suite.

Cette procédure permet d'obtenir l'isobare d'adsorption.

3.3.3. Etude de la conduction thermique

Afin de comparer l'aptitude à la conduction de chaleur des différents adsorbants, on réalise une série d'expériences à pression atmosphérique et à pression réduite. A cet effet, on procède de la manière suivante :

- L'adsorbant est placé dans le réacteur froid.
- On règle le bain thermostaté à 60°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 (bain 2) fixé à une température T_s de 20°C.
- A l'aide du 1^{er} bain thermostaté, on fixe la température de la paroi du réacteur à 50°C pendant toute l'expérience.
- On extrait l'air de l'installation.
- Lorsque la température de l'adsorbant se stabilise, on note le volume initial de l'adsorbat et on met en contact le réacteur et l'éprouvette en déclenchant le chronomètre.
- On note le volume du réfrigérant et la température de l'adsorbant en fonction du temps jusqu'à l'équilibre.

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 de l'évaporateur dans un réfrigérateur 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'adsorbat dans l'éprouvette et sa température initial.
- On met en communication l'éprouvette avec le réacteur en déclenchant le chronomètre et on mesure les températures de l'adsorbant, de l'éprouvette ainsi que le volume de réfrigérant en fonction de temps.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Equilibre 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 : quantité adsorbée (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

Les résultats de cette étude situés en Appendice B, sont illustrés sur la figure (4.1). Nous avons représenté 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. Cette représentation nous permet de faire une comparaison des propriétés adsorptives des différents couples étudiés. Les couples utilisés sont :

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

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

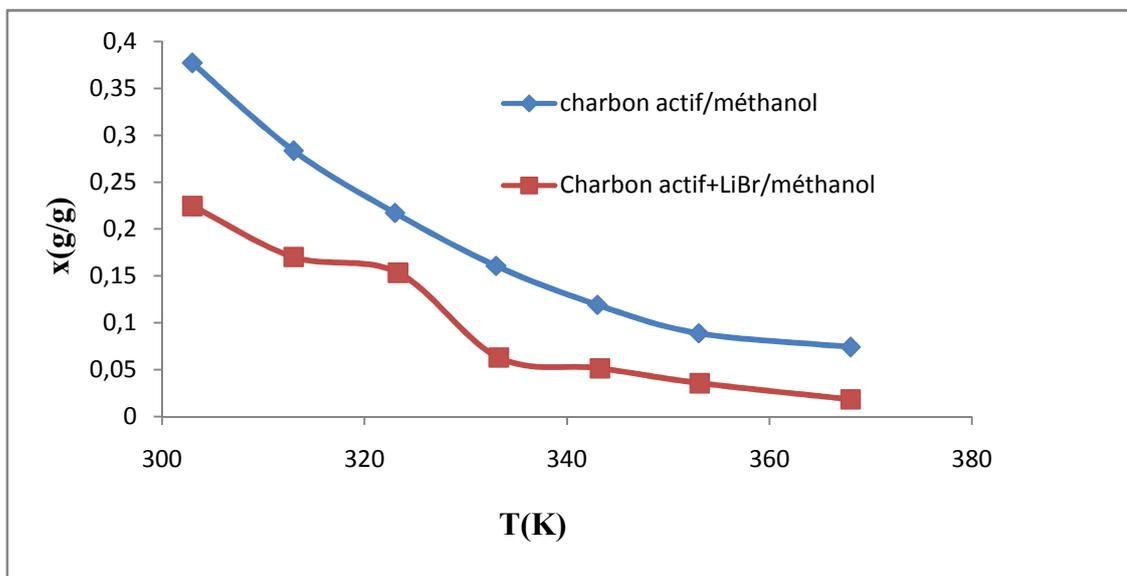
$$m_{ads} = \rho (V_{ini} - V_{fin})$$

Avec

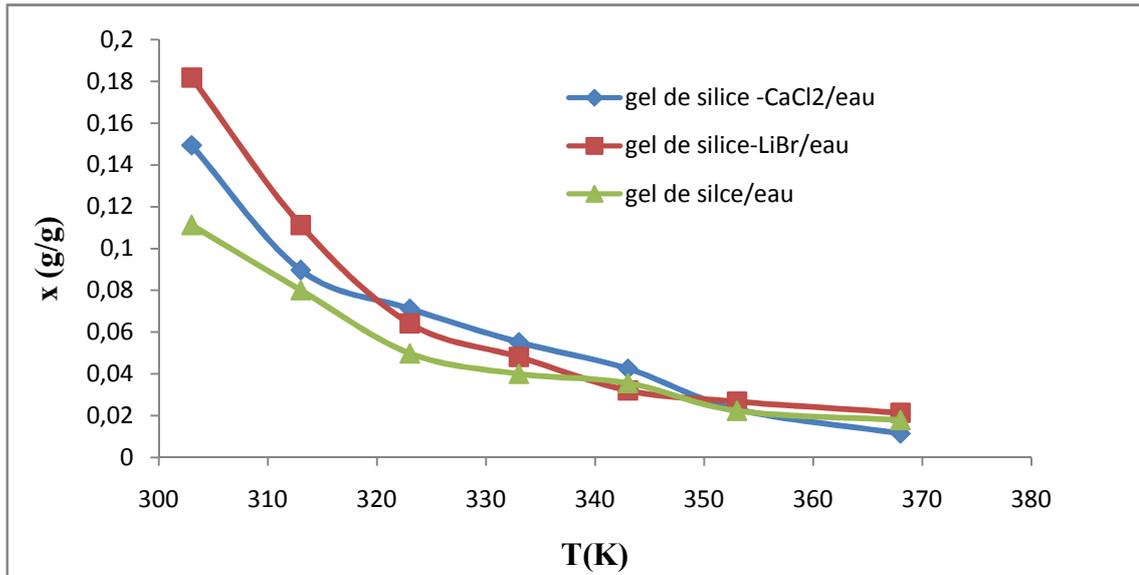
ρ : masse volumique de l'adsorbat (kg/m³)

V_{ini} : volume initial d'adsorbat dans le réservoir (m³)

V_{fin} : volume final d'adsorbat dans le réservoir (m³)



(a) : Charbon actif



(b) : Gel de silice

Figure 4.1 : Isobares d'adsorption des différents couples

La figure (4.1) montre 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- 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.

4.1.2. Détermination des paramètres du modèle d'adsorption

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

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

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

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

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

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

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

Avec :

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

Les courbes linéarisées sont illustrées par les figures (4.2), (4.3), (4.4), (4.5) et (4.6).

Les paramètres x_0 , n , k pour les différents couples sont regroupés sur le tableau (4.1).

➤ **Couple charbon actif/méthanol**

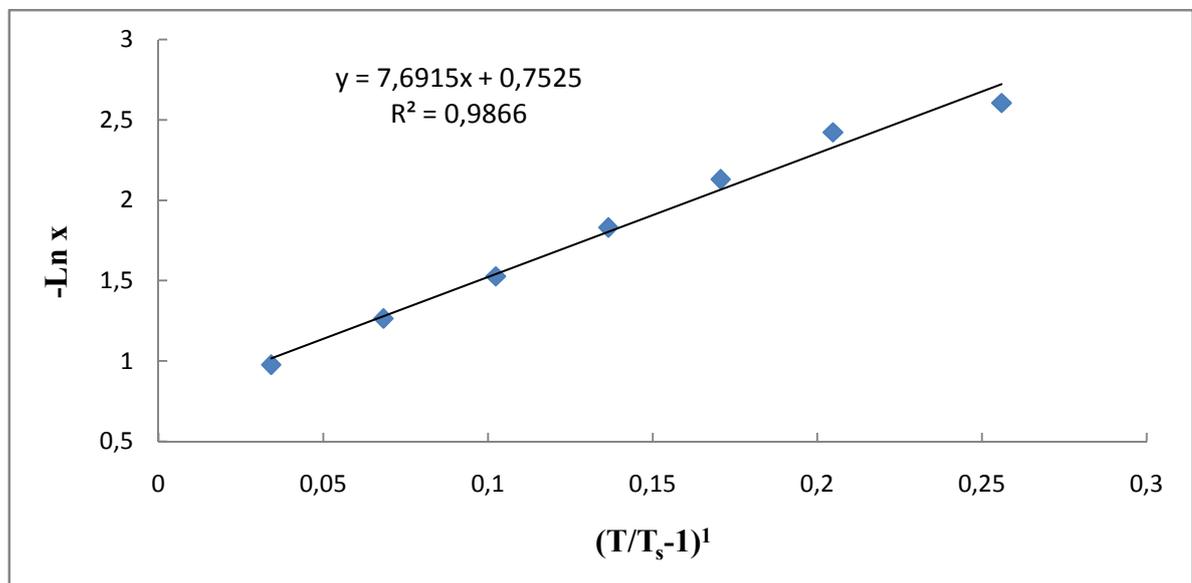


Figure 4.2: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple Charbon actif/méthanol

➤ Couple carbon actif-LiBr/méthanol

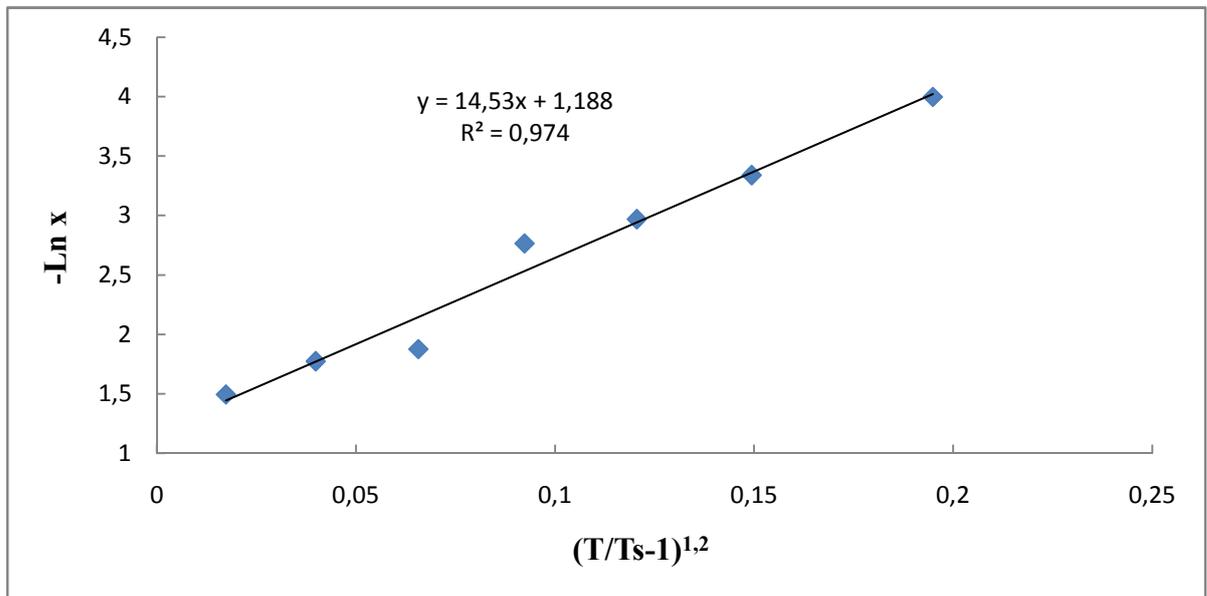


Figure 4.3: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple Charbon Actif -LiBr/méthanol

➤ Couple gel de silice/eau

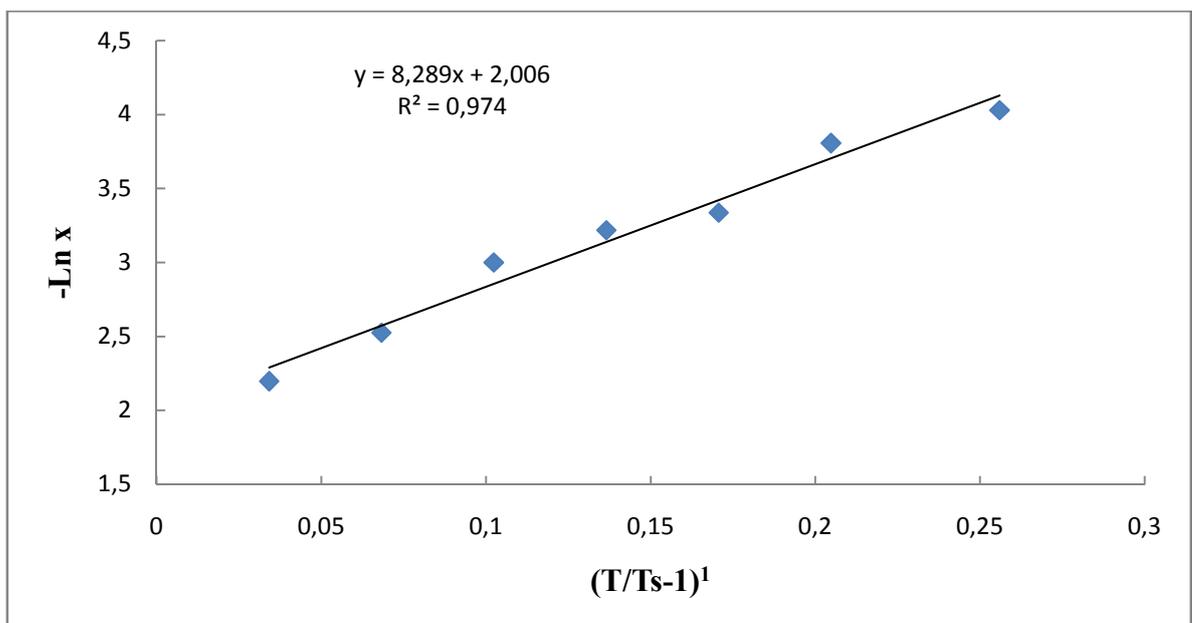


Figure 4.4: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice/eau

➤ **Couple gel de silice-CaCl₂/eau**

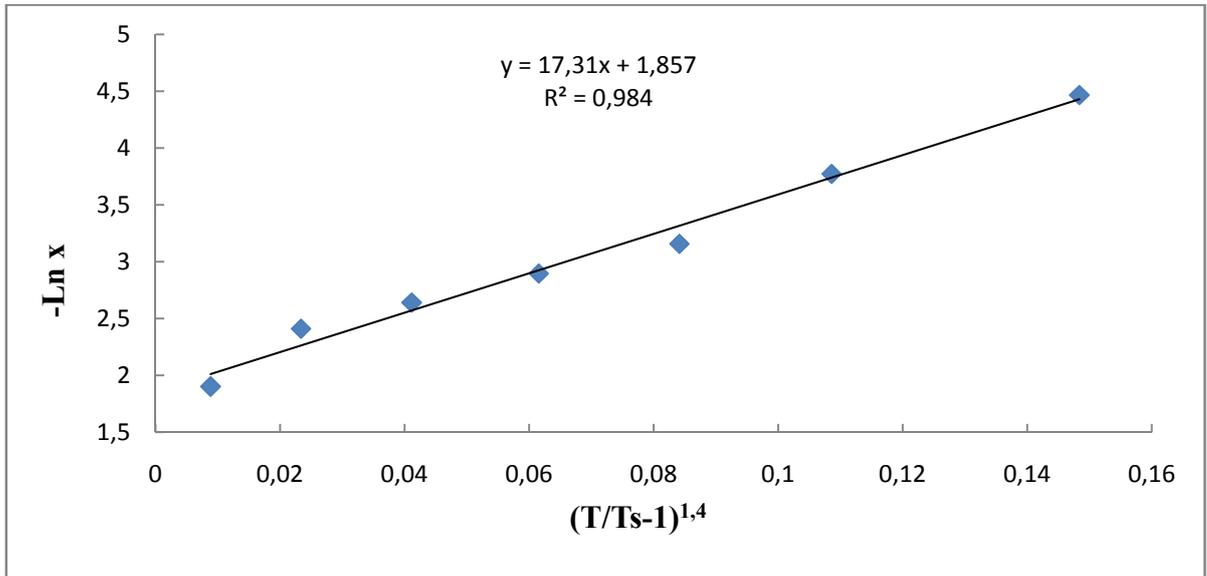


Figure 4.5: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice-CaCl₂/eau

➤ **Couple gel de silice-LiBr/eau**

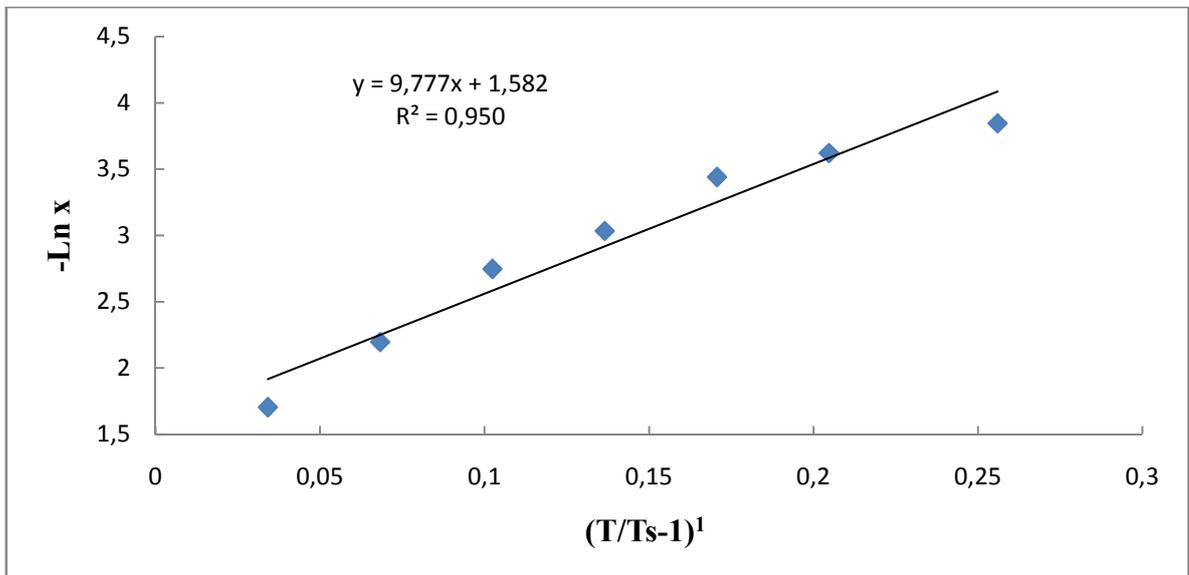


Figure 4.6: Détermination des paramètres de l'équation de D-A du couple gel de silice-LiBr/eau

Tableau 4.1: Tableau récapitulatif des résultats d'adsorption

Couples adsorbant/adsorbats	x_0 (kg /kg)	n	k
Charbon actif/méthanol	0,451	1	7,69
Charbon actif-LiBr/méthanol	0,304	1,2	14,53
Gel de silice/eau	0,134	1	8,28
Gel de silice-LiBr/eau	0,205	1	9,77
Gel de silice-CaCl ₂ /eau	0,156	1,4	17,31

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. Dans le cas du charbon actif, on peut dire que ce résultat obtenu est en accord avec ceux de divers travaux [21,25]. On remarque que la capacité d'adsorption pour les deux couples Gel de silice/eau, Gel de silice-CaCl₂/eau est faible comparé à celle des travaux antérieures; ceci peut être dû à la qualité du vide obtenu dans l'installation qui n'est pas très poussé et la capacité de rétention de l'eau par le gel de silice.

4.2. Transfert thermique

Dans ce paragraphe, on se propose de comparer l'aptitude à la conduction thermique des différents adsorbants étudiés. Pour cela, on a réalisé des expériences de cinétique thermique (régime transitoire) dans le lit d'adsorbant. Ces expériences ont été effectuées à pression atmosphérique et à pression réduite.

4.2.1. Transfert thermique à pression atmosphérique

La figure (4.7) représente la variation en fonction du temps, de la température de l'adsorbant à mi-distance entre la paroi dont la température est fixée à 60°C 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 (1, 2, 3, 4, 5) de l'Appendice C.

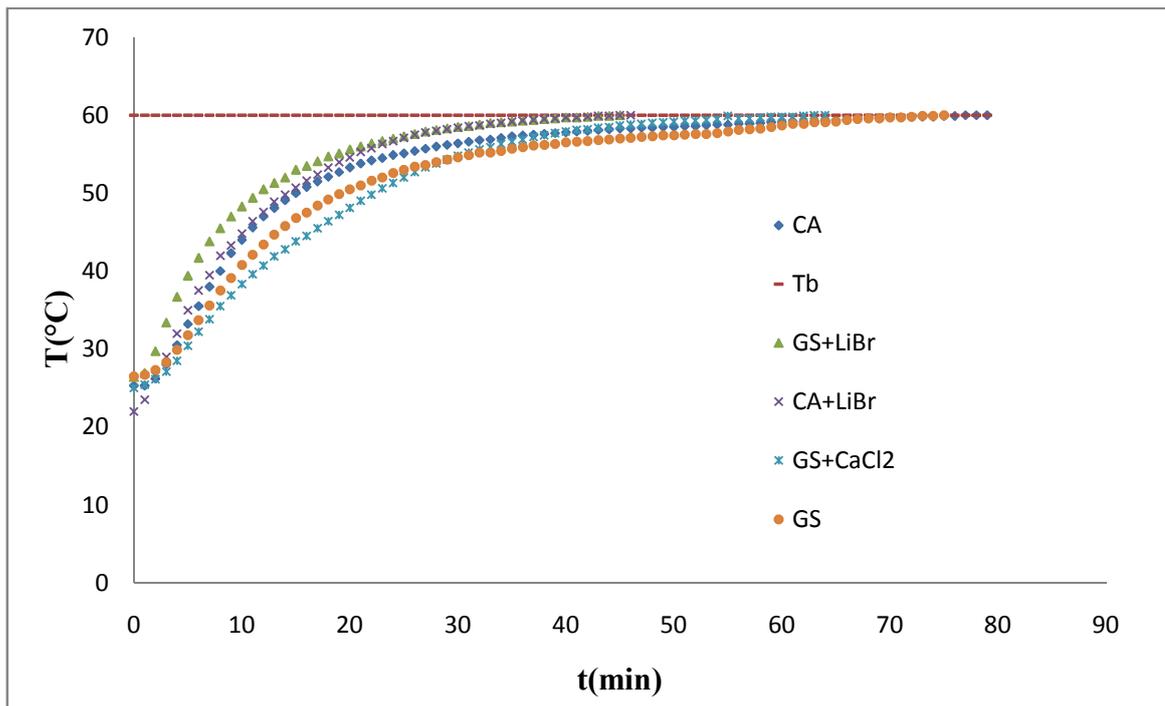


Figure 4.7 : Transfert thermique à pression atmosphérique pour les différents adsorbants

D'après le graphe, on constate que les adsorbants composites à base de LiBr sont meilleurs conducteurs de chaleur avec un léger avantage au gel de silice-LiBr. Quant aux matrices seules, c'est le charbon actif qui devance le gel de silice. Ceci s'explique par une bonne conductivité thermique du LiBr d'une part, et par la présence d'une quantité de sel plus importante dans le gel de silice.

4.2.2. Transfert thermique à pression réduite

Les mêmes expériences que les précédentes ont été réalisées à pression réduite (figure 4.8) pour éviter l'influence de la présence d'humidité et comparer les conductivités thermiques intrinsèques des différents adsorbants.

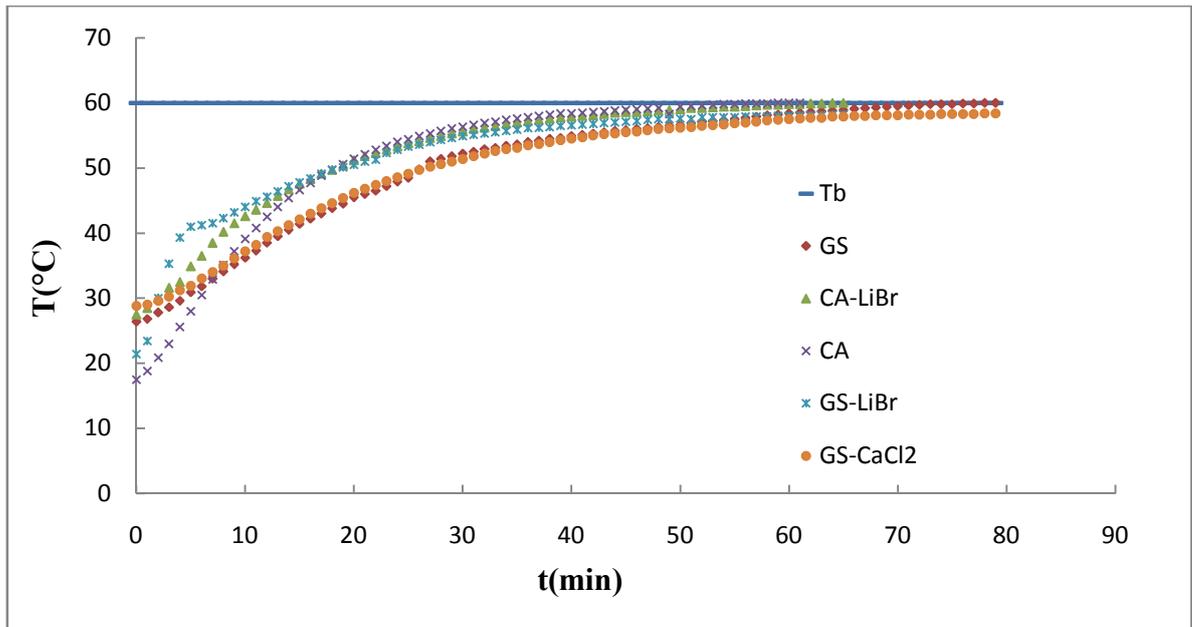


Figure 4.8 : Comparaison des conceptions thermiques à pression réduite

D'après les courbes obtenues, on constate que le composite gel de silice-LiBr reste le meilleur conducteur suivi par le charbon actif-LiBr et le charbon actif seul. Dans les deux expériences, il s'avère que la présence de CaCl_2 fait chuter la conductivité thermique de l'adsorbant.

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 (50°C). Le protocole expérimental suivi est décrit dans le chapitre 3.

Les couples adsorbants/adsorbats étudiés ici sont :

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

Les résultats expérimentaux obtenus pour la cinétique thermique et massique sont regroupés dans les tableaux 1, 2, et 3 situés dans l'Appendice D et illustrés par les figures (4.9), (4.10) et (4.11). Dans ces expériences, nous avons mesuré la température dans le lit d'adsorbant à deux profondeurs différentes à savoir $Z_1=15\text{mm}$ (T_1) et $Z_2=35\text{mm}$ (T_2) en précisant que les vapeurs d'adsorbat arrivent par le haut ($z=0$).

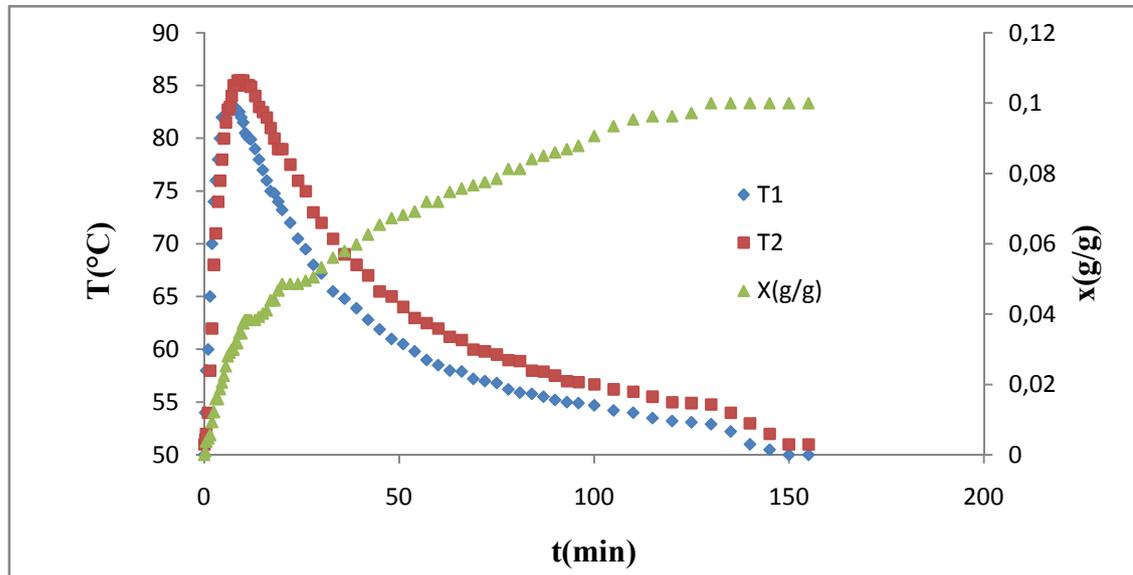


Figure 4.9: Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour le couple charbon actif-LiBr /méthanol

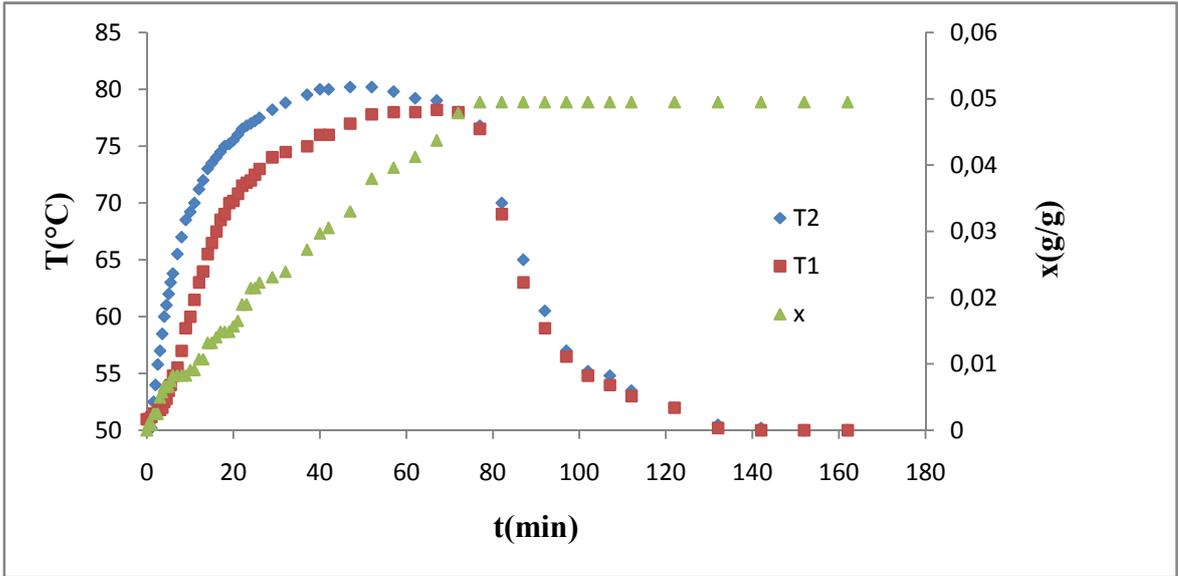


Figure 4.10: Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour le couple gel de silice -LiBr /eau

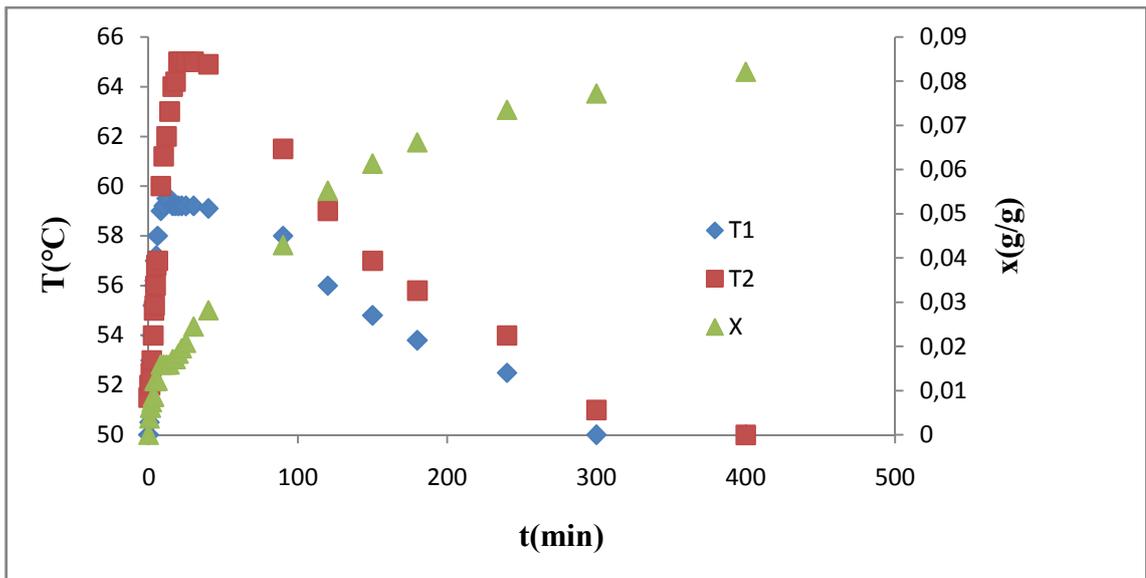


Figure 4.11 : Cinétique thermique et massique à température de paroi fixée pour le couple gel de silice /eau

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.

Au début de l'adsorption, c'est la température près de la surface ($Z_1=15\text{mm}$) qui augmente en premier ce qui prouve l'existence d'une résistance dans le lit d'adsorbant. Dans le cas des couple charbon actif-LiBr/méthanol Gel de silice/eau, les deux courbes de température s'inversent et T_2 devient supérieur à T_1 jusqu'à l'équilibre. Ce phénomène s'explique comme suit :

Au démarrage du processus d'adsorption qui est exothermique, ce sont les premières couches qui adsorbent et donc, qui s'échauffent. En s'échauffant, elles s'approchent de l'état d'équilibre avec le réservoir de réfrigérant et ont tendance à adsorber moins. Les couches inférieures étant plus froides vont avoir tendance à adsorber plus; elles adsorbent les vapeurs qui viennent du réservoir et qui traversent les premières couches et en raison du

déséquilibre qui existe entre ces couches, elles adsorbent une partie du réfrigérant déjà adsorbé par les premières. Après l'inversion, la température près de la surface restera toujours inférieure à celle mesurée plus bas.

Dans le cas du couple Gel de silice-LiBr/eau, ce phénomène n'apparaît pas et ceci est sans doute dû à de mauvaises conditions expérimentales. En effet, l'allure de x en fonction du temps n'est de type logarithmique comme prévu et l'équilibre massique est atteint brutalement.

Pour faire une comparaison entre les différents couples, nous avons groupé les courbes de la température T_2 sur la figure (4.12) et celles de la cinétique d'adsorption sur la figure (4.13). La température maximale atteinte par le charbon actif-LiBr (85°C) est supérieure à celle des autres adsorbants, suivie par le gel de silice-LiBr (80°C) et du gel de silice (65°C). Ceci est dû à une cinétique d'adsorption plus rapide et une quantité de réfrigérant adsorbé plus importante pour le premier.

Pour les deux autres couples, c'est la cinétique d'adsorption qui l'emporte puisque les quantités adsorbées diffèrent peu.

Par ailleurs, on constate que l'équilibre thermique est atteint au bout de 150 minutes pour le composite charbon actif-LiBr, 132 minutes pour le gel de silice-LiBr et enfin 300 minutes le gel de silice-eau. Cela s'explique par les différences entre les vitesses d'adsorption et la conductivité thermique des adsorbants puisque le phénomène de transfert de chaleur l'emporte sur le phénomène de transfert de masse.

Le décalage du pic de température est dû à la différence de vitesse d'adsorption.

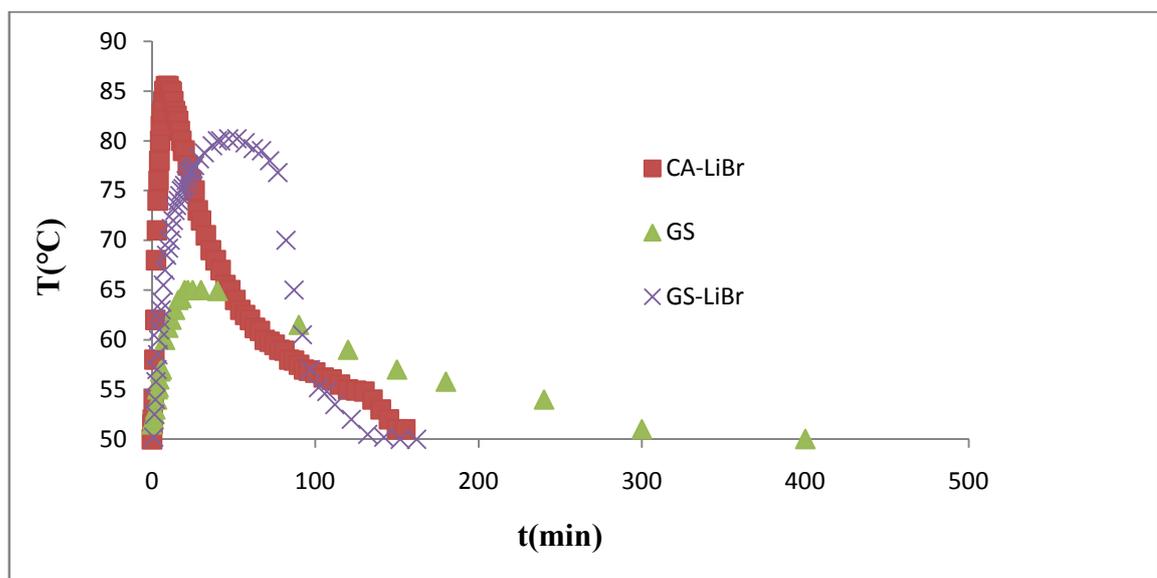


Figure 4.12: Résultats de la cinétique thermique lors de l'adsorption pour 3 couples

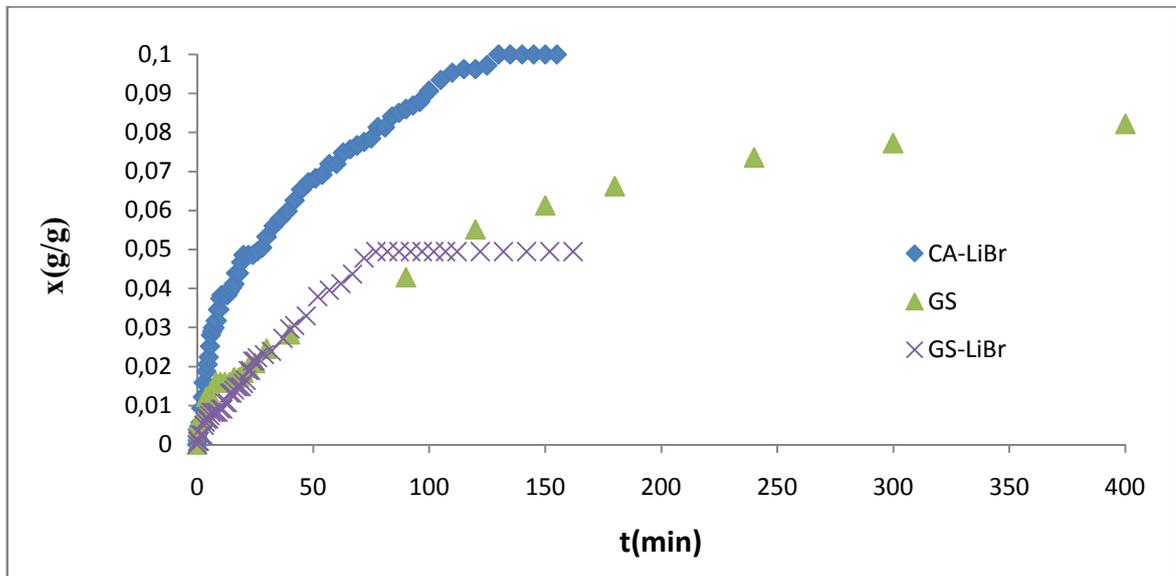


Figure 4.13 : Résultats de la cinétique d'adsorption pour 3 couples

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 $(-1/T)$.

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

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

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

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 ($^{\circ}\text{C}$)

Les valeurs de A, B et C , pour les adsorbats utilisés, figurent sur le tableau (4.2).

Tableau 4.2 : Paramètres de l'équation d'Antoine

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

Les résultats obtenus figurent sur le tableau de l'Appendice E. Nous avons représenté, à titre d'exemple, sur la figure (4.14), les courbes obtenus avec le couple charbon actif-LiBr/méthanol.

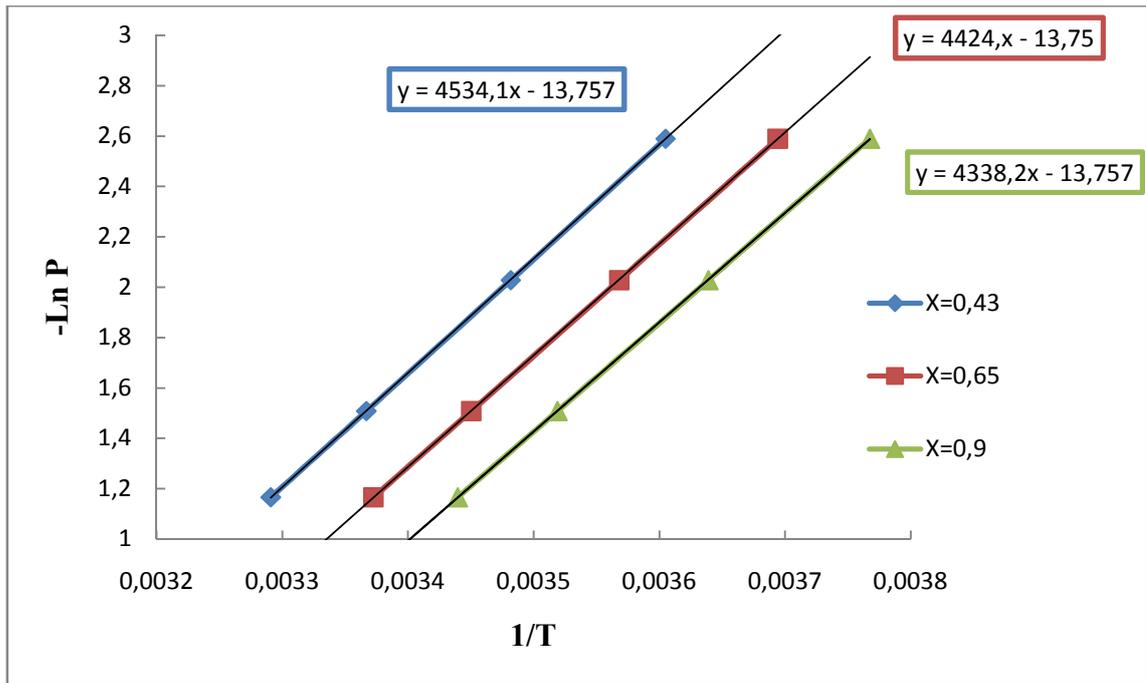


Figure (4.14) : Diagramme de Clapeyron pour le couple charbon actif-LiBr/méthanol

A partir de ces graphes, on tire les équations des isostères ainsi que les chaleurs d'adsorption regroupées sur le tableau (4.3).

Tableau 4.3 : Chaleurs isostériques d'adsorption

Adsorbant/adsorbat	x (kg/kg)	Equation des droites	h_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	$h_{ads moy}$ (kJ.mol ⁻¹)
Gel de silice-CaCl ₂ /eau	0,03	$y = 5721 x - 14,52$	47,52	45,15
	0,1	$y = 5455 x - 14,52$	45,31	
	0,43	$y = 5132 x - 14,52$	42,63	
Gel de silice-LiBr/eau	0,03	$y = 6411 x - 14,52$	53,25	47,39

	0,1	$y = 5751 x - 14,52$	47,77	
	0,43	$y = 4952 x - 14,52$	41,13	
Gel de silice /eau	0,03	$y = 6326 x - 14,52$	52,55	45,63
	0,1	$y = 5548 x - 14,52$	46,09	
	0,43	$y = 4605 x - 14,52$	38,25	
Charbon actif/méthanol	0,43	$y = 4654 x - 13,75$	38,66	36,74
	0,65	$y = 4406 x - 13,75$	36,60	
	0,9	$y = 4210 x - 13,75$	34,97	
Charbon actif- LiBr/méthanol	0,43	$y = 4534 x - 13,75$	37,66	36,81
	0,65	$y = 4424 x - 13,75$	36,75	
	0,9	$y = 4338 x - 13,75$	36,03	

D'après les résultats obtenus, on remarque que les chaleurs d'adsorption des cinq 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 Waals.

La figure (4.14) montre des relations entre $\ln(P)$ et $1/T$, pour des taux de recouvrement constants, linéaires pour les couples étudiés dans le présent travail. On constate que dans le domaine des quantités adsorbées étudié, c'est le couple gel de silice-LiBr/eau qui possède la chaleur isostérique d'adsorption la plus élevée.

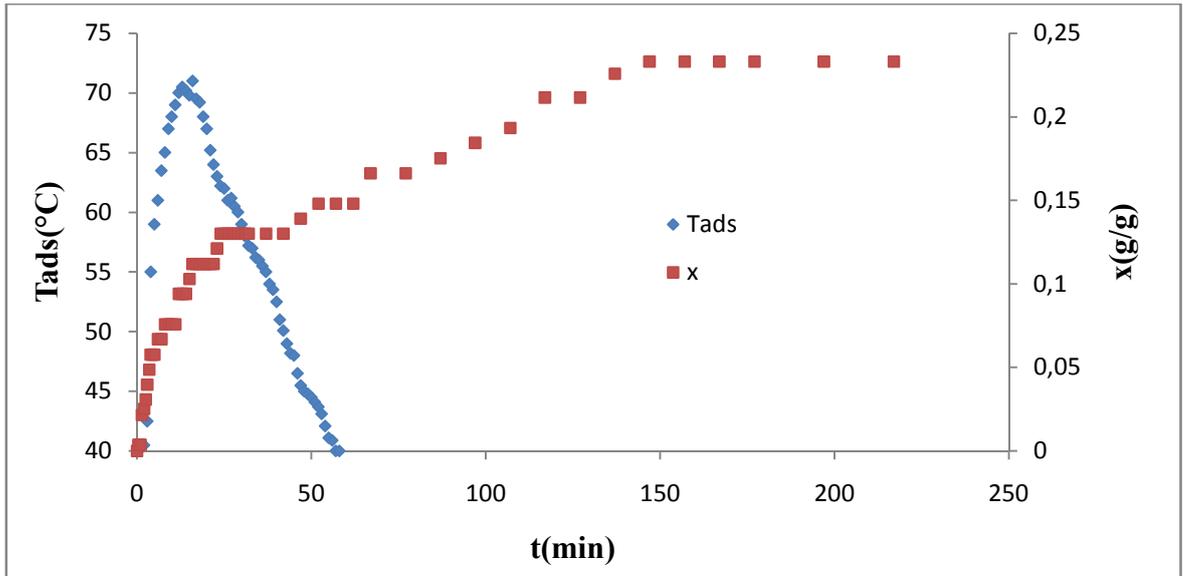
4.5. Production de froid

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 fixée par la température ambiante et celle de l'adsorbant est fixée à 40°C.

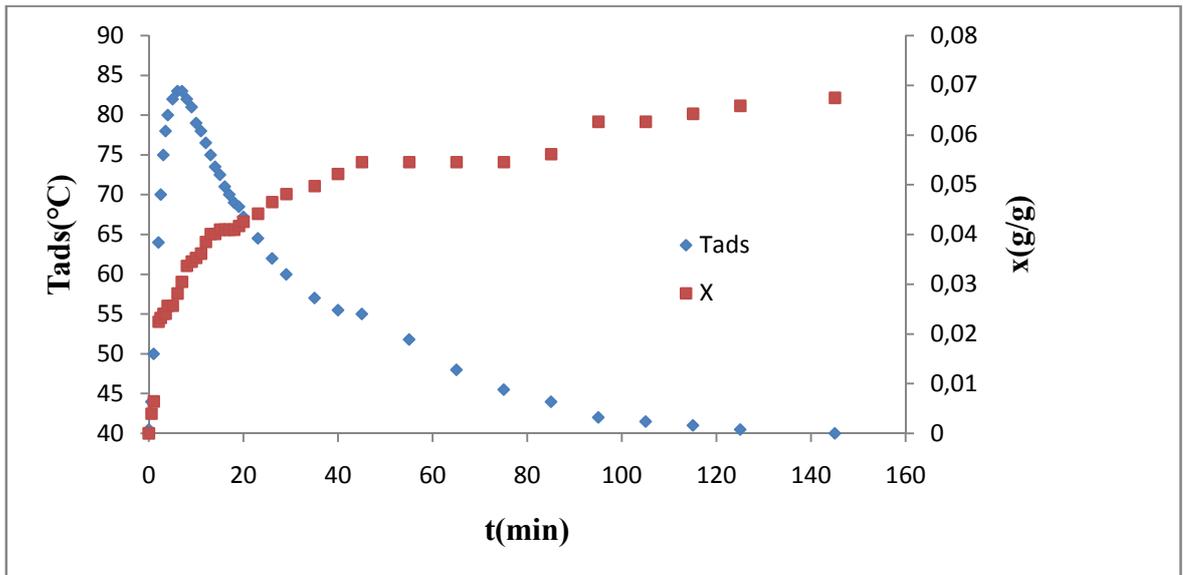
Dans cette expérience, nous avons travaillé avec les couples suivants :

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

Les résultats obtenus (Appendice F) portent sur l'évolution de 3 paramètres (x , température de l'adsorbant T et celle de l'évaporateur $T_{év}$). Les figures (4.15), (4.16) et (4.17) représentent les évolutions, en fonction du temps de x et T . Dès le démarrage de l'adsorption, la température de l'adsorbant augmente très rapidement, passe par un maximum puis diminue plus ou moins rapidement. La décroissance commence au moment où la vitesse d'adsorption diminue. A titre de comparaison, nous avons tracé sur le même graphe, l'évolution de x figure (4.21) et l'évolution de T figure (4.22).



**Figure (4.15) : Cinétique thermique et massique lors de la production de froid
(Charbon actif/méthanol)**



**Figure (4.16) : Cinétique thermique et massique lors de la production de froid
(Charbon actif-LiBr/méthanol)**

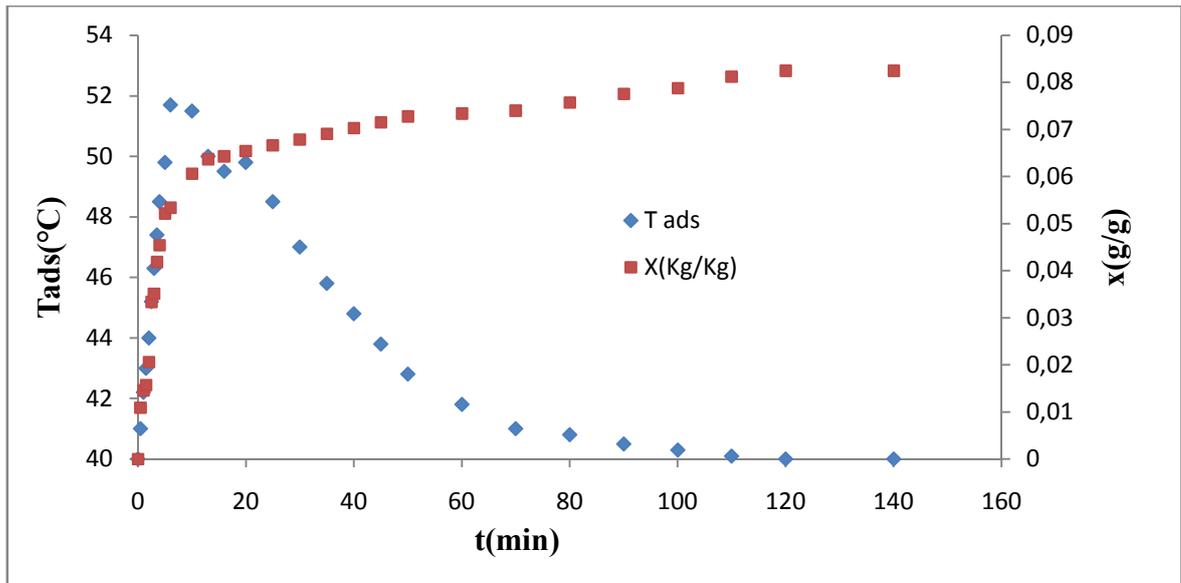


Figure (4.17) : Cinétique thermique et massique lors de la production de froid (Gel de silice/eau)

Concernant la production de froid, nous avons représenté l'évolution de $T_{\text{év}}$ pour les trois couples, sur les figures (4.18), (4.19) et (4.20) et à titre de comparaison, nous les avons regroupés, sur la figure (4.23). On constate qu'avec le couple charbon actif/méthanol, la température de l'évaporateur passe de 26 à 9°C, soit une différence de température de 17°C, suivi par le couple charbon actif-LiBr/méthanol avec une différence de 12,5°C puis du couple gel de silice/eau avec 9,5°C d'écart. Il est donc clair que les couples utilisant le charbon produisent plus de froid. 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 charbon actif-LiBr/méthanol avec une diminution de température de 21,6 jusqu' 9,5°C malgré une quantité de réfrigérant adsorbée légèrement plus faible pour le couple gel de silice/eau. Ceci ne peut s'expliquer que par une mauvaise isolation thermique de l'évaporateur.

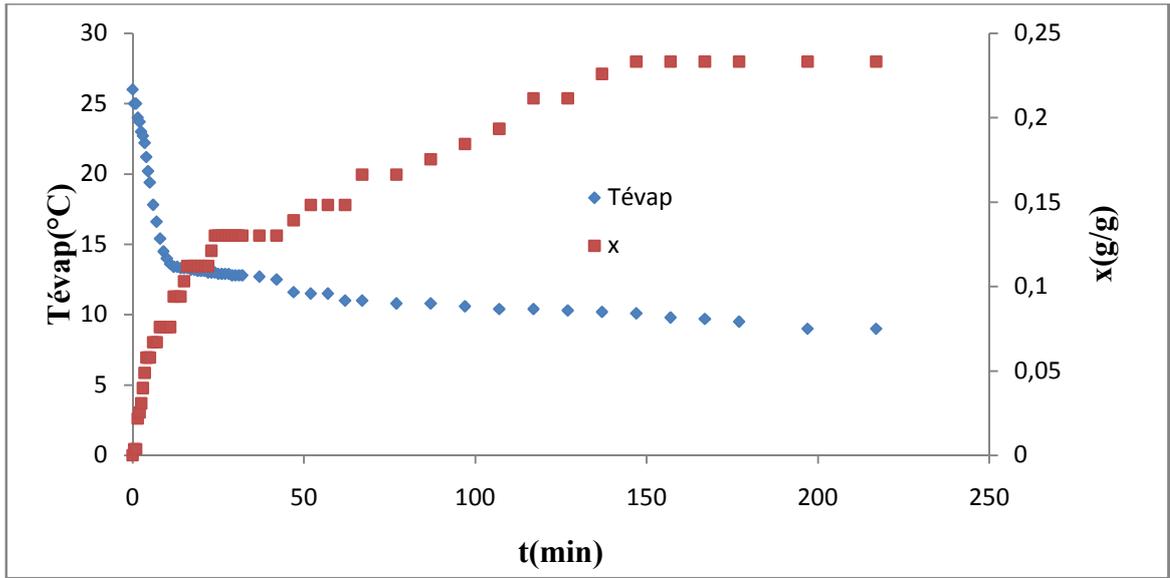


Figure (4.18) : Cinétique d’adsorption et variation de la température de l’évaporateur durant la production de froid Charbon actif/méthanol

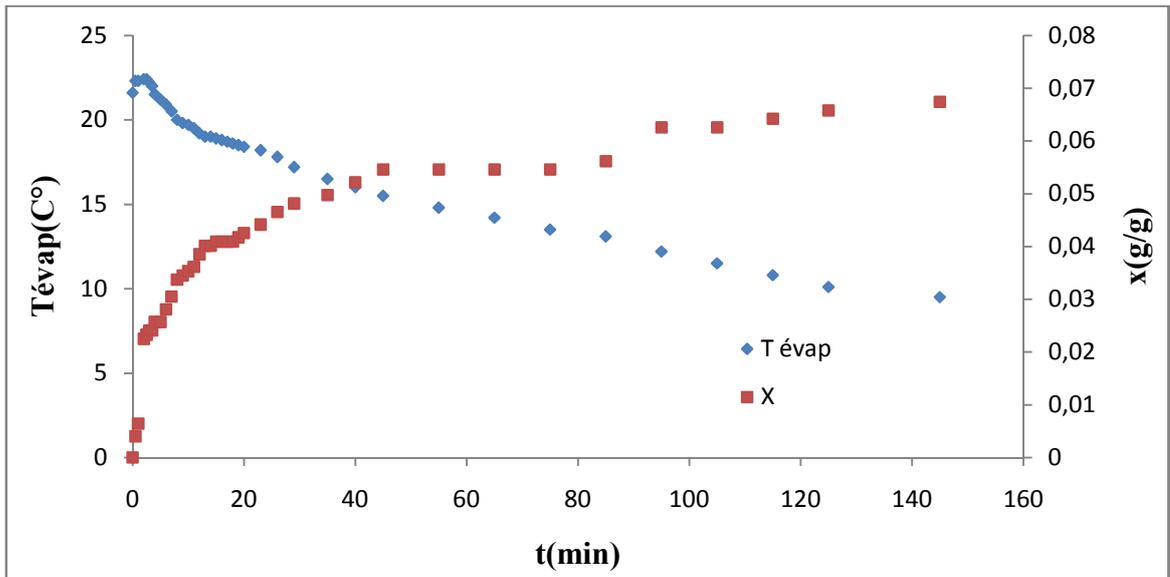


Figure (4.19) : Cinétique d’adsorption et variation de la température de l’évaporateur durant la production de froid Charbon actif-LiBr/méthanol

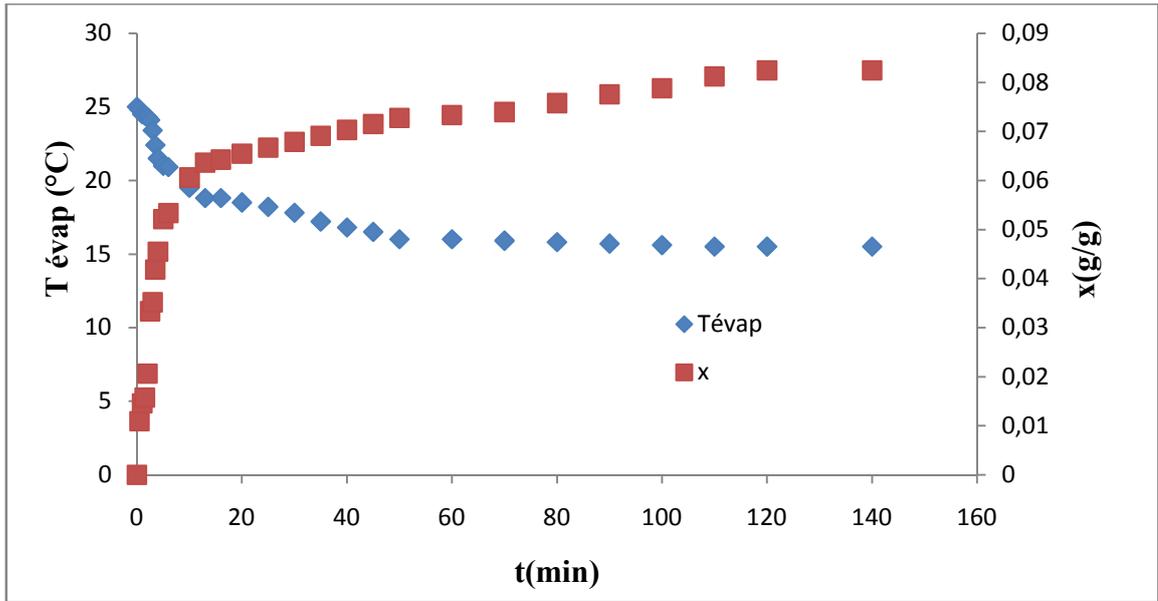


Figure (4.20) : Cinétique d’adsorption et variation de la température de l’évaporateur durant la production de froid gel de silice/eau

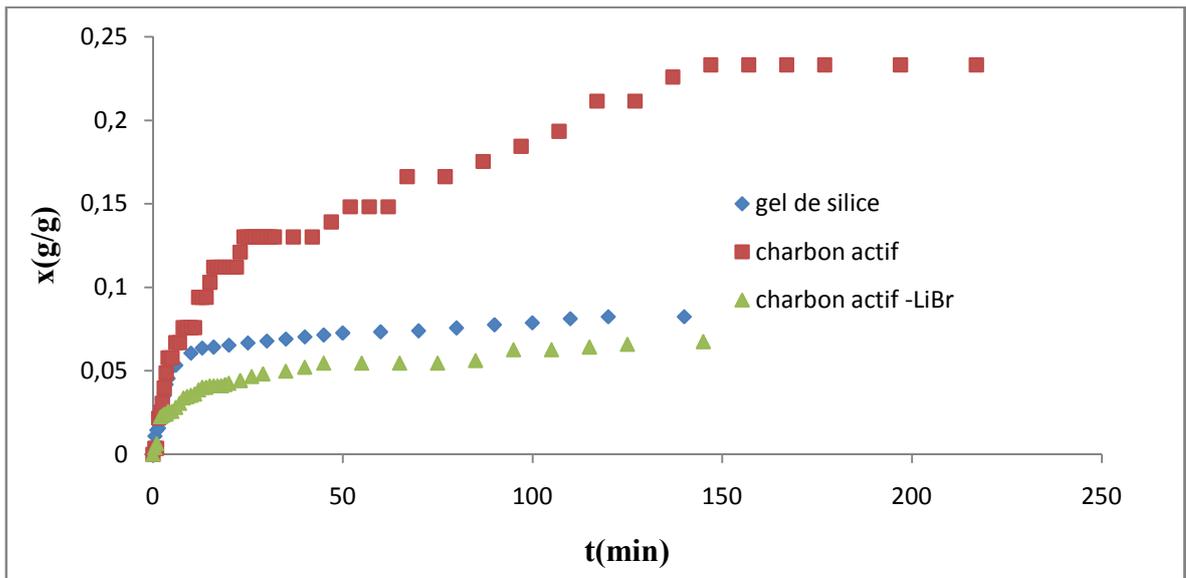


Figure (4.21) : Cinétique d’adsorption durant la production du froid

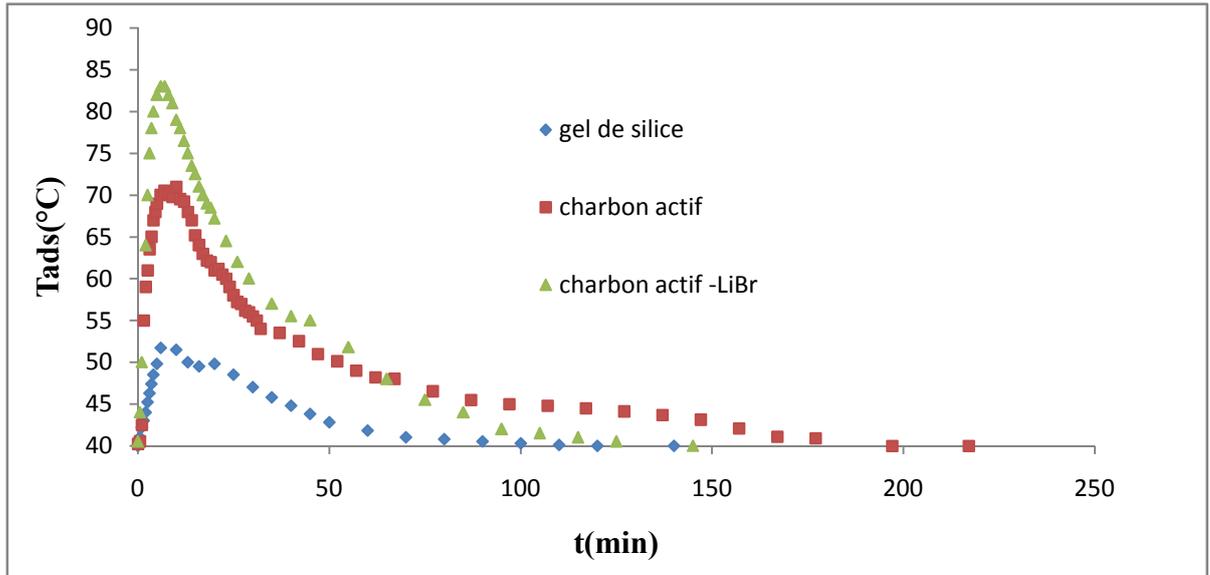


Figure (4.22) : Cinétique thermique durant la production du froid

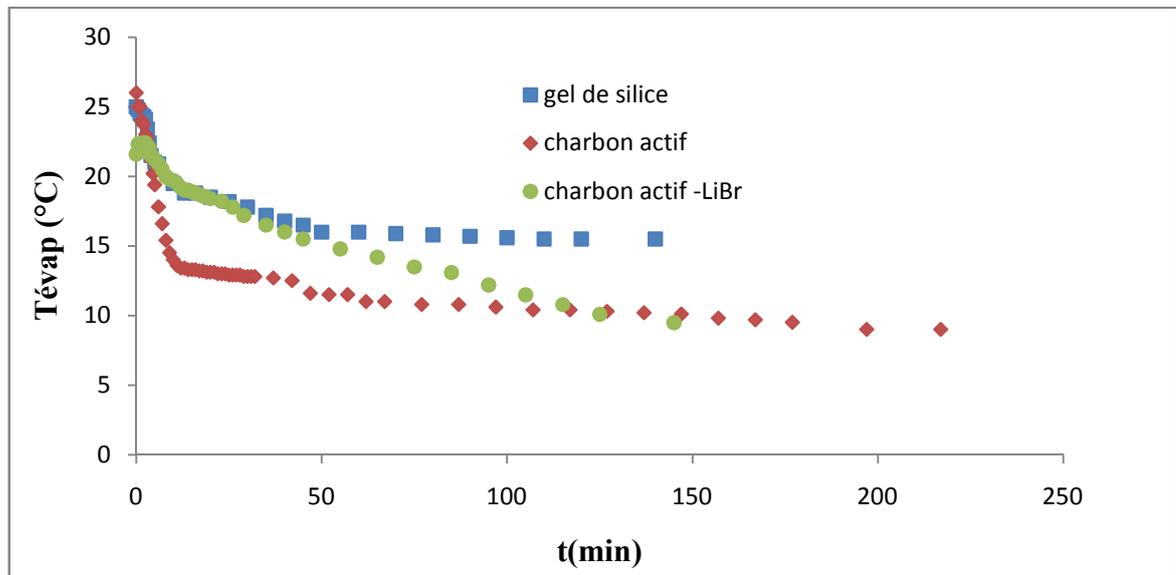


Figure (4.23) : Variation de la température de l'évaporateur en fonction du temps

4.5.1. Mesure de la quantité de froid produite

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

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

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 :

ρ : masse volumique du réfrigérant (kg/m^3)

ΔV : volume de réfrigérant évaporé ou adsorbé (m^3)

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

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

a) Charbon actif /méthanol

$$Q_{fr} = \rho * \Delta V * L_v = 791,5 * 12,3 * 10^{-6} * 1102$$

$$Q_{fr} = 10,73 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{10,73 * 10^3}{43,8}$$

$$q_{fr} = 244,98 \text{ J/g}$$

b) Gel de silice/eau

$$Q_{fr} = \rho * \Delta V * L_v = 1000 * 13,6 * 10^{-6} * 2258$$

$$Q_{fr} = 30,7088 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{30,709 * 10^3}{165}$$

$$q_{fr} = 186,11 \text{ J/g}$$

d) charbon actif - LiBr /méthanol

$$Q_{fr} = \rho * \Delta V * L_v = 791,5 * 8,4 * 10^{-6} * 1102$$

$$Q_{fr} = 7,33 \text{ kJ}$$

Par rapport à l'unité de masse :

$$q_{fr} = \frac{Q_{fr}}{m} = \frac{7,33 \cdot 10^3}{98,6}$$

$$q_{fr} = 74,34 \text{ J/g}$$

Sur le tableau (4.4), nous avons regroupé les résultats obtenus.

Tableau 4.4 : Quantité de froid produite avec les différents couples

Couple adsorbant/adsorbat	Quantité de froid produite Q_{fr} (kJ)	Quantité de froid rapportée à l'unité de masse q_{fr} (J/g)
charbon actif /méthanol	10,73	244,98
gel de silice/eau	30,7088	186,11
charbon actif-LiBr/méthanol	7,33	74,34

A partir des résultats obtenus qui sont résumés sur le tableau (4.4) ci-dessus, on conclut que la quantité de froid produite par unité de masse d'adsorbant par le couple charbon actif/méthanol est plus importante que celle des autres couples. Le couple gel de silice/eau vient en deuxième position, suivi par le couple charbon actif-LiBr/méthanol.

4.6. Caractérisation des adsorbants

Afin de vérifier les modifications apportées à nos adsorbants après imprégnation, nous effectués quelques analyses physiques dont les résultats sont présentés ci-dessous.

4.6.1. Fluorescence des rayons X (XRF)

L'imprégnation des sels dans les adsorbants a été prouvée par la mesure de la conductivité électrique de la solution d'imprégnation avant et après l'opération ainsi que par les essais de conduction thermiques.

Ce qu'était confirmé par Fluorescence des rayons X (XRF)

Les tableaux ci-dessus regroupent les résultats des analyses par XRF qui donnent les fractions massiques des différents éléments de l'adsorbant.

Les résultats montrent bien la présence des ions des sels utilisés sauf le Li^+ qui n'apparaît pas sur le tableau parce qu'il est situé au-dessus du fluor.

Tableau (4.5) : Résultats des analyses par XRF sur le Gel de silice

Elément	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Co
% massique	0,520	89,714	0,925	4,215	0,904	0,794	0,114	0,071	2,611
Elément	Zn	As	Br	Sr	Zr	Nd	Re	Pb	
% massique	0,015	0,001	0,062	0,003	0,035	0,005	0,001	0,011	

Tableau (4.6) : Résultats des analyses par XRF sur le Gel de silice-CaCl₂

Elément	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Co
% massique	0,294	27,124	0,55	2,111	39,16	29,23	0,068	0,041	1,005
Elément	Cu	Zn	As	Br	Sr	Zr	Nd	Re	Pb
% massique	0,009	0,012	0	0,341	0,013	0,028	0	0,001	0,007

Tableau (4.7) : Résultats des analyses par XRF sur le Gel de silice-LiBr

Elément	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Co	Br	Lu
% massique	3,131	17,514	0,502	2,498	0,265	0,238	0,022	0,018	0,276	75,525	0,012

4.6.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons réalisé des analyses par diffraction RX sur le charbon actif seul (figure 4.24) et sur le charbon actif imprégné (figure 4.25). Le premier diffractogramme possède des bandes caractéristiques de la structure amorphe de celui-ci avec un seul pic correspond une distance basale $2\theta=50,33$ dû à une contamination de l'adsorbant par le gel de silice. Le second diffractogramme présente des pics caractéristiques d'une structure cristalline correspondant à la présence de LiBr pour $2\theta=18,59$ et $2\theta=26,37$.

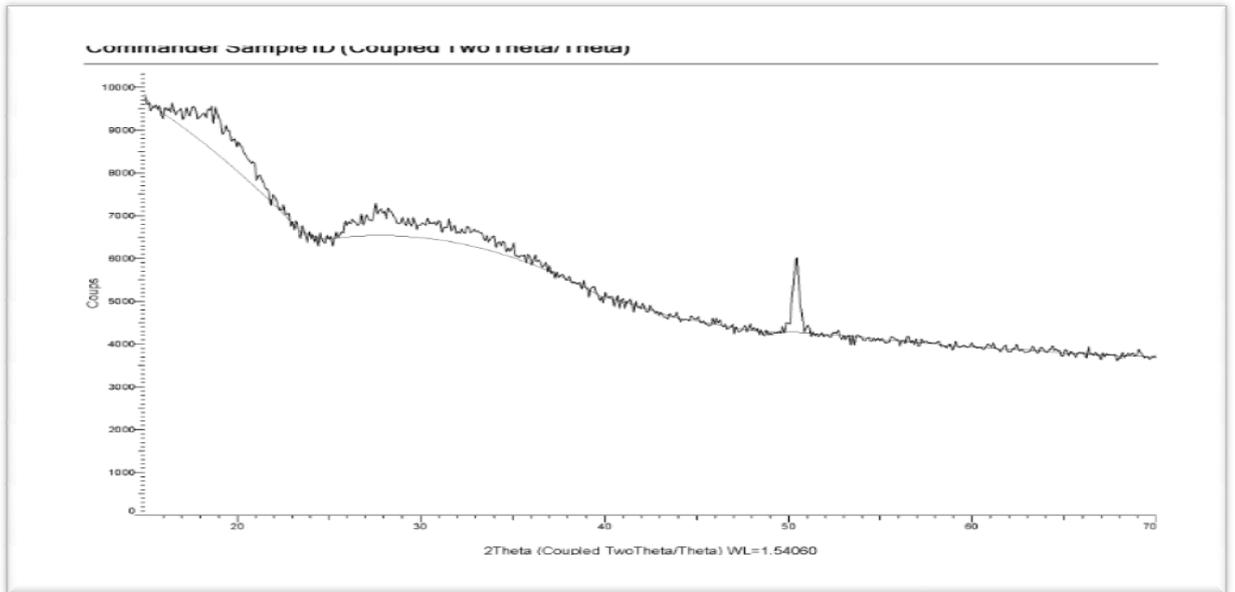


Figure (4.24) : Diffractogramme du charbon actif

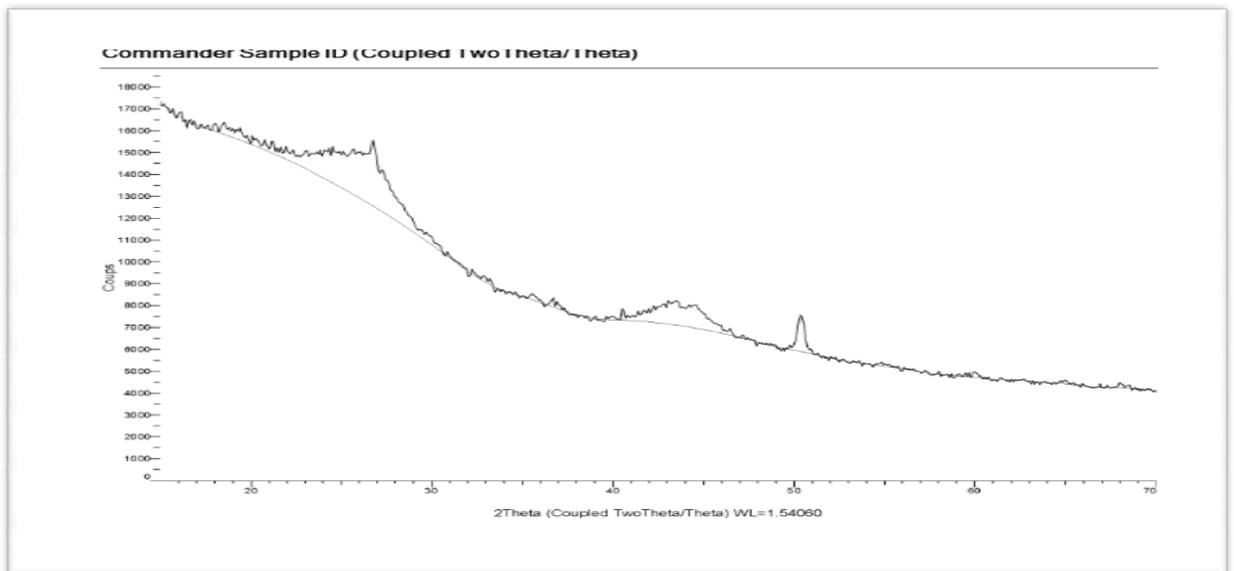


Figure (4.25) : Diffractogramme du charbon actif-LiBr

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] j.Mrowiec-Bilaon,A.I.Lachowski,A.B.Jarzebski,L.G.Gordeeva,and Y.I.Aristov,<<SiO₂-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] A review on adsorption heat pump: Problems and solutions.HasanDemir^a, MoghtadaMobedi^b, SemraUlku^a.Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 2381–2403.
- [11] catalyse de contact conception, préparation et mise en ouvre des catalyseurs industriels par J.F.LE PAGE, (8.9).
- [12] F. Rouquerol, Textures des solides poreux ou divisés. Technique de l'ingénieur, P 3645, PP 1-14, 1982.

- [13] Chems. Eddine Chitour, physico-chimie de surfaces, Vol 2, les interfaces gaz –solide et liquide-solide.
- [14] A Mimet. Etude théorique et expérimentale d'une machine frigorifique à adsorption d'ammoniac sur charbon actif, thèse de doctorat. FPMS Mons, Belgique 1991.
- [15] G. Couderec, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux, thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [16] E. Passos, Etude des couples Charbon actif – Méthanol et de leur application à la réfrigération solaire PhD. Thesis, federal Polytechnic College of Lausanne, Switzerland, 1986.
- [17] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [18] L. M. SUN, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, J 2 730 Techniques de l'Ingénieur, 2003, pp 1-20.
- [19] 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.
- [20] 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 .
- [21] A review on adsorption working pairs for refrigeration 518-534.
- [22] Ding Y., Alpay E., Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, Chemical Engineering Science, 2000, 55, 3461-3474.
- [23] 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.

- [24] A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. HasanDemir^a, MoghtadaMobedi^b, SemraUlku^a. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 2381–2403.
- [25] Study on new solid adsorption refrigeration pair: Active Carbon Fiber-Methanol Shanghai Jiao Tong University, Shaighai 200030 People's Republic of China.
- [26] 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
- [27] 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.
- [28] Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part I. Design and performance prediction. D.C. Wang^a, Z.Z. Xia^a, J.Y. Wu^{a,*}, R.Z. Wang^{a,1}, H. Zhai^a, W.D. Dou^b International Journal of Refrigeration 28 (2005) 1073–1083.
- [29] Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part II. Experimental study D.C. Wang^a, Z.Z. Xia^a, J.Y. Wu^{a,*}, R.Z. Wang^{a,1}, H. Zhai^a, W.D. Dou^b. International Journal of Refrigeration 28 (2005) 1084–1091.
- [30] Huang^{a,*}, Toshinari Oike^b, Fujio Watanabe^b, Yugo Osaka^c, Noriyuki Kobayashi^a, Masanobu Hasatani^b, Development research on composite adsorbents applied in adsorption heat pump. Hongyu, Applied Thermal Engineering 30 (2010) 1193–1198.
- [31] Vaibhav N. Deshmukh^{#1}, Satishchandra V. Joshi^{*2}, REVIEW: USE of COMPOSITE ADSORBENTS in ADSORPTION REFRIGERATION. INTERNATIONAL JOURNAL OF INNOVATIVE TECHNOLOGY & CREATIVE ENGINEERING (ISSN: 2045-8711), VOL.2 NO.1 JANUARY 2012.
- [32] Angelo Freni^{a,*}, Alessio Sapienza^a, Ivan S. Glaznev^b, Yuriy I. Aristov^b, Giovanni Restuccia^a, Experimental testing of a lab-scale adsorption chiller using a novel selective water sorbent “silica modified by calcium nitrate”, International Journal of Refrigeration 35 (2012) 518-524.
- [33] Mikio Kumita^{a,*} Masaki Meiwa^a, Keisuke Watanabe^a, Akio Kodama^b, Preparation of calcium chloride-anodized aluminum composite for water vapor sorption, Applied Thermal Engineering xxx (2012) 1-6

- [34] Larisa G. Gordeeva^{a,*}, Alexandra D. Grekova^{a,b}, Tamara A. Krieger^a, Yuriy I. Aristov^a, Adsorption properties of composite materials (LiCl + LiBr)/silica, *Microporous and Mesoporous Materials* 126 (2009) 262–267.
- [35] J.G.Ji^{a,b}, R.Z. Wang^{a,*}, L.X. Li^b, New composite adsorbent for solar-driven fresh water production from the atmosphere, *Desalination* 212 (2007) 176–182.
- [36] G.Restuccia^{a,*}, A. Freni^a, S. Vasta^a, Yu Aristov^b, Selective water sorbent for solid sorption chiller: experimental results and modeling, *International Journal of Refrigeration* 27 (2004) 284–293.
- [37] Saha BB, Chakraborty A, Koyama S, AristovYuI. A new generation cooling device employing CaCl₂ -in-silica gel–water system. *Int J Heat Mass Trans* 2009;52:516-24.

INTRODUCTION GENERALE

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

L'économie d'énergie, la protection de l'environnement et le développement durable sont des thèmes de préoccupation du monde contemporain dans le 21^{ème} siècle.

La croissance des problèmes écologiques liés à l'utilisation des CFC et HCFC a créé des conditions favorables pour le développement des technologies vertes pour les systèmes de réfrigération et de pompes à chaleur à adsorption.

L'intérêt de ce genre de machines réside dans le fait qu'elles peuvent facilement fonctionner avec une énergie renouvelable telle que l'énergie solaire. Depuis les années 80 à nos jours, elles font l'objet de très nombreuses recherches sur tous les continents.

Les recherches actuelles s'intéressent à la mise en œuvre de nouveaux couples adsorbant/adsorbat pour améliorer les performances de ces machines.

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 une matrice adsorbant avec un sel hygroscopique ou autre pour former un adsorbant composite avec de nouvelles propriétés. Le chlorure de calcium (CaCl_2) est souvent choisi pour l'imprégnation et l'eau est utilisée comme adsorbat car le CaCl_2 possède une forte affinité pour l'eau et 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 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 (LiBr, LiCl, 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 nous proposons de réaliser une étude expérimentale composée de deux parties. La première concerne la préparation d'adsorbants composites et la deuxième porte sur les essais d'adsorption et l'étude du transfert de chaleur et de masse lors du processus d'adsorption ainsi qu'une application pour la production de froid. Nous avons choisi comme matrice un charbon actif et un gel de silice et comme sels d'imprégnation, le CaCl_2 et le LiBr . L'eau et le méthanol ont été choisis comme adsorbats à cause de leur affinité envers les adsorbants et particulièrement le caractère hydrophile du gel de silice comme le montrent plusieurs études [3, 4, 5].

Ce mémoire est composé de quatre parties :

- ✚ Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption et ses applications énergétiques.
- ✚ 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.
- ✚ Le troisième chapitre sera consacré à la description du montage expérimental, la méthode de préparation des adsorbants, les produits utilisés ainsi que les modes opératoires.
- ✚ les résultats expérimentaux et leurs interprétations feront l'objet du quatrième chapitre.

APPENDICE B
Etude d'adsorption

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

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

Tableau 1 : Résultats d'équilibre d'adsorption de gel de silice/ eau

$$m_{\text{ads}} (\text{g}) = 112,4 \text{ g}, \quad V_{\text{initial}} = 100 \text{ ml}, \quad T_{\text{amb}} = 22^\circ\text{C}$$

Tads (k)	368	353	343	333	323	313	303
V eq *10⁶(m³)	98	97,5	96	95,5	94,4	91	87,5
ΔV_{ads} (m³)	2	2,5	4	4,5	5,6	9	12,5
x (kg/kg)	0,0177	0,0222	0,0355	0,0400	0,0498	0,0800	0,1112
$-\ln(x)$	4,0289	3,8057	3,3357	3,2179	2,9992	2,5248	2,1963
$(T/T_s-1)^1$	0,2559	0,2047	0,1706	0,1365	0,1023	0,0682	0,0341

Tableau 2 : Résultats d'équilibre d'adsorption de charbon actif /méthanol

$$V_{\text{initial}} = 100\text{ml}, \quad T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$$

	m_{ads} (g) =80,24		m_{ads} (g) =83,8				m_{ads} (g) =84
Tads (k)	368	353	343	333	323	313	303
V eq *10⁶(m³)	92,5	91	87,4	83	77	70	60
ΔV_{ads} (m³)	7,5	9	12,6	17	23	30	40
x (kg/kg)	0,0739	0,0887	0,1190	0,1605	0,2172	0,2833	0,3769
$-\ln(x)$	2,6039	2,4216	2,1285	1,8290	1,5267	1,2610	0,9757
$(T/T_s-1)^1$	0,2559	0,2047	0,1706	0,1365	0,1023	0,0682	0,0341

Tableau 3 : Résultats d'équilibre d'adsorption de charbon actif-LiBr/méthanol

$$V_{\text{initial}} = 100\text{ml} , T_{\text{amb}}=20^{\circ}\text{C}$$

	$m_{\text{ads}}(\text{g})=129,2$			$m_{\text{ad}}(\text{g})=130,6$	$m_{\text{ads}}(\text{g})=129,57$	$m_{\text{ads}}(\text{g})=121$	$m_{\text{ads}}(\text{g})=109,3$
Tads (k)	368	353	343	333	323	313	303
V eq *10⁶(m³)	97	94,2	91,6	89,6	74,9	74	69
ΔV_{ads} (m³)	3	5,8	8,4	10,4	25,1	26	31
x (kg/kg)	0,0183	0,0355	0,0514	0,0630	0,1533	0,1700	0,2244
$-\ln(x)$	3,9965	3,3373	2,9669	2,7641	1,8751	1,7715	1,4939
$(T/T_S-1)^{1,2}$	0,1949	0,1491	0,1198	0,0916	0,0649	0,0399	0,0173

Tableau 4 : Résultats d'équilibre d'adsorption de gel de silice -LiBr /eau

$$m_{\text{ads}}(\text{g})=93,5 , V_{\text{initial}} = 100\text{ml} , T_{\text{amb}} =20^{\circ}\text{C}$$

Tads (k)	368	353	343	333	323	313	303
V eq *10⁶(m³)	98	97,5	97	95,5	94	89,6	83
ΔV_{ads} (m³)	2	2,5	3	4,5	6	10,4	17
x (kg/kg)	0,0213	0,0267	0,0320	0,0481	0,0641	0,1112	0,1818
$-\ln(x)$	3,8448	3,6216	3,4393	3,0338	2,7462	2,1961	1,7047
$(T/T_S-1)^1$	0,2559	0,2047	0,1706	0,1365	0,1023	0,0682	0,0341

Tableau 5 : Résultats d'équilibre d'adsorption de gel de silice-CaCl₂ /eau

$$m_{\text{ads}}(\text{g})= 87 , V_{\text{initial}} = 100\text{ml} , T_{\text{amb}} =21^{\circ}\text{C}$$

Tads (k)	368	353	343	333	323	313	303
V eq *10⁶(m³)	99	98	96,3	95,2	93,8	92,2	87
ΔV_{ads} (m³)	1	2	3,7	4,8	6,2	7,8	13
x (kg/kg)	0,0114	0,0229	0,0425	0,0551	0,0712	0,0896	0,1494
$-\ln(x)$	4,4659	3,7727	3,1575	2,8972	2,6413	2,4117	1,9009
$(T/T_S-1)^{1,4}$	0,1484	0,1085	0,0841	0,0615	0,0411	0,0233	0,0088

APPENDICE C

Étude de la cinétique thermique

**Tableau 01 : Résultats de conduction thermique de charbon actif à
Pression atmosphérique**

$$T_{0(R=r)} = 25,3^{\circ}\text{C} \quad R=1,5\text{cm}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	25,3	26,2	28	30,5	33,2	35,5	38	40	42,3
t (min)	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	44	45,6	47	48,1	49,1	50	50,8	51,5	52,1
t (min)	19	20	21	22	23	24	25	26	27
T (°C)	52,7	53,3	53,8	54,2	54,5	54,9	55,1	55,4	55,7
t (min)	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T (°C)	56	56,2	56,4	56,6	56,8	56,9	57,1	57,3	57,4
t (min)	38	39	40	41	42	43	44	45	46
T (°C)	57,5	57,6	57,7	57,8	57,9	58	58,1	58,2	58,3
t (min)	47	48	49	50	51	52	53	54	55
T (°C)	58,3	58,4	58,4	58,5	58,6	58,6	58,7	58,8	58,8
t (min)	56	57	58	59	60	61	62	63	64
T (°C)	58,9	58,9	59	59,1	59,1	59,2	59,2	59,2	59,3
t (min)	65	66	67	68	69	70	71	72	73
T (°C)	59,4	59,4	59,5	59,6	59,6	59,7	59,7	59,8	59,8
t (min)	74	75	76	77	78	79			
T (°C)	59,8	59,9	59,9	60	60	60			

**Tableau 02 : Résultats de conduction thermique de charbon actif-LiBr à
Pression atmosphérique**

$$T_{0(R=r)} = 22^{\circ}\text{C} \quad R=1,5\text{cm}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	23,5	26,6	29	32	35	37,5	39,5	42	43,3
t (min)	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	44,8	46,4	47,6	48,9	49,8	50,7	51,6	52,4	53,3
t (min)	19	20	21	22	23	24	25	26	27
T (°C)	54	54,6	55,3	55,8	56,3	56,7	57,1	57,5	57,8
t (min)	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T (°C)	58	58,2	58,4	58,6	58,7	58,9	59	59,2	59,3
t (min)	38	39	40	41	42	43	44	45	46
T (°C)	59,4	59,5	59,6	59,7	59,7	59,8	59,9	59,9	60

**Tableau 03 : Résultats de conduction thermique de gel de silice à
Pression atmosphérique**

$$T_{0(R=r)} = 26,5^{\circ}\text{C} \quad R=1,5\text{cm}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	26,7	27,3	28,3	29,9	31,8	33,7	35,6	37,5	39,1
t (min)	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	40,8	42,1	43,4	44,7	45,8	46,8	47,5	48,4	49,2
t (min)	19	20	21	22	23	24	25	26	27
T (°C)	49,9	50,5	51	51,6	52	52,6	53	53,4	53,6
t (min)	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T (°C)	54	54,3	54,6	54,9	55,2	55,2	55,4	55,7	55,9
t (min)	38	39	40	41	42	43	44	45	46
T (°C)	56,1	56,2	56,3	56,5	56,6	56,7	56,8	56,9	57
t (min)	47	48	49	50	51	52	53	54	55
T (°C)	57,1	57,2	57,3	57,4	57,4	57,5	57,6	57,6	57,7
t (min)	56	57	58	59	60	61	62	63	64
T (°C)	57,9	58,1	58,2	58,3	58,5	58,7	58,9	59,9	59,1
t (min)	65	66	67	68	69	70	71	72	73
T (°C)	59,1	59,2	59,4	59,5	59,6	59,6	59,7	59,7	59,8
t (min)	74	75	76						
T (°C)	59,9	59,9	60						

**Tableau 04 : Résultats de conduction thermique de gel de silice-CaCl₂ à
Pression atmosphérique**

$$T_{0(R=r)} = 25^{\circ}\text{C} \quad R=1,5\text{cm}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	25,4	26,1	27,1	28,5	30,4	32,2	33,8	35,5	36,9
t (min)	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	38,3	39,6	40,7	41,9	42,8	43,8	44,5	45,5	46,4
t (min)	19	20	21	22	23	24	25	26	27
T (°C)	47,2	48,1	49	49,8	50,6	51,3	52	52,7	53,3
t (min)	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T (°C)	53,8	54,3	54,8	55,2	55,6	55,9	56,3	56,6	56,9
t (min)	38	39	40	41	42	43	44	45	46
T (°C)	57,2	57,4	57,7	57,9	58,1	58,2	58,4	58,5	58,7
t (min)	47	48	49	50	51	52	53	54	55
T (°C)	58,8	58,9	59	59,1	59,2	59,3	59,3	59,4	59,5
t (min)	56	57	58	59	60	61	62	63	64
T (°C)	59,6	59,6	59,7	59,8	59,8	59,8	59,9	60	60

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

$$T_{0(R=r)} = 26.4^{\circ}\text{C} \quad R=1,5 \text{ cm}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	26,9	29,7	33,4	36,7	39,4	41,7	43,8	45,5	47
t (min)	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	48,3	49,4	50,5	51,3	52	53	53,5	54,1	54,7
t (min)	19	20	21	22	23	24	25	26	27
T (°C)	55,1	55,6	56	56,4	56,7	57	57,3	57,6	57,9
t (min)	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T (°C)	58,1	58,3	58,5	58,6	58,8	59	59,1	59,2	59,3
t (min)	37	38	39	40	41	42	43	44	45
T (°C)	59,4	59,5	59,6	59,7	59,7	59,8	59,9	59,9	60

Tableau 06 : Résultats de conduction thermique de charbon actif à Pression réduite

$$T_{0(R=r)} = 17,5^{\circ}\text{C} \quad R=1,5\text{cm}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	18,8	20,9	23	25,6	28	30,5	32,9	35,1	37,2
t (min)	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	39,1	40,8	42,5	44	45,4	46,6	47,7	48,8	49,7
t (min)	19	20	21	22	23	24	25	26	27
T (°C)	50,6	51,4	52,1	52,8	53,4	54	54,4	54,9	55,3
t (min)	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T (°C)	55,7	56,1	56,3	56,6	56,9	57,1	57,4	57,6	57,8
t (min)	37	38	39	40	41	42	43	44	45
T (°C)	58	58,2	58,4	58,5	58,5	58,6	58,7	58,8	58,9
t (min)	46	47	48	49	50	51	52	53	54
T (°C)	59	59,1	59,2	59,3	59,4	59,5	59,6	59,7	59,8
t (min)	55	56	57	58	59	60	61		
T (°C)	59,8	59,9	59,9	59,9	60	60	60		

Tableau 07 : Résultats de conduction thermique de charbon actif-LiBr à pression réduite

$$T_{0(R=r)} = 27,5 \text{ °C}, \quad R = 1,5\text{cm} , \quad T_{\text{amb}} = 22\text{°C}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	28,5	30	31,6	32,5	34,9	36,5	38,5	40,2	41,5
t (min)	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	42,6	43,6	45,6	45,7	46,7	47,6	48,3	49,1	49,7
t (min)	19	20	21	22	23	24	25	26	27
T (°C)	50,9	51,2	51,8	52,3	52,8	53,3	53,8	54,1	54,6
t (min)	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T (°C)	54,9	55,3	55,6	56	56,2	56,4	56,8	57	57,2
t (min)	37	38	39	40	41	42	43	44	45
T (°C)	57,4	57,6	67,8	57,9	58	58,1	58,3	58,5	58,6
t (min)	46	47	48	49	50	51	52	53	54
T (°C)	58,6	58,7	58,8	58,9	59	59,2	59,2	59,3	59,4
t (min)	55	56	57	58	59	60	61	62	63
T (°C)	59,4	59,5	59,6	59,7	59,7	59,8	59,8	59,9	59,9
t (min)	64	65							
T (°C)	60	60							

Tableau 08 : Résultats de conduction thermique de gel de silice à Pression réduite

$$T_{0(R=r)} = 26,4 \text{ °C} \quad R=1,5\text{cm}$$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T (°C)	26,8	27,8	28,6	29,6	30,9	31,8	33	34,1	35,2
t (min)	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T (°C)	36,2	37,3	38,5	39,5	40,5	41,4	42,2	43	43,8
t (min)	19	20	21	22	23	24	25	26	27
T (°C)	44,5	45,5	46	46,5	47,2	47,9	48,5	49,8	51
t (min)	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T (°C)	51,4	51,8	52,2	52,5	52,9	53,1	53,4	53,6	54
t (min)	38	39	40	41	42	43	44	45	46
T (°C)	54,2	54,5	54,6	54,9	55,1	55,3	55,5	55,7	55,8
t (min)	47	48	49	50	51	52	53	54	55
T (°C)	56	56,1	56,3	56,5	56,6	56,9	57,1	57,2	57,3
t (min)	56	57	58	59	60	61	62	63	64
T (°C)	57,5	57,7	57,9	58,1	58,2	58,4	58,5	58,6	58,7
t (min)	65	66	67	68	69	70	71	72	73
T (°C)	58,8	58,9	59,1	59,2	59,3	59,4	59,5	59,6	59,7
t (min)	74	75	76	77	78	79			
T (°C)	59,8	59,8	59,8	59,9	59,9	60			

APPENDICE D

Etude la cinétique d'adsorption de différents couples

a. Couple charbon actif-LiBr/méthanol

- Conditions opératoires

$m_{\text{charbon actif-LiBr}} = 84,7 \text{ g}$, $V_i = 100 \text{ ml}$, $T = 50^\circ\text{C}$ (température imposée au réacteur)

Tableau 1 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t (min)	T₁ (°C)	x (kg/kg)
0	50	0
0,25	51,5	0,00093447
0,5	52	0,0037379
1	54	0,00467237
1,5	58	0,00560685
2	62	0,00934475
2,5	68	0,01214817
3	71	0,01588607
3,5	74	0,01588607
4	76	0,01868949
4,5	78	0,02055844
5	80	0,02242739
5,5	81,5	0,02523081
6	82,7	0,02803424
6,5	83	0,02896871
7	84	0,02990319
7,5	85	0,02990319
8	85	0,03177214
8,5	85,5	0,03177214
9	85,5	0,03457556
9,5	85,5	0,03457556
10	85,5	0,03737898
10,5	85	0,03831346
11	85	0,03831346
11,5	85	0,03831346
12	84,9	0,03831346
13	84	0,03831346
14	83	0,03924793
15	82,5	0,04018241
16	82	0,04111688
17	81	0,04392031
18	80	0,04392031
19	79	0,04672373

t (min)	T₁ (°C)	x (kg/kg)
20	79	0,04859268
22	77,5	0,04859268
24	76	0,04859268
26	75	0,04952715
28	73	0,05046163
30	72	0,05326505
33	70,5	0,05606848
36	69	0,05793743
39	68	0,05980638
42	67	0,0626098
45	65,5	0,06541322
48	65	0,06728217
51	64	0,06821665
54	63	0,06915112
57	62,5	0,07195455
60	62	0,07195455
63	61,2	0,07475797
66	60,9	0,07569244
69	60	0,07662692
72	59,8	0,07756139
75	59,5	0,07849587
78	59	0,08129929
81	58,9	0,08129929
84	58	0,08410272
87	57,9	0,08503719
90	57,5	0,08597166
93	57	0,08690614
96	56,9	0,08784061
100	56,7	0,09064404
105	56,2	0,09344746
110	56	0,09531641
115	55,5	0,09625089
120	55	0,09625089
125	54,9	0,09718536
130	54,8	0,09998878
135	54	0,09998878
140	53	0,09998878
145	52	0,09998878
150	51	0,09998878
155	51	0,09998878

b. Couple Gel de silice/eau

- Conditions opératoires

$m_{\text{gel de silice}} = 81,6 \text{ g}$, $V_i = 100 \text{ ml}$, $T = 50^\circ\text{C}$ (température imposée au réacteur)

Tableau 2 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t (min)	T ₁ (°C)	x (kg/kg)
0	51,5	0
0,5	52	0,00367647
1	52	0,00612745
1,5	52,5	0,00612745
2	53	0,00735294
3	54	0,00857843
3,5	55	0,00857843
4	55,2	0,0122549
4,5	56	0,0122549
5	56,8	0,0122549
6	57	0,0122549
8	60	0,01593137
10	61,2	0,01593137
12	62	0,01593137
14	63	0,01593137
16	64	0,01715686
18	64,2	0,01715686
20	65	0,01838235
22	65	0,01960784
25	65	0,02083333
30	65	0,0245098
40	64,9	0,02818627
90	61,5	0,04289216
120	59	0,05514706
150	57	0,06127451
180	55,8	0,06617647
240	54	0,07352941
300	51	0,07720588
400	50	0,08210784

c. Couple Gel de silice-LiBr/eau

- Conditions opératoires

$m_{\text{gel de silice-LiBr}} = 121,3 \text{ g}$, $V_i = 100 \text{ ml}$, $T = 50^\circ\text{C}$ (température imposée au réacteur)

Tableau 3 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t (min)	T ₁ (°C)	x (kg/kg)
0	48,5	0
0,25	48,5	0,0008244
0,5	49	0,0008244
1	50,2	0,0008244
1,5	52,5	0,00247321
2	54	0,00247321
2,5	55,8	0,00247321
3	57	0,00494641
3,5	58,5	0,00577082
4	60	0,00659522
4,5	61	0,00659522
5	62	0,00659522
5,5	63	0,00741962
6	63,8	0,00824402
7	65,5	0,00824402
8	67	0,00824402
9	68,5	0,00824402
10	69,2	0,00906843
11	70	0,00906843
12	71,2	0,01071723
13	72	0,01071723
14	73	0,01319044
15	73,5	0,01319044
16	74	0,01401484
17	74,5	0,01483924
18	75	0,01483924
19	75,2	0,01483924
20	75,5	0,01566364
21	76	0,01648805
22	76,5	0,01896125
23	76,8	0,01896125
24	77	0,02143446
25	77,2	0,02143446
26	77,5	0,02225886

t (min)	T₁ (°C)	x (kg/kg)
29	78,2	0,02308326
32	78,8	0,02390767
37	79,5	0,02720528
40	80	0,02967848
42	80	0,03050289
47	80,2	0,03297609
52	80,2	0,03792251
57	79,8	0,03957131
62	79,2	0,04122012
67	79	0,04369332
72	78	0,04781533
77	76,8	0,04946414
82	70	0,04946414
87	65	0,04946414
92	60,5	0,04946414
97	57	0,04946414
102	55,2	0,04946414
107	54,8	0,04946414
112	53,5	0,04946414
122	52	0,04946414
132	50,5	0,04946414
142	50,2	0,04946414
152	50	0,04946414
162	50	0,04946414

APPENDICE E

Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

Tableau 1 : Résultats pour la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

x (kg/kg)	Adsorbant/ Adsorbat	1/T (K⁻¹)	-ln(P)	P (bar)	T(K)	Ts(K)
0,43	Charbon actif/méthanol	0,0035	2,5893	0,0750	284,7707	283
		0,0034	2,0276	0,1316	294,8332	293
		0,0033	1,5075	0,2214	304,8958	303
		0,0032	1,1659	0,3116	311,9396	310
	Charbon actif- LiBr/méthanol	0,0036	2,5893	0,0750	277,4016	283
		0,0035	2,0276	0,1316	287,2037	293
		0,0034	1,5076	0,2214	297,0059	303
		0,0033	1,1659	0,3116	303,8674	310
	Gel de silice / eau	0,0041	4,4078	0,0122	243,2978	283
		0,0039	3,7552	0,023	251,8949	293
		0,0038	3,1535	0,042	260,4920	303
		0,0037	2,7595	0,063	266,5099	310
	Gel de silice- CaCl₂/ eau	0,0037	4,4079	0,0121	271,1595	283
		0,0036	3,7552	0,0234	280,7411	293
		0,0034	3,1535	0,0427	290,3227	303
		0,0033	2,7595	0,0633	297,0299	310
	Gel de silice- LiBr/ eau	0,0038	4,4088	0,0122	261,6295	283
		0,0037	3,7562	0,0233	270,8744	293
		0,0036	3,1545	0,0426	280,1192	303
		0,0035	2,7604	0,0633	286,5906	310
0,01	Gel de silice / eau	0,0034	4,4079	0,1218	293,0931	283
		0,0033	3,7552	0,0234	303,4498	293
		0,0032	3,1535	0,0427	313,8064	303
		0,0031	2,7595	0,0633	321,0560	310
	Gel de silice- CaCl₂/ eau	0,0035	4,4079	0,0122	288,1929	283
		0,0033	3,7552	0,0234	298,3764	293
		0,0032	3,1553	0,0427	308,5599	303
		0,0031	2,7595	0,0633	315,6884	310
	Gel de silice- LiBr/ eau	0,0033	4,4079	0,01218	303,8477	283
		0,0032	3,7552	0,02339	314,5843	293
		0,0031	3,1535	0,04270	325,3210	303
		0,0030	2,7595	0,0633	332,8366	310

x (kg/kg)	Adsorbant/ Adsorbat	1/T (K⁻¹)	-ln(P)	P (bar)	T(K)	Ts(K)
0,03	Gel de silice / eau	0,0030	4,4079	0,01218	334,1952	283
		0,0029	3,7552	0,02339	346,0043	293
		0,0028	3,1535	0,0427	357,8133	303
		0,0027	2,7595	0,0633	366,0796	310
	Gel de silice- CaCl₂/ eau	0,0033	4,4079	0,01218	302,2527	283
		0,0032	3,7552	0,02339	312,9330	293
		0,0031	3,1535	0,0427	323,6133	303
		0,0030	2,7595	0,0633	331,0895	310
	Gel de silice- LiBr/ eau	0,0029	4,4079	0,01218	338,6955	283
		0,0028	3,7552	0,02339	350,6635	293
		0,0027	3,1535	0,0427	362,6315	303
		0,0026	2,7595	0,0633	371,0092	310
0,65	Charbon actif/méthanol	0,0037	2,5893	0,0750	269,5680	283
		0,0036	2,0276	0,1316	279,0933	293
		0,0035	1,5075	0,2214	288,6187	303
		0,0034	1,1659	0,3116	295,2864	310
	Charbon actif- LiBr/méthanol	0,0037	2,5893	0,0750	270,6957	283
		0,0036	2,0276	0,1316	280,2609	293
		0,0035	1,5076	0,2214	289,8261	303
		0,0034	1,1659	0,3116	296,5218	310
0,9	Charbon actif/méthanol	0,0039	2,5893	0,0750	257,5944	283
		0,0037	2,0276	0,1316	266,6967	293
		0,0036	1,5075	0,2214	275,7990	303
		0,0035	1,1659	0,3116	282,1705	310
	Charbon actif- LiBr/méthanol	0,0038	2,5893	0,0750	265,4142	283
		0,0036	2,0276	0,1316	274,7928	293
		0,0035	1,5076	0,2214	284,1714	303
		0,0034	1,1659	0,3116	290,7364	310

APPENDICE F

Production du froid

a. Couple Charbon actif/méthanol

➤ Conditions opératoires

$$m_{\text{charbon}}=43,8 \text{ g,}$$

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

Tableau 21 : Résultats d'adsorption pour la production du froid

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	ΔV (ml)	m(g)	x (kg/kg)
0	40,2	26	0	0	0
0,5	40,5	25	0,2	0,1583	0,00361416
1	42,5	25	0,2	0,1583	0,00361416
1,5	55	24	1,2	0,9498	0,02168493
2	59	23,7	1,4	1,1081	0,02529909
2,5	61	23	1,7	1,34555	0,03072032
3	63,5	22,7	2,2	1,7413	0,03975571
3,5	65	22,2	2,7	2,13705	0,0487911
4	67	21,2	3,2	2,5328	0,05782648
4,5	68	20,2	3,2	2,5328	0,05782648
5	69	19,4	3,2	2,5328	0,05782648
6	70	17,8	3,7	2,92855	0,06686187
7	70,5	16,6	3,7	2,92855	0,06686187
8	70,2	15,4	4,2	3,3243	0,07589726
9	69,8	14,5	4,2	3,3243	0,07589726
10	71	14	4,2	3,3243	0,07589726
11	69,5	13,6	4,2	3,3243	0,07589726
12	69,2	13,4	5,2	4,1158	0,09396804
13	68	13,4	5,2	4,1158	0,09396804
14	67	13,3	5,2	4,1158	0,09396804
15	65,2	13,3	5,7	4,51155	0,10300342
16	64	13,3	6,2	4,9073	0,11203881
17	63	13,2	6,2	4,9073	0,11203881
18	62,2	13,2	6,2	4,9073	0,11203881
19	62	13,1	6,2	4,9073	0,11203881
20	61	13,1	6,2	4,9073	0,11203881
21	61,2	13,1	6,2	4,9073	0,11203881
22	60,5	13	6,2	4,9073	0,11203881
23	60	13	6,7	5,30305	0,1210742
24	59	13	7,2	5,6988	0,13010959
25	58	12,9	7,2	5,6988	0,13010959
26	57,2	12,9	7,2	5,6988	0,13010959
27	57	12,9	7,2	5,6988	0,13010959
28	56,2	12,9	7,2	5,6988	0,13010959

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	ΔV (ml)	m(g)	x (kg/kg)
29	56	12,8	7,2	5,6988	0,13010959
30	55,5	12,8	7,2	5,6988	0,13010959
31	55	12,8	7,2	5,6988	0,13010959
32	54	12,8	7,2	5,6988	0,13010959
37	53,5	12,7	7,2	5,6988	0,13010959
42	52,5	12,5	7,2	5,6988	0,13010959
47	51	11,6	7,7	6,09455	0,13914498
52	50,1	11,5	8,2	6,4903	0,14818037
57	49	11,5	8,2	6,4903	0,14818037
62	48,2	11	8,2	6,4903	0,14818037
67	48	11	9,2	7,2818	0,16625114
77	46,5	10,8	9,2	7,2818	0,16625114
87	45,5	10,8	9,7	7,67755	0,17528653
97	45	10,6	10,2	8,0733	0,18432192
107	44,8	10,4	10,7	8,46905	0,19335731
117	44,5	10,4	11,7	9,26055	0,21142808
127	44,1	10,3	11,7	9,26055	0,21142808
137	43,7	10,2	12,5	9,89375	0,2258847
147	43,1	10,1	12,9	10,21035	0,23311301
157	42,1	9,8	12,9	10,21035	0,23311301
167	41,1	9,7	12,9	10,21035	0,23311301
177	40,9	9,5	12,9	10,21035	0,23311301
197	40	9	12,9	10,21035	0,23311301
217	40	9	12,9	10,21035	0,23311301

b. Couple Charbon actif -LiBr/méthanol

Conditions opératoires

$$m_{\text{gel}}=98,6 \text{ g} , \quad V_i=100\text{mL}, \quad \rho_{\text{méthanol}}=791,5 \text{ kg/m}^3$$

Tableau 22 : Résultats d'adsorption pour la production du froid

t (min)	T _{ads} (°C)	T _{evap} (°C)	V (ml)	m(g)	x (kg/kg)
0	40,5	21,6	0	0	0
0,5	44	22,3	0,5	0,39575	0,00401369
1	50	22,3	0,8	0,6332	0,00642191
2	64	22,4	2,8	2,2162	0,02247667
2,5	70	22,4	2,9	2,29535	0,02327941
3	75	22,2	3	2,3745	0,02408215
3,5	78	22	3	2,3745	0,02408215
4	80	21,5	3,2	2,5328	0,02568763
5	82	21,2	3,2	2,5328	0,02568763
6	83	20,9	3,5	2,77025	0,02809584
7	83	20,5	3,8	3,0077	0,03050406
8	82	20	4,2	3,3243	0,03371501
9	81	19,8	4,3	3,40345	0,03451775
10	79	19,7	4,4	3,4826	0,03532049
11	78	19,5	4,5	3,56175	0,03612323
12	76,5	19,2	4,8	3,7992	0,03853144
13	75	19	5	3,9575	0,04013692
14	73,5	19	5	3,9575	0,04013692
15	72,5	18,9	5,1	4,03665	0,04093966
16	71	18,8	5,1	4,03665	0,04093966
17	70	18,7	5,1	4,03665	0,04093966
18	69	18,6	5,1	4,03665	0,04093966
19	68,5	18,5	5,2	4,1158	0,04174239
20	67,2	18,4	5,3	4,19495	0,04254513
23	64,5	18,2	5,5	4,35325	0,04415061
26	62	17,8	5,8	4,5907	0,04655882
29	60	17,2	6	4,749	0,0481643
35	57	16,5	6,2	4,9073	0,04976978
40	55,5	16	6,5	5,14475	0,05217799
45	55	15,5	6,8	5,3822	0,05458621
55	51,8	14,8	6,8	5,3822	0,05458621
65	48	14,2	6,8	5,3822	0,05458621
75	45,5	13,5	6,8	5,3822	0,05458621
85	44	13,1	7	5,5405	0,05619168
95	42	12,2	7,8	6,1737	0,06261359
105	41,5	11,5	7,8	6,1737	0,06261359
115	41	10,8	8	6,332	0,06421907

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	ΔV (ml)	m(g)	x (kg/kg)
125	40,5	10,1	8,2	6,4903	0,06582454
145	40	9,5	8,4	6,6486	0,06743002

c. couple Gel de silice/eau

➤ Conditions opératoires

$$m_{\text{gel}}=165 \text{ g} , \quad V_i=100 \text{ mL}, \quad \rho_{\text{eau}}= 1000 \text{ kg/m}^3$$

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

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	V (ml)	m(g)	x (kg/kg)
0	40	25	0	0	0
0,5	41	24,8	1,8	1,8	0,010909091
1	42,2	24,5	2,4	2,4	0,014545455
1,5	43	24,4	2,6	2,6	0,015757576
2	44	24,3	3,4	3,4	0,020606061
2,5	45,2	24,1	5,5	5,5	0,033333333
3	46,3	23,4	5,8	5,8	0,035151515
3,5	47,4	22,4	6,9	6,9	0,041818182
4	48,5	21,5	7,5	7,5	0,045454545
5	49,8	21	8,6	8,6	0,052121212
6	51,7	20,9	8,8	8,8	0,053333333
10	51,5	19,5	10	10	0,060606061
13	50	18,8	10,5	10,5	0,063636364
16	49,5	18,8	10,6	10,6	0,064242424
20	49,8	18,5	10,8	10,8	0,065454545
25	48,5	18,2	11	11	0,066666667
30	47	17,8	11,2	11,2	0,067878788
35	45,8	17,2	11,4	11,4	0,069090909
40	44,8	16,8	11,6	11,6	0,07030303
45	43,8	16,5	11,8	11,8	0,071515152
50	42,8	16	12	12	0,072727273
60	41,8	16	12,1	12,1	0,073333333
70	41	15,9	12,2	12,2	0,073939394
80	40,8	15,8	12,5	12,5	0,075757576
90	40,5	15,7	12,8	12,8	0,077575758
100	40,3	15,6	13	13	0,078787879
110	40,1	15,5	13,4	13,4	0,081212121
120	40	15,5	13,6	13,6	0,082424242
140	40	15,5	13,6	13,6	0,082424242