

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des sciences de l'ingénieur**

Département de Chimie industrielle

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Génie des procédés

**ETUDE DES INTERACTIONS ET DES PROPRIETES**

**THERMOPHYSIQUES DE DIVERS COUPLES**

**ADSORBANTS/ADSORBATS : APPLICATION A LA SIMULATION**

**D'UN REFRIGERATEUR SOLAIRE A ADSORPTION**

**Par**

**Samia OUKIL**

Devant le jury :

N. Ait-Messaoudène	Professeur, Université de Blida	Président
M. Bezzina	Professeur, Université de Blida	Examineur
N. Moulai-Mostefa	Professeur, C.U. Médéa	Examineur
R. Issaâdi	Maître de Conférences, Université de Blida	Examineur
S. Ouzzane	Chargé de cours, Université de Blida	Rapporteur

Blida, Juin 2005

## **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord je tiens à remercier Monsieur S. OUZZANE, Chargé de Cours à l'Université de Blida, d'avoir proposé ce sujet de mémoire. Je souhaite lui témoigner ma profonde reconnaissance, toute ma gratitude et mon respect pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour les discussions enrichissantes et instructives qui ont été très motivantes et la confiance qu'il m'a constamment témoignée.

J'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres de mon jury, à commencer par Monsieur N. AIT-MESSAOUDENE, Professeur à l'Université de Blida, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier vivement Messieurs M. BEZZINA, Professeur à Université de Blida, N. MOULAI-MOSTEFA, Professeur au Centre Universitaire de Médéa, R. ISSAADI, Maître de Conférence à l'université de Blida, d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents. J'espère que ce travail leurs témoignent toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards. Finalement je remercie toute ma famille et mes amis.

## **RESUME**

L'objectif de ce travail porte principalement sur l'étude des propriétés de quelques couples adsorbants/adsorbats, la détermination des paramètres du modèle d'équilibre d'adsorption de DUBININ-ASTKHOV ainsi que la simulation numérique d'un réfrigérateur solaire à adsorption à cycle intermittent. Le couple CAG/méthanol s'est avéré le plus performant pour une telle utilisation. Deux modèles mathématiques ont été élaborés pour décrire le fonctionnement de l'appareil et sa simulation pour deux sites en Algérie (Alger et Adrar). Les résultats obtenus ont permis le suivi de l'évolution des températures, de la masse du réfrigérant recyclée, de la quantité de froid produite ainsi que le calcul du COP.

## **ABSTRACT**

The object of this work is the study of the properties of some adsorbents/adsorbates pairs, the determination of model parameters of DUBININ-ASTKHOV and numerical simulation of an adsorptive solar refrigerator with intermittent cycle. The CAG/methanol pair proved to be most powerful for such a use. Two mathematical models were established to describe the operation of the machine and its simulation for two sites in Algeria (Algiers and Adrar). The results obtained allowed to follow the changes of the temperatures, the recycled cooling mass, the quantity of the cold produced and the coefficient of performance (COP).

## ملخص

عرف استعمال حلقات الادمصاص من أجل التبريد بالطاقة الشمسية نجاحا كبيرا في السنوات الاخيرة. اذ أن هذه الآلية ليس لها تأثير سلبي علي البيئة. يرتكز هذا العمل علي دراسة خصائص بعض الثنائيات (ماص/مدمص) ، تحديد عوامل نموذج توازن الادمصاص ل DUBININ-ASTKHOV بالإضافة الي التمثيل الرقمي لمبرد شمسي من نمط ادمصاصي ذي الحلقات غير المستمرة. أعطت الازدواجية فحم ناشط/ميثانول نشاطا أكثر فعالية في هذه التقنية. قد تم انجاز نموذجين رياضيين من أجل وصف عمل الجهاز و محاكاته في موقعين بالجزائر (الجزائر العاصمة و أدرار). سمحت النتائج المحصل عليها بمتابعة تطور درجات الحرارة، كتلة المبرد المعادة، كمية البرودة المنتجة بالإضافة الي حساب معامل COP.

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schématisation des mouvements de la Terre autour du Soleil	16
Figure 1.2	Mouvement apparent du Soleil observé d'un point de latitude $L_a$	17
Figure 1.3	Repérage de la position du Soleil	18
Figure 1.4	Transmission du rayonnement solaire à travers l'atmosphère	20
Figure 1.5	Déviation d'un rayonnement incident	21
Figure 1.6	Structure d'une machine frigorifique à absorption	28
Figure 1.7	Installation de réfrigération solaire à adsorption	29
Figure 2.1	Zone interfacial gaz solide	30
Figure 2.2	Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption	33
Figure 2.3	Les différents types d'isothermes selon IUPAC	35
Figure 2.4	Modèle d'adsorption en monocouche	37
Figure 2.5	Modèle d'adsorption multicouche	38
Figure 2.6	Représentation des courbes caractéristiques de trois adsorbats différents adsorbés sur le même adsorbant	39
Figure 2.7	Charbon actif en grain (a) et en bâtonnet (b)	42
Figure 2.8	Modèle de l'USB	43
Figure 2.9	Représentation de la micro structure d'un charbon actif	44
Figure 2.10	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	48
Figure 3.1	Schéma de base d'un réfrigérateur solaire à adsorption	51
Figure 3.2	Schéma des quatre niveaux de températures et des échanges d'énergie	52
Figure 3.3	Représentation d'un cycle de machine à adsorption dans un diagramme de CLAPEYRON	53
Figure 3.4	Diagramme température - masse adsorbée	54
Figure 3.5	Représentation d'un cycle à deux adsorbants (I et II) à récupération de chaleur	55
Figure 3.6	Schéma du capteur solaire	61
Figure 3.7	Vue en coupe du réfrigérateur solaire	62

Figure 3.8	Eclaté d'un tube de l'adsorbeur	63
Figure 3.9	Schéma du système hybride chauffe-eau et réfrigérateur solaires	64
Figure 3.10	Prototype pour la production de froid	65
Figure 3.11	Schéma d'une machine à fabriquer de la glace	66
Figure 4.1	Dispositif expérimental pour la mesure de la capacité d'adsorption	70
Figure 4.2	Dispositif expérimental pour la détermination du COP intrinsèque	71
Figure 4.3	Comparaison des capacités d'adsorption des couples adsorbants – adsorbats	74
Figure 4.4	Influence de $T_s$ sur la capacité d'adsorption couple (CAG –méthanol)	75
Figure 4.5	Montage expérimentale pour la détermination de la conductivité thermique	78
Figure 5.1	Schéma de la machine frigorifique solaire à adsorption	82
Figure 5.2	Coupe du capteur solaire	83
Figure 5.3	Schéma descriptif du capteur plan	84
Figure 5.4	Schéma de l'évaporateur	84
Figure 5.5	Bilan d'énergie sur le capteur	86
Figure 6.1	Evolution du flux solaire absorbé et de la température ambiante pour Adrar	101
Figure 6.2	Evolution du flux solaire absorbé et de la température ambiante pour Alger	102
Figure 6.3	Établissement du régime de fonctionnement pour les deux modèles	103
Figure 6.4	Evolution journalière des températures dans le capteur pour Adrar (modèle I)	105
Figure 6.5	Evolution journalière des températures dans le capteur pour Alger (modèle I)	106
Figure 6.6	Evolution de la température dans l'évaporateur pour les deux sites (modèle I)	107
Figure 6.7	Evolution journalière de la masse de réfrigérant adsorbé (modèle I)	108
Figure 6.8	Evolution journalière des températures dans le capteur pour Adrar (Modèle II)	110
Figure 6.9	Evolution journalière des températures dans le capteur pour Alger (modèle II).	111
Figure 6.10	Evolution de la température dans l'évaporateur pour les deux sites (modèle II)	112
Figure 6.11	Evolution journalière de la masse du réfrigérant dans la machine (modèle II)	113

Figure 6.12	Emplacement des résistances de contact à l'intérieur du capteur	114
Figure 6.13	Effet de la résistance de contact (R1) sur l'évolution des températures dans le capteur	115
Figure 6.14	Effet de la résistance de contact (R2) sur l'évolution des températures dans le capteur	115
Figure 6.15	Effet de la résistance de contact (R3) sur l'évolution des températures dans le capteur	116
Figure 6.16	Diagramme température - masse adsorbée du cycle réel à Alger pour la journée de juillet	118
Figure 6.17	Evolution de la masse de réfrigérant adsorbée pour les deux types de charbon actif	121
Figure 6.18	Evolution de la masse de glace produite en fonction de la surface du capteur	122
Tableau 1.1	Différent type de réfrigérateur selon les sources disponibles	23
Tableau 2.1	Chaleur d'adsorption pour différents couples adsorbant – adsorbant	34
Tableau 2.2	Caractéristiques physiques des adsorbants	46
Tableau 4.1	Tableau récapitulatif des paramètres de l'équation D-A pour les couples étudiés à $T_s = 30^\circ\text{C}$	73
Tableau 4.2	Coefficient de performance intrinsèque pour les différents couples adsorbants / adsorbats	77
Tableau 4.3	Propriétés physiques des adsorbants, déterminées expérimentalement	81
Tableau 6.1	Résultats de simulation du modèle I et II	116
Tableau 6.2	Valeurs du COP obtenus	119
Tableau 6.3	Masse de glace produite	120
Tableau 6.4	Comparaison entre deux charbons actifs (CAB et CAG) pour Alger – juillet	120
Tableau 6.5	Effet de la surface du capteur sur les performances de la machine	122

**APPENDICE A**  
**LISTE DES SYMBOLES ET DES ABBREVIATIONS**

$C_{p_{\text{eau}}}$	: chaleur spécifique de l'eau
CAB	: charbon actif en bâtonnet
CAG	: charbon actif granulé
COP	: coefficient de performance
$COP_i$	: coefficient de performance intrinsèque
$C_p$	: capacité calorifique
D-A	: DUBININ-ASTAKHOV
GS	: gel de silice
H	: flux solaire horaire global (sur un plan horizontal)
$H_d$	: flux solaire horaire diffus (sur un plan horizontal)
I	: intensité du courant électrique
J	: matrice jacobienne
K	: caractéristiques du couple adsorbant/adsorbat
L	: distance vitre – absorbeur
$L_a$	: latitude
$L_{\text{des}}$	: chaleur latente de désorption
$L_s$	: chaleur de fusion de l'eau
$L_v$	: chaleur latente de vaporisation
$L'$	: longueur caractéristique du système
Nu	: nombre de Nusselt
P	: périmètre du fond
$P_{\text{Elec}}$	: puissance électrique
Pr	: nombre de Prandtl
$Q_{\text{abs}}$	: énergie solaire absorbée par le capteur
$Q_f$	: énergie frigorifique produite



$Q_{\text{fournie}}$	: énergie apportée au système
$R$	: résistance de contact
$R_a$	: nombre de Rayleigh
$R_b$	: facteur d'inclinaison
$S$	: surface du capteur
$S_a$	: surface des ailettes
$S_c$	: section occupée par l'adsorbant (section des compartiments)
$S_f$	: surface du fond
$S_m$	: section des ailettes (transversale)
$T$	: température de l'adsorbant
$T_{ab}$	: température de l'absorbeur (plaque avant)
$T_{ai}$	: température des ailettes
$T_{am}$	: température ambiante
$T_c$	: température du capteur
$T_{ch}$	: température dans le lit d'adsorbant
$T_{ev}$	: température dans l'évaporateur
$T_{ex}$	: température extérieure
$T_f$	: température de la plaque arrière (fond)
$T_{fi}$	: température d'équilibre finale
$T_i$	: température d'équilibre initiale
$T_{in}$	: température intérieure
$T_{max}$	: température maximale
$T_{min}$	: température minimale
$T_{moy}$	: température moyenne
$T_s$	: température de saturation correspondant à la pression qui règne dans le système
$T_v$	: température du vitrage
$\bar{T}$	: température moyenne de l'adsorbant
$U$	: tension du courant électrique
$V$	: vitesse du vent

$V_{fin}$	: volume final d'adsorbat dans le flacon
$V_{in}$	: volume initial d'adsorbat dans le flacon
$V_1$	: volume apparent d'adsorbant
$V_2$	: volume de l'eau versé
$a$	: diffusivité thermique
$e$	: épaisseur du lit d'adsorbant ( capteur)
$e_v$	: épaisseur du verre
$h_f$	: coefficient d'échange la plaque du fond et l'air ambiant
$h_{va}$	: coefficient d'échange entre l'absorbeur et le vitrage
$h_{vb}$	: coefficient d'échange entre le vitrage et l'air ambiant
$k_{ads}$	: conductivité thermique de l'adsorbant
$k_c$	: conductivité thermique de l'adsorbant
$k_m$	: conductivité thermique du métal
$k_v$	: conductivité thermique du verre
$\ell$	: largeur des compartiments à adsorbant
$m$	: masse de réfrigérant adsorbé
$m_{eau}$	: masse d'eau introduite
$m_c$	: masse de réfrigérant adsorbé dans le capteur
$m_{cal}$	: masse équivalente en eau du calorimètre
$m_{ev}$	: masse de réfrigérant dans l'évaporateur
$m_0$	: masse maximale adsorbée
$n$	: exposant de l'équation de Dubinin - Astakhov
$t$	: temps
$t_{couche}$	: l'heure du coucher du soleil
$t_{leve}$	: l'heure du lever du soleil
$t_{max}$	: l'heure solaire ou la température est maximale
$t_1$	: heure du lever de soleil du jour concerné
$t_2$	: heure du lever de soleil du jour d'après
$x$	: quantité adsorbée (masse d'adsorbat/masse d'adsorbant)
$x_0$	: capacité maximale d'adsorption

$\Delta t$	: intervalle de temps
$\alpha$	: absorptivité de l'absorbeur
$\beta$	: angle d'inclinaison
$\beta'$	: coefficient de dilatation cubique de l'air
$\delta$	: déclinaison
$\varepsilon$	: porosité du lit d'adsorbant (apparente)
$\varepsilon_a$	: émissivité de l'absorbeur
$\varepsilon_v$	: émissivité du vitrage
$\rho$	: masse volumique
$\rho_s$	: coefficient de réflexion du sol (albédo)
$\sigma$	: constante de STEFAN-BOLTZMAN
$\tau$	: transmittivité du vitrage
$\Phi$	: densité de flux de chaleur reçu par rayonnement solaire
$\omega$	: angle horaire
$\perp$	: polarisé
//	: non polarisé

## TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	4
Liste des illustrations, graphiques et tableaux	6
INTRODUCTION	10
1. ENERGIE SOLAIRE ET REFRIGERATION	14
1.1. Introduction	14
1.2. Rayonnement solaire	15
1.3. Réfrigération	22
1.4. Réfrigération solaire	24
2. ADSORPTION	30
2.1. Généralités sur l'adsorption	30
2.2. Isotherme d'adsorption	35
2.3. Théorie d'adsorption	36
2.4. Caractéristiques des adsorbants	42
3. REFRIGERATION SOLAIRE A ADSORPTION	49
3.1. Introduction	49
3.2. Description du cycle à adsorption solide –gaz théorique intermittent	49
3.3. Expression du coefficient de performance	56
3.4. Choix du couple adsorbant/adsorbat	57
3.5. Synthèse des travaux antérieurs	59
3.6. Prototypes de machines solaires à adsorption	61
3.7. Avantages potentiels et inconvénients de la réfrigération solaire à adsorption	66
4. ETUDE EXPERIMENTALE DES CRACTERISTIQUES DE QUELQUES COUPLES ADSORBANT/ADSORBAT	68
4.1. Introduction	68
4.2. Modèle d'adsorption	68
4.3. Montage et détermination des paramètres du modèle d'adsorption	69
4.4. Détermination du COP <sub>i</sub>	71
4.5. Exploitation des résultats et interprétations	72
4.6. Détermination des propriétés physiques des adsorbants utilisés	77

5. MODELISATION D'UN REFRIGERATEUR SOLAIRE A ADSORPTION	82
5.1. Description de la machine modélisée	82
5.2. Formulation mathématique	84
5.3. Détermination des paramètres intervenant dans le bilan	90
5.4. Données solaires	93
5.5. Programme de résolution	95
6. RESULTATS ET DISCUSSIONS	99
6.1. Hypothèses et paramètres opératoires	99
6.2. Données météorologiques	99
6.3. Etablissement du régime	100
6.4. Résultats du modèle I	104
6.5. Résultats du modèle II	109
6.6. Comparaison entre les deux modèles	116
6.7. Diagramme (T-m)	117
6.8. Coefficient de performance	118
6.9. Détermination de la masse de glace produite	119
6.10. Comparaison entre deux charbons actifs	120
6.11. Effet de la surface du capteur	121
CONCLUSION	123
APPENDICE	126
A. Liste des symboles	126
B. Résultats expérimentaux	130
C. Données météorologique et données pour la simulation	141
D. Schéma de l'évaporateur	144
REFERENCES	145

## INTRODUCTION

L'augmentation brutale du prix du pétrole survenue en 1973 a conduit une première fois, l'homme à s'intéresser à des sources d'énergie renouvelable au premier rang desquelles l'énergie solaire. Les principales caractéristiques de l'énergie solaire ayant suscité l'intérêt qu'on lui a porté à l'époque, étaient sa gratuité, sa disponibilité sur une grande partie du globe terrestre et l'absence du risque d'épuisement connu par les sources d'énergie fossile. En effet, même si seulement un millième de l'énergie solaire disponible était utilisée, cela représenterait plus de trois fois la consommation énergétique de l'ensemble des habitants de la planète.

Le développement de l'utilisation de l'énergie solaire sera lié non seulement à ses avantages économiques (qui grandiront au fur et à mesure que les réserves d'énergie fossile diminueront) mais surtout à des considérations liées à la protection de l'environnement : pas de rejets polluants (fumées contenant du CO<sub>2</sub> et des NO<sub>x</sub> par les centrales thermiques), pas de danger radioactif et de déchets encombrants (centrales nucléaires), possibilité de limitation de l'emploi des CFC (production de froid solaire par adsorption).

Le secteur du froid revêt une importance particulière pour tout développement économique ; il représente un enjeu énergétique évident : 10 à 15 % de l'énergie électrique produite dans les pays industrialisés sont consommés pour cet usage. L'utilisation à cette fin des fluides frigorigènes concerne une large diversité de secteurs : bâtiment, transport, industries agro-alimentaire, chimique et mécanique. Les fluides de type CFC et HCFC, très stables chimiquement sont visés par le protocole de Montréal (1987), compte tenu de leur effet destructeur sur la couche d'ozone.

Les directives européennes ont imposé un arrêt de production des premiers depuis plusieurs années et imposent une stricte limitation d'utilisation des seconds. Les fluides

HFC qui ont remplacé les fluides traditionnels font aussi partie des gaz à effet de serre et sont soumis de ce fait, au protocole de Kyoto de 1997.

Pour faire face aux mesures de plus en plus drastiques que la communauté scientifique internationale impose à l'utilisation de ces produits, des efforts soutenus de recherche et développement sont consentis à travers le monde pour développer des technologies alternatives basées, entre autres, sur les principes d'absorption ou d'adsorption.

Dans les pays en développement, l'utilisation des systèmes solaires par les populations rurales dispersées et qui constituent la partie la plus pauvre du pays, pourrait contribuer à élever leur niveau de vie, à endiguer l'exode rurale et à atténuer les déséquilibres sociaux de plus en plus menaçants. Parmi les procédés de transformations thermiques de l'énergie solaire, la réfrigération solaire est l'application la plus indiquée pour le stockage des denrées alimentaires et des produits pharmaceutiques. Par ailleurs, l'Algérie est un pays où le potentiel solaire est très important. Il est donc important d'exploiter cette ressource naturelle notamment dans le domaine de la production de froid.

Le présent travail propose une contribution aux développements de la technologie des machines frigorifiques à adsorption. Ce système de réfrigération semble de ce fait, bénéficier d'un contexte général favorable à son émergence ; plusieurs travaux dans le domaine de la réfrigération par adsorption ont été couronnés de succès [1-4] et des réfrigérateurs ont été réalisés [5-7].

Les machines frigorifiques à adsorption constituent une alternative intéressante. L'intérêt essentiel qu'elles représentent, résulte de la bonne réversibilité des réactions d'adsorption et de leur parfaite adaptation aux énergies thermiques à basse température. L'intermittence du cycle de base d'une machine à adsorption représente une caractéristique utile dans les applications où l'énergie n'est que discontinuellement disponible. Ces machines sont parfaitement adaptables à l'énergie solaire.

Dans une machine à adsorption, l'énergie solaire peut être directement absorbée par le générateur/adsorbeur (contenant l'adsorbant solide) situé à l'intérieur du capteur solaire. Cependant, la présence du solide adsorbant qui est un mauvais conducteur de chaleur, et la nature de contact entre l'adsorbant et les parties métalliques du capteur, font que l'énergie

captée par la surface absorbante du collecteur diffuse mal à l'intérieur du capteur. Ceci peut entraîner de forts gradients de température dans le lit poreux et une différence importante de température entre la paroi métallique et le lit d'adsorbant. Il en résulte une augmentation des pertes avant du capteur (qui sont directement liées à la température de la paroi métallique) et par conséquent, une baisse des performances de la machine.

L'amélioration des performances de la machine est conditionnée donc par la qualité de transfert thermique dans le capteur. Pour atteindre cet objectif, deux voies peuvent être adoptées :

- Amélioration des propriétés de transfert de chaleur de l'adsorbant ; citons par exemple, la technique de préparation des adsorbants composites consolidés [8]. Ces adsorbants sont obtenus à partir des poudres de l'adsorbant solide mélangées avec d'autres matériaux dont la conductivité thermique est plus grande.
- Amélioration de la surface d'échange entre la paroi métallique extérieure du capteur et l'adsorbant solide, en utilisant des ailettes internes, jouant le rôle de ponts thermiques entre la paroi chauffante et le lit d'adsorbant. Cette voie peut être conduite à partir d'une analyse issue de la modélisation mathématique du procédé, et une optimisation.

C'est dans cette perspective que s'inscrit ce travail de recherche, et dont l'objectif consiste en l'étude théorique d'une machine frigorifique solaire à adsorption.

Dans la partie théorique de cette étude, on présente quelques rappels concernant les lois du rayonnement solaire, le phénomène d'adsorption ainsi que les modèles thermodynamiques d'adsorption. On présentera également les connaissances générales établies dans la littérature sur le principe de fonctionnement d'une telle machine avec une synthèse bibliographique des différents travaux de recherche réalisés dans le domaine de la réfrigération solaire à adsorption.

Afin d'adopter le modèle d'équilibre d'adsorption adéquat, on a consacré le chapitre "4" qui constitue la partie expérimentale de ce travail, à la détermination des paramètres du modèle d'adsorption et des propriétés physiques des adsorbants utilisés. Cette partie expérimentale sert, également à faire une étude comparative des différents



couples adsorbants/adsorbats dans le but de choisir le meilleur couple intrinsèquement, adapté au type d'utilisation considéré.

Le chapitre "5" sera réservé à la description du prototype de capteur/générateur conçu ainsi qu'à la modélisation mathématique du fonctionnement de la machine thermique. A cet effet deux modèles seront présentés.

Les résultats de la simulation ainsi que leurs interprétation feront l'objet du chapitre "6". Les évolutions des différentes températures, de la masse de réfrigérant adsorbée ainsi que l'effet de certains paramètres (physiques, géométriques et géographiques), seront présentés.

## **CHAPITRE 1**

### **ENERGIE SOLAIRE ET REFRIGERATION**

#### 1.1. Introduction

Les besoins énergétiques de l'humanité n'ont cessé de croître avec son évolution, l'homme a utilisé des ressources qui sont apparues avec le progrès scientifique telle que le charbon, le pétrole, le gaz ou encore le nucléaire.

Actuellement les énergies fossiles (pétrole, gaz,...) sont consommées plus rapidement qu'elles ne se forment dans la nature, et il est estimé que les réserves mondiales seront épuisées vers 2030 si la consommation n'est pas radicalement modifiée [9].

Chaque jour le soleil déverse des milliards de kilowatts sur la terre, d'où l'idée séduisante de convertir ne serait-ce qu'une partie de cette énergie inépuisable. Pendant longtemps, seul une poignée de scientifiques s'est souciée d'utiliser le soleil comme source d'énergie. Ce n'est qu'à la suite du premier choc pétrolier (1974) que l'énergie solaire a suscité de nombreux espoirs et que des projections énergétiques optimistes lui ont accordé une place privilégiée.

L'énergie solaire est l'énergie douce la plus populaire et la plus connue. En effet, c'est sur cette source d'énergie que l'homme fonde le plus d'espoirs pour résoudre ses problèmes d'énergie, car celle-ci est le symbole même des énergies renouvelables: pas de déchets, donc pas de pollution, installations complètement recyclables et son utilisation est universelle.

Dans les pays jouissant d'un ensoleillement important, l'énergie solaire peut être utilisée de deux manières [10]:

- ❖ Par conversion photovoltaïque, permettant de générer l'électricité directement à partir du rayonnement solaire,
- ❖ Par conversion thermique, en transformant le rayonnement en chaleur ou en froid (production de froid solaire par adsorption et par absorption).

## 1.2. Rayonnement solaire

Le rayonnement solaire est un apport énergétique dispensé quotidiennement, dont l'intensité varie selon le lieu, l'heure du jour, la saison et les conditions climatiques

Toute étude ou application, de l'énergie solaire en un site donné, nécessite une connaissance complète et la plus détaillée possible de l'ensoleillement du site. Ceci est généralement facile lorsque le site est pourvue d'une station de mesure météorologique fonctionnant régulièrement depuis plusieurs années.

Cependant, dans la plupart des cas, il n'existe pas de mesures locales d'ensoleillement et de flux solaire et on doit avoir recours à certaines méthodes approchées permettant de prédire les caractéristiques du rayonnement solaire [11].

Pour cela, il paraît nécessaire de rappeler certaines propriétés du rayonnement solaire, de son absorption dans l'atmosphère et du mouvement du soleil dans le ciel [12].

### 1.2.1. Aperçu de la ressource [13]

Le soleil est une sphère gazeuse composée presque totalement d'hydrogène. Son diamètre est de 1 391 000 km (100 fois celui de la Terre), sa masse est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{27}$  tonnes.

Toute l'énergie du Soleil provient de réactions thermo-nucléaires qui s'y produisent. Elles transforment à chaque seconde 564.106 tonnes d'hydrogène en 560.106 tonnes d'Hélium, la différence de 4 millions de tonnes est dissipée sous forme d'énergie ( $E = mc^2$ ), ce qui représente une énergie totale de  $36 \cdot 10^{22}$  kW. La Terre étant à une distance de  $150 \cdot 10^6$  km du Soleil, elle reçoit une énergie de  $1,8 \cdot 10^{17}$  W.

La valeur du flux de rayonnement solaire  $E$  reçu par une surface perpendiculaire aux rayons solaires placée à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre (soit à environ 80 km d'altitude) varie au cours de l'année avec la distance Terre/Soleil. Sa valeur moyenne  $E_0$  est appelée la constante solaire, elle vaut  $E_0 = 1353 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . En première approximation, on peut calculer la valeur de  $E$  en fonction du numéro du jour de l'année  $j$  par :

$$E = E_0 [1 + 0.033 \cos (0.984 j)] \quad (1.1)$$

### 1.2.2. Aspects géométriques

Nous allons nous intéresser ici, aux aspects géométriques du rayonnement solaire intercepté par la Terre dans le but ultérieur de calculer le flux reçu par un plan incliné placé

à la surface de la Terre et orienté dans une direction fixée [13]. La connaissance de ce flux est la base du dimensionnement de tout système solaire.

### 1.2.2.1. Mouvements de la Terre

La trajectoire de la Terre autour du Soleil est une ellipse dont le Soleil est l'un des foyers.

Le plan de cette ellipse est appelé l'écliptique. L'excentricité de cette ellipse est faible ce qui fait que la distance Terre/Soleil ne varie que de  $\pm 1,7\%$  par rapport à la distance moyenne qui est de  $149\,675\,10^6$  km.

La Terre tourne également sur elle-même autour d'un axe appelé l'axe des pôles. Le plan perpendiculaire à l'axe des pôles et passant par le centre de la Terre est appelé l'équateur. L'axe des pôles n'est pas perpendiculaire à l'écliptique : l'équateur et l'écliptique font entre eux un angle appelé inclinaison et qui vaut  $23^{\circ}27'$ . Les mouvements de la Terre autour de son axe et autour du Soleil sont schématisés sur la figure (1.1).

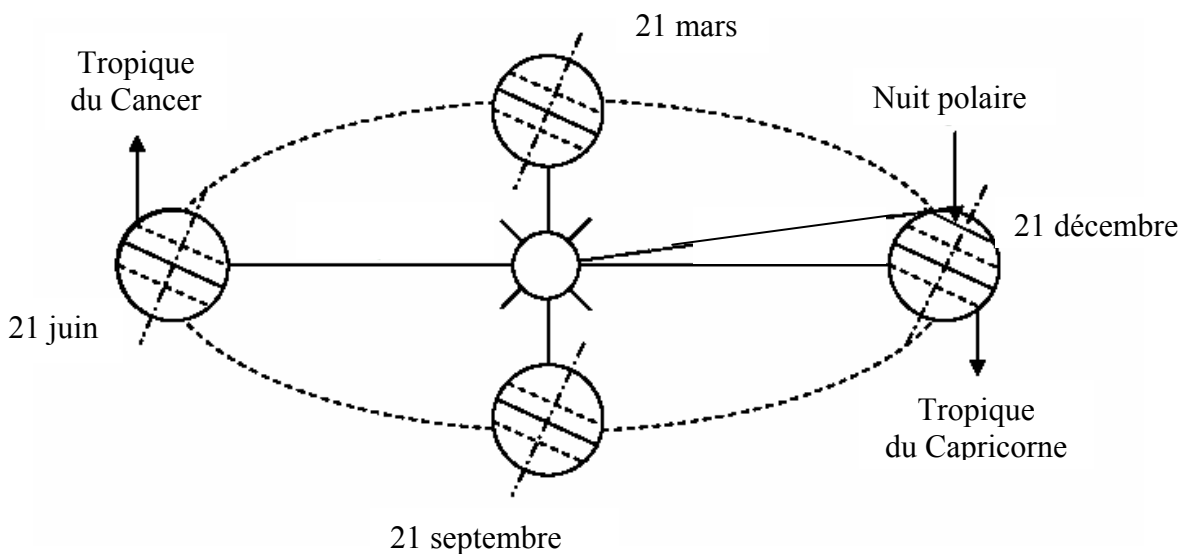


Figure 1.1 : Schématisation des mouvements de la Terre autour du Soleil.

On appelle déclinaison  $\delta$  l'angle formé par la direction du Soleil avec le plan équatorial. Elle varie au cours de l'année entre  $-23,45^{\circ}$  et  $+23,45^{\circ}$ . Elle est nulle aux équinoxes (21 mars et 21 septembre), maximale au solstice d'été (21 juin) et minimale au solstice d'hiver (21 décembre). La valeur de la déclinaison en degrés est donnée par l'équation de COOPER:

$$\delta = 23.45 \sin\left(2\pi \frac{284 + j}{365}\right) \quad (1.2)$$

Où  $j$  est le numéro du jour de l'année.

### 1.2.2.2. Mouvement apparent du Soleil

Le mouvement apparent du Soleil vu par un observateur fixe en un point de latitude " $L_a$ " au nord de l'équateur est représenté sur la figure (1.2).

Au midi solaire, l'angle que fait la direction du Soleil avec la verticale du lieu est égal à  $(L_a - \delta)$ . La durée du jour est de 12h aux équinoxes, elle est inférieure à 12h entre le 21 septembre et le 21 mars, supérieure à 12h entre le 21 mars et le 21 septembre (dans l'hémisphère nord).

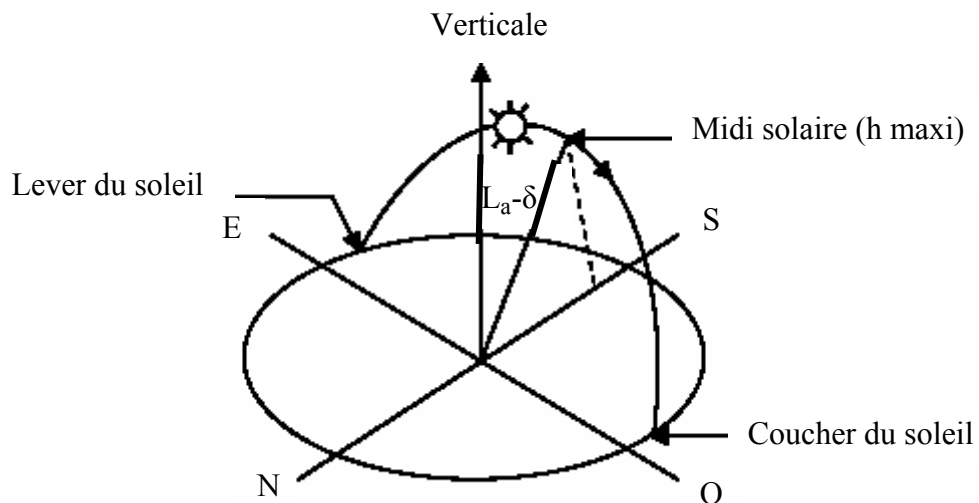


Figure 1.2: Mouvement apparent du Soleil observé d'un point de latitude  $L_a$ .

Le repérage du Soleil s'effectue par l'intermédiaire de deux angles :

- L'azimut  $a$  : c'est l'angle que fait la direction de la projection du Soleil sur le plan horizontal avec la direction Sud, cet angle étant orienté positivement vers l'Ouest.
- La hauteur  $h$  du Soleil : c'est l'angle que fait la direction du Soleil avec sa projection sur un plan horizontal.

Ces deux angles sont représentés sur la figure (1.3).

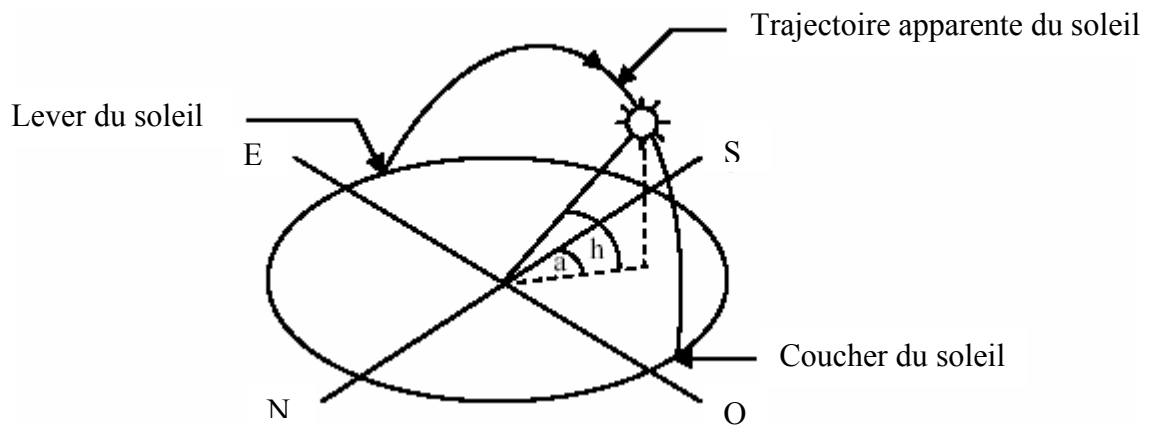


Figure 1.3 : Repérage de la position du Soleil.

Ces deux angles sont fonction de :

- La latitude  $L_a$  du lieu.
- La date  $j$  (numéro du jour de l'année).
- L'heure solaire TS dans la journée.

La latitude  $L_a$  et la date  $j$  servent à déterminer la trajectoire du Soleil dans le ciel et l'heure TS donne la position instantanée sur cette trajectoire.

On définit le jour comme le temps mis par la Terre pour effectuer un tour sur elle-même. Un jour a été divisé en 24 h et on a défini l'heure solaire TS en fixant  $TS = 12h$  lorsque la hauteur du Soleil est maximale (le Soleil est à son « zénith »).

On définit également l'angle horaire par :

$$\omega = 15^\circ (TS - 12) \quad (1.3)$$

$\omega$  est compté positivement l'après-midi.

La hauteur  $h$  du Soleil peut alors se déduire de la relation :

$$\sin(h) = \sin(L_a) \sin(\delta) + \cos(L_a) \cos(\delta) \cos(\omega) \quad (1.4)$$

Et l'azimut  $a$  par la relation :

$$\sin(a) = \frac{\cos(\delta) \sin(\omega)}{\cos(h)} \quad (1.5)$$

### 1.2.2.3. Heures et temps

#### 1.2.2.3.1. Durée du jour

Le module  $\omega_1$  de l'angle horaire au lever du Soleil s'obtient en écrivant  $\sin(h) = 0$  dans la formule (1.4), ce qui conduit à :

$$\cos(\omega_1) = -\tan(L_a) \tan(\delta) \quad (1.6)$$

L'heure solaire au lever du Soleil a donc pour valeur :

$$(TS)_1 = 12 - \frac{\omega_1}{15} \quad (1.7)$$

L'angle horaire  $\omega_c$  au coucher du Soleil est l'opposé de l'angle horaire à son lever, nous avons donc  $\omega_c = -\omega_1$  et la durée du jour vaut:

$$d = 2 \frac{\omega_1}{15} \quad (1.8)$$

### 1.2.3. Rayonnement solaire au sol [14]

#### 1.2.3.1. Notations

L'atmosphère ne transmet pas au sol la totalité du rayonnement solaire qu'elle reçoit. L'énergie solaire disponible comprend le rayonnement direct et le rayonnement diffus (voir figure 1.4):

- ◆ Le rayonnement direct est celui qui traverse l'atmosphère sans subir de modifications.
- ◆ Le rayonnement diffus résulte de la diffraction de la lumière par les nuages et les molécules diverses en suspension dans l'atmosphère, et de sa réfraction par le sol. Il n'a pas de direction privilégiée.
- ◆ Le rayonnement global est le rayonnement émis par le soleil incident sur une surface donnée. C'est aussi la somme du rayonnement direct et diffus.

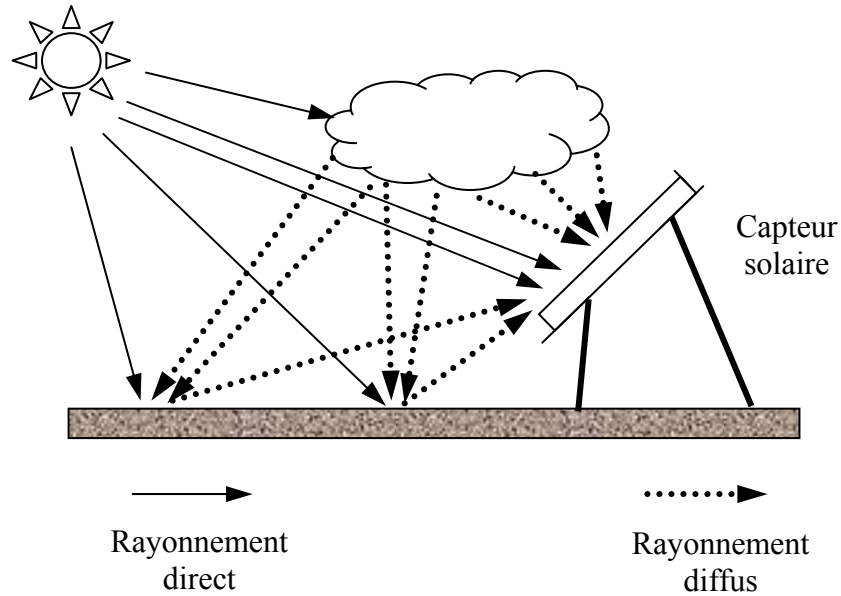


Figure 1.4 : Transmission du rayonnement solaire à travers l'atmosphère.

#### 1.2.3.2. Calcul du flux absorbé dans un capteur incliné à simple vitrage [14]

Le flux de rayonnement absorbé par l'absorbeur est la contribution de 3 flux :

- ❖ Le flux direct.
- ❖ Le flux diffus par le ciel.
- ❖ Le flux diffus par le sol.

Il est donné par l'expression suivante :

$$(\overline{\tau\alpha}) \phi = R_b \underbrace{(\tau\alpha)_d (H - H_d)}_{\text{direct}} + H_d \underbrace{\left( \frac{1 + \cos\beta}{2} \right) (\tau\alpha)_c}_{\text{diffus par le ciel}} + H\rho_s \underbrace{(\tau\alpha)_s \left( \frac{1 - \cos\beta}{2} \right)}_{\text{diffus par le sol}} \quad (1.9)$$

avec:

$H$  : flux solaire horaire global (sur un plan horizontal).

$H_d$ : flux solaire horaire diffus (sur un plan horizontal).

$R_b$ : facteur d'inclinaison.

$\rho_s$ : coefficient de réflexion du sol (albédo).

$\beta$  : angle d'inclinaison du capteur.

$R_b$  sera défini plus loin.



Comme la transmittivité et l'absorptivité dépendent de la direction du rayonnement, le calcul des différents  $(\tau\alpha)$  tient compte des différents angles intervenant dans le processus. Par ailleurs, le rayonnement est divisé en rayonnement polarisé (directionnel) et rayonnement non polarisé (diffus).

#### 1.2.3.2.1. Formule générale des $(\tau\alpha)$

L'expression générale des  $(\tau\alpha)$  tient compte de l'absorptivité de l'absorbeur, de la transmittivité du vitrage et des réflexions multiples entre les deux qui font l'effet de serre. Nous avons :

$$(\tau\alpha)_i = \frac{\alpha_{ab} \cos(\theta_1)^{0.25} \tau_a \tau_r}{1 - (1 - \alpha_{ab} \cos(\theta_1)^{0.25}) \tau_a (1 - \tau_r)} \quad (1.10)$$

avec :

$\theta_1$  : angle d'incidence.

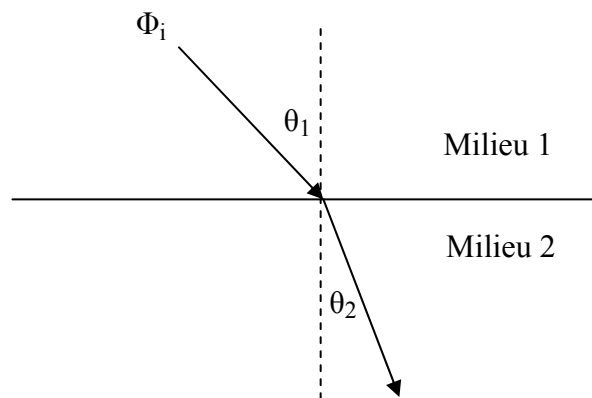


Figure 1.5 : Déviation d'un rayonnement incident.

On a :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1} \Rightarrow \theta_2 = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1\right) \quad (1.11)$$

$n_1, n_2$  : indices de réfraction des 2 milieux.

L'angle d'incidence  $\theta_1$  est calculé par les expressions suivantes :

➤ Direct

$$\theta_1 = \arccos[\cos \delta \cdot \cos L_a \cdot \cos \omega + \sin \delta \cdot \sin L_a] \quad (1.12)$$

➤ Diffus par le ciel

$$\theta_1 = 59,68 - 0,1388\beta + 0,001497\beta^2 \quad (1.13)$$

➤ Diffus par le sol

$$\theta_1 = 90 - 0,5788\beta + 0,002693\beta^2 \quad (1.14)$$

#### 1.2.3.2.2. Expression de $\tau_a$

$\tau_a$  est obtenu par la loi d'atténuation de BOUGUER :

$$\tau_a = \exp(-C.e_v / \cos \theta_2) \quad (1.15)$$

C : coefficient d'extinction du verre.

$e_v$  : épaisseur du vitrage.

#### 1.2.3.2.3. Expression de $\tau_r$

$\tau_r$  est la contribution des parties polarisée et non polarisée du rayonnement ; elle est donnée par la moyenne arithmétique suivante :

$$\tau_r = \frac{1}{2}(\tau_{\perp} + \tau_{//}) \quad \text{avec} \quad \tau_{\perp} = \frac{1-r_{\perp}}{1+r_{\perp}} \quad \text{et} \quad \tau_{//} = \frac{1-r_{//}}{1+r_{//}} \quad (1.16)$$

r : représente la réflectivité.

Les relations de FRESNEL permettent d'obtenir  $\tau_{\perp}$  et  $\tau_{//}$  :

$$\tau_{\perp} = \frac{\sin^2(\theta_2 - \theta_1)}{\sin^2(\theta_2 + \theta_1)} \quad \text{et} \quad \tau_{//} = \frac{\text{tg}^2(\theta_2 - \theta_1)}{\text{tg}^2(\theta_2 + \theta_1)} \quad (1.17)$$

#### 1.2.3.2.4. Facteur d'inclinaison

$$R_b = \frac{\cos \theta}{\cos \theta_1} \quad (1.18)$$

avec:

$$\cos \theta = \cos \delta . \cos \omega . \cos(L_a - \beta) + \sin(L_a - \beta) . \sin \delta \quad (1.19)$$

### 1.3. Réfrigération

#### 1.3.1. Historique

L'homme, depuis des siècles, a recherché tous les moyens pour conserver les denrées alimentaires afin d'assurer sa survie en période de disette. La conservation par le froid, pratique très ancienne, a connu son essor au début du XXème siècle grâce au développement des techniques de production du froid artificiel.

Dans des périodes préhistoriques, l'homme a constaté que son jeune durerait pendant des périodes où la nourriture n'était pas disponible, si entreposée dans le coolness d'une caverne ou emballé dans la neige. En Chine, avant le premier millénium, de la glace a été moissonnée et stockée. Hébreux, Grecs, et Romains ont placé de grandes quantités de neige dans des fosses d'entreposage creusées dans le sol et isolées avec du bois et de la paille.

Les Egyptiens antiques ont rempli des fioles de terre avec de l'eau bouillie et les ont mises sur leurs toits, de ce fait en exposant les fioles à la nuit, elles refroidissent l'air. En Inde, le refroidissement par évaporation a été utilisé.

### 1.3.2. Systèmes de réfrigération

Les systèmes de réfrigération se distinguent particulièrement entre ceux utilisant l'énergie solaire et ceux utilisant un réseau électrique, du gaz ou du kérosène (tableau 1.2).

Le choix d'une installation donnée se fait généralement en fonction des ressources disponibles dans le lieu où l'on se trouve. Il existe plusieurs types de réfrigérateurs adaptés à différentes sources d'énergies disponibles [15].

Tableau 1.1: Différent type de réfrigérateur selon les sources disponibles.

	Mode de fonctionnement	Source d'énergie	Type de réfrigérateur
Réfrigérateur solaire	Conversion du rayonnement solaire en énergie thermique	Rayonnement solaire	Adsorption
	conversion du rayonnement solaire en énergie électrique (panneaux photovoltaïques)	Rayonnement solaire	Compression
	Conversion du rayonnement solaire en énergie thermique	Rayonnement solaire	Absorption
Réfrigérateurs non - solaires	Energie thermique	Gaz ou kérosène	Absorption
	Energie électrique	Réseau électrique	Compression

### 1.3.3. Caractéristiques des machines frigorifiques

Une des caractéristiques principales des machines frigorifiques est son coefficient de performance (COP); il donne le rapport entre l'effet frigorifique 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.

## 1.4. Réfrigération solaire

### 1.4.1. Introduction

La production de froid semble être, après le chauffage de l'eau, l'application de l'énergie solaire la plus prometteuse actuellement [16]. Pendant les vingt dernières années, de gros efforts ont été consacrés à la réfrigération solaire, utilisant soit les panneaux photovoltaïques, soit les cycles thermodynamiques, la compétition entre ces deux voies étant toujours d'actualité.

Les efforts les plus importants dans le domaine des processus thermodynamiques ont été consacrés [16]:

- À la climatisation solaire par le couple LiBr/H<sub>2</sub>O dans des unités couplées aux capteurs solaires [17];
- Aux cycles solaires ouverts à déshydratation;
- Aux réfrigérateurs solaires à cycles intermittents.

Les deux premières applications n'ont pas encore atteint le niveau de commercialisation alors que les réfrigérateurs solaires à cycles intermittents offrent d'ores et déjà des solutions intéressantes à ce niveau. Les premiers efforts dans cette voie ont été consacrés à l'adaptation des cycles bien connus à absorption liquide [18], mais n'ont pu aboutir à la commercialisation en raison de problèmes techniques non résolus. Par contre, les travaux sur les systèmes gaz - solide ont été couronnés de succès. Actuellement, trois systèmes à adsorption ont été commercialisés:

- Zéolithe/eau [19], (Zeopower - USA);
- Charbon actif/méthanol [20], (BLM - France) et;
- Un système chimique à adsorption [21], (Sunice - Danemark).

La faisabilité technique de ces systèmes a été démontrée avec succès ces dernières années [16], mais pour évaluer leur faisabilité économique, il est important d'étudier leur fonctionnement dans des conditions météorologiques réelles.

On distingue trois principales filières de production de froid par énergie solaire [22]:

- filière photovoltaïque;
- filière utilisant l'énergie mécanique et;
- filière utilisant l'énergie thermodynamique.

#### 1.4.2. Machines frigorifiques solaires photovoltaïques

Ce sont en général, des machines frigorifiques classiques à compression alimentées par un générateur d'électricité photovoltaïque. Le caractère intermittent du rayonnement solaire impose un stockage soit d'électricité par batterie, soit sous forme de stockage de froid.

##### 1.4.2.1. Principe du système de réfrigération photovoltaïque

Journée: l'énergie solaire est transformée par les panneaux en électricité qui :

1. Charge les batteries;
2. Alimente le réfrigérateur.

Nuit: Le réfrigérateur soutire son énergie aux batteries.

##### 1.4.2.2. Inconvénients des systèmes photovoltaïques

1. Le rendement seul des panneaux photovoltaïques se situe entre 10 et 12 %. C'est dire qu'en considérant la totalité de la chaîne photovoltaïque (batteries, régulateur de charge, ...), le COP<sub>s</sub> de ces systèmes ne peut être supérieur à 0.10.
2. Les batteries, indispensables au fonctionnement des systèmes photovoltaïques lors des périodes non ensoleillées, sont source de problèmes : leur durée de vie est limitée et leur évacuation "écologique" n'est pas garantie dans les pays pour lesquelles ces systèmes sont prévus.
3. La technologie utilisée dans les systèmes photovoltaïques implique un recours aux pays industrialisés en cas de panne d'un composant.

Des systèmes sont réalisés [23], ils sont fiables, mais leur coût reste élevé, ce qui constitue un obstacle économique.

### 1.4.3. Machines à cycle de RANKINE

#### 1.4.3.1. Machines à cycle de RANKINE couplées (turbine - compresseur)

Diverses voies possibles ont été expérimentées [24] sur des prototypes de puissances moyennes; ces machines ont l'inconvénient d'être bruyantes et de régulation difficile.

#### 1.4.3.2. Machines à cycle de RANKINE à piston à fonctions combinées

Un prototype a été mis au point à l'université de Bruxelles. Cette machine joue simultanément le rôle de moteur, compresseur et pompe. Elle permet d'obtenir des températures inférieures à 0°C en fonctionnant avec des capteurs solaires à basse température.

### 1.4.4. Machines frigorifiques solaires à absorption

L'utilisation des cycles intermittent à sorption solide pour la production de froid, dont la faisabilité en ce qui concerne l'absorption a été démontrée il y a plus d'un demi-siècle [25], a connu un certain succès industriel durant l'entre-deux-guerres, avant d'être supplantée par les appareils à absorption liquide, du fait de leur inconvénient majeur, l'encombrement.

Cet inconvénient disparaît dès lors qu'on se propose d'utiliser l'énergie solaire comme source d'énergie, compte tenu de son caractère diffus. Il est donc normal que cette filière ait connu une remise à jour lors de l'essor des techniques solaire [26].

#### 1.4.4.1. Machines à absorption liquide

##### 1.4.4.1.1. Principes de fonctionnement

Les machines frigorifiques à absorption liquide fonctionnent grâce à la faculté de certains liquides d'absorber (réaction exothermique) et de désorber (réaction endothermique) une vapeur. Elles utilisent également le fait que la solubilité de cette vapeur dans le liquide dépende de la température et de la pression.

Ainsi, ces machines utiliseront comme fluide de travail un mélange binaire dit absorbant/réfrigérant, dont l'un des composants est beaucoup plus volatile que l'autre, et constituera le fluide frigorigène, l'autre constituant sera appelé absorbant. Deux couples sont principalement utilisés :

- ✓ Eau - Bromure de Lithium ( $H_2O / LiBr$ ), l'eau étant le fluide frigorigène. Ce dernier est utilisé pour le conditionnement d'air ( $T > 5^\circ C$ ) dans les bâtiments;

- ✓ Ammoniac - Eau ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ), l'ammoniac étant le fluide frigorigène. Ce couple permet des températures de refroidissement inférieures à  $5^\circ\text{C}$ , voire  $-60^\circ\text{C}$ .

Schématiquement, une installation à absorption liquide comporte les différents éléments représentés par la figure (1.5).

- a. Le bouilleur ou désorbeur: La solution riche en frigorigène (5) y reçoit la quantité de chaleur  $Q_{\text{des}}$  à une température  $T_h$  ce qui provoque la vaporisation d'une partie du frigorigène dissous dans la solution, on parle alors de désorption. En sortie du désorbeur, on obtient donc de la vapeur de frigorigène (7) et une solution appauvrie en frigorigène (6). Cet organe effectue donc une séparation.
- b. Le condenseur : Ce composant est analogue à celui des machines à compression de vapeur. C'est la température  $T_0$  du fluide caloporteur alimentant le condenseur qui fixe la température de condensation et donc la pression dans l'ensemble désorbeur/condenseur. La condensation du frigorigène nécessite le rejet de la chaleur de condensation  $Q_{\text{cond}}$  à la température  $T_0$ .
- c. L'évaporateur : A la sortie du condenseur (1), le liquide subit un laminage à travers le détendeur (2), puis s'évapore en prenant la chaleur  $Q_{\text{evap}}$  au fluide ou à l'enceinte à refroidir. La température d'évaporation, et par suite la pression dans l'ensemble évaporateur/absorbeur est fixée par la température de la source froide  $T_b$ .
- d. L'absorbeur : La vapeur issue de l'évaporateur (3) y rencontre la solution appauvrie provenant du désorbeur (8). Elle se dissout dans cette solution, provoquant l'enrichissement de la solution. On parle alors d'absorption. La chaleur  $Q_{\text{abs}}$  dégagée par cette transformation exothermique est évacuée par un fluide caloporteur à la température  $T$ .

En sortie d'absorbeur (4), on obtient ainsi une solution enrichie en frigorigène. Ce composant effectue donc une opération de mélangeage.

La différence de pression entre l'ensemble absorbeur/évaporateur (B.P.) et désorbeur/condenseur (H.P.) nécessite en outre:

- La présence d'une pompe sur le circuit de la solution riche (en frigorigène);
- La présence d'un détendeur sur le circuit de la solution pauvre (en frigorigène).

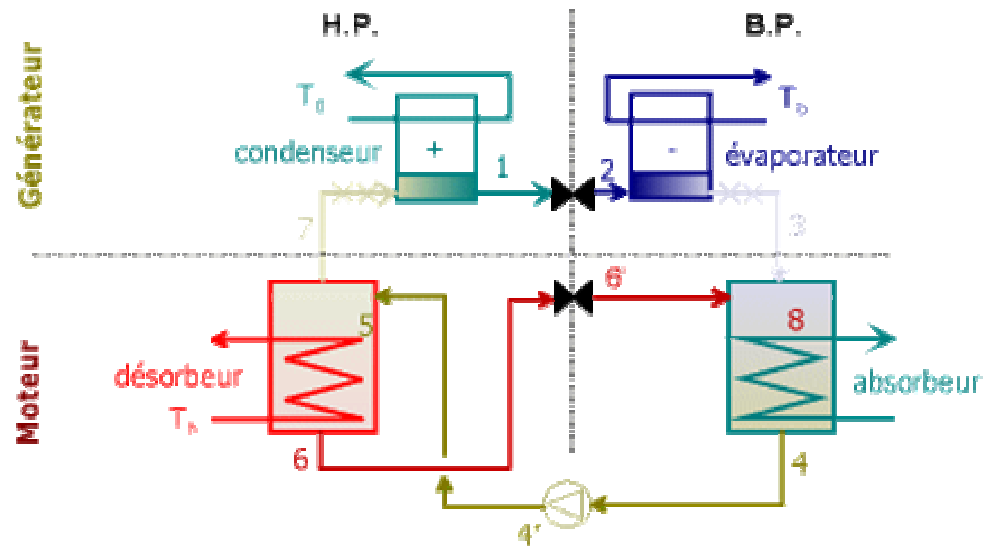


Figure 1.6 : Structure d'une machine frigorifique à absorption.

Circuits : — frigorigène HP, — frigorigène BP, — solution riche, — solution pauvre.

Parmi les réalisations importantes dans le domaine de la réfrigération solaire à absorption, on peut citer:

- Une installation de climatisation à absorption continue utilisant le couple (H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub>) de E.FARBER [27];
- Une unité de conditionnement d'air utilisant le couple (LiBr/H<sub>2</sub>O) de R.CHUNG [28] de puissance 10kW;
- Un système de réfrigération autonome [29].

#### 1.4.5. Machines frigorifiques solaires à adsorption

##### 1.4.5.1. 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 [30] et MEUNIER [31], ont pu prouver la fiabilité du procédé, en réalisant les premiers appareils expérimentaux actionnés par énergie solaire. Les 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 1.6).

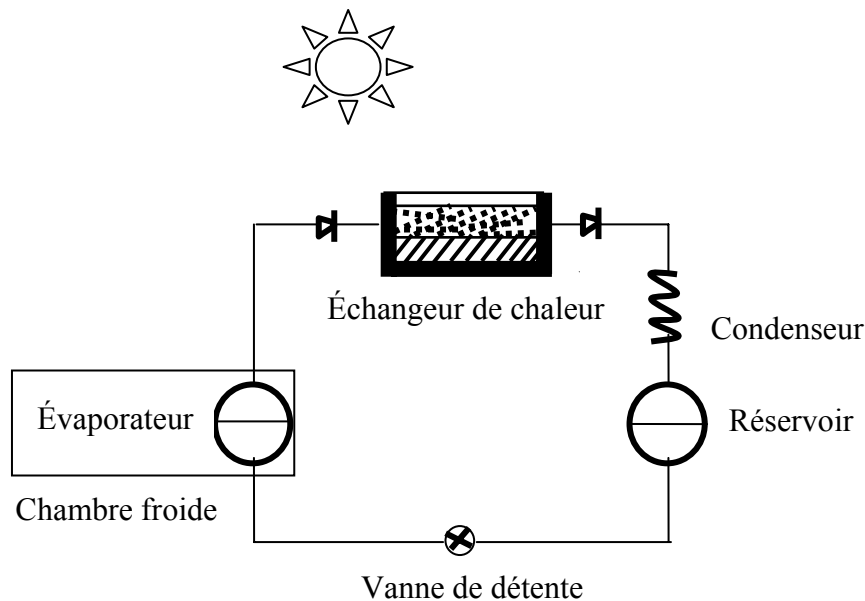


Figure 1.7 : Installation de réfrigération solaire à adsorption.

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

- ◆ Glacière solaire à Montpellier [5] de COP solaire égale à 0.1;
- ◆ Entrepôt solaire à Montpellier [32] 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.

- ◆ Machines à glace utilisant le couple charbon actif - méthanol.

## CHAPITRE 2

### ADSORPTION

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

#### 2.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide [34], on sous-entend surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant (figure 2.1). Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption

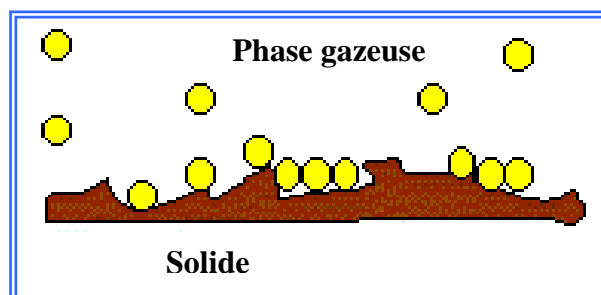


Figure 2.1: Zone inter faciale gaz solide.

### 2.1.1. 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. 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 [35], 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).

### 2.1.2. 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. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique).

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [35]. 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.

### 2.1.3. 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:

$$t = t_0 e^{Q/RT} \quad (2.1)$$

Ou  $t_0$  est de l'ordre  $10^{-12}$  à  $10^{-19}$  sec et  $Q$  est l'énergie d'adsorption.

#### 2.1.4. Chaleur d'adsorption

L'adsorption de molécules de gaz se traduisant par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements); elle s'accompagne d'une diminution d'entropie. Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre, on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

Que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative. Ainsi, on peut dire que tous les processus d'adsorption sont exothermiques. Les processus d'adsorption étant des processus à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type CLAUSIUS-CLAPEYRON :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{Chaleur d'adsorption}}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbat}}) T} \quad (2.3)$$

Si  $Q_a$  est définie comme étant la chaleur différentielle d'adsorption, l'équation précédente devient :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbat}}) T} = \frac{-Q_a}{(T\Delta V)} \quad (2.4)$$

Comme à l'équilibre, le volume du gaz en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, l'équation se réduit à :

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{Q_a}{TV_{\text{gaz}}} \quad (2.5)$$

Dans le cas où on a un gaz parfait, le volume d'une mole du gaz est donné par :

$$V_{\text{gaz}} = RT/P \quad (2.6)$$

Cette relation permet de modifier la précédente équation :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (2.7)$$

Ou encore :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (2.8)$$

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\text{Log } P = \frac{Q_a}{2.3 RT} + C \quad \text{ou encore} \quad \text{Ln } P = \frac{Q_a}{RT} + C' \quad (2.9)$$

La quantité  $Q_a$  peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de  $\log P$  en fonction de  $1/T$  (figure 2.2). La chaleur d'adsorption  $Q_a$  qui peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la chaleur différentielle d'adsorption. Elle représente la quantité de chaleur par mole associée à un petit changement de recouvrement de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe.

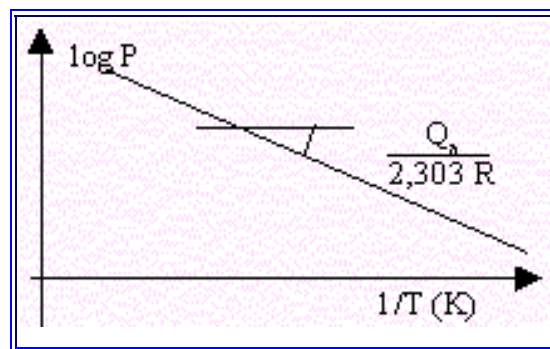


Figure 2.2 : Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

La chaleur différentielle d'adsorption représente donc la chaleur dégagée par mole de gaz lors de l'adsorption menant à un petit changement de recouvrement de la surface du solide variant de  $\theta$  à  $\theta + d\theta$ , où,  $\theta$  est défini par :

$$\theta = \frac{\text{nombre de molecules adsorbées}}{\text{nombre maximal de molecules pouvant etre adsorbées}}$$

La chaleur d'adsorption par mole,  $\Delta H_a$  correspond à l'adsorption d'une mole de gaz sur une quantité de solide telle que l'adsorption donne "a" mole de gaz par gramme de solide :

$$\Delta H_a = \frac{1}{a} \int_0^a Q_a dT \quad (2.10)$$

L'étude du phénomène de l'adsorption montre que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées. En général, l'adsorption physique se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, ce qui explique qu'elle se produit à des températures assez basses (voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée). Elle met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 kJ mol<sup>-1</sup>), caractéristique du fait que la répartition des charges électroniques du gaz adsorbé est peu différente de ce qu'elle est normalement, et que le gaz adsorbé a des propriétés à peu près identiques à celles des molécules libres, elle est habituellement réversible. Par contre l'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle met donc en jeu une chaleur d'adsorption assez grande, en général supérieure à 80 kJ mol<sup>-1</sup>, et elle se fait parfois avec une énergie d'activation. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible).

Le tableau suivant donne quelques exemples sur la chaleur d'adsorption [36]:

Tableau 2.1 : Chaleur d'adsorption pour différents couples adsorbant - adsorbat.

Adsorbat	Adsorbant	Temperature (°C)	Chaleur d'adsorption (kJ/mol)
methanol	charbon actif	25	58.2
acetone	charbon actif	25	61.5
oxygene	passoire moleculaire de carbone	25	9.6
azote	passoire moleculaire de carbone	25	9.6

## 2.2. 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 adsorbat/adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

Les six types d'isothermes sont répertoriés par L'UPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [37]. 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.

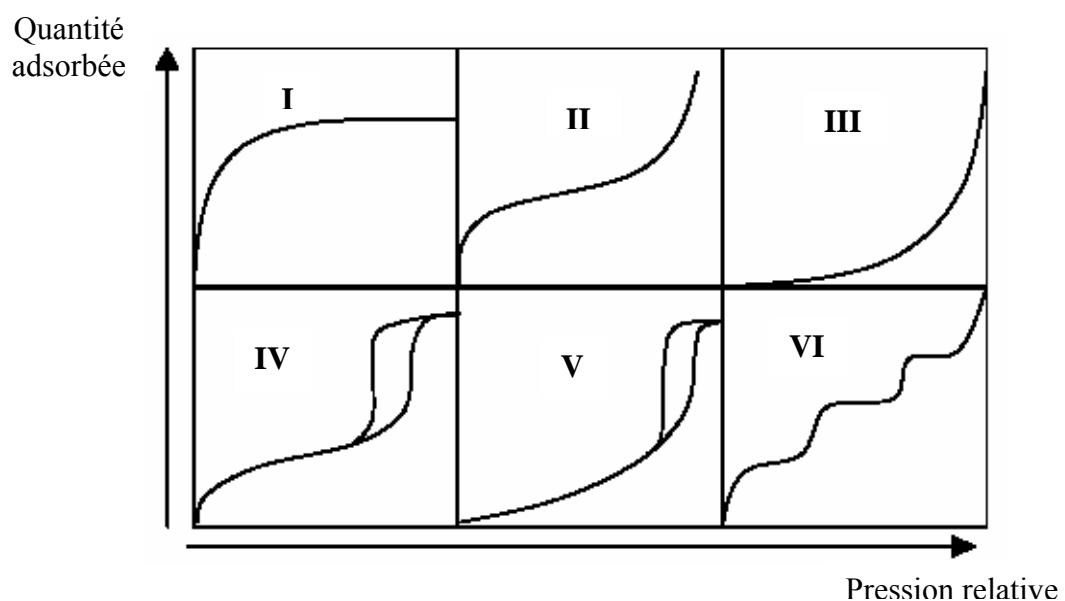


Figure 2.3 : Les différents types d'isothermes selon IUPAC [37].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [38].

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'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat - adsorbat 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 [39].

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.

## 2.3. Théories de l'adsorption

### 2.3.1. Théories de LANGMUIR et BET

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par LANGMUIR [40] en 1918. Le modèle repose sur trois hypothèses:

- ✓ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
- ✓ Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.



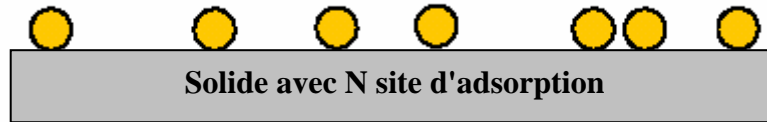


Figure 2.4 : Modèle d'adsorption en monocouche.

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche (figure 2.4). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression  $P$  et au nombre de sites vacants  $N(1-\theta)$ , où  $N$  est le nombre total de sites et  $\theta$  le taux de recouvrement :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (2.11)$$

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées  $N\theta$  :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad (2.12)$$

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et désorbées sont égales et la combinaison des équations (2.11) et (2.12) conduit à l'isotherme de LANGMUIR :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{avec} \quad b = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.13)$$

En insérant  $\theta = N_a / N_{am}$  dans l'équation (2.13), l'isotherme peut être écrite sous la forme.

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{b N_{am}} \quad (2.14)$$

$N_a$  représente le nombre de moles adsorbées et  $N_{am}$  le nombre total de sites d'adsorption. La pente de  $P/N_a = f(P)$  donne  $N_{am}$ , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Pour généraliser la théorie de LANGMUIR, BRUNAUER, EMMET et TELLER [41] ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la

formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz - gaz et gaz - solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

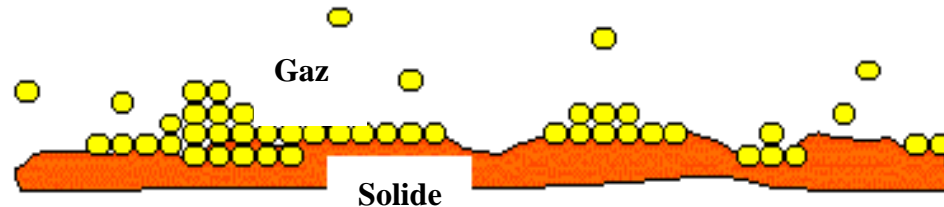


Figure 2.5: Modèle d'adsorption multicouche.

Ce modèle est décrit par l'équation dite du BET :

$$\frac{p}{N_a(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot C} + \frac{C - 1}{N_{am} \cdot C} \frac{P}{P_0} \quad (2.15)$$

Où  $P$  est la pression à l'équilibre,  $P_0$  la pression de saturation,  $N_a$  représente la quantité de gaz adsorbée,  $N_{am}$  la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide et " $C$ " la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.16)$$

$E_1$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $E_L$  la chaleur de liquéfaction. La constante  $C$  est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

### 2.3.2. Théorie de DUBININ

#### 2.3.2.1. L'origine de la théorie de DUBININ

La théorie de remplissage des micropores développée par M. M. DUBININ dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solide 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 [35] :

$$A = RT \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) = -\Delta G \quad (2.17)$$

Ce potentiel représente le changement d'énergie libre de GIBBS entre la phase liquide (à température T et à pression de saturation  $P_0$ ) et l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P).

Les nombreux tests expérimentaux de l'adsorption individuelle de vapeurs pures sur les charbons actifs montrent qu'une expression Gaussienne peut être utilisée pour décrire la courbe caractéristique d'un solide microporeux [42].

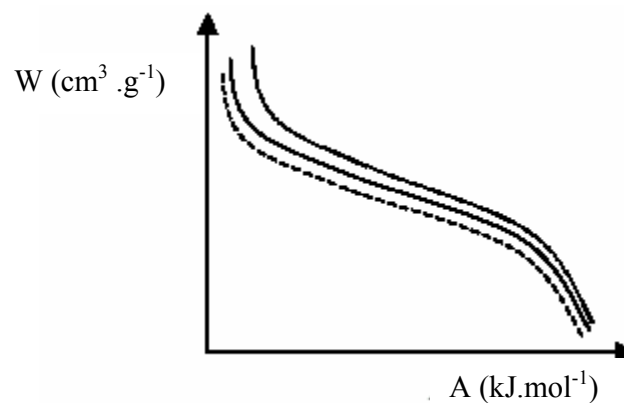


Figure 2.6: Représentation des courbes caractéristiques de trois adsorbats différents adsorbés sur le même adsorbant.

Les courbes caractéristiques sont uniques pour un système adsorbat/adsorbant donné quelle que soit sa température. Pour le même adsorbant mais pour un adsorbat différent, on obtient des courbes différentes qui ont la propriété d'être affines entre elles (figure 2.6), ce qui signifie que l'on passe de l'une à l'autre par un facteur multiplicatif spécifique  $\beta$  appelé coefficient d'affinité [42].

Par convention, le benzène est la référence et  $\beta$  ( $C_6H_6$ )=1. L'influence de l'adsorbant est reflétée par le paramètre  $E_0$ , appelé énergie caractéristique du solide. L'énergie caractéristique E d'un système adsorbat/adsorbant donné est reliée aux paramètres  $\beta$  et  $E_0$  par la relation  $E = \beta E_0$ .

Pour les charbons actifs, il a été montré par STOECKLI [43] que l'énergie caractéristique est reliée à la largeur moyenne  $L$  de micropores en formes de fontes par la relation:

$$L \text{ (nm)} = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (2.18)$$

En 1947, DUBININ et RADUSHKEVICH ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [35]. Sous sa forme moderne, l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R) s'écrit :

$$N_a = N_{a0} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (2.19)$$

$N_{a0}$  est la quantité limite que le charbon peut adsorber,  $\beta$  est le coefficient d'affinité et  $E_0$  l'énergie caractéristique du solide. En l'absence d'effets de tamis,  $N_{a0}$  est reliée au volume des micropores  $W_0 = N_{a0} \cdot V_m$ ,  $V_m$  étant le volume molaire de l'adsorbat.

En 1971, DUBININ ET ASTAKHOV ont généralisé la relation (2.19) en introduisant un exposant  $n$  variable, ce qui permet de décrire l'adsorption par les zéolithes. Cette nouvelle équation dite de DUBININ-ASTAKHOV (D-A) s'écrit:

$$N_a = N_{a0} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (2.20)$$

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

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

$$W = W_0 \exp \left[ - D \left( T \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) \right)^n \right] \quad (2.21)$$

$W_0$  : 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 [35].

### 2.3.2.2. 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.

KAGANER [42] propose une variante de l'équation de (D-R). Cette équation, appelée équation de DUBININ RADUSHKEVICH et KAGANER (D-R-K) est:

$$N_a = N_{am} \exp\left(-\frac{(RT \ln P_0 / P)^2}{E^2}\right) \quad (2.22)$$

Où  $N_{am}$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) est la capacité de la monocouche.

### 2.3.2.3. Les conséquences thermodynamiques de la théorie de DUBININ

La caractéristique principale de l'équation de DUBININ-ASTAKHOV est l'invariance de température des paramètres  $E_0$  et  $n$ . Cette caractéristique a permis de tirer des conséquences thermodynamiques très importantes.

En effet, la chaleur isostérique d'adsorption " $q^{st}$ " peut être exprimée en fonction du taux de remplissage  $\theta = N_a/N_{am}$  [44] :

$$q^{st} = \beta E_0 \left[ \left( \ln \frac{1}{\theta} \right) + \left( \frac{\alpha T}{n} \right) \left( \ln \frac{1}{\theta} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right] + \Delta H_{vap} \quad (2.23)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat,  $\Delta H_{vap}$  est la chaleur latente de vaporisation.

## 2.4. Caractéristiques des adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC).

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées [34].

### 2.4.1. Caractéristiques générales

#### 2.4.1.1. Charbons actifs

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique, suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau (un mode de préparation alternatif, par activation chimique, existe également). Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire.

Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macropores (> 50 nm) [34].



(a)

(b)

Figure 2. 7: Charbon actif en grain (a) et en bâtonnet (b).

#### 2.4.1.1.1. La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéro atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

#### 2.4.1.1.2. L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

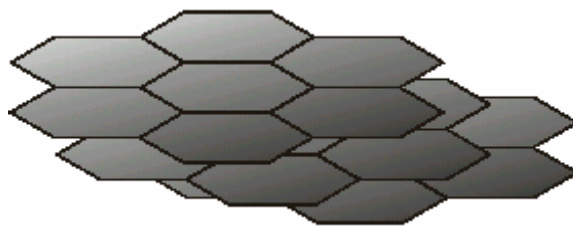


Figure 2. 8: Modèle de l'USB.



Figure 2.9: Représentation de la micro structure d'un charbon actif.

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

- a. L'activation physique: consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.
- b. L'activation chimique: est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que  $H_3PO_4$  favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé physique. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [35].

#### 2.4.1.2. Les Zéolithes

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux. Le nom de zéolithe lui-même est dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition. 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  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  et d'oxyde de silicium  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , et partageant les atomes d'oxygène. Les charges anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, 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 Zeolite Association [45].

#### 2.4.1.3. Gels de silice:

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. Les principales propriétés physiques des gels de silice sont données dans le tableau (2.2). La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

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

#### 2.4.1.4. Principales caractéristiques physiques de quelques adsorbants

Sur le tableau (2.2) sont présentées les caractéristiques physiques de quelques adsorbants.

### 2.4.2. Classification de la porosité

La classification de IUPAC définit trois types de porosité :

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

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

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

Tableau 2.2 : Caractéristiques physiques des adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique ( $\text{m.g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ( $\text{Kg.m}^{-3}$ )
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 960
Adsorbants à base de polymères	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

### 2.4.3. Distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores (en anglais Pore Size Distribution), reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

$$f(L) = \frac{dW}{dL} = \frac{dN}{dL} \quad (2.25)$$

Où  $L$  est le rayon (cylindre) ou la largeur (fente) du pore.

Le nombre total de molécules  $N(P_i)$  adsorbé à une pression donnée  $P_i$  est égale à la somme des molécules adsorbées simultanément dans les différents types de pores.

La distribution de taille des micropores  $f(L)$  est recalculée à partir de l'équation d'adsorption suivante :

$$N(P_i) = \int \rho(L, P_i) f(L) dL \quad i = 1 \dots n \quad (2.26)$$

Où  $\rho(L, P_i)$  est la quantité adsorbée dans un pore modèle (isotherme modèle) de largeur  $L$  à une pression  $P_i$ ,  $f(L)$  est la distribution de la taille des pores et  $n$  est le nombre total d'équilibres d'adsorption considérés dans l'analyse.

### 2.4.4. Surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2 \cdot g^{-1}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption  $N_{am}$  de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [46].

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure 2.10). 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  $W_0$  et à la largeur  $L$  par une simple relation géométrique [47].

$$S_{mi} \left( m^2 / g \right) = \frac{2 \cdot 10^3 W_0 \left( cm^3 \cdot g^{-1} \right)}{L(nm)} \quad (2.27)$$

La deuxième est la surface non - microporeuse ou la surface externe  $S_e$  qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre  $10$  et  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  environ.

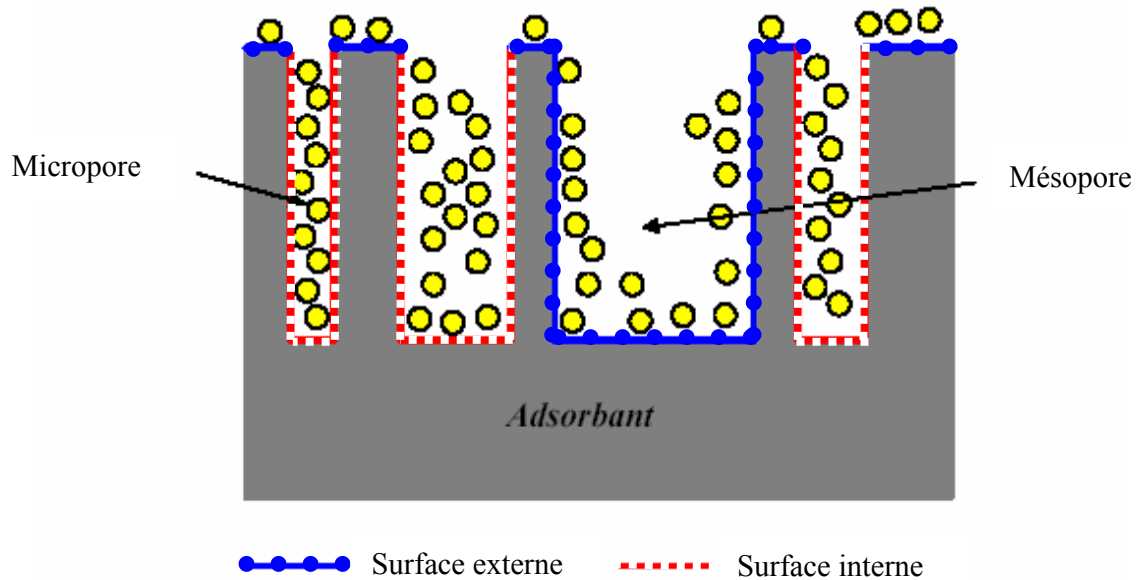


Figure 2.10: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif.

On a consacré le présent chapitre à l'étude du phénomène d'adsorption qui est le principe de fonctionnement des systèmes de réfrigération à adsorption ainsi que l'étude de la théorie d'adsorption avec un intérêt particulier pour la théorie de DUBININ qui sera utilisée dans la partie expérimentale et la partie simulation de cette étude.

## CHAPITRE 3

### REFRIGERATION SOLAIRE A ADSORPTION

#### 3.1. Introduction

Les nouvelles réglementations internationales en matière de réduction des émissions de gaz à effet de serre ainsi que de ceux participant à l'appauvrissement de la couche d'ozone (Protocole de Montréal) offrent de nouvelles opportunités quant à l'utilisation de fluides frigorigènes d'origine naturelle (eau, ammoniac, méthanol, etc.) [48].

Les machines frigorifiques à adsorption font partie des solutions alternatives pour remplacer les systèmes de réfrigération et de climatisation conventionnels. Les réfrigérateurs solaires à adsorption utilisent la faculté de certains matériaux microporeux à fixer des fluides à l'intérieur de leurs pores. Beaucoup de Matériaux poreux tels que le charbon actif, les silica gels et les zéolithes satisfont à cette condition.

Les couples principalement utilisés sont le charbon actif associé au méthanol, le silica gel et l'eau ou encore la zéolithe et l'eau.

#### 3.2. Description du cycle à adsorption solide - gaz théorique intermittent

Nous avons vu dans le deuxième chapitre que l'état de l'adsorbant était défini par trois paramètres:

- La teneur en adsorbat exprimée en masse;
- La pression de la vapeur (P);
- La température de l'adsorbant (T).

L'équilibre étant divariant, ces trois grandeurs sont liées par une relation :  $m = (P, T)$ .

- A pression constante, la teneur en adsorbat est une fonction décroissante de la température, ce qui signifie que si on impose une pression à l'adsorbant, celui-ci se "vide" lorsque' on le chauffe et vice-versa.
- A masse adsorbée constante, la pression croit avec la température.

Le couplage d'une masse d'adsorbant avec des réservoirs de masse maintenus idéalement à des températures constantes et différentes permet donc en faisant alterner une phase de désorption à "haute" pression et une phase d'adsorption à "basse" pression, de réaliser un cycle de pompe à chaleur [22]. Ce sont respectivement, les températures de condensation, et d'évaporation de l'adsorbat qui déterminent la pression dans chacune de ces phases.

Dans une optique de production de froid, l'adsorbat est choisi de telle façon qu'il puisse s'évaporer à des températures inférieures à zéro degré Celsius et se condenser à des températures aux alentours de l'ambiance.

Vu l'alternance des phases (désorption - adsorption), il apparaît que l'évaporation n'a lieu que pendant une partie du cycle frigorifique intermittent.

### 3.2.1. Description du modèle de base

La figure (3.1) montre le schéma d'un modèle de base de réfrigérateur solaire à adsorption qui est composé essentiellement de:

- ❖ Un capteur solaire constituant le générateur; celui-ci est rempli d'adsorbant chauffé directement par les rayons du soleil ;
- ❖ Un condenseur à eau ou à air ;
- ❖ Un vase de récupération de l' adsorbat condensé ;
- ❖ Un évaporateur contenant le réfrigérant (l'adsorbat) et qui est placé dans une caisse isolante constituant la chambre froide ;
- ❖ Des vannes (V1, V2, V3) permettant d'isoler les différents éléments et d'assurer le déroulement du cycle de réfrigération.

### 3.2.2. Principe de fonctionnement

Le réfrigérateur solaire à adsorption fonctionne selon un cycle intermittent jour/nuit alternant des phases de désorption/condensation (diurnes) et des phases d'adsorption/évaporation (nocturnes). Pendant le jour, le générateur est en communication avec le condenseur. Les rayons du soleil chauffent l'adsorbant et l'adsorbat qu'il contient, la température et la pression augmentent progressivement dans le capteur. Lorsque cette dernière atteint la pression de saturation correspondant à la température du condenseur, la désorption commence et les vapeurs désorbées se condensent et sont acheminées par gravité vers le vase de récupération. L'adsorbant a joué le rôle de compresseur chimique.

En fin d'après-midi, la température et la pression baissent dans le générateur, le réfrigérant contenu dans le vase récupération est acheminé vers l'évaporateur. Ce dernier est mis en communication avec le générateur. La température et la pression continuent de baisser. Lorsque la pression atteint la valeur de saturation correspondant à la température de l'évaporateur, l'adsorption commence et avec elle l'évaporation qui produit le froid nécessaire. L'adsorbant a joué le rôle de détendeur chimique. Cette phase se prolonge jusqu'au matin.

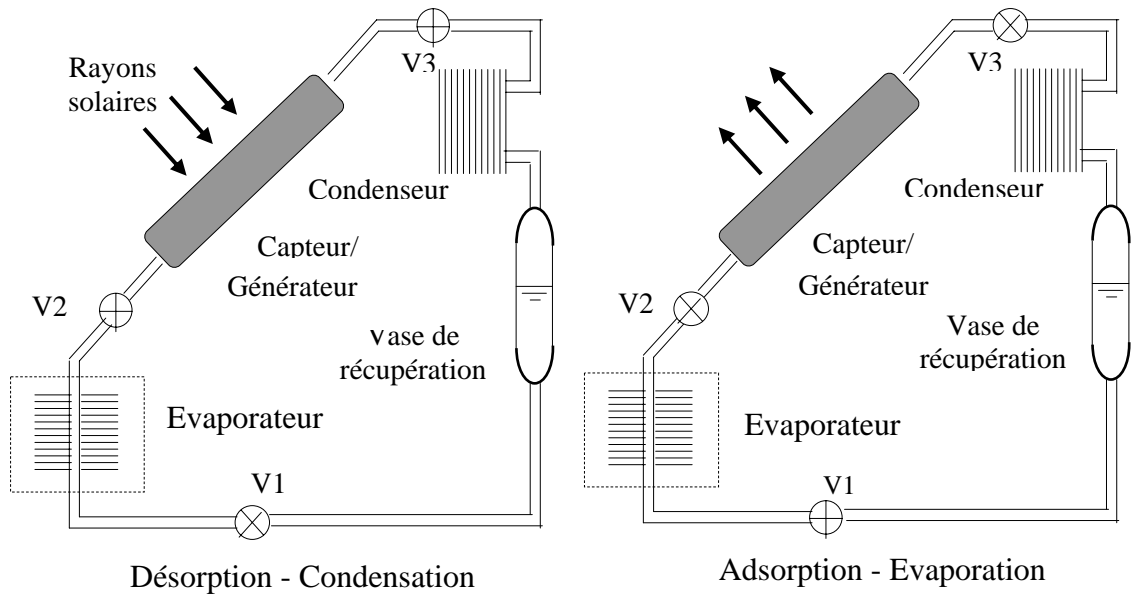


Figure 3.1: Schéma de base d'un réfrigérateur solaire à adsorption.

### 3.2.3. Cycle thermodynamique

Les réfrigérateurs solaires à adsorption sont des machines fonctionnant selon un cycle thermodynamique à quatre niveaux de températures [15].

- Température haute ( $T_1$ ) : température du capteur solaire durant la journée.
- Température moyenne ( $T_2$ ): température du condenseur durant la journée (proche de la température ambiante).
- Température moyenne ( $T_3$ ): température du capteur solaire durant la nuit (proche de la température ambiante).
- Température basse ( $T_4$ ): température de l'évaporateur durant la nuit.

La figure (3.2) montre les différents niveaux de température ainsi que les échanges thermiques.

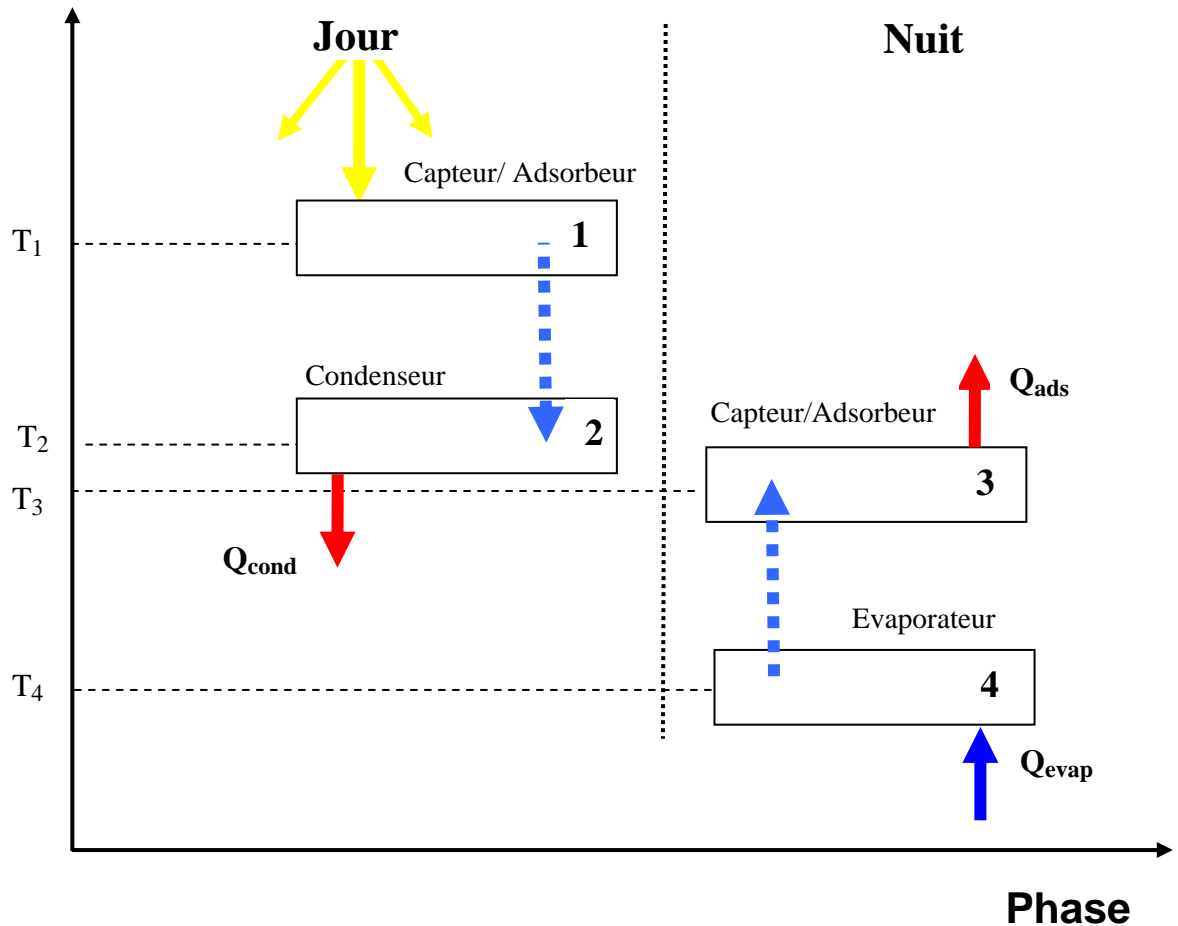


Figure3.2: Schéma des quatre niveaux de températures et des échanges d'énergie.

#### 3.2.4. Représentations des propriétés des couples adsorbants/adsorbats

Les variables sont la pression  $P$ , la température  $T$ , et la masse  $m$  adsorbée à l'équilibre. Elles sont représentées dans divers diagrammes dont le plus courant, dans le monde frigorifique, est celui de WÜCHERER, dit aussi de CLAPEYRON ( $\log P$ ,  $-1/T$ ), où on représente les courbes isostères [49]. Dans ces diagrammes, ces courbes sont approximativement des droites dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'interaction solide - gaz ou liquide - gaz (figure 3.3). A gauche, vers les basses températures, on retrouve d'ailleurs les droites d'équilibre de condensation et d'évaporation.



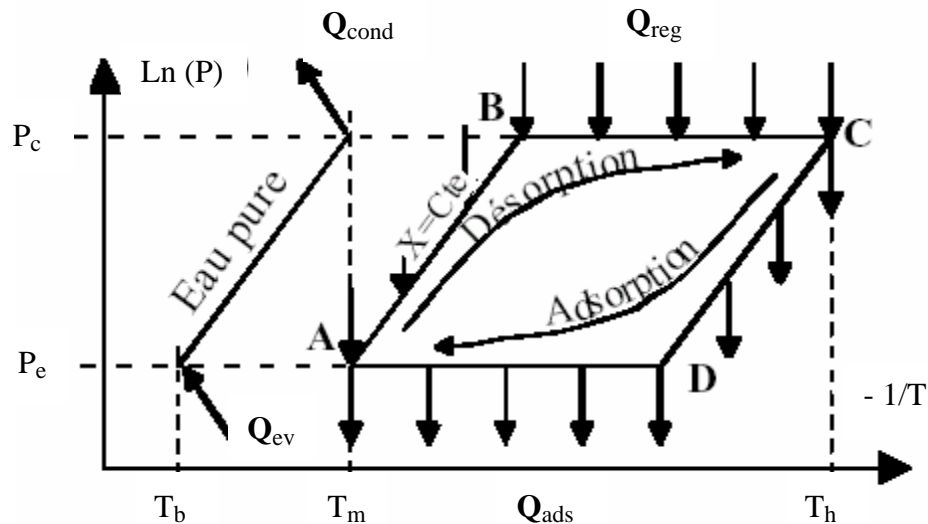


Figure 3.3 : Représentation d'un cycle de machine à adsorption dans un diagramme de CLAPEYRON.

Le cycle représenté par la figure (3.3) comprend 4 étapes principales:

- ✓ Une compression à volume constant (trajet A-B): durant laquelle l'adsorbeur est isolé du reste de l'installation et est mis en communication avec la source à haute température à  $T_h$  (énergie solaire). La désorption de gaz qui a lieu dans le volume libre de l'adsorbeur se traduit par une augmentation de pression. Cette phase de pressurisation s'achève dès que la pression devient au moins égale à celle du condenseur (point B).
- ✓ Une désorption à pression constante (trajet B-C) : où se poursuit le chauffage de l'adsorbeur, alors connecté au condenseur à  $T_m$ . Cette phase est généralement appelée régénération car c'est elle qui rend l'adsorbeur propice à une nouvelle phase de production frigorifique. Elle s'achève lorsque la température de l'adsorbeur rejoint celle de la source thermique à  $T_h$  (point C).
- ✓ Dépressurisation à volume constant (trajet C-D) : par opposition à la première phase, l'adsorbeur est refroidit par contact avec le puits thermique à  $T_m$  (air ambiant). Etant isolé du reste de l'installation, l'adsorption qui a lieu dans le volume libre se traduit par une chute de la pression. Cette étape s'achève dès que cette dernière devient inférieure à celle régnant dans l'évaporateur (point D).
- ✓ Une adsorption à pression constante (trajet D-A) : cette étape est celle de la production de froid à  $T_b$ . Elle provient de l'évaporation du fluide frigorigène qui est

aspiré depuis l'adsorbeur. Ce dernier est toujours refroidit par contact avec le puits de chaleur à  $T_m$ . Cette étape s'achève lorsque la température de l'adsorbeur rejoint cette dernière. Dès lors, un nouveau cycle peut commencer.

On peut également représenter ce cycle intermittent sous forme température – masse adsorbée. La figure (3.4) représente le diagramme masse totale dans le générateur en fonction de la température, ce diagramme est constitué de deux isostères (masse constante) et de deux isobares obtenus grâce à des températures constantes dans l'évaporateur et le condenseur.

- De 1 à 2 : l'adsorbat se chauffe, toutes les vannes sont fermées. La transformation correspondante est une transformation isostérique.
- De 2 à 3 : l'ouverture de la vanne entre le générateur et le condenseur, le chauffage se poursuit et la désorption s'accomplit au point 3.
- De 3 à 4 : le générateur est refroidit jusqu' à atteindre la température  $T_i$ .
- De 4 à 1 : mise en contact entre le générateur et l'évaporateur par ouverture de la vanne, ce qui provoque l'adsorption ainsi que la diminution de température dans l'évaporateur jusqu'à atteindre la température  $T_a$ .

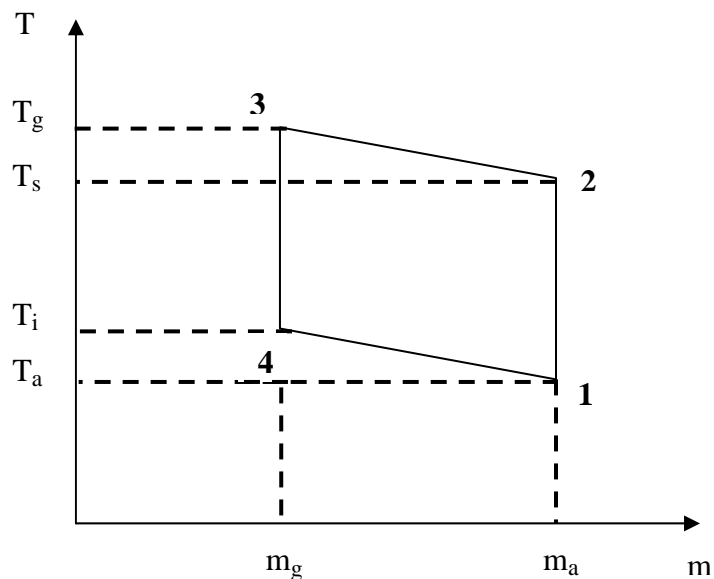


Figure 3.4 : Diagramme température - masse adsorbée.

avec :

$T_g$  : température à la fin de régénération.

$T_s$  : température au début de la désorption.

$T_i$  : température au début de l'adsorption.

$T_a$  : température à la fin de l'adsorption.

Un tel cycle conduit à une production discontinue de froid. Le fonctionnement de deux cycles en opposition de phase permet de palier à cet inconvénient en obtenant un effet frigorifique quasi continu [50]. Il permet aussi une utilisation plus rationnelle de l'énergie par récupération d'une partie de la chaleur de régénération fournie à la température la plus haute. On parle alors de cycle double effet à récupération de chaleur.

### 3.2.5. Machine à double effet

Lors du début de la phase de refroidissement (trajet C-D puis D-A du cycle I de la figure : 3.5), l'adsorbeur est encore suffisamment chaud pour assurer la montée A-B du second adsorbeur ainsi qu'une partie de la phase B-C de désorption sans apport externe.

Cette récupération dure tant que subsiste un écart de température suffisant entre les deux adsorbeurs. Cette phase achevée, chacun d'entre eux retrouve alors un comportement similaire au cycle simple effet. Ce mode de fonctionnement permet de diminuer la part d'énergie à fournir au système puisqu'elle se réduit au trajet B'-C au lieu de A-C pour l'adsorbeur n° I et au trajet D'-A au lieu de C-A pour le n° II. Cette gestion de cycle se traduit par conséquent par une valeur du COP plus élevée que dans le cas du simple effet.

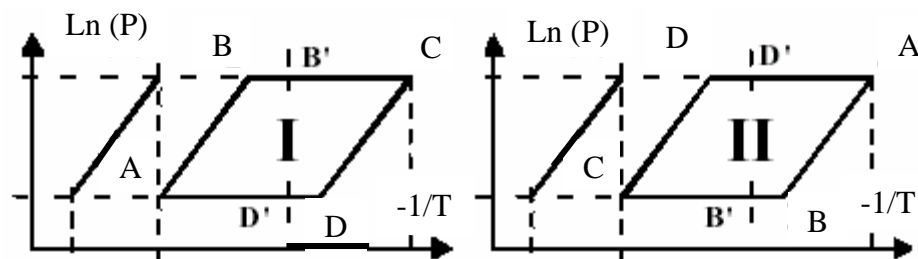


Figure 3.5: Représentation d'un cycle à deux adsorbeurs (I et II) à récupération de chaleur.

Qu'il s'agisse du premier type de cycle comme du deuxième, les performances sont intimement liées au dimensionnement de la machine d'une part et aux conditions opératoires auxquelles elle est soumise d'autre part. Leurs déterminations nécessitent soit

un montage expérimental, soit un modèle permettant de rendre compte du comportement de la machine.

### 3.3. 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 diffèrent selon les chercheurs.

#### 3.3.1. COP solaire

Pour arriver à produire du froid, l'énergie solaire est convertit suivant un schéma énergétique propre, en faisant appel à trois sources de chaleur [22]: 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 (COPs) 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:

$$(\text{COPs})_{\text{ideal}} = \frac{T_S - T_A}{T_S} \frac{T_F}{T_A - T_F} \quad (3.1)$$

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

$$\text{COPs} = \frac{Q_{\text{ev}}}{E} \quad (3.2)$$

$Q_{\text{ev}}$  est la quantité d'énergie nécessaire a la production de froid et  $E$  c'est le flux solaire total incident sur la surface du capteur.

#### 3.3.2. COP thermique

La quantité d'énergie ( $Q_{\text{reg}}$ ) à fournir au système correspond à celle nécessaire à l'adsorbent pour passer du point A au point C (figure 3.3). La production frigorifique ( $Q_{\text{ev}}$ ) est, quant à elle, égale à la vaporisation de la quantité de fluide frigorigène correspondant au trajet D-A de l'adsorbent. Le Coefficient Opérationnel de Performances thermique (effet frigorifique) est défini selon :

$$\text{COP}_{\text{th}} = \frac{Q_{\text{ev}}}{Q_{\text{reg}}} \quad (3.3)$$

### 3.3.3. COP intrinsèque

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

$$\text{COP}_i = \frac{H_1}{H_2 + H_3 + H_4} \quad (3.4)$$

$H_1$  : effet utile de réfrigération.

$H_2$  : chaleur latente de désorption.

$H_3$  : chaleur sensible de l'adsorbat.

$H_4$  : chaleur sensible de l'adsorbant.

Le  $\text{COP}_i$  est le critère le mieux adapté à la comparaison des couples adsorbant/adsorbat [33], 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.

### 3.4. Choix du couple adsorbant/adsorbat

Une analyse thermodynamique du cycle indique que le choix du couple adsorbant/adsorbat doit être basée sur l'objectif fixé, à savoir son application, sur les conditions météorologiques régnant dans la région dans laquelle le système est utilisé [51].

Parmi les adsorbants connus pour leur capacité d'adsorption, nous avons l'aluminate activé, les zéolithes, le gel de silice et enfin les charbons actifs.

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

- ❖ Une forte capacité d'adsorption en raison du fait que plus la capacité d'adsorption est grande, plus la capacité d'emmagasinage est élevée [52].
- ❖ Une chaleur d'adsorption qui diminue rapidement à mesure que la température croît; ceci permet de désorber de grandes quantités de vapeur sans que la température soit élevée.
- ❖ L'adsorbat doit présenter une forte chaleur de vaporisation; ceci permet au cycle de recevoir de grandes quantités de chaleur à une température faible, et produire ainsi une grande quantité de froid.
- ❖ La paire choisie doit présenter les des caractéristiques d'adsorption suffisantes pour permettre le maintien automatique du rééquilibrage du système. Pour parvenir à ce

but, la chaleur d'adsorption à des températures modérées (au voisinage de 38°C) doit être élevée.

- ❖ Le réfrigérant doit présenter les propriétés de saturation qui rendraient minimum la masse de liquide susceptible d'être vaporisée pendant le processus de refroidissement par évaporation instantanée. Il est nécessaire pour cela, que le changement d'enthalpie lors de la vaporisation soit important par rapport à la variation d'enthalpie du liquide saturé dans la plage voulue de températures moindres.
- ❖ La paire adsorbant/adsorbat doit avoir des isobares présentant des pentes très faibles de sorte que des variations de concentration de gaz adsorbé peuvent avoir lieu le long des isobares pour des variations de températures seulement modérées. Ceci accroît également la capacité du système à recevoir de la chaleur pendant la dernière phase du cycle.

On voit, d'après ce qui précède qu'une grande diversité de paires différentes adsorbant/adsorbat peut être utilisée si on le désire. On ne trouve pas de paire unique capable de satisfaire toutes les exigences décrites ci-dessous [53]. Néanmoins d'après les nombreuses recherches dans le domaine de la réfrigération solaire à adsorption, particulièrement l'étude des caractéristiques des couples adsorbant/adsorbat, il semble que certains couples sont plus appropriés que d'autres.

L. LUO [33] a comparé plusieurs couples en utilisant le critère  $COP_1$ , et les résultats obtenus sont:

- Pour l'utilisation en climatisation ( $T=10^\circ\text{C}$ ), les couples avec méthanol sont meilleurs que les couples avec d'autres adsorbats. Les couples zéolithe - eau sont préférables aux couples avec éthanol et ammoniac.
- Pour l'utilisation en réfrigération ( $T=-5^\circ\text{C}$ ), les couples charbon actif – méthanol sont toujours les meilleurs couples, les couples avec ammoniac sont préférables à ceux avec éthanol.
- Pour l'utilisation en congélation ( $T=-25^\circ\text{C}$ ), seuls les couples avec méthanol et ammoniac sont recevables. Au point de vue  $COP_{\max}$ , le méthanol est préférable à l'ammoniac.

Dans le cas où l'on veut obtenir des températures inférieures à 0°C, il n'est plus possible d'utiliser l'eau comme élément frigorigène. Il faut utiliser un fluide dont le point de congélation soit plus bas et dont la pression de vapeur reste assez élevée aux températures rencontrées au cours du cycle. Le méthanol, dont la température de congélation est de -94°C et dont la pression de vapeur saturante à 0°C est de 40 hPa, est bien adapté à ces conditions. Il n'est pas possible d'utiliser la zéolite comme adsorbant, car une dissociation chimique du méthanol avec formation de diméthyléther commence à se produire à des températures inférieures à 100°C, ce qui bloque le processus d'adsorption. Avec le charbon actif, cette dissociation est négligeable à 150°C [54].

### Conclusion

Il ressort donc de cette étude que le méthanol est un excellent adsorbant pour les applications envisagées, et le charbon actif un très bon adsorbant.

Ces deux constituants forment actuellement le couple idéal, selon le critère étudié [33]. Il apparaît que le choix du couple charbon actif/méthanol, est en accord avec les recherches présentées antérieurement [55-57].

Cependant une étude récente effectuée par HU [58] a montré que le méthanol pouvait se dégrader thermiquement, à long terme, dans les systèmes de réfrigération solaire à adsorption et diminuer les performances des appareils. Cette décomposition a lieu à la surface de certains alliages ou métaux et provoque des dégagements gazeux indésirables responsables de cette diminution. Dans les produits de décomposition, on a trouvé du diméthyl-éther, du méthoxy-méthyl-méthyl-éther et de l'éthanol. Les alliages d'aluminium se sont avérés avoir un effet catalytique plus important sur la réaction de décomposition que le cuivre, dans les conditions de la réfrigération solaire à adsorption.

### 3.5. Synthèse des travaux antérieurs

Une synthèse bibliographique détaillée est présentée ici et porte aussi bien sur les travaux expérimentaux que sur les études théoriques et de simulation. Parmi les travaux cités, certains se sont intéressés à l'étude thermodynamique des couples adsorbants/adsorbats, d'autres aux performances de tels appareils et enfin à l'étude de l'influence des paramètres de construction en vue d'une optimisation

Ces vingt dernières années, la réfrigération et la climatisation solaire ont fait l'objet de nombreuses recherches [59], en raison de l'absence de coût énergétique et du fait

que l'augmentation de l'ensoleillement et du besoin en froid, atteignent leurs niveaux maximaux dans la même saison.

La réfrigération solaire à adsorption se sert des propriétés de certaines paires adsorbant/réfrigérant pour accomplir des cycles de réfrigération pour la pompe à refroidissement ou à chaleur. La zéolite et le charbon actif ont été employés comme adsorbants dans beaucoup de systèmes. Au début des années 80, TCHERNEV [60] a effectué des recherches dans le domaine de la réfrigération solaire à adsorption avec la paire zéolite/eau. En outre, PONS et al [61] ont travaillé avec la paire zéolite - eau, pour produire du froid, obtenant un coefficient de performance d'environ 0,1 seulement. Plus tard, en 1987, ils ont démontré que le charbon actif et le méthanol peuvent servir de paire appropriée pour la fabrication de la glace avec l'énergie solaire [62-63]. CRITOPH [64] avait étudié les performances limites des cycles à adsorption pour la réfrigération solaire et avait conclu que, en général, le couple charbon actif/méthanol était le plus approprié pour la réfrigération solaire, qui donne le meilleur COP réalisable dans un cycle à adsorption à simple effet. Afin d'augmenter la température de désorption et avoir un bon effet de refroidissement pendant la période d'adsorption la nuit, HEADLEY et al. [65] ont construit un réfrigérateur d'adsorption utilisant le couple charbon de bois/méthanol et des capteurs solaires à concentration type CPC, mais le  $COP_s$  obtenu était très bas, (environ 0,02). Le développement récent du charbon actif en fibre (ACF), ouvre de nouveaux horizons pour des applications dans la réfrigération solaire à adsorption. Un prototype de réfrigérateur a été réalisé en Biélorussie, utilisant des paires ACF/éthanol et ACF/acétone [66]. De nouvelles expériences ont été également réalisées pour les cycles de pompe à chaleur à adsorption solide, avec la paire ACF/ $NH_3$  [67]. En Chine, des travaux ont été menés sur les réfrigérateurs solaires en utilisant différentes paires, adsorbant/adsorbat, telles que le chlorure de calcium/ammoniac, Zéolite/eau et charbon actif/méthanol. Un nouveaux système hybride utilisant l'énergie solaire pour le chauffage d'eau et la production de glace a été suggéré par WANG [68].

À la recherche de nouveaux matériaux adsorbant, WANG et al [69] ont rapporté qu'avec le CAF particulièrement traité, on obtient une capacité de réfrigération de 2 à 3 fois plus grande, et un COP de 10 à 20% plus élevé qu'avec un charbon actif classique; par ailleurs, le temps d'adsorption est 5 à 10 fois plus faible. Par conséquent, le développement récent des produits adsorbant et de leurs technologies de fabrication rend possible de nouvelles améliorations à l'exécution des unités solaires d'adsorption.



La conception de capteurs solaires est l'un des facteurs les plus importants dans la réalisation des systèmes de refroidissement solaire à adsorption. Un certain nombre d'études ont été orientées dans ce sens. A cela il faut ajouter le travail de PASSOS concernant la simulation solaire d'un système de refroidissement [70], celui de HADJI et al [71], sur l'analyse dynamique d'un réfrigérateur solaire d'adsorption à cycle fermé, et ENIBE et al, [72] sur l'optimisation de la conception d'un collecteur solaire.

### 3.6. Prototypes de machines solaires à adsorption

Dans ce paragraphe, on présente quelques prototypes de réfrigérateurs solaires à adsorption réalisés par différents auteurs, dont la plupart sont utilisés en laboratoire.

#### 3.6.1. Etude de la conception optimale d'un capteur cylindrique d'une machine frigorifique solaire à adsorption

L'amélioration des performances de la machine est conditionnée par la qualité de transfert thermique dans le capteur solaire. Pour atteindre cet objectif, A. AL MERS et A. MIMET [73], ont abordé le problème de dimensionnement optimal d'un capteur cylindrique ailetté intérieurement en fonction de sa configuration géométrique.

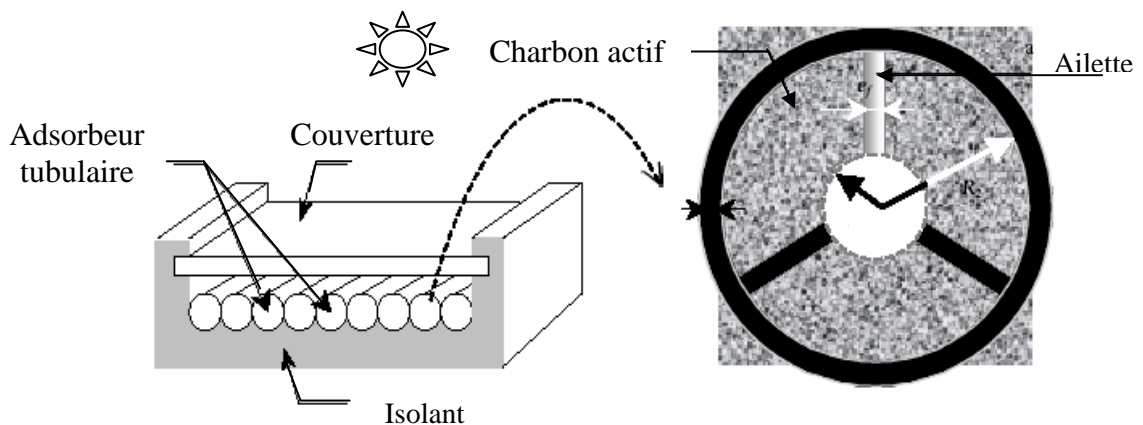


Figure 3.6 : Schéma du capteur solaire.

La figure (3.6) donne le schéma du collecteur/adsorbent, le capteur est de type modulaire, constitué de un ou plusieurs tubes. L'adsorbant solide est contenu dans l'espace défini entre la grille cylindrique et la paroi externe des tubes. Les ailettes sont radialement disposées. L'espace central formé par la grille cylindrique n'est occupé que par la vapeur.

Le modèle établi simule le comportement réel d'un capteur solaire cylindrique ailetté utilisant le couple charbon actif/ammoniac. Les résultats obtenus montrent que le

l'utilisation d'un réacteur optimisé, dont le nombre d'ailettes varie entre 6 et 10 permet de d'augmenter d'une manière très significative le COPs.

### 3.6.2. Réfrigérateur solaire à adsorption transportable

Un prototype de réfrigérateur solaire à adsorption autonome utilisant le couple silicagel/eau, a été réalisé par MAYOR [74]. Ce système se caractérise par sa compacité et par son aptitude à être transporté. Un système de vanne autonome fut développé afin de supprimer toute manipulation humaine lors du fonctionnement (figure3.7).

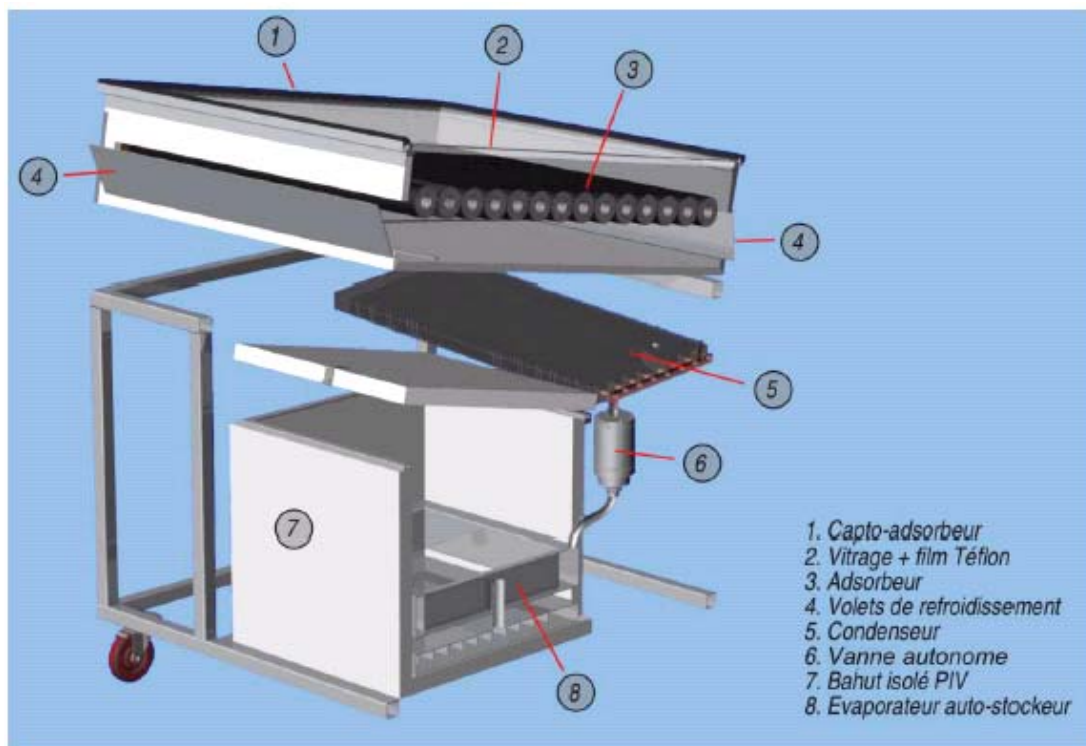


Figure 3. 7 : Vue en coupe du réfrigérateur solaire.

Le capteur/adsorbeur est un boîtier isolé, de surface  $1 \text{ m}^2$ . L'adsorbeur enfermé à l'intérieur est composé de 14 tubes de 1m de longueur (figure 3.8), en acier inoxydable de 0.5 mm d'épaisseur, remplis de 35kg de silicagel.

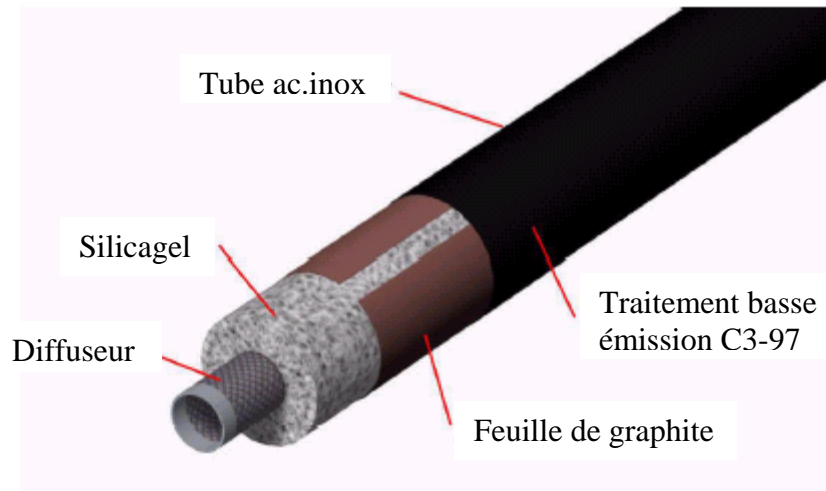


Figure 3.8: Eclaté d'un tube de l'adsorbent.

L'équipe d'Yverdon-les-Bains a donc développé une technologie de pointe, mais néanmoins simple, permettant d'améliorer la qualité de soins offerts aux populations rurales africaines (Burkina Faso). Le COP du réfrigérateur solaire autonome mesuré se situe entre 0,1 et 0,15. La miniaturisation de tels réfrigérateurs s'est montrée tout à fait réalisable.

### 3.6.3. Système hybride

Les performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption sont relativement basse principalement en raison de la durée du cycle élevé (seulement un cycle par jour). Afin d'améliorer ce type de réfrigérateur SUMATHY [75] propose un système hybride.

Le système hybride est basé sur une idée simple mais comptée pour être efficace, l'adsorbant sera placé dans un bain d'eau ou un chauffe-eau solaire actionné par un capteur solaire ( $2\text{m}^2$ ). Par conséquent, aucune isolation thermique n'est nécessaire, ce qui garantit le bon chauffage ou le refroidissement de l'adsorbant. Donc, ce système servirait de bonne combinaison du chauffage et du refroidissement solaire se qui améliorerait l'efficacité globale du système, qui puisse être augmentée d'environ 30 % en utilisant l'ACF nouvellement développé. La conception schématique d'un chauffe-eau et d'un réfrigérateur solaires hybrides est montrée dans la figure (3.9).

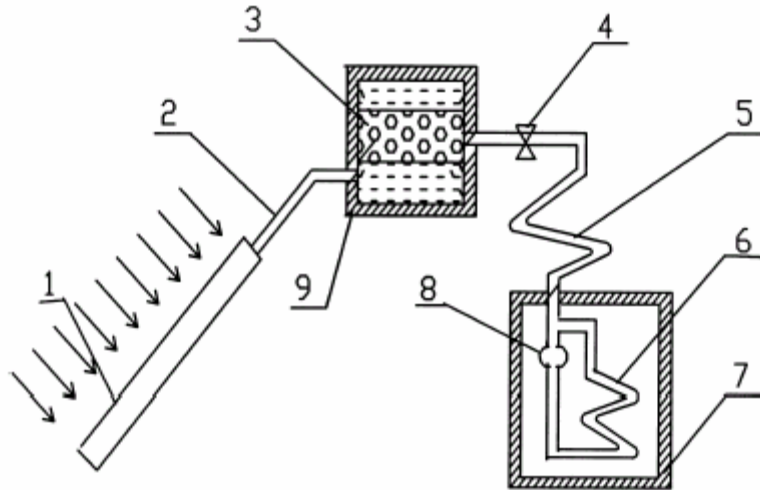


Figure 3.9: Schéma du système hybride chauffe-eau et réfrigérateur solaires.

1:capteur solaire; 2:conduite d'eau; 3:adsorbant; 4, vanne; 5:condenseur; 6:évaporateur; 7: réfrigérateur ; 8:vase de récupération ; 9:réservoir d'eau chaude.

Les avantages du système hybride sont:

- Le chauffage et la réfrigération d'eau avec un capteur solaire, qui convient aux applications ménagères;
- Adsorbant/générateur est séparé du collecteur;
- L'efficacité énergétique est meilleure;
- Aucun danger de désintégration de méthanol car la température maximale du lit d'adsorbant ne peut pas excéder 100°C, dû au réservoir d'eau.

#### 3.6.4. Machine frigorifique couplé à un caloduc annulaire

Le travail proposé par BAKKAS et al [76], consiste à étudier le couplage d'un caloduc annulaire à eau à un capteur solaire à concentration type CPC et avec un adsorbant en forme cylindrique, qui contient le couple charbon actif/ammoniac (figure 3.10). En effet, le caloduc constitue un moyen très précieux de transport et de régulation d'énergie.

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

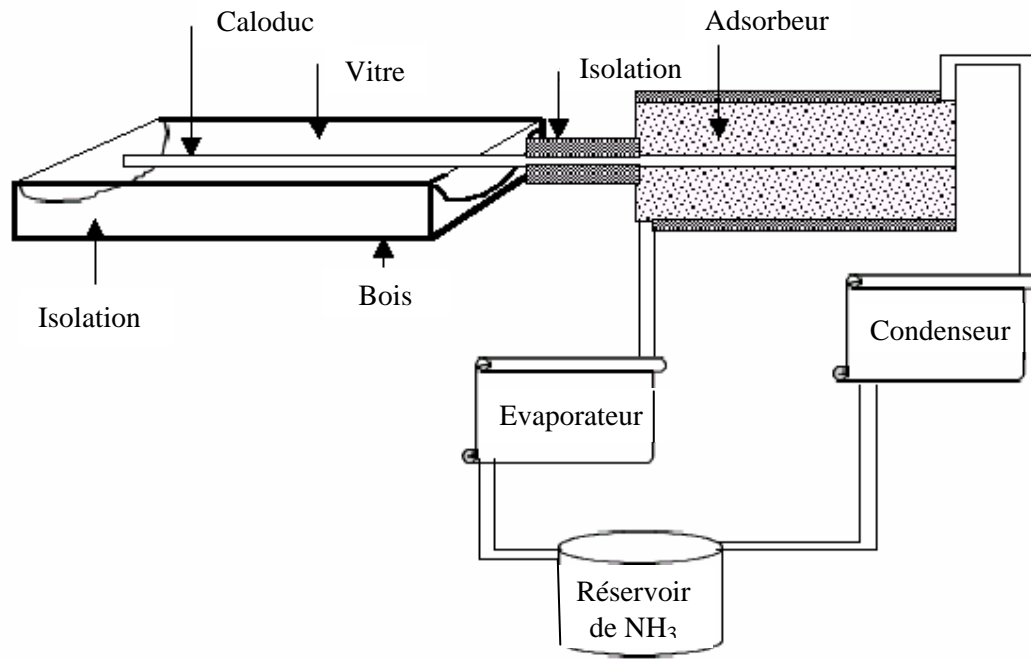


Figure 3. 10 : Prototype pour la production de froid.

### 3.6.5. Etude d'une machine solaire autonome à fabriquer de la glace

En vue de la réalisation d'une machine à adsorption à cycle intermittent journalier qui utilise le couple charbon actif AC35/méthanol, une machine solaire à fabriquer de la glace a été étudiée par MEDENI et al [77]. Elle est très simple puisque le même échangeur sert tantôt d'évaporateur, tantôt de condenseur (figure 3.11). La gestion du système consiste uniquement à déplacer cet échangeur entre le bac à glace isolé thermiquement et une réserve d'eau à température ambiante, aucune vanne n'est nécessaire.

La machine proposée par MEDENI et al, produit journalièrement 4 Kg de glace en été avec un COP solaire de 0.15.

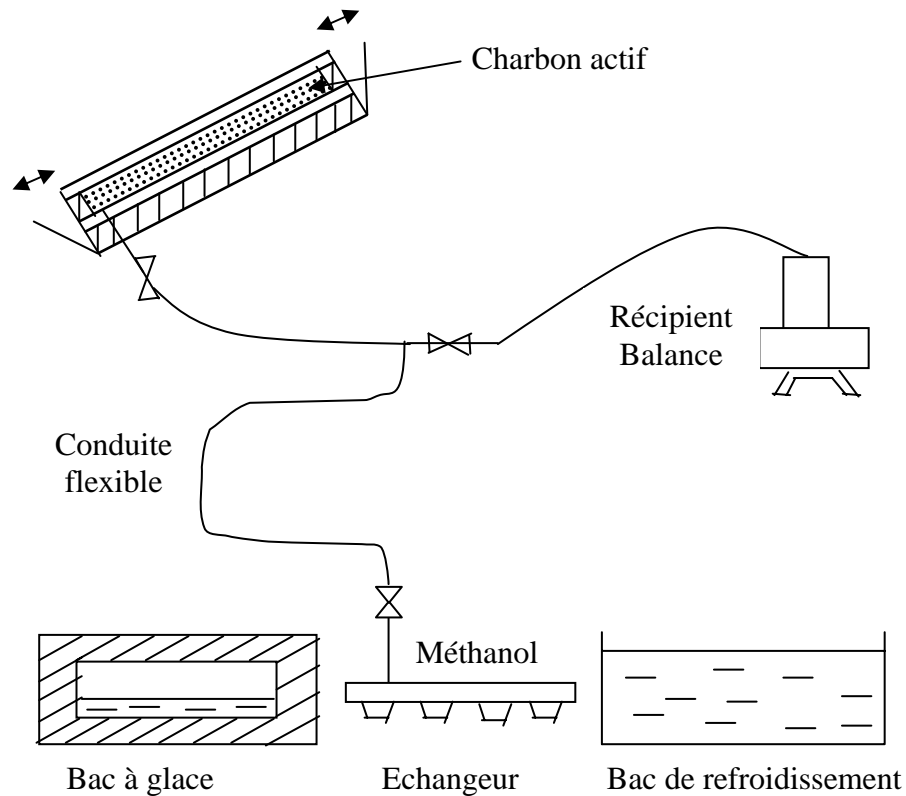


Figure 3.11: Schéma d'une machine à fabriquer de la glace.

### 3.7. Avantages potentiels et inconvénients de la réfrigération solaire à adsorption

#### 3.7.1. Avantages

L'originalité essentielle de l'adaptation de cycle intermittent à l'énergie solaire est que l'adsorbent (compresseur chimique) est intégré dans le capteur et que la machine peut fonctionner sans partie mobile.

N'oublions cependant pas les motifs d'intérêt pour ce type de machine : absence de toute puissance mécanique, fonctionnement quasi statique donc silencieux et d'une très grande fiabilité, machine polyénergétique (brûleur à propane, résistance électrique, énergie solaire,...), produits utilisés peu coûteux, industriellement disponibles et non polluants.

Par ailleurs, l'énergie solaire, par son abondance et sa propreté, constitue une alternative aux énergies fossiles qui sont polluantes et limitées. De plus, le problème des CFC est écarté. Les réfrigérateurs solaires à adsorption sont connus pour leur autonomie et leur simplicité, de tels réfrigérateurs ne nécessitent aucun appoint énergétique autre que l'énergie solaire et n'utilisent ni pompe ni compresseur. Cet avantage permet de les utiliser dans les zones rurales et désertiques.

Une technologie peu sophistiquée appropriée aux pays en développement où le soleil est généreux. Elle répond directement aux besoins spécifiques en froid des pays chauds.

### 3.7.2. Inconvénients

L'utilisation d'adsorbants solides dans des cycles thermodynamiques de réfrigération, fonctionnant avec l'énergie solaire, souffre de limitation de puissance à cause de mauvais transfert de chaleur et de matière dans l'adsorbent [78-79]. Le cycle intermittent présente quelques inconvénients majeurs:

- Une partie importante de chaleur est utilisée comme chaleur sensible pour chauffer l'adsorbent, ce qui limite les performances de ce cycle.
- La production de froid est discontinue (cycle intermittent).
- Des phases d'adsorption et de désorption longues sachant que la production de froid a lieu durant la phase d'adsorption.
- Ces appareils exigent une certaine herméticité durant toute leur vie.

## CHAPITRE 4

### ETUDE EXPERIMENTALE DES CARACTERISTIQUES DE QUELQUES COUPLES ADSORBANT/ADSORBAT

#### 4.1. Introduction

Le réfrigérateur solaire à adsorption fera l'objet d'une modélisation, dans le chapitre suivant. À cet effet, nous avons réalisé un montage expérimental qui nous permet d'obtenir les paramètres du modèle d'adsorption choisi, qui serviront par la suite à cette modélisation.

Ces expériences sur les différents couples adsorbants/adsorbats nous permettent par ailleurs, de faire une comparaison afin de choisir le meilleur couple. Cette comparaison est basée, principalement sur deux critères : la capacité d'adsorption et le coefficient de performance COP.

Une autre partie expérimentale est réalisée dans le but de déterminer les caractéristiques physiques des différents adsorbants utilisés et dont nous avons besoin pour la partie modélisation, à savoir :

- ◆ La masse volumique.
- ◆ La porosité du lit d'adsorbant.
- ◆ La conductivité thermique.
- ◆ La chaleur spécifique à pression constante.

#### 4.2. Modèle d'adsorption

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



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

avec :

- $x$  : quantité adsorbée (kg d'adsorbant/kg d'adsorbant).
- $x_0$ : capacité maximale d'adsorption ( $\text{kg.kg}^{-1}$ ).
- $K, n$  : caractéristiques du couple adsorbant/adsorbant.
- $T$ : température de l'adsorbant (K).
- $T_s$ : température de saturation correspondant à la pression qui règne dans le système (K).

Où  $x_0$ ,  $K$  et  $n$  sont déterminés expérimentalement, pour chaque couple adsorbant/adsorbant.

### 4.3. Montage et détermination des paramètres du modèle d'adsorption

#### 4.3.1. Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté par la figure (4.1), il est constitué de:

- Un réacteur à double paroi rempli d'adsorbant.
- Un flacon gradué rempli d'adsorbant.
- Une pompe à vide.
- Un piège à vapeur placé en amont de la pompe à vide afin de protéger cette dernière des vapeurs issues des pompages nécessaires à l'évacuation de l'air.
- Des conduites en verre.
- Des vannes à deux et à trois voies.
- Des bains thermostatés.

Dans ce travail nous avons utilisé comme produits:

- Adsorbants:
  - charbon actif en bâtonnet (CAB).
  - charbon actif granulé (CAG).
  - Gel de silice (GS).
  
- Adsorbats:
  - Méthanol.
  - Ethanol.
  - Eau.

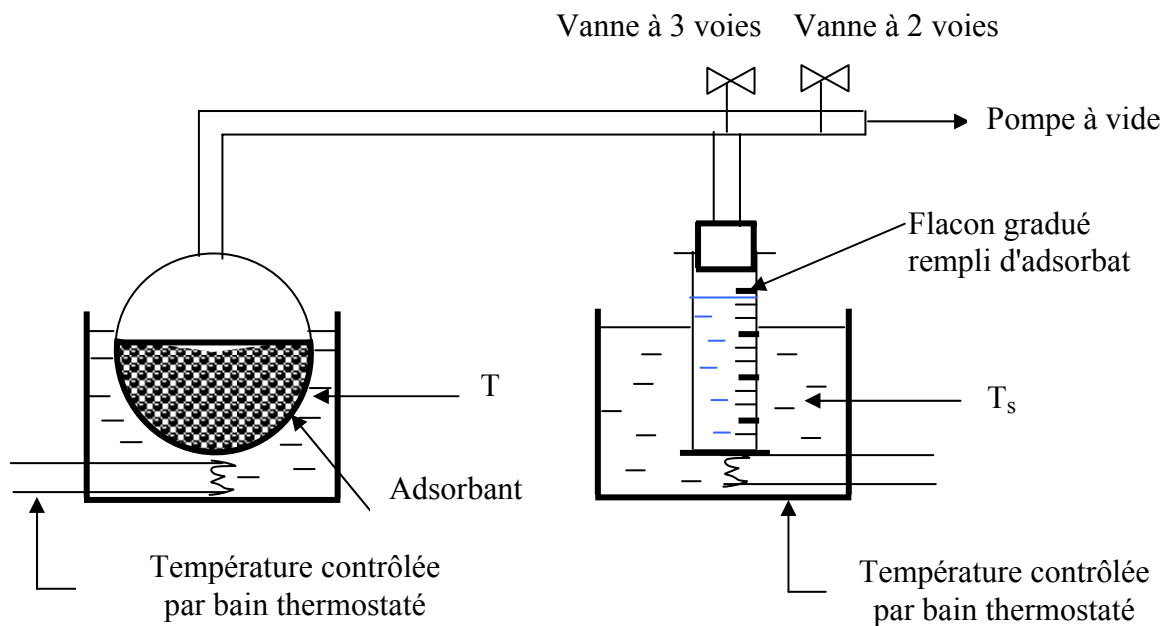


Figure 4.1: Dispositif expérimental pour la mesure de la capacité d'adsorption.

#### 4.3.2. Principe

- ❖ L'adsorbant est chauffé à  $120^{\circ}\text{C}$  pendant une heure.
- ❖ Une quantité d'adsorbant est placée dans le réacteur chauffé à  $95^{\circ}\text{C}$  grâce à un échangeur et un bain thermostaté.
- ❖ Le flacon gradué est rempli d'adsorbant et plongé dans un bain thermostaté fixé à une température  $T_s$ .
- ❖ L'air de l'installation est évacué grâce à une pompe à vide. Un manomètre à mercure permet de détecter d'éventuelles fuites.
- ❖ Après avoir isolé le réacteur et le flacon gradué par fermeture de la vanne qui les relie, on arrête le pompage de l'air.
- ❖ On note le volume initial de réfrigérant et on met le réacteur et le flacon en communication par l'ouverture de la vanne.
- ❖ Suite à l'adsorption on obtient à l'équilibre, un nouveau volume que l'on note.
- ❖ Après, on baisse la température de l'adsorbant de  $10^{\circ}\text{C}$  et on note le nouveau volume à l'équilibre et ainsi de suite.

#### 4.4. Détermination du $COP_i$

Le fonctionnement d'un réfrigérateur à adsorption est simulé à l'aide d'un dispositif expérimental en laboratoire, et un bilan d'énergie permet de calculer les valeurs du  $COP_i$  pour chaque couple adsorbant/adsorbat déjà étudié.

##### 4.4.1. Dispositif expérimental

Pour cette partie, on utilise une installation (figure 4.2) presque identique, à celle utilisée pour le modèle d'adsorption. Entre le réacteur rempli d'adsorbant et le flacon qui contient l'adsorbat dont on calorifuge les parois, on installe un condenseur dont la température est contrôlée par bain thermostaté.

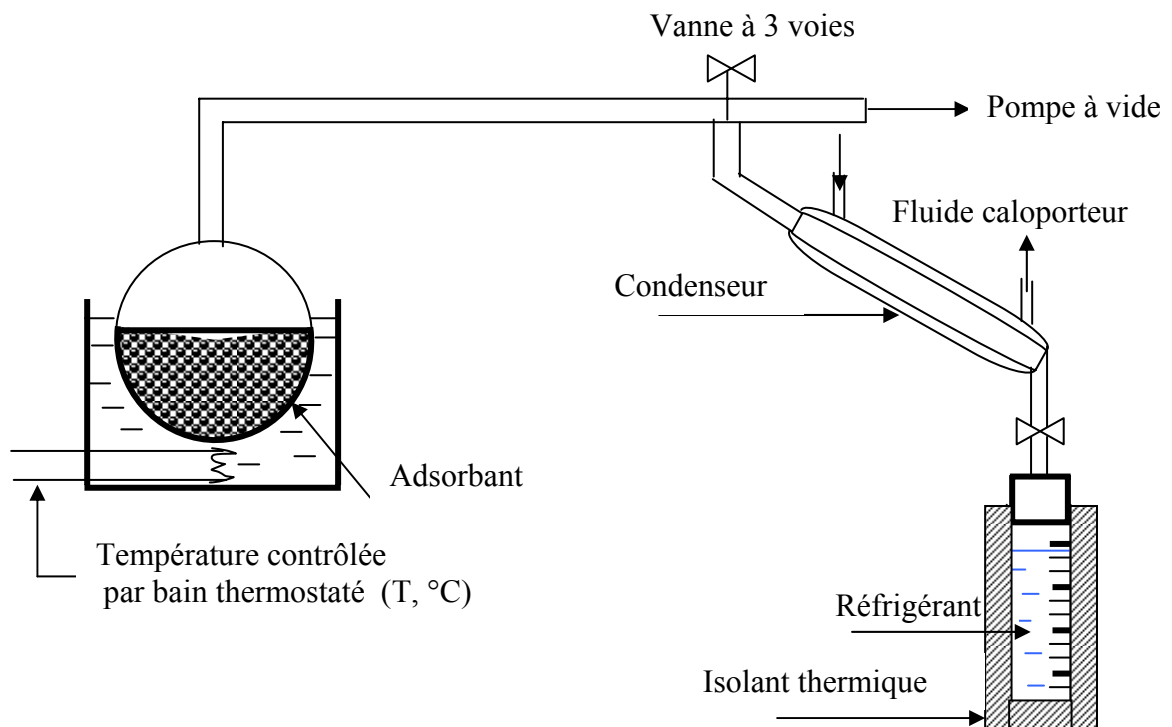


Figure 4.2 : Dispositif expérimental pour la détermination du  $COP_i$ .

##### 4.4.2. Principe

Le protocole expérimental à suivre est le même que précédemment, jusqu'à la mise en contact du réacteur avec le flacon gradué ; on note le volume du réfrigérant avant et après changement de température. On procède en deux phases:

➤ Phase de chauffage : désorption - condensation.

- La température de condensation ( $T_s$ ) est fixée à une valeur inférieure à la température ambiante afin d'éviter toute condensation parasite dans les circuits de vapeur.
- L'adsorbant se trouvant à sa température la plus basse ( $\approx$  température ambiante), on note le volume de réfrigérant dans la flacon à l'équilibre.
- On chauffe graduellement l'adsorbant et on note, à l'équilibre le volume de réfrigérant condensé.

➤ Phase de refroidissement: adsorption - évaporation.

- On vide le condenseur (on le met hors usage).
- On isole thermiquement le flacon de réfrigérant.
- On refroidit graduellement, l'adsorbant et on note le volume de réfrigérant ainsi que la température du flacon.

#### 4.5. Exploitation des résultats et interprétations

Les couples adsorbants – adsorbats étudiés sont :

- Charbon actif bâtonnet (CAB) – méthanol.
- Charbon actif bâtonnet (CAB) – éthanol.
- Charbon actif bâtonnet (CAB) – eau.
- Charbon actif granulé (CAG) – méthanol.
- Charbon actif granulé (CAG) – éthanol.
- Charbon actif granulé (CAG) – eau.
- Gel de silice (GS) – eau.

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

Le modèle d'adsorption de D-A, présenté sous sa forme linéarisée est donné par l'équation (4.2) ci-dessous :

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

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

La masse de réfrigérant adsorbée est donnée par l'expression suivante:

$$m_{ads} = (V_{in} - V_{fin}) \rho. \quad (4.3)$$

avec:

$V_{in}$  : volume initial d'adsorbant dans le flacon ( $m^3$ ).

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

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

On trace  $-\ln x = f [(T/T_s - 1)^n]$  pour chaque couple, en faisant varier le paramètre ajustable « n » jusqu'à l'obtention d'une droite au sens des moindres carrés. La valeur de  $T_s$  a été fixée à 30 °C pour l'ensemble des expériences.

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

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

$$Y = a X + b \equiv -\ln x = K \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^n - \ln x_0 \quad (4.4)$$

donc:  $K = a$ ,  $x_0 = e^{-b}$

Les résultats de calcul des paramètres du modèle d'adsorption D-A pour les différents couples adsorbant/adsorbant sont donnés en appendice B. Les paramètres du modèle D-A sont récapitulés sur le tableau (4.1) ci-dessous :

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des paramètres de l'équation D-A pour les couples étudiés à  $T_s = 30^\circ C$ .

Couple adsorbants - adsorbats	n	K	$x_0$
Charbon actif bâtonnet - méthanol	1.45	11.515	0.23
Charbon actif bâtonnet - éthanol	2	26.813	0.19
Charbon actif bâtonnet - eau	1.71	19.013	0.09
Charbon actif granulé - méthanol	2	23.487	0.27
Charbon actif granulé - éthanol	2	21.196	0.26
Charbon actif granulé - eau	1.26	7.258	0.22
Gel de silice - eau	1.51	12.551	0.08

Si on compare la capacité maximale d'adsorption du CAG avec celle de CAB, il paraît clairement que le CAG adsorbe plus que le CAB vis-à-vis du même réfrigérant.

En ce qui concerne le paramètre "n", il est compris entre 1.26 et 2. D'après A.GIL et P. GRANGE [80] l'exposant "n" est lié avec le degré d'hétérogénéité du système de micropore, c'est-à-dire plus "n" est élevé, plus la structure du solide (adsorbant) est homogène. Nos résultats sont en accord avec ceux de divers chercheurs [69-81] qui ont obtenu des valeurs de "n" comprises entre 1 et 3,4.

#### 4.5.2. Comparaison des propriétés d'adsorption des couples étudiés

L'un des paramètres les plus importants qui guidera le choix du meilleur couple adsorbant/adsorbant est la capacité d'adsorption. A cet effet, nous avons reporté, sur la figure (4.3) l'évolution de rapports massiques de réfrigérant adsorbé en fonction de la température de l'adsorbant à une pression constante et donc à  $T_s$  constante et égale à 30 °C, pour chaque paire adsorbant/adsorbant étudié.

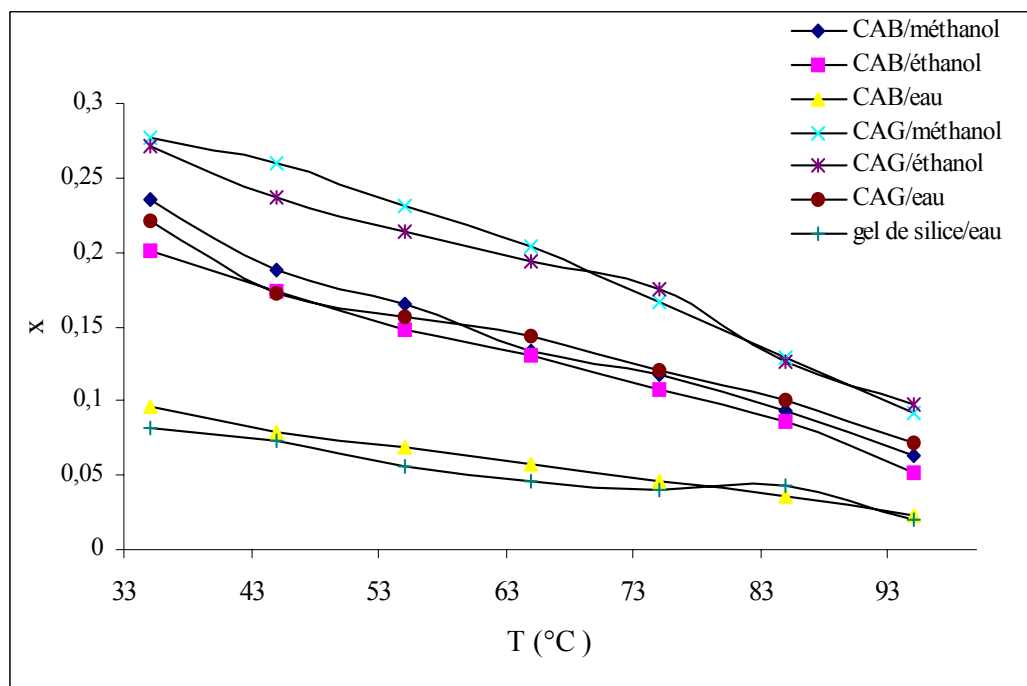


Figure 4.3 : Comparaison des capacités d'adsorption des couples adsorbants/adsorbats.

La figure montre clairement que les meilleurs résultats expérimentaux sont obtenus avec le charbon actif en grain (CAG) aussi bien avec le méthanol qu'avec l'éthanol comme adsorbant. Cependant, on note un léger avantage pour le méthanol. Par ailleurs, la variation de la masse d'adsorbant entre  $T=35^{\circ}\text{C}$  et  $T=95^{\circ}\text{C}$  est la plus importante pour ces deux

derniers couples, elle est d'environ  $0.185 \text{ kg.kg}^{-1}$ . Ce dernier paramètre est très important dans les systèmes de production de froid. On note qu'avec l'eau, les résultats sont moins bons. Pour le charbon actif en bâtonnet (CAB), les résultats obtenus avec le méthanol et l'éthanol sont comparables avec une variation de masse enregistrée de  $0.148 \text{ kg.kg}^{-1}$ . Pour le gel de silice, seul l'eau a été utilisée. Les résultats obtenus avec ce dernier couple sont du même ordre grandeur que ceux obtenus avec le couple CAB – eau.

Dans tous les cas, les résultats obtenus avec l'eau sont moins performants. Nous notons cependant, les difficultés expérimentales enregistrées avec le gel de silice comme adsorbant. En effet, la hauteur et la faible porosité du lit a fait que la vapeur d'eau ne circulait pas correctement et les résultats peuvent ne pas refléter les performances de cet adsorbant.

Les courbes comparatives (figure 4.3) ont permis de fixer notre choix sur le couple CAG - méthanol, en tenant compte bien sur du critère "capacité d'adsorption".

#### 4.5.3 Effet de la température de saturation sur les capacités d'adsorption

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats d'adsorption du couple charbon actif granule (CAG) – méthanol pour différentes valeurs de  $T_s$  et donc pour différentes pression. Les résultats sont présentés sur la figure (4.4).

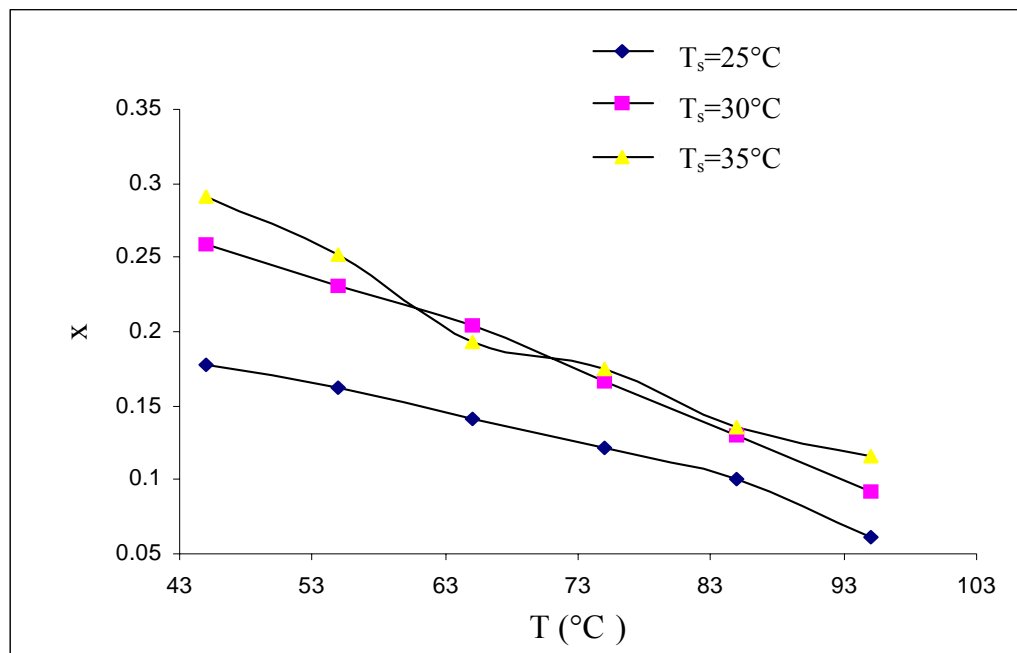


Figure 4.4 : Influence de  $T_s$  sur la capacité d'adsorption couple CAG –méthanol.

D'après la figure ci-dessus, on note que l'augmentation de  $T_s$  et donc de la pression, favorise l'adsorption.

#### 4.5.4. Coefficient de performance intrinsèque ( $COP_i$ )

On calcule le coefficient de performance intrinsèque pour chaque couple adsorbant / adsorbant étudié selon la définition suivante:

$$COP_i = \frac{Q_f}{Q_{fournie}} \quad (4.5)$$

avec

$Q_f$ : froid produit (kJ).

$Q_{fournie}$ : énergie apportée au système (kJ).

$$Q_f = \int_{mi}^{mf} L_v \left( \overline{T}_{evap} \right) dm \quad (4.6)$$

$$Q_{fournie} = \int_{Ti}^{Tf} \left( \left( m C_p \right)_{adsorbant} + \left( \overline{m C_p} \right)_{refrigerant} \right) dT + \int_{mi}^{mf} L_{des} \left( \overline{T} \right) dm \quad (4.7)$$

avec

$L_v$ : chaleur latente de vaporisation ( $kJ.kg^{-1}$ ).

$L_{des}$ : chaleur latente de désorption ( $kJ.kg^{-1}$ ).

$C_p$ : capacité calorifique ( $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ ).

$m$ : masse de réfrigérant adsorbé (kg).

$\overline{T}$ : température moyenne de l'adsorbant (K).

Pour la chaleur de désorption, on utilise l'expression suivante utilisée par de nombreux auteurs [22-49]:

$$L_{des} \left( \overline{T}_i \right) = 1.2 L_v \left( \overline{T}_i \right) \quad (4.8)$$

Les résultats obtenus pour le calcul du  $COP_i$  pour chaque couple adsorbants/ adsorbats, sont représentés dans le tableau (4.2) et les détails de calcul de ce dernier sont donnés en appendice B.



Tableau 4.2 : Coefficient de performance intrinsèque pour les différents couples adsorbants/adsorbats.

Couple adsorbant - adsorbat	Q <sub>fournie</sub> (kJ)	Q <sub>froid</sub> (kJ)	COP <sub>i</sub>
CAB - méthanol	18.432	8.99	0.487
CAB – éthanol	11.604	4.262	0.367
CAG – méthanol	10.244	5.647	0.551
CAG – éthanol	6.961	2.899	0.415
GS – eau	20.725	8.646	0.417

Le critère le plus important qui caractérise l'efficacité énergétique d'un couple est le coefficient de performance intrinsèque qui ne tient pas compte de l'installation [33].

D'après ce critère, le couple charbon actif granulé/méthanol s'impose comme le meilleur couple, ce qui confirme les résultats de l'adsorption.

#### 4.6. Détermination des propriétés physiques des adsorbants utilisés

##### 4.6.1. Masse volumique et porosité apparente

- ✓ On pèse une quantité  $m_{ad}$  d'adsorbant, puis on l'introduit dans une éprouvette graduée et on note le volume apparent.
- ✓ On verse l'eau jusqu'à noyer tout le volume d'adsorbant, et on note le volume d'eau versée.

On détermine la masse volumique  $\rho$  par l'expression suivante :

$$\rho_{\text{adsorbant}} \left( \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \right) = \frac{m_{\text{adsorbant}} \left( \text{kg} \right)}{V_{\text{adsorbant}} \left( \text{m}^3 \right)} \quad (4.9)$$

$$V_{\text{adsorbant}} = V_1 - V_2 \quad (4.10)$$

avec:

$V_1$  : volume apparent d'adsorbant ( $\text{m}^3$ ).

$V_2$  : volume de l'eau versé ( $\text{m}^3$ ).

La mesure de la porosité apparente  $\varepsilon$  de chaque adsorbant est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{eau versée}}}{V_{\text{apparent}}} = \frac{V_1}{V_2} \quad (4.11)$$

#### 4.6.2. Conductivité thermique

Le montage utilisé pour la détermination de la conductivité thermique, est illustré par la figure (4.5). Ce dernier comprend :

- 1- Un récipient en verre qui contient l'adsorbant (4), de conductivité thermique  $k_v = 0.78 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$  et d'épaisseur de paroi  $e = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ .
- 2- un bain thermostaté.
- 3- 3 thermocouples pour mesurer la température à différents points.

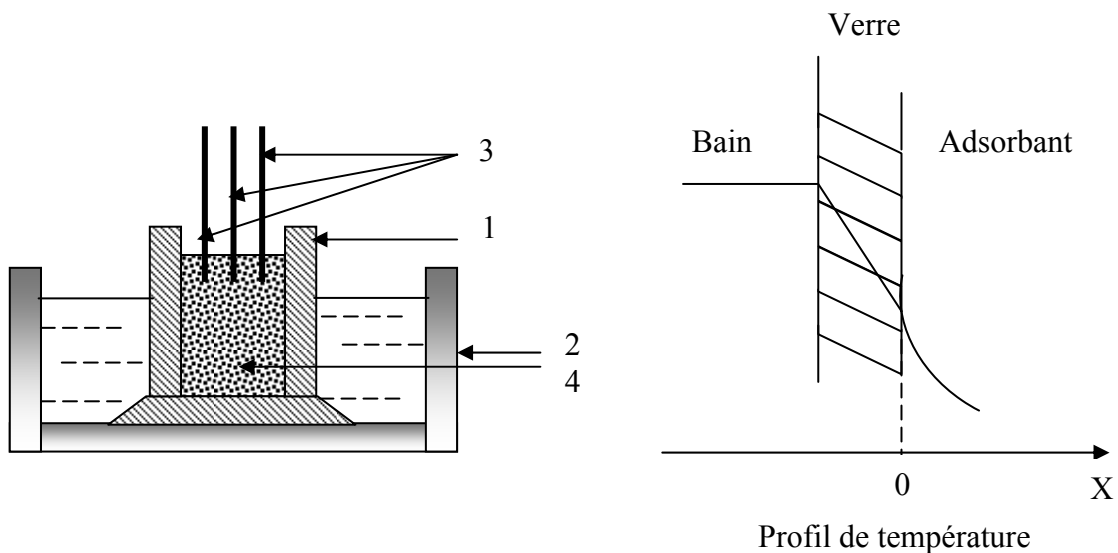


Figure 4.5 : Montage expérimental pour la détermination de la conductivité thermique.

##### 4.6.2.1. Principe

- ◆ on fixe la température du bain à  $T_{\text{ex}} = 70^\circ\text{C}$ .
- ◆ on remplit le récipient en verre avec l'adsorbant.
- ◆ On place les thermocouples à l'intérieur de l'adsorbant à 0 cm, 1 cm et 2.5 cm de la paroi.
- ◆ On note la température des thermocouples à  $t=0$ .
- ◆ On plonge le récipient dans le bain et on mesure les températures à des intervalles de temps réguliers.

La continuité du flux de chaleur à l'interface verre/adsorbant permet d'obtenir  $k_{ads}$ .

$$q = k_v \frac{T_{ex} - T_{in}}{e} = -k_{ads} (1 - \varepsilon) \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (4.12)$$

Donc l'expression de la conductivité thermique est donnée par la formule suivante :

$$k_{ads} = - \frac{k_v \frac{T_{ex} - T_{in}}{e_v}}{(1 - \varepsilon) \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0}} \quad (4.13)$$

avec :

$k_{ads}$ : conductivité thermique de l'adsorbant ( $W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ ).

$k_v$ : conductivité thermique du verre ( $W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ ).

$T_{ex}$  : température extérieure (bain,  $^{\circ}C$ ).

$T_{in}$  : température intérieure (paroi,  $^{\circ}C$ ).

$e_v$  : épaisseur du verre (m).

$\varepsilon$  : porosité du lit d'adsorbant.

Pour la détermination du gradient de température à l'interface, on trace pour chaque adsorbant la variation de la température en fonction de la distance à différents instants, et on calcule la pente à l'origine. Pour la valeur de  $k$  on prend la moyenne arithmétique des valeurs obtenues.

#### 4.6.3. Capacité calorifique

Pour mesurer la capacité calorifique des adsorbants, on dispose d'un calorimètre muni d'une résistance électrique, d'un voltmètre et un ampèremètre pour mesurer la puissance électrique fournie.

##### 4.6.3.1. Principe

On commence par trouver la masse équivalente en eau du calorimètre.

- ◆ On prend une masse donnée d'eau.
- ◆ On la place dans un calorimètre, on ferme ce dernier et on note la température initiale, on déclanche le chauffage et en même temps le chronomètre.

- ◆ On note l'intensité du courant et la différence de potentiel et après un certain temps on arrête le chauffage et on mesure la température à l'équilibre.

Pour la détermination de la capacité calorifique des adsorbants, on procède de la même façon en introduisant dans le calorimètre, une masse connue d'adsorbant et d'eau, un bilan thermique permet le calcul de la grandeur désirée.

#### 4.6.3.2. Calcul de la masse équivalente en eau du calorimètre

La masse équivalente du calorimètre est donnée par l'expression suivante :

$$(m_{\text{cal}} + m_{\text{eau}}) C_{p_{\text{eau}}} \Delta T = P_{\text{Elec}} \Delta t \quad (4.14)$$

avec :

$m_{\text{cal}}$  : masse équivalente en eau du calorimètre (kg).

$m_{\text{eau}}$  : masse d'eau introduite (kg).

$C_{p_{\text{eau}}}$  : capacité calorifique de l'eau ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$\Delta T$  :  $T_{\text{fi}} - T_{\text{i}}$ .

$T_{\text{fi}}$  : température d'équilibre finale ( $^{\circ}\text{K}$ ).

$T_{\text{i}}$  : température d'équilibre initiale ( $^{\circ}\text{K}$ ).

$P_{\text{Elec}} = I \cdot U$  (puissance électrique, W).

$I$  : intensité du courant électrique (A).

$U$  : tension du courant électrique (V).

$\Delta t$  : intervalle de temps.

Les valeurs de ces paramètres, ainsi que la masse équivalente en eau du calorimètre sont données en appendice B.

#### 4.6.3.3. Calcul de la capacité calorifique de l'adsorbant

La capacité calorifique est calculée à partir du bilan suivant :

$$\left[ (m_{\text{cal}} + m_{\text{eau}}) C_{p_{\text{eau}}} + m_{\text{adsorbant}} C_{p_{\text{adsorbant}}} \right] \Delta T = P_{\text{Elec}} \Delta t \quad (4.15)$$

Les valeurs des propriétés physiques des adsorbants étudiés sont regroupées dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3 : Propriétés physiques des adsorbants, déterminées expérimentalement.

Adsorbant	$\rho \cdot 10^{-3}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\varepsilon$	k (W.m <sup>-1</sup> . °C <sup>-1</sup> )	Cp (j.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Charbon actif bâtonnet	1,046	0,52	14,27	288
Charbon actif granulé	0,87	0,7	24,8	490
Gel de silice	1,49	0,48	17,59	380

## CHAPITRE 5

### MODELISATION D'UN REFRIGERATEUR SOLAIRE A ADSORPTION

#### 5.1. Description de la machine modélisée

La machine solaire à adsorption à cycle intermittent étudiée est représentée par la figure (5.1) :

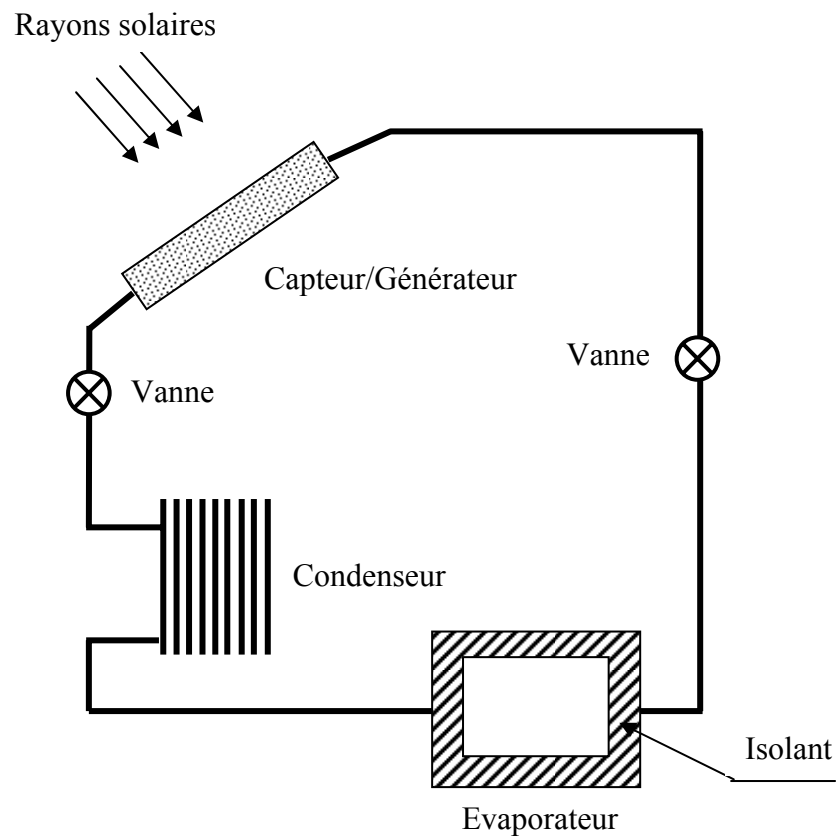


Figure 5.1 : Schéma de la machine frigorifique solaire à adsorption.

L'installation comporte les éléments suivants :

### 5.1.1. Capteur/Générateur

Le capteur, élément essentiel de la machine, est un boîtier métallique d'une surface de  $0.8 \text{ m}^2$  et d'une épaisseur de 5 cm (figure 5.2).

L'adsorbant est reparti dans le capteur entre 10 compartiments rectangulaires formés de plaques perforées (figure 5.3). Ces plaques qui sont des ailettes, jouent le rôle de pont thermique entre la plaque absorbeur et la plaque du fond et permettent d'assurer une bonne tenue mécanique du système au vide. Les perforations des plaques permettent le passage et la circulation de la vapeur de réfrigérant.

Les compartiments sont séparés par des couloirs de 2 cm de large, pour faciliter la circulation du réfrigérant sans résistance.

La vitre qui représente la face avant du capteur permet par effet de serre, une bonne absorption du rayonnement solaire.

Pour limiter les pertes thermiques, le capteur est isolé pendant le jour (phase de désorption). Durant la nuit, l'isolation est enlevée en partie afin d'assurer un bon refroidissement (phase d'adsorption).

Le capteur solaire est incliné par rapport à l'horizontale et orienté vers le sud (l'Algérie se trouvant dans l'hémisphère nord). Plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude de la position optimale d'un capteur solaire. Une étude faite par AGGOUR [82] a montré que, pour une utilisation annuelle d'un capteur fixe, le maximum d'énergie reçue correspond à une inclinaison égale à la latitude du lieu.

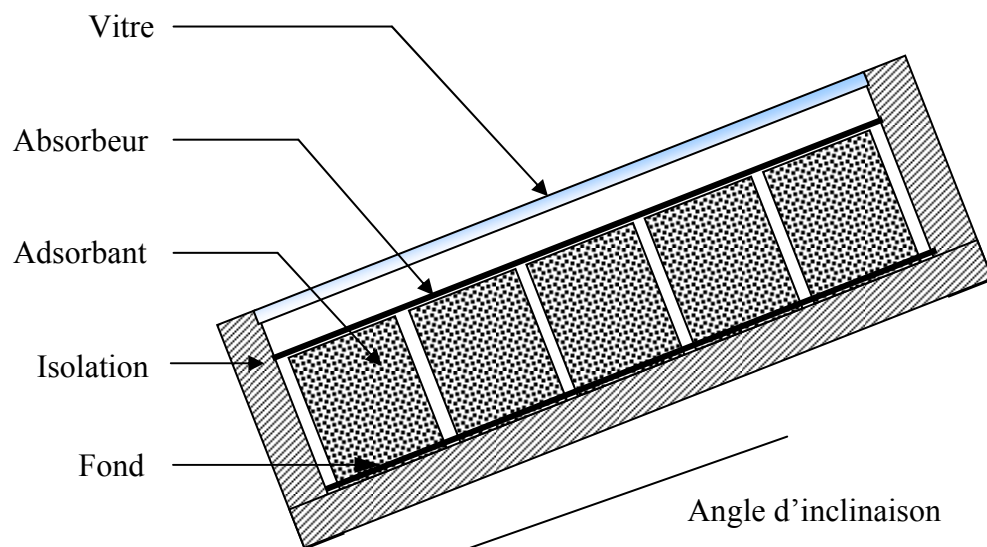


Figure 5.2 : Coupe du capteur solaire.

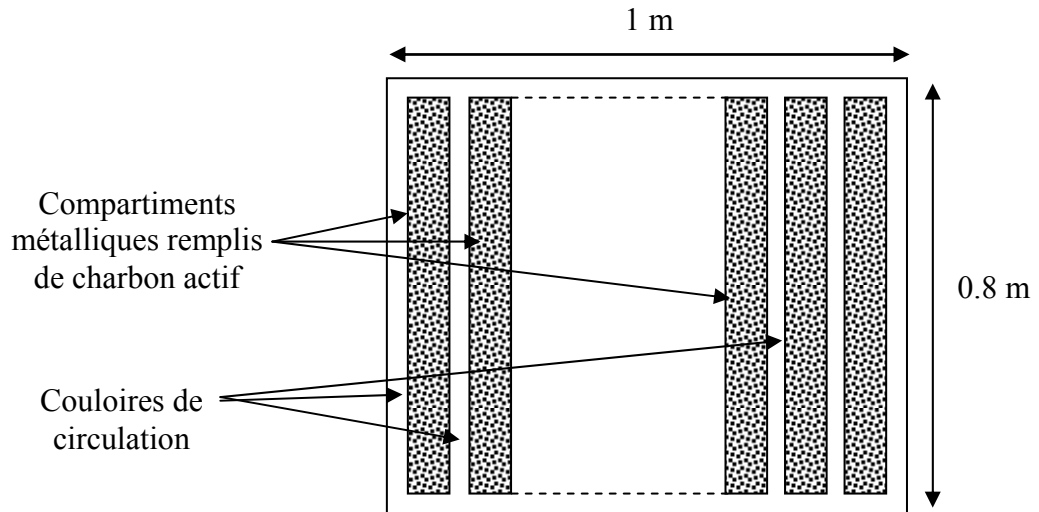


Figure 5.3 : Schéma descriptif du capteur plan.

### 5.1.2. Evaporateur

L'évaporateur (figure 5.4), est un boîtier en cuivre d'une surface d'échange de  $0.06 \text{ m}^2$ , avec des ailettes placées à l'intérieur pour assurer la tenue mécanique au vide.

L'évaporateur est muni d'une entrée et d'une sortie afin de communiquer avec le reste de l'installation. Plus de détails concernant l'évaporateur sont donnés en appendice D.

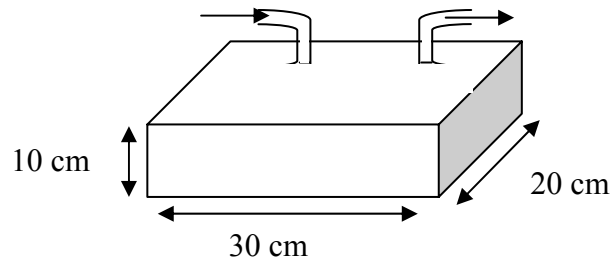


Figure 5.4 : Schéma de l'évaporateur.

Pour le condenseur, on a choisi un condenseur à air (convection naturelle), qui fonctionne à la température de l'air ambiant (efficacité maximale).

### 5.2. Formulation mathématique

Le modèle globale de notre machine repose sur l'interconnexion par voie massique ou thermique de ces trois composants : le capteur/adsorbeur, le condenseur et l'évaporateur. Avant d'écrire les bilans d'énergie, on rappelle les points suivants:



- L'installation fonctionne avec un cycle intermittent jour/nuit ; le capteur est relié au condenseur durant le jour, et à l'évaporateur durant la nuit.
- Le transfert de chaleur entre la vitre et l'absorbeur se fait par convection et par rayonnement.
- Le fond du capteur est isolé de l'extérieur durant le jour et échange de la chaleur avec le milieu ambiant durant la nuit.

### 5.2.1. Hypothèses

Afin de développer un modèle mathématique de notre machine frigorifique, des hypothèses ont été faites, sans pour autant réduire l'importance de notre modèle.

Les équations générales de transfert de chaleur sont écrites en tenant compte des hypothèses simplificatrices suivantes:

- Les conduites entre le capteur et le condenseur ou l'évaporateur n'introduisent aucune perte de charge.
- On néglige le gradient transversal de température.
- On néglige les pertes thermiques sur le fond et sur les côtés (bonne isolation).
- Toutes les grandeurs physiques sont indépendantes de la température sauf la masse d'adsorbat, les coefficients d'échanges de chaleur par convection, la chaleur de désorption et la chaleur de vaporisation.
- Le régime est quasi-stationnaire.
- Les trois phases sont considérées comme étant, à chaque instant, en équilibre thermodynamique (le transfert de masse dans le lit d'adsorbant est négligé).
- Les pertes de charge sont négligeables dans le milieu poreux.
- Le condenseur à air est supposé à température ambiante à chaque instant.

Pour notre étude, on propose deux modèles différents, dans lesquels on décrit l'évolution des transferts de chaleur et de masse dans la machine au cours du temps.

### 5.2.2. Modèle I

C'est le modèle le plus simple ; dans ce dernier le capteur est divisé en 2 éléments (figure 5.5) supposées à température uniforme: le vitrage et le capteur/générateur.

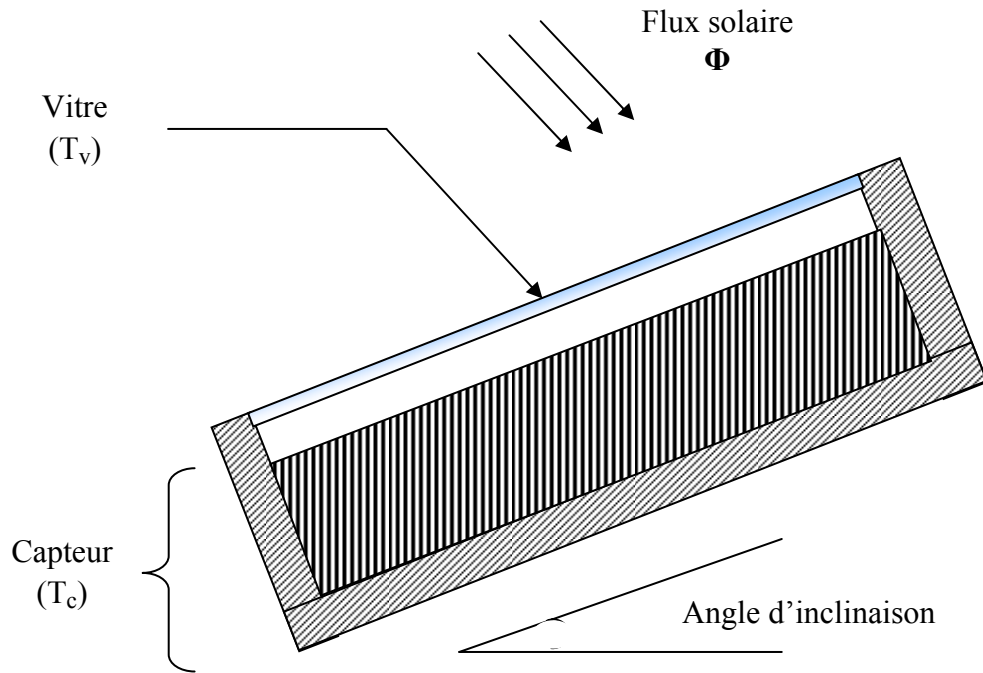


Figure 5.5 : Bilan d'énergie sur le capteur.

Le processus de transfert de chaleur et de masse pour chaque élément peut être décrit par le système d'équation suivant :

➤ Fonctionnement du jour:

Vitrage

$$\begin{aligned} (M C_p)_v \frac{dT_v}{dt} = & h_{va} S (T_c - T_v) + \sigma S \frac{[(T_c + 273)^4 - (T_v + 273)^4]}{\frac{1}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_v} - 1} \\ & - h_{vb} S (T_v - T_{am}) - \sigma S \epsilon_v [(T_v + 273)^4 - (T_{am} + 273)^4] \end{aligned} \quad (5.1)$$

Capteur

$$\begin{aligned} \left[ \sum_{i=1}^3 (M C_p)_i \right]_c \frac{dT_c}{dt} = & \overline{\tau \alpha \phi} S - \sigma S \frac{[(T_c + 273)^4 - (T_v + 273)^4]}{\frac{1}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_v} - 1} \\ & - h_{va} S (T_c - T_v) + L_{des} (T_c) \left( \frac{dm}{dt} \right)_c \end{aligned} \quad (5.2)$$

➤ Fonctionnement de nuit:

### Le vitrage

C'est la même que (5.1).

### Le capteur

$$\left[ \sum_{i=1}^3 (M C_p)_i \right]_c \frac{dT_c}{dt} = -\sigma S \frac{[(T_c + 273)^4 - (T_v + 273)^4]}{\frac{1}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_v} - 1} - h_{va} S (T_c - T_v) - h_f S (T_c - T_{am}) + L_{des}(T_c) \left( \frac{dm}{dt} \right)_c \quad (5.3)$$

### L'évaporateur

$$\left[ (M C_p)_{ev} + (m C_p)_{ref} \right] \frac{dT_{ev}}{dt} = - L_v(T_{ev}) \left( \frac{dm}{dt} \right)_{ev} \quad (5.4)$$

$$\text{et } \left( \frac{dm}{dt} \right)_c = - \left( \frac{dm}{dt} \right)_{ev} \quad (5.5)$$

avec :

S : surface du capteur.

$\sigma$ : constante de STEFAN-BOLTZMAN.

$\epsilon_a$  : émissivité de l'absorbeur.

$\epsilon_v$  : émissivité du vitrage.

$m_c$  : masse de réfrigérant adsorbé dans le capteur.

$m_{ev}$  : masse de réfrigérant dans l'évaporateur.

$\Phi$  : densité de flux de chaleur reçu par rayonnement solaire.

$\bar{\tau\alpha}$ : produit moyen de la transmittivité du verre et de l'absorptivité de l'absorbeur.

$h_{va}$  : coefficient de transfert de chaleur par convection entre l'absorbeur et le vitrage.

$h_f$  : coefficient de transfert de chaleur par convection entre la plaque du fond et l'air ambiant.

$h_{vb}$  : coefficient de transfert de chaleur par convection entre le vitrage et l'air ambiant.

$T_{am}$  : température ambiante.

### 5.2.3. Modèle II

Pour pouvoir rendre compte du fonctionnement du capteur et spécifiquement de l'adsorbant, on doit prendre en considération le transfert de chaleur par conduction au sein du lit d'adsorbant avec les différentes parties métalliques (absorbeur, ailettes et le fond).

Pour le deuxième modèle, le capteur est divisé en cinq éléments à savoir:

- ◆ Le vitrage ( $T_v$ ).
- ◆ La plaque avant ou l'absorbeur ( $T_{ab}$ ).
- ◆ Le lit d'adsorbant ( $T_{ch}$ ).
- ◆ Parties métalliques internes (ailettes,  $T_{ai}$ ).
- ◆ La plaque arrière ou le fond ( $T_f$ ).

Les équations des bilans d'énergies pour le modèle II sont décrites comme suit :

➤ Fonctionnement du jour:

#### Vitrage

$$\begin{aligned} (M C_p)_v \frac{dT_v}{dt} = & h_{va} S (T_a - T_v) + \sigma S \left[ \frac{(T_a + 273)^4 - (T_v - 273)^4}{\frac{1}{\varepsilon_a} + \frac{1}{\varepsilon_v} - 1} \right] \\ & - h_{vb} S (T_v - T_{am}) - \sigma S \varepsilon_v \left[ (T_v + 273)^4 - (T_{am} + 273)^4 \right] \end{aligned} \quad (5.6)$$

#### Absorbeur

$$\begin{aligned} (M C_p)_a \frac{dT_a}{dt} = & \frac{\tau \alpha}{\tau \alpha} \phi S - \sigma S \left[ \frac{(T_a + 273)^4 - (T_v + 273)^4}{\frac{1}{\varepsilon_a} + \frac{1}{\varepsilon_v} - 1} \right] - h_{va} S (T_a - T_v) \\ & - \frac{k_c (1 - \varepsilon) S_c}{e/2} (T_a - T_{ch}) - \frac{k_m S_m}{e/2} (T_a - T_{ai}) \end{aligned} \quad (5.7)$$

#### Lit d'adsorbant

$$\begin{aligned} \left[ (M C_p)_{ch} + m C_{pm} \right] \frac{dT_{ch}}{dt} = & \frac{k_c (1 - \varepsilon) S_c}{e/2} (T_a - T_{ch}) + \frac{k_c (1 - \varepsilon) S_a}{\ell / 2} (T_{ai} - T_{ch}) \\ & + \frac{k_c (1 - \varepsilon) S_c}{e/2} (T_f - T_{ch}) + L_{des} (T_{ch}) \left( \frac{dm}{dt} \right)_c \end{aligned} \quad (5.8)$$

#### Parties métalliques (ailettes)

$$(M C_p)_{ai} \frac{dT_{ai}}{dt} = \frac{k_m S_m}{e/2} (T_a - T_{ai}) - \frac{k_m S_m}{e/2} (T_{ai} - T_f) - \frac{k_c (1 - \varepsilon) S_a}{\ell / 2} (T_{ai} - T_{ch}) \quad (5.9)$$

Fond du capteur

$$(MC_p)_f \frac{dT_f}{dt} = \frac{k_m S_m}{e/2} (T_{ai} - T_f) - \frac{k_c (1 - \varepsilon) S_c}{e/2} (T_f - T_{ch}) \quad (5.10)$$

➤ Fonctionnement de nuit:

Pour le vitrage, l'absorbeur, le lit d'adsorbant et la partie métallique c'est le même bilan que pour le fonctionnement de jour (avec  $\overline{\tau\alpha\phi} = 0$ ). Pour le fond et l'évaporateur, on a :

Fond du capteur

$$(MC_p)_f \frac{dT_f}{dt} = \frac{k_m S_m}{e/2} (T_{ai} - T_f) - \frac{k_c (1 - \varepsilon) S_c}{e/2} (T_f - T_{ch}) - h_f S (T_f - T_{am}) \quad (5.11)$$

L'évaporateur

$$\left[ (MC_p)_{ev} + (m.C_p)_{ref} \right] \frac{dT_{ev}}{dt} = - L_v(T_{ev}) \left( \frac{dm}{dt} \right)_{ev} \quad (5.12)$$

$$\left( \frac{dm}{dt} \right)_c = - \left( \frac{dm}{dt} \right)_{ev} \quad (5.13)$$

avec :

e : épaisseur du lit d'adsorbant ( capteur).

ℓ : largeur des compartiments à adsorbant.

S<sub>a</sub> : surface des ailettes.

S<sub>c</sub> : section occupée par l'adsorbant (section des compartiments).

S<sub>m</sub> : section des ailettes (transversale).

k<sub>c</sub> : conductivité thermique de l'adsorbant.

k<sub>m</sub> : conductivité thermique du métal.

5.2.4. La cinétique de désorption

Pour décrire la loi de variation de la masse du réfrigérant adsorbée m (kg d'adsorbat/kg d'adsorbant) en fonction de la température, nous avons retenu dans notre travail le modèle d'adsorption de D-A, dont les paramètres sont déterminés expérimentalement (chapitre 4).

$$m(T_c, T_s) = m_0 \exp \left[ -K \left( \frac{T_c + 273}{T_s + 273} - 1 \right)^n \right] \quad (5.14)$$

avec :

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{m.K.n}{T_s + 273} \left[ \frac{T_c + 273}{T_s + 273} - 1 \right]^{n-1} \frac{dT_c}{dt} + \frac{m.K.n.(T_c + 273)}{(T_s + 273)^2} \left[ \frac{T_c + 273}{T_s + 273} - 1 \right]^{n-1} \frac{dT_s}{dt} \quad (5.15)$$

Nous rappelons que  $T_s$  est la température de saturation qui correspond à la pression  $P$  qui règne dans le système.

En l'absence de gaz non condensable, la pression dans le système correspond à la pression du réfrigérant qui est imposée par la température la plus basse dans le système à savoir, la température du condenseur (ou la température ambiante,  $T_s = T_{am}$ ) durant le jour et la température de l'évaporateur durant la nuit ( $T_s = T_{ev}$ ). Donc aux équations de conservation et de transfert, s'ajoute l'équation d'état de D-A.

### 5.3. Détermination des paramètres intervenant dans le bilan

#### 5.3.1. Coefficient d'échange de chaleur par convection [83]

L'échange de chaleur dans le capteur, se fait par rayonnement et par convection avec l'air ambiant par l'intermédiaire du vitrage et du fond.

##### 5.3.1.1. Coefficient d'échange de chaleur entre la vitre et l'air ambiant $h_{vb}$

WATMUFF et al proposent l'expression suivante:

$$h_{vb} = 2.8 + 3 V \quad \left( W / m^2 \text{ } ^\circ C \right) \quad (5.16)$$

avec:

$V$ : vitesse du vent (m/s).

##### 5.3.1.2. Coefficient d'échange de chaleur entre la vitre et l'absorbeur $h_{va}$

Nous utilisons la corrélation ci-dessous, proposé par HOLLANDS et al, valable pour une plaque inclinée:

$$Nu = \frac{h_{va}L}{k} = 1 + 1.44 \left[ 1 - \frac{1708(\sin 1.8\beta)^{1.6}}{Ra \cdot \cos\beta} \right] \left[ 1 - \frac{1708}{Ra \cdot \cos\beta} \right]^{\oplus} + \left[ \left( \frac{Ra \cdot \cos\beta}{5830} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{\oplus} \quad (5.17)$$

Le terme  $\oplus$  indique que si l'expression entre crochets est négative, elle doit être prise égale à zéro.

$$\text{avec : } Ra = \frac{g\beta'\Delta TL^3 Pr}{\nu^2} \quad (5.18)$$

Nu : nombre de NUSSELT.

Ra : nombre de RAYLEIGH.

Pr : nombre de PRANDTL.

$\beta$ : l'angle d'inclinaison avec:  $0^\circ \leq \beta \leq 75^\circ$ .

L : longueur caractéristique du système (distance vitre - absorbeur).

$\beta'$ : coefficient de dilatation cubique de l'air (pour un gaz parfait).

$$\beta' = \frac{1}{T} = \frac{2}{T_v + T_c} \quad \text{et} \quad \Delta T = |T_v - T_c|$$

### 5.3.1.3. Coefficient d'échange de chaleur entre le fond et l'air ambiant $h_f$ (la nuit)

$$Nu = \frac{h_f L'}{k} = \left( 0.825 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{\left[ 1 + \left( \frac{0.492}{Pr} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \right)^2 \quad (5.19)$$

$$\text{avec: } Ra = \frac{g |T_c - T_{am}| L'^3 \beta'}{a\nu} \quad (5.20)$$

$$\beta' = \frac{1}{T} = \frac{2}{T_c + T_{am}} \quad (\text{Modèle I})$$

$$L' = \frac{4 S_f}{P}$$

avec:

a : diffusivité thermique

L' : longueur caractéristique du système.

P : périmètre du fond.

S<sub>f</sub> : surface du fond.

### 5.3.2. Calcul de la chaleur spécifique moyenne

$$\left[ \sum_{i=1}^3 (MC_p)_i \right]_c = (MC_p)_{\text{mét}} + (MC_p)_{\text{ads}} + (mC_p)_{\text{réf}} \quad (5.21)$$

avec :

$(MC_p)_{\text{mét}}$  : Le produit de la masse de la partie métallique (l'absorbeur, les ailettes et le fond) et de sa chaleur spécifique.

$(MC_p)_{\text{ads}}$  : Le produit de la masse de l'adsorbant et de sa chaleur spécifique.

$(mC_p)_{\text{réf}}$  : Le produit de la masse de réfrigérant et de sa chaleur spécifique, qui est variable car elle dépend de la température de l'adsorbant ainsi que de la pression dans le système.

### 5.3.3. Propriétés physiques et thermodynamiques

Le modèle nécessite le calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des matériaux et des fluides impliqués. Les caractéristiques de certains d'entre eux varient de façon non négligeable en fonction de la température, et des corrélations décrivant ces variations sont donc nécessaires.

Les propriétés des différents matériaux, des adsorbants ainsi que des réfrigérants utilisés ( $\rho$ ,  $C_p$ ,  $k$ ...) sont prises constantes et sont données en appendice C.

#### 5.3.3.1. L'expression de la chaleur latente de désorption

D'après BOUBAKRI et BOUGARD [22-49], la chaleur latente de désorption est de 20% supérieure à la chaleur latente de vaporisation. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$L_{\text{des}} = 1.2 L_v \quad (5.22)$$

Pour le méthanol ( $T < 450$  °K):

$$L_v = 643984.176 + 4741.583 T_c - 10.1045898 T_c^2 + 1.12826727 \cdot 10^{-4} T_c^3 \quad (5.23)$$

$T_c$  : température de l'adsorbant, exprimée en Kelvin.

$L_v$  : chaleur latente de vaporisation du réfrigérant (méthanol) [84], exprimée en J/kg.



### 5.3.3.2. Propriétés physiques de l'air [85]

- Conductivité thermique

$$k(\text{W/m}^\circ\text{K}) = 0.00389 + 0.0000742 T \quad (5.24)$$

- Masse volumique

$$\rho (\text{kg/m}^3) = 3.1377 - 0.009088T + 8.5779 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (5.25)$$

- Viscosité cinématique

$$\nu (\text{m}^2/\text{s}) = -0.0000357088 + 2.2644 \cdot 10^{-7} T - 1.834285 \cdot 10^{-10} T^2 \quad (5.26)$$

- Expression du nombre de Prandtl

$$\text{Pr} = 0.8314857142 - 0.000574 T + 5.42857142 \cdot 10^{-7} T^2 \quad (5.27)$$

Les Corrélations sont valables dans le domaine de température (250°K-450°K).

### 5.4. Données solaires

Pour évaluer les performances de la machine il est nécessaire de connaître les données climatiques du site choisi, en particulier l'éclairement reçu par le capteur incliné et la température ambiante à chaque instant.

#### 5.4.1. Calcul du flux solaire absorbé

Parmi les principales composantes d'un capteur solaire, on a l'absorbeur et le vitrage. Le premier souvent peint en noir est conçu de manière à absorber le maximum de radiations issues du soleil. Le vitrage permet, par son opacité aux radiations infrarouges et sa transparence aux autres radiations, d'assurer un effet de serre qui augmente la quantité d'énergie absorbée.

Le flux de chaleur absorbé est obtenu en multipliant le flux reçu par le produit effectif de la transmittivité du verre et de l'absorptivité de l'absorbeur.

Pour le calcul de ce flux absorbé, on doit prendre en considération le flux solaire diffus par le ciel, celui diffus par le sol et le flux direct. Par ailleurs, on doit tenir compte de l'effet de serre du au réflexions multiples sur le vitrage et l'absorbeur à l'intérieur du capteur ainsi que de la direction variable du soleil.

Le flux solaire absorbé sur une surface inclinée d'un angle  $\beta$  par rapport à l'horizontale est donné par [14]:

$$(\overline{\tau\alpha}) \phi = R_b \underbrace{(\tau\alpha)_d (H - H_d)}_{\text{direct}} + H_d \underbrace{\left( \frac{1 + \cos\beta}{2} \right)}_{\text{diffus par le ciel}} (\tau\alpha)_c + H\rho_s \underbrace{(\tau\alpha)_s \left( \frac{1 - \cos\beta}{2} \right)}_{\text{diffus par le sol}} \quad (5.28)$$

avec:

$H$  : flux solaire horaire global (sur un plan horizontal).

$H_d$  : flux solaire horaire diffus (sur un plan horizontal).

$R_b$  : facteur d'inclinaison.

$\rho_s$  : coefficient de réflexion du sol (albédo).

$(\tau\alpha)_d, (\tau\alpha)_c, (\tau\alpha)_s$ : les produits de la transmittivité et de l'absorptivité pour les rayonnements direct et diffus par le ciel et le sol.

#### 5.4.2. Calcul de la température ambiante

LAZZARIN [86], a proposé deux relations qui sont utilisées pour le calcul de la température ambiante en fonction des la températures minimale, maximale et moyennes, une pour la partie croissante (matin) et l'autre pour la partie décroissante (après midi).

➤ Partie croissante:

$$T_{am} = \frac{T_{max} + T_{min}}{2} - \frac{T_{max} - T_{min}}{2} \cos \left( \frac{t - t_1}{t_{max} - t_1} \pi \right) \quad (5.29)$$

avec:  $t_1 < t < t_{max}$

➤ Partie décroissante:

$$T_{am} = T_2 + (T_{max} - T_2) \cos \left( \frac{t - t_{max}}{t_2 - t_{max}} \pi \right) \quad (5.30)$$

$$\text{et } T_2 = \frac{24T_{moy} - \left( \frac{T_{max} + T_{min}}{2} \right) (t_{max} - t_1)}{(t_2 - t_{max})} \quad (5.31)$$

avec:  $t_{max} < t < t_2$

$t_{max}$  : l'heure solaire ou la température est maximale.

$t$  : temps solaire .

$t_1$  : heure du lever de soleil du jour concerné.

$t_2$  : heure du lever de soleil du jour d'après.

$T_{\max}$  : température maximale.

$T_{\min}$  : température minimale.

$T_{\text{moy}}$  : température moyenne.

### 5.5. Programme de résolution

A partir des équations des bilans d'énergie, nous mettons en œuvre un programme informatique permettant de simuler le comportement thermique de notre machine frigorifique.

Ce programme écrit sous MATLAB, se compose d'un programme principal et de plusieurs sous – programme.

Dans le programme principal, sont introduites les données fixes et quelques données variables. Ces données concernent les dimensions, les propriétés physiques, le site géographique, le pas de temps et les conditions initiales.

Les sous programmes permettent :

- Le calcul de la température ambiante.
- Le calcul du produit  $(\tau\alpha)$  et du flux solaire absorbé.
- Le calcul des propriétés physiques des fluides et des coefficients de transfert de chaleur par convection.
- La résolution du système d'équations.

#### 5.5.1. Système d'équations

Nous avons donc, pour le modèle I un système de 3 équations différentielles et de l'équation d'état pour le fonctionnement de nuit. Les équations différentielles sont non linéaires du fait de la présence des paramètres non constants ( $h_c$ ,  $m$ ,  $L_{\text{des}}$ ,  $(\tau\alpha\Phi)$  et  $T_{\text{am}}$ ). Pour le modèle II, le système est composé de 6 équations différentielles et de l'équation d'état.

En résumé, on a un système d'équations fortement non linéaire et couplées ; la résolution sera effectuée à l'aide d'une méthode itérative, afin d'obtenir les profils de températures dans la machine frigorifique et par la suite étudier l'influence des paramètres de conception sur ses performances.

### 5.5.2. Méthode de résolution

Le choix d'une méthode numérique n'est pas évident. En raison des caractéristiques de notre problème, nous avons choisi la méthode de Newton pour la résolution après avoir assimilé les dérivées à des différences finies avec un pas de temps fixe.

Pour des équations de la forme :

$$\frac{dY}{dt} = F(Y, t) \quad (5.32)$$

avec  $Y$  et  $F$  des vecteurs.

Le système devient :

$$\frac{\Delta Y}{\Delta t} = \frac{Y^{i+1} - Y^i}{\Delta t} = F(\bar{Y}, t) \quad \text{avec} \quad \bar{Y} = \frac{Y^{i+1} + Y^i}{2} \quad (5.33)$$

Les  $Y^{i+1}$  sont les inconnues.

Les équations du modèle I (jour) deviennent :

➤ Vitre

$$\begin{aligned} \left( M C_p \right)_v \frac{T_v^{i+1} - T_v^i}{\Delta t} = h_{va} (\bar{T}_c, \bar{T}_{am}) S (\bar{T}_c - \bar{T}_v) + \sigma S \frac{\left[ (\bar{T}_c + 273)^4 - (\bar{T}_v - 273)^4 \right]}{\frac{1}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_v} - 1} \\ - h_{vb} S (\bar{T}_v - \bar{T}_{am}) - \sigma S \epsilon_v \left[ (\bar{T}_v + 273)^4 - (\bar{T}_{am} + 273)^4 \right] \end{aligned} \quad (5.34)$$

➤ Capteur

$$\begin{aligned} \left[ \sum_{i=1}^3 \left( M C_p \right)_i \right]_c \frac{T_c^{i+1} - T_c^i}{\Delta t} = \tau \alpha \phi S - \sigma S \frac{\left[ (\bar{T}_c + 273)^4 - (\bar{T}_v + 273)^4 \right]}{\frac{1}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_v} - 1} \\ - h_{va} S (\bar{T}_c - \bar{T}_v) + L_{des} \frac{(\bar{T}_c)^{m^{i+1}} - m^i}{\Delta t} \end{aligned} \quad (5.35)$$

avec :

$$m^i = m_0 \exp \left[ -K \left( \frac{T_c^i}{T_s^i} - 1 \right)^n \right] \quad (5.36)$$

#### 5.5.2.1. Algorithme de calcul [87]

La méthode de résolution est la méthode de Newton qui consiste à résoudre un système d'équations algébriques de la forme :

$$G(Y)=0 \quad (5.37)$$

Y et G sont des vecteurs.

L'algorithme de la méthode est donnée par :

$$Y^{k+1} = Y^k - J^{-1}(Y^k).G(Y^k) \quad (5.38)$$

k : pas d'itération.

J : matrice jacobienne de G donnée par :

$$J(Y) = \begin{bmatrix} \partial G_1 / \partial Y_1 & \partial G_1 / \partial Y_2 \dots \partial G_1 / \partial Y_n \\ \partial G_2 / \partial Y_1 & \partial G_2 / \partial Y_2 \dots \partial G_2 / \partial Y_n \\ \partial G_n / \partial Y_1 & \partial G_n / \partial Y_2 \dots \partial G_n / \partial Y_n \end{bmatrix} \quad (5.39)$$

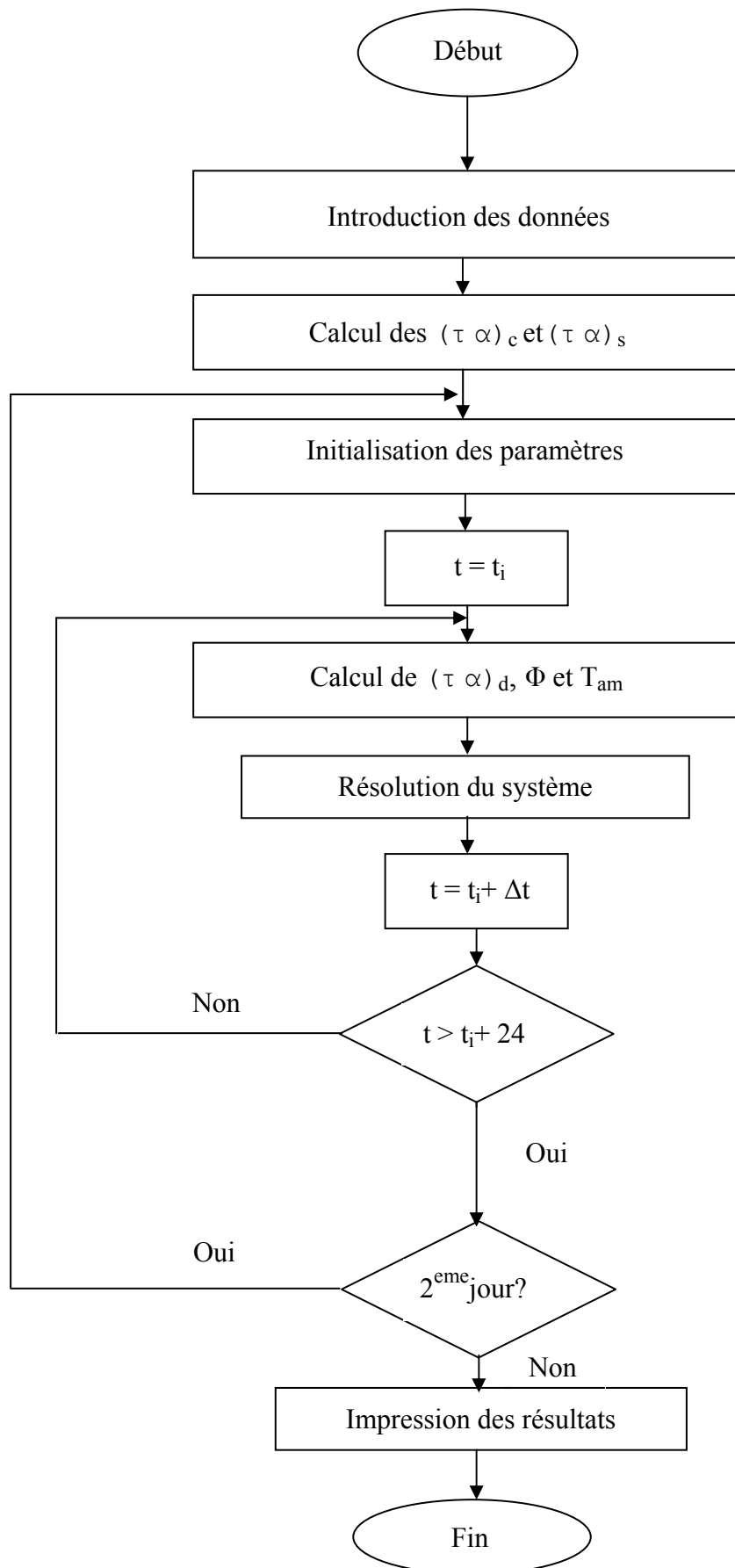
La méthode consiste à se donner une série de valeurs des  $Y^k$  pour initier l'itération et calculer les  $Y^{k+1}$ . L'itération est arrêtée lorsque on aura :

$$\left| Y^{k+1} - Y^k \right| \leq \psi \quad (5.40)$$

avec :

$\psi$  : Précision recherchée.

Cette méthode converge assez rapidement et si dans notre problème, on prend un pas de temps faible, la précision des résultats sera appréciable.

5.5.3. Organigramme de résolution

## CHAPITRE 6

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

Avant de procéder à la présentation des résultats, il est nécessaire de préciser les hypothèses et les paramètres opératoires, ainsi que les sites géographiques choisis et les données météorologiques correspondantes.

#### 6.1. Hypothèses et paramètres opératoires

- Le lever du soleil est pris comme instant initial pour le démarrage du processus.
- La masse initiale de réfrigérant dans le lit d'adsorbant est égale à la masse maximale adsorbable.
- Le coucher du soleil représente le moment d'ouverture de la vanne entre le capteur et l'évaporateur.
- L'évaporateur a pour température initiale  $T_{ev}=15^{\circ}\text{C}$  (au coucher du soleil).
- Pour les premiers résultats du modèle I et du modèle II, on a travaillé avec le couple charbon actif granulé (CAG)/méthanol considéré comme étant le meilleur couple d'après notre étude expérimentale.
- La vitesse du vent a été prise égale à zéro dans toutes nos simulations ( $V=0$  m/s).
- Le temps considéré dans ce travail est le temps solaire (TS), pour lequel midi correspond à la position du soleil au zénith.

#### 6.2. Données météorologiques

Pour notre simulation numérique, nous avons choisi les données climatiques de deux sites algériens :

- Alger, ville côtière de latitude  $36.43^{\circ}$  nord et de longitude  $3.15^{\circ}$  est, caractérisée par un climat de type méditerranéen humide.
- Adrar, ville saharienne de latitude  $27.53^{\circ}$  nord et de longitude  $0.17^{\circ}$  ouest, caractérisée par un climat de type présaharien sec et chaud.

Les données utilisées correspondent à deux journées types qui sont le 11 janvier et le 11 juin, elles sont fournies par l'Atlas Solaire [88]. Les flux global et diffus reçus sur

une surface horizontale par tranche horaire sont données en appendice C, la température ambiante est calculée par la formule de LAZZARIN [86] à partir des valeurs minimale, maximale et moyennes qui sont fournies. On note que le modèle développé nous permet de faire les calculs pour n'importe quelle journée de l'année.

Un sous programme nous permet de calculer à chaque instant, le flux solaire absorbé par le capteur/générateur en tenant compte de l'orientation du soleil et de l'inclinaison de ce dernier.

### 6.2.1. Flux solaire absorbé et température ambiante

Les figures (6.1) et (6.2), montrent les variations journalières du flux solaire absorbé reçu par une surface inclinée par rapport à l'horizontale ainsi que l'évolution des températures ambiantes pour les deux sites.

On remarque que le flux solaire absorbé augmente depuis le lever du soleil jusqu'à atteindre un maximum vers midi, puis décroît de façon symétrique jusqu'au coucher du soleil. La température ambiante croît rapidement jusqu'à atteindre un maximum vers 13 h en hiver (janvier) et vers 14 h en été (juillet), puis décroît lentement jusqu'au lever du soleil le lendemain.

L'écart de température entre juillet et janvier est plus important à Adrar qu'à Alger, ce qui s'explique par la différence de climat des deux sites.

Pour la journée du 11 janvier le maximum du flux est d'environ  $690 \text{ W/m}^2$  pour Adrar et de  $840 \text{ W/m}^2$  pour Alger, tandis que pour la journée du 11 juillet le maximum de flux est de  $735 \text{ W/m}^2$  pour Adrar et de  $700 \text{ W/m}^2$  pour alger. Donc, pour la journée de janvier à Alger, on a le flux absorbé le plus important. C'est un résultat auquel on ne s'attendait pas ; néanmoins il existe une explication plausible à ce résultat qui est dû au choix de l'angle d'inclinaison du capteur qui a été pris égal à la latitude qui n'est pas un angle optimal.

### 6.3. Etablissement du régime

Afin de déterminer la durée nécessaire à l'établissement du régime de fonctionnement de la machine frigorifique, nous avons représenté sur la figure (6.3) pour le site d'Alger, durant le mois de juillet, l'évolution de la température dans le lit d'adsorbant pour les deux modèles durant les trois premiers jours du fonctionnement de la machine. On constate bien que le régime est établi au bout du deuxième jour pour les deux modèles. En conséquence, tous les résultats qui seront présentés porteront sur le troisième jour.



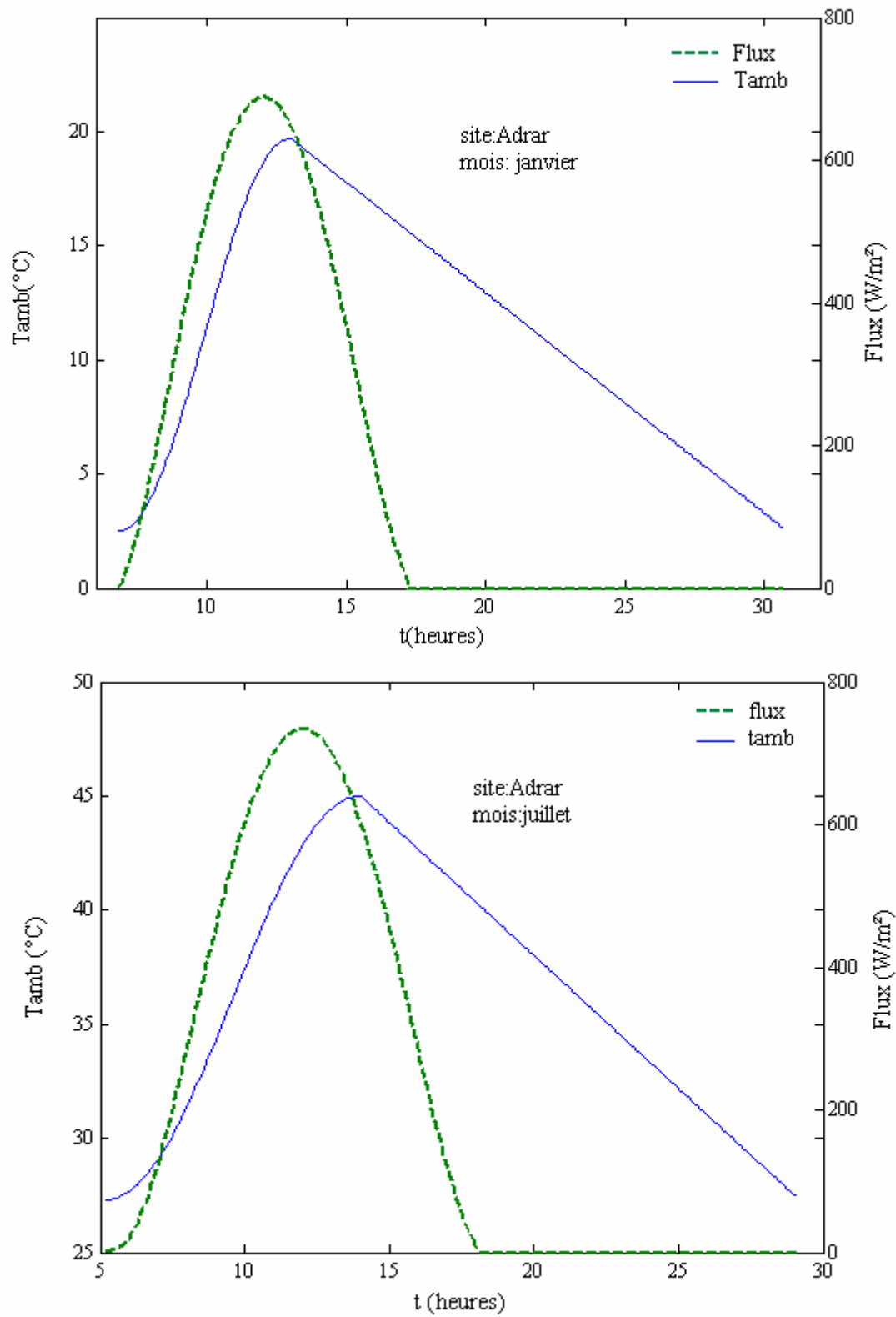


Figure 6.1 : Evolution du flux solaire absorbé et de la température ambiante pour Adrar.

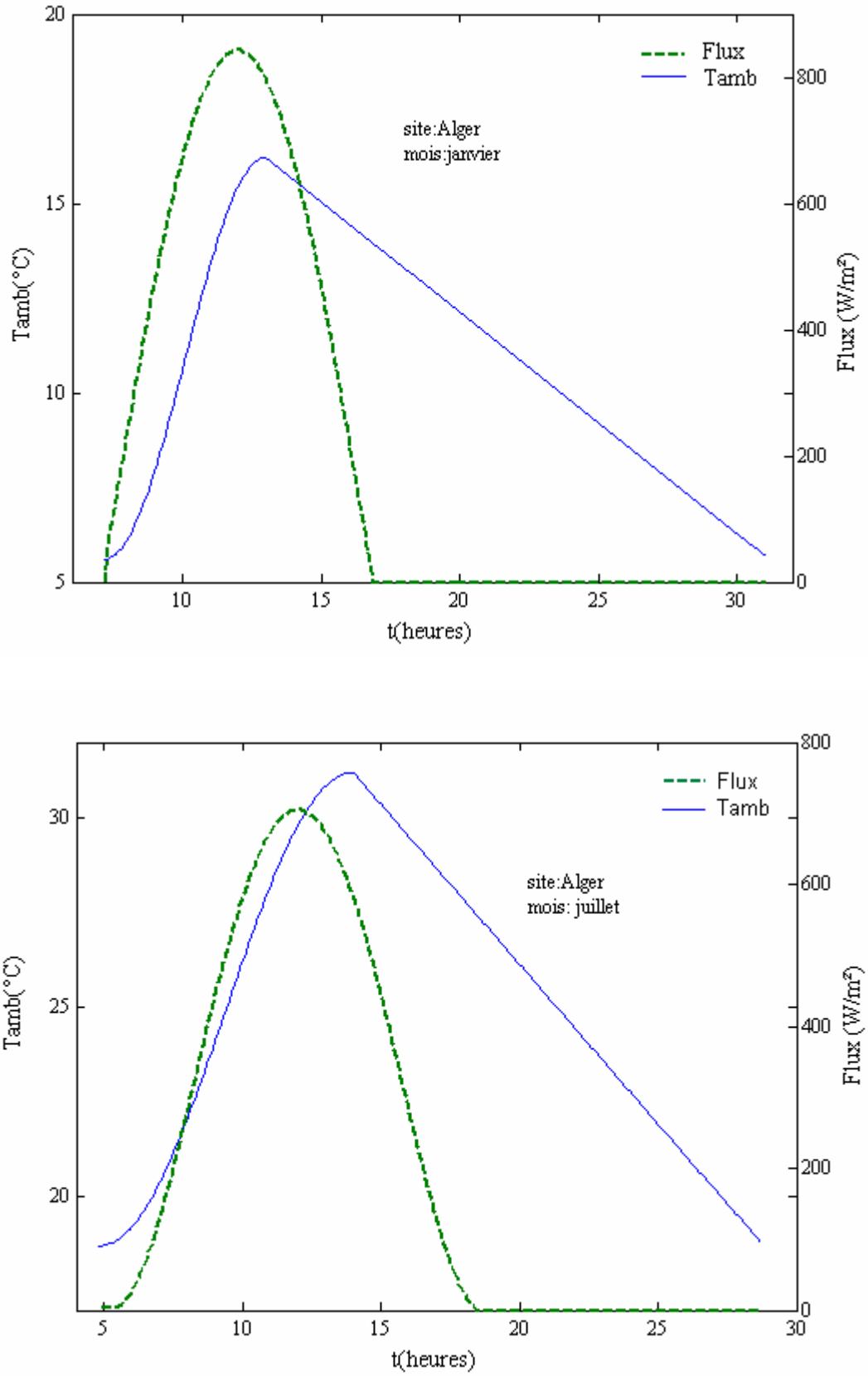


Figure 6.2 : Evolution du flux solaire absorbé et de la température ambiante pour Alger.

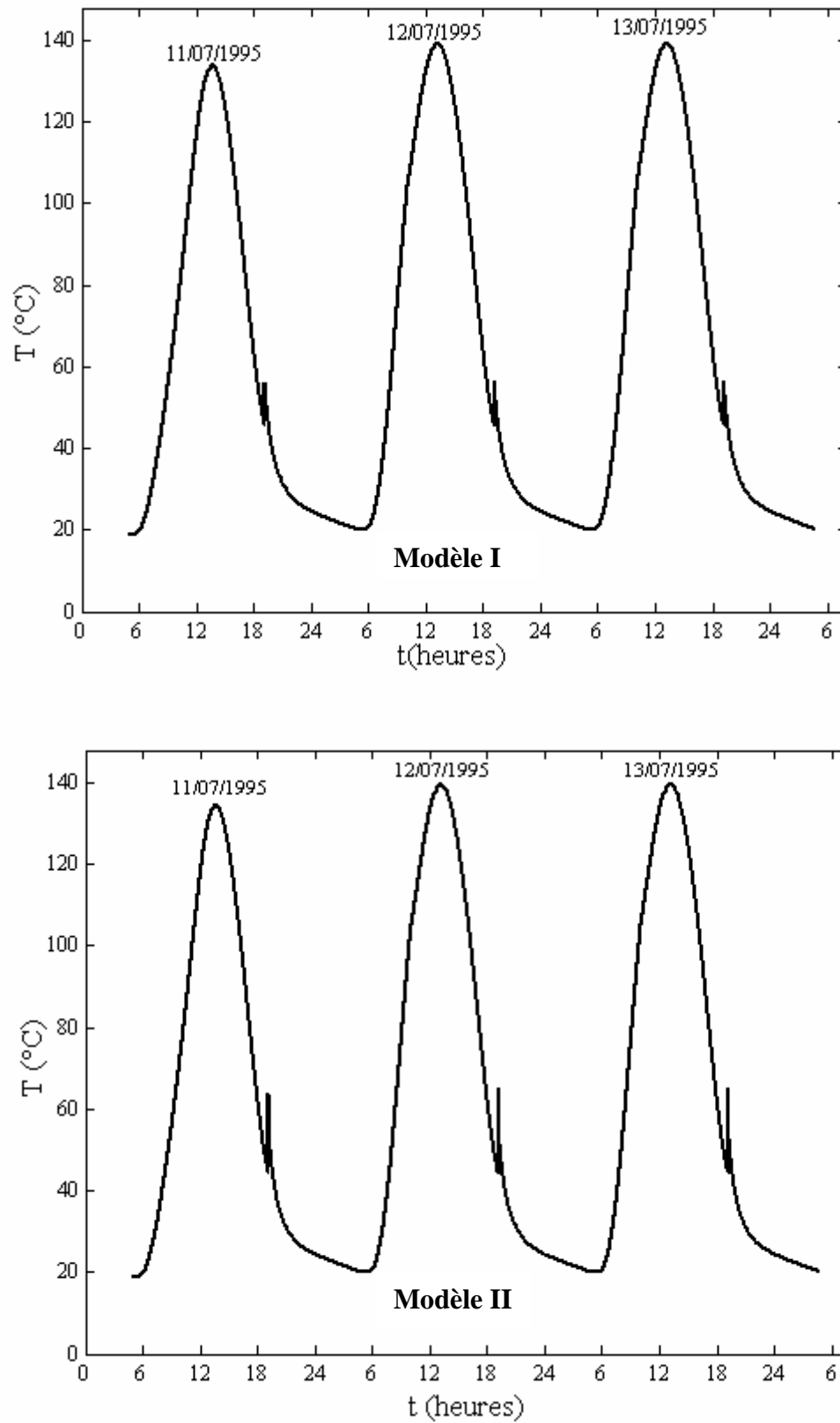


Figure 6.3 : Établissement du régime de fonctionnement pour les deux modèles.

On rappelle que dans notre travail, on a élaboré deux modèles pour lesquels on présente les résultats trouvés. Les calculs ont été effectués avec un pas de temps de 30 secondes.

#### 6.4. Résultats du modèle I

##### 6.4.1. Évolution des températures dans la machine

###### 6.4.1.1. Le capteur - générateur

Les figures (6.4) et (6.5) représentent l'évolution journalière des températures du vitrage et du capteur pour les deux sites et les deux journées considérés.

Pour les 4 cas présentés, on remarque que l'évolution de la température du vitrage est similaire à celle du capteur mais les valeurs sont beaucoup moins importantes pour le vitrage que pour le capteur ; cela est dû au fait que le vitrage est soumis à un échange thermique avec l'air ambiant et absorbe très peu de chaleur par rayonnement. On remarque aussi un pic de température qui survient au coucher du soleil. Ce moment correspond à la mise en contact entre le capteur et l'évaporateur où on assiste au début de la phase d'adsorption qui commence brutalement. L'adsorption étant un phénomène exothermique, la chaleur extraite par le milieu ambiant (par convection et par rayonnement) n'est pas suffisante pour compenser la chaleur latente apportée par l'adsorption.

Pour la journée de juillet à Adrar, on obtient températures les plus élevées pour le vitrage et le capteur ( $T_c=149.4^\circ\text{C}$  et  $T_v=104.8^\circ\text{C}$ ) par rapport à Alger ( $T_c=139.3^\circ\text{C}$  et  $T_v=93.41^\circ\text{C}$ ), tandis que pour la journée de janvier les températures sont plus importantes à Alger ( $T_c=147.7^\circ\text{C}$  et  $T_v=94.55^\circ\text{C}$ ) qu'à Adrar ( $T_c=128.4^\circ\text{C}$  et  $T_v=82.78^\circ\text{C}$ ) on peut interpréter sa par l'influence du type de climat qui règne dans les deux sites.

Les températures pour la journée de janvier sont plus élevées pour la journée de juillet dans le site d'Alger ce qui était prévisible étant donné les résultats du flux solaire absorbé.

Si on compare l'évolution des températures dans le capteur avec celle de la température ambiante et le flux absorbé, on remarque que le maximum est décalé ; cela est dû à l'effet conjugué de la température ambiante et du flux solaire qui ont des maximum décalés .

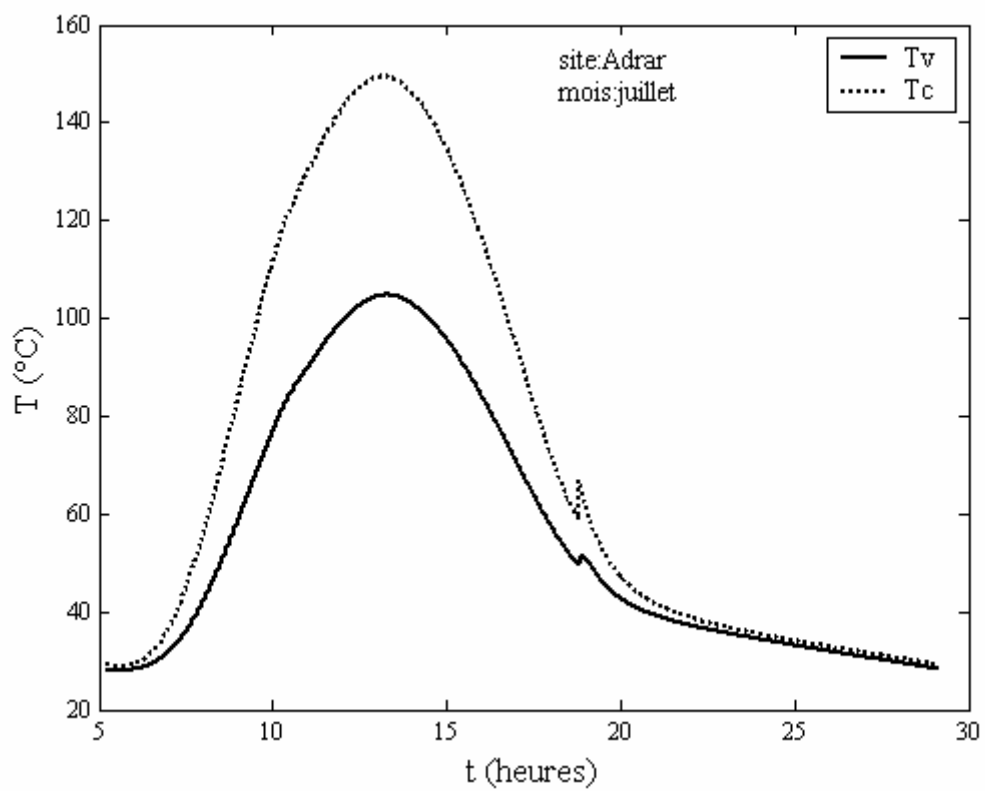
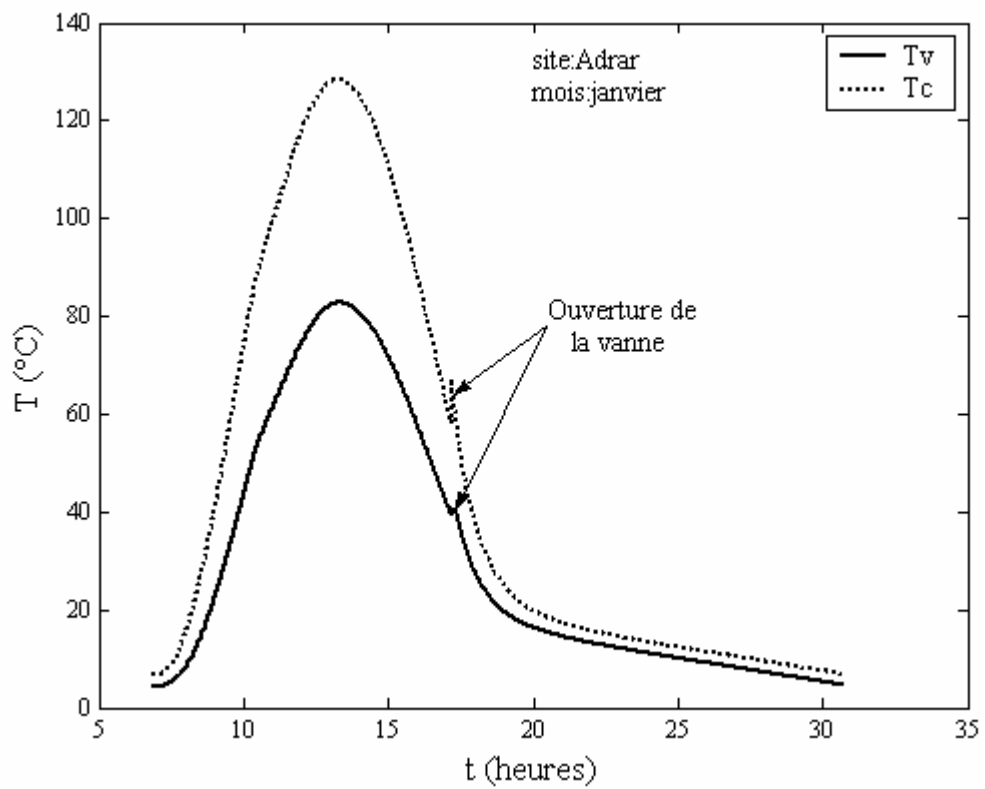


Figure 6.4 : Evolution journalière des températures dans le capteur pour Adrar (modèle I).

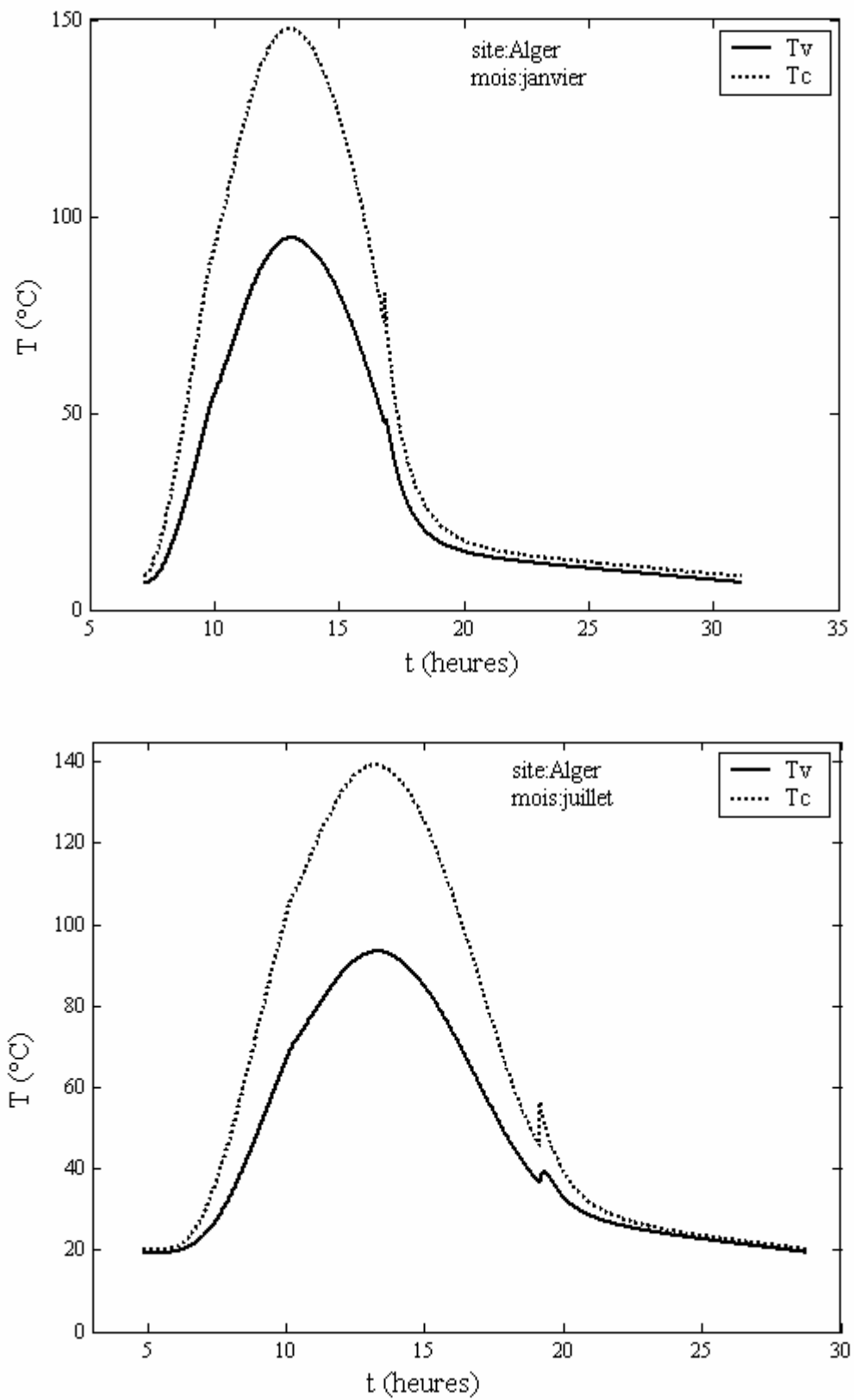


Figure 6.5 : Evolution journalière des températures dans le capteur pour Alger (modèle I).

### 6.4.1.2. L'évaporateur

Afin de vérifier l'effet utile de réfrigération, nous avons reporté sur la figure (6.6) l'évolution de la température de l'évaporateur pour la période nocturne.

Comme le montre la figure, la température dans l'évaporateur chute d'une façon brutale et importante ( de  $15^{\circ}\text{C}$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ ) à l'heure du coucher du soleil pour les quatre cas présentés et cela, dès la mise en contact entre l'évaporateur et le capteur ; elle décroît ensuite régulièrement jusqu'à atteindre des valeurs négatives de l'ordre de  $-51^{\circ}\text{C}$  en janvier et de  $-34^{\circ}\text{C}$  en juillet pour Adrar , et de l'ordre de  $-52^{\circ}\text{C}$  en janvier et de  $-41^{\circ}\text{C}$  en juillet pour Alger.

On note pour le mois de juillet, une température minimale plus basse à Alger qu'à Adrar (écart de  $7.61^{\circ}\text{C}$ ) du fait qu'à Adrar l'adsorbant refroidit moins la nuit en raison des températures élevées. En effet, l'intensité du froid produit dépend de l'écart de température de l'adsorbant entre le jour et la nuit et par conséquent, de la masse de réfrigérant recyclée.

La chute brutale de température dans l'évaporateur est due à une très forte adsorption de réfrigérant au moment de l'ouverture de la vanne reliant l'évaporateur au capteur.

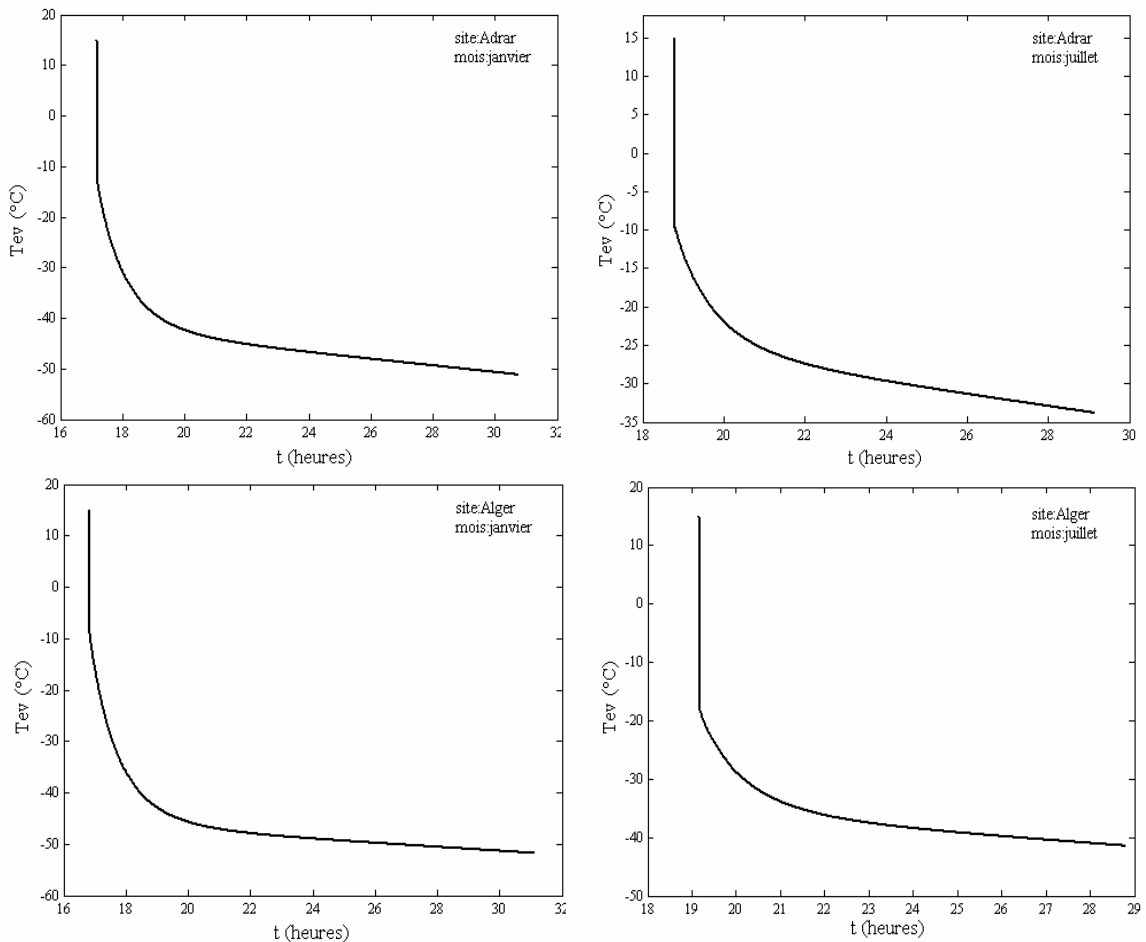


Figure 6.6 : Evolution de la température dans l'évaporateur pour les deux sites (modèle I).

#### 6.4.2. Evolution de la masse de réfrigérant dans le capteur/générateur

Sur la figure (6.7), nous avons reporté la variation de la masse de méthanol adsorbée pendant la journée pour les deux sites. La masse adsorbée reste constante au début, malgré l'échauffement du capteur.

Lorsque la pression de vapeur dans la capteur atteint la pression de saturation correspondant à la température du condenseur avec lequel il est en communication, la désorption commence et la masse décroît ; elle diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale et reste constante jusqu'au coucher du soleil, à partir duquel elle commence à croître avec l'abaissement de la température dans le capteur, ce qui entraîne la production de froid.

Nous rappelons que la production de froid dépend de la masse de réfrigérant recyclée durant la journée. Cette dernière dépend de l'écart de température de l'adsorbant entre le jour et la nuit.

La masse de réfrigérant recyclée est la différence entre les valeurs maximale et minimale sur les graphes de la figure (6.7).

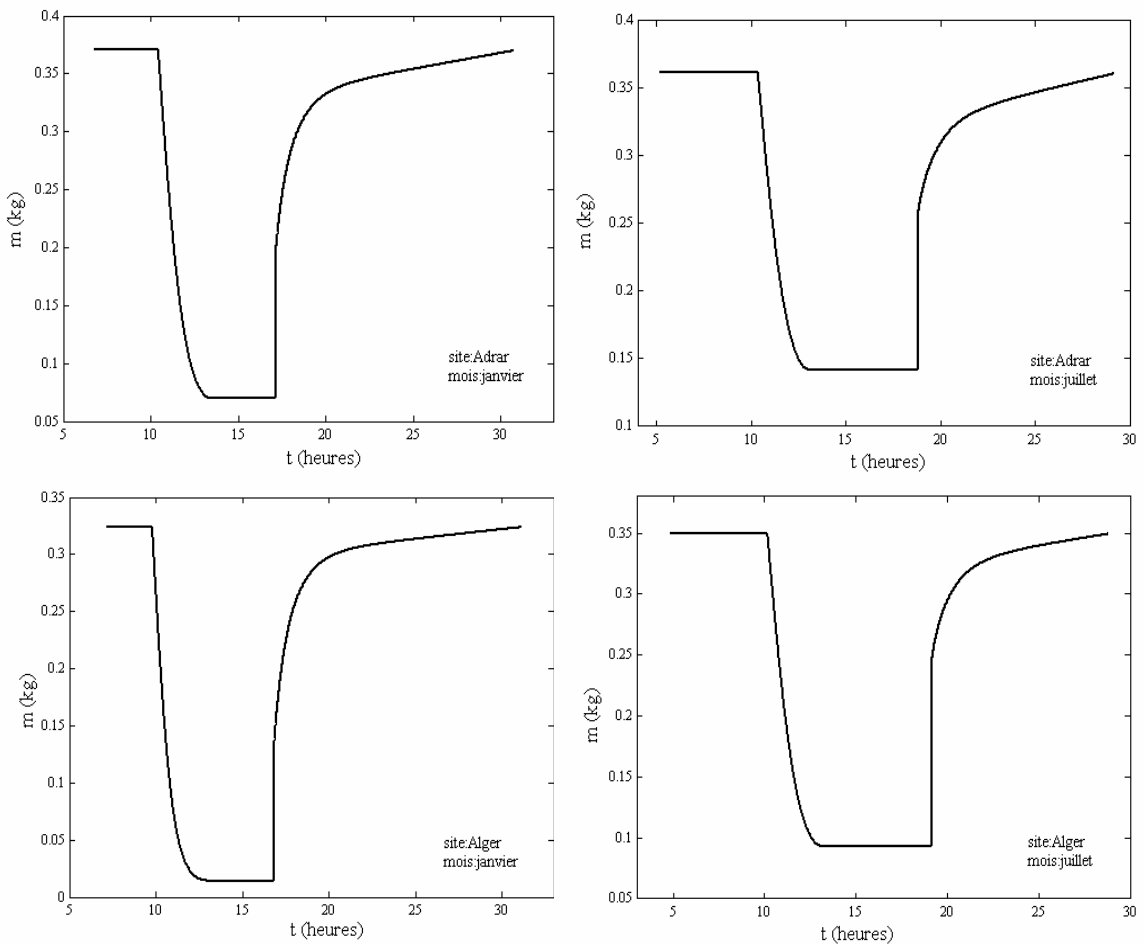


Figure 6.7 : Evolution journalière de la masse de réfrigérant adsorbé (modèle I).



## 6.5. Résultats du modèle II

### 6.5.1. Évolution des températures dans la machine

#### 6.5.1.1. Le capteur - générateur

Nous avons porté sur les figures (6.8) et (6.9), l'évolution des températures du vitrage et du générateur dans la machine frigorifique pour le deuxième modèle.

Comme première remarque importante, il apparaît que l'évolution de la température pour l'absorbeur, le lit d'adsorbant, les ailettes et le fond est la même à tout instant exception faite pour la fluctuation qui a lieu au moment du coucher du soleil. On voit bien que la température du charbon dépasse légèrement celles des autres parties puisque c'est l'adsorbant qui subit directement l'influence de la chaleur latente.

On obtient des courbes identiques au modèle I, avec des températures maximales légèrement différentes. Dans la journée de janvier, on note les valeurs maximales suivantes :  $T_{ch}=132.1^{\circ}\text{C}$  et  $T_v=85.32^{\circ}\text{C}$  pour Adrar et  $T_{ch}=150.6^{\circ}\text{C}$  et  $T_v=96.5^{\circ}\text{C}$  pour Alger. La journée de juillet donne :  $T_{ch}=151.4^{\circ}\text{C}$  et  $T_v=106^{\circ}\text{C}$  pour Adrar et  $T_{ch}=141.5^{\circ}\text{C}$  et  $T_v=94.84^{\circ}\text{C}$  pour Alger.

#### 6.5.1.2. L'évaporateur

La figure (6.10) représente l'évolution de la température de l'évaporateur pour la période nocturne. La courbe suit la même évolution que pour le premier modèle. On atteint des températures dans l'évaporateur de l'ordre de  $-53^{\circ}\text{C}$  en janvier et de  $-36^{\circ}\text{C}$  en juillet pour Adrar, et de l'ordre de  $-53^{\circ}\text{C}$  en janvier et de  $-44^{\circ}\text{C}$  en juillet pour Alger. On note, pour le mois de juillet une température minimale plus basse à Alger qu'à Adrar (écart de  $7.81^{\circ}\text{C}$ ) pour les raisons déjà évoquées.

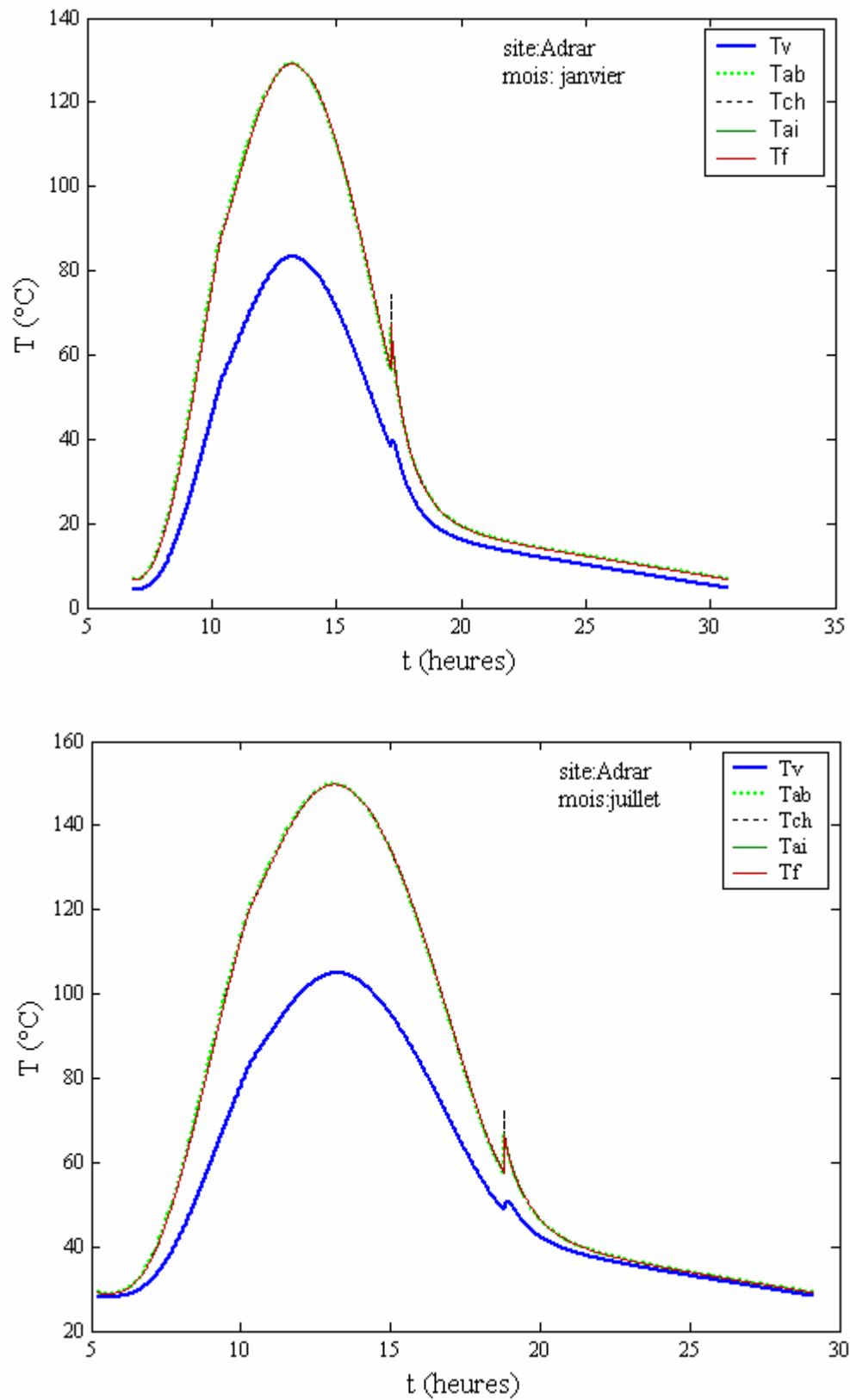


Figure 6.8 : Evolution journalière des températures dans le capteur pour Adrar (Modèle II).

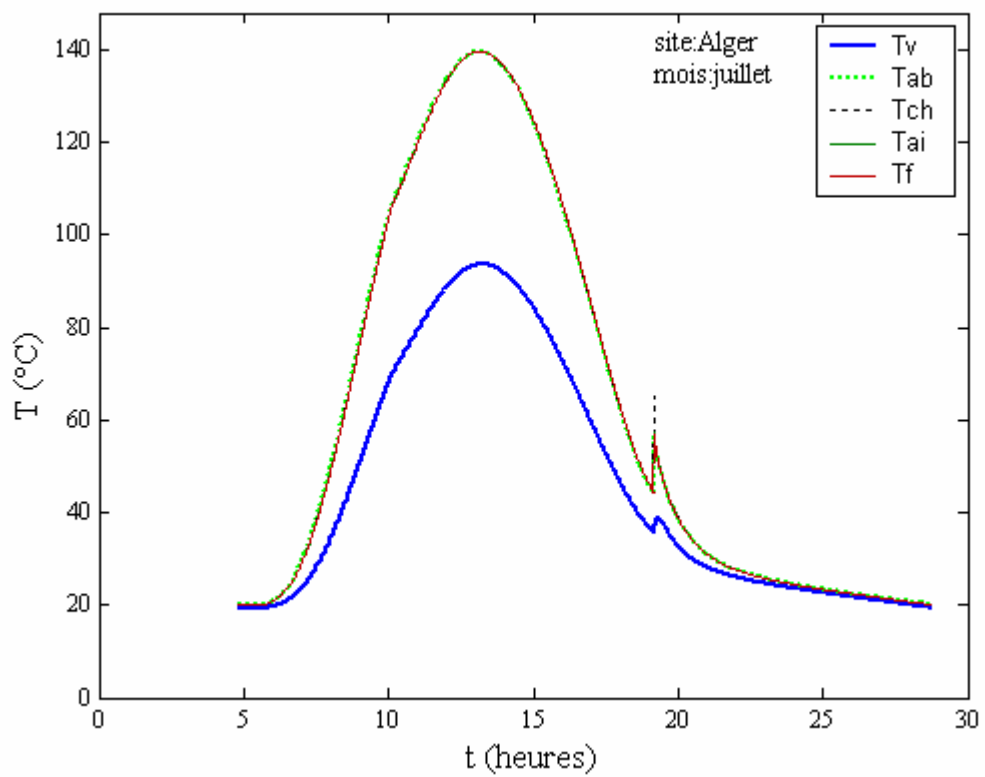
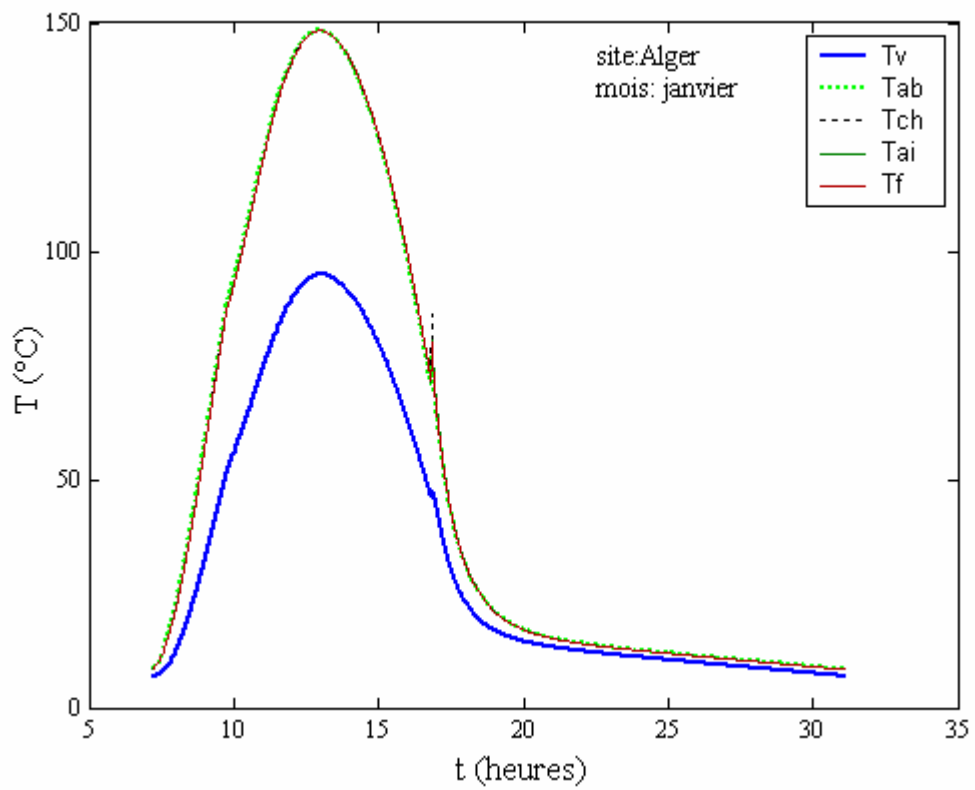


Figure 6.9 : Evolution journalière des températures dans le capteur pour Alger (modèle II).

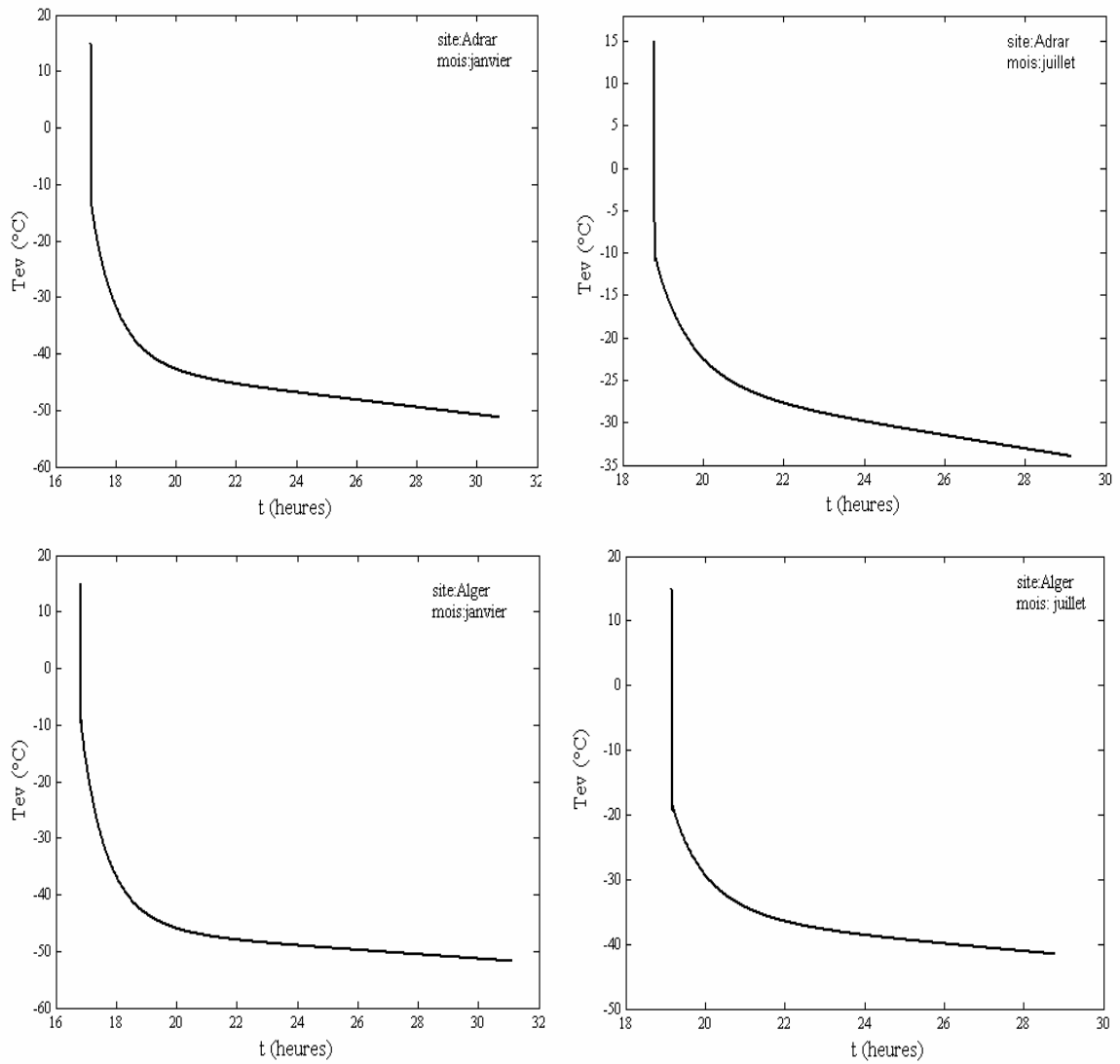


Figure 6.10 : Evolution de la température dans l'évaporateur pour les deux sites (modèle II).

### 6.5.2. Masse de réfrigérant dans le capteur/générateur

Pour le modèle II, la figure (6.11) montre l'évolution de la masse adsorbée en fonction du temps. Il apparaît clairement que cette évolution est similaire à celle obtenue avec le modèle I et les valeurs sont presque identiques.

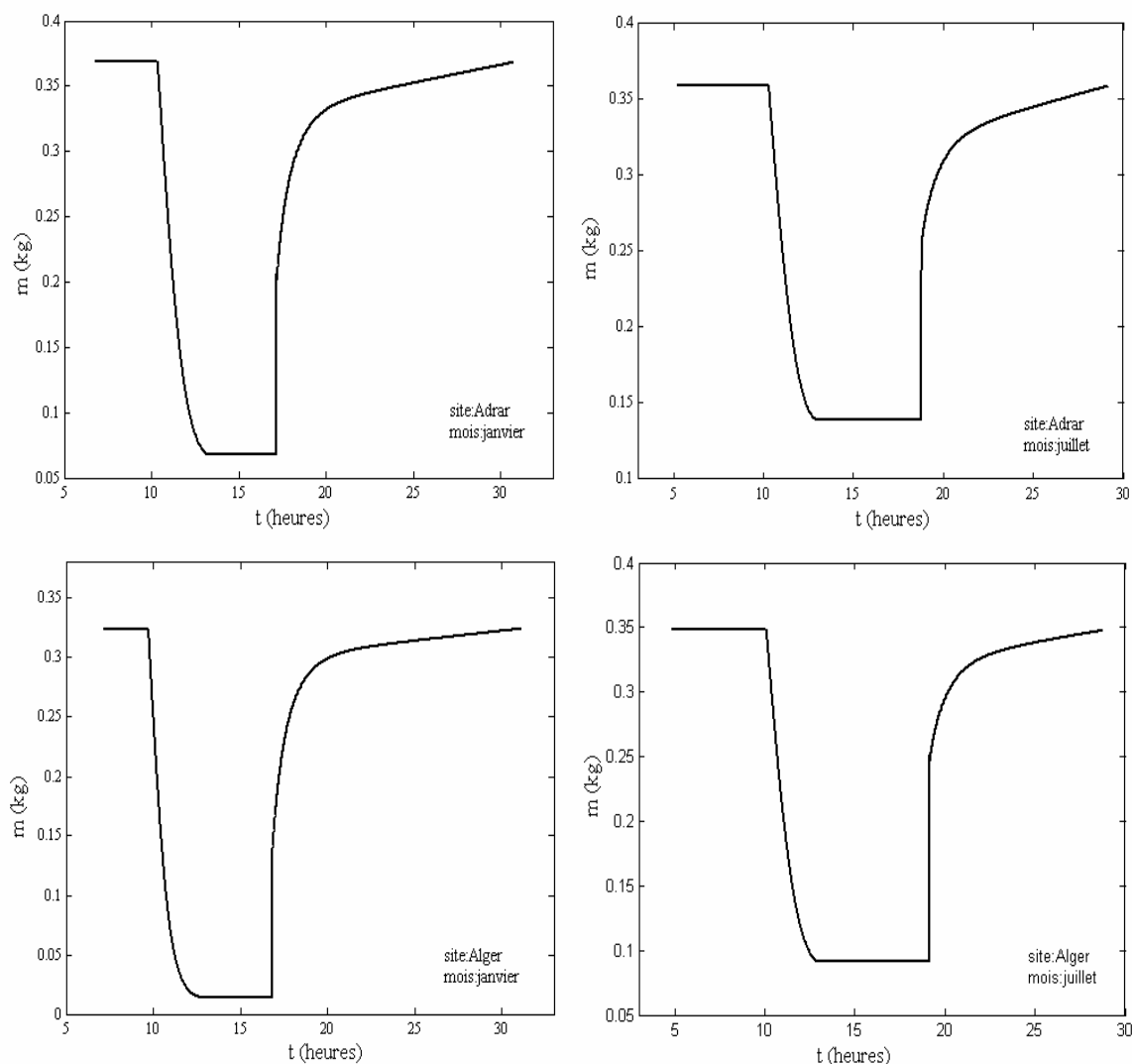


Figure 6.11 : Evolution journalière de la masse du réfrigérant dans la machine (modèle II).

### 6.5.3. Effet d'une résistance de contact

Dans notre modèle, nous avons supposé que les contacts entre les différents éléments dans le capteur (absorbeur - ailettes, fond - ailettes et adsorbant - métal) sont parfaits. Comme les conductivités thermiques sont assez bonnes et que l'épaisseur du capteur est faible, les températures de l'ensemble des éléments, se superposent. Pour voir l'influence d'un mauvais contact (mauvaise soudure...), nous avons introduit des résistances thermiques de contact supplémentaires (voir figure 6.12). Pour voir l'effet de ce paramètre, nous avons représenté sur les figures (6.13), (6.14) et (6.15) l'évolution des températures dans le capteur pour différentes valeurs de ces résistances ( $R_1 < R_2 < R_3$ ).

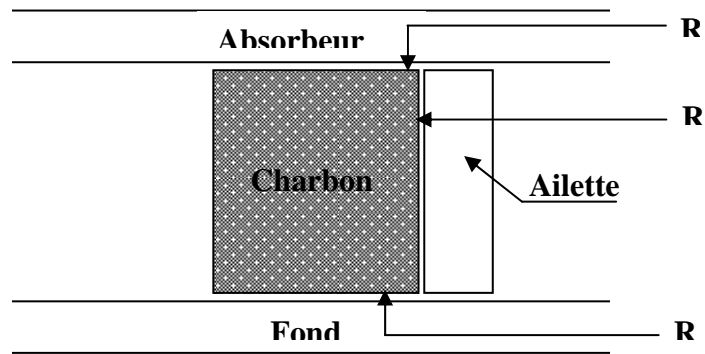


Figure 6.12 : Emplacement des résistances de contact (R) à l'intérieur du capteur.

On note un écart de température entre les 4 éléments du générateur, conséquence de l'introduction des résistances de contact.

D'après ces figures la température de l'absorbeur est la plus élevée suivie de celle des ailettes, du charbon et enfin celle du fond. En effet c'est l'absorbeur qui reçoit le premier, le flux de chaleur par rayonnement. Une partie de ce flux est transmise aux ailettes et une autre, au charbon. Ce dernier a une conductivité thermique plus faible et une inertie plus levée (masse élevée). Enfin, la chaleur qui arrive à la plaque du fond provient par conduction, des ailettes et du charbon.

Il faut également signaler que, plus on augmente la résistance de contact plus l'écart de température entre les éléments devient important, et plus le fonctionnement de la machine est altéré. Par ailleurs, nous notons un décalage dans le temps entre les différentes températures dû à l'inertie thermique.

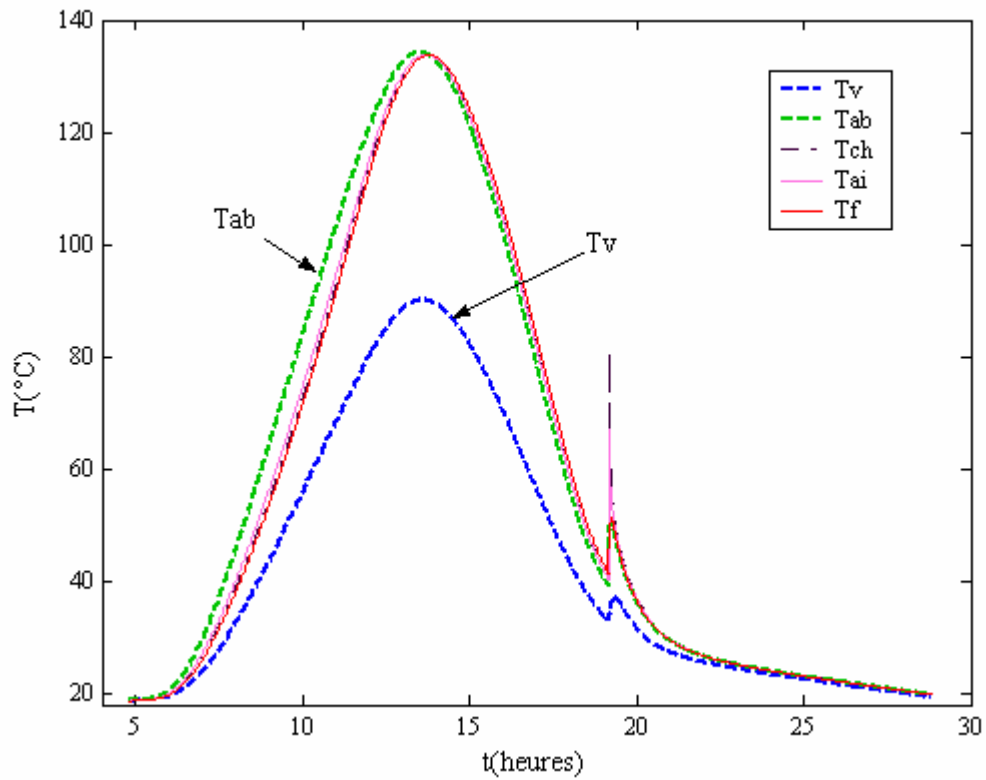


Figure 6.13 : Effet de la résistance de contact ( $R_1$ ) sur l'évolution des températures dans le capteur.

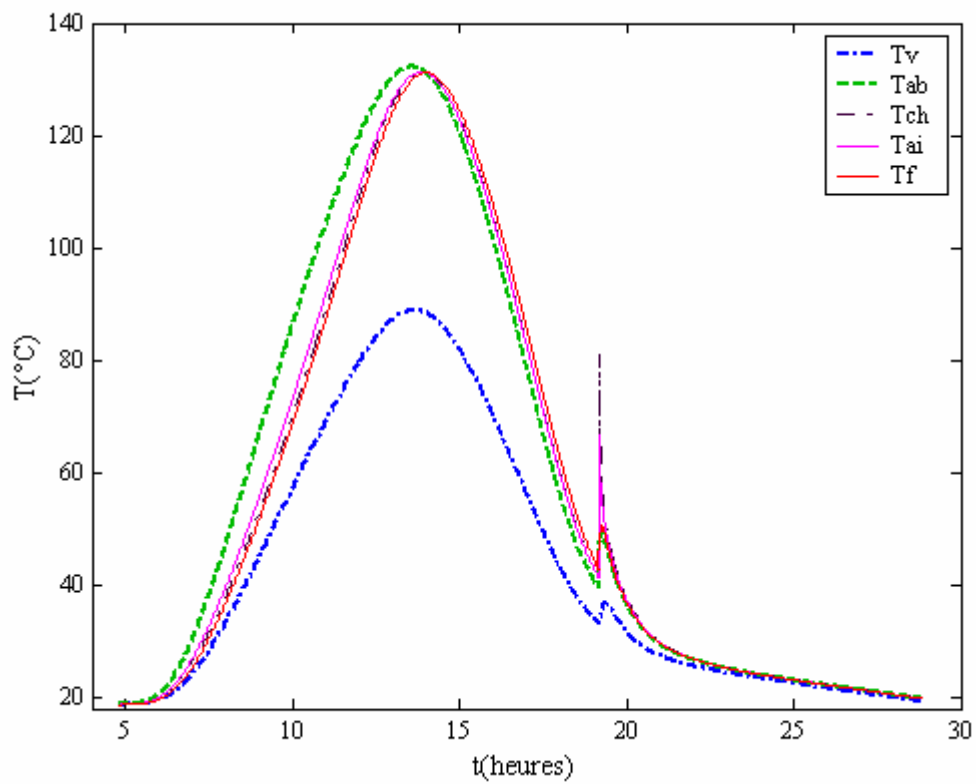


Figure 6.14 : Effet de la résistance de contact ( $R_2$ ) sur l'évolution des températures dans le capteur.

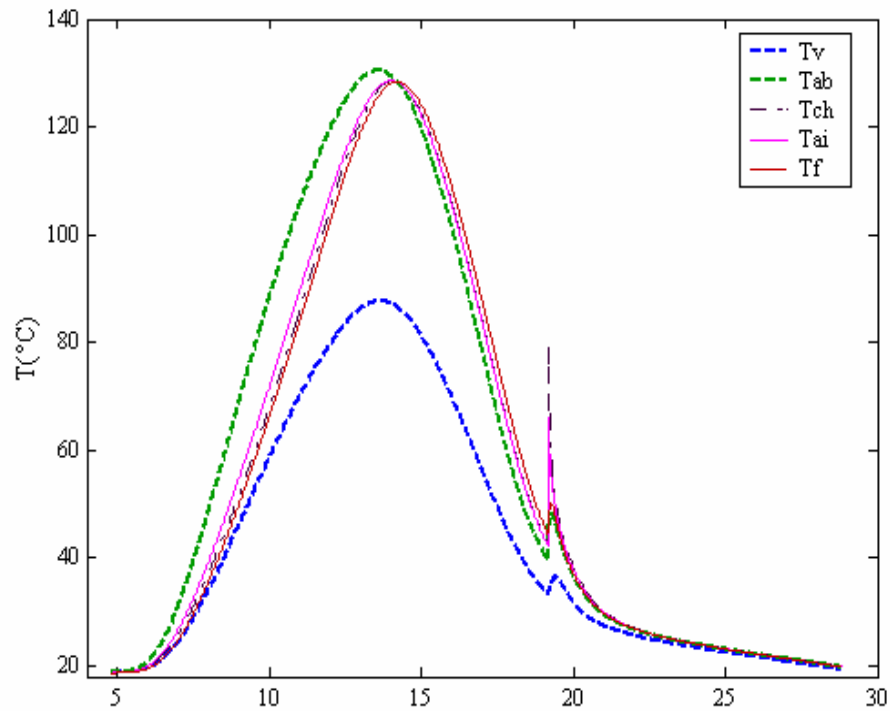


Figure 6.15 : Effet de la résistance de contact ( $R_3$ ) sur l'évolution des températures dans le capteur.

#### 6.6. Comparaison entre les deux modèles

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats trouvés par simulation pour les deux modèles ; ces résultats concernent valeurs optimales des températures du vitrage, de l'adsorbant, de l'évaporateur et de la masse de réfrigérant recyclée.

Tableau 6.1 : Résultats de simulation du modèle I et II.

	$T_{V_{max}}$ (°C)		$T_{C_{max}}$ (°C)		$T_{ev_{min}}$ (°C)		$m_{recyclée}$ (kg)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Adrar - janvier	82.78	83.26	128.4	129.1	-51.9	-51.3	0.300	0.301
Adrar - juillet	104.8	105	149.4	149.8	-33.8	-33.9	0.219	0.220
Alger - janvier	94.55	94.96	147.7	148.3	-51.7	-51.8	0.310	0.311
Alger - juillet	93.41	93.68	139.3	139.7	-41.4	-41.5	0.256	0.258



## Conclusion

Nous n'avons pas décelé de différences notables entre les résultats obtenus par les deux modèles, ce qui prouve que les effets de la conduction de chaleur dans le lit d'adsorbant se sont avérés négligeables. Ceci s'explique, certainement par la faible épaisseur de la couche d'adsorbant comparée à sa surface.

Etant donné que les résultats trouvés par simulation pour les deux modèles ne sont pas très différents, pour la suite de notre travail, nous avons opté pour le premier modèle.

### 6.7. Diagramme (T- m)

L'équilibre thermodynamique dans une machine comme la notre est représenté par un diagramme ( $\ln P, -1/T$ ) ou bien par un diagramme (température - masse de réfrigérant adsorbée). La figure (6.16) représente le diagramme (T-m) pour le site d'Alger dans la journée de juillet. Ce diagramme a une forme proche du cycle idéal présenté dans la partie théorique de notre travail. On remarque bien la présence de deux isostères (trajets : 1-2 et 3-4) obtenus par fermeture des vannes afin d'isoler le capteur du condenseur et de l'évaporateur. Dans le cycle réel, on constate qu'on n'obtient pas des isobares (trajet : 2-3 et 4-1) comme pour le cycle idéal. Ceci est dû au fait que la pression dans l'installation qui est imposée par la température du condenseur durant le jour et par celle de l'évaporateur durant la nuit, ne peut pas être constante étant donné que ces températures sont variables. On retrouve dans ce diagramme, la perturbation de température qui est une conséquence de l'ouverture de la vanne pour mettre en communication le capteur et l'évaporateur (trajet : 4-1).

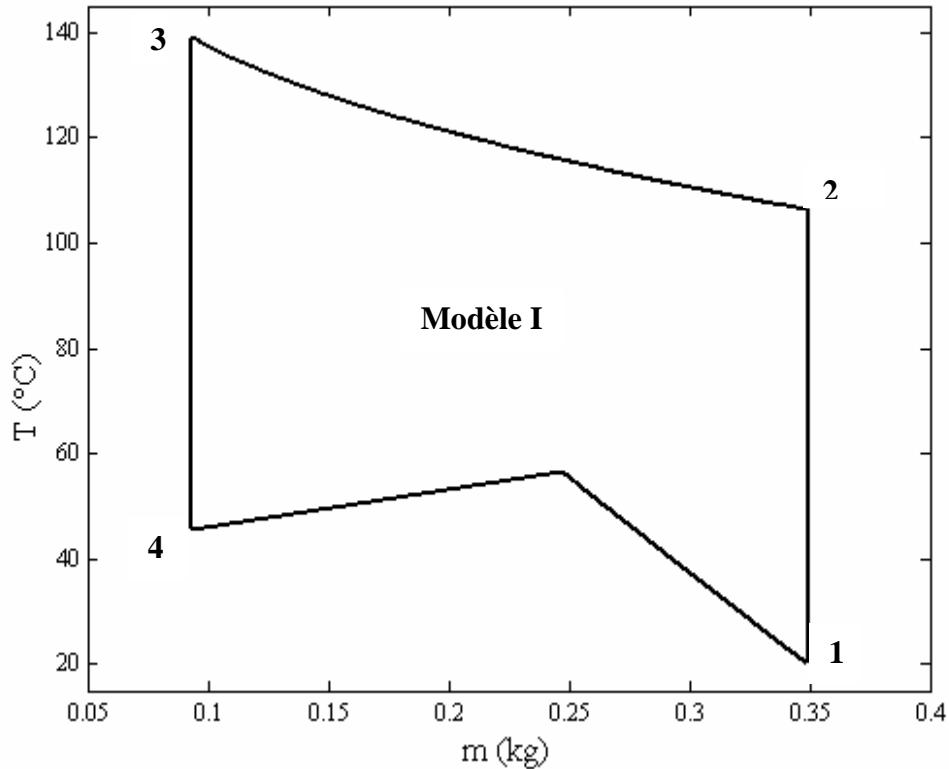


Figure 6.16 : Diagramme température - masse adsorbée du cycle réel à Alger pour la journée de juillet.

### 6.8. Coefficient de performance

Le coefficient de performance est le critère qui permet de déterminer les performances énergétiques de la machine frigorifique.

Par définition on a :

$$\text{COP} = \frac{Q_f}{Q_{\text{abs}}} \quad (6.1)$$

avec :

$Q_f$  : l'énergie qui a servi à l'évaporation du réfrigérant (froid produit).

$Q_{\text{abs}}$  : l'énergie solaire absorbée par le capteur.

$$Q_f = (m C_p)_{\text{ev}} (15 - T_f) + \int_{T_i}^{T_f} m r(T_r) C_p(T_r) dT_r \quad (6.2)$$

avec :

$m_r$  : masse du réfrigérant dans l'évaporateur.

$T_f$  : température finale dans l'évaporateur.

$T_i$  : température initiale dans l'évaporateur.

La détermination de  $Q_f$  est obtenue par intégration graphique ; on trace la courbe  $m_r \cdot C_{pr} = f(T_r)$  et on calcule l'aire sous la courbe.

$$Q_{abs} = \int_{t_{leve}}^{t_{couche}} (\tau \alpha \phi) S dt \quad (6.3)$$

$t_{couche}$  : l'heure du coucher du soleil.

$t_{leve}$  : l'heure du lever du soleil.

$S$  : surface du capteur.

L'énergie solaire absorbée par le capteur ( $Q_{abs}$ ) est obtenue de la même manière que  $Q_f$ .

Le tableau (6.2) montre les différentes valeurs du COP trouvées pour les deux sites durant les deux journées choisies.

Tableau 6.2 : Valeurs du COP obtenus.

	Adrar - janvier	Adrar - juillet	Alger - janvier	Alger - juillet
COP	0.03	0.0178	0.0245	0.0212

D'après les travaux réalisés dans ce domaine, le COP obtenu est compris entre 0.05 et 0.12. Les valeurs du coefficient de performance obtenues pour les deux sites, sont très faibles ; cela peut s'expliquer par le choix de certains paramètres tels que l'adsorbant, les matériaux utilisés et la capacité de l'évaporateur qui a été surestimée. Nous rappelons, par ailleurs que, l'épaisseur des plaques métalliques a été prise égale à 1.5 mm, ce qui a donné la masse trop importante de notre capteur/générateur qui consomme beaucoup d'énergie inutilement.

#### 6.9. Détermination de la masse de glace produite

On peut déterminer la masse de glace d'après le bilan thermique suivant :

$$Q_f = (mC_p)_{eau} (15^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) + (mC_p)_{evap} (15^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) + m_{eau} L_s (0^\circ\text{C}) + \int m_r(T_r)C_p dT_r \quad (6.4)$$

avec :

$L_s$  : chaleur de fusion de l'eau.

$C_{peau}$  : chaleur spécifique de l'eau.

$$m_{\text{eau}} = \frac{Q_f - (mCp)_{\text{evap}}(15^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}) - \int_{15^{\circ}\text{C}}^{0^{\circ}\text{C}} m_r(T_r)Cp dT_r}{Cp_{\text{eau}}(15^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}) + L_s(0^{\circ}\text{C})} \quad (6.5)$$

Tableau 6.3 : Masse de glace produite.

	Adrar - janvier	Adrar - juillet	Alger - janvier	Alger - juillet
Masse de glace (kg)	0.696	0.461	0.726	0.564

Les quantités de glace obtenues sont faibles et cela était prévisible compte tenu des valeurs du COP obtenus.

#### 6.10. Comparaison entre deux charbons actifs

Sur le tableau (6.4) sont portés les résultats obtenus pour les deux types de charbon actif, granulé (CAG) et bâtonnet (CAB) pour le même réfrigérant (méthanol) ; ceci nous permettra de faire une comparaison afin de choisir celui qui donne de meilleur résultat concernant le fonctionnement de la machine frigorifique solaire.

Tableau 6.4 : Comparaison entre deux charbons actifs (CAB et CAG) pour Alger – juillet.

	$T_{v_{\max}}$ (°C)	$T_{c_{\max}}$ (°C)	$T_{e_{\min}}$ (°C)	Masse recyclée (kg)	Masse de glace produite (kg)	COP
CAB	92.62	138	-39.87	0.363	0.78	0.03
CAG	93.41	139.3	-41.45	0.256	0.56	0.02

D'après le tableau ci-dessus, le CAB dépasse légèrement le CAG en performance. En effet, si les températures ne sont pas très différentes, les autres paramètres présentent des différences non négligeables. On constate que le meilleur adsorbant est le charbon actif bâtonnet (CAB) puisqu'il produit une plus grande quantité de froid et une masse de réfrigérant plus importante (figure : 6.17).

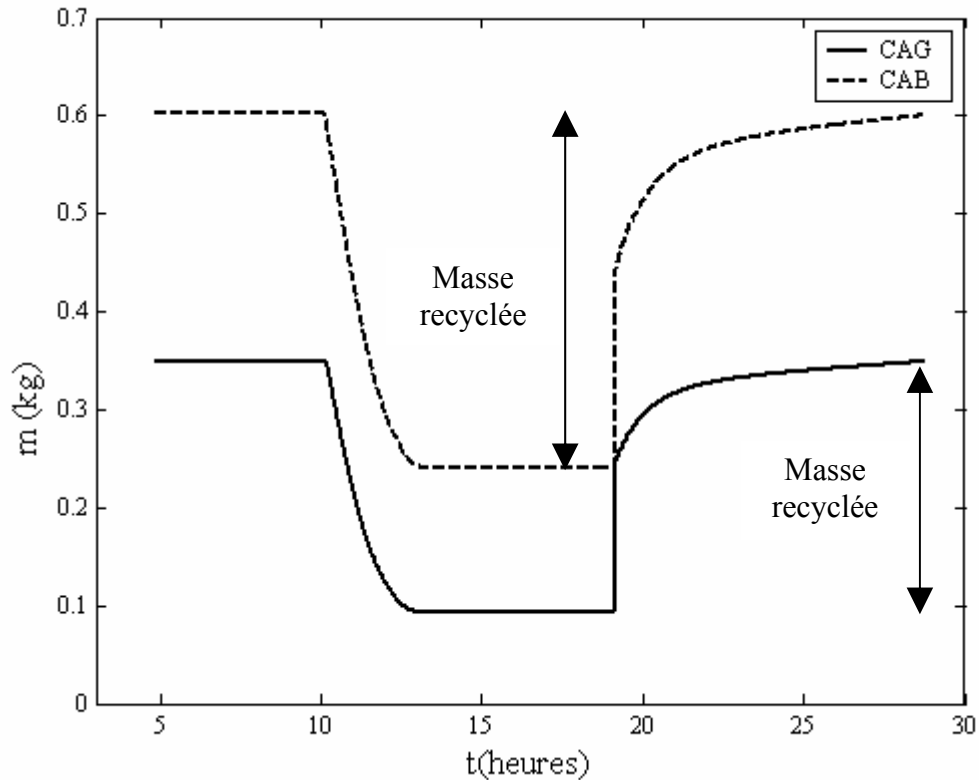


Figure 6.17 : Evolution de la masse de réfrigérant adsorbée pour les deux types de charbon.

Ce résultat semble contradictoire avec celui obtenu au chapitre « 4 » sur l'étude des propriétés d'adsorption des différents couples adsorbants/adsorbats ; cette dernière a montré que le CAG était le meilleur adsorbant.

Ceci est vrai si on considère les propriétés intrinsèques. Cependant, la masse volumique apparente du CAB étant plus élevée, la quantité de charbon nécessaire pour remplir le capteur/générateur est plus importante pour ce dernier ; ce qui donne une masse de réfrigérant recyclée plus grande.

#### 6.11. Effet de la surface du capteur

Pour voir l'effet de la surface du capteur sur les performances du réfrigérateur solaire, nous avons reporté sur le tableau (6.5) les valeurs de COP, de la masse de réfrigérant recyclée et de la masse de glace produite obtenues pour différentes valeurs de la surface.

Tableau 6.5 : Effet de la surface du capteur sur les performances de la machine.

S (m <sup>2</sup> )	0.36	0.64	0.8	1.0	1.2
Masse recyclée (kg)	0.121	0.205	0.256	0.311	0.3904
COP	0.0224	0.0213	0.0212	0.0206	0.0216
Masse de glace (kg)	0.259	0.449	0.564	0.686	0.862

D'après le tableau ci-dessus, on constate que la masse de réfrigérant recyclée augmente avec la surface du capteur. En effet avec, l'augmentation de la surface du capteur la masse d'adsorbant augmente et donc la masse recyclée augmente aussi et avec elle la quantité de glace produite. En ce qui concerne le COP l'augmentation de la surface du capteur n'influence pas vraiment le rendement de la machine, le COP reste constant pour les différentes surfaces du capteur.

Si le COP ne varie pas c'est parce que le capteur conserve la même conception et la même forme malgré l'augmentation de la surface. En effet, on produit plus de froid avec l'augmentation de la masse de charbon, mais dans le même temps, la masse des divers éléments augmente et avec elle, la consommation d'énergie.

La figure (6.18) représente l'évolution de la masse de glace produite en fonction de la surface. Cette figure montre que la masse de glace produite augmente avec la surface du capteur et que cette évolution est quasi linéaire.

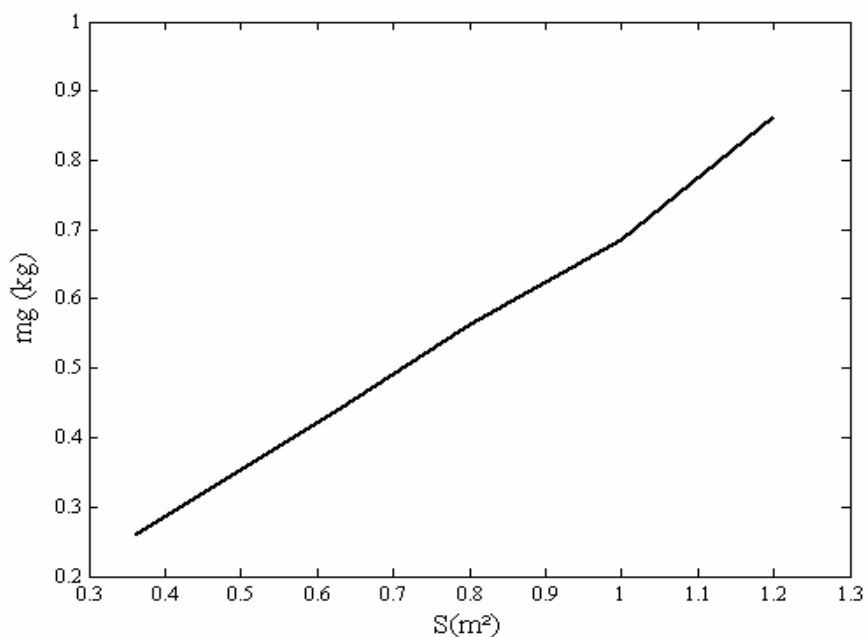


Figure 6.18 : Evolution de la masse de glace produite en fonction de la surface du capteur.

## CONCLUSION

Le présent travail est une contribution dans le domaine de la réfrigération solaire.

Après une partie bibliographique portant sur quelques notions sur l'énergie solaire et sur la théorie de l'adsorption, on a présenté les principes de fonctionnement d'un réfrigérateur solaire à adsorption ainsi qu'une synthèse des travaux antérieurs, où l'on a présenté quelques prototypes intéressants.

La partie expérimentale se porte essentiellement sur l'étude comparative de quelques couples adsorbant/adsorbat selon deux critères importants, la capacité d'adsorption et le coefficient de performance intrinsèque et sur la détermination des propriétés thermophysiques de certains adsorbants utilisés dans la réfrigération à adsorption. Par ailleurs cette étude a permis de choisir un modèle d'adsorption (D-A), décrivant le phénomène d'adsorption dans la machine. De cette étude, il ressort les points importants suivants :

- En tenant compte du seul paramètre d'adsorption, on a constaté que le couple charbon actif granulé (CAG)/méthanol donne les meilleurs résultats.
- L'augmentation de la température de saturation et donc de la pression favorise l'adsorption.
- Selon le critère « coefficient de performance intrinsèque » le couple CAG/méthanol semble le plus performant, ce qui est en accord avec les études faites dans ce domaine.
- Le CAG possède la meilleure conductivité thermique, paramètre important dans une machine à adsorption. Par contre il possède la capacité calorifique la plus élevée, paramètre qui présente un inconvénient.

La réalisation d'un capteur/générateur a été l'un des objectifs de cette étude, mais faute de moyens et de techniciens, cette réalisation a pris beaucoup de retard. On s'est donc limité à la modélisation et à la simulation d'un réfrigérateur solaire à adsorption. A cet effet, nous avons conçu un capteur/générateur spécifique ainsi qu'un évaporateur.

Deux modèles mathématiques décrivant le fonctionnement d'une telle machine ont été établis. Pour la simulation, deux sites géographiques en Algérie ont été choisis (Alger et Adrar) ainsi que deux saisons (hiver et été).

Au terme de la modélisation et à l'issue de la simulation, il ressort les points suivants :

- La simulation numérique de la machine solaire à adsorption a permis de mettre en évidence la différence de comportement de la machine dans deux climats différents et pour deux journées type de saison différente.
- La production de froid est plus importante à Alger qu'à Adrar pour le mois de juillet, conséquence des températures très élevées qui empêchent le refroidissement du capteur, phase très importante pour la production du froid.
- Nous avons vérifié que le régime stationnaire est atteint le troisième jour pour les deux modèles (Alger - juillet).
- Par ailleurs on a montré l'effet d'une résistance de contact sur le comportement de la machine pour le modèle II.
- La comparaison entre les deux modèles a montré que le deuxième modèle qui est plus complexe a permis l'obtention de résultats pas très différents du modèle simple.
- Le diagramme (T, m) du cycle réel est proche du cycle théorique mise à part les deux isobares, en raison de la variabilité des températures du condenseur et de l'évaporateur.
- Les résultats obtenus grâce à la simulation ont permis le calcul des coefficients de performance ainsi que la masse de glace produite, Les performances atteintes par ce type de machine se sont avérées très faibles. En effet, on a obtenu des COP de l'ordre de 0.02.
- La comparaison des performances de la machine pour deux types de charbon actif (CAG et CAB) a montré que l'utilisation de CAB améliore le COP et la masse de glace produite, ce résultats n'est pas contradictoire avec l'expérience ou l'on a fait une étude indépendante du type d'installation et selon un seul paramètre qui est la capacité d'adsorption.
- Le modèle que nous avons développé nous a également permis d'étudier l'influence de la surface du capteur sur les performances de la machine. Le



résultat obtenu a montré que l'évolution de la production de froid en fonction de la surface du capteur, était linéaire.

Comme suite à ce travail, nous envisageons de terminer la réalisation du dispositif et d'effectuer l'étude expérimentale afin de valider le modèle mathématique.

Par ailleurs, nous proposons d'affiner le modèle mathématique et d'y introduire les équations de la diffusion tenant compte du transfert de matière dans le lit d'adsorbant et de la présence d'air résiduel dans l'installation.

**APPENDICE B**  
**RESULTATS EXPERIMENTAUX**

**Résultats de calcul des paramètres du modèle D-A**

➤ Le couple charbon actif bâtonnet – méthanol

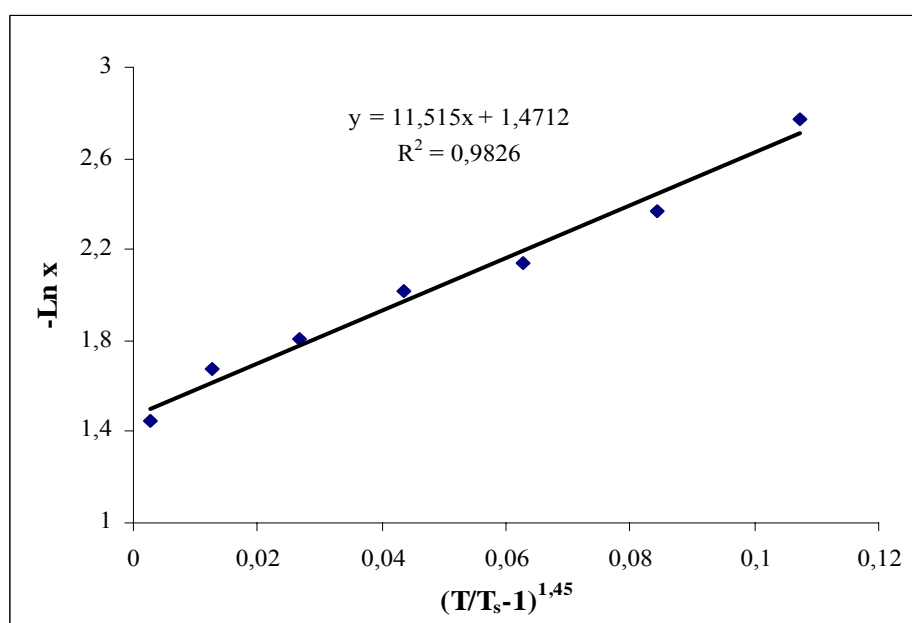


Figure B.1 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A pour le couple CAB - méthanol.

➤ Le couple charbon actif bâtonnet – éthanol

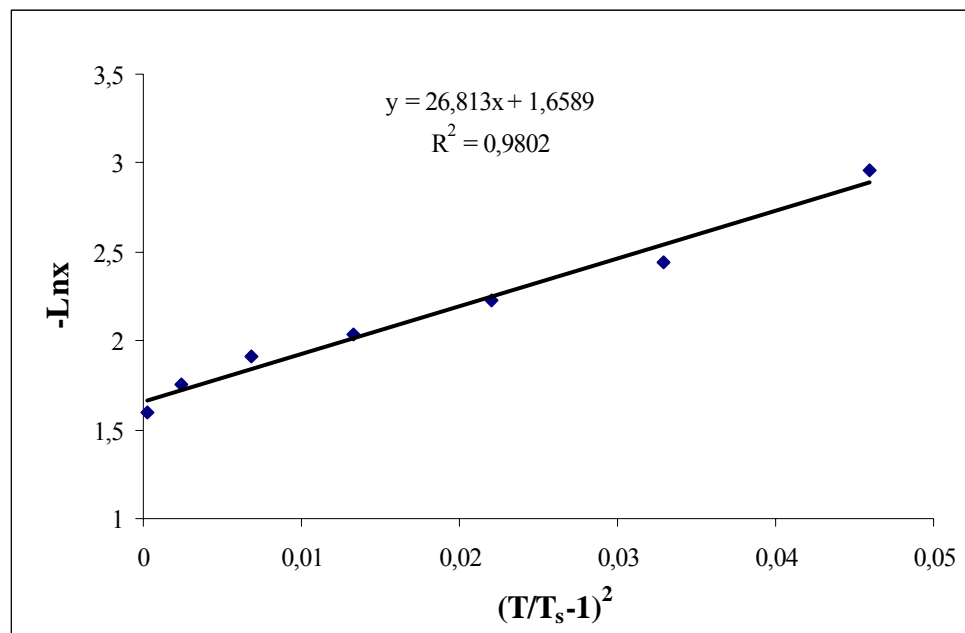


Figure B.2 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A pour le couple CAB - éthanol.

➤ Le couple charbon actif bâtonnet – eau

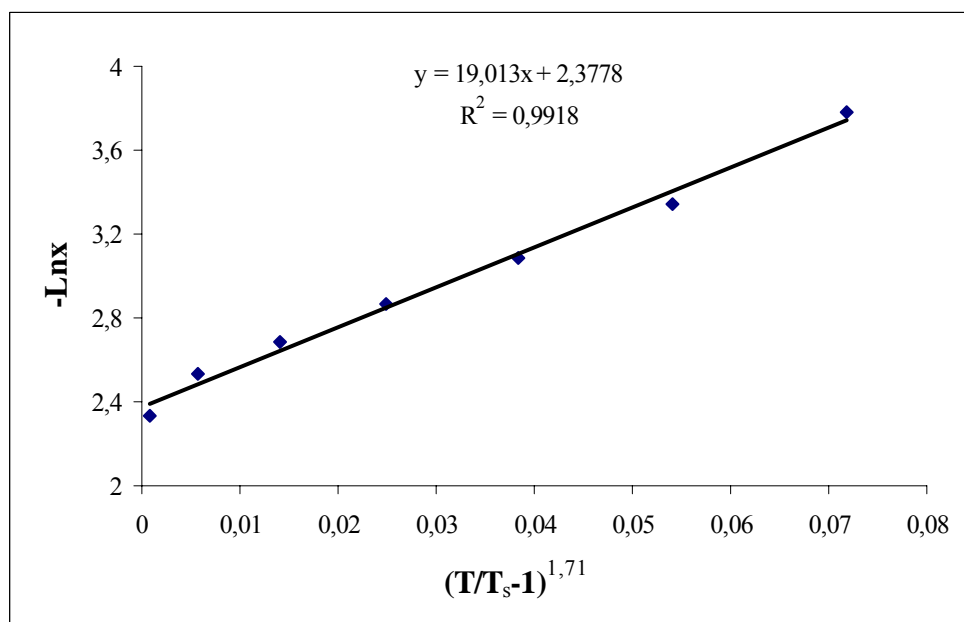


Figure B.3 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A pour le couple CAB - eau.

➤ Le couple charbon actif granulé – méthanol

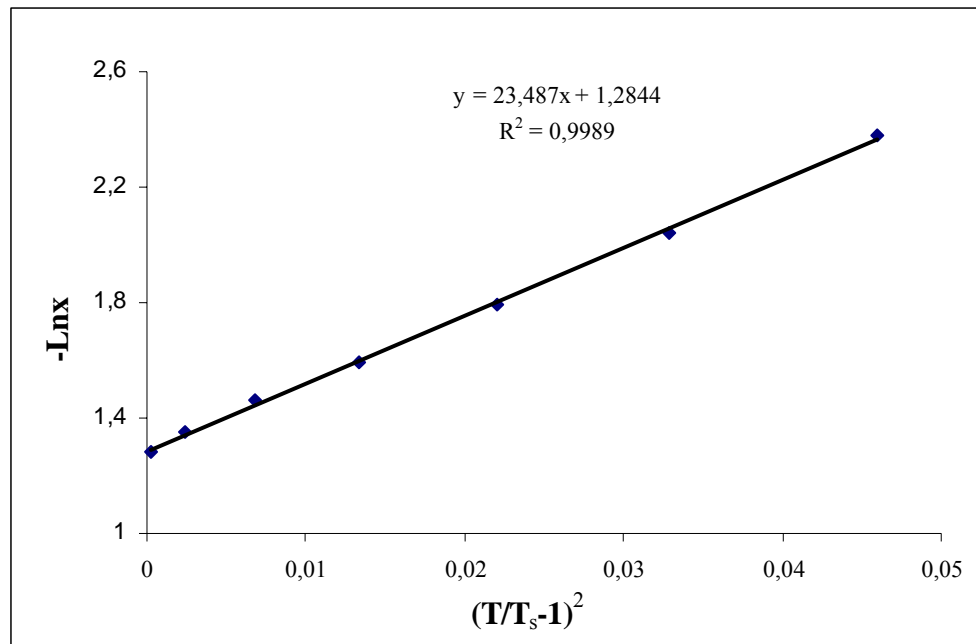


Figure B.4 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A pour le couple CAG - méthanol.

➤ Le couple charbon actif granulé – éthanol

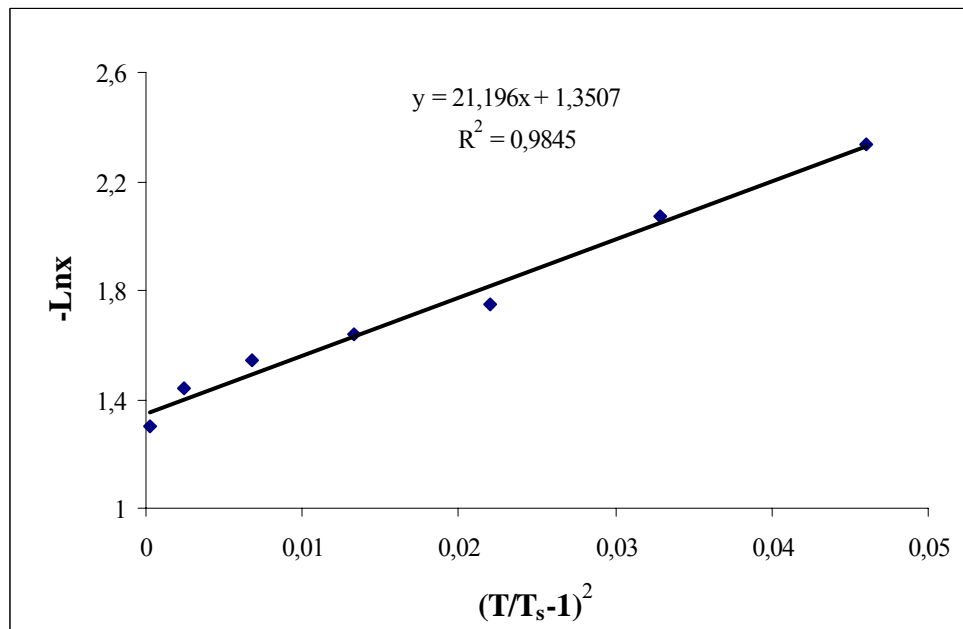


Figure B.5 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A pour le couple CAG - éthanol.

➤ Le couple charbon actif granulé – eau

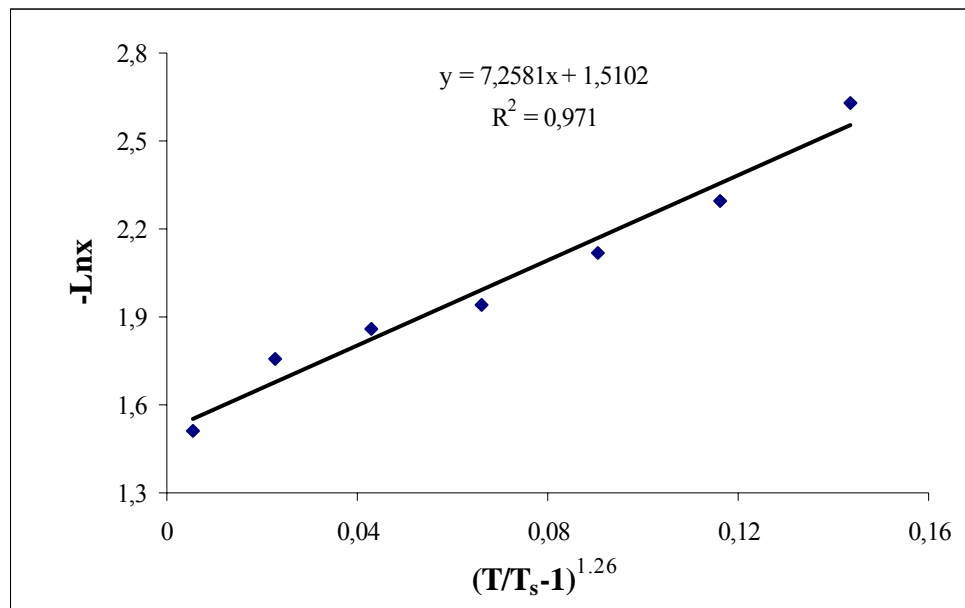


Figure B.6 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A pour le couple CAG - eau.

➤ Le couple charbon gel de silice – eau

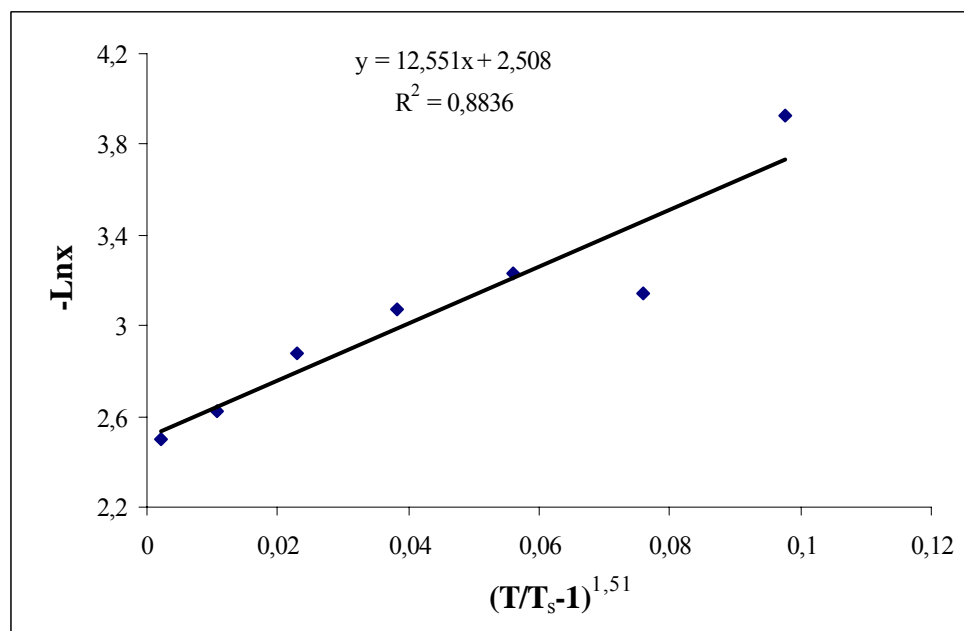


Figure B.7 : Détermination des paramètres de l'équation de D-A pour le couple GS - eau.

❖ Capacité calorifique des adsorbants

Tableau B.1: Tableau récapitulatif des données concernant le calcul de  $C_{p\text{adsorbant}}$ .

	CAB	CAG	GS
$m_{\text{adsorbant}} \cdot 10^3$ (kg)	100	30.12	105
$m_{\text{eau}} \cdot 10^3$ (kg)	162.7	150	200
$m_{\text{cal}} \cdot 10^3$ (kg)	27	27	27
$C_{p\text{eau}}$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	4.185	4.185	4.185
$T_i$ (K)	298.5	292	296
$T_f$ (K)	309	303.5	303
I (A)	1.06	1.05	1.1
U (V)	6.5	6.6	6.8
$\Delta t$ (s)	1254	1254	927

❖ Conductivité thermique des adsorbants

**a- charbon actif bâtonnet**

Tableau B.2: Résultats de mesure de k (CAB).

$X$ (m) $10^{-2}$	0	1	2.5	$-\frac{\partial T}{\partial X} \Big _{x=0}$ (°C.m <sup>-1</sup> )	k (W.m <sup>-1</sup> .°C)
t (mn)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)		
0	22.40	22.30	21.20	-	-
1	28.88	23.43	21.30	14.28	31.19
2	37.10	24	21.40	27.85	12.79
3	41.46	26.36	21.80	30.00	10.29
4	44.40	29.40	22.80	26.67	10.39
5	46.54	32.44	24.10	20.00	12.69
10	52.90	43.77	32.45	22.22	8.33

**b- charbon actif granulé**

Tableau B.3 : Résultats de mesure de k (CAG).

$X$ (m) $10^{-2}$	0	1	2.5	$-\frac{\partial T}{\partial X} \Big _{x=0}$ (°C.m <sup>-1</sup> )	k (W.m <sup>-1</sup> .°C)
t (mn)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)		
0	24.10	24.30	24.30	-	-
1	31.72	26.06	24.90	11.42	58.1
2	40.55	27.58	25.41	19.41	26.27
3	44.61	31.63	26.71	20.00	22
4	47.34	35.57	28.43	25.00	15.7
5	49.47	39.22	30.54	26.00	13.37
10	56.27	49.64	41.00	18.26	13

**c- gel de silice**

Tableau B.4 : Résultats de mesure de k (GS).

X (m) 10 <sup>-2</sup>	0	1	2.5	$-\frac{\partial T}{\partial X}\Big _{x=0}$ (°C.m <sup>-1</sup> )	k (W.m <sup>-1</sup> .°C)
t (mn)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)		
0	22.30	21.60	19.90	-	-
1	31.52	22.72	19.97	12.58	29.94
2	36.59	22.82	20.07	18.23	18.33
3	32.84	24.04	20.38	21.42	14.07
4	42.17	25.86	20.78	25.00	11.11
5	44.00	27.98	21.48	18.46	14.07
10	50.29	38.31	27.02	10.90	18.07

**Résultats de calcul du COP<sub>i</sub>**

❖ **Données**

Tableau B.5: Données utilisées pour le calcul du COP<sub>i</sub> pour les couples adsorbants/adsorbats.

	P <sub>vide</sub> (mmHg)	T <sub>amb</sub> = T <sub>s</sub> (K)	V <sub>ads</sub> . 10 <sup>6</sup> (m <sup>3</sup> )	m <sub>ads</sub> . 10 <sup>3</sup> (kg)	C <sub>p</sub> <sub>ads</sub> (K <sup>-1</sup> )	ρ <sub>adsorbat</sub> (T <sub>s</sub> ) (kg.m <sup>-3</sup> )
CAB/méthanol	42	292	31	90,31	0.28	792
CAB/éthanol	32	290	16	90,45	0.28	806
CAG/méthanol	30	291,2	11	42,10	0,49	793
CAG/éthanol	39	291	7,5	40,15	0.49	805
GS/eau	32	290,4	8,5	152,08	0 ,38	998

❖ **Couple CAB/méthanol**

**a- Q<sub>fournie</sub> (désorption)**

Tableau B.6 : Résultats de désorption pour le couple (CAB/méthanol).

T (K)	292	308	318	328	338	348	358	368
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	31	31	30	27,8	24,8	21	18	15
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	24,55	24,55	23,76	22,02	19,64	16,63	14,26	11,88
$C_{p_{metha}}$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,502	2,620	2,694	2,768	2,842	2,916	2,990	3,064
$m_{ads} C_{p_{metha}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	61,43	64,33	64,01	60,94	55,82	48,50	42,62	36,40
$\overline{m_{ads} C_{p_{metha}}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	62,88	64,17	62,48	58,38	52,16	45,56	39,51
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	-	0,000	0,792	1,743	2,376	3,009	2,376	2,376
$\Delta T$	-	16	10	10	10	10	10	10
$T_{moy}$ (K)	-	300	313	323	333	343	353	363
$L_v(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	1160	1142	1125	1106	1086	1063	1039
$L_{des}(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	1392	1370	1350	1328	1303	1276	1247

**b-Q<sub>froid</sub> (adsorption)**

Tableau B.7: Résultats de d'adsorption pour le couple (CAB/méthanol).

T (K)	368	358	348	338	328	318	308
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	0	3,5	4,5	5,5	6,5	8	9,5
$T_{ev}$ (K)	289	283,4	283,1	282,6	282	281,3	280,2
$\rho_{m\acute{e}thanol}(T_{ev})$ (kg.m <sup>-3</sup> )	767	800	800	801	801	802	803
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	0,000	2,800	3,600	4,405	5,206	6,416	7,628
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	0,000	2,800	0,800	0,805	0,801	1,210	1,212
$T_{ev}$ moyenne (K)	290,5	286,2	283,2	282,8	282,3	281,6	280,7
$L_v(T_{ev}$ moyenne) (kJ.kg <sup>-1</sup> )	1171,4	1176,0	1178,9	1179,3	1179,8	1180,4	1181,2



❖ **Couple CAB/éthanol**

**a- Q<sub>fournie</sub> (désorption)**

Tableau B.8 : Résultats de désorption pour le couple (CAB/éthanol).

T (K)	290	308	318	328	338	348	358	368
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	16	16	12	11,4	11	10	9	7
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	12,89	12,89	9,67	9,19	8,86	8,06	7,25	5,64
$C_{p_{etha}}$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,362	2,482	2,549	2,616	2,683	2,750	2,817	2,884
$m_{ads} C_{p_{etha}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	30,45	32,01	24,65	24,04	23,79	22,17	20,44	16,27
$\overline{m_{ads} C_{p_{etha}}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	32,23	28,33	24,35	23,91	22,98	21,30	18,35
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	-	0,000	3,224	0,484	0,322	0,806	0,806	1,612
$\Delta T$	-	18	10	10	10	10	10	10
$T_{moy}$ (K)	-	299	313	323	333	343	353	363
$L_v(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	935,5	913,6	897,9	882,4	866,7	851,1	835,5
$L_{des}(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	1122	1096	1077	1059	1040	1021	1003

**b-Q<sub>froid</sub> (adsorption)**

Tableau B.9: Résultats de d'adsorption pour le couple (CAB/éthanol).

T (K)	368	358	348	338	328	318	308
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	0	1	2	2,5	3	4	5,5
$T_{ev}$ (K)	290	287,8	286,7	285,8	285,1	284,6	283,9
$\rho_{ethanol}(T_{ev})$ (kg.m <sup>-3</sup> )	806	808	809	810	810	811	811
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	0,000	0,808	1,618	2,025	2,430	3,244	4,460
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	0,000	0,808	0,810	0,407	0,405	0,814	1,216
$T_{ev}$ moyenne (K)	290	288,9	287,2	286,2	285,4	284,8	284,2
$L_v(T_{ev}$ moyenne) (kJ.kg <sup>-1</sup> )	949,5	951,2	953,8	955,4	956,6	957,6	958,5

❖ **Couple CAG/méthanol**

a- **Q<sub>fournie</sub> (désorption)**

Tableau B.10 : Résultats de désorption pour le couple (CAG/méthanol).

T (K)	291,2	308	318	328	338	348	358	368
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	11	10,5	10	9	8	8	5	4
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	8,723	8,326	7,930	7,137	6,344	5,551	3,965	3,172
$C_{p_{metha}}$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,496	2,620	2,694	2,768	2,842	2,916	2,990	3,064
$m_{ads} C_{p_{metha}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	21,77	21,81	21,36	19,75	18,03	16,18	11,85	9,72
$\overline{m_{ads} C_{p_{metha}}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	21,79	21,58	20,56	18,89	17,11	14,02	10,78
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	-	0,397	0,396	0,793	0,793	0,793	1,586	0,793
$\Delta T$	-	16,8	10	10	10	10	10	10
$T_{moy}$ (K)	-	299,6	313	323	333	343	353	363
$L_v(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	1161	1142	1125	1106	1086	1063	1039
$L_{des}(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	1392	1370	1350	1328	1303	1276	1247

b-**Q<sub>froid</sub> (adsorption)**

Tableau B.11: Résultats de d'adsorption pour le couple (CAG/méthanol).

T (K)	368	358	348	338	328	318	308
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	0	2	3	3,8	4,2	5	6
$T_{ev}$ (K)	290	285,4	285,1	284,8	284,5	284	283,6
$\rho_{méthanol}(T_{ev})$ (kg.m <sup>-3</sup> )	794	798	799	799	799	800	800
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	0,000	1,596	2,397	3,036	3,355	4	4,8
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	0,000	1,596	0,801	0,639	0,319	0,645	0,800
$T_{ev}$ moyenne (K)	290,6	287,7	285,2	284,9	284,6	284,2	283,8
$L_v(T_{ev}$ moyenne) (kJ.kg <sup>-1</sup> )	1171,3	1176,5	1176,9	1177,2	1177,5	1177,9	1178,4

❖ **Couple CAG/éthanol**

**a- Q<sub>fournie</sub> (désorption)**

Tableau B.12: Résultats de désorption pour le couple (CAG/éthanol).

T (K)	291	308	318	328	338	348	358	368
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	7,5	7	6,5	5,5	4,5	3,5	2,5	2
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	6,037	5,635	5,232	4,427	3,622	2,817	2,012	1,160
$C_{p_{etha}}$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,368	2,482	2,549	2,616	2,683	2,750	2,817	2,884
$m_{ads} C_{p_{etha}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	14,29	13,98	13,34	11,58	9,72	7,75	5,67	4,644
$\overline{m_{ads} C_{p_{etha}}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	14,14	13,66	12,46	10,65	8,73	6,70	5,16
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	-	0,402	0,403	0,805	0,765	0,805	0,805	0,402
$\Delta T$	-	17	10	10	10	10	10	10
$T_{moy}$ (K)	-	299,5	313	323	333	343	353	363
$L_v(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	934,7	913,6	897,9	882,4	866,7	851,1	835,5
$L_{des}(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	1122	1096	1077	1059	1040	1021	1003

**b-Q<sub>froid</sub> (adsorption)**

Tableau B.13: Résultats de d'adsorption pour le couple (CAG/éthanol).

T (K)	368	358	348	338	328	318	308
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	0	1,7	2,3	2,7	3,0	3,5	3,7
$T_{ev}$ (K)	290	287,2	286,7	286,1	285,9	285,4	285,1
$\rho_{ethanol}(T_{ev})$ (kg.m <sup>-3</sup> )	806	809	809	810	810	810	820
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	0,000	1,375	1,860	2,187	2,430	3,835	3,034
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	0,000	1,375	0,485	0,327	0,243	0,405	0,199
$T_{ev}$ moyenne (K)	290,5	288,6	286,9	286,4	286,0	285,6	285,2
$L_v(T_{ev}$ moyenne) (kJ.kg <sup>-1</sup> )	948,7	951,7	954,3	955,1	955,7	956,3	956,9

❖ **Couple GS/eau**

**a- Q<sub>fournie</sub> (désorption)**

Tableau B.14: Résultats de désorption pour le couple (GS/eau).

T (K)	290,4	308	318	328	338	348	358	368
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	8,5	8,5	8,3	8	7,5	6	4,5	3,5
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	8,488	8,488	8,189	7,989	7,499	5,994	4,494	3,495
$C_{p_{eau}}$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	4,190	4,179	4,177	4,178	4,182	4,188	4,198	4,211
$m_{ads} C_{p_{eau}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	35,57	35,47	34,62	33,38	31,32	25,11	18,87	14,72
$\overline{m_{ads} C_{p_{eau}}} \cdot 10^3$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	35,52	35,05	34,00	32,35	28,21	21,98	16,79
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	-	0,000	0,199	0,300	0,499	1,496	1,500	0,999
$\Delta T$	-	17,6	10	10	10	10	10	10
$T_{moy}$ (K)	-	299,2	313	323	333	343	353	363
$L_v(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	2441	2407	2383	2358	2334	2309	2285
$L_{des}(T_{moy})$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	-	2929	2888	2859	2830	2801	2771	2742

**b-Q<sub>froid</sub> (adsorption)**

Tableau B.15: Résultats de d'adsorption pour le couple (GS/eau).

T (K)	368	358	348	338	328	318	308
$V_{ads} \cdot 10^6$ (m <sup>3</sup> )	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5
$T_{ev}$ (K)	290	287,4	286,6	285,8	285,2	284,8	284,4
$\rho_{eau}(T_{ev})$ (kg.m <sup>-3</sup> )	961	986	974	980	985	990	994
$m_{ads} \cdot 10^3$ (kg)	0,000	0,999	1,498	1,988	2,498	2,998	3,498
$\Delta m \cdot 10^3$ (kg)	0,000	0,999	0,499	0,500	0,500	0,500	0,500
$T_{ev}$ moyenne (K)	290,2	288,7	287,0	286,2	279,1	285,0	284,6
$L_v(T_{ev}$ moyenne) (kJ.kg <sup>-1</sup> )	2463	2466	2470	2473	2474	2475	2476

**APPENDICE C**  
**DONNEES METEOROLOGIQUE ET DONNEES POUR LA SIMULATION**

Les tableaux ci-dessous donnent les flux solaires global (H) et diffus ( $H_d$ ) incidents sur une surface horizontale par tranche horaire, pour un rayonnement par jour clair.

Tableau C.1 : Flux global et diffus pour les deux sites (janvier).

Tranches horaires (h)	Adrar		Alger	
	H (W.h.m <sup>-2</sup> )	$H_d$ (W.h.m <sup>-2</sup> )	H (W.h.m <sup>-2</sup> )	$H_d$ (W.h.m <sup>-2</sup> )
5-6	0	0	0	0
6-7	4	2	0	0
7-8	115	89	50	35
8-9	319	268	209	168
9-10	503	439	368	312
10-11	637	564	486	421
11-12	708	630	548	479
12-13	708	630	548	479
13-14	637	564	486	421
14-15	503	439	368	312
15-16	319	268	209	168
16-17	115	89	50	35
17-18	4	2	0	0
18-19	0	0	0	0

Tableau C.2 : Flux global et diffus pour les deux sites (juillet).

Tranches horaires (h)	Adrar		Alger	
	H (W.h.m <sup>-2</sup> )	H <sub>d</sub> (W.h.m <sup>-2</sup> )	H (W.h.m <sup>-2</sup> )	H <sub>d</sub> (W.h.m <sup>-2</sup> )
4-5	0	0	1	0
5-6	37	20	69	39
6-7	208	150	238	172
7-8	426	340	435	345
8-9	636	530	624	514
9-10	815	691	783	658
10-11	945	807	900	762
11-12	1014	867	961	816
12-13	1014	867	961	816
13-14	945	807	900	762
14-15	815	691	783	658
15-16	636	530	624	514
16-17	426	340	435	345
17-18	208	150	238	172
18-19	37	20	69	39
19-20	0	0	1	0

Tableau C.3 : Données météorologique pour les deux sites.

	T <sub>min</sub> (°C)		T <sub>max</sub> (°C)		T <sub>leve</sub> (h)		t <sub>couche</sub> (h)		Albédo
	Janv.	Juil.	Janv.	Juil.	Janv.	Juil.	Janv.	Juil.	
Adrar	2.5	27.3	19.7	45.0	6.82	5.17	17.18	18.83	0.35
Alger	5.6	18.7	16.2	31.2	7.17	4.82	16.83	19.18	0.2

Tableau C.4 : Caractéristiques des éléments du réfrigérateur.

	Masse (kg)	Surface (m <sup>2</sup> )	Epaisseur (m)
Capteur	30.599	0.8	0.05
Vitrage	6.072	0.8	0.003
Absorbeur	9.420	0.855	0.0015
Ailettes	11.112	0.030	0.0015
Adsorbant (CAG)	6.83	0.537	0.05
Evaporateur	3.7	-	0.0015

Tableau C.5 : Propriétés physiques des matériaux du réfrigérateur à adsorption.

	k (W. m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	C <sub>p</sub> (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	ρ (kg.m <sup>-3</sup> )	émissivité
Adsorbant (CAG)	24.8	490	870	-
Verre	-	840	2722	0.9
Cuivre	389	380	8940	-
Acier	46	490	7850	-

**APPENDICE D**  
**SCHEMA DE L'EVAPORATEUR**

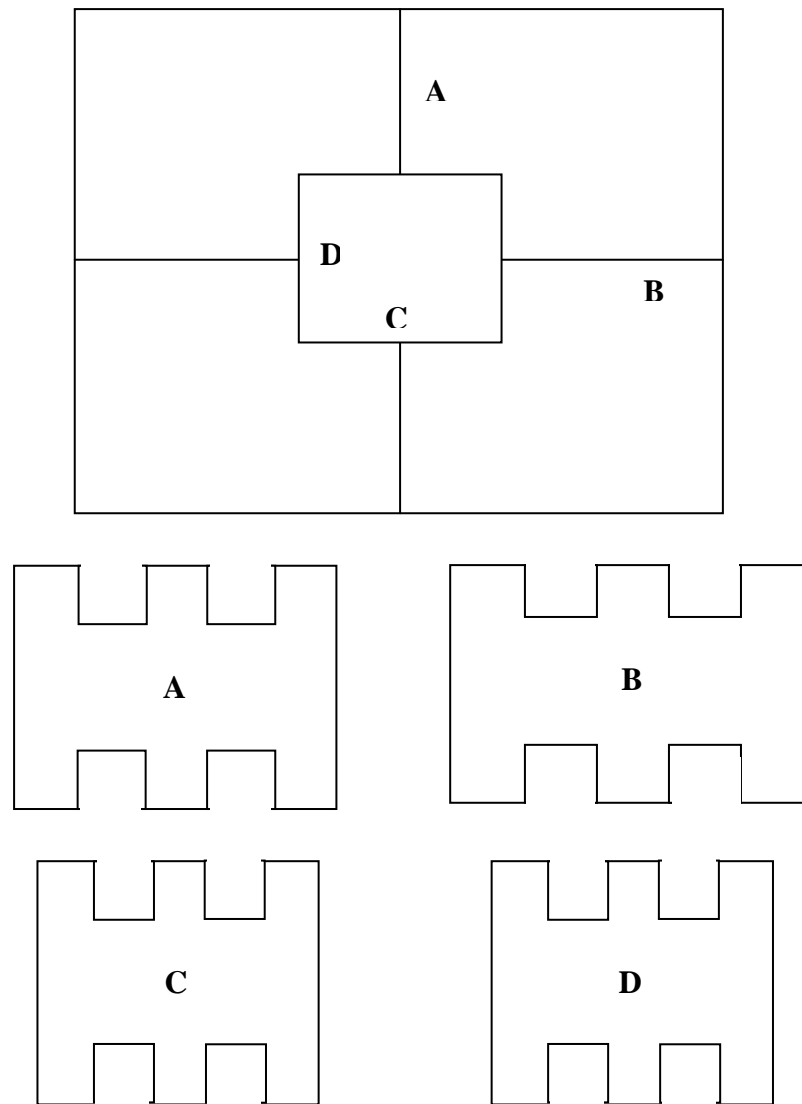


Figure D.1 : Schéma de l'évaporateur de la machine modélisée.



## REFERENCES

1. Grenier, Ph., Guilleminot, J. J., Meunier, F. and Pons, M., "Solar powered solid adsorption cold store", *Journal of Solar Energy Engineering*, V. 110, (1988), 192-197.
2. Critoph, R. E., "Simulation of a continuous multiple-bed regenerative adsorption Cycle", *International Journal of refrigeration*, N° 24, (2001).
3. Buchter, F., Hildbrand, C., Dind, Ph. and Pons, M., "Experimental data on an advanced solar-powered adsorption refrigerator", *International Conference*, Paris, France, (September 2001).
4. Pons, M. and Szarzynski, S., "An adsorption cooling system with heat-regeneration: experimental and numerical study", *Proc. Of thint. Sorption Heat Pump Conf*, Munich, Germany, (March 1999).
5. Guilleminot, 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.
6. Boubakri, A., Pons, M., Meunier, F. and Guilleminot, J.J., "Experimental study of adsorptive solar – powered ice makers in Agadir (Morocco) – 1.Performance in actual site", *Renewable Energy*, V 2, N° 1, (1992), 7-22.
7. Buchter, F. and Dind, Ph., "Experimental solar-powered adsorptive refrigeration tested in Burkina-Faso", *International Journal of Refrigeration*, V. 26, (2003), 79-86.
8. Tai-Hee Eun et al., "Enhancement of heat and mass transfer in Silica-expanded graphite composite blocks for adsorption heat pumps: Part I. Characterisation of the composite blocks", *International journal of refrigeration*, V 23, (2000), 64-73.
9. Deschamps, J. et Choux, A., "Energie solaire et télécommunications", (Janvier 1999).
10. Bentayeb, F. et Lemmini, F., "Simulation d'entrepôts frigorifiques solaires dans un climat Marocain chaud et sec", *Faculté des sciences de Rabat*, (2002), 24-32.
11. Benkortbi, O., "Etude de l'incidence des paramètres de conception sur les performances d'un distillateur solaire:Application au dessalement d'eau de mer et d'eau saumâtre", *Thèse de magister*, Centre Universitaire de Médéa, (année ?).
12. Sfeir, A.A., "Application a l'habitat technique et documentation", *Ingénierie des systèmes solaires*, Paris, (1981).

13. Jannot, Y., "Thermique solaire", (octobre 2003).
14. Duffie J. A. and Beckman W. A., "Solar Engineering of Thermal Processes", 2nd ed., John Wiley & sons, (1991), 216-229.
15. CNRS:Centre Nationale de la Recherche Scientifique (France); LIMSI: Laboratoire d'Information pour la Mécanique et les Sciences de l'Ingénieur, Orsay (France).
16. Lemmini, F., Buret-Bahraoui, J., Pons, M. et Meunier, F., "Simulation des performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption : 1. Comparaison des performances pour deux types de charbon actif", Rev. Int. Froid, V. 15, n° 3, (1992), 159-161.
17. Oonk, R. L., Beckman, W.A. and Duffie, J. A., "Modelling of the CSU Heating/Cooling system", Solar Energy, V. 17, (1975), 21-28.
18. Swartman, R. K., Ha, V. and Swaminathan, C., "Comparison of ammonia-water, and ammoniac-sodium thiocyanate in a solar refrigeration system", Solar Energy, V.12, (1975), 123 -127.
19. Tchernerov, D. I., "Natural Zeolithe-Occurrence, Properties and Use", Pergamon Press, Oxford, (1978), 479.
20. Delgado, R., Choisier, A., Grenier, Ph., Ismail, I., Meunier, F. et Pons, M., "Etude du cycle intermittent charbon actif - méthanol en vue de la réalisation d'une machine à fabriquer de la glace", Proc IIR Jérusalem, (1982), 181-187.
21. Worsoe-Shmidt, P., "Solar refrigeration for developing countries using solid absorption cycle", Int J Ambient Energy, V. 4, (1983), 115-123.
22. 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 6, (17 septembre 1985).
23. Bougard, J., XVI<sup>ème</sup> congrès international du froid, Paris, (1983).
24. Michio-Ohtsuho, Hiroshi and al., "The application of solar heating cooling and hot water supply system with Rankine cycle engine driven refrigerator for small sized building", Solar World Forum, ISES-UK, V. 1, (1981), 526.
25. Adell, A., " Distribution des températures dans un capteur solaire à adsorption solide, destiné à la réfrigération. Résultats expérimentaux en climat équatorial", Rev. Gén. Therm.Fr, n° 266, (Février 1984), 79-91.
26. Eggers-Lura, A. and al., "Solar-powered refrigeration by intermittent solid absorption system", Proc. Int. Conf., Héliotechnique and development, Dhahran, (1976), 83-104.
27. Farber, E.A. and al., "Operation and performance of the Florida air conditioning system" Solar Energy, V. 10, (1966), 91-95.

28. Chue, R. and al., "A study of solar air conditioner", *Mechanical Engineering*, V. 85, (1963), 311-35.
29. Velluet, P., "System de réfrigération solaire par cycle à absorption–possibilité d'autonomie mécanique", thèse, Université de Paris 6, (Juin 1980).
30. Tchernev, D.I., "Solar energy application of natural zeolithe", *Proceeding of the 14th intersociety, Energy conversion Engineering, conference*, (1979).
31. Meunier, F., "Utilisations des cycles adsorption pour la réfrigération solaire", *Cahier AFEDES*, n°5, (1978), 5–57.
32. Grenier, Ph. et al., "Entrepôt frigorifique à cycle zéolithe 13x-eau", *Journée Internationales d'héliothermique*, Monastir, (1983).
33. Luo, L., Feidt, M. et Boussehain, R., "Etude thermodynamique de machine à cycle inverse à adsorption", *Etropic* n°183, (1994), 3-11.
34. Mingsun, L., et Meunier, F., "Adsorption - Aspects théoriques", *Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés*, J 2730, (2003), 1-16.
35. Slasli, M.A., "Modélisation de l'adsorption par charbons microporeux: approche théorique et expérimentale", thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
36. Davidson, J.H., and McMurry, P.H., "Adsorption", *ME 5115*, Fall (2000).
37. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, V. 57, n° 4, (1985), 603-619.
38. Jankowska, H., Swiatkowski, A. and Choma, J., "Active Carbon", *Military Technical Academy*, Warsaw, Poland, (1991).
39. 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.
40. Langmuir, I., "the constitution of fundamental properties of solids and liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, V. 40, (1918), 1361-1403.
41. Brunauer, S., Emmet, P. H. and Teller, E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, V. 60, (1938), 309.
42. Couderc, G., "Contribution à l'étude de l'adsorption binaire pour les carbonnes non poreux et poreux", thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
43. Stoeckli, F. and Patrick, J., "Porosity in Carbons- Characterization and Application", Edward Ltd, London, (1995).

44. Stoeckli, F., Lavanchy, A. and Hugi-Cleary, D., "Fundamentals of Adsorption. FOA-6", Elsevier, Paris, (1998), 75-80.
45. Internet: Site de l'international zéolite Association :  
[www.iza.ethz.ch/IZA/index.html](http://www.iza.ethz.ch/IZA/index.html)
46. Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
47. Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F., "Active Carbon", Marcel. Dekker, New York, (1988).
48. Srivastava, N. C. and Eames, I. W., "A review of developments in solid-vapour adsorption refrigeration and heat pump systems", Journal of the Institute of Energy, V. 70, (1997), 116-127.
49. Bougard, J., "Analyse énergétique et entropique de plusieurs cycles de réfrigération solaire à adsorption", Faculté Polytechnique de Mons et Université Libre de Bruxelles, (2002), 34-41.
50. Lachance, D., Bernier, M., Castaing-Lasvignottes, J. et Meunier, F., "Simulation dynamique d'une machine à adsorption: Application à un cycle cascade bi - étagé", École Polytechnique de Montréal, Canada, (2000).
51. Delgado, E., Choisier, A., Grenier, P., Ismail, I., Meunier, F. et Pons, M., "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.
52. Merigoux, J. et Meunier, F., "Procédé et dispositif de réfrigération en présence d'un système à adsorbant solide", NP: 2, 465-970.
53. Charles, I.N.V., et Berg, A., " Dispositif modulaire pour effectuer un chauffage ou un refroidissement à partir de l'énergie solaire par un cycle intermittent de pompe à chaleur à adsorption et appareil compose de tels dispositifs", société Owens, Illinois, INC, NP, 2, 471-562.
54. Mhire, F. et El Golli, S., "Etude d'un réfrigérateur solaire à adsorption avec le couple charbon actif - méthanol", Rev. Gén. Therm. Fr, (1996), 269-277.
55. Boubakri, A., "Experimental study of adsorptive solar powered ice makers in Agadir (Morocco) -2. Influences of meteorological parameters", Renewable Energy, V. 2, (1992), 7-22.
56. Headley, O. and Kothdiwala, A. F., "Charcoal-methanol adsorption refrigerator powered by a compound parabolic concentrating solar collector", Solar Energy, V. 53, (1994), 191-197.
57. Hu, J. and Exell, R.H.B., "Adsorptive properties of activated charcoal/methanol combination", Renewable Energy, V. 3, (1993), 567-575.

58. Hu, E. J., "A study of decomposition of methanol in solar powered adsorption refrigeration systems", *Solar Energy*, V. 62, (1998), 325-329.
59. Zhongfu, Li. and Sumathy, K., "A solar-powered ice-maker with the solid adsorption pair of activated carbon and methanol", *International Journal of Energy Research*, University of Hong Kong, V. 23, (1999), 517-527.
60. Tchernev, D. I., "Closed cycle zeolithe regenerative heat pump. Heat Transfer Enhancement and Energy Conservation", *Hemisphere Publ*, (1988), 747-755.
61. Pons, M. and Guilleminot, J. J., "Design of an experimental solar powered solid-adsorption ice maker", *ASME, Journal of Solar Energy Engineering*, V. 108, (November 1986), 332- 337.
62. Pons, M., and Grenier, P.h., "Experimental data on a solar-powered ice maker using activated carbon and methanol adsorption pair", *ASME J. Solar Energy Engineering*, V. 109, (novembre 1987), 303-310.
63. Pons, M. and Grenier, Ph. "A phenomenological adsorption equilibrium law extracted from experimental and theoretical considerations applied to the activated carbon-methanol Pair", *Carbon*, V. 24, n° 5, 1987, 615–625.
64. Critoph, R. E., "Performance Limitations of adsorption cycles for solar cooling", *Solar Energy*, V. 41(1), (1988), 23- 31.
65. Headley, O. S., Kothdiwala, A. F. and Mcdoom, I. A., "Charcoal-methanol adsorption refrigerator powered by a compound parabolic concentrating solar collector", *Solar Energy*, V. 53, (1994), 191-197.
66. Vasiliev, L.L., Gulko, N.V. and Khaustov, V.M., "Solid adsorption refrigerators with active carbon-acetone and carbon-ethanol pairs", *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference, Montreal, Quebec, Canada*, V. 1, 1996, 3-6.
67. Vasiliev, L.L., Antux, A.A., Kulaov, A.G. and Amishkinis, D., "Heat pipe cooled and heated solid adsorption refrigerator", *Proceedings of the 19th International Congress on Refrigeration*, V. 3, 1995, 200–208.
68. Wang, R. Z., Li, M., Xu, X. and Wu, J.Y., "A new hybrid system of solar powered water heater and adsorption ice maker", *Sorption Heat Pump Confe, Munich, Germany*, (1999), 123-128.
69. 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.
70. Passos, E.F., Escobedo, J.F. and Meunier, F., "Simulation of intermittent adsorptive solar cooling system", *Solar Energy*, V. 42, n° 2, 1989, 103-111.

71. Hajji, A., Worek, W.M. and Lavan, Z., "Dynamic analysis of a closed-cycle solar adsorption refrigerator using two adsorbent– adsorbate pairs", ASME, Journal of Solar Energy Engineering, V. 113, (1991), 73–79.
72. Enibe, S. O. and Iloeje, O. C., "Design optimisation of the flat plate collector for a solid adsorption solar refrigerator", Solar Energy, V. 60 (2), (1997), 77-87.
73. Al Mers, A. et Mimet, A., " Etude de la conception optimale d'un réacteur cylindrique d'une machine frigorifique solaire à adsorption", Laboratoire d'Energie Solaire, Faculté des Sciences de Rabat, Maroc, (2002), 185-190.
74. Mayor, J., "Construction et test d'un réfrigérateur solaire à adsorption transportable (RF)", HES-SO, École d'Ingénieur du Canton de Vaud (EIVD), Yverdon-les-Bains, (2003).
75. Sumathy, K., "An energy efficient solar ice-maker", Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong, (1999).
76. Bakkasi, M., Mada, M. et Tahiri, M., "Modélisation et simulation d'un adsorbent couple à un caloduc annulaire en vue d'une utilisation dans une machine frigorifique à adsorption utilisant le couple charbon actif - ammoniac", Faculté des Sciences à Rabat, (2002), 10-16.
77. Medeni, N., Marmottant, B., El Golli, S. et Grenier, Ph., "Etude d'une machine solaire autonome à fabriquer de la glace", Rev. Int. Froid, V. 14, (novembre 1991), 363-367.
78. Tchernev, D.I., "Solar Refrigeration Utilizing Zéolithes", Copyright, American Chemical Society, (1979).
79. Grenier, Ph., Meunier, F. et Pons, M., "les différentes possibilités d'application du couple Zéolithe 13x – H<sub>2</sub>O pour le froid solaire en fonction du type de captation de l'énergie solaire", Congrès IIF, Jérusalem, (1982).
80. Gil, A. and Grang, P., "Application of the Dubinin - Radushkevich and Dubinin-Astakhov equation in the characterization of microporous solid", Journal of Colloids and Surfaces, A 113, (January 1996), 39-50.
81. 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.
82. Aggour.M., "Mesures et corrélations du rayonnement solaire et des caractéristiques des panneaux photovoltaïques", Thèse faculté des sciences de Rabat, (1987).
83. Incropera, F.P. and Dewitt, D.P., "Fundamentals of heat and mass transfer", second edition, JHON WILEY and SONS, (1985).
84. Reid, C. and Pausnitz, K., "The properties of gases and liquids", Sherwood, third edition, (1989).

85. Simonson, J.R., "An introduction to engineering heat transfer", Mc Grawhill, London, (1967).
86. Lazzarin, R., "sistem solariattivi manual dicalcolo", (1981).
87. Preiss, W.H., Flannery, B.P., Teukoloky, S.A. and Vetterling, W.T., "Numerical Recipes: the Art of Scientific Computing", Cambridge U. Press.
88. Capderou, M., "Atlas Solaire de l'Algérie – Aspect énergétique", Tome 2, Edition EPAU, (1985), 40,300.