

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de Chimie industrielle



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Technologie des matériaux

ETUDE DES INTERACTIONS ET DES PROPRIETES PHYSIQUES DES DIVERS COUPLES ADSORBANTS/ADSORBATS EN VUE DE LEURS APPLICATION POUR LA PRODUCTION DU FROID

Proposé et dirigé par :

Dr. OUZZANE Slim

Co-promoteur

Dr. BEN MAAMER Zoubir

Réalisé par

M^{elle} HAMZAOUI Razika

Blida, Octobre 2011

ملخص

هذا العمل يمثل مساهمة في دراسة وتطوير أنظمة التبريد والمضخات الحرارية التي تشتغل بظاهرة الإدمصاص، كما أجريت دراسة مقارنة حول قدرة الإدمصاص لبعض الثنائيات ماص/مدمص من خلال تطبيق نموذج التوازن. قمنا باختبار نماذج توازن الإدمصاص ل Dubinin –Astakov، Langmuir و Freundlich، و أجريت دراسة لحركية إنتقال الحرارة و المادة بالإضافة الى بعض تجارب إنتاج البرد. من خلال هذه الدراسة تبين لنا أن الخليط (فحم ناشط على شكل عصيات/زيوليت) بإضافة الميثانول كدمص هو أحسن نظام لإنتاج البرد.

RESUME

Ce travail représente une contribution à l'étude et au développement des systèmes de réfrigération et des pompes à chaleur à adsorption. Une étude comparative de la capacité d'adsorption de différents couples adsorbants/adsorbats à travers les mesures d'équilibre d'adsorption a été effectuée. Les modèles d'équilibre d'adsorption de Dubinin –Astakov, de Langmuir et de Freundlich ont été testés. La cinétique de transfert de chaleur et de masse ainsi que des essais de production du froid ont été entrepris. Le mélange charbon actif CAB/zéolithe associé au méthanol s'est avéré un bon système pour la production du froid.

ABSTRACT

This work represents a contribution to the study and the development of the systems of refrigeration and heat pumps with adsorption. A comparative study of the capacity of adsorption of various adsorbent couples/adsorbates through measurements of equilibrium of adsorption was carried out. Models of equilibrium of adsorption of Dubinin - Astakov, Langmuir and Freundlich were tested. The kinetics of heat and mass transfer and tests of refrigeration were undertaken. The mixture activated carbon CAB/zeolite associated with methanol proved to be a good system for the refrigeration.

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier ELLAH qui m'a donné la force, le courage et la volonté pour compléter ce modeste travail.

Ce travail s'est déroulé au laboratoire de génie chimique à l'université de Saad Dahlab de Blida, je tiens à remercier Mme Semsari, responsable du laboratoire de génie chimique .

Une grande part de mes remerciements est destinée à mon promoteur Dr.Slim Ouzzane, à qui j'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude, tout d'abord d'avoir accepté de m'encadrer en me donnant ainsi la chance de travailler auprès d'un professeur de talent et d'une grande compétence, ensuite de m'avoir apporté son aide qui m'a été très précieuse, notamment sa manière d'expliquer en simplifiant tout ce qui apparaît difficile et dure à comprendre. Je le remercie aussi de son amabilité, de sa grande disponibilité, et pour avoir eu la gentillesse de me conserver sa confiance, même dans le moments critique de la rédaction .

Je remercie également les personnes qui ont accepté de prendre part au jury de ma thèse, le Docteur Hadj Sadouk, Monsieur le Docteur Benmaamer et Monsieur Chikhi et Monsieur Djerdjare.

Je tiens à remercier tous les professeurs qui m'ont guidée tout au long de ces 5 années, et notamment durent les 3 dernières années d'étude, particulièrement M.Ouzzane et M.Tabet M.Khelifa et M. Issaadi qui ont été pour moi si riche en conseils judicieux et informations pertinentes.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Docteur M. Houari directeur de département de chimie industrielle, pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour son soutien, ainsi que pour son aide si précieuse tout au long de mes études.

Je remercie également tous le personnel administratif et les techniciens du département de chimie industrielle notamment Mr. Zoubir , Mr .Rachid et Zahia ,Amel pour leur aide technique.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

Ames très chers mère et père

A mes frères : Farouk , Faiçale, Mouhamed, Abed el Rahmane et Larbi,

*A mes sœurs : Nacira, Bachira, Hadjira, Sabiha, Fatma Zahra, Amina et
Fathia*

A mes beaux frères et mes belles sœurs

A mon oncle Rabiae

A toute ma famille sans exception

A tous mes amis et surtout Sabiha et Hassina , Ihsanne , Lamia ,

*A toute la promo 2010-2011 pour tous les bons moments qu'on a passés
ensemble.*

A tous ceux que J'aime

RAZIKA

Table des matières

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	4
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	6
INTRODUCTION	7
CHAPITRE 1 : ADSORPTION	8
1.1. Phénomène d'adsorption	8
1.1.1. Adsorption physique	8
1.1.2. Adsorption chimique	9
1.1.3. Temps d'adsorption	9
1.1.4. Chaleur d'adsorption	9
1.1.5. Utilisations industrielles de l'adsorption	11
1.2. Isotherme d'adsorption	11
1.3. Modèle d'isothermes théoriques	13
1.3.1. Isotherme de Langmuir	13
1.3.2. Isotherme de Henry	13
1.3.3. Isotherme de Polanyi	14
1.3.4. Isotherme de B.E.T.	14
1.3.5. Isotherme de Freundlich	16
1.3.6. Isotherme de Dubinin	16
1.4. Principaux adsorbants	18
1.4.1. Les charbons actifs	18
1.4.2. Les Zéolithes	20
1.4.3. Gel de silice	20
1.4.4. Oxydes d'aluminium (Alumine activée)	21
1.4.5. Les tamis moléculaires	21
1.5. Caractérisation des adsorbants	21

CHAPITRE 2 : APPLICATION DE L' ADSORPTION	24
2.1. Procédés de séparation	24
2.1.1. Purification des gaz et des liquides	24
2.1.2. Filtration/dessiccation	25
2.1.3. Traitement de l' air	25
2.2. Applications énergétiques	26
2.2.1. Production du froid	26
2.2.2. Machine frigorifique solaire à adsorption	29
2.2.3. Pompes à chaleur	30
2.3. Adsorbants utilisés dans le domaine de la réfrigération	32
2.3.1. Mise en forme des adsorbants	33
2.3.2. Mode de transfert de masse dans un lit d'adsorbant	33
2.3.3. Critères de sélection du couple pour la production de froid par adsorption	34
2.3.4. Coefficient de performance (COP)	34
CHAPITRE 3 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET MOYENS DE MESURES	36
3.1. Montage expérimental	36
3.2. Produits utilisés	37
3.3. Protocole expérimental	39
3.3.1. Détermination du modèle d'équilibre d'adsorption	39
3.3.2. Etude cinétique de l'adsorption	40
3.3.3. Isotherme d'adsorption	40
3.3.4. Détermination des propriétés physiques des adsorbants	41
3.3.5. Production du froid	41
CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION	42
4.1. Détermination des paramètres du modèle d'adsorption	42
4.1.1. Couple CAB/ Méthanol	45
4.1.2. Couple CAL/méthanol	46
4.1.3. Couple ZEO/méthanol	47
4.1.4. Couple (ZEO+CAB)/méthanol	48
4.1.5. Couple CAB/éthanol	48
4.1.6. Couple ZEO/éthanol	49
4.1.7. Couple CAB/eau	50
4.1.8. Couple ZEO/eau	50

4.2. Isothermes d'adsorption	52
4.2.1. Modèle de Langmuir	53
4.2.2. Modèle de Freundlich	54
4.3. Détermination de la chaleur d'adsorption	56
4.4. Détermination des propriétés physiques des adsorbants	61
4.4.1. Masse volumique et porosité	61
4.5. Cinétique de transfert de chaleur et de masse	62
4.6. Production du froid	66
CONCLUSION	71
NOMENCLATURE	73
REFERENCES	76
ANNEXES	102

Liste des figures et tableaux

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Zone inter faciale gaz solide	08
Figure 1.2	Diagramme de Huckel montrant les isotères nette d'adsorption	11
Figure 1.3	Les différents types d'isothermes selon IUPAC	12
Figure 1.4	Isotherme d'adsorption de type	13
Figure 1.5	Isothermes d'adsorption de types II et III	15
Figure 1.6	Charbon actif en grain (a) et en bâtonnet (b).	19
Figure 1.7	Représentation de la micro structure d'un charbon actif	19
Figure 1.8	Zéolithes	20
Figure 1.9	Distribution de la taille des micropores pour différents adsorbants (a) zéolithe 3A, (b) 4A, (c) 5A, (d) 10X, (e) 13X, (f) MSC, (g) charbon actif	21
Figure 1.10	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	22
Figure 2.1	Exemple d'isostères dans le diagramme de Clapeyron	26
Figure 2.2	Représentation du cycle théorique à adsorption dans le diagramme de Clapeyron	27
Figure 2.3	Phase échauffement et désorption	28
Figure 2.4	Phase de refroidissement adsorption –condensation	29
Figure 2.5	Installation de réfrigération solaire à adsorption	30
Figure 2.6	Fonctionnement d'une pompe à chaleur à adsorption	31
Figure 2.7	Représentation d'une microstructure d'un adsorbant microporeux	33
Figure 2.8	Porosité d'un assemblage de particule poreux	33
Figure 3.1	Dispositif expérimental pour la mesure de la capacité d'adsorption	36
Figure 3.2	Adsorbants utilisés (zéolithe et charbons actifs)	38
Figure 4.1	Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la température	43
Figure 4.2	Phénomène d'hystérésis du couple CAB/méthanol	45
Figure 4.3	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple CAB/méthanol)	45
Figure 4.4	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple CAL/méthanol)	46

Liste des figures et tableaux

Figure 4.5	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple ZEO/méthanol)	47
Figure 4.6	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple ZEO+CAB/méthanol)	48
Figure 4.7	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple CAB/éthanol)	48
Figure 4.8	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple ZEO/éthanol)	49
Figure 4.9	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple CAB/eau)	50
Figure 4.10	Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple ZEO/eau)	50
Figure 4.11	Isothermes d'adsorption des différents couples à T=60°C	52
Figure 4.12	Isothermes d'adsorption à 60°C (représentation linéaire de Langmuir)	53
Figure 4.13	Isothermes d'adsorption à 60°C (représentation linéaire de Freundlich)	55
Figure 4.14	Diagramme de Clapeyron montrant les isostères	56
Figure 4.15	Diagramme de Clapeyron pour le couple CAL/méthanol	58
Figure 4.16	Diagramme de Clapeyron pour le couple CAB/méthanol	58
Figure 4.17	Diagramme de Clapeyron pour le couple ZEO/méthanol	58
Figure 4.18	Diagramme de Clapeyron pour le couple CAB/éthanol	59
Figure 4.19	Diagramme de Clapeyron pour le couple CAB/eau	59
Figure 4.20	Diagramme de Clapeyron pour le couple ZEO/eau	59
Figure 4.21	Cinétique d'adsorption pour des différents couples (a) : CAB/méthanol ; (b) : CAL/méthanol ; (c) : ZEO/méthanol; (d) : (ZEO+CAB)/méthanol ; (e) : CAB/éthanol ; (f) : ZEO/éthanol.	63
Figure 4.22	Résultats de la cinétique thermique	64
Figure 4.23	Résultats de la cinétique d'adsorption	65
Figure 4.24	Cinétique thermique des différents couples aux premières minutes	66
Figure 4.25	Cinétique thermique et massique à T imposée et T _s variable (a): ZEO/méthanol ; (b) : CAB/méthanol ; (c) :ZEO+CAB/méthanol	67
Figure 4.26	Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid ; (a) : CAB/méthanol ; (b): ZEO/méthanol ;(c): (ZEO+CAB)/methanol	69
Figure 4.27	Cinétique thermique durant la production de froid (phase	70

Liste des figures et tableaux

	d'adsorption)	
Figure 4.28	Variation de la température de réfrigérant en fonction du temps des différents couples (production de froid)	70
Figure 4.29	Cinétique d'adsorption des différents couples durant la production de froid (T_s variable)	70
Tableau 1.1	Principales caractéristiques physiques des adsorbants	23
Tableau 2.1	Applications de l'adsorption dans la séparation et la purification	25
Tableau 3.1	Propriétés physico-chimiques des adsorbats	38
Tableau 4.1	Résultats de la masse d'adsorbant recyclée	44
Tableau 4.2	Paramètres de l'équation de D-A pour les couples étudiés à $T_s=20^\circ\text{C}$.	51
Tableau 4.3	Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des différents couples	54
Tableau 4.4	Paramètre de Freundlich pour l'adsorption des différents couples	55
Tableau 4.5	Paramètres de l'équation d'Antoine (équation (4.9))	57
Tableau 4.6	Chaleurs isostériques d'adsorption	60
Tableau 4.7	Résultats des masses volumiques et des porosités des différents adsorbants	61
Tableau 4.8	Pics de température et temps correspondant	66

Introduction générale

Introduction générale

Devant les problèmes qui menacent, aujourd'hui l'environnement et particulièrement le réchauffement climatique dû aux gaz à effet de serre dégagés lors de l'utilisation des énergies fossiles, et face au problème de la pénurie d'énergie, les chercheurs et les décideurs politiques essaient de trouver des alternatives. Ainsi, une plus grande attention est accordée aux techniques de récupération d'énergie dégagée ou perdue dans les divers processus industriels et au développement et à l'utilisation des énergies renouvelables. Des systèmes de production du froid et des pompes à chaleur à adsorption fonctionnant sans éléments mobiles et avec l'énergie de récupération ou renouvelable ont vu le jour ces dernières et font l'objet de nombreuses études.

La réfrigération par adsorption a été explorée en profondeur au Japon, en Europe, en Chine, aux USA, et même en Afrique car ce procédé est très prometteur comparé au traditionnel système de compression de vapeur. La réfrigération par adsorption solide utilise les propriétés uniques de certains couples adsorbant-adsorbats pour compléter un cycle de réfrigération. La zéolithe, le charbon actif et le gel de silice sont utilisés dans beaucoup de système de production de froid et plus récemment dans les pompes à chaleur

Plusieurs travaux, ont démontré que le charbon actif associé au méthanol s'avère un bon couple pour un générateur de glace solaire à adsorption solide et le couple zéolithe-eau pour augmenter le transfert de la chaleur et de masse dans des pompes à chaleur à adsorption [39]. Huang et al [40] ont effectué des travaux avec une pompe à chaleur à adsorption utilisant des adsorbants composites (charbon actif +gel de silice) réalisés par eux-mêmes.

On se propose de réaliser une étude comparative des propriétés énergétiques et d'adsorption de quelques couples adsorbants/adsorbats. A cet effet, deux types de charbon actif et une zéolithe seront utilisés comme adsorbants ; un mélange charbon actif /zéolithe sera, également, testé. Comme adsorbats (ou réfrigérants), nous utiliserons le méthanol, l'éthanol et l'eau.

Pour cette étude, le présent mémoire est composé de quatre parties.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption. Cette synthèse portera sur le principe d'adsorption, les modèles d'adsorption, les différents adsorbants et leurs caractéristiques.

Une étude bibliographique sur les applications de l'adsorption et leurs principes fera l'objet du second chapitre.

Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental utilisé ainsi que les moyens de mesures et les protocoles opératoires.

Les résultats expérimentaux et leurs interprétations feront l'objet du quatrième chapitre. Ils sont divisés en trois parties principales

- les équilibres d'adsorption
- la cinétique de transfert simultanée de transfert de chaleur et de masse
- la production de froid

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

1.1. PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption est le processus au cours duquel les 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 la surface d'un solide appelé un adsorbant.

Le terme surface du solide correspond à la totalité des surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [2] (figure 1.1)

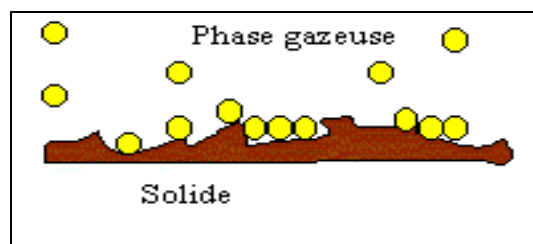


Figure 1.1 : Zone inter faciale gaz solide [2]

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement l'une de l'autre par les énergies mises en jeu et par leur nature :

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

1.1.1. Adsorption physique

L'adsorption d'un gaz (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases. L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Dans l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique (Zéolites).

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules [3] atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se

prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

1.1.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [3]. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

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

1.1.3. Temps d'adsorption

Lorsqu'une molécule de gaz approche la surface d'un solide sans la présence d'une force d'attraction entre la molécule et le solide, le temps d'arrêt de cette molécule à la surface du solide est de l'ordre du temps de vibration de cette molécule ou environ 10^{-13} sec. Cette molécule garde son énergie originale. Lorsqu'une force d'attraction est présente, le temps d'arrêt de la molécule de gaz sur la surface du solide est donné par l'équation de Frenkel :

$$t = t_0 e^{Q/RT} \quad (1.1)$$

Où t_0 est de l'ordre 10^{-12} à 10^{-13} seconde

Q est l'énergie d'adsorption.

1.1.4. Chaleur d'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. On distingue trois types de chaleurs d'adsorption :

- la chaleur intégrale d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté
- la chaleur différentielle d'adsorption h_d qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée

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

$$\Delta h_{ad} = \Delta h_d + RT \quad (1.2)$$

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

$$\frac{d(\ln P_0)}{dT} = \frac{\Delta h_{co}}{RT^2} \quad (1.3)$$

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

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta h_{ad}}{RT^2} \quad (1.4)$$

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

En retranchant membre à membre les équations (1.3) et (1.4), il vient :

$$\frac{d\left(\ln \frac{P}{P_0}\right)}{dT} = \frac{\Delta h_{ad} - \Delta h_{co}}{RT^2} = \frac{\Delta h_{ad}^*}{RT^2} \quad (1.5)$$

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

On peut la déterminer à partir de la pente des isostères [$\ln(P/P_0)$ en fonction de $1/T$]. La relation de Huckel permet de relier la chaleur différentielle et la chaleur isostérique nette [4] :

$$\Delta h_d = \Delta h_{ad}^* + \Delta h_{co} - RT \quad (1.6)$$

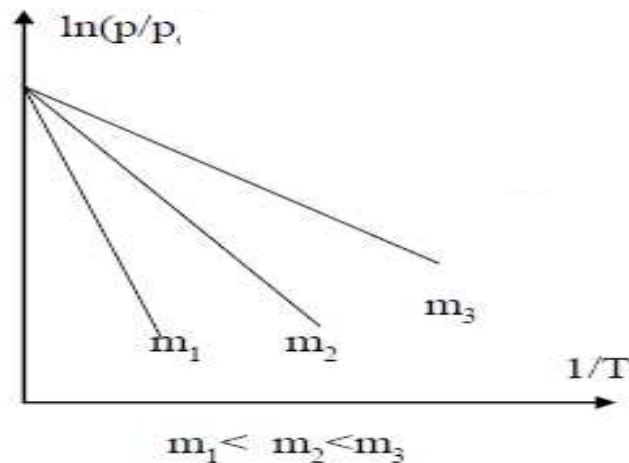


Figure 1.2 : Diagramme de Huckel montrant les isothermes nettes d'adsorption

1.1.5. Utilisations industrielles de l'adsorption

1.1.5.1 Séparations gazeuses

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

1.1.5.2 Séparations liquides

Dans ce type d'opération, entrent l'élimination des odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidité dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide divisés peuvent être utilisées en adsorption.

1.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption 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. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz - solide.

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général, destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression P de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression.

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

Selon le couple adsorbant/adsorbé étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leurs allures (figures 1.3, 1.4 et 1.5).

Les six types d'isothermes sont répertoriés par L'UPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [5]. Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique.

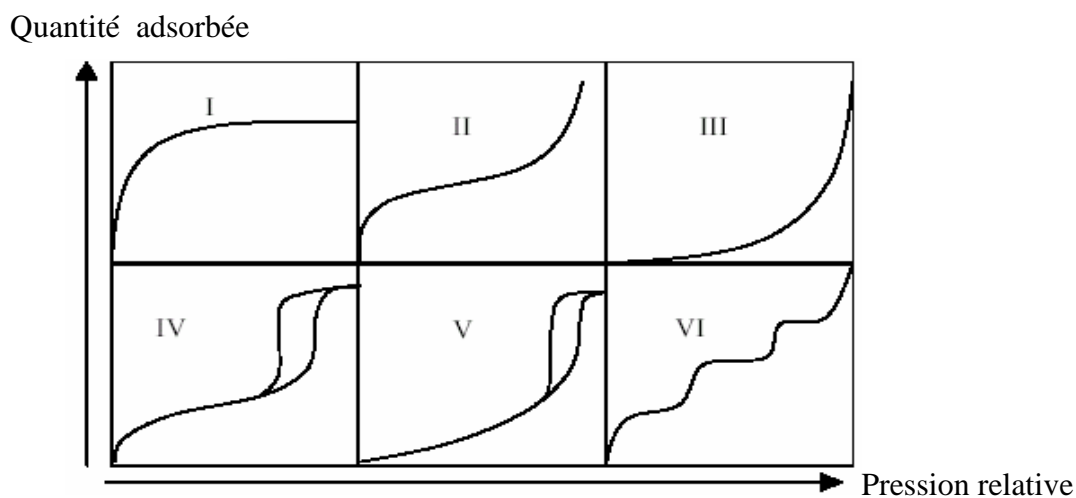


Figure 1.3 : Les différents types d'isothermes selon IUPAC [5].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbés et l'adsorbant [6].

Les isothermes de type **I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type **II**, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type **III** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant, et des interactions adsorbé - adsorbé relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type **IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [7].

Les isothermes de type **V** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats.

Les isothermes de type **VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

1.3. MODELES D'ISOTHERMES THEORIQUES

1.3.1. Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [8] en 1918. Le modèle repose sur les trois hypothèses suivantes :

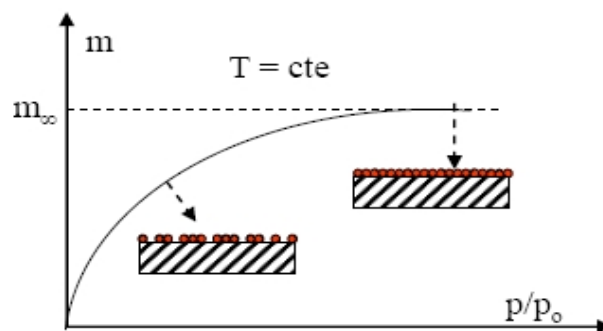


Figure 1.4 : Isotherme d'adsorption de type I

- (a) l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- (b) tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- (c) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Il a établi une équation de la forme :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{k_L P}{1 + k_L P} \quad (1.7)$$

avec

k_L : constante de Langmuir ; c'est une fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption d'une molécule de soluté.

m : masse de soluté adsorbé à la pression partielle P (g/g)

m_{∞} : masse maximale qui serait adsorbée par une couche monomoléculaire.

Si la pression partielle P est très faible, l'équation (1.7) s'écrit :

$$m = m_{\infty} k_L P \quad (1.8)$$

L'isotherme est ainsi linéaire et on retrouve la loi de Henry.

L'équation de Langmuir représente assez convenablement les isothermes de type I.

1.3.2. Isotherme de Henry

Ce modèle suppose qu'à faible pression, la quantité adsorbée croît linéairement avec la pression [2], soit :

$$\rho q = H P \quad (1.9)$$

Avec

H : Constante de Henry,

ρ : Masse volumique de l'adsorbant [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

q : quantité adsorbée à la pression partielle P (g/g)

1.3.3. Isotherme de Polanyi

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

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

Avec

P_s : pression de saturation à la température T.

P : pression d'équilibre.

Il est défini comme étant le travail effectué par les forces d'adsorption pour faire passer une molécule de la phase gazeuse sous la pression P_s jusqu'à l'état correspondant à la molécule adsorbée sous la pression P et à la même température. Polanyi a montré expérimentalement, que la courbe A en fonction de av (ou a est la masse adsorbée en g/g et v le volume molaire de l'adsorbant dans la phase adsorbée) ne dépend pas de la température, pour un système adsorbant / adsorbant donné [8].

Ce qui se traduit mathématiquement par :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{av} = 0 \quad (1.11)$$

1.3.4. Isotherme de B.E.T.

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir à l'adsorption en couches multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par Langmuir. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couches est :

$$\frac{m}{m_\infty} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (1.12)$$

m : masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant

m_{∞} : masse qui serait adsorbée si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche

P : pression partielle de soluté

P_0 : tension de vapeur du soluté

Le paramètre C est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

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

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{m \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{m_{\infty} C} + \frac{C-1}{m_{\infty} C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1.13)$$

En portant les variations observées du terme $(P/P_0)/[m(1 - P/P_0)]$ en fonction de la saturation relative (P/P_0) de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine $[1/(m_{\infty} C)]$ et la pente

$[(C - 1)/(m_{\infty} C)]$ permettent d'évaluer la masse m_{∞} qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche monomoléculaire de soluté. Connaissant le volume et la surface occupés par une molécule adsorbée, on déduit facilement la surface spécifique.

Notons que l'équation de B.E.T., pour un nombre infini de couches, s'écrit :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C(P/P_0)}{1 - (P/P_0)} \left[\frac{1 - (n+1) \cdot (P/P_0)^n + n \cdot (P/P_0)^{n+1}}{1 + (C-1) \cdot P/P_0 - C(P/P_0)^{n+1}} \right] \quad (1.14)$$

Si $C > 1$ et $n = 1$, on obtient une isotherme de type I, soit :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C \cdot (P/P_0)}{1 + C \cdot (P/P_0)} \quad (1.15)$$

Si $C > 1$ et $n > 1$, on obtient une isotherme de type II

Si $C < 1$ et $n > 1$, on obtient une isotherme de type III

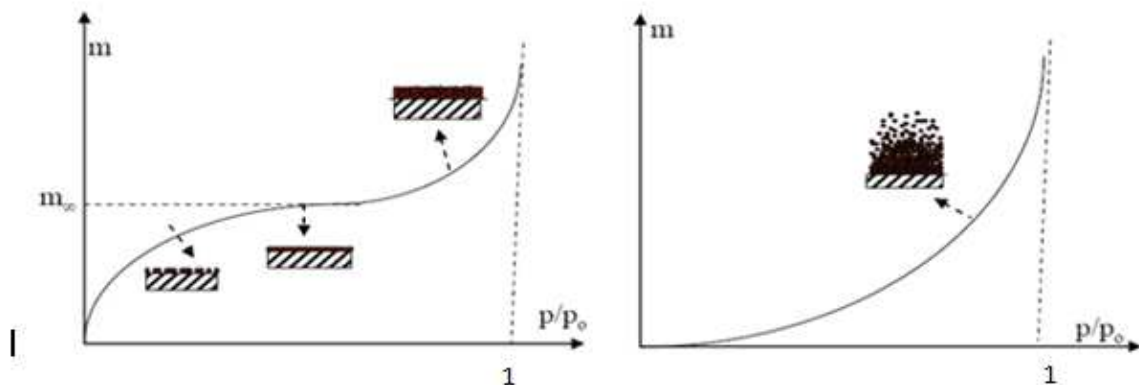


Figure 1.5 : Isothermes d'adsorption de types II et III

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

$$0.05 < P/P_s < 0.35 \quad (1.16)$$

Le modèle de BET est utile pour décrire les systèmes gaz-adsorbant avec condensation capillaire dans les pores dont la distribution des tailles conduit généralement à des isothermes d'adsorption de type II ou III.

1.3.5. Isotherme de Freundlich

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par Freundlich :

$$m = k P^{1/n} \quad (1.17)$$

m : masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant

P : pression partielle du soluté dans la phase gazeuse

k et n : constantes empiriques [4].

1.3.6. Isotherme de Dubinin

1.3.6.1. Origine de la théorie de Dubinin

La théorie du remplissage des micropores développée par M.M. Dubinin dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. L'avantage majeur de cette équation vient du fait qu'elle utilise des paramètres bien définis indépendants de la température à l'exception de P_0 ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données.

L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [3] :

$$A = RT \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (1.18)$$

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

La théorie de Dubinin, essentiellement utilisée dans le cas du remplissage des micropores, peut aussi être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses (équation de Dubinin-Raduskevich-Kaganer). Dubinin a montré que pour un système adsorbat-adsorbant donné, on obtient une seule courbe, appelée courbe caractéristique, si l'on représente le taux d'adsorption N_a/N_{ao} en fonction de A. De plus, pour un adsorbant donné, les courbes caractéristiques de différents adsorbats peuvent être superposées au moyen d'un paramètre spécifique β appelé coefficient d'affinité. Par convention, le benzène est la référence et $\beta(C_6H_6)=1$. L'influence de l'adsorbant est reflétée par le paramètre E_o , appelé énergie caractéristique du solide.

Ce dernier est une fonction inverse de la largeur L des pores [9] qui est donnée par :

$$L = \frac{10,8}{E_o - 11,4} \quad (1.19)$$

En 1947, Dubinin et Raduskevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [3]. Sous sa forme moderne, l'équation de Dubinin-Raduskevich (D-R) s'écrit :

$$N_a = N_{ao} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^2 \right] \quad (1.20)$$

N_{ao} : quantité limite que le charbon peut adsorber

β : coefficient d'affinité

E_o : énergie caractéristique du solide

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

$$W_o = N_{Ao} \cdot V_m \quad (1.21)$$

où V_m désigne le volume molaire de l'adsorbat.

En 1971, Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation (I.20) en introduisant un exposant n variable, ce qui permet de décrire l'adsorption par les zéolithes [10]. Cette nouvelle équation dite de Dubinin-Astakhov (D-A) s'écrit:

$$N_a = N_{ao} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (1.22)$$

L'exposant n reflète l'hétérogénéité du solide. En effet, plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène. Dans le cas des charbons actifs, il est normalement compris entre 1.5 et 3, la valeur $n = 2$ étant la plus fréquente (DR).

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

$$W = W_o \exp \left[-D \left(T \cdot \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \right)^n \right] \quad (1.23)$$

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

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

Même si l'équation de Dubinin-Astakhov a été souvent appliquée à l'adsorption sur des solides microporeux, il a été démontré que cette approche est également valable pour décrire l'adsorption sur des surfaces non poreuses [3].

1.3.6.1. Adsorption par certaines surfaces non poreuses

La théorie de Dubinin, essentiellement utilisée dans le cas du remplissage des micropores, peut aussi être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses.

Kanager [11] propose une variante de l'équation de (D-R). Cette équation, appelée équation de Dubinin-Raduskevitch-Kanager (D-R-K) s'écrit :

$$N_a = N_{am} \exp \left[- \left(RT \cdot \ln \left(\frac{P_o}{P} \right) \right)^2 / E^2 \right] \quad (1.24)$$

où N_{am}^{-1} (mol.g⁻¹) est la capacité de la monocouche.

1.4. PRINCIPAUX ADSORBANTS

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- Le charbon actif.
- Les zéolithes.
- les oxydes d'aluminium.
- les gels de silice.
- Les tamis moléculaires.

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une sélectivité élevée

- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élevé

1.4.1. 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, donnant ainsi une grande capacité d'adsorption. Les charbons actifs peuvent se présenter sous différentes formes (figure 1.6).

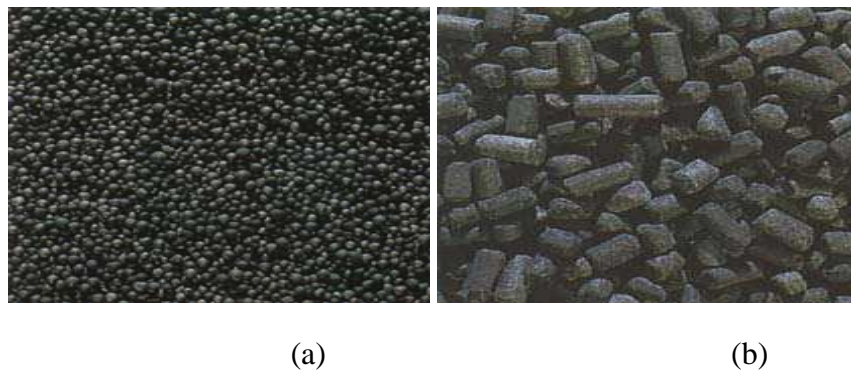


Figure 1.6 : Charbon actif en grain (a) et en bâtonnet (b).

La structure interne du composé ainsi obtenu, est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites élémentaires de graphite (figure 1.7). L'espace entre ces cristallites constitue la microporosité du charbon, et l'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores rend la sélectivité du matériau très faible. La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface.

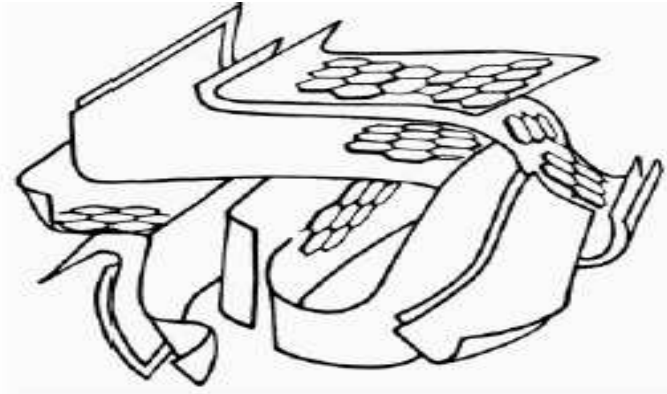


Figure 1.7 : Représentation de la micro structure d'un charbon actif

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

1.4.2. Les Zéolithes

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux (figure 1.8). 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. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes sous l'effet de la température, le cristal semble bouillir. Le nom «zéolithe» vient du grec «zein»-bouillir et « lithos »-pierre.

Structuralement, une zéolithe est un assemblage cristallin de cages d'aluminosilicates cristallisées. La maille élémentaire est un assemblage de tétraèdres associant, dans des proportions variables, des complexes d'oxydes d'aluminium $[AlO_4]5-$ et d'oxyde de silicium $[SiO_4]4-$, et partageant les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca).

L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires, confère au matériau des propriétés poreuses spécifiques. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie, ce qui entraîne des effets de tamis moléculaire. La taille des pores ainsi définie est variable selon la taille et la nature du cation compensant la valence des tétraèdres de départ.

Actuellement, plus de 120 types de structures élémentaires naturelles ou synthétiques ont été signalées. Elles sont classées selon un code par l'International Zéolite Association [12].

Le domaine d'application des zéolites est très étendu : traitement des effluents urbains, purification du gaz naturel...

La production mondiale annuelle de zéolites est de 150000 t.an^{-1} .

Les zéolithes sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants.



Figure 1.8 : Zéolithes

1.4.3. Gel de silice

Le gel de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) est une silice synthétique amorphe, dont la structure des pores, créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme, est comprise entre 2 et 20 nm. Il présente l'avantage d'adsorber beaucoup d'eau (400g/kg) à une pression de vapeur d'eau proche de la saturation.

Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc.

1.4.4. Oxydes d'aluminium (*Alumine activée*)

Préparée à partir de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, elles présentent une très grande affinité pour l'eau. Les alumines activées sont donc très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage.

1.4.5. Les tamis moléculaires

Ce sont des aluminosilicates 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 [4].

1.5. CARACTERISATION DES ADSORBANTS

1.5.1. Distribution de la taille des pores et volume poreux

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

En effet, l'hélium pénètre dans tous les pores sans être adsorbé et donne le volume poreux total alors que le mercure ne pénètre pas dans les pores et de ce fait ne donne que le volume interparticulaire. La technique de porosimétrie à mercure qui consiste à faire pénétrer sous pression contrôlée, le mercure dans les pores, permet de mesurer la distribution des pores supérieurs à 100Å alors que l'adsorption de l'azote permet de déterminer la distribution des

pores entre 10 et 25 Å. La figure (1.9) donne la distribution de la taille des micropores pour différents adsorbants utilisés dans le domaine de la réfrigération.

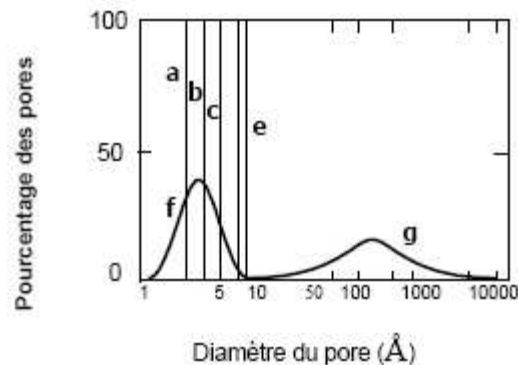


Figure 1.9: Distribution de la taille des micropores pour différents adsorbants (a) zéolithe 3A, (b) 4A, (c) 5A, (d) 10X, (e) 13X, (f) MSC, (g) charbon actif

1.5.2. Classification de la porosité

La classification d'IUPAC définit trois types de porosité :

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

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

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

1.5.3. Surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbant donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit, à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [13].

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure 1.10). La première est la surface microporeuse S_{mi} , représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_o et à la largeur L par une simple relation géométrique [14]:

$$S_{mi} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \frac{2 \cdot 10^3 W_o (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})}{L(\text{nm})} \quad (1.25)$$

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

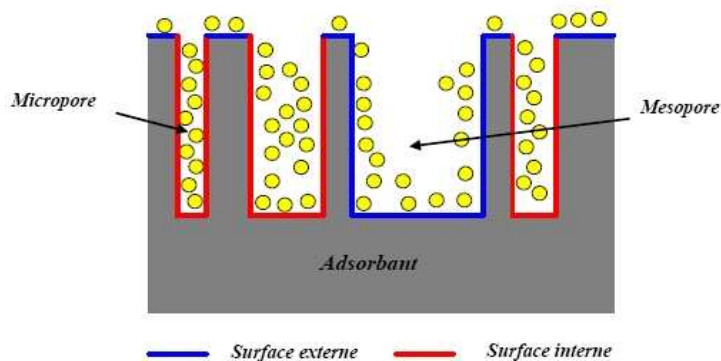


Figure 1.10 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

Les principales propriétés physiques des adsorbants sont données dans le tableau (I.1).

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

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	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

Introduction

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

- la séparation
- l'énergétique

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

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

Un procédé d'adsorption est, par nature, discontinue avec une phase d'adsorption suivie d'une phase de régénération destinée à restaurer les capacités d'adsorption des adsorbants.

En de rares occasions, les adsorbants sont régénérés hors site ou simplement remplacés avant leur saturation, lorsque plusieurs des facteurs suivants sont réunis : adsorbants très bon marché, adsorbants très difficiles à régénérer, ou présence d'impuretés nécessitant une destruction (des dioxines, par exemple). Dans les applications énergétiques, la phase de régénération peut être exploitée.

Dans la majorité des procédés d'adsorption, les adsorbants sont régénérés in situ en dynamique par modulation de la température, de la pression totale ou des concentrations. Le fonctionnement de ces procédés est souvent cyclique, avec l'emploi de plusieurs adsorbants fixes (éventuellement accompagnés par une ou plusieurs capacités de stockage) ou d'un adsorbant tournant pour assurer une production continue.

2.1. PROCÉDES DE SÉPARATION

L'adsorption peut être utilisée pour la séparation de molécules (purification ou rétention). Elle peut, également, être utilisée pour le piégeage ou le stockage de gaz, qui sont basées uniquement sur la capacité des adsorbants à retenir des gaz et non sur l'adsorption sélective.

2.1.1. Purification des gaz et des liquides

Le tableau (2.1) donne, à titre d'exemple, une liste d'applications industrielles pour la séparation et la purification des gaz et des liquides par adsorption [16].

Tableau 2.1 : Applications de l'adsorption dans la séparation et la purification

Tableau 1 – Exemples d'applications pour la purification et la séparation par adsorption des gaz et des liquides (les constituants lourds sont donnés en premier)		
Application	Séparation	Adsorbants
Purification des gaz		
Dessiccation Décarbonatation Traitement de l'air Désulfuration	H ₂ O/air, gaz naturel, etc. CO ₂ /gaz naturel, C ₂ H ₄ , etc. COV, solvants, odeurs.../air Composés soufrés/gaz naturel, H ₂ , LPG ou GPL...	Gels de silice, alumines, zéolites
Fractionnement des gaz		
Production d'oxygène Production d'azote Production d'hydrogène Séparation des paraffines	N ₂ /O ₂ O ₂ /N ₂ CO ₂ , CH ₄ , CO, N ₂ , NH ₃ .../H ₂ n-paraffines/iso-paraffines, aromatiques	Zéolites Tamis moléculaires carbonés Charbons actifs + zéolites Zéolites
Purification des liquides		
Dessiccation Traitement des eaux Décoloration	H ₂ O/composés organiques Composés organiques, odeurs.../H ₂ O Odeurs/sirops, huiles végétaux...	Gels de silice, alumines, zéolites Charbons actifs Charbons actifs
Fractionnement des liquides		
Séparation des paraffines Séparation des isomères Séparation des saccharides	n-paraffines/iso-paraffines, aromatiques p-xylène/m-xylène, o-xylène Fructose/glucose	Zéolites Zéolites Zéolites

2.1.2. Filtration/dessiccation

L'intérêt majeur des zéolithes comme adsorbant découle de leur charpente très structurée, où l'absence d'irrégularités permet un tamisage quantitatif qui gagne en sélectivité sur des adsorbants classiques comme le charbon, la silice ou l'alumine. Ce tamisage résulte tout d'abord d'un effet géométrique, dû à la taille des cages. Deux autres paramètres interviennent également, la sélectivité géométrique et la capacité d'adsorption, c'est-à-dire le volume disponible. La sélectivité géométrique est liée à la dimension des fenêtres qui varie selon la nature des cations, la taille et la forme des molécules et la capacité de la cage à se déformer. Le volume disponible est généralement évalué par la capacité d'adsorption d'une petite molécule, le plus souvent l'eau. Les zéolithes ont, à température égale, une plus grande capacité d'adsorption que l'alumine ou la silice, adsorbants classiques. Les propriétés de tamis moléculaire des zéolithes sont couramment utilisées pour la séparation d'hydrocarbures [17].

2.1.3. Traitement de l'air

Les procédés d'adsorption appliqués au traitement de polluants gazeux, impliquent un transfert de matière gaz-solide couplé ou non avec une réaction chimique. Les matériaux adsorbants employés (charbon actif principalement ou zéolithe) sont des grains ou des extrudés. Les réacteurs à lit fixe constituent le mode de mise en contact le plus répandu. La mise en oeuvre de matériau adsorbant en lit fluidisé pour le traitement d'air constitue une alternative qui reste actuellement rarement rencontrée dans l'industrie.

Cependant, le mode de fonctionnement en continu rendu possible grâce à la circulation du solide, ainsi que l'isothermicité du lit, peuvent constituer des caractéristiques intéressantes. De plus, la fluidisation des particules est bien adaptée dans le cas de l'emploi de solides imprégnés de catalyseur [18].

2.2. APPLICATIONS ENERGETIQUES

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

2.2.1. Production du froid

2.2.1.1. Cycle frigorifique intermittent à adsorption

a- Principe du cycle

La réalisation du cycle à adsorption est basée sur le principe de la réversibilité de l'adsorption physique : fixation de la vapeur du réfrigérant " adsorbat " sur l'adsorbant lorsqu'il est refroidi et libération de celle-ci lorsqu'il est chauffé. A l'équilibre thermodynamique, le système est donc bivariant. Cela signifie que la masse de réfrigérant adsorbée m à l'équilibre est une fonction de la température T et de la pression P :

$$m = f(T, P) \quad (2.1)$$

L'équilibre peut être décrit par :

-Des isobares donnant, pour des pressions constantes, la masse adsorbée en fonction de la température ;

- Des isothermes (à températures constantes) donnant la masse adsorbée en fonction de la pression, pour plusieurs températures de l'adsorbant ;

Des isostères (à m adsorbée constante) donnant, pour plusieurs Généralement les isostères se représentent de manière pratique dans les masses adsorbées fixées, la pression P en fonction de la température T . diagramme de Clapeyron ($\ln P$, $-1/T$). Les droites parallèles de la figure (2.1) représentent un exemple d'isostères.

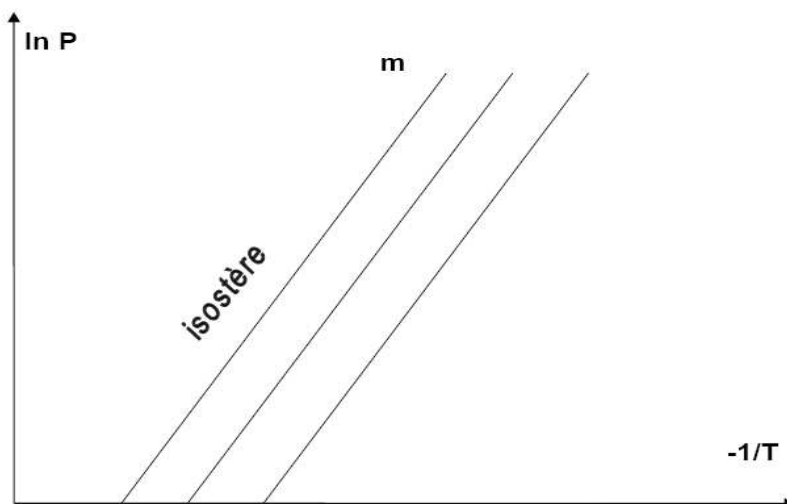


Figure 2.1 : Exemple d'isostères dans le diagramme de Clapeyron

Lorsqu'on relie un échangeur de chaleur, dans lequel se trouve une masse d'adsorbant, contenant un réfrigérant, à un condenseur et un évaporateur on réalise un cycle frigorifique à adsorption.

b- Principe de fonctionnement du cycle idéal

Le principe de fonctionnement d'un cycle thermodynamique adsorbant-réfrigérant est représenté d'abord pour un cycle idéal.

Un cycle idéal, est un cycle théorique qui ne présente pas de résistance aux transferts de masse et de chaleur. Dans le diagramme de Clapeyron, le cycle idéal est formé par deux isostères et deux isobares (figure 2.2).

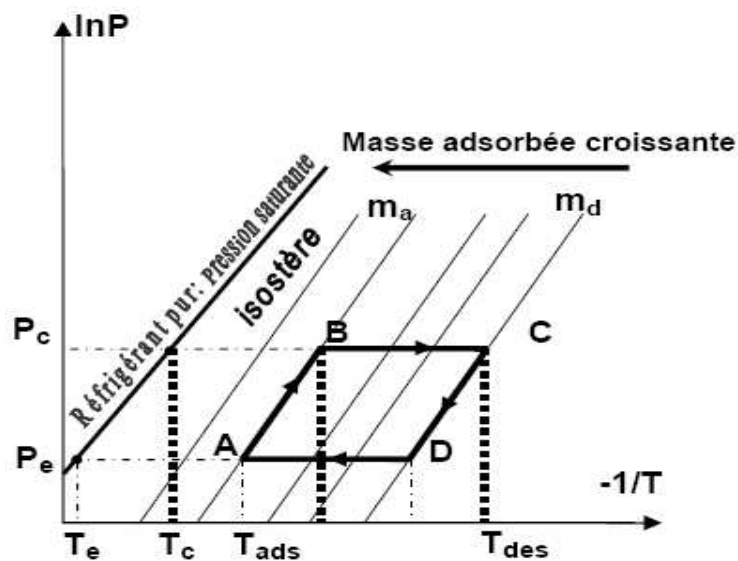


Figure 2.2 : Représentation du cycle théorique à adsorption dans le diagramme de Clapeyron

Le trajet thermodynamique décrit par un couple adsorbant-réfrigérant lors d'un cycle est constitué de deux phases principales :

❖ Phase de chauffage désorption-condensation (Figure 2.3)

○ Chauffage isostérique (AB) :

Début de journée : Le capteur, isolé du condenseur et de l'évaporateur, se trouve à la température T_{ads} ($\approx T_a$) et à la pression P_e de l'évaporateur. Le rayonnement solaire chauffe le capteur. La température de l'adsorbant et la pression du réfrigérant augmentent tandis que la masse totale du réfrigérant adsorbée reste constante (chemin isostérique).

Cette période est équivalente à la "*compression*" dans le *cycle de compression classique*.

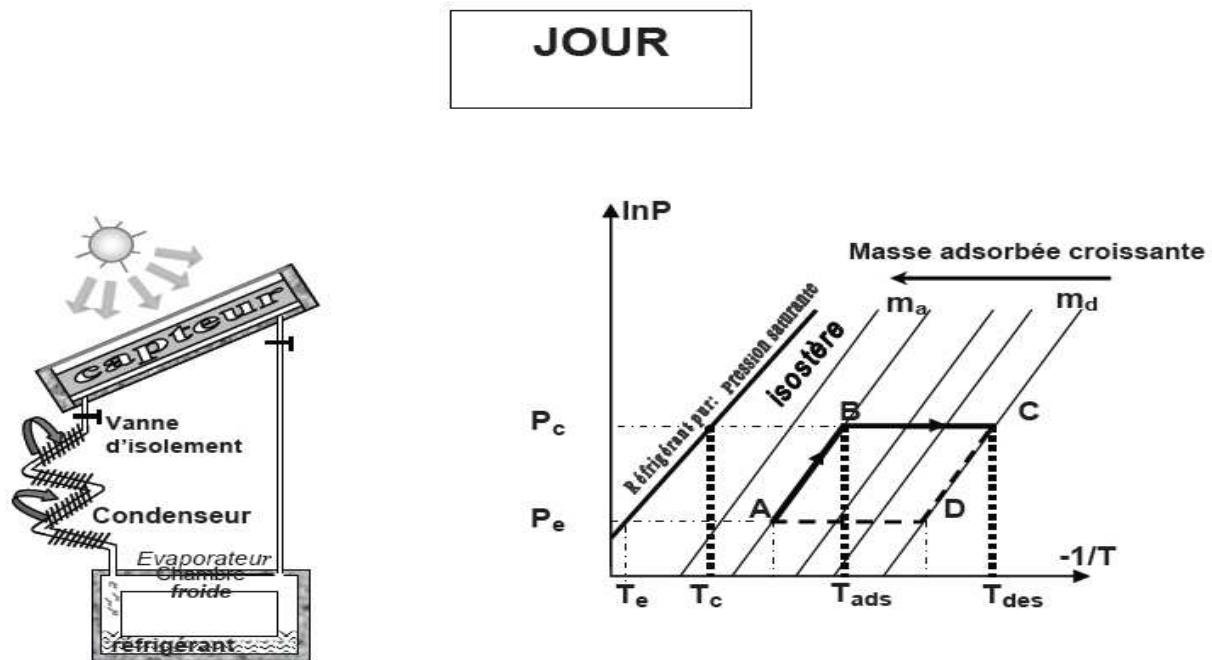


Figure 2.3 : Phase échauffement et désorption

○ **Echauffement : désorption-condensation (BC)**

Une fois la pression dans le capteur atteint la pression de saturation correspondant à la température T_c du condenseur, ce dernier est mis en communication avec le capteur (point B). L'énergie solaire permet simultanément l'augmentation de la température du capteur et la désorption du réfrigérant contenu dans l'adsorbant. Les vapeurs de réfrigérant libérées par l'adsorbant vont se condenser dans le condenseur et cette phase à pression imposée par le condenseur se poursuit tant que la température de l'adsorbant augmente. La désorption s'achève au point C quand l'adsorbant atteint la température maximale T_{des} . Le condensat est évacué vers l'évaporateur par simple gravité lors de sa formation. Cette période est équivalente à la "condensation" dans le cycle de compression classique.

❖ **Phase de refroidissement adsorption-évaporation (Figure 2.4)**

○ **Refroidissement isostérique (CD)**

Lorsque le flux solaire diminue, la température de l'adsorbant diminue ainsi que la pression selon l'isostère (CD). Cette période est équivalente à "la détente" dans le cycle de compression classique.

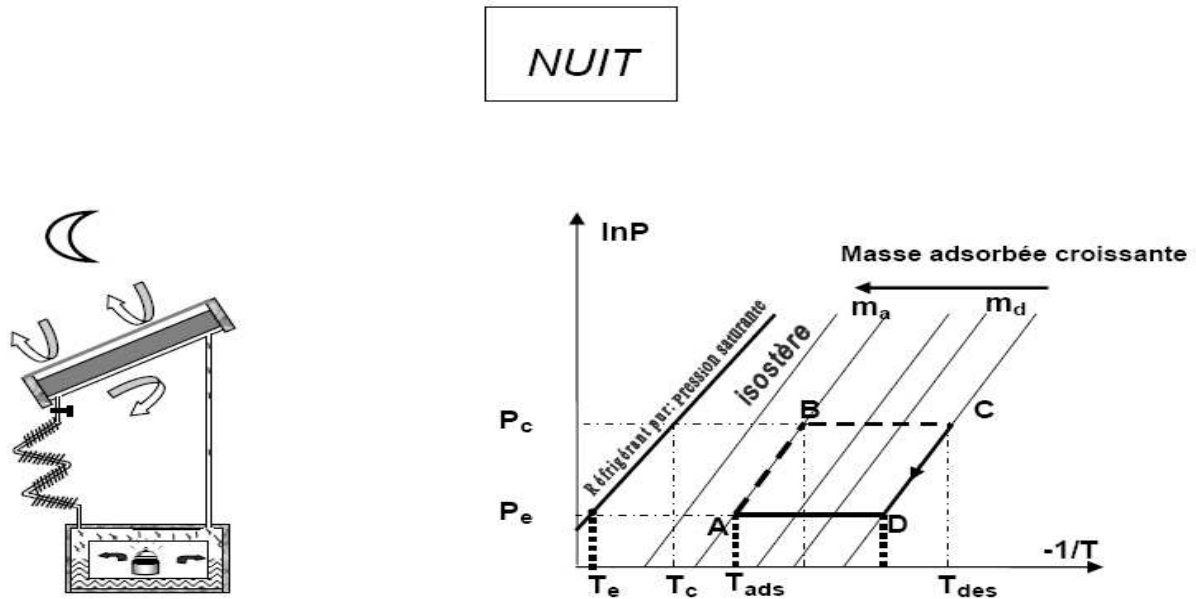


Figure 2.4 : Phase de refroidissement adsorption–condensation

○ **Refroidissement : Adsorption -Evaporation (DA)**

La nuit, le capteur, connecté à l'évaporateur qui impose sa pression, continue à se refroidir. L'adsorbant se trouvant dans le capteur adsorbe le réfrigérant qui s'évapore en produisant du froid dans l'évaporateur. Cette période est équivalente à "*l'évaporation* " dans *le cycle de compression classique*.

Ce cycle a la particularité d'être intermittent du fait que l'adsorbant est chauffé le jour et refroidi la nuit, ce qui s'adapte bien à l'intermittence de l'énergie solaire. La production du froid n'a lieu que pendant une partie du cycle (la nuit). Ce qui pose le problème de stockage du froid produit à l'évaporateur.

2.2.2. Machine frigorifique solaire à adsorption

2.2.2.1. Principe du cycle à adsorption

L'utilisation des cycles à adsorption pour la réfrigération solaire a connu beaucoup de succès ces dernières années .En ce qui concerne plus particulièrement la réfrigération par adsorption solide, ce n'est que plus récemment, et par suite du grand développement de l'industrie des tamis moléculaires, que Tchernev [19] et Meunier [20], ont pu prouver la fiabilité du procédé, en réalisant les premiers appareils expérimentaux actionnés par énergie solaire. Les coefficients de performance (COP) obtenus vont de 10 à 14%.

Les machines frigorifiques à adsorption fonctionnent selon le principe de l'adsorption. Un élément hygroscopique, l'adsorbant (par exemple le charbon actif, le gel de silice, la zéolithe) peut soustraire de la vapeur d'eau (ou tout autre gaz) de son environnement et l'accumuler sous forme liquide (l'adsorbat) dans sa structure, sans modifier le volume de l'adsorbant. Un apport de chaleur peut régénérer l'adsorbant par dessiccation qui peut ensuite être réutilisé.

Pour réaliser ce genre de machines il faut disposer d'un échangeur de chaleur rempli d'adsorbant, d'un condenseur et d'un évaporateur (figure 2.5)

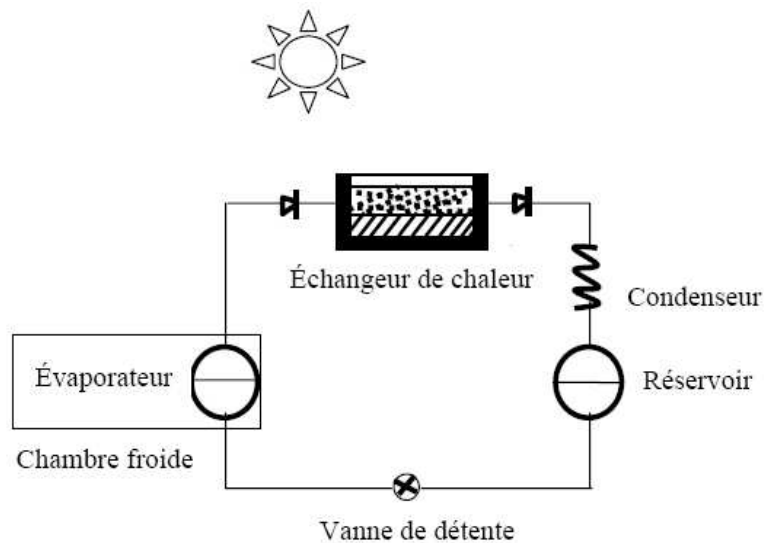


Figure 2.5 : Installation de réfrigération solaire à adsorption

2.2.2.2. Exemples

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

Glacière solaire à Montpellier [21] de COP solaire égale à 0,1 ;

Entrepôt solaire à Montpellier [22] de COP solaire égale à 0,09 ;

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

Machine à glace utilisant le couple charbon actif - méthanol.

2.2.3. Pompes à chaleur

Une **pompe à chaleur** (PAC) est une machine thermodynamique permettant de transférer la chaleur du milieu le plus froid (et donc de le refroidir encore) vers le milieu le plus chaud (et donc de le chauffer), alors que, naturellement, la chaleur se déplace du plus chaud vers le plus froid jusqu'à l'égalité des températures. On parle de cycle frigorifique pour désigner ce cycle thermodynamique [23].

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 PAC traditionnelle (avec compresseur) est très utilisée pour le chauffage des habitations.

Les dix dernières années ont enregistré un intérêt grandissant pour les pompes à chaleur à adsorption (PACA) [24, 25] en raison surtout, du fait que ces systèmes utilisent directement les sources d'énergie primaire (sans conversion) ainsi que l'énergie récupérée générée par les différents procédés industriels.

Actuellement, les PACA sont commercialisées par certaines compagnies telles que Viessmann et Vaillant.

2.2.3.1. Principe [26]

La pompe à chaleur à adsorption fonctionne avec des combustibles solides, comme par exemple le charbon actif, le gel de silice (silicate vitreux) ou la zéolite. La zéolite minérale – ou, littéralement, "pierre bouillante" – a la propriété d'absorber et de lier (adsorber) les vapeurs d'eau. Elle rend donc une plage de température de chaleur jusqu'à environ 300 °C. On parle alors d'une réaction exothermique.

Comme pour les pompes à chaleur décrites plus haut, le processus d'absorption de chaleur et de dégagement de chaleur se produit également, pour la pompe à chaleur à adsorption, en un cycle thermodynamique bien que son fonctionnement soit périodique. Une exécution possible de ce type de construction est illustrée à la figure (2.6). L'ajout d'un système à vide est requis pour les pompes à chaleur à adsorption de ce type.

Dans la première phase (appelée phase de désorption), la chaleur est acheminée vers l'échangeur de chaleur recouvert de gel de silice ou de zéolite (1) avec un brûleur gaz (2) par exemple. De ce fait, l'eau reliée à ce combustible solide est libérée sous forme de vapeur et s'échappe vers le second échangeur de chaleur (3). Cet échangeur de chaleur a une double fonction : dans la première phase, il transmet la chaleur, maintenant libérée par la condensation de la vapeur, au système de chauffage. Cette première phase est terminée lorsque la zéolite ne contient plus d'eau ou lorsqu'elle a atteint le taux de dessiccation souhaité et que l'eau qui se trouve dans le second échangeur de chaleur est condensée. Le brûleur se coupe maintenant.

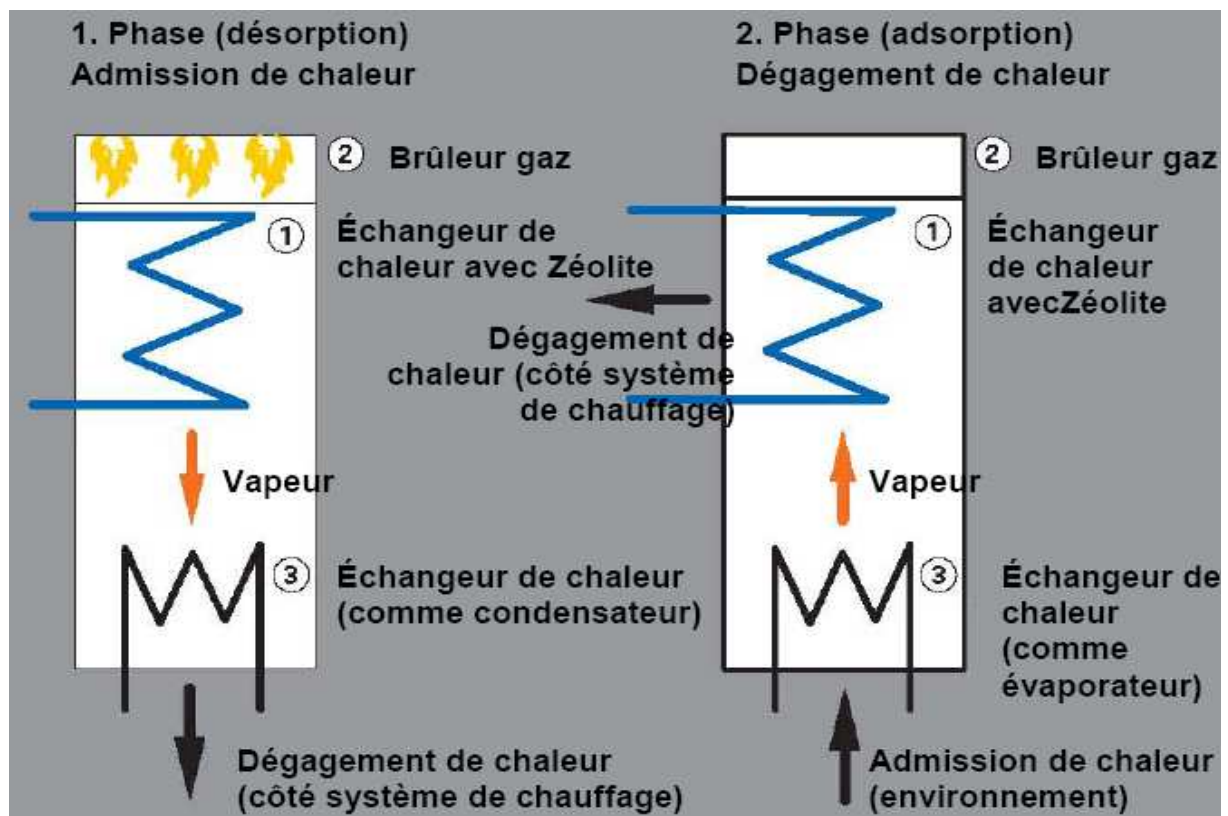


Figure 2.6 : Fonctionnement d'une pompe à chaleur à adsorption

La seconde phase commence alors, lorsque l'échangeur de chaleur (3) agit comme évaporateur, en amenant la chaleur environnante à l'eau. Puisque dans cette phase, une

pression d'environ 6 mbars domine dans le système, l'agent frigorigène, l'eau, s'évapore sous l'effet du prélèvement de la chaleur environnante.

Les vapeurs d'eau retournent vers l'échangeur de chaleur (1) et sont à nouveau recueillies (adsorbées) par le gel de silice ou la zéolite. La chaleur délivrée ainsi par le gel de silice ou la zéolite, arrive par l'échangeur de chaleur (1) dans le système de chauffage. Lorsque les vapeurs d'eau sont entièrement adsorbées, une période complète du cycle calorifique est terminée.

La pompe à chaleur à adsorption pour le chauffage des habitations unifamiliales et bifamiliales est encore, à l'heure actuelle, en développement. Le déploiement d'énergie est important puisque la technologie du vide doit être utilisée.

La pompe à chaleur à adsorption décrite ci-avant, est utilisée depuis longtemps déjà, pour ce type de construction, en tant que machine frigorifique à haute puissance.

Les principales recherches actuelles portent sur :

- la conception de systèmes avec un fonctionnement continu
- l'augmentation du COP
- le fonctionnement avec des sources d'énergie de basse température

2.2.3.2. Avantages [24]

Les avantages les plus importants des PACA sont :

- elles peuvent fonctionner avec une source d'énergie primaire telle que la récupération de chaleur, l'énergie solaire, l'énergie géothermique,...
- elles peuvent fonctionner avec des sources de chaleur de basse température,
- elles ne nécessitent aucune partie motrice ou mobile,
- elles ont une durée de vie longue,
- elles fonctionnent sans bruit ni vibrations,
- le principe de fonctionnement est simple,
- elles ne nécessitent pas un entretien fréquent,
- elles ne polluent pas,
- elles peuvent être utilisées pour stocker de l'énergie.

2.2.3.3 Inconvénients [24]

Les principaux inconvénients des PACA sont :

- faibles valeurs du COP,
- principe de fonctionnement intermittent,
- exigence d'une solidité mécanique pour maintenir le vide
- encombrement relativement important (volume et poids).

2.3. ADSORBANTS UTILISES DANS LE DOMAINE DE LA REFRIGERATION

Généralement, tous les solides sont des adsorbants. Mais seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$) peuvent avoir des intérêts pratiques dans le domaine industriel notamment dans la production du froid et les pompes à chaleur. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)).

2.3.1. Mise en forme des adsorbants

Généralement, les adsorbants doivent d'abord être agglomérés à l'aide de liant pour obtenir des grains de dimensions convenables (de l'ordre du millimètre), de bonne porosité et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation). La mise en forme des grains d'adsorbant donne naissance à une structure à double porosité avec deux types de pores (figure 2.7) de natures très différentes.

- **Les micropores**, contenus dans les cristaux ou les microparticules, " sites actifs " où s'effectue l'adsorption,
- **Les macropores**, formés entre les cristaux, sont appelés pores de transport.

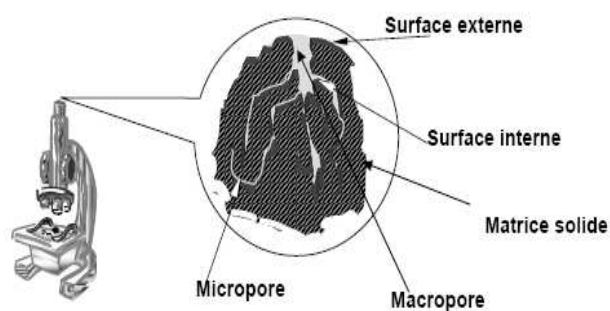


Figure 2.7 : Représentation d'une microstructure d'un adsorbant microporeux

2.3.2. Mode de transfert de masse dans un lit d'adsorbant

Le processus dynamique de l'adsorption (figure 2.8) s'effectue de la façon suivante : Le gaz est convecté au travers des espaces intergranulaires, ensuite, il est diffusé dans les macropores et enfin dans les micropores où a lieu le changement de phase responsable de l'adsorption.

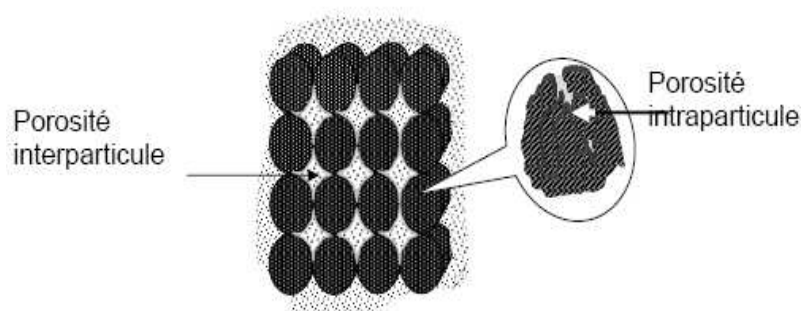


Figure 2.8 : Porosité d'un assemblage de particule poreux

La porosité interne favorise non seulement la pénétration du gaz adsorbable dans le solide, mais surtout sa condensation dans les micropores. Cette condensation se traduit par une

capacité importante d'adsorption du gaz dont la fixation de ses molécules est due aux micropores qui permettent soit de fixer une quantité considérable de vapeur (*puits de vapeur*), soit de générer une grande quantité de vapeur (*source de vapeur*). Ce sont ces phénomènes qui confèrent à ces adsorbants des propriétés remarquables utilisées dans les procédés industriels.

2.3.3. Critères de sélection du couple pour la production de froid par adsorption

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

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

Basé sur les critères de choix cités antérieurement, les couples les plus étudiés dans le cas de la production du froid sont : zéolithe-eau, charbon actif-méthanol, charbon actif-ammoniac et gel de silice-eau [27.28]. Pour les pompes à chaleur, le couple zéolithe-eau présente un grand intérêt.

2.3.4. Coefficient de performance (COP)

Une des caractéristiques principales des machines thermiques (réfrigérateurs ou PACA) est son coefficient de performance (COP); c'est le rapport entre l'effet frigorifique ou thermique utile et l'énergie consommée.

Les machines frigorifiques classiques à compression consomment exclusivement de l'électricité ; leur COP est élevé, typiquement entre 0,25 et 0,6.

Par opposition, les machines frigorifiques à absorption ou à adsorption consomment quasi-exclusivement de la chaleur ; leur COP est faible, entre 0,06 et 0,12.

2.3.4.1. Expression du coefficient de performance

Le critère utilisé pour juger du fonctionnement du système est généralement le coefficient de performance dit "COP". Cependant les expressions différentes selon les chercheurs.

a- COP solaire

Pour arriver à produire du froid, l'énergie solaire est convertie suivant un schéma énergétique propre, en faisant appel à trois sources de chaleur [29] : le soleil à température T_s , l'ambiance à température T_A et la source froide utile à température T_F . Le coefficient de performance solaire (COP_s) est défini comme étant le produit des rendements de conversion des

composants de la chaîne énergétique depuis le soleil jusqu'à l'utilisation, et a donc une valeur maximale commune fournie par la thermodynamique:

$$(\text{COP}_s)_{\text{idéal}} = \frac{T_s - T_A}{T_s} \frac{T_F}{T_A - T_F} \quad (2.2)$$

En terme de flux, le COP_s a l'expression suivante :

$$\text{COP}_s = \frac{Q_{\text{ev}}}{E} \quad (2.3)$$

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

b- COP thermique

La quantité d'énergie (Q_{reg}) à fournir au système correspond à celle nécessaire à l'adsorbant pour passer du point A au point C (figure 2.4). La production frigorifique (Q_{ev}) est, quant à elle, égale à la vaporisation de la quantité de fluide frigorigène correspondant au trajet D-A de l'adsorbant. Le Coefficient Opérationnel de Performance thermique (effet frigorifique) est défini selon :

$$\text{COP}_{\text{th}} = \frac{Q_{\text{ev}}}{Q_{\text{reg}}} \quad (2.4)$$

c- COP intrinsèque

Le coefficient de performance intrinsèque d'un couple est calculé conformément au cycle par:

$$\text{COP}_i = \frac{H_1}{H_2 + H_3 + H_4} \quad (2.5)$$

H_1 : effet utile de réfrigération.

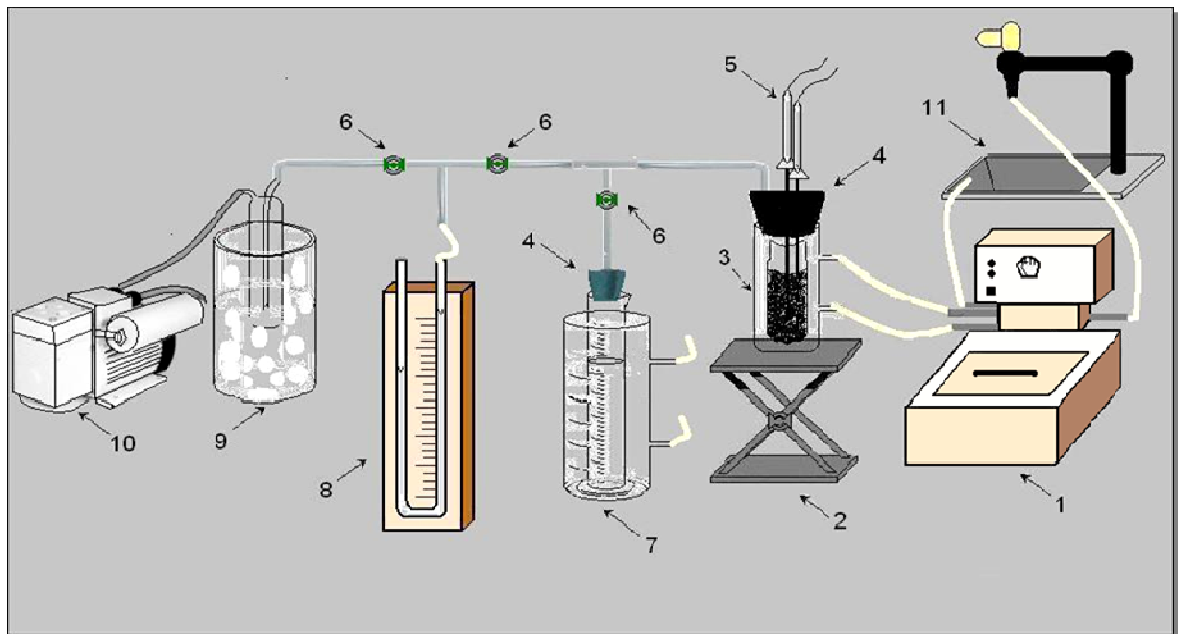
H_2 : chaleur latente de désorption.

H_3 : chaleur sensible de l'adsorbant.

H_4 : chaleur sensible de l'adsorbant.

Le COP_i est le critère le mieux adapté à la comparaison des couples adsorbant/adsorbant [1], parce qu'il n'intègre pour un cycle donné, que l'influence des caractéristiques thermophysiques des couples, indépendamment de la configuration de la machine frigorifique correspondante.

3.1. MONTAGE EXPERIMENTAL



1- bain thermostaté.

2- chariot élévateur.

3- réacteur à double paroi.

4- bouchons.

5- thermocouples ou thermomètre.

6- robinets

7- éprouvette graduée reliée au bain thermostaté

8- manomètre.

9- piège à froid.

10- pompe à vide.

11- évier.

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

Le figure (3.1) représente l'installation expérimentale qui est constituée de :

- ◆ Un réacteur à double paroi qui contient l'adsorbant.
- ◆ Une éprouvette graduée rempli d'adsorbat.
- ◆ Un manomètre à mercure en U qui contrôle la pression.
- ◆ Une pompe à vide pour l'extraction de l'air dans l'installation.
- ◆ Un piège à vapeur pour protéger la pompe à vide durant les pompages réguliers nécessaires à l'élimination de l'air.
- ◆ Des thermocouples et un thermomètre pour mesurer la température.
- ◆ Des bains thermostatés pour fixer la température du fluide caloporteur qui circule dans l'enveloppe du réacteur et celle du réfrigérant dans l'éprouvette.
- ◆ Des conduites en verre et des tuyaux en plastiques pour relier les différents éléments de l'installation.
- ◆ Des vannes utilisées pour relier ou isoler les éléments de l'installation.

3.2. PRODUITS UTILISES

Dans cette étude, nous avons utilisé les produits suivants :

- ADSORBANTS (figure 3.2)

- Zéolithe DaY
- CAB (charbon actif bâtonnet)
- CAL (charbon actif lamelle)

L'adsorbant utilisé pour réaliser cette étude est une Zéolithe commercialisée sous le nom de Wessalith® DaY F-20. Elle a un rapport Si/Al élevé qui lui confère un caractère hydrophobe/organophile marqué. Mélangée à un liant argileux (environ 20 %) inerte vis-à-vis de l'adsorption [30], elle se présente sous forme de cylindres creux de diamètre 6/3mm ($\varnothing_{ext}/\varnothing_{int}$). La zéolithe DaY est une faujasite Y désaluminée par le tétrachlorure de silicium. Ses caractéristiques [31] sont les suivantes :

- *Structure de type faujasite (FAU)
- *Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$) = 800
- *Volume des micropores ($cm^3.g^{-1}$) = 0.3
- *Stabilité thermique jusqu'à 1000°C
- *Formes commerciales
- *Si/Al > 100
- *Granulés \varnothing (mm) : 6/3 ($\varnothing_{ext}/\varnothing_{int}$)
- *Diamètre des pores (nm) = 0.74



Zéolithe DaY



CAB



CAL

Figure 3.2 : Adsorbants utilisés (zéolithe et charbons actifs)

- ADSORBATS

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

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques des adsorbats

Propriétés physico-chimiques	méthanol	éthanol	eau
Masse molaire (g.mol^{-1})	32.0419	46.0684	18.0000
Température d'ébullition à 1atm ($^{\circ}\text{C}$)	65	79	100
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	-98	-117	0
Moment dipolaire (D)	1.70	1.66	1.52
Diamètre moléculaire (nm)	0.408	0.469	0.0276
Masse volumique (g.cm^{-3})	0.7910	0.789	1
Pression de vapeur à 20°C (kPa)	12.3	5.8	2.34

3.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

3.3.1. Détermination du modèle d'équilibre d'adsorption

Avant de décrire le protocole opératoire, nous précisons que le modèle d'équilibre d'adsorption que nous utiliserons est celui de DUBININ –ASTAKHOV, déjà utilisé par de nombreux auteurs dans le cas de l'adsorption d'un corps pur. Il est basé sur la théorie de DUBININ, elle-même basée sur le concept d'adsorption en volume dans les micropores. Il est décrit par l'équation suivante :

$$x = x_o \exp \left(-D \left(T \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right)^n \right) \quad (3.1)$$

qui peut avoir une autre écriture :

$$x = x_o \exp \left(-k \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \right) \quad (3.2)$$

Avec :

- x : capacité adsorbée (kg d'adsorbat/kg d'adsorbant).
- x_o : capacité maximale d'adsorption (kg.kg^{-1}).
- D, k, n : caractéristiques du couple adsorbant/adsorbat.
- T : température de l'adsorbant (K).
- T_s : température de saturation correspondant à la pression qui règne dans le système (K).
- P : pression dans le système (pression de vapeur à la température Ts)
- P_s : pression de saturation correspondant à la température T de l'adsorbant

Pour des raisons pratiques, nous utiliserons l'équation (3.2) dans laquelle x_o , k et n sont déterminés expérimentalement, pour chaque couple adsorbant/adsorbat.

- Adsorption (mode opératoire)

- ❖ On met une quantité d'adsorbant dans une étuve à 200 °C pendant au moins deux heures afin de le dégazer et le vider de toute humidité.
- ❖ On remplit le réacteur avec une masse d'adsorbant qui a été pesée auparavant et on relit l'enveloppe du réacteur à un bain thermostaté chauffé à 95°C.
- ❖ On remplit l'éprouvette graduée d'un volume d'adsorbat et on le place dans un 2^{ème} bain thermostaté ayant une température fixe $T_s = 20^\circ\text{C}$. Cette dernière fixe la pression dans l'installation.

- ❖ On ferme l'installation et on déclenche la pompe à vide pour extraire l'air qu'elle contient. La durée du pompage est d'une heure environ.
- ❖ On note le volume initial du réfrigérant, on met le réacteur et l'éprouvette en communication par l'ouverture du robinet, et on note le nouveau volume lorsque la température du charbon atteint 95°C (l'équilibre).
- ❖ On baisse la température du réacteur de 20°C à l'aide du bain thermostaté (bain1).
- ❖ On attend que le charbon atteigne sa nouvelle température et que le niveau du réfrigérant se stabilise pour mesurer le nouveau volume qui permet de déterminer la quantité adsorbée et on refait les deux dernières opérations

- Désorption

Dans ce cas, le procédé est identique au précédent sauf qu'on démarre avec une température d'adsorbant de 20°C. Après équilibre, on note le nouveau volume d'adsorbant (après condensation dans l'éprouvette). On augmente la température de l'adsorbant, on note le volume d'adsorbant à l'équilibre et on refait la même opération jusqu'à 90°C.

Dans cette expérience, on est obligé d'isoler thermiquement le circuit d'adsorbant afin d'éviter les condensations parasites qui faussent les mesures dans le cas où la température ambiante serait inférieure à la température T_s soit 20°C.

3.3.2. Etude cinétique de l'adsorption

Pour l'étude de la cinétique de transfert de chaleur et de masse, nous utilisons le même montage expérimental que précédemment.

- On remplit le réacteur avec une masse connue (2/3 l'hauteur du réacteur) d'adsorbant préalablement chauffée à 150°C pendant 15h.
- On remplit l'éprouvette de réfrigérant et on fixe la température du bain $T_s=20^\circ\text{C}$.
- On fixe la température de l'adsorbant T à 50°C pendant toute l'expérience.
- On extrait l'air de l'installation en évitant de mettre en communication le réacteur avec le réservoir d'adsorbant ou de réfrigérant.
- On note le volume initial de réfrigérant dans l'éprouvette.
- Lorsque la température de l'adsorbant se stabilise, on met en contact le réacteur et l'éprouvette en déclenchant le chronomètre.
- On note le volume de réfrigérant et la température de l'adsorbant en fonction du temps jusqu'à l'équilibre.

3.3.3. Isotherme d'adsorption

Pour obtenir les isothermes d'adsorption, on utilise le même procédé qu'au paragraphe §3.3.1 sauf que l'on fait varier la température T_s qui fait varier la pression P alors que la température de l'adsorbant T est maintenue constante. Cependant, on est obligé d'isoler

thermiquement le circuit du réfrigérant pour éviter les condensations parasites étant donné que les valeurs de T_s sont souvent supérieures à la température ambiante.

3.3.4. Détermination des propriétés physiques des adsorbants

Les propriétés physiques qui intéressent les applications énergétiques de l'adsorption sont la masse volumique, la porosité du lit d'adsorbant, le volume poreux, la surface spécifique ainsi que la conductivité thermique. Nous n'étudierons que les deux premières

- On pèse une quantité d'adsorbant m_{ads} .
- On l'introduire dans une éprouvette graduée, et on note le volume apparent V_{app} .
- On verse l'eau distillée jusqu'à noyer tout le volume d'adsorbant et on note le volume d'eau versée V_{eau} .

On détermine les paramètres par les relations suivants :

- volume d'adsorbant : $V_{ads} = V_{app} - V_{eau}$

- masse volumique apparente : $\rho_{app} = \frac{m_{ads}}{V_{ads}} = \frac{m_{ads}}{V_s}$

- masse volumique du lit : $\rho_{lit} = \frac{m_{ads}}{V_{app}}$

- porosité du lit : $\varepsilon = \frac{V_{eau}}{V_{app}}$

3.3.5. Production du froid

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

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

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux sous forme de deux parties distinctes :

- l'étude des équilibres d'adsorption des différents couples étudiés présentés, pour la plupart, par le modèle de Dubinin-Astakov (D-A) et de quelques propriétés physiques des adsorbants
- l'étude de la cinétique de transfert de chaleur et de masse utilisant les différents couples adsorbants-adsorbats

La première partie nous permet de connaître les capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis des adsorbats. La deuxième partie nous permet de voir les propriétés de transfert simultané de chaleur et de masse lors de l'adsorption. Ces critères permettent de choisir le meilleur couple adsorbant/adsorbat pour une utilisation énergétique.

4.1. DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE D'ADSORPTION

Le modèle utilisé pour cette étude est l'équation de Dubinin-Astakhov (D-A) déjà utilisé par plusieurs auteurs [32,33] et décrit par l'équation (4.1).

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

La forme linéarisée de l'équation (4.1) est :

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

Avec :

x = masse de réfrigérant adsorbée/masse d'adsorbant (kg/kg)

La masse de réfrigérant adsorbée a été déterminée à chaque mesure par l'expression suivante :

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

Avec

m_{ads} : masse adsorbée (kg)

ρ : masse volumique de l'adsorbat ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

V_{in} : volume initial d'adsorbat dans l'éprouvette (m^3)

V_{fin} : volume final d'adsorbat dans l'éprouvette (m^3)

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

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

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

Les droites obtenues nous permettent de déterminer le coefficient k (la pente de la droite), et la capacité maximale d'adsorption x_0 (l'ordonnée à l'origine).

Avant d'étudier en détail chaque couple, nous avons regroupé, sur la figure (4.1), les résultats d'adsorption représentant l'évolution des rapports massiques de réfrigérant adsorbé en fonction de la température de l'adsorbant à une pression constante qui équivaut à $T_s=20^\circ\text{C}$, pour chaque couple adsorbant/ adsorbat étudié.

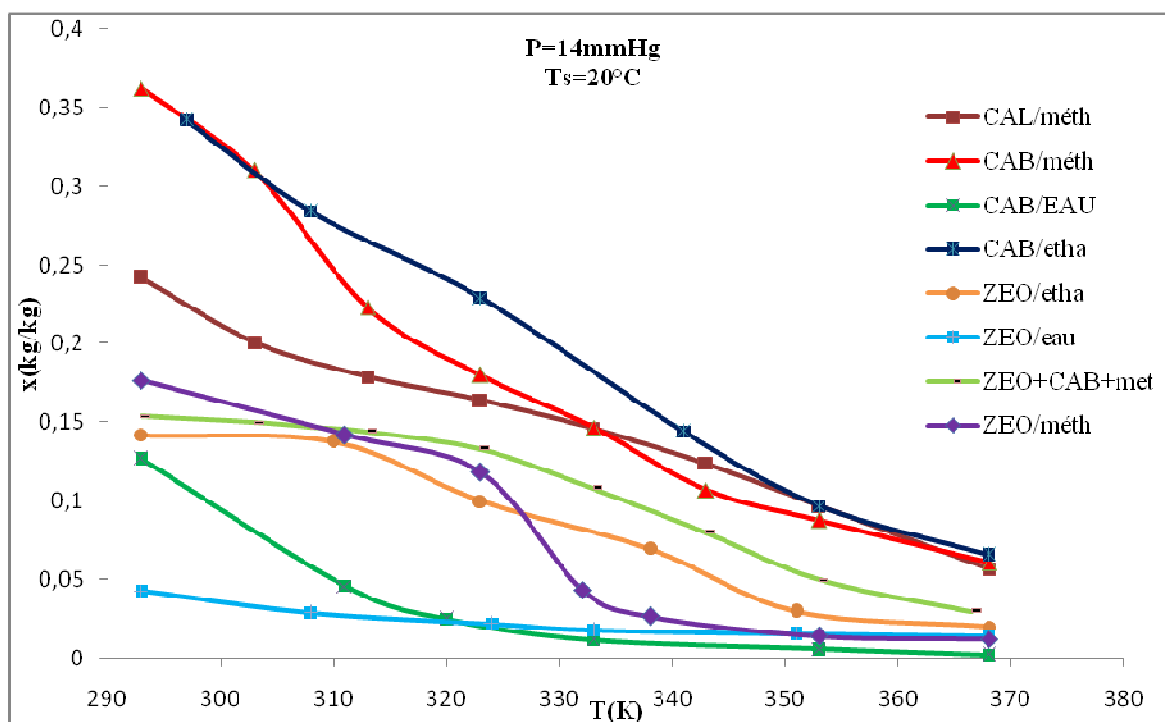


Figure 4.1 : Evolution de la capacité adsorbée en fonction de la température

La figure (4.1) montre que la capacité adsorbée augmente lorsque la température de l'adsorbant diminue et le maximum est atteint lorsque T est égale à T_s . On constate clairement que les meilleurs résultats sont obtenus avec le charbon actif bâtonnet (CAB) aussi bien avec le méthanol qu'avec l'éthanol comme adsorbat, et leurs capacités adsorbées maximales sont égales à $0,347 \text{ kg/kg}$ et $0,344 \text{ kg/kg}$. Le moins bon résultat a été obtenu avec le couple ZEO/eau où la capacité maximale adsorbée est de $0,037 \text{ kg/kg}$ ce qui confirme le caractère hydrophobe de notre zéolithe ; elle adsorbe, cependant, de

faibles quantités de vapeurs d'eau. Cette adsorption d'eau résulte de la présence de cations résiduels après désalumination ou de défauts de cristallinité.

Par ailleurs, pour un même adsorbant, c'est le méthanol qui s'avère le meilleur réfrigérant quantitativement.

Un paramètre qui joue un rôle important dans les machines thermique à adsorption est la masse de réfrigérant recyclé entre le réacteur et le réservoir. C'est la différence entre la quantité maximale adsorbée et la quantité minimale. Le tableau (4.1) regroupe les valeurs de ce paramètre.

Tableau 4.1 : Résultats de la masse d'adsorbant recyclée

Couples adsorbant/adsorbant	Masse recyclée (kg/kg)
CAB/méthanol	0,3010
CAL/méthanol	0,1850
ZEO/méthanol	0,1642
(CAB+ZEO)/méthanol	0,1240
CAB/éthanol	0,2870
ZEO/éthanol	0,1220
CAB/eau	0,1246
ZEO/eau	0,0290

D'après ces résultats, c'est le couple CAB/méthanol qui apparaît le meilleur.

❖ Mise en évidence du phénomène d'hystérésis

Nous avons réalisé une expérience d'adsorption et de désorption à pression constante ($T_s=20^\circ\text{C}$) avec le couple CAB/méthanol. Les résultats figurent sur le tableau 9 (annexe 1). L'évolution de la quantité de méthanol adsorbée en fonction de la température est représentée par la figure (4.2). Elle met en évidence l'existence d'un phénomène d'hystérésis. La courbe de désorption étant au-dessus de la courbe d'adsorption prouve qu'il est plus difficile de réaliser une désorption qu'une adsorption et ceci en raison de la condensation capillaire.

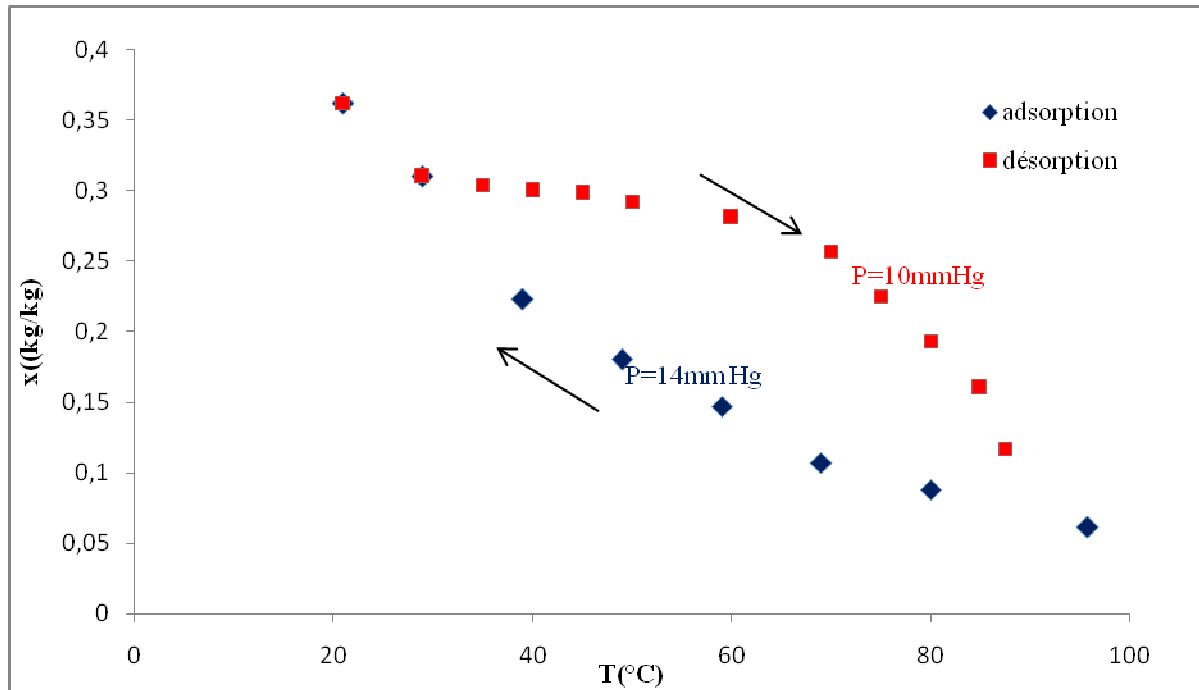


Figure 4.2 : phénomène d’hystérésis du couple CAB/méthanol

4.1.1. Couple CAB/ Méthanol

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 1 (annexe 1) nous ont permis de tracer le graphe de la figure (4.3).

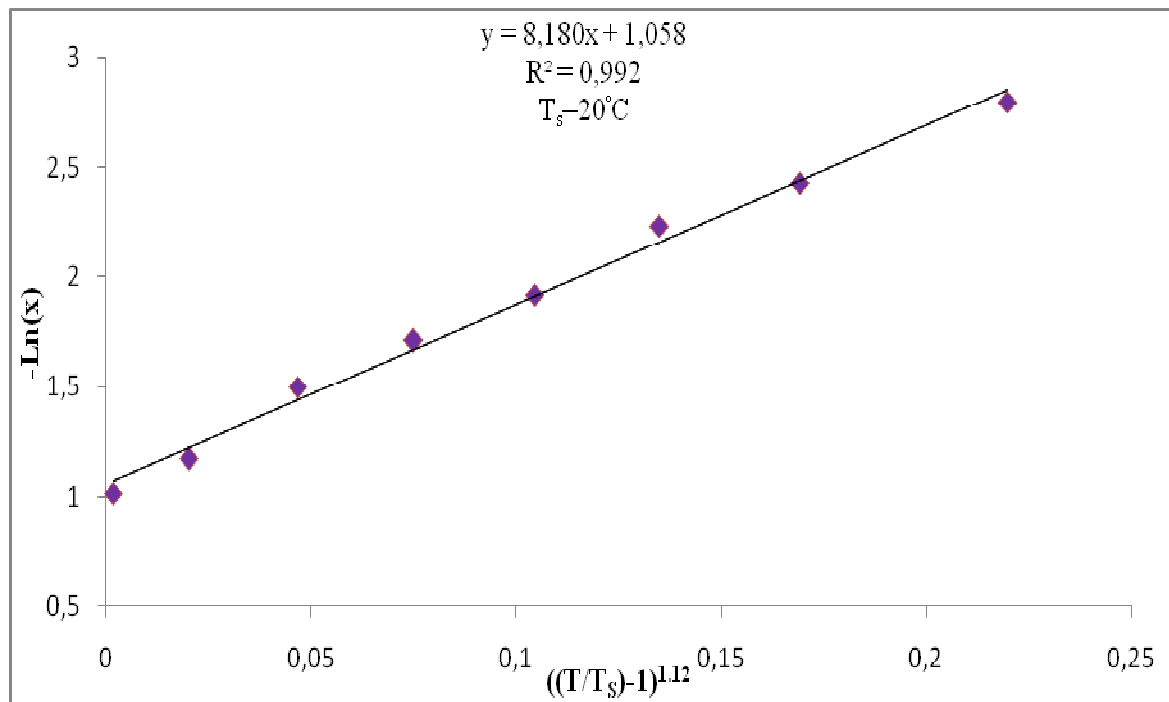


Figure 4.3 : Détermination des paramètres de l’équation de D-A (couple CAB/méthanol)

D'après le graphe, on trouve :

$$\begin{aligned}n &= 1,12 \\k &= 8,18 \\x_0 &= 0,347 \text{ kg/kg}\end{aligned}$$

4.1.2. Couple CAL/méthanol

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 2 (annexe1) nous ont permis de tracer le graphe de la figure (4.4).

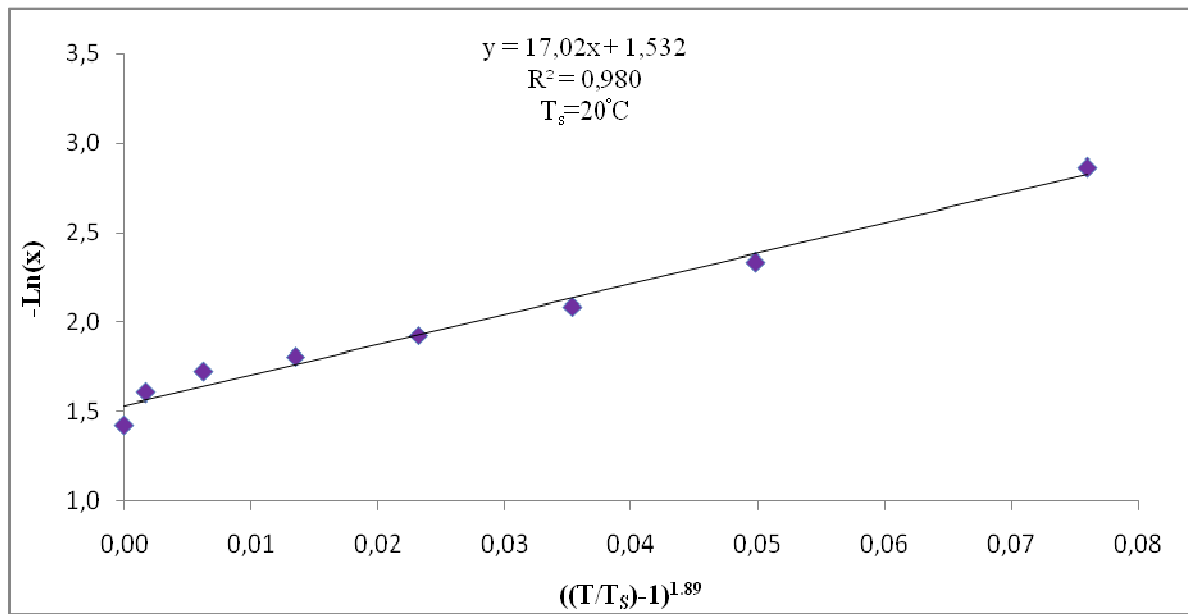


Figure 4.4 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple CAL/méthanol)

D'après le graphe, on trouve :

$$\begin{aligned}n &= 1,89 \\k &= 17,02 \\x_0 &= 0,216 \text{ kg/kg}\end{aligned}$$

4.1.3. Couple ZEO/méthanol

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 3 (annexe1) nous ont permis de tracer le graphe de la figure (4.5).

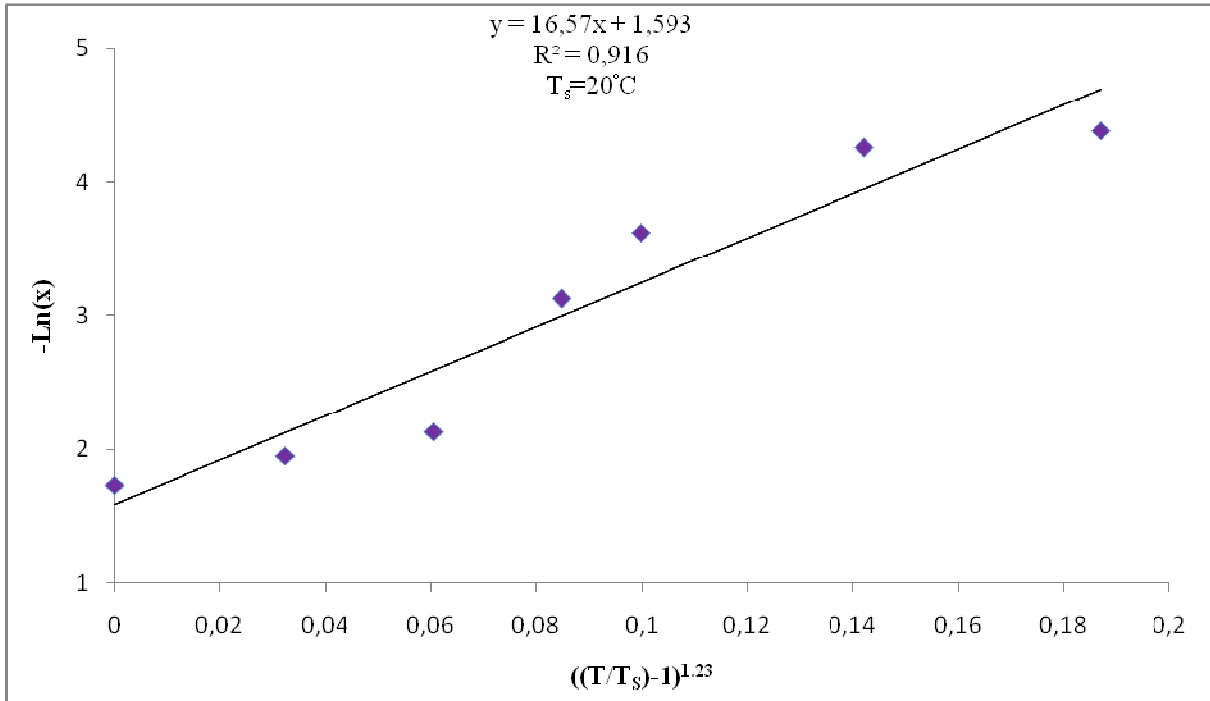


Figure 4.5 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple ZEO/méthanol)

D'après le graphe, on trouve :

$$\begin{aligned} n &= 1,23 \\ k &= 16,57 \\ x_o &= 0,203 \text{ kg/kg} \end{aligned}$$

Etant donné la relativement faible valeur du coefficient de corrélation R^2 , il apparaît que le modèle de D-A ne s'applique pas correctement au couple zéolithe/méthanol.

4.1.4. Couple (ZEO+CAB)/méthanol

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 4 (annexe1) nous ont permis de tracer le graphe de la figure (4.6).

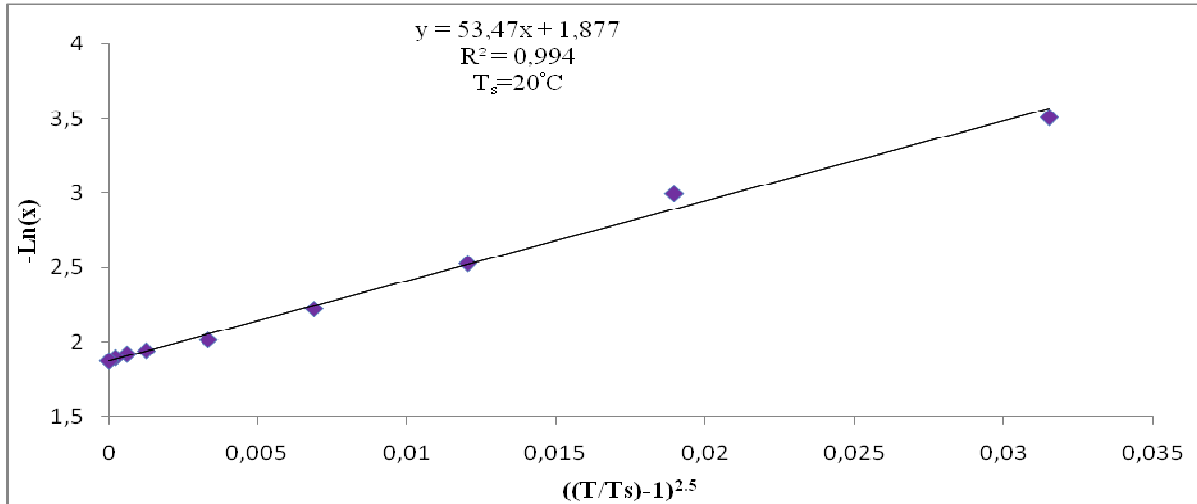


Figure 4.6 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple ZEO+CAB/méthanol)

D'après le graphe, on trouve :

$$\begin{aligned} n &= 2,5 \\ k &= 53,47 \\ x_0 &= 0,153 \text{ kg/kg} \end{aligned}$$

4.1.5. Couple CAB/éthanol

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 5 (annexe1) nous ont permis de tracer le graphe de la figure (4.7).

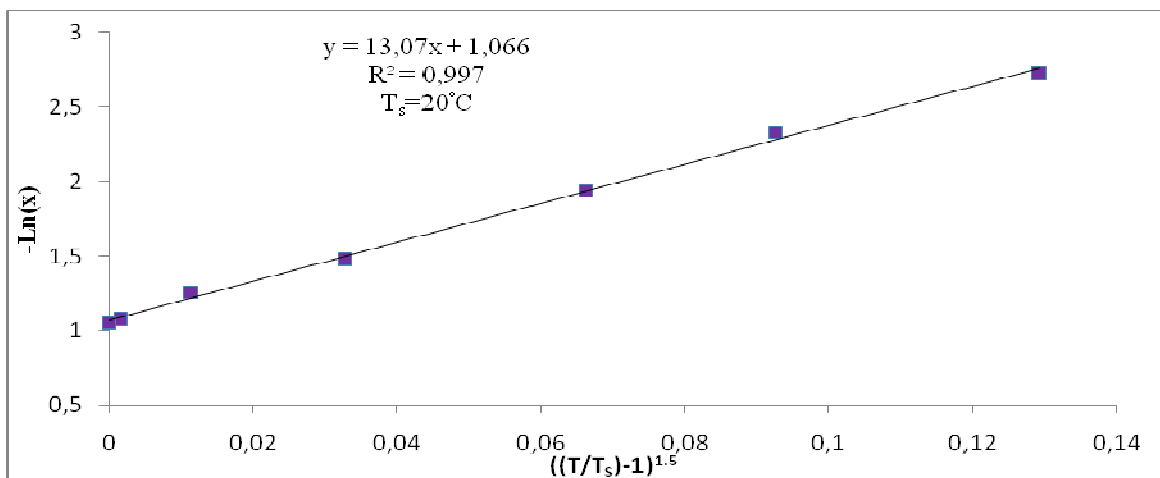


Figure 4.7 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple CAB/éthanol)

D'après le graphe, on trouve :

$$\begin{aligned}n &= 1,5 \\k &= 13,07 \\x_0 &= 0,344 \text{ kg/kg}\end{aligned}$$

4.1.6. Couple ZEO/éthanol

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 6 (annexe 1) nous ont permis de tracer le graphe de la figure (4.8).

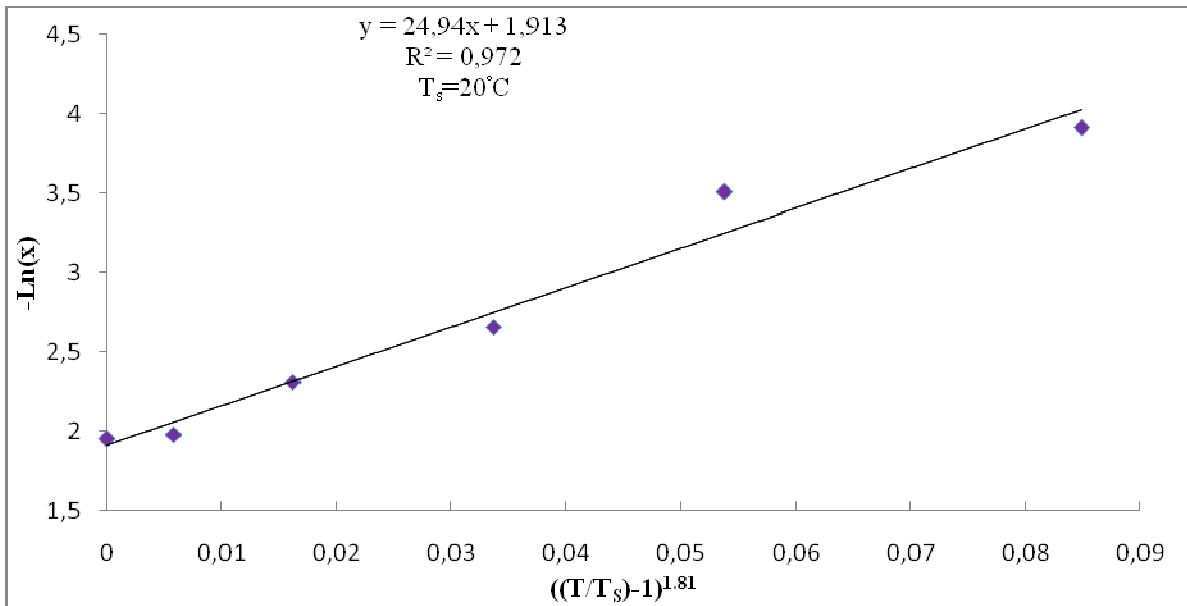


Figure 4.8 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple ZEO/éthanol)

D'après le graphe, on trouve :

$$\begin{aligned}n &= 1,81 \\k &= 24,94 \\x_0 &= 0,147 \text{ kg/kg}\end{aligned}$$

4.1.7. Couple CAB/eau

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 7 (annexe1) nous ont permis de tracer le graphe de la figure (4.9).

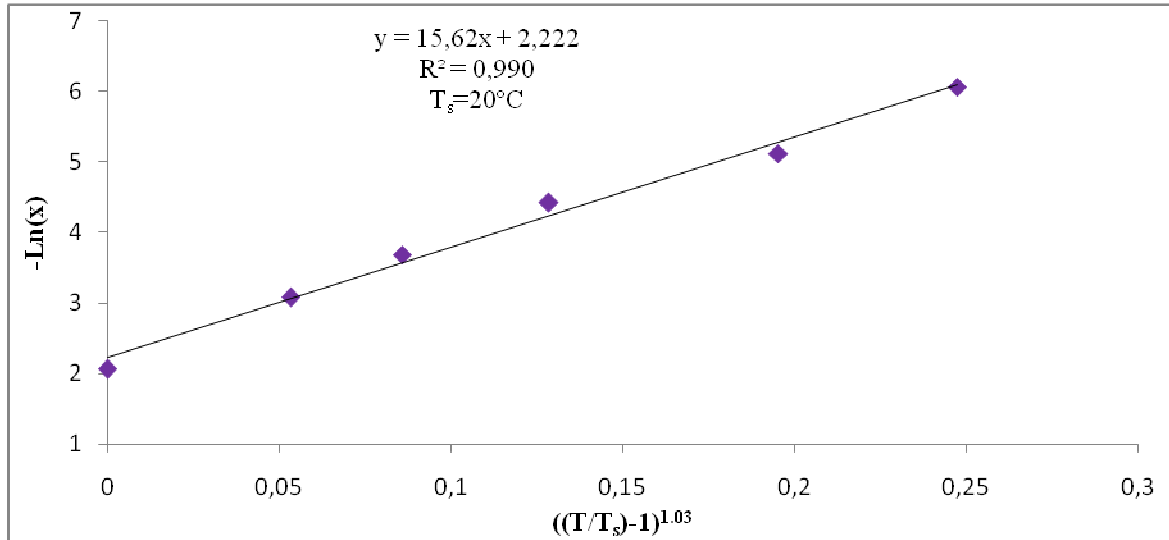


Figure 4.9 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple CAB/eau)

D'après le graphe, on trouve :

$$\begin{aligned} n &= 1,03 \\ k &= 15,62 \\ x_0 &= 0,108 \text{ kg/kg} \end{aligned}$$

4.1.8. Couple ZEO/eau

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 8 (annexe1) nous ont permis de tracer le graphe de la figure (4.10).

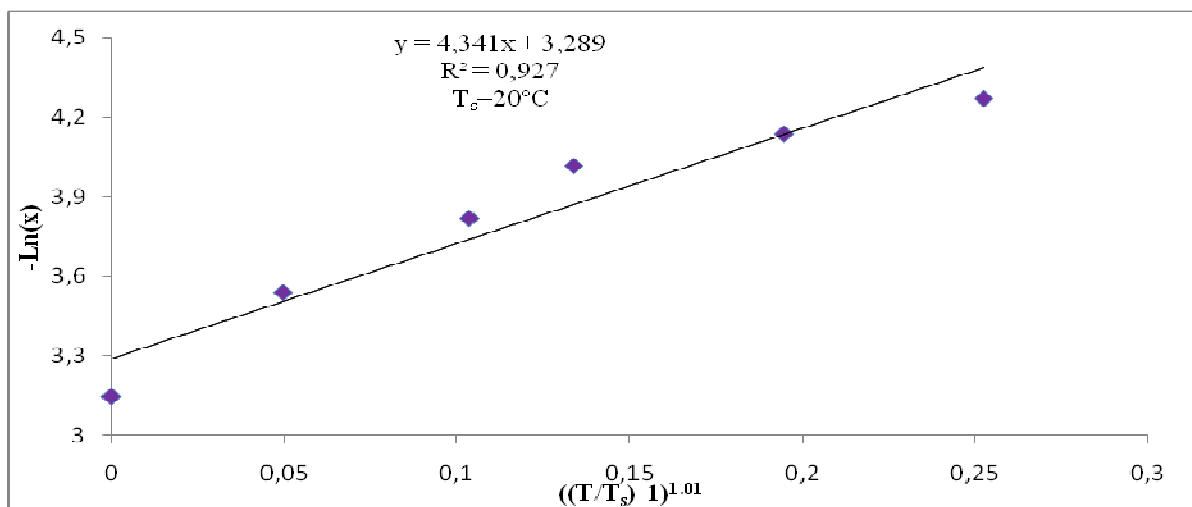


Figure 4.10 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A (couple ZEO/eau)

D'après le graphe, on trouve :

$$\begin{aligned}n &= 1,01 \\k &= 4,341 \\x_o &= 0,037 \text{ kg/kg}\end{aligned}$$

Les paramètres du modèle de D-A, pour l'ensemble des couples étudiés, sont récapitulés sur le tableau (4.2)

Tableau 4.2 : Paramètres de l'équation de D-A pour les couples étudiés à $T_s=20^\circ\text{C}$.

Couple adsorbants/adsorbats	x_o	n	k	R^2
Charbon actif bâtonnet/méthanol	0,347	1,12	8,18	0,992
Charbon actif lamelle/méthanol	0,216	1,89	17,02	0,980
Zéolithe DaY/méthanol	0,203	1,23	16,57	0,916
Charbon actif bâtonnet +Zéolithe /éthanol	0,153	2,5	53,47	0,994
Charbon actif bâtonnet/éthanol	0,344	1,5	13,07	0,997
Zéolithe DaY/éthanol	0,147	1,81	24,94	0,972
Charbon actif bâtonnet/eau	0,108	1,03	15,62	0,990
Zéolithe DaY/eau	0,037	1,01	4,34	0,927

On constate que la capacité d'adsorption maximale de CAB est plus importante que celles de CAL et de ZEO ainsi que celle du mélange CAB/ZEO vis-à-vis du même réfrigérant.

L'exposant n reflète l'hétérogénéité du solide. En effet, plus il est élevé plus la structure du solide est homogène. Il est compris entre 1,01 et 2,5 dans le cas des zéolithes ; il est normalement compris entre 1 et 4. Nos résultats sont en accord avec ceux de divers chercheurs [34,35] qui ont obtenu des valeurs de n dans la gamme 1 à 3,4 dans le cas du charbon actif.

Le coefficient de corrélation R^2 est très proche de 1 dans tous les cas sauf dans le cas de la zéolithe. Ceci implique que le modèle de D-A n'est pas applicable ici. Cependant, pour le mélange CAB/ZEO, le modèle de D-A reste valable.

4.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Nous avons représenté sur la figure (4.11), les isothermes d'adsorption à 60°C pour les différents couples étudiés. Ces dernières ont été obtenues à partir de la relation de Dubinin-Astakhov (D-A) sauf dans le cas de la zéolithe qui a fait l'objet de mesures expérimentales supplémentaires car le modèle de D-A ne s'appliquait pas. Dans l'équation de D-A, on fixe la valeur de T, on fait varier T_s qui, à partir de l'équation d'Antoine, nous donne la pression P, et on calcule x. Les isothermes obtenues sont de types I. Elles présentent deux domaines : un domaine en début d'adsorption qui correspond au domaine d'application de la loi de Henry dans lequel l'isotherme est linéaire, et un domaine correspondant au palier de l'isotherme,

c'est-à-dire à la saturation des micropores. Le premier domaine correspond au remplissage des micropores.

Compte tenu des allures des courbes, nous allons tester deux modèles d'isothermes. Parmi le grand nombre de modèles existants, nous avons choisi de tester les modèles de Langmuir et de Freundlich. Dans cette partie, nous avons déterminé les constantes de chaque modèle et le coefficient de corrélation R^2 .

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 10 (annexe 2). Nous avons tracé, sur la figure (4.11), les isothermes d'adsorption des différents couples à $T=60^\circ\text{C}$.

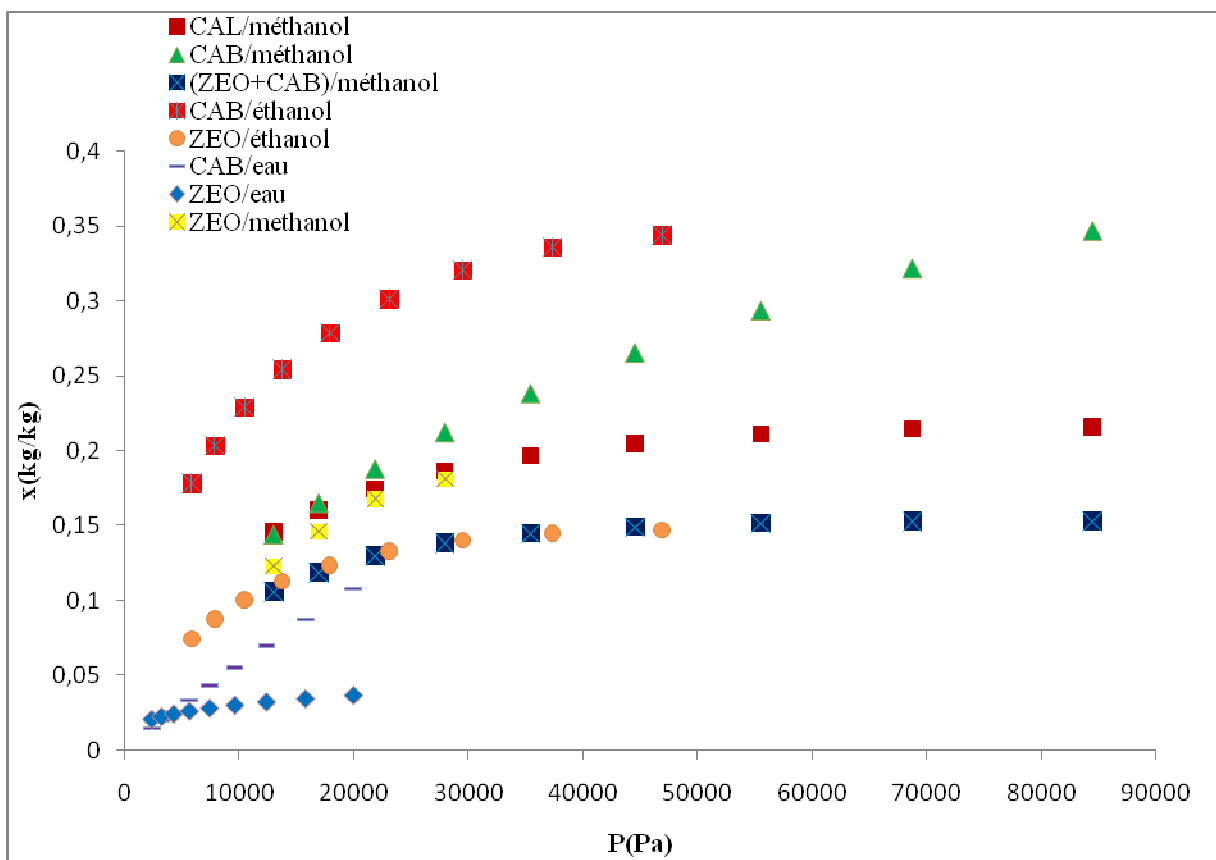


Figure 4.11 : Isothermes d'adsorption des différents couples à $T=60^\circ\text{C}$

4.2.1. Modèle de Langmuir

L'équation du modèle de Langmuir est de la forme :

$$\frac{m}{m_o} = \frac{x}{x_o} = \frac{k_L P}{1 + k_L P} \quad (4.3)$$

Qui donne :

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{k_L x_o P} + \frac{1}{x_o} \quad (4.4)$$

Ce modèle est donc applicable si la représentation de $1/x$ en fonction de $1/P$ est linéaire. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 11 (annexe2) et nous avons tracé, sur la figure (4.12), les isothermes d'adsorption (représentation linéaire de Langmuir). La figure montre que les points forment des droites avec des coefficients de corrélation très proches de 1.

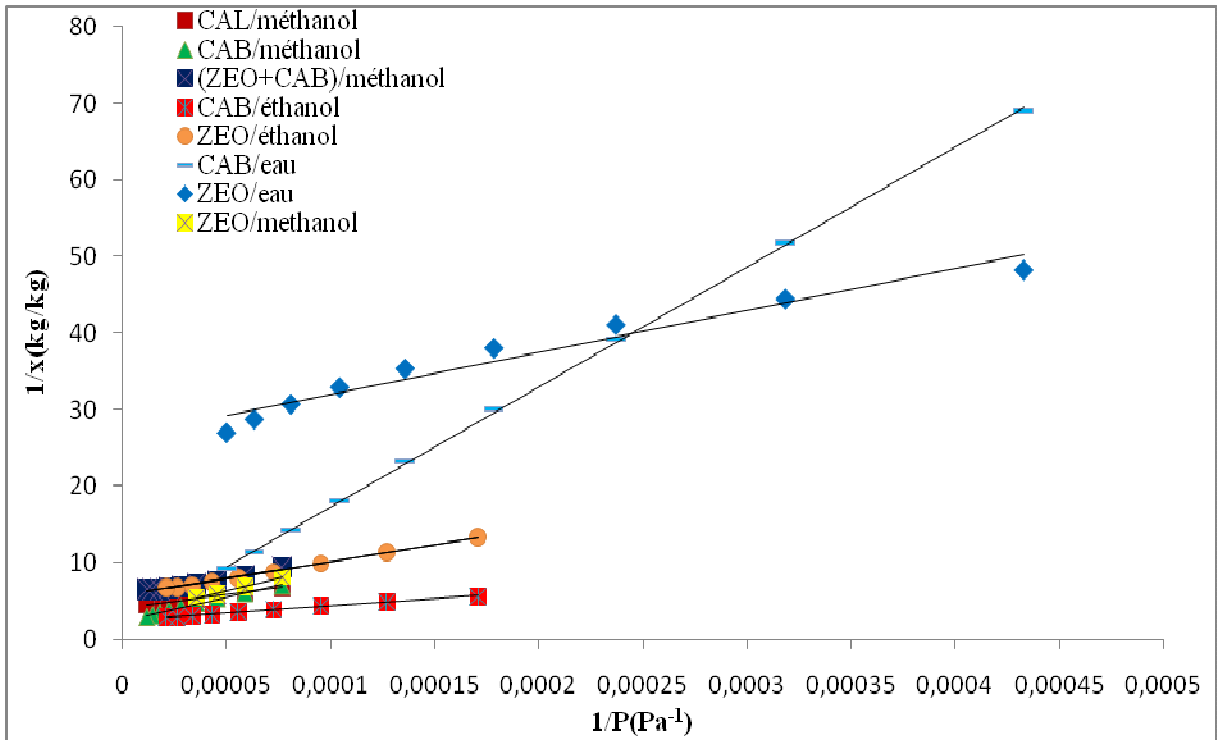


Figure 4.12 : Isothermes d'adsorption à 60°C (représentation linéaire de Langmuir)

Après calcul des pentes et des ordonnées à l'origine, nous avons rempli le tableau (4.3) qui donne les valeurs de x_0 et de k_L avec les différents coefficients de corrélation.

Tableau 4.3 : Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption des différents couples

Couples adsorbants/adsorbats	x_0 (kg/kg)	k_L (Pa ⁻¹)	R^2	Equation de l'isotherme d'adsorption
Charbon actif bâtonnet/méthanol	0,433	$3,679.10^{-5}$	0,990	$Y=62761x+2.308$
Charbon actif lamelle/méthanol	0,242	$1,167.10^{-4}$	0,997	$Y=35402x+4.127$
Zéolithe DaY/méthanol	0,321	$4,837.10^{-5}$	0,992	$Y=64395x+3.112$
Charbon actif bâtonnet +Zéolithe / méthanol	0,173	$1,277.10^{-4}$	0,978	$Y=45242x+5.771$
Charbon actif bâtonnet/éthanol	0,395	$1,3663.10^{-4}$	0,997	$Y=18529x+2.529$
Zéolithe DaY/éthanol	0,177	$1,2523.10^{-4}$	0,998	$Y=45112x+5.645$
Charbon actif bâtonnet/eau	0,577	$1,1079.10^{-4}$	0,999	$Y=15642x+1.731$
Zéolithe DaY/eau	0,037	$4,9245.10^{-4}$	0,955	$Y=54882x+26.56$

A partir des résultats groupés dans le tableau (4.3), on remarque que pour les couples ZEO/méthanol et CAB/éthanol et CAB/eau, le coefficient de corrélation R^2 est supérieur à 0,99; pour les autres couples, il est supérieur à 0,955. Il est donc possible de conclure que le modèle de Langmuir est bien adapté pour décrire l'adsorption des couples étudiés.

4.2.2. Modèle de Freundlich

L'équation du modèle de Freundlich s'écrit par :

$$x = k P^{1/n} \quad (4.5)$$

Avec k et n les paramètres de Freundlich.

L'isotherme de Freundlich peut également se mettre sous une forme linéaire :

$$\ln(x) = \ln(k) + \frac{1}{n} \ln(P) \quad (4.6)$$

Les résultats obtenus et qui sont représentés dans le tableau 12 (annexe2). Nous avons tracé, sur la figure (4.13), les isothermes d'adsorption sous la forme :

$$\ln(x) = f(\ln(P))$$

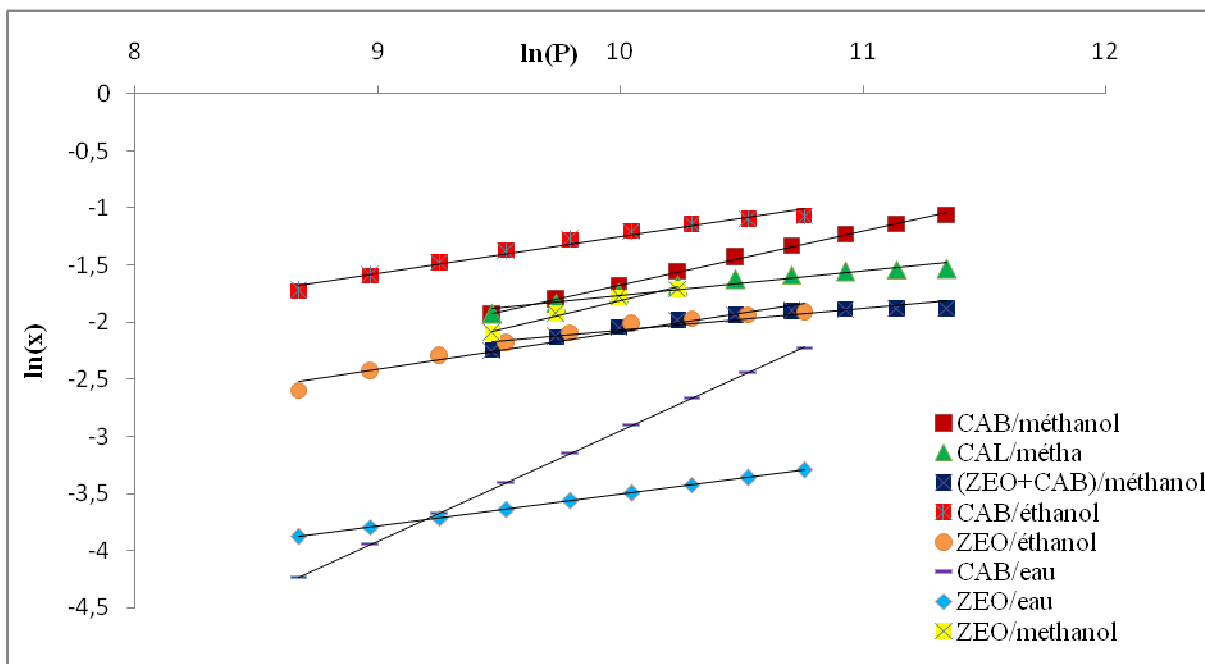


Figure 4.13 : Isothermes d'adsorption à 60°C (représentation linéaire de Freundlich)

La figure (4.13) montre que les points se regroupent assez bien autour des droites de régression.

Les paramètres de Freundlich obtenus pour chaque couple, sont résumés sur le tableau (4.4).

Tableau 4.4. : Paramètre de Freundlich pour l'adsorption des différents couples

Couples adsorbants/adsorbats	n	k	R ²	Equation de l'isotherme d'adsorption
Charbon actif bâtonnet/méthanol	2,109	1,640.10 ⁻³	0,998	y=0,474x-6,413
Charbon actif lamelle/méthanol	4,739	2,075.10 ⁻²	0,938	y=0,211x-3,875
Zéolithe DaY/méthanol	1,960	9,987.10 ⁻⁴	0,977	y=0,510x-6,909
Charbon actif bâtonnet +Zéolithe /éthanol	5,291	1,902.10 ⁻²	0,875	y=0,189x-3,962
Charbon actif bâtonnet/éthanol	3,115	1,149.10 ⁻²	0,975	y=0,321x-4,466
Zéolithe DaY/éthanol	3,058	4,719.10 ⁻³	0,947	y=0,327x-5,356
Charbon actif bâtonnet/eau	1,03	3,305.10 ⁻⁶	1	y=0,967x-12,62
Zéolithe DaY/eau	3,584	1,834.10 ⁻³	1	y=0,279x-6,301

Trois couples présentent un coefficient de corrélation supérieur à 0,99, ce qui nous permet de dire que le modèle de Freundlich est adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption. Pour deux couples, le modèle n'est pas applicable (R^2 inférieur à 0,94). La plus faible valeur de R^2 a été obtenue pour le mélange d'adsorbant zéolithe/charbon.

4.3. DETERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION

La chaleur d'adsorption peut être déterminée avec une certaine précision par l'équation de Clausius-Clapeyron. Le développement de l'équation de Clausius-Clapeyron (équation 4.7) permet d'obtenir la chaleur isostérique d'adsorption H_{ad} à partir de la pente des isostères représentées sur le diagramme de Clapeyron (figure 4.14) qui représente l'évolution de $\ln(P)$ en fonction de $-1/T$ à x constant.

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H_{ad}}{RT^2} \quad (4.7)$$

L'équation (4.7) est intégrée dans un intervalle de température qui permet de considérer H_{ad} constant, ce qui donne :

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

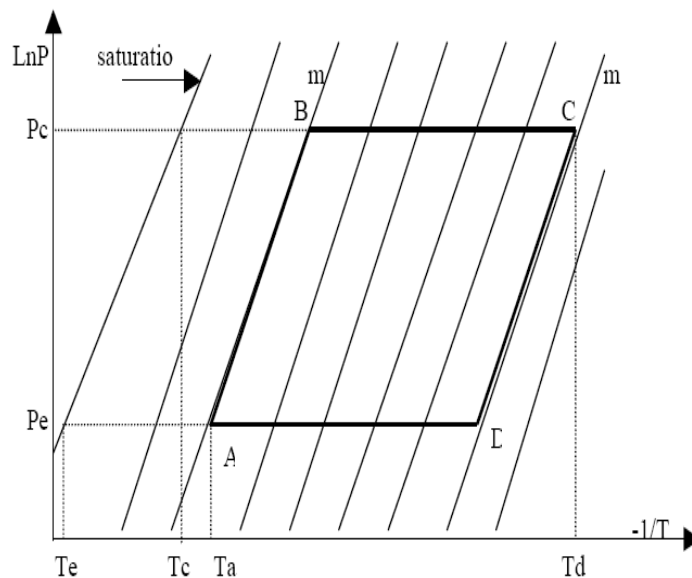


Figure 4.14 : Diagramme de Clapeyron montrant les isostères

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 et en utilisant l'équation de D-A dans laquelle on considère x constant (isostère).

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

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

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

Avec

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

Tableau 4.5 : Paramètres de l'équation d'Antoine (équation (4.9))

Réfrigérant	A	B	C
Méthanol	7,2066	1582,698	239,765
Ethanol	7,2422	1595,811	226,448
Eau	7,0625	1650,270	226,346

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 13 (annexe 2) et ont permis de tracer les graphes ci-dessous pour chaque couple.

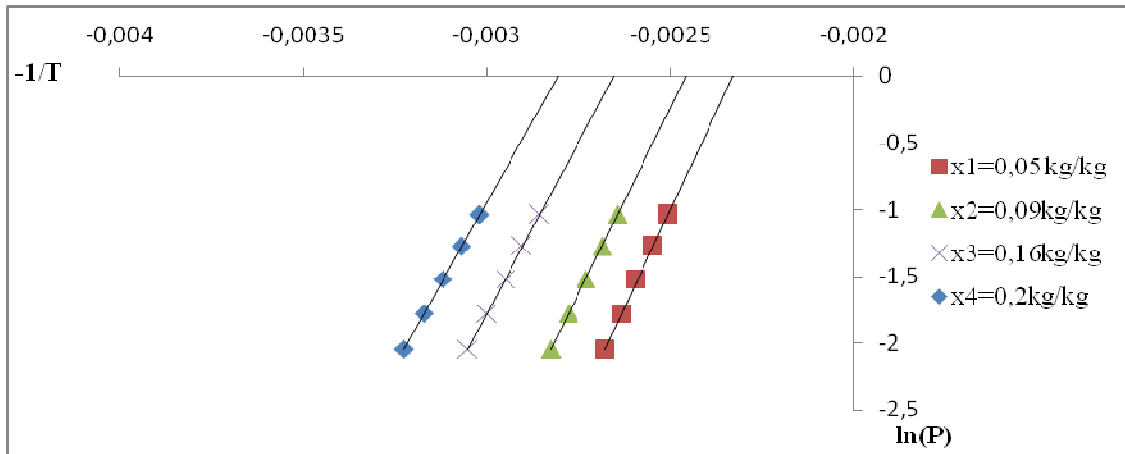


Figure 4.15 : Diagramme de Clapeyron pour le couple CAL/méthanol

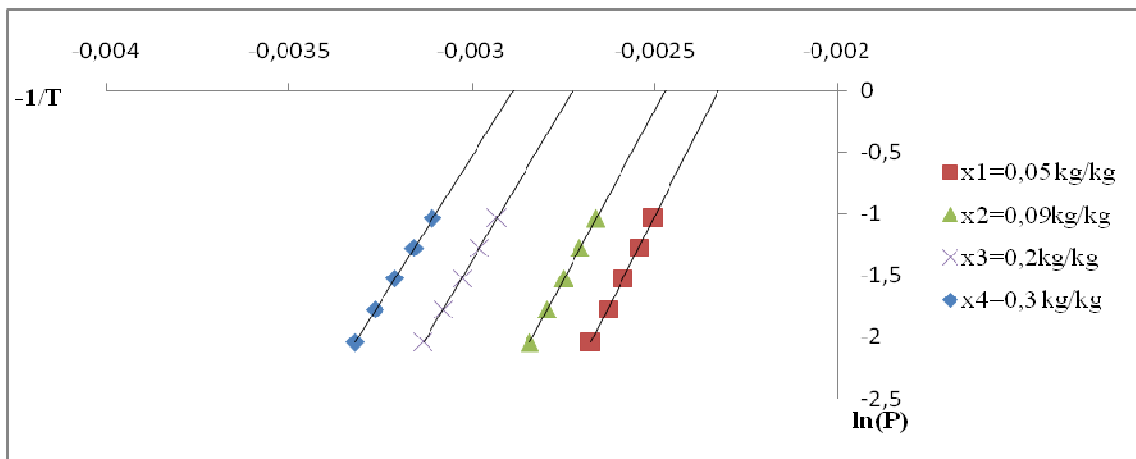


Figure 4.16 : Diagramme de Clapeyron pour le couple CAB/méthanol

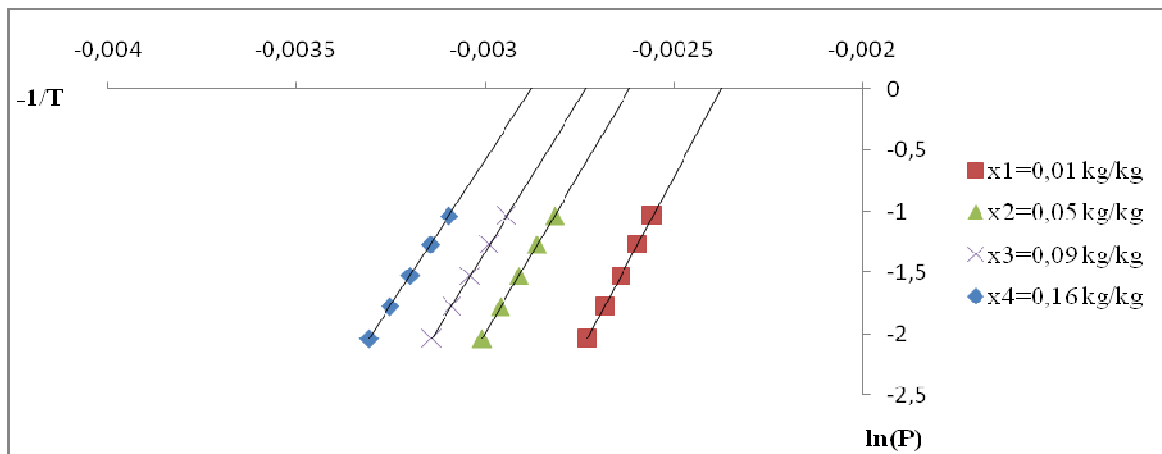


Figure 4.17 : Diagramme de Clapeyron pour le couple ZEO/méthanol

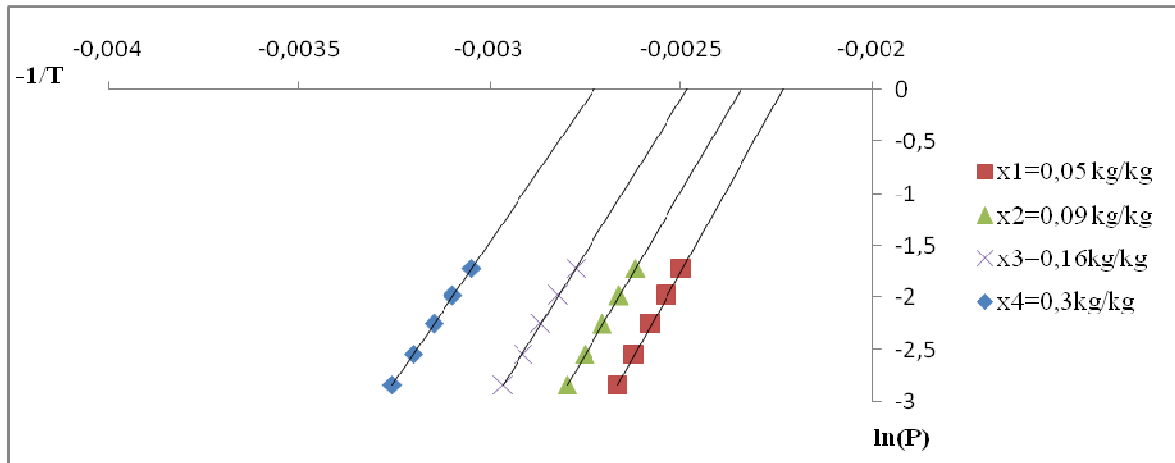


Figure 4.18 : Diagramme de Clapeyron pour le couple CAB/éthanol

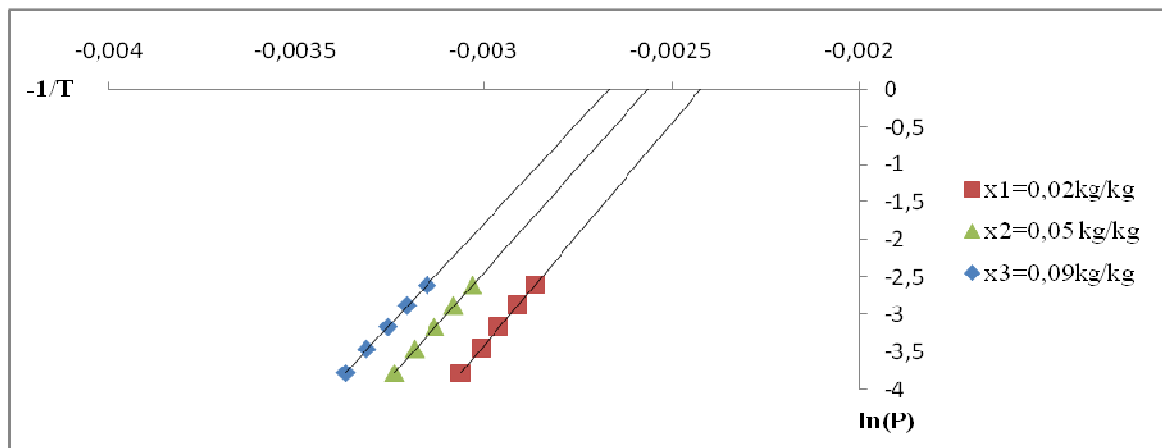


Figure 4.19 : Diagramme de Clapeyron pour le couple CAB/eau

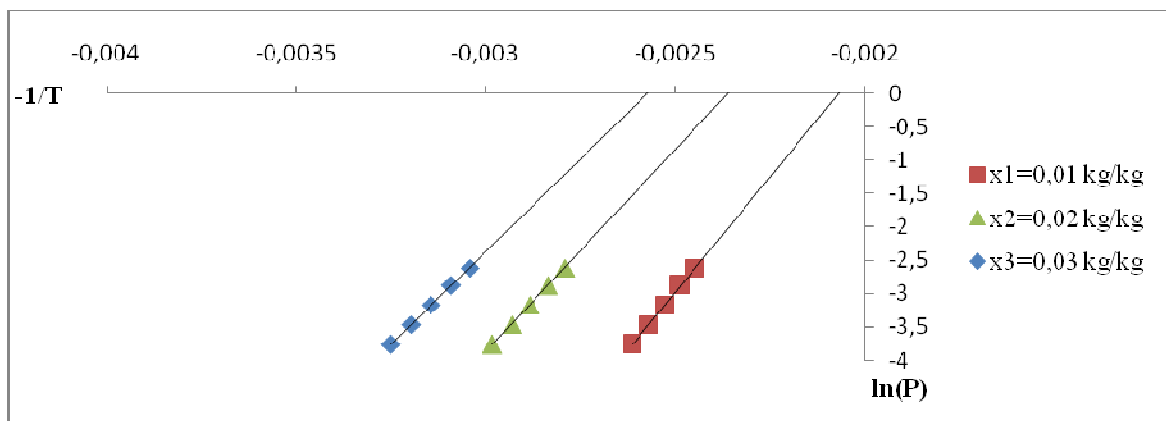


Figure 4.20 : Diagramme de Clapeyron pour le couple ZEO/eau

La chaleur d'adsorption est obtenue à partir de la pente selon la relation la relation suivante :

$$H_{\text{ads}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \text{Pente} \times R$$

avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$

Nous avons regroupé les valeurs des chaleurs isostériques d'adsorption sur le tableau (4.6).

Tableau 4.6 : Chaleurs isostériques d'adsorption

Adsorbant-adsorbé	x (kg/kg)	Equation des droites	$H_{\text{ads}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	H_{ads} moyenne ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
CAL/méthanol	0,05	$Y = 5854x + 13,65$	48,67	44,50
	0,09	$Y = 5555x + 13,65$	46,18	
	0,16	$Y = 5141x + 13,65$	42,74	
	0,20	$Y = 4863x + 13,65$	40,43	
CAB/méthanol	0,05	$Y = 5869x + 13,65$	48,79	43,90
	0,09	$Y = 5519x + 13,65$	45,88	
	0,20	$Y = 5012x + 13,65$	41,66	
	0,30	$Y = 4724x + 13,65$	39,27	
ZEO/méthanol	0,01	$Y = 5748x + 13,65$	47,78	43,02
	0,05	$Y = 5216x + 13,65$	43,36	
	0,09	$Y = 4995x + 13,65$	41,52	
	0,16	$Y = 4745x + 13,65$	39,44	
CAB/éthanol	0,05	$Y = 6564x + 14,67$	54,57	50,09
	0,09	$Y = 6256x + 14,67$	52,01	
	0,16	$Y = 5905x + 14,67$	49,09	
	0,30	$Y = 5377x + 14,67$	44,70	
CAB/eau	0,02	$Y = 5923x + 14,36$	49,24	46,83
	0,05	$Y = 5597x + 14,36$	46,53	
	0,09	$Y = 5381x + 14,36$	44,73	
ZEO/eau	0,01	$Y = 6931x + 14,36$	57,62	51,50
	0,02	$Y = 6078x + 14,36$	50,53	
	0,03	$Y = 5575x + 14,36$	46,35	

L'analyse de ce tableau révèle que les chaleurs isostériques d'adsorption pour les divers couples étudiés sont assez proches. La moyenne dans la plage de x considérée, est de l'ordre de 46 kJ/mol. Si on considère le CAB, par exemple, H_{ads} est plus élevée pour un x donné dans le cas de l'adsorption de l'éthanol. Pour une application de chauffage par adsorption, c'est le couple CAB/éthanol qui est le mieux adapté malgré une valeur de H_{ads} plus élevée pour le couple ZEO/eau. Ceci est dû au fait que la zéolithe étudiée est hydrophobe (elle adsorbe très

peu d'eau comme nous l'avons vu au paragraphe §4.1.8). Pour la production de froid, on doit comparer les capacités d'adsorption et les chaleurs latentes de vaporisation des divers couples.

4.4. DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES ADSORBANTS

Pour étudier l'adsorption et le transfert de chaleur et de masse dans un milieu poreux on doit connaître les caractérisations d'adsorbants. Et dans cette partie on peut déterminer la masse volumique et la porosité du lit et la surface spécifique.

4.4.1. Masse volumique et porosité

4.4.1.1. Masse volumique

La méthode de détermination des différentes masses volumiques et de la porosité du lit d'adsorbant est décrite dans le paragraphe § 3.3.4.

Les masses volumiques apparente ρ_{app} et celle du lit ρ_{lit} sont données par :

$$\rho_{app} = \frac{m_{ads}}{V_{ads}} \quad \text{et} \quad \rho_{lit} = \frac{m_{ads}}{V_{app}}$$

4.4.1.2. Porosité du lit

La porosité du lit est donnée par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_{eau}}{V_{app}}$$

Les valeurs obtenues sont regroupées sur le tableau (4.7) suivant :

Tableau 4.7 : Résultats des masses volumiques et des porosités des différents adsorbants

Adsorbants	$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	$V_{app} \cdot 10^6$ (m ³)	$V_{eau} \cdot 10^6$ (m ³)	ρ_{app} (kg.m ⁻³)	ρ_{lit} (kg.m ⁻³)	ε
CAB	49,96	100	59,5	1233,58	499,6	0,595
CAL	16,74	100	69,0	0540,00	167,4	0,690
ZEO	40,56	100	75,0	1622,40	405,6	0,750

La masse volumique et la porosité jouent des rôles importants dans le transfert de chaleur et de masse. La masse volumique élevée favorise le transfert de matière par la quantité importante d'adsorbant qu'on peut placer dans un réacteur ; par contre, elle a un effet négatif sur le transfert de chaleur en raison de l'inertie thermique. El-Sharkawy et col [36] ont travaillé avec du charbon actif en fibre ; ils ont trouvé que la masse de réfrigérant adsorbée

par kilogramme d'adsorbant diminue avec l'élévation de la masse volumique du lit au début de l'adsorption, tandis qu'à l'équilibre son effet devient négligeable.

Une grande porosité favorise le transfert de masse en facilitant la circulation du réfrigérant, et elle a un effet néfaste sur la conduction de chaleur.

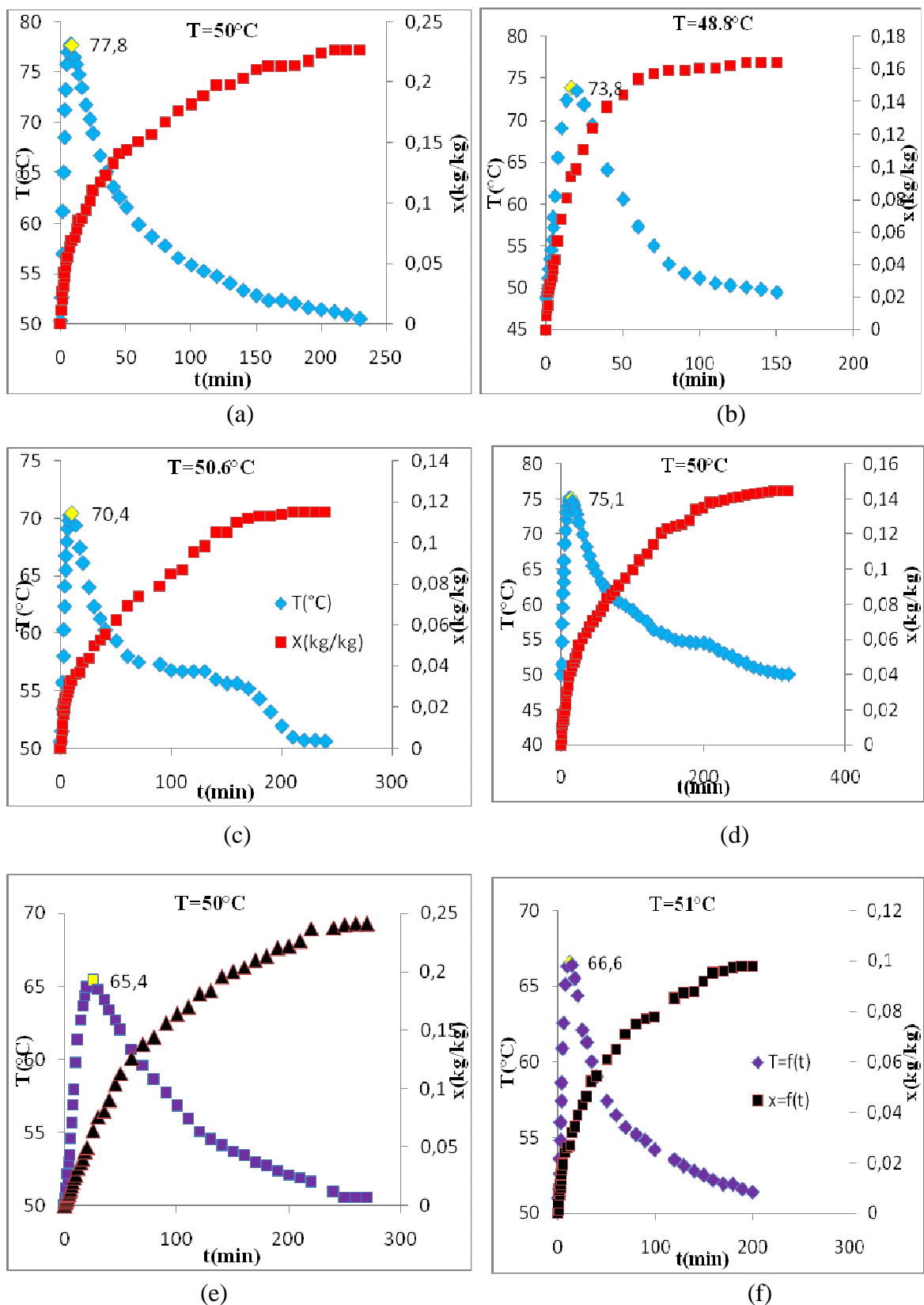
4.5. CINÉTIQUE DE TRANSFERT DE CHALEUR ET DE MASSE

Les pompes à chaleur et les machines thermiques à adsorption travaillent, pour la majorité sous vide. Ceci peut poser des problèmes de contraintes mécaniques qui exigent une conception particulière et expose l'appareil à l'entrée d'air dû aux micros fuites pouvant exister. Tenant compte de ce problème, Eric J. Hu et Col [37] ont réalisé une étude de fonctionnement d'un système frigorifique à adsorption à une pression proche de (1atm). A cet effet, ils ont introduit de l'hélium gaz inerte dans l'installation. Seulement, ceci engendre un phénomène de diffusion massique qui retarde l'installation de l'équilibre entre la phase vapeur et la phase adsorbée.

Pour notre part, n'ayant pu obtenir un vide poussé dans notre dispositif expérimental, nous avons jugé nécessairement de faire une étude cinétique de l'adsorption.

Dans cette partie, nous avons fixée la température du réacteur avec l'adsorbant qu'il renferme (le réacteur est rempli aux 2/3 de son volume) à 50°C par circulation d'eau dans l'enveloppe du réacteur. Le réservoir de réfrigérant est maintenu à une température T_s de 20°C (qui fixe la pression). Nous avons, ensuite, étudié la cinétique de transfert de chaleur et de masse lors de l'adsorption (le mode opératoire est décrit au chapitre 3) en mesurant, à intervalles de temps réguliers, la quantité de réfrigérant adsorbée ainsi que la température de l'adsorbant.

Les résultats expérimentaux obtenus pour la cinétique d'adsorption sont regroupés dans les tableaux 14, 15, 16, 17, 18, 19,20 (annexe 2) et illustrés par la figure (4.21).



**Figure 4.21 : Cinétique d'adsorption pour des différents couples
 (a): CAB/méthanol ; (b): CAL/méthanol ; (c): ZEO/méthanol ;
 (d): (ZEO+CAB)/méthanol ; (e): CAB/éthanol ; (f): ZEO/éthanol.**

Pour tous les couples étudiés, les allures des courbes sont identiques. On constate, au démarrage, une augmentation très rapide de la température, en raison de la chaleur d'adsorption élevée jusqu'à un maximum, puis elle diminue graduellement jusqu'à atteindre la température du bain ($T=50^{\circ}\text{C}$). Concernant la quantité de réfrigérant adsorbée, elle semble suivre une cinétique classique et régulière avec une augmentation rapide au début du processus puis modérée jusqu'à atteindre un palier qui correspond à l'équilibre relatif aux températures T et T_s fixées. Cependant, le palier qui est atteint au-delà des 150 minutes dans cinq cas (figure 4.21), il l'est au bout d'environ 60 minutes pour le couple CAL/méthanol. Ceci est sans doute dû au refroidissement rapide de la couche d'adsorbant qui est meilleur conducteur que les deux autres.

Durant la première étape, c'est le transfert de masse qui domine le transfert de chaleur. En effet, la chaleur extraite par le fluide caloporteur est inférieure à la chaleur apportée par l'adsorption (phénomène exothermique). Dans la deuxième étape, c'est le transfert de chaleur qui domine même si l'adsorption continue. Au niveau du maximum, les deux phénomènes s'équilibrent.

Dans le but de faire une comparaison des deux cinétiques, nous avons groupé les courbes de la température sur la figure (4.22) et celles de la cinétique d'adsorption sur la figure (4.23).

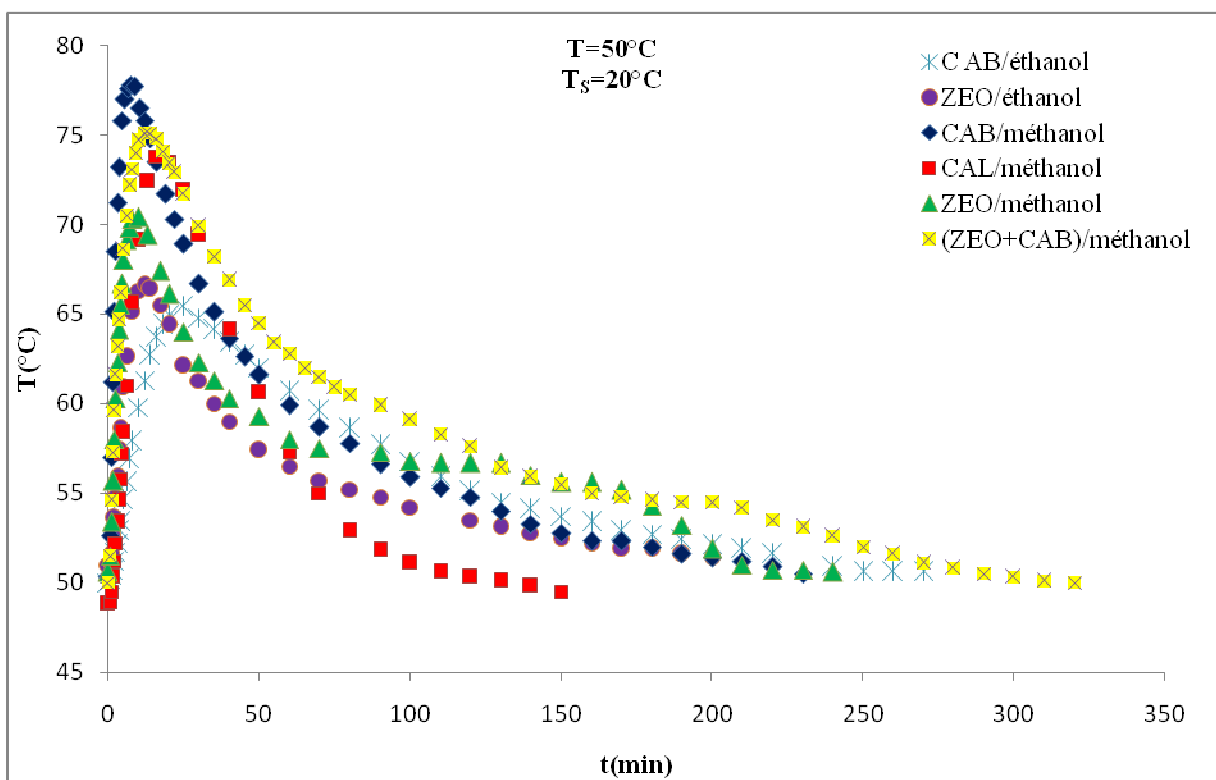


Figure 4.22 : Résultats de la cinétique thermique

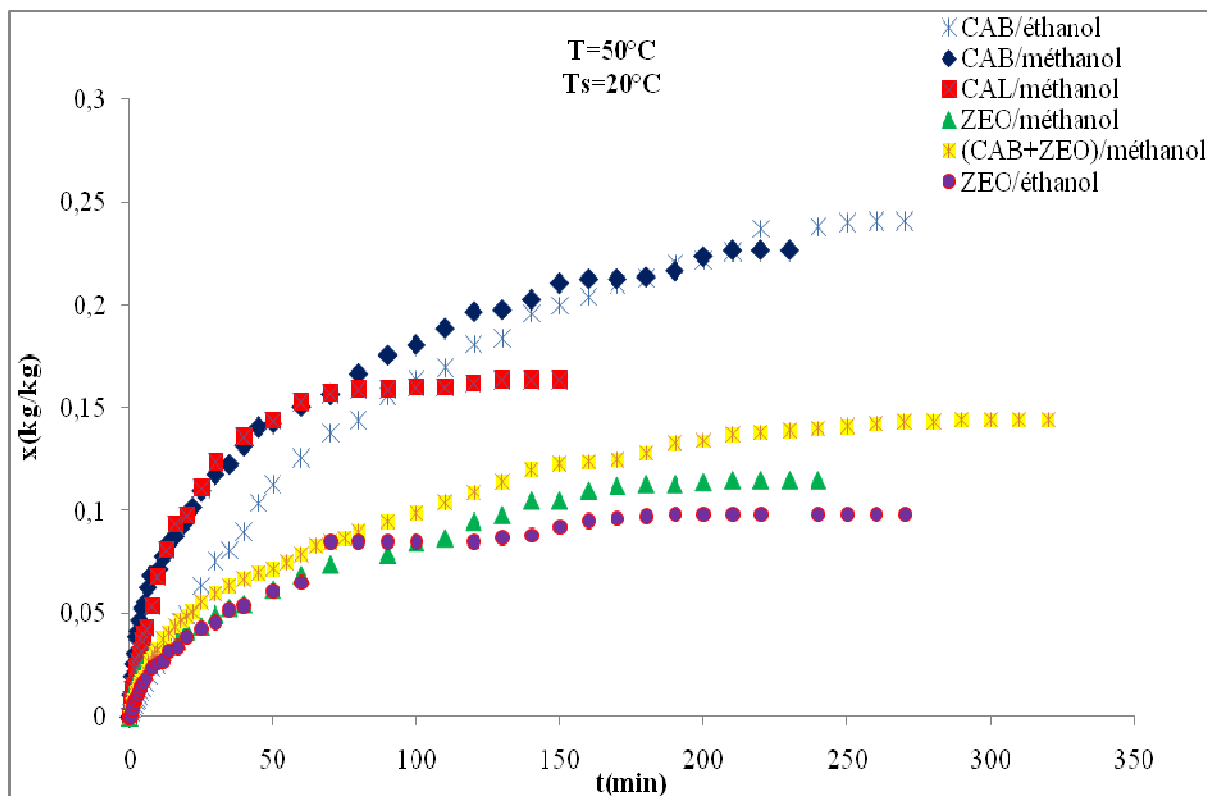


Figure 4.23 : Résultats de la cinétique d'adsorption

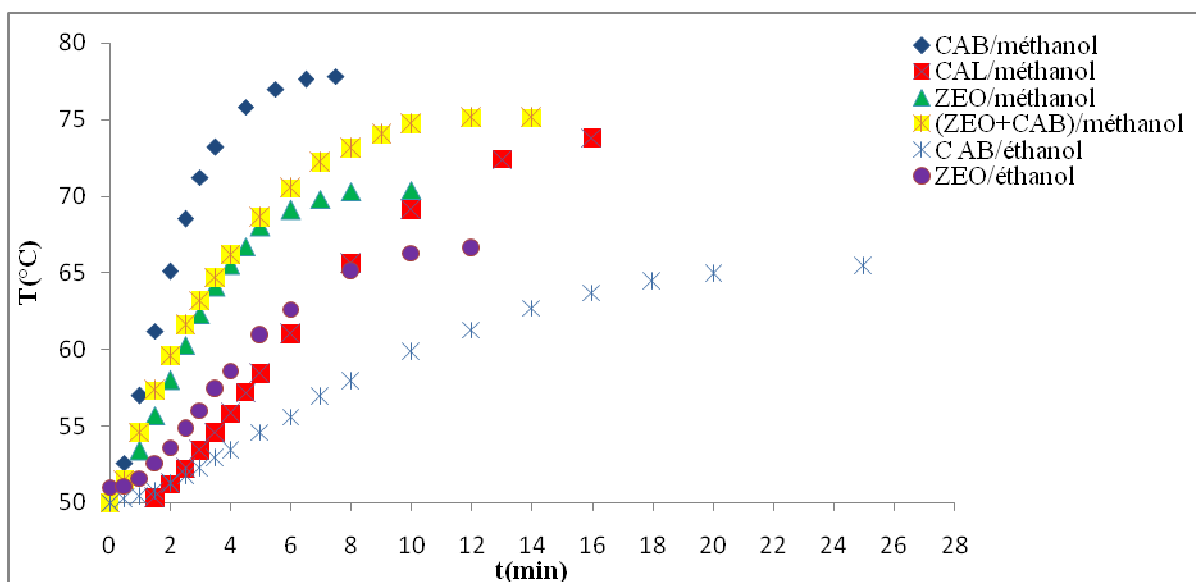
On constate que les couples avec le méthanol enregistrent les pics de température les plus élevés. En comparant ces derniers entre eux, c'est le CAB qui atteint la température la plus élevée (70,8°C). Le couple CAB/méthanol présente un maximum de température important même si la chaleur latente d'adsorption (source de chaleur) n'est pas la plus élevée. Ceci s'explique par le fait que, d'après les travaux de Soualili [38], c'est le CAB qui possède la plus faible conductivité thermique. Afin d'avoir une idée précise sur la cinétique thermique, nous avons regroupé sur le tableau (4.4), les pics de température et les temps correspondants. On remarque que pour le couple CAB/méthanol, le pic est atteint au bout de 7,5 minutes alors que pour le couple CAB/éthanol, il faut attendre 25 minutes pour atteindre le maximum le plus faible (65,4°C). Ce retard s'explique par la cinétique d'adsorption qui est plus lente que celles des couples charbon/méthanol. Par ailleurs, les cinétiques massiques des couples utilisant la zéolithe sont les plus lentes et pourtant les pics de température atteints par ces couples ne sont pas les plus faibles. Ceci est dû à la chaleur latente d'adsorption qui est plus élevée.

Pour une meilleure précision, nous avons tracé sur la figure (4.24), les cinétiques thermiques aux premières minutes. La figure montre clairement, que le couple CAB/méthanol à la cinétique la plus rapide. En effet, le CAB étant un mauvais conducteur de chaleur et un bon adsorbant vis-à-vis du méthanol, l'effet de la chaleur d'adsorption qui chauffe l'emporte sur la chaleur de conduction qui refroidit.

Tableau 4.8 : Pics de température et temps correspondant

Couples adsorbants-adsorbats	CAB-méthanol	CAL-méthanol	ZEO-méthanol	(CAB+ZEO)-méthanol	CAB-éthanol	ZEO-éthanol
Température (°C)	77,8	73,8	70,4	75,1	65,4	66,6
Temps (min)	7,5	16	10	12	25	12

La figure (4.23) confirme les résultats obtenus au paragraphe §4.1 (tableau 4.2) concernant la capacité d'adsorption. En effet, on voit que c'est le CAB qui atteint les paliers les plus hauts, suivi par le CAL et la zéolithe.

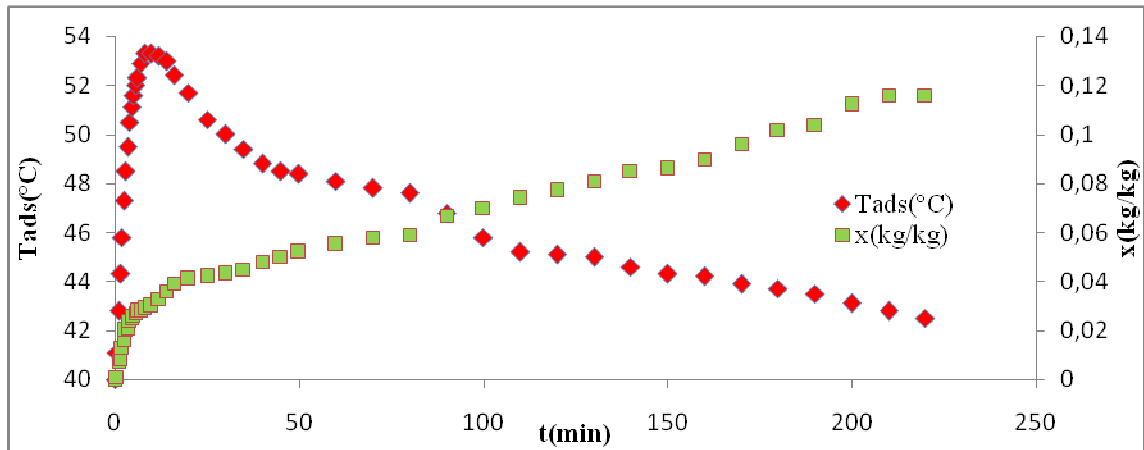
**Figure 4.24 : Cinétique thermique des différents couples aux premières minutes**

4.6. PRODUCTION DU FROID

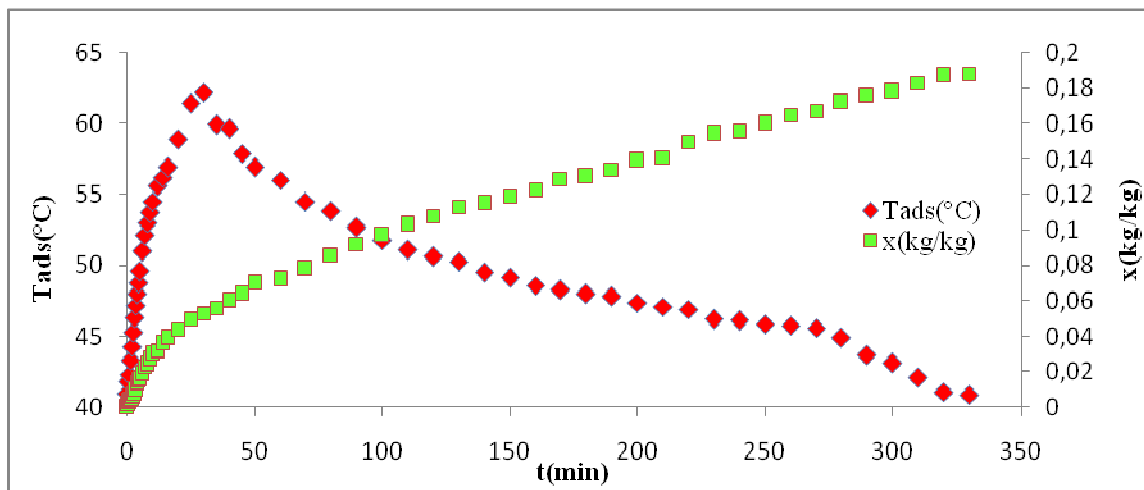
Le but de ce travail est de voir, dans des conditions opératoires identiques, quel est le couple adsorbant/réfrigérant produit le plus de froid. Le mode opératoire est décrit au paragraphe §3.3.5. Dans cette étude, nous avons travaillé avec les couples suivants :

- ZEO/méthanol
- CAB/méthanol
- ZEO+CAB/méthanol

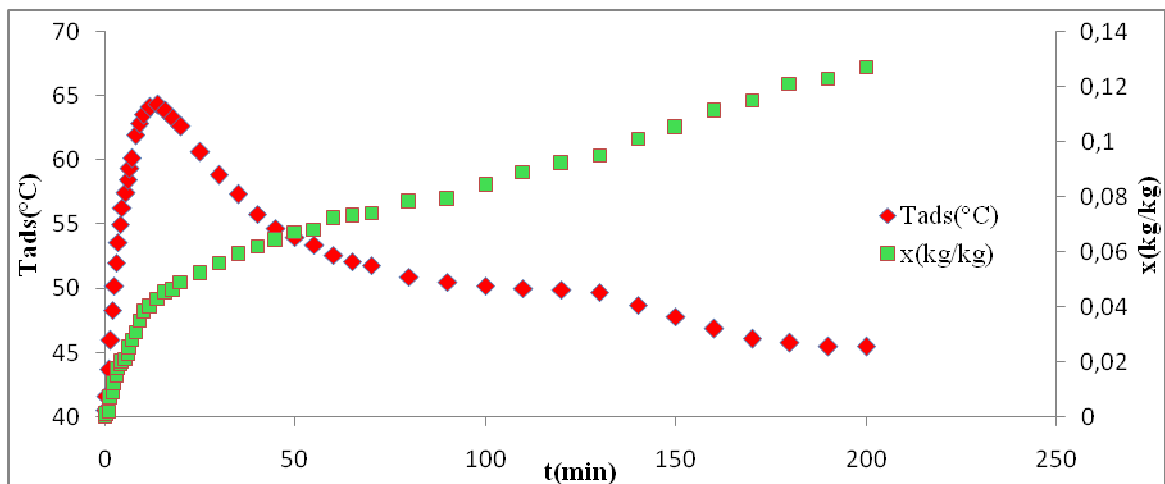
La figure (4.25) montre l'évolution de la température d'adsorbant et la quantité adsorbée en fonction du temps (cinétique massique et thermique) pour les trois couples. Nous avons également porté, sur les figures (4.26) et (4.28), l'évolution de la température de l'évaporateur en fonction du temps qui correspond à la production de froid. Les résultats expérimentaux correspondants sont regroupés dans les tableaux 20, 21 et 22 (annexe3).



(a)



(b)



(c)

**Figure 4.25 : Cinétique thermique et massique à T imposée et T_s variable
 (a) : ZEO/méthanol ; (b) : CAB/méthanol ; (c) : ZEO+CAB/méthanol**

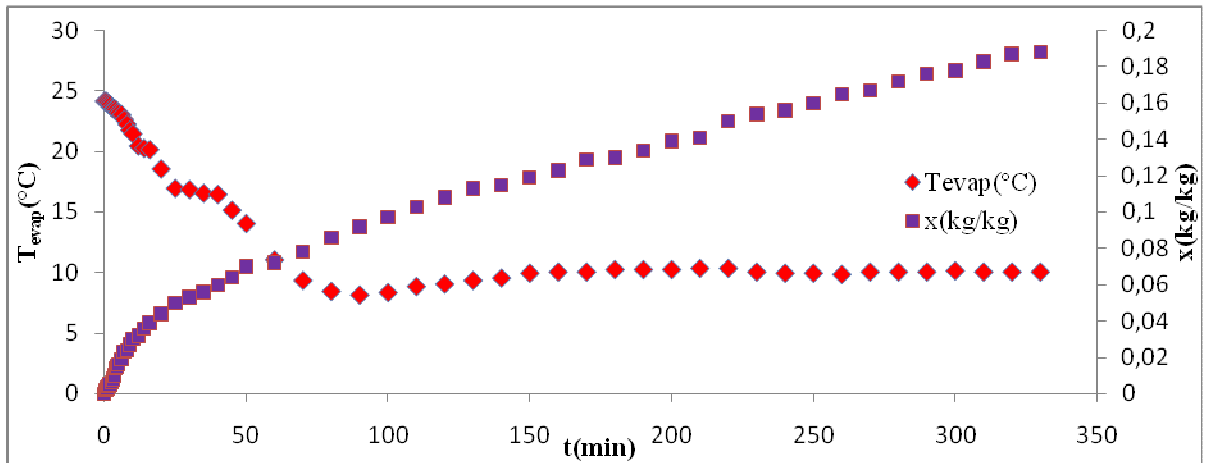
Concernant les cinétiques thermique et massique, les évolutions sont plus modérées (comparées avec la figure (4.21)); les courbes de température présentent des pics plus arrondis. Quant à la cinétique d'adsorption, l'évolution est régulière et on n'enregistre pas de palier. Par ailleurs, les maxima de température des adsorbants sont moins élevés. Ceci s'explique, tout simplement, par le fait que la pression et donc T_s qui est la température de l'évaporateur, ne sont pas fixées mais variables. En effet, d'après l'équation de D-A, x diminue lorsque T_s diminue.

Concernant la production de froid (figure (4.26)), on constate une diminution plus ou moins rapide de la température de l'évaporateur qui atteint un palier qui correspond à un équilibre thermique entre la production de froid et les pertes. En effet, après avoir atteint le palier, l'adsorption censée produire le froid, continue mais avec vitesse insuffisante pour dépasser les pertes thermiques au niveau de l'évaporateur.

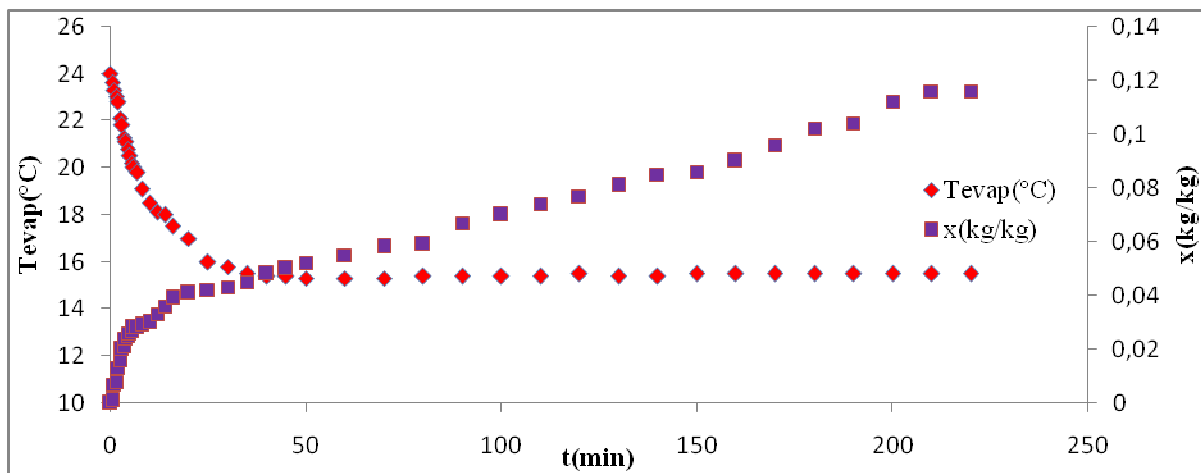
Les figures (4.27), (4.28) et (4.29) permettent de faire une étude comparative entre les trois couples étudiés. Les trois expériences ont utilisé le méthanol comme réfrigérant. On constate que c'est le mélange zéolithe/charbon qui produit le plus de froid puisque la température de l'évaporateur passe de 25°C à une valeur inférieure à 7°C. La zéolithe a une performance plus faible et le CAB occupe une position intermédiaire mais beaucoup plus proche du mélange ZEO/CAB. Ceci trouve son explication sur la figure (4.29) où l'on constate que le CAB et le mélange CAB/ZEO ont une capacité d'adsorption assez proche et plus élevée que la zéolithe.

Concernant la vitesse de production du froid, elle est plus rapide pour la zéolithe; en deuxième position, on trouve le mélange zéolithe/CAB. En effet, la température de l'évaporateur passe de 25 à 10°C en 25 minutes pour le cas du mélange et atteint la valeur minimale de 7°C aux environs de 100 minutes. Dans le cas de la zéolithe, l'équilibre ($T_{ref} \approx 15^\circ\text{C}$) est atteint au bout de 30 minutes. Quant au CAB, l'abaissement de la température est plus lent puisque l'équilibre est atteint au bout de 80 minutes.

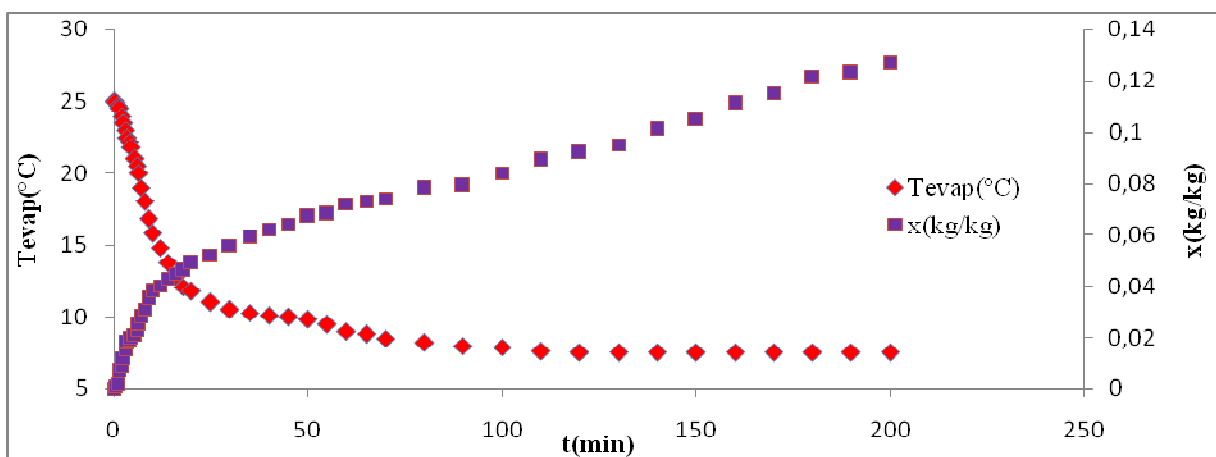
En conclusion, on retient que le couple CAB/méthanol produit le plus de froid quantitativement parlant. L'ajout de zéolithe augmente la vitesse de production de froid et donc la puissance.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.26 : Cinétique d'adsorption et variation de la température de l'évaporateur durant la production de froid ; (a) : CAB/méthanol ; (b) : ZEO/méthanol ; (c) : ZEO +CAB)/méthanol

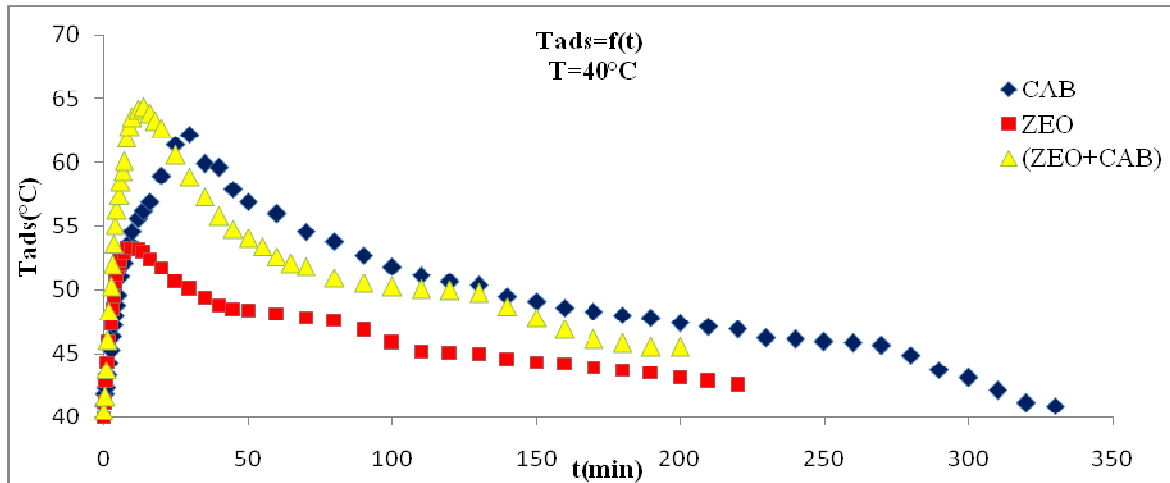


Figure 4.27 : Cinétique thermique durant la production de froid (phase d'adsorption)

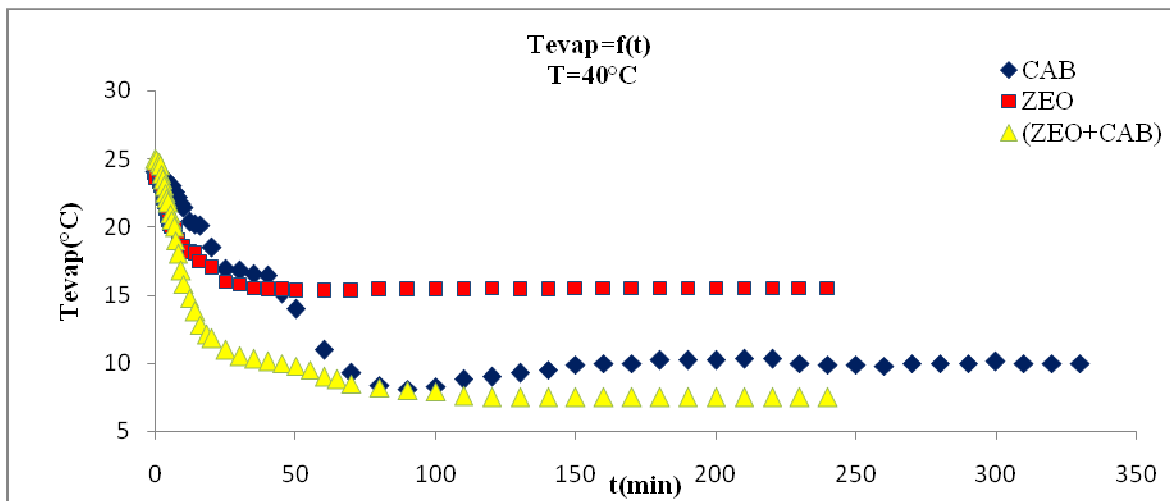


Figure 4.28 : Variation de la température d'évaporateur en fonction du temps des différents couples (production de froid)

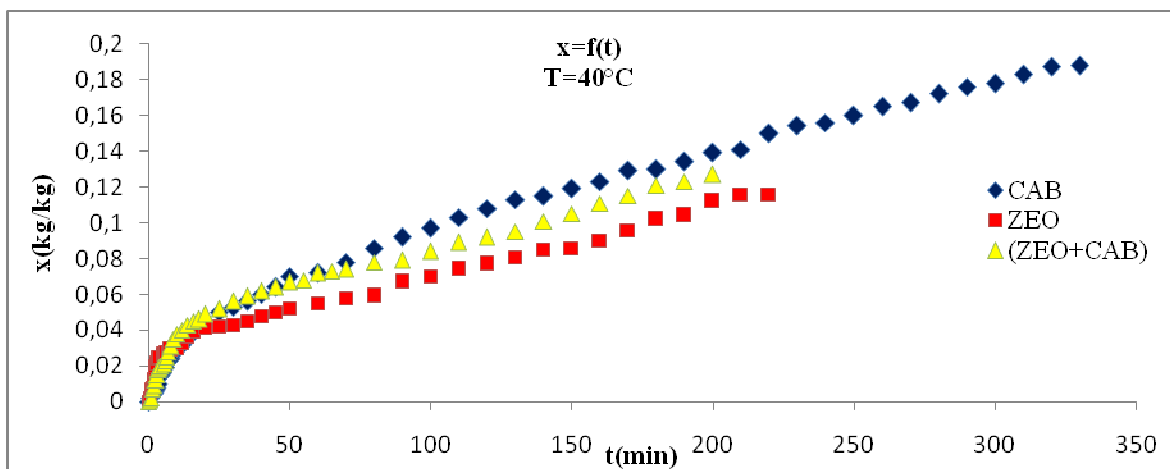


Figure 4.29 : Cinétique d'adsorption des différents couples durant la production de froid (T_s variable)

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de notre travail était de réaliser une étude comparative des capacités énergétiques de divers couples adsorbants/adsorbats. Cette étude passe par la mesure des capacités d'adsorption, des chaleurs d'adsorption ainsi que des cinétiques massique et thermique durant le processus d'adsorption.

La première partie de cette étude a porté sur la détermination des modèles d'équilibre d'adsorption. On s'est basé, principalement sur les modèles de Dubinin–Astakhov, de Langmuir et de Freundlich. Seul le couple avec la zéolithe ne suivait pas, tout-à-fait, le modèle d'équilibre de D-A. Ceci nous a incités à essayer les modèles de Langmuir et de Freundlich. Une comparaison des capacités adsorptives et des masses d'adsorbats recyclées pendant le processus d'adsorption a été effectué.

D'après cette première étude, c'est le couple CAB/méthanol qui a donné les meilleurs résultats en matière de capacité d'adsorption et en quantité d'adsorbat recyclée. Le couple zéolithe/eau s'est avéré le moins bon. Cette étude a confirmé l'hydrophobie de notre zéolithe. Par ailleurs, pour un même adsorbant, le méthanol est le mieux adsorbé en raison de la taille de la molécule et des affinités avec les adsorbants. Nous avons également testé un mélange CAB/Zéolithe avec le méthanol. Les résultats obtenus dans cette partie sont intermédiaires entre les couples utilisant un seul de ces adsorbants.

Les isothermes d'adsorption obtenues à partir de l'équation de D-A et celle obtenue à partir de l'expérience pour la zéolithe, suivent, pour la plupart, les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Un phénomène d'hystérésis a été mis en évidence, lors d'une opération d'adsorption – désorption ; on a confirmé que le processus d'adsorption est plus facile que la désorption en raison de la condensation capillaire à l'intérieur des pores.

Le tracé des isostères dans le diagramme de Clapeyron, nous a permis d'obtenir les chaleurs isostériques d'adsorption H_{ads} qui jouent un rôle important dans les machines thermiques. Ce sont les couples CAB/éthanol et zéolithe/eau qui donnent les plus grandes valeurs de H_{ads} même si les valeurs obtenues sont assez proches (la moyenne étant de 46 kJ/mol).

L'étude de la cinétique de transfert simultanée de chaleur et de masse a montré que l'évolution de la température passe par un pic atteint au démarrage du processus puis une diminution graduelle jusqu'à la valeur imposée à la paroi du réacteur, soit 50°C. Pour les couples utilisant le méthanol, le pic a une valeur plus élevée (entre 70 et 78 °C) en raison de l'effet combiné de la chaleur d'adsorption et de la quantité de réfrigérant adsorbée. Les cinétiques d'adsorption ont des allures plus classiques. Les plus rapides sont celles des couples CAB/méthanol et CAL/méthanol ; vient ensuite, le couple CAB/éthanol puis les trois utilisant la zéolithe. Par ailleurs, le palier est atteint au bout de 60 minutes environ pour le couple CAL/méthanol qui est le meilleur de conducteur de chaleur, alors qu'il faut dépasser les 150 minutes pour les autres couples étudiés.

Conclusion Générale

Dans une deuxième partie, nous avons étudié l'évolution de la masse adsorbée en fonction du temps pour les 6 couples adsorbant/adsorbat utilisés.

En effet, au démarrage de l'adsorption, on a une augmentation très rapide de la quantité adsorbée en raison de la chaleur d'adsorption, une élévation très rapide de la température de l'adsorbant mêmes si la température de la paroi est maintenue fixe. Après passage par un maximum, la température diminue progressivement jusqu'à la valeur d'équilibre correspondant à la température de paroi du réacteur. Durant la première phase, c'est le phénomène massique qui domine le processus ; après le pic, c'est le phénomène thermique qui domine. Au niveau du pic, les deux phénomènes s'équilibrent. La température la plus élevée est atteinte par le CAB en raison d'une cinétique massique légèrement plus rapide et une chaleur d'adsorption plus important.

Les essais de production de froid avec le méthanol comme réfrigérant, ont montré que le CAB et le mélange CAB/zéolithe produise le plus de froid, quantitativement parlant. L'ajout de zéolithe augmente la vitesse de production de froid et donc la puissance.

Cette étude nous permet de dire que le mélange CAB/zéolithe associé au méthanol peut être utilisé aussi bien pour la production de chaleur (pompe à chaleur) que pour la production de froid (réfrigérateur).

Nomenclature

Caractères latins

A	Potentiel de Polanyi	kJ/kg
COP	Coefficient de performance	(-)
COP _i	Coefficient de performance intrinsèque	(-)
COP _s	Coefficient de performance solaire	(-)
COP _t	Coefficient de performance thermique	(-)
D	Constante caractéristique du couple adsorbant/adsorbat.	(-)
E	Flux solaire	KJ/m ²
H	Constante de Henry	(-)
H ₁	Effet utile de réfrigération.	kJ
H ₂	Chaleur latente de désorption.	kJ/kg
H ₃	Chaleur sensible de l'adsorbat.	kJ
H ₄	Chaleur sensible de l'adsorbant.	kJ
h _{ad}	Chaleur isostérique d'adsorption	J/mol
h _{ad} [*]	Chaleur isostérique nette d'adsorption	J/mol
h _d	Chaleur différentielle d'adsorption	J/mol
h _{co}	Chaleur de condensation	J/mol
k	Caractéristiques du couple adsorbant/adsorbat	(-)
k	Constante de Freundlich	(-)
k _L	Constante de Langmuir	1/Pa
M	Masse molaire	g/mol
m	Masse adsorbée	kg
m	Masse adsorbée maximale	kg
m _∞	Masse adsorbée si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche	kg
n	Paramètre ajustable de l'équation de D-A	(-)
P	Pression correspondant à la température de saturation de l'adsorbat T _s	Pa
P _s	Pression de saturation correspondant à la température de saturation de l'adsorbant T̄	Pa
Q _{ev}	Chaleur d'évaporation	kJ/kg
Q _{reg}	Chaleur de régénération	kJ/kg
q	quantité de soluté adsorbée	kg/kg
R	Constante des gaz	J/mol.K
T	Température	K
T	Température absolue	K

Nomenclature

T_s	Température de saturation correspondant à la pression P dans le système	K
T_{ads}	Température de l'adsorbant	K
T_{evap}	Température de l'évaporateur	K
T_{amb}	Température ambiante	K
T_{ads}	Température d'adsorbée	K
T_{des}	Température de désorption	K
T	Temps	s
v	Volume molaire	m^3
V_{in}	Volume initial d'adsorbat dans l'éprouvette	m^3
W	Volume adsorbé	m^3
W_0	Volume maximal adsorbé	m^3
x	Capacité d'adsorption	kg/kg
x_0	Capacité maximale d'adsorption à $T=T_s$	kg/kg

Caractères grecs

β	Coefficients d'affinité	(-)
ε	Porosité du lit d'adsorbant	(-)
\varnothing_{ext}	Diamètre des pores extérieur	nm
\varnothing_{int}	Diamètre des pores intérieur	nm
ρ	Masse volumique	kg/m^3

Indices

ads: adsorbant

app: apparent

evap :évaporateur

fin: finale

i : initiale

p : pores

s : saturante

s : surface

t : totale

Nomenclature

o : initiale

Abréviations

CAB : Charbon actif en bâtonnet.

CAL : Charbon actif en lamelle.

ZEO :Zéolithe DaY

(ZEO+CAB):mélange entre Charbon actif en bâtonnet et Zéolithe DaY

D-A : Dubinin-Astakhov.

D-R : Dubinin-Raduskhevich.

BET: Brunauer, Emmett et Teller

REFERENCES

REFERENCES

1. Luo, L., Feidt, M. et Boussehain, R., « Etude thermodynamique de machine à cycle inverse à adsorption », *Etropic* n°183, (1994), 3-11.
2. Mingsun, L., et Meunier, F., « Adsorption - Aspects théoriques », *Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés*, J 2730, (2003), 1-16.
3. Slasli, M.A., « Modélisation de l'adsorption par charbons microporeux : approche théorique et expérimentale », thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
4. www.imp_toulouse.fr/tice/pdf./00Extrit_adsorption_sechage_pdf.
5. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, V.57, n° 4, (1985), 603-619.
6. Jankowska, H., Swiatkowski, A. and Choma, J., « Active Carbon », Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).
7. Stoeckli, F., Currit, L., Laederach, A. and Centeno, T. A., « Water adsorption in carbons described by the DUBININ-SERPINSKI equations », *J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans*, V.90, (1994), 3689.
8. R.Delgado, A.Choisier, P.Genier, I.Ismail, F.Meunier, M.Pons, « Etude du cycle intermittent charbon actif /méthanol en vue de la réalisation d'une machine à fabriquer de la glace fonctionnant à l'énergie solaire », *proceeding.I.I.R ,paris(1982)*,181-187.
9. Stoeckli, F. and Patrick, J., « Porosity in Carbons- Characterization and Application », Edward Ltd, London, (1995).
10. M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, V. 11, n° 5, (1971).
11. Couderc, G., « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire pour les carbones non poreux et poreux », thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
12. Internet : Site de l'internationale zéolite Association : www.iza.ethz.ch/IZA/index.html
13. *Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination*, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
14. Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F., « Active Carbon », Marcel. Dekker, New York, (1988).
15. L. M. SUN, F. Meunier, « Adsorption. Aspects théoriques », *J 2 730 Techniques de l'Ingénieur*, (2003), 1-20.

REFERENCES

16. D.I. Tchernev, «Solar air conditioning and refrigeration systems utilizing zeolites, of the Meetings of Commissions E1-E2, Jerusalem», (1979), 209-215.
17. M Langleron, «Etude de l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques (toluène et benzène) dans un réacteur plasma hors équilibre. Mécanismes – Modélisation – Processus catalytiques en lit fluidisé», thèse de l'Université Paris V 1, (1995)
18. R. López-Fonseca, J. I. Gutiérrez-Ortiz, J. L. Ayastui, M. A. Gutiérrez-Ortiz and J. R. González-Velasco, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 45, n°1, (2003), 13-21
19. Tchernev, D.I, «Solar energy application of natural zeolithe», *Proceeding of the 14th intersociety, Energy conversion Engineering, conference*, (1979).
20. Meunier, F, «Utilisations des cycles adsorption pour la réfrigération solaire», *Cahier AFEDS*, n°5, (1978), 5–57.
21. Guillemintot, J.J. et Meunier, F., «Etude expérimentale d'une glacière solaire utilisant le cycle zéolithe 13X-eau», *Rev. Gén. Therm. Fr*, n° 239, (Novembre 1981), 825-834.
22. Grenier, Ph. et al, «Entrepôt frigorifique à cycle zéolithe 13x-eau», *Journée Internationales d'héliothermique*, Monastir, (1983).
23. UIKU, S., « Adsorption heat pumps ». *Heat Recovery Syst*, (1986), 277-84.
24. Hasan Demir, Moghatada Mobedi, Semra Ulku « A review on adsorption heat pump : Problems and solutions » *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 12,(2008),2381-2403
25. Wang Dechang, Wu Jingyi, Shan Honggang, Wang Ruzhu « Experimental study on the dynamic characteristics of adsorption heat pumps driven by intermittent heat source at heating mode», V.25, (2005), 927-940
26. Viessmann, «Pompe à chaleur», dossier technique, (2006).
27. Tchernev, « Closed cycle Zeolite regenerative heat pump». *Heat transfer enhancement and energy conservation*, Hemisphere Publ. Co, (1988), 747–55.
28. Vichan T, Atsushi K, Takayuki W, «A solar powered adsorption cooling system using a silica gel-water mixture», *Energy*, V. 23, (1998), 347-353.
29. Boubakri Abdessalem, M., «Détermination des caractéristiques thermodynamiques du couples charbon actif AC35-Methanol et étude son application a la réfrigération solaire», thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, V.6, (17 septembre 1985).
30. Seidel R Staudte, B, «The Influence of Clay Binder Material on the Physical Properties of the CaVaA Molecular Sieve Used in a Hydrocarbon Separation Process». *Zeolites*, V.13 (1993), 92-96.

REFERENCES

31. Wessalith DAY, « Ein hydrophober Zeolith zur Gasreinigung .Technical Information of Degussa AG, Frankfurt», n° 4307, (May 1992).
32. M. Pons and J.J. Guilleminot, «Design of an experimental solar powered solid- adsorption ice maker». ASME J Solar Energy Engng, V.108, (1986), 332–337.
33. M. Pons and P.H. Grenier, « A phenomenological adsorption equilibrium law extracted from experimental and theoretical considerations applied to the activated carbon+methanol pair», Carbon, V. 24, (1987), 615–625.
34. Wang, R. Z., Jia, J. P., Zhu, Y. H., Teng, Y., Wu, J. Y. and Cheng, J, «Study on a new solid adsorption refrigeration pair: active carbon fiber-methanol», ASME, Journal of Solar Energy Engineering, V.119, n° 8, (August 1997), 214-218.
35. Masters, K. J and Mc Enaney, B, «Structural analysis of microporous using the Dubinin - Radushkevich equation», Journal of Colloid and Interface Science, V. 95, n° 2, (October 1983), 340-345.
36. I.I El- Sharkawy ,K.Kuwahara ,B.B. Saha, S. Koyama , K.C.Ng, « Experimental investigation of activated carbon fibers /ethanol pairs for adsorption cooling system application», Applied thermal Engineering, V. 26, (2006), 859-865
37. E.J Hu, Y.You, M.A Hessami,« A study of adsorption refrigeration systems operating at around atmospheric pressure», 20th International Congress of Refrigeration, II R/IIF, Australia , V. 2, (1999), 509.
38. A. Soualili, «Etude d'adsorption et de transfert de chaleur et de masse dans un lit d'adsorbant- Application au couple charbon actif /méthanol», Mémoire d'ingénieur (2008)
39. Melkon T ,Birgul T –Ersolmaz ,Ayse Erdem –Senatalar «A novel approach to enhance heat and mass transfer in adsorption heat pumps using the zeolite-water pair», Microporous and Mesoporous Materials, V.27,(1999),1-10.
40. H.Huang, T.Oike, F.Watanabe, Y.Osaka, N.Kobayashi, M.Hasatani «Development research on composite adsorbents applied in adsorption heat pump», Applied thermal Engineering, V. 30, (2010), 1193-1198.

Annexes

-Annexes 1-

1 .Etude d'adsorption

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

Avec $T_s=20^\circ\text{C}$; $T=95^\circ\text{C}$

Tableau 01 : Résultats d'adsorption du couple CAB/méthanol

$\rho_{\text{méthanol}} (20^\circ\text{C}) = 791,5 \text{ kg/m}^3$

paramètre	$V_i=98,1\text{ml}$ $m_{\text{CAB}}=99,8\text{g}$ $P_{\text{vide}}=14\text{mmHg}$ $T_{\text{amb}}=24^\circ\text{C}$; $T_{\text{rob}}=18,5^\circ\text{C}$		$V_i=97,5\text{ml}$ $m_{\text{CAB}}=83,18\text{g}$ $P_{\text{vide}}=11\text{mmHg}$ $T_{\text{amb}}=24^\circ\text{C}$; $T_{\text{rob}}=18,5^\circ\text{C}$		$V_i=99\text{ml}$ $m_{\text{CAB}}=70,09\text{g}$ $P_{\text{vide}}=16\text{mmHg}$ $T_{\text{amb}}=24^\circ\text{C}$ $T_{\text{rob}}=18,5^\circ\text{C}$			$V_i=96\text{ml}$ $m_{\text{CAB}}=64,35\text{g}$ $P_{\text{vide}}=17\text{mmHg}$ $T_{\text{amb}}=24^\circ\text{C}$; $T_{\text{rob}}=18,5^\circ\text{C}$
T(K)	368,8	353	342	332	322	312	302	294
$V_{\text{ads}} 10^6 (\text{m}^3)$	90,3	87	86,2	82	83	79,2	71,5	66,5
$\Delta V_{\text{ads}} (\text{m}^3)$	7,8	11,1	11,3	15,5	15,93	19,8	27,5	29,5
$m_{\text{ads}} 10^3 (\text{kg})$	6,173	8,785	8,943	12,268	12,616	15,671	21,760	23,34
x(kg/kg)	0,061	0,088	0,107	0,147	0,180	0,223	0,310	0,362
$-\text{Ln}(x)$	2,796	2,430	2,234	1,917	1,714	1,500	1,171	1,016
$(T/T_s)^{1,12}$	0,219	0,169	0,134	0,104	0,074	0,046	0,020	0,001

Tableau 02 : Résultats d'adsorption du couple CAL/méthanol

paramètre	$V_i=99,9\text{ml}$; $m_{\text{CAL}}=56,13\text{g}$; $P_{\text{vide}}=18\text{mmHg}$ $T_{\text{amb}}=24^\circ\text{C}$; $T_{\text{rob}}=18,5^\circ\text{C}$			$V_i=98,8\text{ml}$; $m_{\text{CAL}}=57,2\text{g}$; $P_{\text{vide}}=14\text{mmHg}$; $T_{\text{amb}}=20^\circ\text{C}$; $T_{\text{rob}}=19,5^\circ\text{C}$				
T(K)	368	353	343	333	323	313	303	293
$V_{\text{ads}} 10^6 (\text{m}^3)$	95,8	93	91,1	88,2	86,9	85,8	84,8	81,9
$\Delta V_{\text{ads}} (\text{m}^3)$	4,1	6,9	8,8	10,6	11,9	13	14,1	17
$m_{\text{ads}} 10^3 (\text{kg})$	3,245	5,461	6,965	8,389	9,418	10,289	11,160	13,450
x(kg/kg)	0,057	0,097	0,124	0,146	0,164	0,179	0,201	0,242
$\text{Ln}(x)$	2,864	2,333	2,087	1,924	1,807	1,720	1,604	1,418
$(T/T_s)^{1,89}$	0,076	0,049	0,035	0,023	0,013	0,006	0,001	0

Annexes

Tableau 03 : Résultats d'adsorption du couple ZEO/méthanol

Paramètre	V _i =97,2ml m _{ZEO} =82,2g P _{vide} =8mmHg	V _i =95,2ml m=94,48g P _{vide} =8mmHg		V _i =98,2ml m _{ZEO} =93,8g P _{vide} =15mmHg		V _i =90ml m=93,53g P _{vide} =11mmHg	V _i =98,5ml m _{ZEO} =94,5g P _{vide} =10mmHg
T(K)	368	353	338	332,4	323	311	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	95,9	93,5	92	93	76	73,2	77,4
ΔV _{ads} (m ³)	01,3	01,7	03,2	05,2	14,0	16,8	21,1
m _{ads} 10 ³ (kg)	1,028	1,345	2,532	4,115	11,081	13,297	16,700
x(kg/kg)	0,0125	0,0142	0,0267	0,0438	0,1184	0,1421	0,1767
-Ln(x)	4,382	4,254	3,623	3,128	2,133	1,951	1,733
(T/T _s -1) ^{1,23}	0,186	0,142	0,099	0,084	0,060	0,032	0

Tableau 04 : Résultats d'adsorption du Couple (ZEO+CAB)/méthanol

paramètre	V _i =99,5ml ;m=142.17g ; P _{vide} =9mmHg T _{amb} =30°C ; T _{rob} =22°C					V _i =99,1ml ; m _{CAB+ZEO} =145,3g ; P _{vide} =9mmHg ; T _{amb} =33°C; T _{rob} =23,8°C			
T(K)	366,5	353	343	333	323	313	308	303	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	94	90,5	85,1	80	75,1	72,5	72	71,5	70,8
ΔV _{ads} (m ³)	5,5	9	14,4	19,5	24	26,6	27,1	27,6	28,3
m _{ads} 10 ³ (kg)	4,353	7,123	11,397	15,434	18,996	21,050	21,449	21,845	22,390
x(kg/kg)	0,03	0,05	0,08	0,108	0,133	0,144	0,147	0,150	0,154
-Ln(x)	3,506	2,995	2,525	2,225	2,017	1,937	1,917	1,897	1,870
(T/T _s -1) ^{2,5}	0,031	0,018	0,012	0,006	0,003	0,001	0,0005	0,0002	0

Tableau 05 : Résultats d'adsorption du Couple CAB/éthanol

ρ_{éthanol} (20°C) =800kg/m³

paramètre	V _i =100 ml ;m=60 g ; P _{vide} =9mmHg T _{amb} =31°C ; T _{rob} =22°C			V _i =99,8ml ; m _{CAL} =63 g ; P _{vide} =9mmHg ; T _{amb} =30°C; T _{rob} =20°C			
T(K)	368	353	341	323	308	297	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	95	92,7	89,2	81,7	77,46	72,8	72
ΔV _{ads} (m ³)	5	7,3	10,8	18,1	22,4	27	27,8
m _{ads} 10 ³ (kg)	4	5,84	8.64	14,48	17,92	21,6	22,24
x(kg/kg)	0,066	0,097	0,144	0,229	0,284	0,342	0,353
-Ln(x)	2,718	2,333	1,937	1,474	1,258	1,072	1,041
(T/T _s -1) ^{1,5}	0,129	0,092	0,066	0,032	0,011	0,001	0

Annexes

Tableau 06 : Résultats d'adsorption du couple ZEO/éthanol

Paramètre	V _i =96,9 ml ; m _{ZEO} =92 g ; P _{vide} =10mmHg T _{amb} =25°C ; T _{rob} =18°C			V _i =98ml ; m _{ZEO} =91,76 g ; P _{vide} =9mmHg ; T _{amb} =26°C ; T _{rob} =18°C		
T(K)	368	351	338	323	310,6	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	94,5	93	88,2	86,6	82,1	81,7
ΔV _{ads} (m ³)	2,4	3,9	8,7	114	15,9	16,3
m _{ads} 10 ³ (kg)	1,92	3,12	6,96	9,12	12,72	13,04
x(kg/kg)	0,02	0,03	0,07	0,10	0,138	0,142
-ln(x)	3,912	3,506	2,659	2,312	1,980	1,951
(T/T _s -1) ^{1,81}	0,084	0,053	0,033	0,016	0,005	0

Tableau 07 : Résultats d'adsorption du couple CAB/eau

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

paramètre	V _i =94 ml ; m=83,3 g ; P _{vide} =9mmHg T _{amb} =23°C ; T _{rob} =18°C			V _i =91,8ml ; m _{CAL} =84.6g ; P _{vide} =10mmHg ; T _{amb} =25°C ; T _{rob} =18°C		
T(K)	368,5	353	333	320	310	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	93,8	93,5	93	91,9	87,9	81
ΔV _{ads} (m ³)	0,2	0,5	1	2,1	3,9	10,8
m _{ads} 10 ³ (kg)	0,2	0,5	1	2,1	3,9	10,8
x(kg/kg)	2,39 10 ⁻³	5,99 10 ⁻³	1,19 10 ⁻²	2,51 10 ⁻²	4,6 10 ⁻²	0,127
-ln(x)	6,061	5,117	4,423	3,684	3,079	2,063
(T/T _s -1) ^{1,03}	0,247	0,195	0,128	0,085	0,053	0

Tableau 08 : Résultats d'adsorption du couple ZEO/eau

paramètre	V _i =91.9 ml ;m=96.7 g ; P _{vide} =9mmHg T _{amb} =22°C ; T _{rob} =17°C					
T(K)	367	351	333	324	308	293
V _{ads} 10 ⁶ (m ³)	95,4	95,2	95	94,8	94	92,7
ΔV _{ads} (m ³)	1,3	1,5	1,7	2,1	2,7	4
m _{ads} 10 ³ (kg)	1,3	1,5	1,7	2,1	2,7	4
x(kg/kg)	0,014	0,016	0,018	0,022	0,029	0,043
-ln(x)	4,268	4,135	4,017	3,816	3,540	3,146
(T/T _s -1) ^{1,01}	0,252	0,194	0,133	0,103	0,049	0

Annexes

1.2. Phénomène d'hystérésis

Tableau 09 : Résultats d'adsorption et désorption du couple CAB/méthanol)

T (°C)	x_{adso} (kg/kg)	$x_{\text{dés}}$ (kg/kg)
95,8	0,061	/
87,5	/	0,117
85	/	0,16
80	0,088	0,193
75	/	0,225
70	/	0,257
69	0,107	/
60	/	0,281
59	0,147	/
50	/	0,292
49	0,18	/
45	/	0,298
40	/	0,3
39	0,223	/
35	/	0,304
29	0,31	0,31
21	0,362	0,362

Annexes

-Annexes 2-

2.1. L'isotherme d'adsorption à T=60°C

Les résultats obtenus pour déterminer l'isotherme d'adsorption sont représentés sur les tableaux suivants :

Tableau 10 : Résultats pour la détermination l'isotherme d'adsorption

Adsorbants -adsorbats	Ts(K)	293	298	303	308	313	318	323	328	333
CAL- méthanol	P(Pa)	0,145	0,160	0,174	0,186	0,196	0,204	0,210	0,214	0,216
	x (kg/kg)	12995	16937	21859	27951	35429	44533	55538	68745	84489
CAB- méthanol	P (Pa)	12995	16937	21859	27951	35429	44533	55538	68745	84489
	x (kg/kg)	0,144	0,165	0,187	0,212	0,238	0,265	0,293	0,321	0,347
(CAB+ZEO)/méthanol	P(Pa)	12995	16937	21859	27951	35429	44533	55538	68745	84489
	x (kg/kg)	0,105	0,118	0,129	0,138	0,144	0,149	0,151	0,152	0,153
CAB- éthanol	P(Pa)	5847	7865	10458	13755	17906	23085	29489	37343	46901
	x (kg/kg)	0,177	0,203	0,228	0,254	0,278	0,300	0,320	0,335	0,344
ZEO- éthanol	P(Pa)	5847	7865	10458	13755	17906	23085	29489	37343	46901
	x (kg/kg)	0,074	0,087	0,100	0,112	0,123	0,133	0,140	0,145	0,147
CAB-eau	P(Pa)	2309	3138	4215	5597	7354	9565	12324	15736	19921
	x (kg/kg)	0,014	0,019	0,025	0,033	0,043	0,055	0,069	0,087	0,108
ZEO-eau	P(Pa)	2309	3138	4215	5597	7354	9565	12324	15736	19921
	x (kg/kg)	0,020	0,022	0,024	0,026	0,028	0,030	0,032	0,034	0,037
ZEO- methanol	T(K)	293	298	303	308					
	P(Pa)	27951	21859	16937	12995					
	x(kg/kg)	0,181	0,168	0,146	0,123					

Annexes

2.1.1. Détermination des paramètres du modèle de Langmuir à T=60°C :

Les résultats obtenus pour déterminer l'isotherme d'adsorption sont représentés sur les tableaux suivants :

Tableau 11 : Résultats pour la linéarisation de Langmuir

Adsorbants- adsorbats	Ts(K)	293	298	303	308	313	318	323	328	333
CAL- méthanol	$1/P \cdot 10^5$ (Pa ⁻⁵)	7,69	5,9	4,57	3,57	2,82	2,24	1,80	1,45	1,18
	1/x(kg/kg)	6,87	6,23	5,74	5,36	5,08	4,88	4,74	4,65	4,62
CAB- méthanol	$1/P \cdot 10^5$ (Pa ⁻⁵)	7,69	5,90	4,57	3,57	2,82	2,24	1,80	1,45	1,18
	1/x(kg/kg)	6,94	6,05	5,32	4,70	4,19	3,76	3,40	3,10	2,88
(CAB+ZEO)- méthanol	$1/P \cdot 10^5$ (Pa ⁻⁵)	7,69	5,90	4,57	3,57	2,82	2,24	1,80	1,45	1,18
	1/x(kg/kg)	9,44	8,41	7,70	7,22	6,90	6,70	6,59	6,54	6,53
CAB-éthanol	$1/P \cdot 10^5$ (Pa ⁻⁵)	10,15	12,38	9,56	7,26	5,58	4,33	3,39	2,67	2,13
	1/x(kgkg)	5,62	4,91	4,36	3,93	3,59	3,32	3,12	2,97	2,97
ZEO-éthanol	$1/P \cdot 10^5$ (Pa ⁻⁵)	10,15	12,38	9,56	7,26	5,58	4,33	3,39	2,67	2,13
	1/x(kgkg)	13,40	11,40	9,94	8,86	8,07	7,51	7,12	6,89	6,80
ZEO-eau	$1/P \cdot 10^5$ (Pa ⁻⁵)	41,02	30,38	21,25	17,56	13,89	11,48	8,1	6,3	5,01
	1/x(kgkg)	48,31	44,51	41,13	38,10	35,39	32,96	30,77	28,79	27,02
CAB-eau	$1/P \cdot 10^5$ (Pa ⁻⁵)	41,02	30,38	21,25	17,56	13,89	11,48	8,1	6,3	5,01
	1/x(kgkg)	69,01	51,72	39,19	30,00	23,21	18,13	14,31	11,42	9,25
ZEO/methanol	T(K)	293	298	303	308					
	$1/P \cdot 10^5$ (Pa ⁻⁵)	3,57	4,57	5,90	7,69					
	1/x(kg/kg)	5,52	5,95	6,84	8,13					

Annexes

2.1.2. Détermination des paramètres du modèle de Freundlich à T=60°C :

Tableau 12 : Résultats pour la linéarisation de Freundlich

Adsorbants-adsorbats	Ts(K)	293	298	303	308	313	318	323	328	333
Pression du méthanol	ln(P)	9,47	9,73	9,99	10,23	10,47	10,70	10,94	11,13	11,34
CAB/méthanol	Ln(x)	-1,937	-1,801	-1,672	-1,549	-1,434	-1,325	-1,225	-1,133	-1,058
CAI/méthanol	Ln(x)	-1,927	-1,829	-1,747	-1,680	-1,626	-1,585	-1,556	-1,538	-1,532
(ZEO+CAB)/méthanol	Ln(x)	-2,245	-2,130	-2,042	-1,977	-1,932	-1,903	-1,886	-1,878	-1,877
Pression de l'éthanol	ln(P)	8,673	8,970	9,255	9,529	9,792	10,04	10,29	10,52	10,75
CAB/éthanol	Ln(x)	-1,726	-1,593	-1,474	-1,369	-1,278	-1,201	-1,138	-1,091	-1,067
ZEO/éthanol	Ln(x)	-2,595	-2,434	-2,296	-2,182	-2,089	-2,016	-1,963	-1,930	-1,917
Pression de l'eau	ln(P)	7,744	8,051	8,346	8,630	8,903	9,165	9,419	9,663	9,899
ZEO/eau	Ln(x)	-3,877	-3,795	-3,716	-3,640	-3,566	-3,495	-3,426	-3,360	-3,296
CAB/eau	Ln(x)	-4,23	-3,946	-3,668	-3,401	-3,144	-2,897	-2,661	-2,435	-2,225
ZEO/méthanol	T(K)	293	298	303	308					
	Ln(p)	10,23	9,99	9,73	9,47					
	Ln(x)	-1,709	-1,783	-1,924	-2,095					

Annexes

2.2. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

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

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

x (kg/kg)	Adsorbant/ adsorbant	1/T(K)	-ln(P)	P (bar)	T(K)	Ts(K)
0.01	ZEO- methanol	-0,0027305	-2,040	0,129	-366,23	293
		-0,0026847	-1,775	0,169	-372,48	298
		-0,0026404	-1,520	0,218	-378,73	303
		-0,0025975	-1,274	0,279	-384,98	308
		-0,0025560	-1,037	0,354	-391,23	313
	ZEO-eau	-0,0026153	-3,768	0,0230	-382,36	293
		-0,0025714	-3,461	0,031	-388,88	298
		-0,0025290	-3,166	0,042	-395,41	303
		-0,0024879	-2,882	0,055	-401,93	308
		-0,0024482	-2,609	0,073	-408,46	313
0.02	CAB-eau	-0,0030604	-3,768	0,023	-326,75	293
		-0,0030090	-3,461	0,031	-332,32	298
		-0,0029594	-3,166	0,042	-337,90	303
		-0,0029113	-2,882	0,055	-343,48	308
		-0,0028648	-2,609	0,073	-349,05	313
	ZEO-eau	-0,0029821	-3,768	0,023	-335,33	293
		-0,0029320	-3,461	0,031	-341,05	298
		-0,0028836	-3,166	0,042	-346,77	303
		-0,0028368	-2,882	0,055	-352,50	308
		-0,0027915	-2,609	0,073	-358,22	313
0.03	ZEO-eau	-0,0032511	-3,768	0,023	-307,58	293
		-0,0031965	-3,461	0,031	-312,83	298
		-0,0031438	-3,166	0,042	-318,08	303
		-0,0030927	-2,882	0,055	-323,33	308
		-0,0030433	-2,609	0,073	-328,58	313

Annexes

x (kg/kg)	Adsorbant/ adsorbat	1/T(K)	-ln(P)	P(bar)	T(K)	Ts(K)
0.05	CAL- méthanol	-0,0026810	-2,040	0,129	372,99	293
		-0,0026360	-1,775	0,169	379,35	298
		-0,0025925	-1,520	0,218	385,72	303
		-0,0025504	-1,274	0,279	392,08	308
		-0,002509	-1,037	0,354	398,45	313
	CAB- méthanol	-0,002674	-2,040	0,129	-373,97	293
		-0,0026291	-1,775	0,169	-380,35	298
		-0,0025857	-1,520	0,218	-386,73	303
		-0,0025437	-1,274	0,279	-393,11	308
		-0,0025031	-1,037	0,354	-399,49	313
	ZEO- méthanol	-0,0030091	-2,040	0,129	-332,32	293
		-0,0029586	-1,775	0,169	-337,99	298
		-0,0029098	-1,520	0,218	-343,66	303
		-0,0028625	-1,274	0,279	-349,33	308
		-0,0028168	-1,037	0,354	-355,00	313
	CAB- éthanol	-0,0026679	-2,839	0,058	-374,81	293
		-0,0026232	-2,542	0,078	-381,21	298
		-0,0025799	-2,257	0,104	-387,61	303
		-0,0025380	-1,983	0,137	-394,00	308
		-0,0024974	-1,720	0,179	-400,40	313
	CAB-eau	-0,0032386	-3,768	0,023	-308,76	293
		-0,0031843	-3,461	0,031	-314,03	298
		-0,0031317	-3,166	0,042	-319,30	303
		-0,0030809	-2,882	0,055	-324,57	308
		-0,0030317	-2,609	0,073	-329,84	313

Annexes

x (kg/kg)	Adsorbant/ adsorbat	1/T	ln(p)	P (bar)	T (°K)	Ts (°K)
0.09	CAL-méthanol	-0,0028252	-2,040	0,003	-353,95	293
		-0,0027778	-1,775	0,0035	-359,99	298
		-0,0027319	-1,520	0,0036	-366,03	303
		-0,0026876	-1,274	0,0037	-372,07	308
		-0,0026447	-1,037	0,0037	-378,11	313
	CAB-méthanol	-0,0028438	-2,040	0,129	-351,63	293
		-0,0027961	-1,775	0,169	-357,63	298
		-0,0027500	-1,520	0,218	-363,63	303
		-0,0027053	-1,274	0,279	-369,63	308
		-0,0026621	-1,037	0,354	-375,63	313
	ZEO-méthanol	-0,0031419	-2,040	0,129	-318,27	293
		-0,0030892	-1,775	0,169	-323,70	298
		-0,0030382	-1,520	0,218	-329,13	303
		-0,0029889	-1,274	0,279	-334,56	308
		-0,0029412	-1,037	0,354	-339,99	313
	CAB-ethanol	-0,0027994	-2,839	0,058	-357,20	293
		-0,0027525	-2,542	0,078	-363,3	298
		-0,0027070	-2,257	0,104	-369,40	303
		-0,0026631	-1,983	0,137	-375,49	308
		-0,0026206	-1,720	0,179	-381,59	313
CAB-eau	-0,0033682	-3,768	0,023	-296,89	293	
	-0,0033117	-3,461	0,031	-301,95	298	
	-0,0032570	-3,166	0,042	-307,02	303	
	-0,0032041	-2,882	0,055	-312,09	308	
	-0,0031529	-2,609	0,073	-317,15	313	
0.16	CAL-méthanol	-0,0030525	-2,040	0,003	327,59	293
		-0,0030015	-1,775	0,003	333,18	298
		-0,0029518	-1,520	0,003	338,77	303
		-0,0029039	-1,274	0,003	344,36	308
		-0,0028575	-1,037	0,0037	349,95	313
	ZEO-méthanol	-0,0033079	-2,040	0,129	-302,30	293
		-0,0032524	-1,775	0,169	-307,46	298
		-0,0031987	-1,520	0,218	-312,62	303
		-0,0031468	-1,274	0,279	-317,78	308
		-0,0030965	-1,037	0,354	-322,94	313
	CAB-éthanol	-0,0029657	-2,839	0,058	-337,18	293
		-0,0029159	-2,542	0,078	-342,94	298
		-0,0028678	-2,257	0,104	-348,69	303
		-0,0028212	-1,983	0,137	-354,44	308
-0,0027762		-1,720	0,179	-360,20	313	

Annexes

x (kg/kg)	Adsorbant/ adsorbat	1/T	ln(P)	P (bar)	T (K)	Ts (K)
0.2	CAL- méthanol	-0,003227	-2,040	-2,04E-05	-309,83	293
		-0,003173	-1,775	-1,77E-05	-315,12	298
		-0,003120	-1,520	-1,52E-05	-320,41	303
		-0,003070	-1,274	-1,27E-05	-325,70	308
		-0,003021	-1,037	-1,03E-05	-330,98	313
	CAB- méthanol	-0,003131	-2,040	0,129	-319,35	293
		-0,003078	-1,775	0,169	-324,80	298
		-0,003028	-1,520	0,218	-330,25	303
		-0,002978	-1,274	0,279	-335,70	308
		-0,002931	-1,037	0,354	-341,14	313
0.3	CAB- méthanol	-0,003321	-2,040	0,129	-301,02	293
		-0,003266	-1,775	0,169	-306,16	298
		-0,003212	-1,520	0,218	-311,30	303
		-0,003160	-1,274	0,279	-316,43	308
		-0,003109	-1,037	0,354	-321,57	313
	CAB-éthanol	-0,003257	-2,839	0,058	-307,02	293
		-0,003202	-2,542	0,078	-312,26	298
		-0,003149	-2,257	0,104	-317,50	303
		-0,003098	-1,983	0,137	-322,74	308
		-0,003048	-1,720	0,179	-327,98	313

Annexes

2.3 .Etude la cinétique d'adsorption de différents couples

❶ Couple CAB/méthanol

•condition opératoire

$$m_{\text{CAB}}=0,0501\text{kg}$$

$$V_i=99,5 \cdot 10^{-6}\text{m}^3$$

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

Tableau 14 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t(min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4,5	5,5	6,5
T(°C)	50,3	52,6	57	61,2	65,1	68,5	71,2	73,2	75,8	77	77,6
$\Delta V_{\text{ads}}(\text{m}^3)$	0	0,7	1,3	1,7	2	2,5	2,7	3	3,4	3,6	4
$m_{\text{ads}} \cdot 10^3(\text{kg})$	0	0,55	1,02	1,34	1,58	1,97	2,13	2,37	2,69	2,84	3,16
x(kg/kg)	0	0,011	0,02	0,026	0,031	0,039	0,042	0,047	0,053	0,056	0,063

t(min)	7,5	8,5	10,5	12	14	16	19	22	25	30	35
T (°C)	77,8	77,7	76,5	75,8	74,8	73,5	71,5	70,3	68,9	66,7	65,1
$\Delta V_{\text{ads}}(\text{m}^3)$	4,4	4,4	4,6	5	5,4	5,6	6	6,5	7	7,5	7,8
$m_{\text{ads}} \cdot 10^3(\text{kg})$	3,48	3,48	3,64	3,95	4,27	4,43	4,75	5,14	5,54	5,93	6,17
x(kg/kg)	0,069	0,069	0,072	0,078	0,085	0,088	0,094	0,102	0,110	0,118	0,123

t(min)	40	45	50	60	70	80	90	100	110	120	130
T (°C)	63,6	62,6	61,5	59,9	58,7	57,8	56,6	55,9	55,3	54,8	54
$\Delta V_{\text{ads}}(\text{m}^3)$	8,4	9	9,1	9,6	10	10,6	11,2	11,5	12	12,5	12,6
$m_{\text{ads}} \cdot 10^3(\text{kg})$	6,64	7,12	7,20	7,59	7,91	8,39	8,86	9,10	9,49	9,89	9,97
x(kg/kg)	0,132	0,141	0,143	0,151	0,157	0,167	0,176	0,181	0,189	0,197	0,198

Annexes

t(min)	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230
T(°C)	53,3	52,8	52,3	52,3	52	51,6	51,4	51,2	50,9	50,5
$\Delta V_{ads}(m^3)$	12,9	13,4	13,5	13,5	13,6	13,8	14,2	14,4	14,4	14,4
$m_{ads}10^3(kg)$	10,21	10,60	10,68	10,76	10,92	11,24	11,39	11,39	11,39	11,39
x(kg/kg)	0,203	0,211	0,213	0,213	0,214	0,217	0,224	0,227	0,227	0,227

② Couple CAL/méthanol

•condition opératoire

$$m_{CAL} = 0,552 \text{ kg}$$

$$V_i = 92,810^{-6} m^3$$

$$T = 48,8^\circ C$$

Tableau 15 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t(min)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
T(°C)	48,8	48,9	49,5	50,3	51,2	52,2	53,4	54,6	55,8	57,2	58,4
$\Delta V_{ads}10^6(m^3)$	0	0,6	0,9	1,1	1,6	1,8	1,9	2,1	2,3	2,6	2,8
$m_{ads}10^3(kg)$	0	0,474	0,712	0,870	1,266	1,424	1,503	1,662	1,820	2,057	2,216
x(kg/kg)	0	0,008	0,013	0,015	0,023	0,025	0,027	0,030	0,032	0,037	0,040

t(min)	6	8	10	13	16	20	25	30	40	50	60	70
T(°C)	61	65,6	69,1	72,4	73,8	73,5	71,9	69,4	64,1	60,6	57,3	55
$\Delta V_{ads}(m^3)$	3	3,8	4,8	5,7	6,6	6,9	7,8	8,7	9,5	10,1	10,7	11,0
$m_{ads}10^3(kg)$	2,374	3,007	3,800	4,511	5,224	5,461	6,173	6,886	7,519	7,994	8,469	8,706
x(kg/kg)	0,043	0,054	0,068	0,081	0,094	0,098	0,111	0,124	0,136	0,144	0,153	0,157

Annexes

t(min)	80	90	100	110	120	130	140	150	160
T(°C)	52,9	51,8	51,1	50,6	50,3	50,1	49,5	49,4	48,9
$\Delta V_{ads}10^6(m^3)$	11,1	11,1	11,2	11,2	11,3	11,5	11,5	11,5	11,5
$m_{ads}10^3(kg)$	8,785	8,785	8,864	8,860	8,91	9,102	9,102	9,102	9,102
x(kg/kg)	0,159	0,159	0,160	0,160	0,162	0,164	0,164	0,164	0,164

③ Couple ZEO/méthanol

•condition opératoire

$$m_{ZEO} = 0,919kg$$

$$V_i = 98,2 \cdot 10^{-6} m^3$$

$$T = 50.6^\circ C$$

Tableau 16 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t(min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
T(°C)	50,6	51,5	53,4	55,7	58	60,3	62,3	64,1	65,5	66,7	68
$\Delta V_{ads}10^6(m^3)$	0	0,5	1,1	1,4	1,9	2,2	2,3	2,5	2,7	2,9	3
$m_{ads}10^3(kg)$	0	0,395	0,870	1,108	1,503	1,741	1,820	1,978	2,137	2,295	2,347
x(kg/kg)	0	0,004	0,009	0,012	0,016	0,018	0,019	0,021	0,023	0,024	0,025

t(min)	6	7	8	10	13	17	20	25	30	35	40
T(°C)	69,1	69,8	70,3	70,4	69,4	67,4	66,1	64	62,3	61,3	60,3
$\Delta V_{ads}10^6(m^3)$	3,2	3,4	3,7	3,9	4,2	4,4	4,9	5,2	5,9	6,2	6,4
$m_{ads}10^3(kg)$	2,532	2,691	2,928	3,086	3,324	3,482	3,878	4,115	4,669	4,907	5,065
x(kg/kg)	0,027	0,029	0,031	0,033	0,036	0,037	0,042	0,044	0,050	0,053	0,055

Annexes

t(min)	50	60	70	90	100	110	120	130	140	150
T(°C)	59,3	58,0	57,5	57,3	56,8	56,7	56,7	56,7	56,0	55,6
$\Delta V_{ads} 10^6 (m^3)$	7,2	8,1	8,6	9,2	9,9	10,2	11,1	11,4	12,2	12,2
$m_{ads} 10^3 (kg)$	5,698	6,411	6,88	7,281	7,835	8,073	8,785	9,023	9,656	9,656
x(kg/kg)	0,062	0,069	0,074	0,079	0,085	0,087	0,095	0,098	0,105	0,105

t(min)	160	170	180	200
T(°C)	55,2	53,2	51,9	50,6
$\Delta V_{ads} 10^6 (m^3)$	13,1	13,2	13,3	13,4
$m_{ads} 10^3 (kg)$	10,368	10,447	10,526	10,606
x(kg/kg)	0,112	0,113	0,114	0,115

④ Couple (ZEO +CAB)/méthanol

• condition opératoire

$$m_{ZEO}=0,1421 \text{ kg}$$

$$V_i=99,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

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

Tableau 17 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t(min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6
T(°C)	50	51,5	54,6	57,3	59,6	61,6	63,2	64,7	66,2	68,6	70,5
$\Delta V_{ads} 10^6 (m^3)$	0	0,6	1,1	1,6	2	2,2	2,6	2,9	3,2	3,5	4,1
$m_{ads} 10^3 (kg)$	0	0,474	0,870	1,266	1,583	1,741	2,057	2,295	2,532	2,77	3,245
x(kg/kg)	0	0,003	0,006	0,008	0,011	0,012	0,014	0,016	0,017	0,019	0,022

Annexes

t(min)	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	25
T(°C)	72,2	73,1	74	74,7	75,1	75,1	74,8	74,1	73,4	72,9	71,7
$\Delta V_{ads} 10^6(m^3)$	4,9	5,2	5,6	6,1	7	7,5	8	8,5	8,9	9,3	10,1
$m_{ads} 10^3(kg)$	3,878	4,115	4,432	4,828	5,540	5,936	6,332	6,727	7,044	7,360	7,994
x(kg/kg)	0,027	0,028	0,031	0,033	0,038	0,041	0,044	0,047	0,049	0,051	0,056

t(min)	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
T(°C)	69,9	68,2	66,9	65,5	64,5	63,4	62,8	62,0	61,5	60,9	60,5
$\Delta V_{ads} 10^6(m^3)$	10,8	11,5	12,1	12,6	13,1	13,6	14,2	15,0	15,3	15,7	16,2
$m_{ads} 10^3(kg)$	8,584	9,102	9,577	9,972	10,368	10,764	11,239	11,872	12,109	12,426	12,822
x(kg/kg)	0,060	0,064	0,067	0,07	0,072	0,075	0,079	0,083	0,085	0,087	0,090

t(min)	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190
T(°C)	59,9	59,1	58,3	57,6	56,4	55,9	55,5	55	54,8	54,6	54,5
$\Delta V_{ads} 10^6(m^3)$	17,1	17,9	18,8	19,6	20,5	21,6	22,2	22,4	22,6	23	24
$m_{ads} 10^3(kg)$	13,5	14,167	14,88	15,513	16,225	17,096	17,571	17,729	17,88	18,20	18,99
x(kg/kg)	0,095	0,099	0,104	0,109	0,114	0,120	0,123	0,124	0,125	0,128	0,133

t(min)	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300	310	320
T(°C)	54,5	54,2	53,5	53,1	52,6	52	51,6	51,1	50,8	50,5	50,3	50,1	50
$\Delta V_{ads} 10^6(m^3)$	24,2	24,7	24,9	25,1	25,3	25,4	25,6	25,7	25,8	25,9	25,9	26	26
$m_{ads} 10^3(kg)$	19,15	19,55	19,70	19,86	20,02	20,10	20,26	20,34	20,42	20,49	20,49	20,57	20,57
x(kg/kg)	0,134	0,137	0,138	0,139	0,140	0,141	0,142	0,143	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144

Annexes

⑤ Couple CAB/éthanol

•condition opératoire

$$m_{\text{CAB}}=0,06\text{kg}$$

$$V_i=99,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

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

Tableau 18: Résultats de la cinétique thermique et massique

t(min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6
T(°C)	50	50,2	50,4	50,7	51,2	51,7	52,2	52,9	53,4	54,6	55,6
$\Delta V_{\text{ads}}10^6(\text{m}^3)$	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,1	1,3
$m_{\text{ads}}10^3(\text{kg})$	0	0,16	0,24	0,32	0,40	0,48	0,56	0,64	0,72	0,88	1,04
x(kg/kg)	0	0,002	0,004	0,005	0,006	0,008	0,009	0,01	0,012	0,014	0,017

t(min)	7	8	10	12	14	16	18	20	25	30	35
T(°C)	56,9	57,9	59,8	61,3	62,7	63,7	64,4	64,9	65,4	64,8	64,1
$\Delta V_{\text{ads}}10^6(\text{m}^3)$	1,5	1,8	2	2,4	2,8	3	3,5	3,8	4,8	5,7	6,1
$m_{\text{ads}}10^3(\text{kg})$	1,20	1,44	1,60	1,92	2,24	2,40	280	3,04	3,84	4,56	4,88
x(kg/kg)	0,02	0,024	0,026	0,032	0,037	0,040	0,046	0,050	0,064	0,076	0,081

t(min)	40	45	50	60	70	80	90	100	110	120	130
T(°C)	63,4	62,7	62	60,7	59,6	58,6	57,7	56,8	55,9	55,1	54,5
$\Delta V_{\text{ads}}10^6(\text{m}^3)$	6,8	7,8	8,5	9,5	10,4	10,8	11,7	12,3	12,8	13,6	13,8
$m_{\text{ads}}10^3(\text{kg})$	5,44	6,24	6,8	7,6	8,3	8,6	9,3	9,8	10,2	10,8	11,0
x(kg/kg)	0,090	0,104	0,113	0,126	0,138	0,144	0,156	0,164	0,170	0,181	0,184

,

Annexes

t(min)	140	150	160	170	180	190	200	210	220	240
T(°C)	54,1	53,7	53,4	52,9	52,7	52,4	52,1	51,9	51,6	50,9
$\Delta V_{ads} 10^6 (m^3)$	14,7	15	15,3	15,8	16	16,5	16,7	17	17,8	17,9
$m_{ads} 10^3 (kg)$	11,7	12	12,2	12,64	12,80	13,20	13,36	13,60	14,24	14,32
x(kg/kg)	0,196	0,2	0,204	0,210	0,213	0,220	0,222	0,226	0,237	0,238

t(min)	250	260	270
T(°C)	50,6	50,6	50,6
$\Delta V_{ads} 10^6 (m^3)$	18	18,1	18,1
$m_{ads} 10^3 (kg)$	14,40	14,48	14,48
x(kg/kg)	0,240	0,241	0,241

⑥ Couple ZEO/éthanol

•condition opératoire

$$m_{ZEO}=0,9176 \text{ kg}$$

$$V_i=98 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$T= 51^\circ\text{C}$$

Tableau 19 : Résultats de la cinétique thermique et massique

t(min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	8
T(°C)	51	51,1	51,6	52,6	53,6	54,8	56	57,4	58,6	60,9	62,6	65,1
$\Delta V_{ads} 10^6 (m^3)$	0	0,2	0,5	0,9	1,1	1,2	1,3	1,5	1,8	2	2,2	2,8
$m_{ads} 10^3 (kg)$	0	0,16	0,44	0,72	0,88	0,96	1,04	1,2	1,44	1,6	1,76	2,24
x(kg/kg)	0	0,001	0,004	0,007	0,009	0,01	0,011	0,013	0,015	0,017	0,019	0,024

Annexes

t(min)	10	12	14	17	20	25	30	35	40	50	60	70
T(°C)	66,3	66,6	66,4	65,5	64,4	62,1	61,3	60,6	59,0	57,4	56,5	55,7
$\Delta V_{ads} 10^6 (m^3)$	3	3,2	3,7	4	4,5	5	5,3	6	6,2	7	7,5	8,2
$m_{ads} 10^3 (kg)$	2,4	2,56	2,96	3,2	3,6	4	4,24	4,80	4,96	5,6	6	6,56
x(kg/kg)	0,026	0,027	0,032	0,034	0,039	0,043	0,046	0,052	0,054	0,061	0,065	0,071

t(min)	80	90	100	120	130	140	150	160	170	180	190	200
T(°C)	55,2	54,8	54,2	53,5	53,1	52,8	52,5	52,2	51,9	51,9	51,6	51,4
$\Delta V_{ads} 10^6 (m^3)$	8,7	8,9	8,9	9,8	10	10,2	10,6	10,9	11	11,2	11,3	11,3
$m_{ads} 10^3 (kg)$	6,96	7,12	7,2	7,84	8	8,16	8,48	8,72	8,8	8,96	9,04	9,04
x(kg/kg)	0,075	0,077	0,078	0,085	0,087	0,088	0,092	0,095	0,096	0,097	0,098	0,098

Annexes

-Annexes 3-

3-5 Production du froid

❶ Couple ZEO/méthanol

•conditions opératoires

$$m_{\text{ZEO}}=0,903 \text{ kg}$$

$$V_i=98.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$T= 40^\circ\text{C} \text{ (température imposée au réacteur)}$$

Tableau 20 : Résultats d'adsorption pour la production du froid

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	$\Delta V \cdot 10^6(\text{m}^3)$	$m \cdot 10^3$ (kg)	x (kg/kg)
0	40	24	0	0	0
0,5	41,1	23,6	0,2	0,15	0,001
1	42,8	23,3	0,8	0,63	0,007
1,5	44,3	23	1	0,79	0,008
2	45,8	22,8	1,5	1,18	0,013
2,5	47,3	22,1	1,9	1,50	0,016
3	48,5	21,8	2,3	1,82	0,02
3,5	49,5	21,3	2,5	1,97	0,021
4	50,5	21,1	2,8	2,21	0,024
4,5	51,1	20,8	2,9	2,29	0,025
5	51,6	20,5	3	2,37	0,026
5,5	52	20,2	3,1	2,45	0,027
6	52,3	20	3,2	2,53	0,028
7	52,9	19,8	3,2	2,53	0,028
8	53,3	19,1	3,4	2,69	0,029
10	53,3	18,5	3,6	2,84	0,03
12	53,2	18,1	3,8	3,00	0,033
14	53	18	4,2	3,32	0,036
16	52,4	17,5	4,5	3,56	0,039
20	51,7	17	4,7	3,72	0,041
25	50,6	16	4,9	3,87	0,042
30	50	15,8	5	3,95	0,043
35	49,4	15,5	5,2	4,11	0,045
40	48,8	15,4	5,5	4,35	0,048
45	48,5	15,4	5,8	4,59	0,05

Annexes

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	$\Delta V \cdot 10^6 (m^3)$	$m \cdot 10^3 (kg)$	x (kg/kg)
50	48,4	15,3	6	4,74	0,052
60	48,1	15,3	6,3	4,98	0,055
70	47,8	15,3	6,7	5,30	0,058
80	47,6	15,4	6,8	5,38	0,059
90	46,8	15,4	7,7	6,09	0,067
100	45,8	15,4	8	6,33	0,07
110	45,2	15,4	8,8	6,72	0,074
120	45,1	15,5	8,8	6,96	0,077
130	45	15,4	9,3	7,36	0,081
140	44,6	15,4	9,8	7,75	0,085
150	44,3	15,5	9,9	7,83	0,086
160	44,2	15,5	10,3	8,15	0,09
170	43,9	15,5	11	8,70	0,096
180	43,7	15,5	11,7	9,26	0,102
190	43,5	15,5	11,9	9,41	0,104
200	43,1	15,5	12,8	10,13	0,112
210	42,8	15,5	13,3	10,52	0,116
220	42,5	15,5	13,3	10,52	0,116

Annexes

② Couple CAB/méthanol

•conditions opératoires

$$m_{\text{CAB}}=0,1503\text{kg}$$

$$V_i=97,7 \cdot 10^{-6}\text{m}^3$$

$$T= 41^\circ\text{C}$$

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

t(min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	$\Delta V10^6$ (m ³)	m10 ³ (kg)	x(kg/kg)
0	41	24,1	0	0	0
0,5	41,8	24,1	0,4	0,316	0,002
1	42,3	24	0,7	0,554	0,003
1,5	43,3	23,9	0,9	0,712	0,004
2	44,3	23,8	1,1	0,870	0,005
2,5	45,3	23,6	1,3	1,028	0,006
3	46,3	23,5	1,7	1,345	0,008
3,5	47,2	23,5	1,9	1,503	0,01
4	48	23,4	2,7	2,137	0,014
4,5	48,8	23,2	2,9	2,295	0,015
5	49,6	23,1	3,2	2,532	0,016
6	51	23	3,7	2,928	0,019
7	52,1	22,6	4,4	3,482	0,023
8	53	22,2	4,7	3,720	0,024
9	53,7	21,7	5,2	4,115	0,027
10	54,5	21,4	5,7	4,511	0,03
12	55,6	20,4	6,2	4,907	0,032
14	56,2	20,2	6,9	5,461	0,036
16	56,9	20,1	7,5	5,936	0,039
20	58,9	18,5	8,5	6,727	0,044
25	61,4	16,9	9,6	7,598	0,05
30	62,2	16,8	10,2	8,073	0,053
35	59,9	16,5	10,7	8,469	0,056

Annexes

t(min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	$\Delta V 10^6$ (m ³)	m10 ³ (kg)	x(kg/kg)
40	59,6	16,4	11,5	9,102	0,06
45	57,9	15,1	12,2	9,656	0,064
50	56,9	14	13,4	10,606	0,07
60	56	11	13,8	10,922	0,072
70	54,5	9,3	14,9	11,793	0,078
80	53,8	8,4	16,5	13,059	0,086
90	52,7	8,1	17,6	13,930	0,092
100	51,8	8,3	18,5	14,642	0,097
110	51,1	8,8	19,6	15,513	0,103
120	50,6	9	20,6	16,304	0,108
130	50,3	9,3	21,5	17,017	0,113
140	49,5	9,5	21,9	13,333	0,115
150	49,1	9,9	22,6	17,887	0,119
160	48,6	10	23,5	18,600	0,123
170	48,3	10	24,6	19,470	0,129
180	48	10,2	24,8	19,629	0,13
190	47,8	10,2	25,6	20,262	0,134
200	47,4	10,2	26,5	20,974	0,139
210	47,1	10,3	26,9	21,291	0,141
220	46,9	10,3	28,6	22,636	0,15
230	46,2	10	29,3	23,190	0,154
240	46,1	9,9	29,7	23,507	0,156
250	45,9	9,9	30,5	24,140	0,16
260	45,8	9,8	31,4	24,853	0,165
270	45,6	10	31,8	25,169	0,167
280	44,9	10	32,7	25,882	0,172
290	43,7	10	33,5	26,515	0,176
300	43,1	10,1	33,9	26,831	0,178
310	42,1	10	33,9	27,544	0,183
320	41,1	10	33,9	28,117	0,187
330	40,9	10	33,9	28,256	0,188

Annexes

③ Couple (ZEO +CAB)/méthanol

•condition opératoire

$$m_{(ZEO+CAB)} = 0,145\text{kg}$$

$$V_i = 97,4 \cdot 10^{-6}\text{m}^3$$

$$T = 40,5^\circ\text{C}$$

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

t (min)	T _{ads} (°C)	T _{evap} (°C)	$\Delta V 10^6$ (m ³)	m10 ³ (kg)	x (kg/kg)
0	40,5	25	0	0	0
0,5	41,6	24,9	0,2	0,158	0,001
1	43,7	24,7	0,4	0,316	0,002
1,5	46	24,5	1,4	1,108	0,007
2	48,3	23,9	1,8	1,424	0,009
2,5	50,2	23,5	2,3	4,820	0,012
3	52	23	2,8	2,216	0,015
3,5	53,6	22,5	3,4	2,691	0,018
4	55	22,1	3,5	2,77	0,019
4,5	56,3	21,8	3,7	2,928	0,02
5,5	57,4	21	4	3,166	0,021
6	58,4	20,5	4,3	3,403	0,023
6,5	59,3	20	4,7	3,720	0,025
7	60,1	19	5,2	4,115	0,028
8	61,9	18	5,7	4,511	0,031
9	62,8	16,8	6,5	5,144	0,035
10	63,5	15,8	7	5,540	0,038
12	64,1	14,8	7,4	5,857	0,04
14	64,3	13,8	7,9	6,252	0,043
16	63,8	12,8	8,3	6,569	0,045
18	63,2	12,1	8,6	6,806	0,046
20	62,6	11,8	9	7,123	0,049
25	60,6	11	9,6	7,598	0,052
30	58,8	10,5	10,3	8,152	0,056
35	57,3	10,3	10,9	8,627	0,059
40	55,8	10,1	11,4	9,023	0,062

Annexes

t (min)	Tads (°C)	Tevap (°C)	$\Delta V 10^{-6}$ (m ³)	m10 ³ (kg)	x (kg/kg)
45	54,7	10	11,9	9,418	0,064
50	54	9,8	12,4	9,814	0,067
55	53,4	9,5	12,6	0,972	0,068
60	52,6	9	13,2	10,447	0,072
65	52,1	8,8	13,4	10,60	0,073
70	51,8	8,5	13,6	10,76	0,074
80	50,9	8,2	14,4	11,39	0,078
90	50,5	8	14,6	11,55	0,079
100	50,2	7,9	15,4	12,18	0,084
110	50	7,6	16,4	12,98	0,089
120	49,9	7,5	16,9	13,37	0,092
130	49,7	7,5	17,5	13,85	0,095
140	48,7	7,5	18,6	14,72	0,101
150	47,8	7,5	19,4	15,35	0,105
160	46,9	7,5	20,4	16,14	0,111
170	46,1	7,5	21,2	16,77	0,115
180	45,8	7,5	22,2	17,57	0,121
190	45,5	7,5	22,7	17,967	0,123
200	45,5	7,5	23,4	18,521	0,127