



Étude Thermique et Conception d'un Réfrigérateur Solaire à Adsorption

Amadou Konfe

► To cite this version:

Amadou Konfe. Étude Thermique et Conception d'un Réfrigérateur Solaire à Adsorption. Thermique [physics.class-ph]. Université Ouaga I Professeur Joseph Ki-Zerbo (Burkina-Faso), 2017. Français. ⟨NNT : >. ⟨tel-01668205⟩

HAL Id: tel-01668205

<https://hal.science/tel-01668205v1>

Submitted on 19 Dec 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

UNIVERSITÉ OUAGA I
PROFESSEUR JOSEPH KI-ZERBO

**École Doctorale
Sciences et Technologies**

Laboratoire d'Energies Thermiques
Renouvelables (L.E.T.RE)



N° d'ordre : 223

Thèse Présentée par:

KONFE Amadou

pour l'obtention du grade de Docteur
de l'Université Ouaga I Pr Joseph KI ZERBO

Option : Thermique/Énergétique

Spécialité : Physique Appliquée

Étude Thermique et Conception d'un Réfrigérateur Solaire à Adsorption

Soutenue le 30 Mars 2017 devant un jury composé de :

Président :

M. Antoine BERE	Professeur titulaire	Université Ouaga I Pr Joseph Ki-ZERBO	Rapporteur
-----------------	----------------------	---------------------------------------	------------

Membres :

M. Madé FODE	Maître de conférences	Université Abdoul Moumini Niger	Rapporteur
M. Yezouma COULIBALY	Maître de conférences	2IE Ouaga	Rapporteur
M. Florent KIENO	Maître de conférences	Université Ouaga I Pr Joseph Ki-ZERBO	Examineur
M. Sié KAM	Maître de conférences	Université Ouaga I Pr Joseph Ki-ZERBO	Examineur
M. D.Joseph BATHIEBO	Professeur titulaire	Université Ouaga I Pr Joseph Ki-ZERBO	Directeur de thèse

Dédicaces

À feu mon père,
À ma mère,
À mon épouse Maïmouna et nos deux fils Rachid et Ganiou.

Remerciements

JE voudrais exprimer ici ma profonde gratitude à Monsieur Dieudonné Joseph BATHIEBO, Professeur Titulaire à l'Université Ouaga I Pr Joseph Ki Zerbo, qui m'a accueilli dans le laboratoire d'énergies Thermiques Renouvelables (LETRE) et qui a bien voulu diriger ce travail. En dehors de l'aspect scientifique, je le remercie pour ses qualités humaines.

Je remercie Monsieur Madé FODE Professeur à l'Université Abdou Moumouni de Niamey pour avoir fait un rapport très constructif sur ce travail et qui me fait l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie Monsieur Antoine BERE, Professeur à l'Université Ouaga I Pr Joseph Ki Zerbo pour ses multiples conseils scientifiques et son soutien moral et qui a accepté d'être président du jury de cette thèse et aussi pour avoir fait un rapport bien constructif sur ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur Yézouma COULIBALY, Maître de conférences à 2IE Ouaga, pour avoir fait un rapport sur ce travail et aussi pour avoir accepté de participer au jury.

Je remercie Monsieur Florent KIENO, Maître de conférences à l'Université Ouaga I Pr Joseph Ki Zerbo Burkina Faso, pour ses nombreux conseils scientifiques et son soutien moral et pour avoir accepté de participer au jury.

Je témoigne toute ma reconnaissance et mes remerciements au Professeur Sié KAM de l'Université Ouaga I Pr Joseph Ki Zerbo pour son soutien et ses multiples corrections et pour sa participation au jury.

Je remercie Monsieur François ZOUGMORE, Professeur à l'Université Ouaga I Pr Joseph Ki Zerbo, Burkina Faso, responsable de la formation doctorale pour ses nombreux conseils scientifiques.

Mes remerciements vont également à Madame Hato MARE professeur certifié des lycées et collèges en français au lycée municipal de Paspanga pour ses corrections

Je tiens à remercier Messieurs Charles Didace KONSEIBO, Directeur Technique et Yamako SOULAMA du Centre Écologique Albert Schweitzer qui m'ont permis de réaliser un stage sur leur dispositif.

Mes remerciements vont également à Dr Serge IGO chef du département énergie de l'IRSAT, M Ousmane OUEDRAOGO Ingénieur à L'IRSAT, M Assim GUIGANE doctorant au LETRE pour leur assistance lors de mes expériences à L'IRSAT.

Que Monsieur Oumarou SAWADOGO Professeur à l'Université de Québec (Canada) trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son soutien financier lors de mon DEA.

Mes sincères remerciements à mon oncle Laya SAWADOGO Professeur à l'Université Ouaga I Pr Ky ZERBO à la retraite pour ses conseils, son soutien durant tout mon cursus à l'Université, que Dieu Tout Puissant vous bénisse.

Mes vifs remerciements à la C.U.D /CIUF (Coopération Universitaire au Développement Belge, Coopération Inter-Universitaire Francophone) pour son aide matérielle et scientifique.

Je remercie tous les membres du LETRE, du LAME et du LPCE de l'Université de Ouagadougou : Pr I. ZERBO, Pr A.O. DISSA, Pr T. DAHO, Pr M. ZOUNGRANA, Dr R. SAM, Dr B. ZOUMA, Dr S. OUOBA, Dr A.K. KAGONÉ, M. S. TASSEMBEDO, Dr B. KORGGO, Dr L. BAMABRA, Dr KOHIO, Dr B. DIANDA, Dr T. KY et à tous les amis doctorants.

Merci à tous ceux dont les noms ne figurent pas ici mais qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Thèse effectuée au sein du **Laboratoire d'Energies Thermiques et Renouvelables**
de l'Université Ouaga I Pr Joseph Ki Zerbo
BP 7021
Ouagadougou
Burkina Faso

Résumé

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'étude thermique et la conception d'une machine frigorifique solaire à adsorption pour la production de froid. L'objectif était d'une part de développer un modèle thermodynamique qui s'applique à plusieurs couples, pour la détermination du COP_{th} d'un cycle de l'adsorption et discuter l'influence des paramètres physiques et du paramètre n de Dubinin sur la performance de cycles, et d'autre part proposer un modèle dynamique en vue de la réalisation d'un prototype permettant d'atteindre des températures de conservation de vaccins. Partant des modèles de calcul de la masse adsorbée en fonction de la température et de la pression disponibles dans la littérature, nous avons choisi celui de Dubinin Asthakov pour décrire les isothermes d'adsorption et pour la modélisation du cycle thermodynamique de base. Une étude de l'influence de divers paramètres sur le COP_{th} a été menée parmi lesquels nous pouvons citer les températures de fonctionnement du cycle (température de condensation, d'évaporation, d'adsorption et de régénération) et les propriétés de l'adsorbent telles que sa masse et la nature du matériau qui le compose.

L'étude comparée du cycle thermodynamique de cinq couples à adsorption a démontré l'importance du choix approprié d'un couple selon la température souhaitée à l'évaporateur. Ainsi, les couples gel de silice-eau et zéolite-eau ont montré de meilleures performances pour la réfrigération tandis que les couples charbon actif-méthanol et charbon actif-éthanol sont plus prometteurs pour la fabrication de la glace. Les simulations nous ont permis de classer ces couples par ordre de COP_{th} élevé : gel de silice-eau, zéolite-eau, charbon actif-méthanol, charbon actif-éthanol et charbon actif-ammoniac. De ces simulations nous avons également observé que le paramètre n de Dubinin Asthakov avait une grande influence sur la modélisation de l'adsorption et pour chaque couple il y a une valeur optimale. Nous avons obtenu pour le couple silicagel-eau $n = 1,78$, pour la zéolithe-eau $n = 2,3$, pour le charbon actif-méthanol $n = 2,15$, pour le charbon actif-éthanol $n = 2,25$ et $n = 1,55$ pour le charbon actif-ammoniac.

Nous avons développé un code de calcul à l'aide de COMSOL permettant de simuler le fonctionnement du capteur solaire durant un cycle complet. Les $COPs$ expérimentaux du dispositif du CEAS ont été déterminés et leurs valeurs étaient comprises entre 9% et 14%. La différence maximale entre les résultats de la simulation et ceux de l'expérience menée sur le dispositif du CEAS est 3%. Le dispositif de l'IRSAT, qui a un volume utile de 100 litres, arrive toujours à produire une température journalière moyenne de 12°C après une trentaine d'années d'existence, ce qui prouve que ces dispositifs résistent bien au temps.

Mots-clé : Adsorbant/adsorbat, coefficient de performance, énergie, réfrigération.

Thermal study and design of a solar adsorption refrigerator

Abstract

In this manuscript we are interested in the thermal study and design of a solar refrigerating adsorption machine for cold production. The objective was to develop a thermodynamic model that applied to several pairs for the determination of the COP_{th} of an adsorption cycle and to discuss the influence of physical parameters and the Dubinin parameter n on the cycle performance and on the other hand to propose a dynamic model for the realization of a prototype allowing to reach temperatures of conservation of vaccine. Based on the models of adsorbed mass as a function of temperature and pressure available in the literature, we chose that of Dubinin Asthakov to describe adsorption isotherms and for modeling of the basic thermodynamic cycle. A study of the influence of various parameters on COP_{th} was carried out among which we can cite the operating temperatures of the cycle (temperature of condensation, evaporation, adsorption and regeneration) and properties of the adsorber as its mass and the nature of the material composing it.

The comparative study of the thermodynamic cycle of five adsorption pairs demonstrated the importance of the appropriate choice of a pair according to the desired temperature at the evaporator. Thus, the silica gel-water and zeolite-water couples showed better performance for refrigeration whereas the activated carbon-methanol and activated carbon-ethanol couples are more promising for the manufacture of ice. The simulations allowed us to classify these pairs in order of high COP_{th} : silica-water gel, zeolite water, activated carbon-methanol, activated carbon-ethanol and activated carbon-ammonia. From these simulations we also observed that the parameter n of Dubinin Asthakov had a great influence on the modeling of the adsorption and for each pair there is an optimal value. We had obtained for the silicagel-water pair $n = 1,78$, for zeolite-water $n = 2,3$, for activated carbon-methanol $n = 2,15$ for the activated carbon-ethanol $n = 2,25$ and $n = 1,55$ for activated carbon-ammonia.

We had developed a computational code using COMSOL to simulate the operation of the solar collector during a complete cycle. The experimental $COPs$ of the CEAS system were determined and their values ranged between 9% et 14%. The maximum difference between the results of the simulation and those of the experiment performed on the CEAS device is 3%. As for the IRSAT device, with a useful volume of 100 liters, gives an average temperature of 12°C 30 years later, which proves that these devices are resistant to time.

Keywords : Adsorbent/adsorbate, coefficient of performance, energy, cooling.

Table des matières

Dédicaces	ii
Remerciements	iv
Résumé	vi
Abstract	viii
Table des matières	xii
Table des Figures	xviii
Liste des Tableaux	xix
Nomenclature	xxii
Introduction Générale	1
Chapitre 1: Généralités et état de l'art à propos de la réfrigération solaire.	5
1.1 Les différents phénomènes physiques et chimiques de production de froid	6
1.1.1 La dissolution de certains solutés dans un solvant ;	6
1.1.2 Fusion d'un solide	6
1.1.3 Vaporisation d'un liquide	6
1.1.4 Détente d'un gaz préalablement comprimé	7
1.1.5 Effet Peltier	7
1.2 Les différents types de systèmes frigorifiques	8
1.2.1 Les systèmes frigorifiques à compression	9
1.2.2 Systèmes frigorifiques à sorption	12
1.2.3 Comparaison entre les systèmes à sorption	15
1.2.4 Avantages et inconvénients des machines à adsorption	16
Chapitre 2: Étude théorique de l'adsorption	18
2.1 Définition de l'adsorption	19
2.1.1 L'adsorption chimique (chimisorption)	20

2.1.2	L'adsorption physique (physisorption)	20
2.2	Les isothermes d'adsorption	21
2.3	Classifications des isothermes d'adsorption	22
2.4	Isostères d'adsorption	24
2.5	Modélisation de l'adsorption	25
2.5.1	Le Modèle de Langmuir	26
2.5.2	Le modèle de BRUNAUER, EMMETT et TELLER	27
2.5.3	Le modèle de Gibbs	28
2.5.4	La théorie du potentiel	30
2.6	Chaleur isostérique d'adsorption selon le modèle de Dubinin – Astakhov	32
2.7	Les adsorbants	33
2.7.1	Les couples solides-gaz utilisés	34
2.7.2	Critères de choix du couple	37
2.8	Modélisation des transferts de chaleur et de masse dans un grain	40
2.8.1	L'adsorption isotherme dans un grain monodispersé	41
2.8.2	L'adsorption non isotherme dans un grain monodispersé	50
Chapitre 3:	Étude et analyse du cycle idéal d'une machine frigorifique à adsorption	55
3.1	Diagramme thermodynamique	56
3.2	Phase de chauffage	56
3.2.1	Période de chauffage isostérique (AB)	56
3.2.2	Période de désorption-condensation (BC)	57
3.3	Phase de refroidissement	58
3.3.1	Période de refroidissement isostérique(CD)	58
3.3.2	Période d'adsorption–évaporation (DA)	58
3.4	Détermination des températures seuil du cycle	59
3.5	Coefficients de Performances	65
3.5.1	Détermination de la production de froid Q_f	65
3.5.2	Détermination de Q_c	66
3.6	Algorithme de calcul	68
3.7	Résultats et discussions	68
3.7.1	L'influence des températures de fonctionnement	69
3.7.2	Influence du matériau de construction de l'adsorbeur	88

3.7.3	Influence du paramètre n de l'équation de Dubbinin-Asthavov	92
3.7.4	Étude comparée des couples utilisés dans la réfrigération solaire à adsorption.	93
Chapitre 4:	Modélisation dynamique du procédé	100
4.1	Cinétique de transfert de masse	101
4.1.1	Modèle d'équilibre	102
4.1.2	Modèle de cinétique interne du premier ordre (LDF)	102
4.1.3	Modèle de diffusion	103
4.2	Transfert de chaleur et de masse	104
4.2.1	Modélisation mathématique du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire	104
4.2.2	Coefficient de performance solaire COP_s	111
4.3	Résultats Numériques avec COMSOL et discussions	112
4.3.1	Résultats Numériques	112
4.3.2	Discussions	117
Chapitre 5:	Simulation et étude expérimentale	119
5.1	Composants de la machine frigorifique solaire à adsorption	120
5.1.1	Le Capteur plan	121
5.1.2	Le Condenseur	122
5.1.3	L'évaporateur et la chambre froide	123
5.1.4	Problèmes rencontrés	125
5.2	Résultats expérimentaux	126
5.2.1	Résultats expérimentaux sur le dispositif du CEAS	126
5.2.2	Résultats expérimentaux sur le dispositif de l'IRSAT	135
5.2.3	Discussions	150
5.3	Synthèse des Résultats sur les dispositifs du CEAS et de l'IRSAT	151
	Conclusions Générale et Perspectives	153
	Bibliography	170
	AnnexeA : Publication	171
	AnnexeB Code Matlab pour la simulation de l'influence de divers paramètre et du calcul du COPth	189
	AnnexeC Programme Matlab pour la modélisation de la cinétique de l'adsorption	194
	AnnexeD : Méthode de Collocation	203

AnnexeE : Modélisation COMSOL	206
AnnexeF : Tableau des propriétés thermophysiques des adsorbats	226

Table des figures

1.1	Les soudures $N \rightarrow P$ se refroidissent par effet Peltier et la chaleur est transférée aux soudures $P \rightarrow N$ qui s'échauffent.	8
1.2	Schéma d'une machine frigorifique à compression de vapeur	9
1.3	Cycle de fonctionnement dans le diagramme (T,S)	10
1.4	Schéma d'une machine frigorifique à gaz	11
1.5	Cycle d'une machine à gaz sur le diagramme (T,S).	11
1.6	Schéma d'une machine frigorifique à absorption.	14
1.7	Schéma d'une machine frigorifique à adsorption.	15
2	Chapitre 2	18
2.1	Phénomène d'adsorption	20
2.2	Allure schématique des isothermes, des isobares et isostères d'adsorption	22
2.3	Isothermes de type 1	23
2.4	Isotherme de type 2 et 3	23
2.5	Isotherme de type 4 et 5	24
2.6	Détermination de ΔH_{ads}	25
2.7	Représentation du modèle en monocouche de Langmuir	26
2.8	Processus d'adsorption gaz solide en multicouches	27
2.9	Potentiel d'adsorption	30
2.10	Variation de la chaleur Isostérique en fonction du taux d'adsorption	33
2.11	Courbe de la fraction adsorbée par rapport au temps adimensionnel.	45
2.12	Fraction adsorbée en fonction du temps et de la température.	47
2.13	Concentration moyenne adsorbée par unité de volume de la microparticule en fonction du temps et de la température.	48

2.14	Fraction adsorbée en fonction du temps adimensionnelle pour différentes valeurs de λ_b	49
2.15	Fraction adsorbée en fonction du temps adimensionnelle pour différentes valeurs de λ_i	50
3.1	Représentation du cycle théorique à adsorption dans le diagramme de Clapeyron .	56
3.2	Représentation de la période de désorption-condensation dans le diagramme de Clapeyron	57
3.3	Représentation de la période de d'adsorption-évaporation dans le diagramme de Clapeyron	58
3.4	Algorithme de newton	61
3.5	Algorithme de calcul	62
3.6	Variation de T_{c1} en fonction de T_e et de T_c	63
3.7	Variation de T_{c2} en fonction de T_e et de T_c	63
3.8	Comparaison T_{c1} et de T_{c2} en fonction de T_e de notre simulation avec celui de Christopher	64
3.9	Algorithme de calcul du Coefficient de performance COP_{th}	68
3.10	Variation du COP_{th} en fonction de la température de régénération T_g	70
3.11	Variation de la masse désorbée m_{min} et la masse cyclée Δm en fonction de la température de régénération T_g	70
3.12	Variation de la chaleur totale fournie à l'adsorbeur Q_c et la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f en fonction de la température de régénération T_g . . .	71
3.13	Variation des différentes chaleurs sensibles et de la chaleur de désorption en fonction de la température de régénération T_g	71
3.14	Variation du coefficient de performance thermique en fonction de T_g pour trois couples du charbon actif /méthanol ($T_a = 25^\circ C$, $T_c = 30^\circ C$ et $T_e = 5^\circ C$) présentée par E. Passos <i>et al</i> [1].	72
3.15	Variation du coefficient de performance thermique en fonction de T_g pour le couple charbon actif /méthanol ($T_a = 25^\circ C$, $T_c = 30^\circ C$ et $T_e = 0^\circ C$) présentée par Chekirou Wassila [2].	73
3.16	Variation du COP_{th} en fonction de la température de condensation	74
3.17	Variation de la quantité de froid produite à l'évaporateur en fonction de la température de condensation	74
3.18	Influence de la température de condensation sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption	75

3.19	Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance thermique selon Chekirou WASSILA [2] ($T_e = 0^\circ C$ et $T_a = 25^\circ C$).	76
3.20	Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance thermique selon K. Sumathy et Li. Zhongfu [3] pour le couple charbon actif CHK-3/méthanol ($T_e = -10^\circ C$ et $T_a = 35^\circ C$).	77
3.21	Influence de la température d'adsorption sur la quantité de froid produite à l'évaporateur.	78
3.22	Influence de la température d'adsorption sur le COP_{th}	78
3.23	Influence de la température d'adsorption sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption pour le couple gel de silice/eau.	79
3.24	Variation de la quantité de froid produit à l'évaporateur en fonction de T_g et de T_a pour le couple gel de silice/eau	80
3.25	Variation du coefficient de performance thermique en fonction de T_g et de T_a pour le couple gel de silice/eau	80
3.26	Influence de la température d'adsorption sur le COP_{th} selon K. Sumathy et Li. Zhongfu [4] pour le couple charbon actif CHK-3/méthanol ($T_e = -10^\circ C$, $T_c = 35^\circ C$)	81
3.27	Influence de la température d'adsorption sur le COP_{th} selon Chekirou WASSILA [2] ($T_e = 0^\circ C$, $T_c = 30^\circ C$ et $m = 5kg$).	82
3.28	Influence de la température d'adsorption sur la quantité de froid produite à l'évaporateur selon Chekirou WASSILA [2] ($T_e = 0^\circ C$, $T_c = 30^\circ C$ et $m = 5kg$).	82
3.29	Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_e pour le couple gel de silice/eau.	83
3.30	Variation de la quantité de froid produite Q_f en fonction de T_e pour le couple gel de silice/eau.	84
3.31	Variation des différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption en fonction de T_e pour le couple gel de silice/eau.	85
3.32	Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_e et de T_g pour le couple gel de silice/eau.	85
3.33	Variation de la quantité de froid produite Q_f en fonction de T_e et de T_g pour le couple gel de silice/eau.	86
3.34	Variation de la chaleur de désorption Q_{des} en fonction de T_e et de T_g pour le couple gel de silice/eau.	86

3.35 Influence de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f selon Chekirou WASSILA [2] ($T_c = 30^\circ C$, $T_a = 25^\circ C$ et $m_g = 5kg$)	87
3.36 Influence de la température d'évaporation sur le COP_{th} selon Chekirou WASSILA [2] ($T_c = 30^\circ C$, $T_a = 25^\circ C$ et $m_g = 5kg$)	88
3.37 Effet du matériau de construction de l'adsorbeur sur le coefficient de performance thermique	89
3.38 Effet du matériau de construction de l'adsorbeur sur la chaleur sensible	89
3.39 Effet du matériau de construction de l'adsorbeur sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f	90
3.40 Influence de la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbeur sur le coefficient de performance thermique COP_{th} selon Y. Teng <i>et al.</i> [5], pour le couple charbon actif YK/méthanol ($T_a = T_c = 30^\circ C$)	91
3.41 Influence de la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbeur sur le coefficient de performance thermique COP_{th} selon Chekirou WASSILA [2], pour le couple charbon actif /méthanol ($T_a = 25^\circ C$, $T_e = 0^\circ C$, $T_c = 30^\circ C$, $m_g = 5kg$)	91
3.42 Influence de n sur le coefficient de performance thermique	92
3.43 Influence de n sur les différentes chaleurs sensibles	92
3.44 Variation du COP_{th} en fonction de la température de régénération pour les différents couples ($T_a = 298K$, $T_e = 278K$, $T_c = 303K$, $m_g = 5kg$)	94
3.45 Variation de Q_f en fonction de la température de régénération pour les différents couples ($T_a = 298K$, $T_e = 278K$, $T_c = 303K$, $m_g = 5kg$)	94
3.46 Variation du COP_{th} en fonction de la température de condensation pour les différents couples ($T_a = 303K$, $T_e = 278K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)	95
3.47 Variation de Q_f en fonction de la température de condensation pour les différents couples ($T_a = 303K$, $T_e = 278K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)	95
3.48 Variation du COP_{th} en fonction de la température d'adsorption pour les différents couples ($T_c = 303K$, $T_e = 278K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)	96
3.49 Variation de Q_f en fonction de la température d'adsorption pour les différents couples ($T_c = 303K$, $T_e = 278K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)	96
3.50 Variation du COP_{th} en fonction de la température d'évaporation pour les différents couples ($T_a = 298K$, $T_c = 303K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)	97
3.51 Variation de Q_f en fonction de la température d'évaporation pour les différents couples ($T_a = 298K$, $T_c = 303K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)	97

3.52	Variation du COP_{th} en fonction du paramètre n de Dubbinin pour les différents couples ($T_a = 303K, T_e = 278K, T_c = 303K, T_g = 373K, m_g = 5kg$)	98
3.53	Variation de Q_f en fonction du paramètre n de Dubbinin pour les différents couples ($T_a = 303K, T_e = 278K, T_c = 303K, T_g = 373K, m_g = 5kg$)	98
4.1	Schéma du réacteur solaire étudié	105
4.2	Schéma du capteur solaire étudié	105
4.3	Modélisation du capteur solaire étudié	106
4.4	Bilan d'énergie au niveau de la vitre	107
4.5	Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 22-04-2015	113
4.6	Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 23-04-2015	113
4.7	Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 24-04-2015	114
4.8	Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 25-04-2015	114
4.9	Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 26-04-2015	115
4.10	Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 27-04-2015	116
4.11	Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 28-04-2015	116
4.12	Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 29-04-2015	117
5.1	Schéma complet du réfrigérateur.	120
5.2	decoupe tole2	121
5.3	Plan de l'absorbeur	122
5.4	Plan du capteur	122
5.5	Le condenseur à air.	123
5.6	Evaporateur et bac d'eau	123
5.7	Plans du bahut intérieur.	124
5.8	Photo du réfrigérateur Belge	125
5.9	Photo du réfrigérateur du CEAS [6]	127
5.10	Distribution des températures dans le système 22-04-2015	128
5.11	Distribution des températures dans le système 23-04-2015	128
5.12	Distribution des températures dans le système 24-04-2015	129
5.13	Distribuion des températures dans le système 25-04-2015	129
5.14	Distribution des températures dans le système 26-04-2015	129
5.15	Distribution des températures dans le système 27-04-2015	130
5.16	Distribution des températures dans le système 28-04-2015	130

5.17 Profil de la masse adsorbée du 22-04-2015	132
5.18 Profil de la masse adsorbée du 23-04-2015	132
5.19 Profil de la masse adsorbée du 24-04-2015	132
5.20 Profil de la masse adsorbée du 25-04-2015	133
5.21 Profil de la masse adsorbée du 26-04-2015	133
5.22 Profil de la masse adsorbée du 27-04-2015	133
5.23 Profil de la masse adsorbée du 28-04-2015	134
5.24 Schéma et Photo du montage expérimental	136
5.25 Profil des Températures du 22-03-2016	137
5.26 Irradiation du 22-03-2016	137
5.27 Profil des Températures du 23-03-2016	138
5.28 Irradiation du 23-03-2016	138
5.29 Profil des Températures du 24-03-2016	139
5.30 Irradiation du 24-03-2016	139
5.31 Profil des Températures du 25-03-2016	140
5.32 Irradiation du 25-03-2016	140
5.33 Profil des Températures du 26-03-2016	141
5.34 Irradiation du 26-03-2016	142
5.35 Profil des Températures du 27-03-2016	142
5.36 Irradiation du 27-03-2016	143
5.37 Profil des Températures du 28-03-2016	144
5.38 Irradiation du 28-03-2016	144
5.39 Profil des Températures du 29-03-2016	145
5.40 Irradiation du 29-03-2016	145
5.41 Profil des Températures du 30-03-2016	146
5.42 Irradiation du 30-03-2016	146
5.43 Profil des Températures du 31-03-2016	147
5.44 Irradiation du 31-03-2016	147
5.45 Profil des Températures du 1-04-2016	148
5.46 Irradiation du 1-04-2016	148

Liste des tableaux

2.1	Principales caractéristiques physiques des adsorbants [7]	34
2.2	Principaux adsorbats pour la zeolite	35
2.3	Principaux adsorbats utilisés avec le charbon actif	37
2.4	Valeur du paramètre s	43
2.5	Coefficients a_n , $K_n(x)$ et ξ_n	44
2.6	fraction adsorbée	44
2.7	variables adimensionnelles	51
3.1	Paramètres de Dubbinin asthakov des différents couples	93
3.2	Paramètre n de Dubbinin Astakhov obtenu pour les différents couples étudiés	99
5.1	Résultats expérimentaux et simulation	134
5.2	Résultats du calcul du COP_s	149
5.3	Synthèse des Résultats sur les dispositifs du CEAS et de l'IRSAT	151
4	Pression de vapeur saturante [8]	226
5	Masse volumique	226
6	Chaleur latente de vaporisation	227
7	Capacité calorifique	227
8	Chaleur spécifique	227

Nomenclature

Abbreviations

a adsorbant

ads adsorption

des désorption

ca Charbon Actif

c condensation

CEAS Centre Ecologique Albert Schweitzer

CFC Chloro Fluoro Carbone

e évaporation

etha Ethanol

g génération

IRSAT Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies

Isos Isostérique

LH Leybold Heraeus

max maximum

meth Methanol

min minimum

Sili Silicagel

Zeol Zeolite

Greek symbols

ϵ Critère de convergence

Symbols Mathematiques

β Coefficient d'affinité

COP_s Coefficient de Performance Solaire

COP_{th} Coefficient de Performance Thermique

C_{p_a} Chaleur spécifique de l'adsorbant solide ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)

C_{p_l} Chaleur spécifique de l'adsorbat ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)

D Constante qui caractérise le couple adsorbant/adsorbat

Δm masse cyclée de l'adsorbat (kg)

E_0 Énergie caractéristique d'adsorption (kJ)

m Masse adsorbée par kg d'adsorbant [$kg * kg^{-1}$]

m_a Masse de l'adsorbat par kg d'adsorbant [$kg * kg^{-1}$]

m_{max} Masse adsorbée à la température d'adsorption et la pression d'évaporation par kg d'adsorbant [$kg * kg^{-1}$]

m_{min} Masse adsorbée à la température de régénération et la pression de condensation .. [$kg * kg^{-1}$]

m_g Masse de l'adsorbant [$kg * kg^{-1}$]

n Exposant dans l'équation de Dubinin

w Volume adsorbé par kg d'adsorbant ($m^3.kg^{-1}$)

$P_e(T)$ Pression d'évaporation (Pa)

$P_s(T)$ Pression de saturation de l'adsorbat à la température T (Pa)

Q_1 Chaleur sensible de l'adsorbant ($kJ.kg^{-1}$)

Q_2 Chaleur sensible des parties métalliques ($kJ.kg^{-1}$)

Q_3 Chaleur sensible de l'adsorbat ($kJ.kg^{-1}$)

Q_{des} Chaleur de désorption ($kJ.kg^{-1}$)

Q_f	Chaleur échangée à l'évaporateur	$(kJ.kg^{-1})$
Q_{isost}	Chaleur isostérique d'adsorption	$(kJ.kg^{-1})$
R	Constantes des gaz	$(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$\rho_l(T)$	Masse volumique de l'adsorbat	(kgm^{-3})
T_a	Température d'adsorption	(K)
T_{c1}	Température de début de desorption	(K)
T_{c2}	Température de début de d'adsorption	(K)
T_c	Température de condensation	(K)
T_e	Température d'évaporation	(K)
T_g	Température de régénération	(K)
w_0	Volume Maximum adsorbable par kg d'adsorbant	$(m^3.kg^{-1})$

Introduction Générale

Les phénomènes d'adsorption trouvent leurs applications dans divers processus, notamment dans les processus industriels. Les systèmes utilisant des adsorbants solides tels que les charbons actifs, les aluminosilicates sont rencontrés largement dans les processus de séparation, de purification, du séchage, de déshumidification et de traitement d'air. Le Burkina Faso est doté d'un potentiel solaire important. L'ensoleillement annuel est toujours supérieur à 20 000 kJ par m^2 de surface de captation. Il est donc important d'exploiter ce gisement disponible et non polluant dans les zones rurales isolées et n'ayant pas accès à l'électricité. Les systèmes de réfrigération solaire à adsorption constituent aujourd'hui une voie prometteuse pour l'amélioration des conditions de vie dans ces zones au plan sanitaire comme économique.

Produire des frigories avec des calories est séduisant, surtout quand la source de chaleur utilisée est gracieusement offerte par la nature comme c'est le cas de l'énergie solaire. L'idée n'est pas nouvelle, déjà en 1956, F. TROMBE et M. FOEX l'avaient expérimentée [9]. Mais ce n'est que depuis quelques années que s'affirme réellement la volonté de développer les filières de réfrigération solaire. L'intérêt de ces filières est manifeste, que ce soit pour les pays industrialisés, ou que ce soit pour une utilisation dans les pays en voie de développement. En ce qui concerne les premiers, la consommation de l'ensemble des machines frigorifiques est loin d'être négligeable. Par exemple pour la France en 1978, elle représente 5% de la consommation totale d'électricité [10]. Aussi, les systèmes de climatisation ou de réfrigération solaires pourraient sans aucun doute contribuer à une économie substantielle d'énergie. Mais le "Froid Solaire" est encore beaucoup plus intéressant pour les pays en voie de développement. Bien souvent il ne s'agit plus d'économie d'énergie, voire même de confort, mais de malnutrition et de survie.

A titre d'exemple, rappelons quelques chiffres qui concernent les denrées agricoles en Côte d'Ivoire [11]. Les pertes post-récoltes s'élèvent pour certains produits à 40%, et ce, en grande partie par manque de moyens convenables de conservation. Notons aussi que pour certaines des plus démunies de ces régions, les filières solaires sont très concurrentielles. En effet, l'énergie solaire y est très abondante, et en plus c'est bien souvent une des seules, sinon la seule ressource énergétique disponible. Les besoins en froid de ces régions sont variés : du rafraîchissement du lait à la production de glace par exemple, et éventuellement à la conservation ou la fabrication de produits congelés. L'énergie solaire peut contribuer à satisfaire chacun de ces besoins. Mais

beaucoup de chemin reste encore à faire avant que soient développés des matériels fiables et que les avantages de la réfrigération solaire deviennent effectifs pour qu'ils interviennent notablement dans le développement de ces pays. Les applications potentielles de la réfrigération solaire sont diverses. Nous pouvons citer :

- le froid ménager : la conservation des aliments et le rafraîchissement des boissons, etc ;
- le froid commercial : la conservation des denrées pendant la période de vente ;
- le froid agro-alimentaire : laiteries, ateliers et la conservation de semences de pomme de terre, etc ;
- le froid médical : conservation de vaccins, des produits pharmaceutiques, etc.

Plusieurs prototypes de petite taille, ont été réalisés avec différents couples d'adsorption aussi bien en laboratoire qu'in situ sous différents climats [12–19] et ont démontré l'utilité de ces machines.

Plusieurs auteurs ont utilisé les théories de Polanyi et Dubinin-Astakov comme les meilleures théories disponibles pour décrire les cycles à adsorption [5, 20]. Une bonne évaluation de cette théorie est donnée par Luo et al [21] avec beaucoup de simplifications.

L'étude menée par Adell [12] a conduit à une formulation analytique approchée du coefficient de performance des réfrigérateurs solaires à adsorption solide, en fonction des caractéristiques physico-chimiques du couple d'adsorption et des conditions d'utilisation en se limitant aux seuls couples zéolithe 13x-eau et gel de silice-eau.

Une comparaison des performances thermodynamiques de systèmes à sorption (absorption liquide, adsorption, ammoniacates et hydrures métalliques) est effectuée pour des applications représentatives (congélation, fabrication de glace, conditionnement d'air et pompes à chaleur) avec rejet thermique refroidi soit à l'eau soit à l'air par Pons et al. [22].

Dans le but d'améliorer le COP de la réfrigération à adsorption, plusieurs modèles de cycle d'adsorption ont été proposés dans la littérature avec généralement un ou deux couples à adsorption [23–31].

L'étude menée par Allouhi et al. [32] sur sept couples d'adsorption en se focalisant sur la capacité d'adsorption et du Coefficient de Performance Solaire (*COPS*) a conduit au classement suivant par ordre de *COPS* : silicagel-eau, charbon actif fibreux-méthanol, charbon actif-méthanol, zéolite-eau, charbon actif-éthanol, charbon actif -ammoniaque, zéolite-éthanol.

Des études expérimentales de machine frigorifique à adsorption rendant compte du fonctionnement transitoire de chaque composant de la machine, en particulier de l'adsorbeur, ainsi que des distributions de température dans cet absorbeur ont été mené par d'autres auteurs [33–44].

Des modèles mathématiques de simulation ont été développés dans la littérature dans le but d'optimiser les performances des couples à adsorption [38, 45–47].

Différents couples sont utilisés, mais il est rare de trouver dans la littérature des comparaisons de couples adsorbant-adsorbat. En général, les études faites sur ce type de machine sont des études

globales, visant à obtenir des performances moyennes globales. Or le choix du couple à utiliser est essentiel lorsqu'on décide de fabriquer une machine à adsorption. C'est pourquoi cette étude est réalisée pour aider au choix du couple en fonction du type d'application au Burkina Faso.

A l'heure actuelle, les recherches sont orientées sur l'amélioration des propriétés de transfert de chaleur des matériaux d'une part et d'autre part sur les adsorbants consolidés et une revue littéraire à ce sujet est donnée par [48].

Aussi, la plupart des auteurs s'accordent sur les couples tels que le silicagel-eau, zeolite-eau pour la réfrigération [49, 50], et les couples charbon actif-alcool pour la production de glace [16, 35, 47].

L'objectif de ce travail est :

1. développer un modèle thermodynamique qui s'applique à plusieurs couples, pour la détermination du COP d'un cycle de l'adsorption et discuter l'influence des paramètres physiques et du paramètre n de Dubinin sur la performance de cycles ;
2. proposer un modèle dynamique en vue de la réalisation d'un système frigorifique à énergie solaire mécaniquement autonome permettant d'atteindre des températures de conservation de vaccins.

Pour cela, nous allons aborder l'étude de ces systèmes de réfrigération de deux manières :

- La première approche envisagée est purement fondamentale avec l'élaboration de modèles numériques permettant de prédire le comportement de l'installation dans son ensemble.
- L'approche expérimentale dont l'objectif est de pouvoir s'appuyer sur des installations pilotes pour acquérir une expérience concrète, nécessaire à la compréhension et au développement de cette technologie. A terme, les données expérimentales extraites de ces installations permettront la vérification de la pertinence et de la justesse des modèles numériques.

Pour ce faire, nous avons subdivisé notre travail en cinq chapitres et une conclusion générale :

Le chapitre I est consacré à l'état de l'art de la réfrigération solaire. Dans ce chapitre, nous évoquons brièvement les différents moyens de production de froid en mettant l'accent sur les machines frigorifiques simples à adsorption. L'étude de ces derniers constitue la base de notre travail de thèse.

Le chapitre II contient un bref rappel des connaissances du processus d'adsorption du point de vue thermodynamique. Nous commençons par une introduction du phénomène de l'adsorption avec ces différents aspects, puis nous présentons les caractéristiques de différents types d'adsorption, ensuite nous abordons l'aspect thermodynamique de l'adsorption en présentant les différentes théories qui régissent ce phénomène tout en mettant l'accent sur la théorie de Dubinin-Astakhov que nous allons utiliser tout au long de ce travail. Enfin, nous présentons les critères de choix du couple adsorbant/adsorbat sur le phénomène d'adsorption et plus particulièrement sur la performance des machines frigorifiques à adsorption.

L'étude et l'analyse du cycle idéal d'une machine frigorifique à adsorption est abordée dans le chapitre III, où nous avons établi un modèle prédictif des performances de la machine frigorifique à adsorption. Ce modèle, basé sur l'utilisation des équations d'état (adsorbant/adsorbat) à l'équilibre thermodynamique, traduit en programme Matlab pour simuler le cycle complet sous différentes conditions opératoires, différents couples adsorbant/adsorbat et différentes propriétés thermiques de l'adsorbeur tel que sa masse et sa nature (son matériau de construction).

Dans le chapitre IV, nous avons entrepris une modélisation dynamique en tenant compte des phénomènes de transfert de chaleur et de masse à l'intérieur du lit poreux de l'adsorbant dans l'adsorbeur (réacteur solaire). Pour cela, nous présentons les détails de ce modèle à partir duquel nous avons réalisé un programme, qui calcule à tout instant, la température du lit, la masse adsorbée et la pression de l'adsorbeur. Notre modèle est basé sur les fondements classiques de conservation d'énergie et de masse où les équations sont aux dérivées partielles et fortement non linéaires. Elles sont résolues par la méthode numérique de différences finies avec un schéma implicite grâce au logiciel de simulation COMSOL. Sur cette base, le code de calcul permettra de simuler le fonctionnement d'une machine frigorifique solaire à adsorption au cours d'un cycle complet à partir de données solaires de la zone géographique donnée et de calculer sa performance

Dans le chapitre V, des mesures expérimentales sont réalisées sur des dispositifs existants. Les résultats de simulation sont ensuite confrontés aux résultats expérimentaux afin de juger l'aptitude du modèle à prédire le mécanisme de transfert de masse au sein du réacteur solaire.

Chapitre 1

Généralités et état de l'art à propos de la réfrigération solaire.

Il s'agit dans cette partie de faire l'état des différents moyens de production du froid, les différents types de systèmes frigorifique et de leur principe de fonctionnement.

Sommaire

1.1	Les différents phénomènes physiques et chimiques de production de froid .	6
1.1.1	La dissolution de certains solutés dans un solvant ;	6
1.1.2	Fusion d'un solide	6
1.1.3	Vaporisation d'un liquide	6
1.1.4	Détente d'un gaz préalablement comprimé	7
1.1.5	Effet Peltier	7
1.2	Les différents types de systèmes frigorifiques	8
1.2.1	Les systèmes frigorifiques à compression	9
1.2.2	Systèmes frigorifiques à sorption	12
1.2.3	Comparaison entre les systèmes à sorption	15
1.2.4	Avantages et inconvénients des machines à adsorption	16

1.1 Les différents phénomènes physiques et chimiques de production de froid

Actuellement, la technologie nous offre une variété de moyens permettant d'obtenir du froid. Le choix d'un système particulier passe par l'étude d'un ensemble de paramètres aboutissant au choix du système le plus adapté à l'application envisagée. Le principe de production du froid se base sur le fait qu'en mettant en œuvre un phénomène endothermique par l'intermédiaire duquel on va prélever de la chaleur à la source froide. Parmi les phénomènes pouvant décrire la production de froid, on peut citer :

1.1.1 La dissolution de certains solutés dans un solvant ;

Il s'agit généralement de la dissolution de certains sels dans l'eau. Le composant mélangé, le plus intéressant est le nitrate d'ammonium qui se dissout en proportion convenable dans de l'eau à 20°C et forme une saumure dont la température s'abaisse à environ -15°C . Ce composant n'est pas bien utilisé car constitue une substance très corrosive.

1.1.2 Fusion d'un solide

Il faut, bien sûr, que cette transition de phase s'effectue à température suffisamment basse. La fusion met en œuvre la chaleur latente de fusion L_f . Historiquement la production de froid a été longtemps tributaire de l'utilisation de la glace naturelle récoltée en hiver sur les plans d'eau et convenablement conservée. C'est maintenant un procédé secondaire de production de froid qui permet l'accumulation de celui-ci. La glace a encore un rôle social très important à jouer dans les pays en voie de développement. Pour la mise en réserve de froid on substitue souvent à la glace dont la température n'est pas très basse, un mélange eutectique, solution en proportion bien définie d'un soluté dans un solvant. On emploie ainsi des eutectiques de nombreux sels et d'eau qui peuvent donc mettre en jeu des chaleurs latentes de fusion. La température d'un mélange eutectique qui fond ou se congèle reste en effet constante à des températures pouvant être très inférieures à 0°C.

1.1.3 Vaporisation d'un liquide

C'est le procédé le plus utilisé pour la production du froid, il consiste à utiliser un fluide appelé frigorigène qui, en se vaporisant, absorbe la chaleur au corps à refroidir. Ce corps lui cède une certaine quantité de chaleur correspondante à la chaleur latente de vaporisation du fluide. Le procédé de production du froid le plus fréquemment utilisé et basé sur ce principe est celui où le fluide employé n'entre pas en contact direct avec la substance à refroidir et dans lequel le gaz est

totallement recyclé. Deux types de machines frigorifiques utilisent ce procédé de production de froid :

- La machines à compression mécanique
- la machines à compression thermique.

1.1.4 Détente d'un gaz préalablement comprimé

Dans ce cas, le froid est produit par la chute des températures d'un gaz soumis à une détente qui s'effectue avec/ou sans production de travail extérieur.

- a) Détente avec production du travail extérieur ;

Les gaz, en se détendant fournissent de l'énergie mécanique au dépend de la chaleur qu'ils contiennent. Donc, à la suite de cette détente, la température diminue ce qui se traduit par un refroidissement du gaz détendu. Ce principe est appliqué dans les machines frigorifiques utilisées pour la liquéfaction des gaz difficilement liquéfiables tels que l'air ou ses composants [51].

- b) Détente sans production de travail extérieur ;

La détente s'effectue à partir du travail interne pris sur l'énergie interne. Si un gaz parfait peut se détendre librement sans fournir de l'énergie mécanique, sa température ne varie pas, mais en pratique on peut observer une légère variation des températures intermoléculaires : c'est l'effet de Joule-Thomson [51].

1.1.5 Effet Peltier

Lorsque l'on fait passer un courant continu dans une chaîne hétérogène constituée de deux conducteurs différents N,P,N,P etc associés en série par des ponts de cuivre, on constate que , selon le sens du courant dans la figure 1.1, les fonctions $N \rightarrow P$ ainsi réalisées se refroidissent et que les fonctions $P \rightarrow N$ s'échauffent.

Cet effet thermoélectrique est l'effet Peltier et ne prend une certaine importance que si les conducteurs N et P sont des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs n'étant pas de bons conducteurs électriques, il y a dissipation d'énergie par effet Joule dans chacun des bras semi-conducteur. De plus, les températures des points chaud et froid étant différentes, il y a transfert de chaleur par conduction entre le point chaud et le point froid. Le bilan énergétique d'un module Peltier doit tenir compte de ces effets en particulier pour le dimensionnement (section et longueur des bras des modules).

À l'heure actuelle, des modules Peltier sont utilisés pour la production de froid aux alentours de 0°C . Il est possible d'obtenir des températures plus basses en utilisant des modules en cascade. Un module Peltier de 62 mm de long, 62 mm de large et $4,5\text{ mm}$ de hauteur peut fournir, à partir

d'un courant de 14 A, 120 W de froid à 0°C si la température de source chaude est à 25°C. Ce module consommera 225 W de puissance électrique et rejettera 300 W à la source chaude. La différence maximale de température de ce module est de 70°C, c'est-à-dire qu'il peut atteindre -45°C à puissance nulle [52].

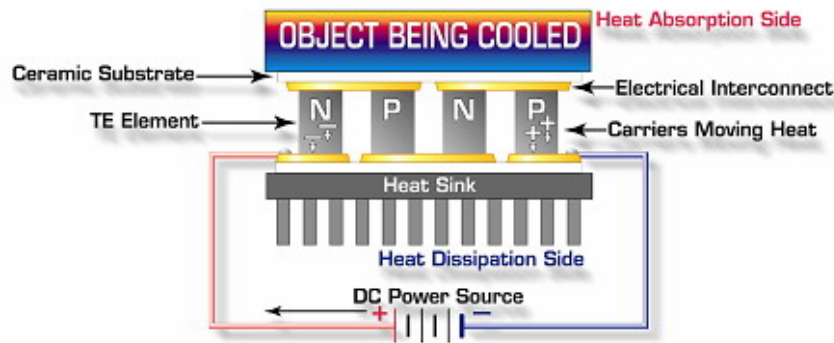


FIGURE 1.1: Les soudures $N \rightarrow P$ se refroidissent par effet Peltier et la chaleur est transférée aux soudures $P \rightarrow N$ qui s'échauffent.

1.2 Les différents types de systèmes frigorifiques

Les systèmes de production du froid sont de nos jours nombreux et variés, mais le principe de sa production reste toujours le même. Il s'agit d'extraire une quantité de chaleur Q_1 d'une source dite source utile à un niveau de température T_1 et injecter une quantité Q_2 à un autre niveau de température T_2 . Si T_1 est inférieure à celle de la source gratuite disponible (à température T_2), d'après le deuxième principe de la thermodynamique, un tel transfert reste impossible, l'apport d'une énergie est obligatoire. Suivant la nature de cette énergie mise en jeu (chaleur, travail) on distingue deux grandes catégories de machines :

- Les machines à compression mécanique qui utilisent le travail mécanique comme énergie. Elles fonctionnent entre deux sources de chaleur. A titre d'exemple les machines à changement de phase ou les machines à gaz.
- les machines à énergie thermique qui contrairement aux précédentes ont besoin de l'énergie calorifique pour fonctionner .

Ces machines fonctionnent généralement entre trois sources de chaleur (machines tri-thermes). Parmi celles-ci on peut citer les machines à sorption

1.2.1 Les systèmes frigorifiques à compression

1.2.1.1 Les machines à changement de phase

Ces machines sont les plus souvent rencontrées dans tous les domaines. Le schéma d'une machine frigorifique à compression est représenté à la figure 1.2. Le cycle de fonctionnement de telles machines est représenté sur le diagramme de Stodola (T, S) (figure 1.3). On rapporte ici une description simple du fonctionnement d'une machine à compression de vapeur mono-étagée. En partant du point 1, le compresseur aspire de la vapeur provenant de l'évaporateur. La compression est supposée réversible, elle est accompagnée d'une augmentation de température jusqu'au domaine de surchauffe (point 2), où la pression est égale à la pression de vapeur saturante à la température ambiante. La vapeur comprimée est refoulée ensuite vers le condenseur (supposé parfait). Ainsi le fluide se liquéfie en cédant de la chaleur à l'ambiance (trajet 2 \rightarrow 3). Le condensât obtenu est détendu par la suite dans une vanne ou un capillaire. Cette opération est accompagnée d'un abaissement de température (trajet 3 \rightarrow 4). Le mélange liquide-vapeur

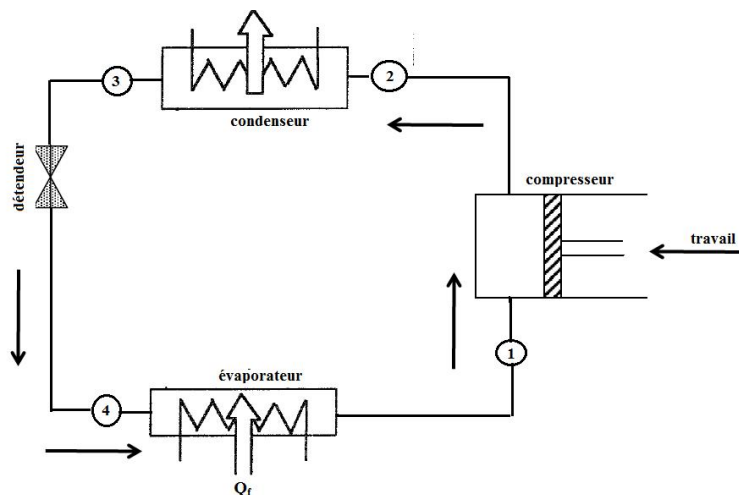


FIGURE 1.2: Schéma d'une machine frigorifique à compression de vapeur

résultant est transféré vers l'évaporateur, où l'évaporation s'effectue en extrayant une quantité de chaleur de la source froide correspondante à la chaleur latente de vaporisation du fluide ; c'est l'effet utile (trajet 4 \rightarrow 1). La maîtrise des propriétés des fluides est nécessaire pour la caractérisation de ces machines. Les principaux fluides simples travaillent dans un domaine de température variant entre -45°C et 60°C , avec un rapport de pressions (p_f/p_c) faible pour faciliter la compression [53].

L'effet frigorifique spécifique massique Q_f , qui correspond à la quantité de chaleur prélevée à la source froide par unité de masse du fluide frigorigène cyclé, est la différence d'enthalpie spécifique entre la sortie et l'entrée de l'évaporateur (figure 1.2).

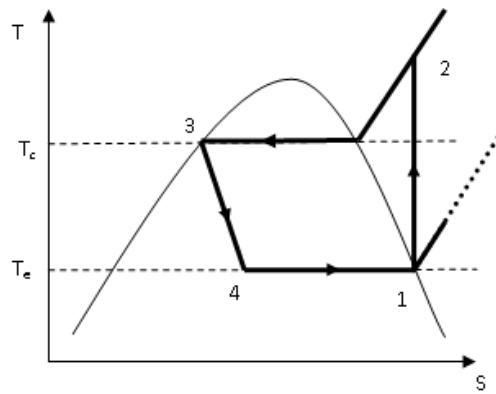


FIGURE 1.3: Cycle de fonctionnement dans le diagramme (T,S)

1.2.1.2 Machines frigorifiques à gaz

Dans ce type de machines, le froid est obtenu en utilisant la chaleur sensible du fluide frigorigène sans qu'il n'y ait un changement d'état, elles utilisent un cycle inverse soit de Joule soit de Stirling-Ericsson.

a) Machines à cycle de Joule

Dans le cas le plus simple, ces machines comportent un compresseur entraîné par un moteur, il est souvent couplé à une turbine où on récupère une partie d'énergie résultante de la détente du fluide. Cette énergie est considérée comme auxiliaire pour l'entraînement du compresseur. Le schéma de la machine et son cycle associé sont représentés respectivement, dans les figures 1.4 et 1.5. Par rapport aux machines à compression de vapeur, le rendement est plus faible, mais l'inconvénient majeur de ces machines vient du fait que l'effet utile est produit à température variable [2].

Donc, ces machines ne peuvent concurrencer les machines à vapeur condensable.

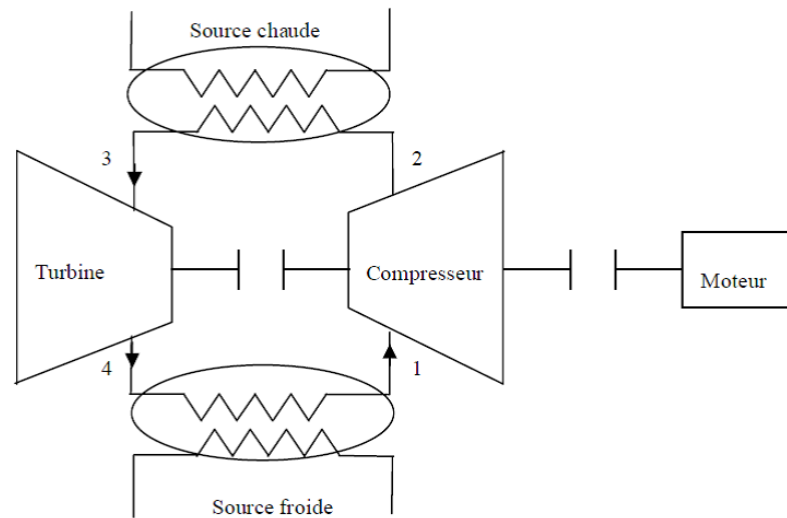


FIGURE 1.4: Schéma d'une machine frigorifique à gaz

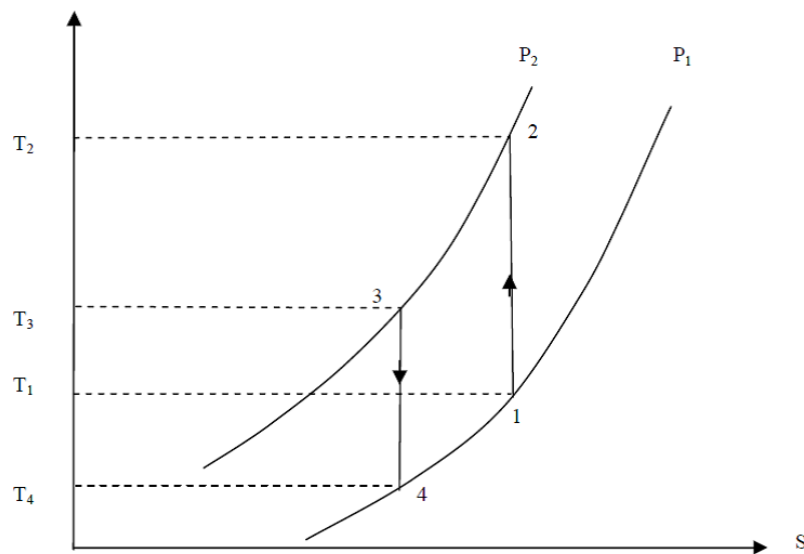


FIGURE 1.5: Cycle d'une machine à gaz sur le diagramme (T,S).

b) Machine de Stirling

Contrairement aux machines à cycle de Joule ces machines remarquables sont caractérisées par un bon rendement, elles permettent de descendre à la température de liquéfaction de l'air (-200°C) en un seul étage, cependant leur inconvénient majeur résulte de leur encombrement et leur cinématique compliquée.

Elles ne sont que peu utilisées [2]. Dans le marché, il existe quelques variantes de ces machines dont les plus connues sont les machines de PHILIPS utilisées dans la production d'azote ou d'air liquide.

D'une façon générale, les machines à compression nécessitent l'apport d'une énergie motrice noble et manquent de rationalité dans l'utilisation, et des progrès restent à réaliser dans leur dimensionnement [54].

En outre, les systèmes à compression de vapeur utilisent les CFC en particulier comme fluides frigorigènes, contribuent grandement à la dégradation de la couche d'ozone. Ce problème est considéré parmi les inconvénients majeurs des systèmes à compression de vapeur.

Face à ces différents problèmes, il apparaît un regain d'intérêt pour la filière des machines frigorifiques à sorption dont il sera question dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Systèmes frigorifiques à sorption

1.2.2.1 les différents types de système à sorption

Les systèmes à sorption utilisent les propriétés d'affinité chimique des molécules d'un frigorigène plus volatile (sorbant) et d'un liquide ou solide (sorbant).

Selon la nature liquide ou solide du sorbant, on distingue des variantes de machines à froid dont les principales sont :

- Systèmes à absorption humide.

Ce type de machine utilise les propriétés de dissolution d'un frigorigène gazeux dans un solvant liquide. L'exemple le plus courant et le plus ancien est le couple NH_3/H_2O . Ce couple est le mieux connu et le plus étudié [55].

La réaction mise en jeu entre le sorbant et le sorbat est de nature chimique. La solution retenue la plupart du temps dans les systèmes à absorption humide, aboutit à un cycle continu [56] ;

- Systèmes à absorption sèche.

Les systèmes à absorption sèche présentent une structure très similaire à celle des systèmes à absorption humide, l'absorbant ici est un solide consolidé ou non, mais la réaction de sorption est toujours de nature chimique.

Les sorbants les plus utilisés sont le chlorure de calcium ($CaCl_2$), le chlorure de magnésium ($MnCl_2$) et le chlorure de strontium ($SrCl_2$), les absorbats les plus courants sont des gaz d'ammoniac (NH_3 , CH_3NH_2 , ...) [57].

Ce type d'absorption se prête aussi bien aux cycles continus que discontinus. Les systèmes à absorption sèche connaissent quelques utilisations en réfrigération, mais plus particulièrement en climatisation et en stockage d'énergie calorifique à basse température [9].

Leur principal défaut provient d'une limitation en température de la source chaude pour éviter la cristallisation de l'absorbant, dommageable au bon fonctionnement des systèmes ;

- Systèmes à adsorption.

Le phénomène d'adsorption, objet de la présente thèse sera détaillé dans le chapitre II.

Il faut retenir pour l'instant que les énergies mises en jeu dans le cas de l'adsorption sont généralement plus faibles que l'absorption.

Le système à adsorption peut être assimilé à celui à absorption avec cependant deux caractères spécifiques : l'adsorbant est un solide poreux, et le cycle est intermittent mais les recherches effectuées jusqu'à ce jour, ont permis de mettre au point des machines frigorifiques à cycles permanents.

Les couples les plus utilisés sont les zéolithes-eau, charbon actif-méthanol et charbon actif-ammoniac.

1.2.2.2 Principe de fonctionnement des systèmes à absorption

Les machines à absorption se rattachent aux cycles tri-thermes avec une faible consommation de l'énergie mécanique par rapport aux apports thermiques.

Dans un cycle continu de machine à absorption (Figure 1.6), l'absorbeur et le bouilleur sont séparés tandis que dans un cycle intermittent les deux fonctions sont réalisées par un seul élément et la solution circule en phase liquide de façon continue de l'absorbeur au bouilleur.

Le système comprend donc un côté haute pression (bouilleur-condenseur), un côté basse pression (évaporateur-absorbeur) et une pompe de circulation pour déplacer la solution de l'absorbeur (basse pression) au bouilleur (haute pression).

Au cours du cycle (figure 1.6) les vapeurs à basse pression issues de l'évaporateur (1) sont absorbées dans l'absorbeur par une solution à faible concentration en frigorigène (5), l'affinité des deux corps permet la dissolution des vapeurs dans la solution. La solution saturée de l'absorbeur (2) est transférée par la pompe au bouilleur (3) à haute pression ; le frigorigène se sépare par vaporisation de la phase liquide avec un apport de chaleur. Comme seul le frigorigène doit parcourir le circuit frigorifique, une rectification s'impose dès lors que la pression de vapeur de l'adsorbant n'est plus négligeable devant celle du frigorigène. Ces vapeurs une fois rectifiées (6) se condensent à haute pression et cèdent leur chaleur. Le condensat (7) se détend par l'intermédiaire d'une vanne de laminage jusqu'à la basse pression (8) qui règne dans l'évaporateur.

Dans l'évaporateur, le frigorigène à basse température, absorbe la chaleur au milieu ambiant que l'on veut refroidir, ensuite il s'évapore et produit du froid.

1.2.2.3 Les machines frigorifiques à adsorption

Les machines à adsorption se distinguent de celles à compression par le fait que le compresseur des machines à compression est remplacé par un adsorbant ou un réacteur (compresseur thermique) où se déroulent les réactions d'adsorption entre le fluide frigorigène et l'adsorbant.

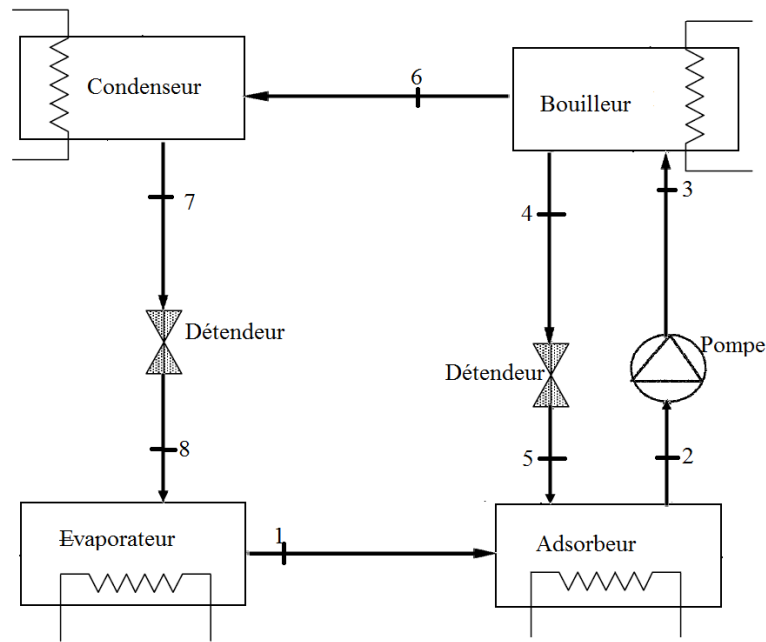


FIGURE 1.6: Schéma d'une machine frigorifique à absorption.

1.2.2.4 Description de la machine à adsorption

Le schéma de principe d'une machine frigorifique à adsorption est représenté dans la figure 1.7. Dans le cas le plus simple, la machine comporte les composants suivants :

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

1.2.2.5 Principe de fonctionnement des systèmes à adsorption

Le fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption est décrit de la façon suivante :
Au début de cycle, les vannes V1, V2 et V3 sont fermées, l'adsorbeur se trouve à sa température

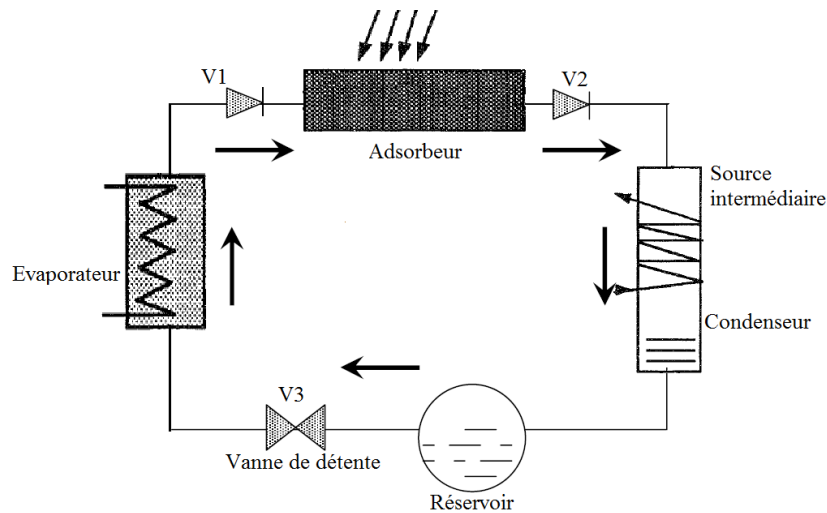


FIGURE 1.7: Schéma d'une machine frigorifique à adsorption.

minimale et l'adsorbant est chargé d'une masse maximale d'adsorbat. En chauffant l'adsorbeur, la pression du gaz adsorbé augmente au fur et à mesure que sa température augmente, la masse adsorbée reste constante. Lorsque la pression atteint celle du condenseur (pression haute), la vanne V2 s'ouvre, la vapeur désorbée circule vers le condenseur où elle se liquéfie à la température de condensation et le condensât est stocké dans le réservoir. Le chauffage se poursuit jusqu'à ce que la température de l'adsorbeur soit en équilibre avec celle de la source chaude et atteigne sa valeur maximale. À ce moment, le refroidissement de l'adsorbeur commence. Sa pression diminue et la vanne V2 se ferme. La vanne V3 s'ouvre, le condensât stocké dans le réservoir se détend et entre dans l'évaporateur entraînant une baisse de la pression du condenseur jusqu'à celle de l'évaporateur (pression basse). Lorsque la pression qui règne dans l'adsorbeur atteint celle de l'évaporateur, la vanne V1 s'ouvre et l'adsorbeur qui se trouve en légère dépression, aspire la vapeur produite dans l'évaporateur. Lors de cette évaporation, de la chaleur est extraite de l'évaporateur produisant ainsi l'effet utile. Le refroidissement de l'adsorbeur se poursuit jusqu'à ce qu'il atteigne sa température minimale, et l'adsorbant est de nouveau saturé en adsorbat. Les vannes V1 et V3 se ferment et un autre cycle commence.

1.2.3 Comparaison entre les systèmes à sorption

La comparaison des performances thermodynamiques des machines à sorption a été l'objet de plusieurs études [58]. Dans la majorité de ces études, il ressort que les systèmes à sorption liquide ont une meilleure performance et le couple $H_2O/LiBr$ représente le couple le plus performant pour des températures d'évaporation supérieures à 0°C . Cependant, les performances des systèmes à adsorption dépendent hautement du couple adsorbant/adsorbat et du procédé à utiliser. Aussi, d'un point de vue technique et technologique, les cycles à adsorption peuvent pallier certains défauts onéreux liés aux systèmes à absorption :

- Dans les installations à absorption, excepté le couple $H_2O/LiBr$, il est nécessaire de rectifier le fluide frigorigène à l'aide d'une colonne de rectification, de façon à épurer les vapeurs [59] pour des températures d'évaporation supérieures à 0°C.
- Les systèmes à absorption nécessitent au moins une énergie motrice noble d'appoint, pour actionner la solution riche qui passe de l'absorbeur vers le bouilleur [59]. En revanche, le système à adsorption peut fonctionner de façon autonome.
- Lorsqu'il s'agit de l'utilisation de l'énergie solaire comme source de chaleur, dans les systèmes à adsorption, l'adsorbeur de la machine est placé dans le collecteur solaire, exposé ainsi directement aux rayonnements solaires. Au contraire, dans les systèmes à absorption liquide, l'énergie solaire est transférée d'une manière indirecte, ce qui nécessite plusieurs composants supplémentaires (pompes, échangeur de chaleur et fluide caloporteur entre le collecteur solaire et le bouilleur), donc une machine plus encombrante [59].

1.2.4 Avantages et inconvénients des machines à adsorption

1.2.4.1 Inconvénients

Beaucoup d'inconvénients de ces machines qui sont des obstacles pour la réelle mise en pratique globale du procédé font actuellement l'objet d'études, nous citons :

- Le coefficient de performance thermique de ces machines étant limité (< 0.5) [60] il est donc plus faible que celui des systèmes à compression et à absorption.
- Fortes puissances thermiques à évacuer vers l'extérieur.
- Basses pressions de vapeur avec les frigorigènes utilisés (eau et méthanol).
- Les performances du système de captation des machines frigorifiques solaires à adsorption sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales (vent, température ambiante et rayonnement solaire), ce qui renforce le caractère aléatoire de la production frigorifique provenant du caractère fluctuant de l'énergie solaire.
- La production discontinue de froid imposant un accumulateur externe pour le stockage de l'énergie. Cette solution permet de pallier la nature intermittente et aléatoire de l'énergie solaire, mais n'a pas encore reçu de succès économique satisfaisant. Le problème de discontinuité de production de froid peut être résolu en utilisant plusieurs adsorbeurs, ce qui augmente l'encombrement, le poids et le prix de la machine [59].

1.2.4.2 Avantages

Les machines frigorifiques à adsorption présentent comme avantages principaux :

- l'absence de compression mécanique, donc pas de vibrations et de bruits.
- La possibilité d'utiliser une énergie calorifique disponible et d'éviter ainsi la consommation électrique du compresseur. Donc, ce sont des machines poly-énergie (brûleur du propane, résistance électrique, énergie solaire, etc).

- La parfaite autonomie.
- Le procédé classique des machines à adsorption opère avec un seul adsorbent, il présente certes l'avantage d'être simple technologiquement, ce qui lui confère les qualités de facilité d'entretien et de fiabilité dans le temps.
- L'intermittence du cycle de base associé à ces machines représente une caractéristique utile dans les applications solaires où l'énergie solaire n'est qu'alternativement disponible. Ces machines sont donc parfaitement adaptables à cette énergie.
- Le fonctionnement intermittent permet de diminuer le nombre de composants du système.
- Des coûts de fonctionnement et d'entretien très réduits.
- La durée de vie de ces machines peut être longue, si l'on s'est prémuni contre la décomposition du frigorigène et contre les phénomènes de corrosion.

Conclusion

Nous avons étudié dans le présent chapitre une variété de technologies disponibles pour produire le froid solaire. L'étude dresse une liste des principales options de production de froid solaire et à la fin une comparaison de ces technologies à travers leurs avantages et inconvénients. D'après l'étude des technologies citées plus haut, nous concluons que les techniques de sorption semblent être les meilleures options, en comparaison avec les autres techniques thermomécanique et photovoltaïque de point de vue performance. Par conséquent, nous avons choisi d'étudier la réfrigération solaire basée sur la technologie de sorption. Ceci fera l'objet du prochain chapitre qui sera consacré exclusivement à l'étude du processus d'adsorption du point de vue thermodynamique d'une part et d'autre part à la cinétique d'adsorption .

Étude théorique de l'adsorption

Sommaire

2.1 Définition de l'adsorption	19
2.1.1 L'adsorption chimique (chimisorption)	20
2.1.2 L'adsorption physique (physisorption)	20
2.2 Les isothermes d'adsorption	21
2.3 Classifications des isothermes d'adsorption	22
2.4 Isostères d'adsorption	24
2.5 Modélisation de l'adsorption	25
2.5.1 Le Modèle de Langmuir	26
2.5.2 Le modèle de BRUNAUER, EMMETT et TELLER	27
2.5.3 Le modèle de Gibbs	28
2.5.4 La théorie du potentiel	30
2.6 Chaleur isostérique d'adsorption selon le modèle de Dubinin – Astakhov	32
2.7 Les adsorbants	33
2.7.1 Les couples solides-gaz utilisés	34
2.7.2 Critères de choix du couple	37
2.8 Modélisation des transferts de chaleur et de masse dans un grain	40
2.8.1 L'adsorption isotherme dans un grain monodispersé	41
2.8.2 L'adsorption non isotherme dans un grain monodispersé	50

VU l'importance du phénomène d'adsorption dans l'analyse et l'étude des machines frigorifiques à adsorption, nous avons consacré ce chapitre à l'étude théorique de ce phénomène avec ces différents aspects. L'adsorption est un phénomène physique très répandu. Les adsorbants sont utilisés dans de nombreux domaines comme celui de la séparation des gaz. Réputés pour leurs propriétés de stockage, on les retrouve aussi dans les réservoirs de carburants, pour piéger les vapeurs d'hydrocarbures. Ils sont plus marginalement utilisés dans les pompes à chaleur à adsorption.

2.1 Définition de l'adsorption

On appelle adsorption la concentration (condensation) de l'une des substances (constituants) qui s'opère dans la couche limite attenante à la surface de séparation de deux phases. Par exemple, sur la surface d'un solide ou d'un liquide a lieu la concentration des substances à partir du gaz ou de la solution. La notion de sorption inclut aussi bien la rétention superficielle de la substance par le liquide ou le solide (adsorption) que la pénétration de la substance dans le sein du liquide ou du solide (absorption). La substance adsorbée est appelée adsorbant et le corps formant la surface absorbante adsorbant. La désorption est le processus inverse à la sorption consistant à éliminer de la surface la substance adsorbée auparavant par celle-ci. Les particules adsorbées sont retenues en surface un certain temps qui dépend de la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat, de la température ainsi que de la pression.

A mesure que se développe le processus d'adsorption, son intensité diminue, et le processus de désorption devient plus marqué. On appelle équilibre d'adsorption l'établissement de vitesses égales des processus d'adsorption et de désorption.

Fantana et Schelle [61] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711.

Ce phénomène d'adsorption dépend quantitativement des propriétés physiques (porosité, surface spécifique), chimique (acidité) et de la nature des molécules adsorbées.

Au cours de l'adsorption, il n'y a pas de réactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant qui conserve son intégrité physique et son architecture cristallographique.

L'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz s'accompagne d'un dégagement de chaleur appelée chaleur isostérique d'adsorption.

On distingue deux types d'interactions :

- Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées)
- Les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules)

L'adsorption d'un gaz par un solide peut être schématisée en trois phases comme le montre la figure 2.1 ci-dessous.

1. La phase gazeuse constituée des molécules de gaz

2. La phase adsorbée (l'adsorbat) formée des molécules adsorbées à la surface
3. La phase solide qu'est l'adsorbant

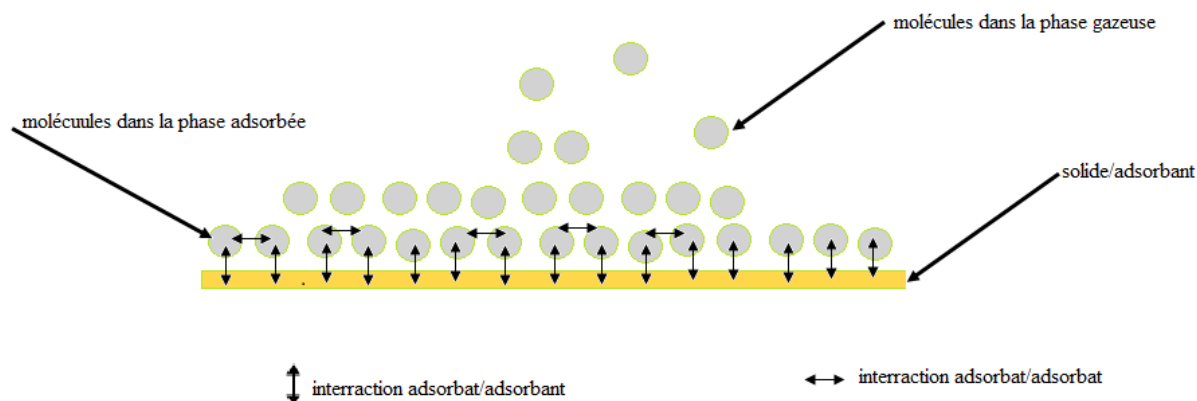


FIGURE 2.1: Phénomène d'adsorption

On distingue généralement deux types d'adsorption qui se différencient par la nature de la fixation et des énergies mises en jeu : la chimisorption et la physisorption.

2.1.1 L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de la chimisorption, il y a formation de liaison chimique entre les molécules de l'adsorbat et les atomes de surface de l'adsorbant.

Les énergies d'adsorption sont très grandes et dépassent les 80 kJ/mole [61, 62]. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé.

L'adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et favorisée par une haute température.

2.1.2 L'adsorption physique (physisorption)

Les molécules étant électriquement neutres, il y a absence d'interaction électrostatique entre celles-ci.

Cependant, il existe des forces d'interaction faible du type de Van Der Waals entre les molécules d'adsorbat et le solide qui rendent compte du phénomène de physisorption.

En effet lorsque deux molécules sont en présence l'une de l'autre, chacun des atomes de l'une interagit avec les atomes de l'autre grâce à ces forces de Van Der Waals conduisant ainsi à une attraction globale entre molécules.

Ces liaisons faibles de molécules d'adsorbat sur le solide n'entraînent aucune modification de la

structure moléculaire du solide mais une simple variation de sa masse.

La physisorption met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 20 kJ/mole) [44, 61, 62] et est parfaitement réversible en ce sens que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en augmentant la température.

2.2 Les isothermes d'adsorption

La détermination du nombre de degrés de liberté du système est une étape importante pour la modélisation du phénomène d'adsorption. Cela consiste à déterminer les paramètres de phase du système en équilibre qu'on peut faire varier arbitrairement dans l'intervalle où le nombre des phases est constant.

Lors de l'adsorption d'un gaz sur une surface solide, il y a une distribution des molécules entre les phases gazeuse et adsorbée jusqu'à l'équilibre d'adsorption.

L'équilibre d'adsorption étant appelé l'établissement de vitesses égales des processus d'adsorption et de désorption.

Le nombre de degrés de liberté est déterminé avec la règle des phases de Gibbs :

$$f = N - \varphi + 2. \quad (2.1)$$

Où f est le nombre de degré de liberté, N le nombre de constituants et φ le nombre de phase. Dans le cas de l'adsorption nous avons $f = 2 - 2 + 2 = 2$.

Le système est donc bivariant et cela signifie que deux variables indépendantes seulement permettent de décrire complètement le système. On retrouve trois grandes familles de représentation de l'équilibre d'adsorption :

- les isothermes où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbée par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante ;
- les isobares qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse ;
- les isostères qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.

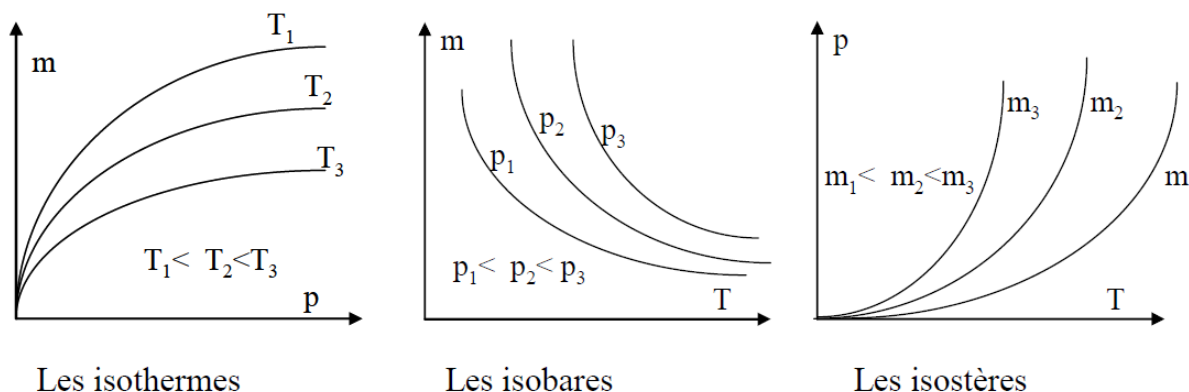


FIGURE 2.2: Allure schématique des isothermes, des isobares et isostères d'adsorption

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption.

2.3 Classifications des isothermes d'adsorption

Selon le couple adsorbant/adsorbat étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être largement différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure globale d'après la classification de BRUNAUER, Emmet et Teller [63] :

- type 1 : c'est le type de LANGMUIR.

La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_s)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Elle fournit une bonne estimation du volume total de micropores du solide et elle représente le cas d'une adsorption en couche mono-moléculaire d'adsorbat. Cette isotherme traduit aussi une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression [31].

p représente la pression partielle

p_s la tension de vapeur du soluté,

et p/p_s l'activité ou saturation relative du soluté.

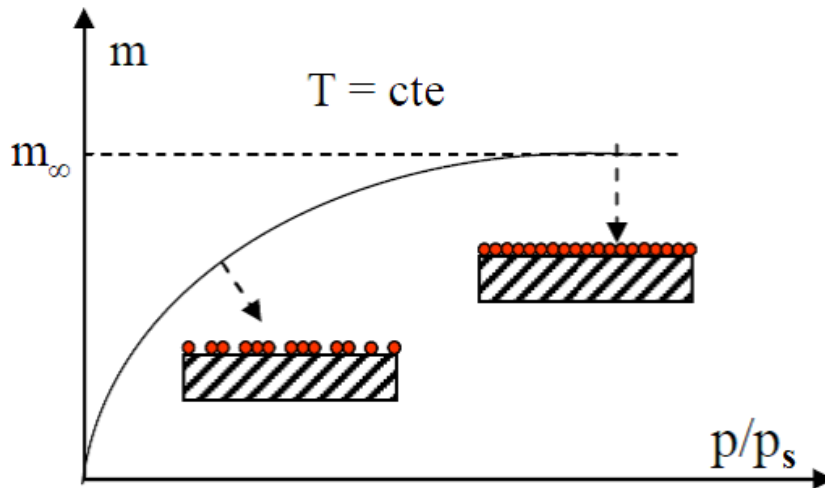


FIGURE 2.3: Isothermes de type 1

- type 2 : c'est le type appelé sigmoïde.

La courbe $m = f(p/p_s)$ admet une asymptote pour $p/p_s = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

- type 3 : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que p/p_s tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

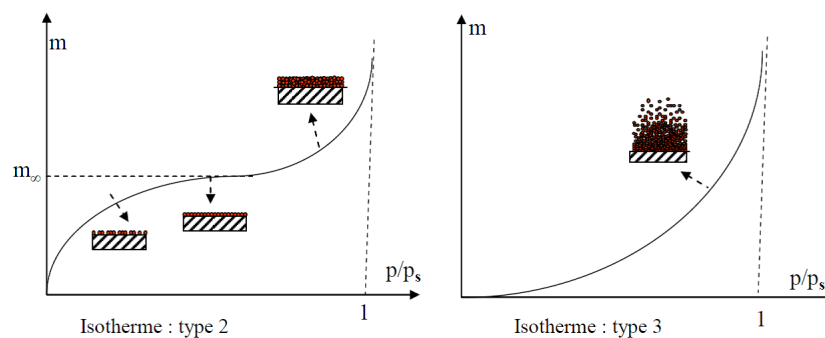


FIGURE 2.4: Isotherme de type 2 et 3

- type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $p/p_s = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

- type 5 : les isothermes de ce type ressemblent a celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de p/p_s . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

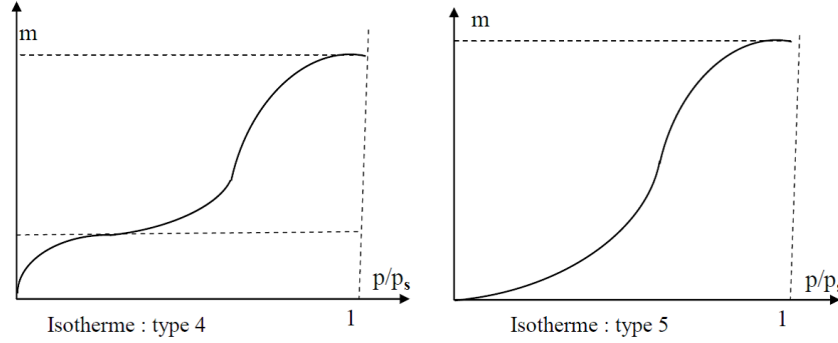


FIGURE 2.5: Isotherme de type 4 et 5

2.4 Isostères d'adsorption

L'adsorption est un processus exothermique car, s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre. La chaleur dégagée au cours de ce processus d'adsorption est appelée chaleur isostérique d'adsorption noté ΔH_{ads} . Le processus d'adsorption étant un processus à l'équilibre, il obéit à une équation du type Clausius-Clapeyron [53] :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{Chaleur isostérique d'adsorption}}{(V_{gaz} - V_{adsorbant})T} = \frac{\Delta H_{ads}}{(V_{gaz} - V_{adsorbant})T} \quad (2.2)$$

Comme à l'équilibre, le volume du gaz en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, l'équation (2.2) se réduit à :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{V_{gaz}T} \quad (2.3)$$

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

$$V_{gaz} = RT/P. \quad (2.4)$$

L'équation (2.2) devient

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}. \quad (2.5)$$

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + C. \quad (2.6)$$

Où C est une constante d'intégrale.

La quantité ΔH_{ads} peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de $\ln P$ en fonction de $-1/T$ (figure 2.6).

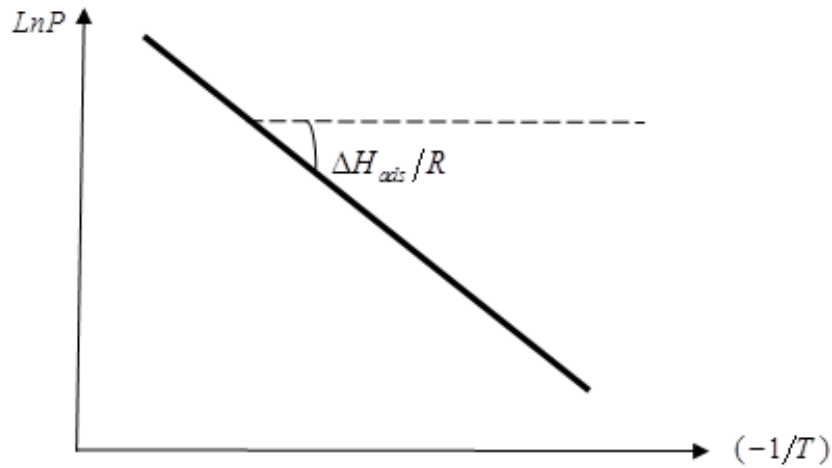


FIGURE 2.6: Détermination de ΔH_{ads}

2.5 Modélisation de l'adsorption

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour l'interprétation des isothermes d'adsorption. Les équations obtenues sont utilisées pour la prédiction de quantités adsorbées à partir d'un nombre limité d'expériences. Cependant dans certains cas cette prédiction est très délicate. En effet, presque toutes ces équations ont été obtenues par rapport à des hypothèses concernant un modèle physique du système d'adsorption. Ces modèles sont pour la plupart des résultats d'observations expérimentales. Par conséquent, le changement de couple adsorbant/adsorbé ou simplement des conditions opératoires peut complètement changer le mécanisme de l'adsorption. Les différents modèles utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption peuvent être classés suivant plusieurs approches théoriques [64] en particulier :

- ☐ l'approche de Langmuir, basée sur l'équilibre dynamique du système [65]
- ☐ l'approche de BRUNAUER, EMMETT et TELLER, basée également sur l'équilibre dynamique du système et qui corrige les insuffisances du modèle de Langmuir.
- ☐ l'approche de Gibbs, basée sur la thermodynamique de la phase adsorbée [66].
- ☐ la théorie du potentiel, où les molécules adsorbées subissent un champ de potentiel de la part de l'adsorbant leur permettant de s'adsorber et de former un film à la surface de l'adsorbant.

Ces différents modèles seront détaillés dans la suite.

2.5.1 Le Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [67, 68] en 1918. Il s'agit d'une vision dynamique du processus d'adsorption locale. La théorie de Langmuir se fonde sur les hypothèses suivantes [65] :

- chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé ;
- un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbée ;
- tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins

L'isotherme de Langmuir est obtenue en considérant l'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées). Au cours du processus d'adsorption, il faut noter d'une part que 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 θ le taux de recouvrement.

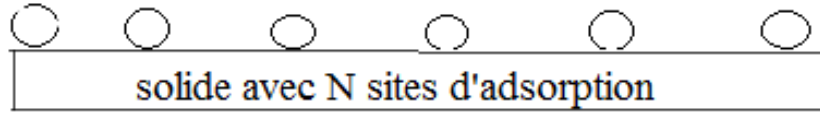


FIGURE 2.7: Représentation du modèle en monocouche de Langmuir

$$\frac{d\theta}{dt} = v_{ads}PN(1 - \theta). \quad (2.7)$$

D'autre part la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées $N\theta$

$$\frac{d\theta}{dt} = v_{des}N\theta. \quad (2.8)$$

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et desorbées sont égales et la combinaison des équations (2.7) et (2.8) conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}. \quad (2.9)$$

avec

$$b = \frac{v_{ads}}{v_{des}}. \quad (2.10)$$

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie [69]. Il ne représente bien le phénomène d'adsorption que lorsque les interactions sont fortes et voisines des liaisons chimiques. Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption homogène [69]; donc ce modèle est insuffisant.

2.5.2 Le modèle de BRUNAUER, EMMETT et TELLER

Le modèle de Langmuir ne permet qu'une représentation des isothermes d'adsorption en monocouche, ce qui constituait l'une des ses insuffisances majeures. En effet le remplissage multicouche peut souvent commencer avant que la monocouche ne soit complètement saturée. C'est ainsi que BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont développé un modèle appelé modèle BET prenant en compte l'adsorption multicouche. La théorie BET a été développée en partant des hypothèses suivantes :

- ☐ Dans toutes les couches adsorbées, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de condensation [70];
- ☐ La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation de l'adsorbant sur la couche précédente [71];
- ☐ 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 2.8).

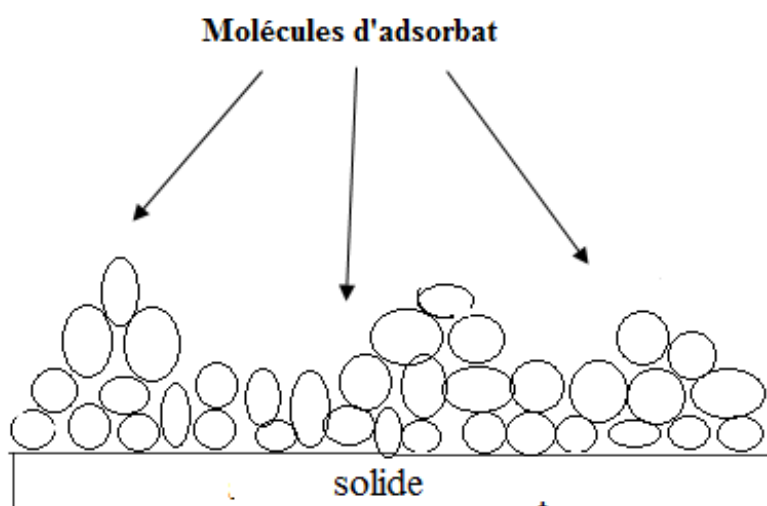


FIGURE 2.8: Processus d'adsorption gaz solide en multicouches

La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre n fini

de couches est :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{CX}{1-X} \frac{1 - (n+1)X^n + nX^{n+1}}{1 + (C-1)X - CX^{n+1}}. \quad (2.11)$$

Avec n le nombre de couches d'adsorbat,

$X = \frac{P}{P_s}$ la pression relative où P est la pression d'équilibre et P_s la pression de saturation de l'adsorbat,

m est la masse adsorbée par unité de masse d'adsorbant,

m_0 la masse d'adsorbat nécessaire pour former une couche monomoléculaire par une masse d'adsorbat,

C est une constante caractéristique de l'adsorbat qui est déterminée expérimentalement par l'équation (2.12) :

$$C = \exp \left(\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{con}}{RT} \right). \quad (2.12)$$

ΔH_{ads} est la chaleur d'adsorption de la première couche,

ΔH_{con} est la chaleur de condensation de l'adsorbat,

Lorsque $n = 1$, l'équation (2.11) se réduit à celle de Langmuir tandis que pour un nombre infini de couches, elle devient :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{CX}{(1-X)(1+(C-1)X)}. \quad (2.13)$$

L'équation Brunauer, Emmett et Teller peut avantageusement être mise sous la forme :

$$\frac{P}{m(p_s - P)} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{C-1}{m_0 C} \frac{P}{p_s}. \quad (2.14)$$

Cette forme est commode, car elle montre que $\frac{P}{m(p_s - P)}$ est une fonction linéaire de $\frac{P}{p_s}$ d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{m_0 C}$ et de pente $\frac{C-1}{m_0 C}$.

De cette ordonnée à l'origine et de la pente on déduit la valeur de m_0 , masse du gaz correspondante à la formation d'une monocouche.

En particulier si $c > 1$ et $n > 1$: on obtient une isotherme de type 2.

Et pour $c < 1$ et $n > 1$: on obtient une isotherme de type 3. L'équation BET est bien adaptée pour décrire des isothermes de type 1 à 3 sur le domaine de pression relative allant de 0,05 à 0,35 [53].

Cependant, cette théorie ne tient pas compte de l'interaction intermoléculaire de l'adsorbat ou de l'inhomogénéité de la surface absorbante, ce qui oblige les chercheurs à utiliser d'autres solutions alternatives tels que les modèles thermodynamiques.

2.5.3 Le modèle de Gibbs

L'équilibre d'adsorption peut être décrit par une approche thermodynamique dite « approche de Gibbs ». Pour cela, il est nécessaire de considérer la phase adsorbée comme une phase à part entière, tout comme une phase liquide ou gazeuse. Cette hypothèse est en général vérifiée même

si les limites entre une phase adsorbée et les phases liquide et gazeuse sont quelque peu diffuses. Une fois cette hypothèse admise, les équations fondamentales de la thermodynamique peuvent être appliquées aux équilibres d'adsorption [53].

Deux approches peuvent être adoptées. La première consiste à assimiler l'adsorbant et l'adsorbat à une seule phase ayant les propriétés générales d'une solution. La deuxième approche considère la phase adsorbée, comme le suggère Gibbs [66] comme une phase distinct soumise à un champ de forces créé par l'adsorbant. Ce dernier est supposé thermodynamiquement inerte.

Quelle que soit l'hypothèse adoptée, l'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de la phase adsorbée a et de la phase gaz g .

En supposant la phase vapeur idéale, il est possible d'écrire [72]

$$\mu_a = \mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right). \quad (2.15)$$

Où μ_g^0 est le potentiel chimique standard de la phase vapeur à la pression de référence P^0

Ensuite, en différenciant cette expression à une quantité adsorbée q constante et en appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz $\partial (\mu/T) / \partial T = \frac{H_m}{T^2}$ on obtient

$$-\frac{H_{a,m}}{T^2} = -\frac{H_{g,m}^0}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad (2.16)$$

Ou encore

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q = \frac{H_{g,m}^0 - H_{a,m}}{RT^2} = \frac{H_g - H_{a,m}}{RT^2} = -\frac{\Delta \dot{H}_a}{RT^2} \quad (2.17)$$

Ici l'enthalpie molaire partielle $H_{g,m}^0$ est considérée indépendante de la composition et est égale à l'enthalpie molaire H_g .

$\Delta \dot{H}_a$ est appelée chaleur isostérique d'adsorption.

La chaleur isostérique d'adsorption peut également être définie comme étant la quantité de chaleur transférée à l'environnement lors du passage d'un nombre de moles d'adsorbat de la phase vapeur vers la phase adsorbée à la température et pression constantes.

Il est possible de définir un état standard pour la phase adsorbée de façon analogue à celui de la phase liquide de la thermodynamique classique par :

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \left(\frac{a_a^0}{a_a} \right). \quad (2.18)$$

Où a_a est l'activité de la phase adsorbée et μ_a^0 le potentiel chimique de cette phase à l'activité de référence a_a^0 .

La différence entre les relations (2.18) et (2.15) permet d'écrire la relation suivante :

$$\mu_a^0 - \mu_g^0 = RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \times \frac{a_a}{a_a^0} \right) \quad (2.19)$$

2.5.4 La théorie du potentiel

La théorie du potentiel a été énoncée et vérifiée par Polanyi [73].

Ce modèle est basé sur une approche macroscopique du phénomène de l'adsorption introduite par POLANYI [73].

C'est une approche purement thermodynamique ne faisant appel à aucune connaissance préalable de la structure moléculaire de l'adsorbant.

Elle trouve son origine dans la supposition que l'espace au voisinage de l'interface adsorbant/adsorbant est comme une succession de surfaces équipotentiellles, dont chacune limite un volume w_i . Ainsi, le volume cumulé de la phase adsorbée w est une fonction du potentiel dite courbe caractéristique du système gaz-solide et représenté par la relation : $w = f(E)$.

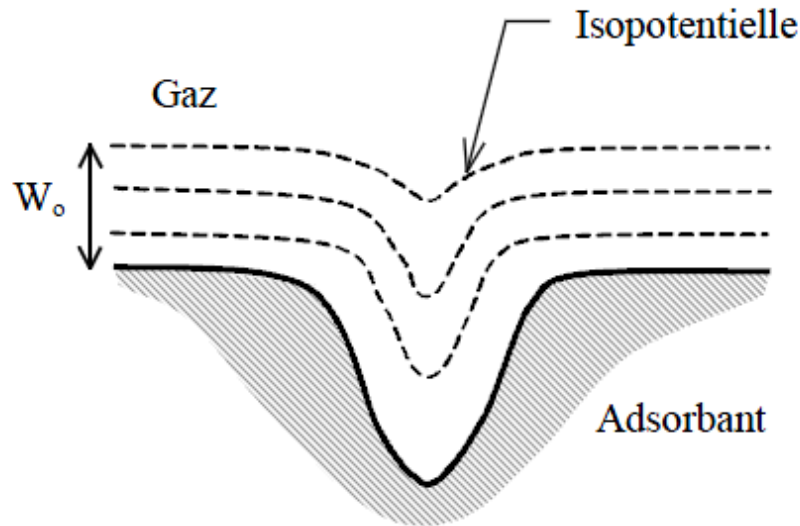


FIGURE 2.9: Potentiel d'adsorption

Le potentiel E est défini comme étant le travail nécessaire pour faire passer une molécule de l'adsorbant de la phase gazeuse à la pression P_s (pression de saturation à la température T) jusqu'à la phase adsorbée à la pression d'équilibre P , qui règne au voisinage de la surface adsorbante à la même température.

Pour une mole de gaz parfait, on a :

$$E = \Delta F_g = \int_P^{P_s} V dP = RT \ln \frac{P_s}{P}. \quad (2.20)$$

Où ΔF_g est la variation d'énergie libre et P_s la pression de vapeur saturante.

Le volume w de la phase adsorbée peut être calculé à partir du nombre de moles adsorbées par unité de masse de l'adsorbant n et du volume molaire liquide de la phase adsorbée V_m par la

relation :

$$w = nV_m. \quad (2.21)$$

La courbe caractéristique est obtenue en traçant w en fonction de E .

Du point de vue mathématique, la forme de la courbe caractéristique reste indéterminée et Dubinin [73] a postulé des fonctions spécifiques semi-empiriques pour des adsorbants de deux types. Le premier type comprend des matériaux microporeux comme les charbons. Pour ces adsorbants, l'adsorption se fait par condensation capillaire et l'effet de l'accroissement du potentiel d'adsorption est prépondérant. Cet effet est le résultat du chevauchement des champs des forces des parois opposées des pores. Pour de tels adsorbants, l'équation de la courbe caractéristique est de la forme :

$$w = w_0 \exp \left[- \left(\frac{E}{\beta E_0} \right)^2 \right]. \quad (2.22)$$

Dans cette équation, fréquemment appelée équation de Dubinin Radushkevish, w est le volume occupé par la phase adsorbée, w_0 est le volume maximum adsorbable.

E_0 est l'énergie caractéristique d'adsorption. Elle est fonction de l'hétérogénéité de la structure de l'adsorbant et β est le coefficient d'affinité caractérisant la polarisation de l'adsorbant.

En substituant E par son expression d'après la théorie de Polanyi (équation (2.20)), on obtient l'équation de l'isotherme d'adsorption de gaz sur un solide microporeux :

$$w = w_0 \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \right]. \quad (2.23)$$

Avec $D = \frac{R^2}{\beta^2 E_0^2}$ qui est une constante qui caractérise le couple adsorbant/adsorbat.

Donc, la masse adsorbée est donnée par :

$$m = w_0 \rho(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^2 \right]. \quad (2.24)$$

L'adsorption sur des adsorbants microporeux peut être représentée par l'équation de (D-R) sur un domaine de pression relative de $10^{-5} < \frac{P}{P_s} < 0.2$ [61]

Cependant, cette équation proposée par Dubinin-Radeshkevich ne peut représenter la réalité physique que dans un domaine limité de température et de pression.

C'est pourquoi Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation (2.24) en introduisant un exposant n variable, ce qui permet de décrire l'adsorption par les zéolithes et d'autres adsorbants comme le gel de silice [74].

Cette nouvelle équation dite de Dubinin-Astakhov (DA) s'écrit dans sa forme générale :

$$m = w_0 \rho(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right]. \quad (2.25)$$

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, des zéolithes et du gel de silice il est normalement compris entre 1, 5 et 3, mais la valeur $n = 2$ est plus fréquente pour le charbon actif et les zéolithes [70].

2.6 Chaleur isostérique d'adsorption selon le modèle de Dubinin – Astakhov

La chaleur isostérique d'adsorption est une donnée importante pour le calcul des bilans énergétiques d'un cycle à adsorption, celle-ci est reliée aux isothermes d'adsorption par l'équation de Clapeyron [75].

$$\Delta H_{ads} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right). \quad (2.26)$$

La masse adsorbée d'après l'équation (2.25) peut s'écrire sous la forme :

$$\ln \left(\frac{m}{w_0} \right) = \ln (\rho(T)) - D \left(T \ln \frac{P_S(T)}{P} \right)^n. \quad (2.27)$$

En dérivant cette équation par rapport à T et à masse adsorbée constante, on obtient

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_S}{\partial T} + \ln \frac{P_S}{P} \left\{ T^{-1} + \frac{\alpha}{nD} \left(T \ln \frac{P_S}{P} \right)^{-n} \right\}. \quad (2.28)$$

Avec : $\alpha = -\frac{d\rho(T)}{dT}$ qui est le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat liquide [18].

En multipliant chaque terme de l'équation (2.28) par RT^2 , on obtient la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la température et de la pression :

$$\Delta H_{ads} = L(T) + RT \ln \left(\frac{P_S(T)}{P} \right) + \left[\frac{\alpha RT}{nD} \right] \left[T \ln \frac{P_S}{P} \right]^{(1-n)}. \quad (2.29)$$

Où $L(T)$ est la chaleur latente de condensation donnée par

$$L(T) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P_S(T)}{\partial T} \right). \quad (2.30)$$

L'équation (2.29) montre que la chaleur isostérique d'adsorption diverge pour des faibles pressions et à la pression de saturation, ce qui constitue une limitation majeure de l'équation de (D-A) :

Pour : $P \rightarrow 0, \ln \frac{P_S}{P} \rightarrow \infty$

Pour : $P \rightarrow P_S, \left(\ln \frac{P_S}{P} \right)^{(1-n)} \rightarrow \infty$ pour $(1 < n < 2)$.

Cependant, l'expérience fournit une valeur finie de la chaleur d'adsorption pour ces deux limites, généralement voisine de la chaleur de condensation (au voisinage de la saturation de l'adsorbat) [17].

Cette remarque a été montrée expérimentalement en 1986 par M. Pons et Ph.Grenier [16].

La relation (2.29) montre que la chaleur isostérique d'adsorption est une fonction de la température. Pour connaître ΔH_{ads} en fonction de la quantité adsorbée, il est possible d'écrire à partir de l'équation (2.25) :

$$P = P_S \exp \left[-\frac{1}{TD^{1/n}} \left(\ln \frac{w_0 \rho(T)}{m} \right)^{1/n} \right]. \quad (2.31)$$

Par substitution de l'équation (2.31) dans l'équation (2.29), on obtient la chaleur isostérique d'adsorption comme fonction de la masse adsorbée.

$$\Delta H_{ads} = L(T) + \frac{R}{D^{1/n}} \left(\ln \frac{w_0 \rho(T)}{m} \right)^{1/n} + \left[\frac{\alpha RT}{nD} \right] \left[\frac{1}{D^{1/n}} \left(\ln \frac{w_0 \rho(T)}{m} \right) \right]^{1-n}. \quad (2.32)$$

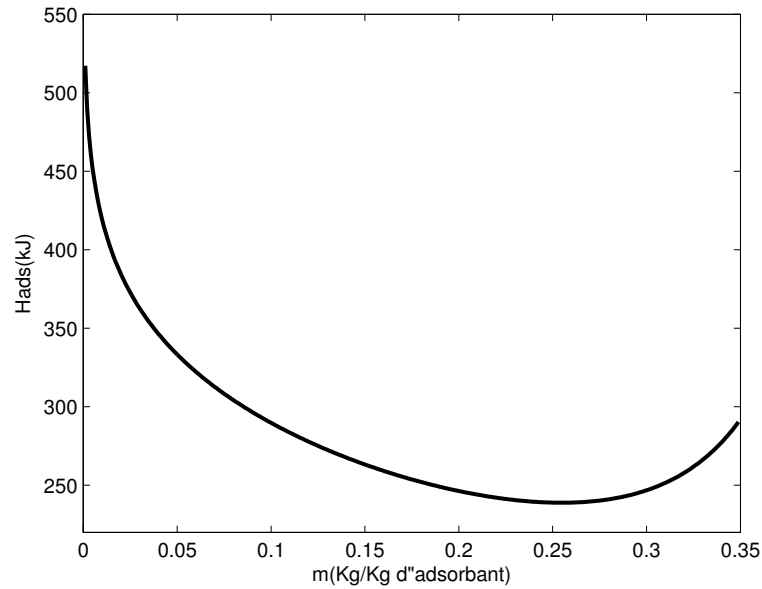


FIGURE 2.10: Variation de la chaleur Isostérique en fonction du taux d'adsorption

2.7 Les adsorbants

Les adsorbants sont des matériaux poreux dont la taille de pores varie de quelques angströms à quelques centaines d'angströms. Les adsorbants couramment utilisés sont le gel de silice, l'alumine activée, les charbons actifs ainsi que les adsorbants à tamis moléculaire comme les zéolithes.

La caractéristique la plus importante de ces adsorbants est leur grande capacité d'adsorption due à des surfaces spécifiques élevées.

La structure microporeuse d'un adsorbant peut être décrite par plusieurs paramètres physiques,

dont, en particulier, la distribution volumique des pores.

A titre d'exemple, le silicagel présente une surface spécifique de l'ordre de $600 \text{ à } 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [76]. Le tableau 2.1 donne la surface spécifique de différents adsorbants utilisés dans l'adsorption selon la classification de L. M. Sun et F. Meunier [7].

TABLE 2.1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants [7]

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Tamis moléculaire carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

2.7.1 Les couples solides-gaz utilisés

Le choix du couple adsorbant-adsorbat est très important. Il se fait en fonction des niveaux de température de l'utilisation frigorifique envisagée (réfrigération, conservation des aliments, climatisation, pompe à chaleur ou stockage d'énergie).

Pour une application donnée, le choix du couple solide-gaz repose essentiellement sur le cycle thermodynamiques de fonctionnement du système.

Il existe plusieurs couples adsorbants/adsorbats utilisés dans la production du froid et nous présentons les trois suivants : Zéolithe-Eau, Charbon Actif-Eau et Sel de Silice-Eau.

2.7.1.1 Le couple Zéolithe/Eau

Les zéolithes sont des matériaux cristaux poreux d'aluminosilicates d'origine naturelle. La structure primaire consiste en un assemblage de tétraèdres de SiO_4 et d' AlO_4 . Ces éléments s'assemblent par la mise en commun d'atomes d'oxygènes pour former une construction secondaire qui peut être sous forme de cubes, d'octaèdres, etc.

La formule chimique des zéolites est : $M_{y/n} \left[(\text{AlO}_2)_y (\text{SiO}_2)_m \right] z\text{H}_2\text{O}$.

où y et m sont tous les nombres entiers et le rapport m/y est égal ou supérieur à 1. x est la valence chimique d'ion positif M , z est le nombre de molécules d'eau à l'intérieur d'une unité cristalline [77]. L'arrangement final des zéolithes consiste en un assemblage de ces unités secondaires en une combinaison cristalline régulière pour la faujasite qui est la structure des zéolithes de type X et Y.

La zéolithe de type X a un rapport Si/Al de 1 à 1,5 alors que pour le type Y ce rapport est de 1.5 à 3. Les zéolithes se présentent sous forme de billes brunes, blanches ou de poudre. Elles sont

capables d'adsorber des molécules organiques et minérales en phase gazeuse sans aucune modification structurale. Cette adsorption est due à leurs surfaces spécifiques élevées, à des effets de surface hydrophobe-hydrophile et à leurs structures. Certaines zéolithes ont une grande affinité pour l'eau, cela se traduit par une capacité d'adsorption pouvant atteindre jusqu'à 30% en poids et ce, sans aucune variation de leurs volumes.

La régénération a lieu en éliminant l'eau par des effets de pression et/ou de température. Dans d'autres conditions de mise en oeuvre, l'eau adsorbée restituée naturellement lorsque le milieu est trop sec.

Dans le domaine de la production de froid, la zéolithe de type 13X (porosité 13 angström) est la plus utilisée, elle se présente sous forme de billes de 1,5 à 2,5 mm et se compose de 15 à 20% d'argile. Cette zéolithe qui contient initialement 25% d'eau, est activée par chauffage dans un four à 360°C. Si celle-ci est bien activée, elle produit une réaction très exothermique lorsqu'on la plonge dans l'eau. C'est ainsi qu'on vérifie la bonne activation du produit en mesurant l'augmentation de température de l'eau due à la réaction. Les zéolithes ne présentent aucun danger particulier. Elles peuvent se détériorer au contact de solutions basiques ou acides [78].

Le Tableau 2.2 donne les adsorbats utilisées avec les Zéolithes.

TABLE 2.2: Principaux adsorbat pour la zeolite

Réfrigérant	Température (°C)	Chaleur latente de vaporisation ($kJ.kg^{-1}$)	pression de vapeur (bar)
Eau	0	2485	0,0063
	20	2442	0,0236
	40	2397	0,0747
Ammoniac	-30	1359	1,195
	-10	1296	2,909
	0	1262	4,294
	30	1146	11,665
Méthanol	-50	1190	0,01
	-10	1182	0,04
	30	1155	0,25

L'eau est un frigorigène parfaitement, disponible, possède de bonnes propriétés thermiques mais sa pression de fonctionnement est faible et inférieure à la pression atmosphérique (20-80 mbar), ce qui nécessite des équipements spéciaux pour éviter les entrées d'air extérieur.

Sa gamme de température de production de froid est réduite (0-10°C), et ne peut donc pas être utilisée dans des applications de congélation, mais reste bien adaptée pour la climatisation et la production du froid positif.

Plus généralement, l'eau est un fluide "idéal" d'un point de vue de sa toxicité et de son empreinte environnementale.

2.7.1.2 Le couple Charbon actif/Méthanol

Le charbon est dit "actif" parce que l'on a créé une porosité à l'intérieur du charbon grâce à de l'acide phosphorique ou de la vapeur d'eau.

Ce qui est différent de la Zéolithe qui est dite «activée» lorsque l'eau est désorbée. Les Charbons actifs sont des carbones que l'on a préparé afin d'accroître les pores.

En effet ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés.

Le Charbon actif ou Charbon activé est une poudre noire, légère, très salissante, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse. C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. La surface développée par le charbon actif est élevée : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2000 m^2 [79].

L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm , alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides [50]. Le méthanol (CH_3OH) est un gaz toxique, incolore, et alcalin.

Dans des conditions de température et de pression normale, la chaleur latente d'évaporation est importante et est presque égale à la moitié de celle de l'eau et son point d'ébullition est d'environ 65°C [79]. Le méthanol se décompose à une température de 120°C [79]. Sa gamme de température pour produire le froid est comprise entre -15°C et 10°C, ce qui en fait un fluide frigorigène intéressant. Les molécules de ce fluide sont petites, de l'ordre de 4 Å [80], pouvant être facilement adsorbées dans les micropores du charbon actif. La pression de fonctionnement est faible (5 $mbar$ à 100 $mbar$), comme l'eau, le méthanol nécessite des équipements spéciaux pour éviter les entrées d'air extérieur [80]. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération. Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants, du fait de sa grande distribution de la taille des pores. Cependant, cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques, et en particulier beaucoup de composés organiques volatils (COV) [80]. Le tableau 2.3 donne les adsorbats utilisées avec les charbons actifs.

TABLE 2.3: Principaux adsorbats utilisés avec le charbon actif

	Méthanol	Éthanol	Ammoniac	CH_3NH_2
AC35/1.8	G.GACIOLA [81]			
	CHEKIROU [2]		CRITOPH [9]	
	E.PASSOS [1]			
AC35/3	M.DINY [82]	M.DINY [82]		
AC40/3	BOUBAKRI [40]			
AC35	CRITOPH [26]		CRITOPH [26]	
	A. BOUBAKRI [83]			
CHARBON ACTIF	Hassan [84]		Aghbalou et al [85] A. Al Mers [86]	CRITOPH [26]
CHARBON 203C 207C et 208C	CRITOPH [87]		CRITOPH [87]	
CHARBON 205 C			CRITOPH [87]	

2.7.1.3 le silicagel

Les gels de silice ($SiO_2 - nH_2O$) 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 2.1. 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.

2.7.2 Critères de choix du couple

Les critères de choix d'un couple solide-gaz sont les suivants :

1. Choix du solide adsorbant

Les adsorbants sont souvent choisis en fonction de leurs capacités d'adsorption et leurs fortes conductivités thermiques. La capacité d'adsorption doit être plus élevée à la basse température et à la pression d'équilibre dans l'évaporateur. A contrario, elle doit être faible à la température élevée du cycle associée à la pression d'équilibre dans le condenseur.

Il faut également que l'adsorbant soit chimiquement compatible avec l'adsorbat choisi et posséder des pores de dimensions proches à celle des molécules de l'adsorbat. Il doit être non toxique et non corrosif et ne présenter aucune détérioration avec le temps et l'usage.

Comme l'adsorption est un phénomène surfacique, le choix se porte sur l'adsorbant mi-

croporeux de plus grande surface spécifique (charbons actifs, zéolithes, gel de silice et aluminés activés).

Généralement, ces adsorbants sont soit des corps naturels, soit améliorés par un traitement qui a pour effet d'augmenter leur surface spécifique, ou bien des corps artificiels dont certains ont une composition et une structure voisines de celles des corps naturels.

2. Choix du fluide frigorigène

Le choix de l'adsorbat est fait de sorte qu'il doit :

- (a) avoir une forte chaleur latente de vaporisation,
- (b) être facilement adsorbable à basse température et plus difficilement adsorbable à haute température,

Les adsorbants couramment utilisés dans les systèmes à adsorption peuvent être classés par ordre décroissant de la chaleur latente de vaporisation.

Il s'agit de l'eau, l'ammoniac et les alcools primaires (méthanol, éthanol).

- L'eau : (H_2O) est un frigorigène parfaitement sûr pour l'homme, disponible, a des bonnes propriétés thermiques et sa pression de fonctionnement est faible (20 mbar-80 mbar) [88]. Sa gamme de température de production de froid est réduite (0°C , 10°C), qui ne peut être utilisée dans des applications de congélation. Mais elle est bien adaptée pour la climatisation. Toutefois, l'eau reste un fluide « idéal » d'un point de vue toxicité et environnement.
- L'ammoniac : (NH_3) ce fluide frigorigène présente une chaleur latente d'évaporation et une conductivité thermique élevées, sa pression de fonctionnement est élevée (0,5 bar - 5 bar) [88] supérieure à la pression atmosphérique, ce qui peut être retenu comme avantage. La gamme de température de production de froid est importante (-50°C , 10°C). Cependant, il est très dangereux, formant avec l'air un mélange explosif et peut former une certaine réaction chimique avec les matériaux de construction de la machine telle que le cuivre. Donc, il nécessite pour son emploi l'utilisation des matériaux résistants comme l'acier inoxydable.
- Le méthanol : (CH_3OH) est un frigorigène agréable, il possède les propriétés suivantes :
 - La gamme de température de production de froid est (-15°C - 10°C).
 - Sa chaleur latente d'évaporation est haute et égale presque à la moitié de celle de l'eau.
 - Ses molécules sont petites (4 \AA) pouvant être facilement adsorbées dans les micropores de diamètre plus petit que 20 \AA [31].
 - Son point d'ébullition (65°C à la pression de 1 atm) est beaucoup plus haut que la température ambianteCependant, il a quelques inconvénients tels que :

- * Sa décomposition à des températures supérieures à 150°C [31] ce qui impose une prise de précautions pour son utilisation dans des applications solaires.
- * La pression de son fonctionnement qui est d'environ 5 *mbar* -100 [2], est inférieure à la pression atmosphérique, ce qui nécessite des équipements spéciaux pour éviter les fuites.
- * Son niveau de toxicité est élevé et sa forte odeur.
- * Son inflammabilité (il brûle dans l'air en formant du dioxyde de carbone et de l'eau).

3. Choix thermodynamique

Ce choix doit prendre en considération :

- Les températures d'ébullition et de condensation du frigorigène qui doivent être voisines des températures externes du cycle de fonctionnement de la machine correspondant respectivement à la haute et à la basse pression du système.
- La température critique du frigorigène qui doit être la plus élevée possible.
- La chaleur isostérique de désorption, qui est la quantité d'énergie nécessaire pour rompre les liaisons réversibles entre les molécules d'adsorbat (frigorigène) et la surface de l'adsorbant, qui doit être la plus faible possible.
- L'adsorbant qui doit avoir une chaleur spécifique massique la moins élevée possible
- Le fluide frigorigène qui doit avoir une tension superficielle et une viscosité les moins élevées possible.

4. Choix technique et de sécurité

Pour une meilleure fiabilité du système, le choix technique doit prendre en considération :

- * la stabilité chimique du couple surtout à haute température de fonctionnement.
- * la corrosion qui peut être due à la réactivité du couple avec les matériaux des composants et de canalisations de la machine.
- * la solidification du frigorigène à basse température.
- * la toxicité des fluides et l'inflammabilité des matériaux utilisés.

Ces deux derniers critères sont, entre autres, les causes de vieillissement du couple et le facteur déterminant de la durée de vie du système. Il faut noter également que le choix d'un bon couple dépend aussi du type d'application souhaitée. Par exemple, le zéolithe/eau et le silicagel/eau sont préférables pour la réfrigération, le conditionnement de l'air et la conservation des produits pharmaceutiques. La température de régénération avec ces deux couples est un peu élevée. Lorsque l'on veut obtenir des températures inférieures à 0°C, il

n'est plus possible d'utiliser l'eau comme adsorbat. L'utilisation de la zéolithe comme adsorbant avec le méthanol comme adsorbat n'est pas possible aussi, car une dissociation chimique du méthanol commence à se produire à des températures inférieures à 100°C [89], ce qui bloque le processus d'adsorption. Avec le charbon actif, cette dissociation est négligeable à des températures inférieures à 150°C [7], ce qui est parfaitement approprié aux applications solaires de réfrigération. De plus, le charbon actif permet de cycliser une masse de méthanol plus grande que la zéolithe et conduit à un coefficient de performance thermique plus élevé [2]. Pour les applications de congélation, plusieurs études ont montré que les performances du couple charbon actif/méthanol sont supérieures à celles du couple charbon actif/ammoniac [24]. Cependant, la pression de travail dans le cas du méthanol est loin d'être idéale, ce qui nécessite des mises en œuvre de dépression difficiles à réaliser. Par ailleurs, le couple charbon actif/ammoniac nécessite des températures de régénération supérieures à 100°C [90]. Donc, il est difficile d'atteindre ces températures avec un capteur solaire plan simple.

Nous nous intéressons dans cette thèse à plusieurs couples adsorbants/adsorbats.

2.8 Modélisation des transferts de chaleur et de masse dans un grain

La cinétique d'adsorption a établi que le mécanisme de transport à l'intérieur de la particule est contrôlé par aussi bien par la diffusion poreuse que la diffusion surfacique des molécules adsorbées le long de la particule. Le flux visqueux est également autorisé dans l'analyse multi composant. Les processus de diffusion poreuse et surfacique se déroulent parallèlement et l'hypothèse d'un équilibre local entre les deux phases est généralement admise. La particule de silicagel est fondamentalement composée de microparticules distinctes. La plus grande part de la capacité d'adsorption est régie par ces microparticules. Le vide entre ces microparticules forme un réseau de pores assez larges dont la taille est de l'ordre de 0.1 à 1micron. Ces dernières pores, principalement, agissent comme voie de passage pour les molécules, qui diffuse à partir de l'environnement entourant jusqu'à l'intérieur de la particule. Une fois à l'intérieur de la particule, les molécules sont adsorbées à l'ouverture des microparticules et à partir de là elles sont diffusées à l'intérieur des microparticules. Généralement, la taille des microparticules est de l'ordre de la dimension des molécules, et par conséquent, les molécules à l'intérieur des micropores y sont retenues à cause du potentiel d'attraction des parois des pores. Comme il y'a deux processus de diffusion dans la particule, il est possible que selon les paramètres du système et des conditions opératoires que l'un d'eux ou les deux à la fois contrôlent l'adsorption. Nous avons les trois cas possibles :

- 1) Diffusion microporeuse.

Elle a lieu lorsque la diffusion à l'intérieur de la particule à travers le grand espace entre les microparticules est très rapide. L'adsorption est donc contrôlée par la diffusion des molécules adsorbées à l'intérieur des microparticules. Ce type de diffusion concerne les particules de petite taille ou les molécules ayant des dimensions proches de la taille des micropores.

2) Diffusion macroporeuse.

La diffusion macroporeuse intervient lorsque la diffusion dans les microparticules est rapide et par conséquent l'adsorption est contrôlée par la capacité des molécules à passer à travers les macropores et les mésopores. Elle est supposée pour les particules de grande taille et les molécules ayant une taille plus petite que celle des pores de micropores.

3) Diffusion macro-microporeuse. Cette diffusion est souvent appelée diffusion bimodal dans la littérature. Dans ce cas, tous les deux processus de diffusion contrôlent l'adsorption. Dans cette partie nous considérons la diffusion microporeuse et la diffusion bimodale.

Dans un premier temps, nous considérons la diffusion microporeuse dans un grain monodispersé avec des conditions isothermiques, puis dans un second temps nous étudierons l'influence des conditions non isothermiques sur la cinétique d'adsorption.

Enfin, nous étudierons la diffusion bimodale, laquelle se décomposera en deux cas : un cas où l'isotherme sera considérée linéaire puis un second cas où isotherme est non linéaire.

2.8.1 L'adsorption isotherme dans un grain monodispersé

La diffusion à l'intérieur des micropores est supposée être conduite par les gradients de potentiel chimique au lieu des gradients de concentration. Ruthven (1984), dans l'étude de plusieurs systèmes a montré que le gradient de potentiel chimique était le plus approprié pour la description de la force motrice de diffusion dans les matériaux poreux. La relation importante utilisée dans l'équation de conservation de masse est l'équation de flux constitutif, qui relie le flux au gradient de concentration des espèces adsorbées. Pour la diffusion des espèces adsorbées à l'intérieur de la microparticule, le flux peut être écrit en fonction du gradient de potentiel chimique selon l'équation :

$$J_{\mu} = -LC_{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial z} \quad (2.33)$$

Où L est le coefficient de mobilité et qui dépend de la température, C_{μ} est la concentration des espèces adsorbées dans le cristal définie en moles par unité de volume du cristal et μ est le potentiel chimique de la phase adsorbée. Nous admettrons l'hypothèse que le coefficient de mobilité est indépendant de la concentration. L'indice g est utilisé pour faire référence à la phase gazeuse et μ le potentiel de la phase adsorbée. En supposant qu'il existe un état d'équilibre entre les deux phases nous pouvons considérer que celles-ci ont le même potentiel chimique

$$\mu = \mu_g = \mu^0 + RT \ln P \quad (2.34)$$

Où P est la pression partielle.

L'isotherme d'adsorption est donnée par :

$$C_\mu = f(P) \quad (2.35)$$

où f est la forme fonctionnelle de l'isotherme d'adsorption.

En supposant qu'il y'a une correspondance linéaire entre la pression partielle et la concentration de la phase adsorbée, l'équation inverse reliant la pression partielle et la concentration de la phase adsorbée peut être sous la forme :

$$P = g(C_\mu) = f^{-1}(C_\mu) \quad (2.36)$$

En substituant l'équation (2.34) dans (2.33), l'expression du flux devient :

$$J_\mu = - (LRT) C_\mu \frac{\partial \ln P}{\partial z} \quad (2.37)$$

Il est cependant intéressant d'exprimer l'équation du flux en fonction de la concentration adsorbée au lieu de la pression partielle qui est inconnue. En appliquant une différentiation en chaîne à l'équation (2.36) on obtient :

$$J_\mu = - (LRT) \frac{\partial \ln P}{\partial \ln C_\mu} \frac{\partial C_\mu}{\partial z} \quad (2.38)$$

Où $\partial \ln P / \partial \ln C_\mu$ est obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption équation (2.35) La diffusivité de transport de la phase adsorbée est exprimée par :

$$D_\mu = D_\mu^0 \frac{\partial \ln P}{\partial \ln C_\mu} \quad (2.39)$$

Où D_μ^0 est la diffusivité effective.

Avec

$$D_\mu^0 = LRT \quad (2.40)$$

L'équation du flux devient :

$$J_\mu = -D_\mu \frac{\partial C_\mu}{\partial z} = -D_\mu^0 \frac{\partial \ln P}{\partial \ln C_\mu} \frac{\partial C_\mu}{\partial z} \quad (2.41)$$

Le terme $\partial \ln P / \partial \ln C_\mu$ est appelé facteur de correction thermodynamique et décrit l'équilibre thermodynamique entre les deux phases. Lorsque l'isotherme est linéaire par exemple, ce facteur est égal à l'unité. Dans le cas de l'isotherme de Langmuir nous avons :

$$C_\mu = f(P) = C_{\mu s} bP / (1 + bP) \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \ln C_\mu} = \frac{1}{1 - \theta} = \frac{1}{1 - \frac{C_\mu}{C_{\mu s}}} \quad (2.43)$$

La diffusivité effective est donnée par la relation d'Arrhenius suivante :

$$D_\mu^0 = D_{\mu 0}^0 \exp \left[\frac{E_\mu}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (2.44)$$

Où $D_{\mu 0}^0$ est la diffusivité effective à une température de référence T_0 et E_μ l'énergie d'activation du processus d'adsorption.

2.8.1.1 Cas d'un isotherme linéaire

L'équation bilan décrivant la distribution de concentration des espèces adsorbées dans une microparticule ayant une forme géométrique plate, cylindrique ou sphérique est donnée par :

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = -\frac{1}{z^s} \frac{\partial}{\partial z} (z^s J_\mu) \quad (2.45)$$

TABLE 2.4: Valeur du paramètre s

Géométrie	Plate	Cylindrique	Sphérique
s	0	1	2

En substituant l'équation du flux (2.41) dans (2.45) on obtient :

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = \frac{1}{z^s} \frac{\partial}{\partial z} \left(z^s D_\mu^0 \frac{\partial \ln P}{\partial \ln C_\mu} \frac{\partial C_\mu}{\partial z} \right) \quad (2.46)$$

Les conditions aux limites sont :

$$z = 0; \frac{\partial C_\mu}{\partial z} = 0 \quad (2.47)$$

$$z = L; C_\mu = C_{\mu b} = f(P_b) = K P_b \quad (2.48)$$

La condition initiale est :

$$t = 0; C_\mu = C_{\mu i} = f(P_i) = K P_i \quad (2.49)$$

La solution de l'équation (2.46) avec ses conditions aux limites et initiale nous permet de savoir comment les molécules adsorbées sont temporellement distribuées dans la microparticule et le temps requis entre deux états d'équilibre.

La concentration moyenne adsorbée par unité de volume de la microparticule est déterminée par :

$$\langle C_\mu \rangle = \frac{(1+s)}{L^{s+1}} \int_0^L z^s C_\mu(z, t) dz \quad (2.50)$$

Le paramètre intéressant dans l'analyse de la cinétique d'adsorption est la fraction adsorbée, qui est définie comme le rapport de la concentration adsorbée par le solide pour une durée t et celle adsorbée pour une durée infinie. Elle est donnée par :

$$F = \frac{\langle C_\mu \rangle - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} \quad (2.51)$$

Le comportement de cette fraction adsorbée en fonction du temps nous donne une indication sur la célérité avec laquelle le system atteint l'équilibre et suivant un échelon de pression. La solution analytique est de la forme :

$$\frac{C_\mu(z, t) - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} a_n K_n(x) \cdot \exp(-\xi_n^2 \tau) \quad (2.52)$$

où

$$x = \frac{z}{L}; \tau = \frac{D_\mu^0 t}{L^2} \quad (2.53)$$

Les coefficients a_n , $K_n(x)$ et ξ_n qui dépendent de la forme géométrique de la microparticule sont donnés dans le tableau suivant :

TABLE 2.5: Coefficients a_n , $K_n(x)$ et ξ_n

Géométrie	a_n	$K_n(x)$	ξ_n
plate	$2 \sin \xi_n / \xi_n$	$\cos(\xi_n x)$	$(n - 1/2) \pi$
cylindrique	$2/[\xi_n J_1(\xi_n)]$	$J_0(\xi_n x)$	$J_0(\xi_n) = 0$
sphérique	$-2 \cos \xi_n / \xi_n$	$\sin(\xi_n x)$	$n\pi$

Où J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel respectivement d'ordre zéro et d'ordre un. La fraction adsorbée pour les trois formes géométriques de la microparticule est donnée par le tableau :

TABLE 2.6: fraction adsorbée

Géométrie	Fraction adsorbée
plate	$F = 1 - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1/2)^2} \exp[-(n-1/2)^2 \pi^2 \tau]$
Cylindrique	$F = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\xi_n^2} \exp[-\xi_n^2 \tau]; J_0(\xi_n) = 0$
sphérique	$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 \pi^2 \tau]$

La figure 2.11 montre la fraction adsorbée par un cristal de silicagel sphérique pour différentes valeurs du rayon de la microparticule. Il apparait que, plus le rayon de la microparticule est élevé, plus le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est élevé. L'équation adimension-

nelle (2.53), d'ailleurs montre très bien que ce temps est proportionnel au carré du rayon de la microparticule. En effet tirant le temps t dans cette équation, on obtient :

$$t = \frac{\tau \times L^2}{D_\mu^0} \quad (2.54)$$

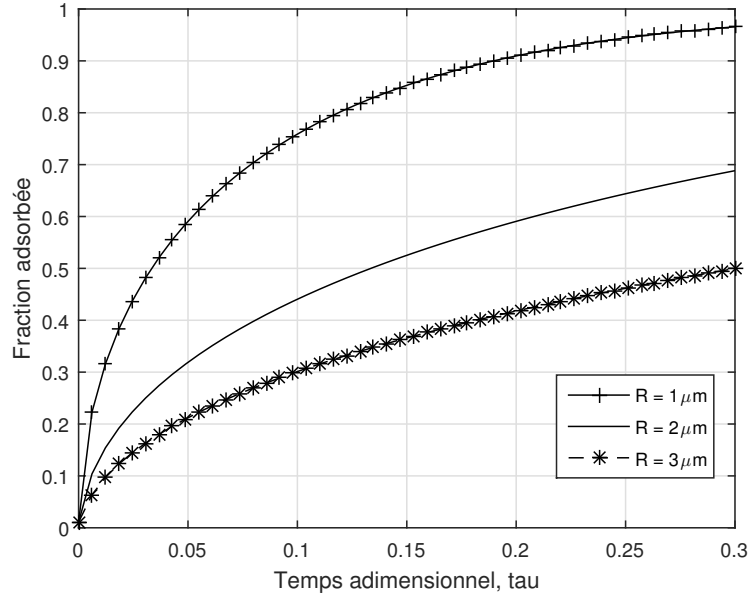


FIGURE 2.11: Courbe de la fraction adsorbée par rapport au temps adimensionnel.

2.8.1.2 Cas d'un isotherme non linéaire (isotherme de Langmuir)

Afin d'étudier l'impact du facteur de correction thermodynamique sur la cinétique d'adsorption, nous considérons dans cette partie l'isotherme non linéaire de Langmuir. L'isotherme de Langmuir lors de l'équilibre entre la phase fluide et la microparticule étant donné par :

$$C_\mu = C_{\mu s} \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.55)$$

Le facteur de correction thermodynamique est

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \ln C_\mu} = \frac{1}{1 - \theta} = \frac{1}{1 - \frac{C_\mu}{C_{\mu s}}} \quad (2.56)$$

Et l'équation de conservation de masse s'écrit :

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = -\frac{1}{z^s} \frac{\partial}{\partial z} \left(z^s \frac{D_\mu^0}{1 - C_\mu/C_{\mu s}} \frac{\partial C_\mu}{\partial z} \right) \quad (2.57)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$z = 0; \frac{\partial C_\mu}{\partial z} = 0 \quad (2.58)$$

$$z = L; C_\mu = C_{\mu b} = C_{\mu s} \frac{bP_b}{1 + P_b} \quad (2.59)$$

Où P_b est la pression du gaz entourant la microparticule et b est l'affinité d'adsorption. En supposant que la microparticule est initialement en équilibre avec la phase gazeuse à la pression P_i la condition initiale est donc :

$$t = 0; C_\mu = C_{\mu i} = C_{\mu s} \frac{bP_i}{1 + bP_i} \quad (2.60)$$

Les équations (2.57) à (2.60) sont non linéaires à cause du facteur de correction thermodynamique dans le terme de la diffusivité de transport. Nous utilisons la méthode de collocation orthogonale pour résoudre cette équation aux dérivées partielles non linéaire. L'adimensionnement du système nous conduit à écrire :

$$x = \frac{C_\mu - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}}; \eta = \frac{z}{L}; \tau = \frac{D_\mu^0 t}{L^2} \quad (2.61)$$

$$\lambda_i = bP_i; \lambda_b = bP_b; H(x) = \left\{ 1 - \left[\frac{\lambda_i}{1 + \lambda_i} + \left(\frac{\lambda_b}{1 + \lambda_b} - \frac{\lambda_i}{1 + \lambda_i} \right) x \right] \right\}^{-1} \quad (2.62)$$

L'équation de conservation de masse adimensionnelle est donc :

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{\eta^s} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\eta^s H(x) \frac{\partial x}{\partial \eta} \right] \quad (2.63)$$

Et les conditions aux limites et la condition initiale sont :

$$\eta = 0; \frac{\partial x}{\partial \eta} = 0 \quad (2.64)$$

$$\eta = 1; x = 1 \quad (2.65)$$

$$\tau = 0; x = 0 \quad (2.66)$$

La solution de ces équations nous donne la concentration adsorbée adimensionnelle en fonction du temps et de la distance dans la microparticule. Le système est résolu par la méthode de collocation orthogonale combinée à la méthode de Runge Kunta. L'algorithme de résolution et le code matlab sont donnés en annexe. La figure 2.12 obtenue montre l'évolution temporelle de la fraction adsorbée pour différentes températures. Il apparait que pour un temps donné, la fraction adsorbée augmente en fonction de la température. Cela signifie que le système atteint l'équilibre plus rapidement lorsque la température est élevée.

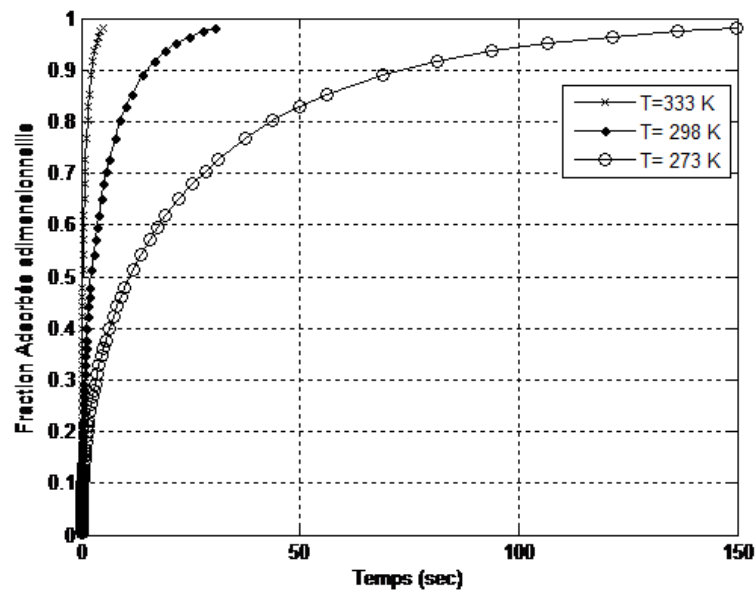


FIGURE 2.12: Fraction adsorbée en fonction du temps et de la température.

Cependant la figure 2.13 qui décrit l'évolution de la concentration moyenne adsorbée par unité de volume de la microparticule, montre que le taux d'adsorption décroît en fonction de la température pour un temps t donné. En effet, en considérant l'équation (2.51) et supposant la pression $P_i = 0$ initiale, on a $C_{\mu i} = 0$. Donc

$$\langle C_{\mu} \rangle = C_{\mu b} F \quad (2.67)$$

Bien que la fraction adsorbée F croît avec la température, la concentration adsorbée à l'équilibre $C_{\mu b}$ décroît plus fortement avec l'augmentation de la température. Ce qui entraîne globalement une décroissance du taux d'adsorption.

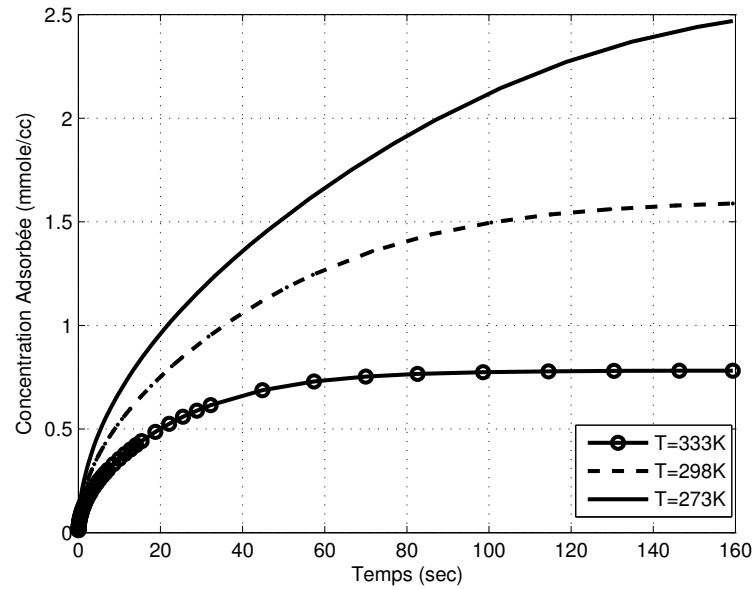


FIGURE 2.13: Concentration moyenne adsorbée par unité de volume de la microparticule en fonction du temps et de la température.

Les valeurs des paramètres λ_i et λ_b déterminent si le système subit une adsorption ou une désorption. En effet :

- Si $\lambda_i < \lambda_b$, le système subit une adsorption.
- Si $\lambda_i > \lambda_b$, le système subit une désorption.

D'une façon générale, le paramètre bP dans l'équation (2.55) est important pour décrire la linéarité de l'isotherme. Lorsque ce paramètre est très petit devant un, nous nous retrouvons dans le cas l'isotherme linéaire.

Par contre, pour des valeurs de ce paramètre supérieures à un, nous avons des isothermes non linéaires.

La figure 2.14 montre la fraction de gaz adsorbée au cours du temps pour différentes valeurs du paramètre $\lambda_b = bP_b$.

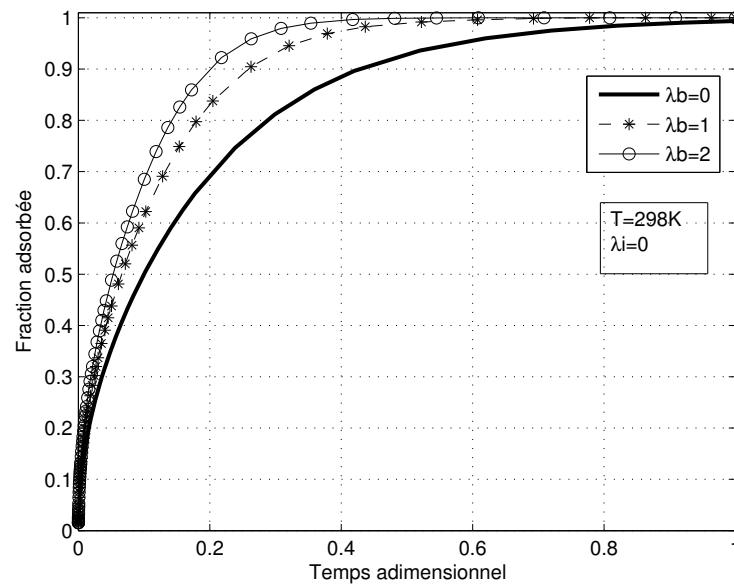


FIGURE 2.14: Fraction adsorbée en fonction du temps adimensionnelle pour différentes valeurs de λ_b .

La courbe correspondante à $\lambda_b = 0$ est celle d'une isotherme linéaire, tandis que les courbes correspondantes à $\lambda_b = 1$ et $\lambda_b = 2$ sont celles des isothermes non linéaires. Il apparaît que la non linéarité de l'isotherme augmente la vitesse du processus d'adsorption. Cela s'explique par la valeur élevée de la diffusivité de transport dans les conditions d'une isotherme non linéaire. Le même comportement est observé dans le processus de désorption, et la figure 2.15 montre que la non linéarité de l'isotherme augmente la vitesse du processus de désorption. Cependant, cette augmentation est moins prononcée que dans le cas de l'adsorption.

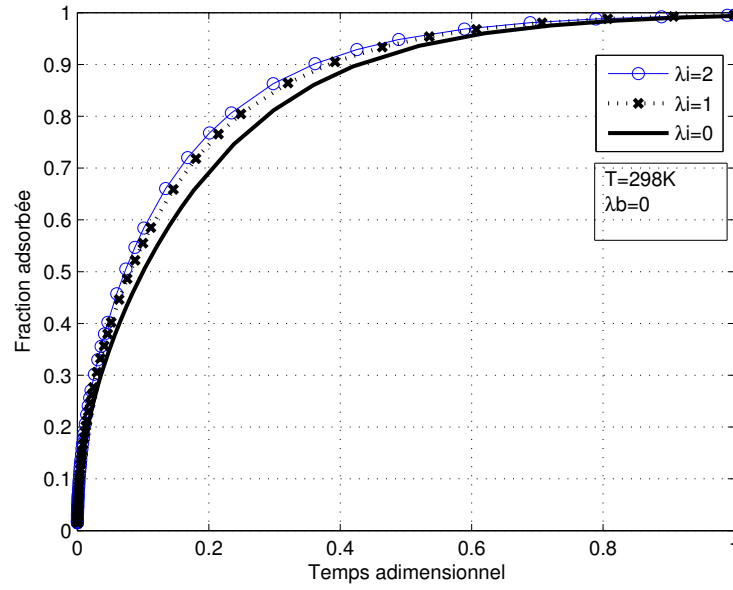


FIGURE 2.15: Fraction adsorbée en fonction du temps adimensionnelle pour différentes valeurs de λ_i .

2.8.2 L'adsorption non isotherme dans un grain monodispersé

En supposant que la conductivité thermique de la microparticule est largement supérieure à celle du gaz entourant la particule, nous pouvons admettre que la température est uniforme à l'intérieur de la particule. Ainsi toute la résistance de transfert de chaleur est due au film gazeux entourant la microparticule. Lorsque l'énergie libérée par le processus d'adsorption n'est pas dissipée assez rapidement à l'intérieur de la particule, cela entraînera une variation de la température de la microparticule. L'équation de conservation de masse est donnée par :

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = \frac{1}{z^s} \frac{\partial}{\partial z} \left(z^s D_\mu^0 \frac{\partial \ln P}{\partial \ln C_\mu} \frac{\partial C_\mu}{\partial z} \right) \quad (2.68)$$

Avec :

$$D_\mu^0 = D_{\mu 0}^0 \exp \left[\frac{E_\mu}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (2.69)$$

L'équation de conservation de la chaleur est donnée par :

$$\langle \rho C_p \rangle \frac{dT}{dt} = Q \frac{d\langle C_\mu \rangle}{dt} - a_H h_f (T - T_b) \quad (2.70)$$

Où : $\langle \rho C_p \rangle$ est la capacité thermique moyenne de la microparticule, Q la chaleur isostérique d'adsorption molaire $\langle C_\mu \rangle$ la moyenne volumique de la concentration définie par l'équation (2.64), h_f le coefficient de transfert thermique par unité de surface, a_H la surface du transfert de chaleur

par unité de volume. Avec :

$$a_H = \frac{1 + s_a}{L_a} \quad (2.71)$$

Où s_a le facteur de forme de l'agglomérat qui a pour valeur 1, 2, 3 respectivement pour une forme plate, cylindrique et sphérique. L_a est la taille de l'agglomérat. Les conditions aux limites sont :

$$z = 0; \frac{\partial C_\mu}{\partial z} = 0 \quad (2.72)$$

$$z = L; C_\mu = f(P_b, T) \quad (2.73)$$

Les conditions initiales sont :

$$t = 0; C_\mu = C_{\mu i} = f(P_i, T_i) \quad (2.74)$$

et

$$T = T_i$$

Les variables adimensionnelles sont :

TABLE 2.7: variables adimensionnelles

Temps adimensionnel	$\tau = \frac{D_\mu^0 t}{L^2}$
Distance adimensionnelle	$\eta = \frac{z}{L}$
Concentration adimensionnelle	$x = \frac{C_\mu - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}}$
Températures adimensionnelles	$\theta = \frac{T - T_0}{T_0}; \theta_b = \frac{T_b - T_0}{T_0}; \theta_i = \frac{T_i - T_0}{T_0}$

$C_{\mu b}$ est la concentration adsorbée à l'équilibre à la pression P_b et à la température T_b :

$$C_{\mu b} = f(P_b, T_b)$$

Et $C_{\mu i}$ la concentration adsorbée à un équilibre donné avec la pression P_i et la température T_i

$$C_{\mu i} = f(P_i, T_i) \quad (2.75)$$

Les paramètres adimensionnels du système sont :

$$\varphi(\theta) = \exp \left[\gamma_\mu \left(\frac{\theta}{1 + \theta} \right) \right] \quad (2.76)$$

$$H(x) = \frac{\partial \ln P}{\partial \ln C_\mu} \quad (2.77)$$

$$\beta = \frac{Q(C_{\mu b} - C_{\mu i})}{\langle \rho C_p \rangle T_0} \quad (2.78)$$

$$LeBi = \frac{a_H h_f L^2}{D_{\mu 0}^0 \langle \rho C_p \rangle} \quad (2.79)$$

$$\gamma_\mu = \frac{E_\mu}{RT_0} \quad (2.80)$$

Le paramètre γ_μ exprime le numéro d'énergie d'activation du silicagel, tandis que le paramètre β exprime la quantité de chaleur libérée par le processus d'adsorption relativement à la chaleur spécifique du solide et le paramètre $LeBi$ traduit la mesure du transfert de chaleur dans l'espace avoisinant la particule. L'équation de transfert de masse et de chaleur deviennent respectivement :

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{\eta^s} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\eta^s \varphi(\theta) H(x) \frac{\partial x}{\partial \eta} \right] \quad (2.81)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \beta \frac{d\langle x \rangle}{d\tau} - LeBi \cdot (\theta - \theta_b) \quad (2.82)$$

Les conditions aux limites sont :

$$\eta = 0; \frac{\partial x}{\partial \eta} = 0 \quad (2.83)$$

$$\eta = 1; x = \frac{f(P_b, T) - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} \quad (2.84)$$

Et les conditions initiales sont données par :

$$\tau = 0; x = 0; \theta = \theta_i \quad (2.85)$$

La fraction adsorbée F est définie par :

$$F = \frac{\langle C_\mu \rangle - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} = \langle x \rangle \quad (2.86)$$

La concentration moyenne volumique est déterminée par :

$$\langle x \rangle = (1 + s) \int_0^1 \eta^s \cdot x \cdot d\eta \quad (2.87)$$

L'obtention de la fraction adsorbée à partir de l'équation (2.84) permet ainsi de connaître la quantité adsorbée par unité de volume de la microparticule.

$$\langle C_\mu \rangle = C_{\mu 0} + (C_{\mu \infty} - C_{\mu 0}) \langle x \rangle \quad (2.88)$$

Le coefficient de transfert qui dépend des conditions environnementales à l'extérieur ainsi que de la taille de la microparticule est déterminée par la corrélation de Wakao et Kageui [91].

$$Nu = \frac{h_f (2L_a)}{k_f} = 2 + 1.1 \left(\frac{2L_a \mu \rho_f}{\mu_f} \right)^{0.6} \left(\frac{C_p \mu_f}{k_f} \right)^{1/3} \quad (2.89)$$

Ce qui donne :

$$h_f = \frac{k_f}{2L_a} \left[2 + 1.1 \left(\frac{2L_a \mu \rho_f}{\mu_f} \right)^{0.6} \left(\frac{C_p \mu_f}{k_f} \right)^{1/3} \right] \quad (2.90)$$

Lorsque le milieu environnant est stagnant :

$$h_f \approx \frac{k_f}{L_a} \quad (2.91)$$

Par contre lorsque le milieu environnant est hautement perturbé :

$$h_f \approx 1.1 \left(\frac{k_f}{2L_a} \right) \left(\frac{2L_a \mu \rho_f}{\mu_f} \right)^{0.6} \left(\frac{C_p \mu_f}{k_f} \right)^{1/3} \quad (2.92)$$

L'isotherme de Langmuir qui est donné dans ce cas par :

$$C_\mu = f(P, T) = C_{\mu s} \frac{b(T)P}{1 + b(T)P} \quad (2.93)$$

où $b(T) = b_0 \exp \left[-\frac{Q}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right]$ Le facteur de correction thermodynamique est donné par l'équation (2.56) et l'équation de la condition aux limites (2.83) prend la forme suivante :

$$\eta = 1; x|_1 = \frac{C_{\mu s} \frac{b_0 P_b \phi(\theta)}{1 + b_0 P_b \phi(\theta)} - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} \quad (2.94)$$

$$\phi(\theta) = \exp \left[- \left(\frac{Q}{RT_0} \right) \left(\frac{\theta}{1 + \theta} \right) \right] \quad (2.95)$$

Les équations (2.81) et (2.82) sont résolues numériquement par la méthode de Runge Kunta dont le code est donné en annexe.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé l'étude théorique de l'adsorption. Il ressort que l'adsorption dépend d'un certain nombre de variables telles que la porosité, la surface spécifique, l'acidité et de la nature des molécules adsorbées. Aussi, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz s'accompagne d'un dégagement de chaleur appelée chaleur isostérique d'adsorption. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption dont on distingue cinq types pour lesquelles nous avons rappelé les bases théoriques. Le choix du couple adsorbant-adsorbat doit se faire en fonction des niveaux de température de l'utilisation frigorifique envisagée (réfrigération, conservation des aliments, climatisation, pompe à chaleur ou stockage d'énergie). Après une discussion des avantages et inconvénients des différents couple d'adsorption nous avons choisit de travailler sur le couple gel de Silice-Eau. Les principaux résultats de cette étude théorique sur le couple choisi sont :

- Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre varie dans le même sens que le rayon de la microparticule ;
- pour un temps donné, la fraction adsorbée augmente en fonction de la température ;
- le taux d'adsorption décroît en fonction de la température pour un temps t donné ;
- la non linéarité de l'isotherme augmente la vitesse du processus d'adsorption.

Dans le prochain chapitre, il sera question de l'étude et l'analyse du cycle idéal d'une machine frigorifique à adsorption.

Étude et analyse du cycle idéal d'une machine frigorifique à adsorption

Sommaire

3.1	Diagramme thermodynamique	56
3.2	Phase de chauffage	56
3.2.1	Période de chauffage isostérique (AB)	56
3.2.2	Période de désorption-condensation (BC)	57
3.3	Phase de refroidissement	58
3.3.1	Période de refroidissement isostérique(CD)	58
3.3.2	Période d'adsorption-évaporation (DA)	58
3.4	Détermination des températures seuil du cycle	59
3.5	Coefficients de Performances	65
3.5.1	Détermination de la production de froid Q_f	65
3.5.2	Détermination de Q_c	66
3.6	Algorithme de calcul	68
3.7	Résultats et discussions	68
3.7.1	L'influence des températures de fonctionnement	69
3.7.2	Influence du matériau de construction de l'adsorbeur	88
3.7.3	Influence du paramètre n de l'équation de Dubbinin-Asthavov	92
3.7.4	Étude comparée des couples utilisés dans la réfrigération solaire à adsorption.	93

Ce chapitre porte sur l'analyse thermodynamique et l'optimisation de fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption. En partant des données fondamentales relatives aux températures de fonctionnement de la machine. L'analyse de cycle de base de Clapeyron associé à cette machine, permet de mettre en relief l'influence des différents paramètres sur l'efficacité de la machine, dans le but de concevoir les systèmes de réfrigération par adsorption. Il sera également question d'une étude comparée de cinq couples à adsorption.

3.1 Diagramme thermodynamique

La machine frigorifique à adsorption fonctionne par cycle. La figure 3.1 représente un cycle idéal thermodynamique de base d'une telle machine dans le diagramme de Clapeyron ($\ln P$, $\frac{-1}{T}$). Un cycle idéal, est un cycle théorique qui ne présente pas de résistance aux transferts de masse et de chaleur.

Chaque cycle comprend deux phases principales régissant le fonctionnement : une phase de chauffage du mélange adsorbant/adsorbat et une autre autre de refroidissement du même mélange.

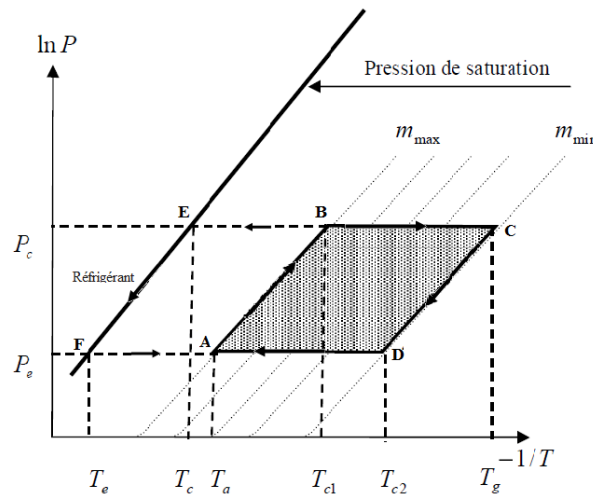


FIGURE 3.1: Représentation du cycle théorique à adsorption dans le diagramme de Clapeyron

3.2 Phase de chauffage

3.2.1 Période de chauffage isostérique (AB)

Au début du cycle (point A figure 3.2), correspondant au début de journée, le mélange adsorbant/adsorbat est à sa température minimale T_a (température d'adsorption) et à la pression P_e (pression d'évaporation) ; à ce moment, l'adsorbeur est isolé.

Sous l'effet du rayonnement solaire qui chauffe le capteur, la pression et la température du mélange augmentent, tandis que la masse totale du réfrigérant adsorbée reste constante le long de la transformation (AB) et égale à m_{max} . Cette phase de pressurisation s'achève dès que la pression dans le capteur devient égale à celle qui règne dans le condenseur P_c (point B figure 3.2). La température atteinte est dite température seuil de désorption T_{c1} .

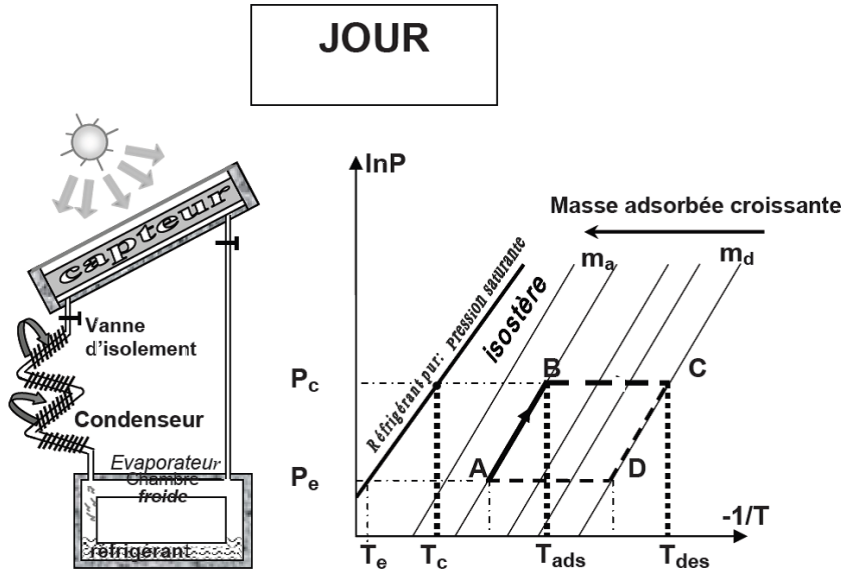


FIGURE 3.2: Représentation de la période de désorption-condensation dans le diagramme de Clapeyron

3.2.2 Période de désorption-condensation (BC)

Une fois que la pression dans le capteur atteint la pression de saturation correspondante à la température T_{c1} du condenseur, ce dernier est mis en communication avec le capteur (point B figure 3.2). L'énergie solaire permet simultanément l'augmentation de la température du capteur et la désorption du réfrigérant contenu dans l'adsorbant. Les vapeurs de réfrigérant libérées par l'adsorbant vont se condenser dans le condenseur et cette phase à pression imposée par le condenseur se poursuit tant que la température de l'adsorbant augmente. La désorption s'achève au point C quand l'adsorbant atteint la température maximale T_g (température de régénération). Le condensât est évacué vers l'évaporateur par simple gravité lors de sa formation. Cette phase est généralement appelée génération car c'est celle qui rend l'adsorbeur propice à une nouvelle phase de production frigorifique, elle est équivalente à la « condensation » dans le cycle de compression classique.

3.3 Phase de refroidissement

3.3.1 Période de refroidissement isostérique(CD)

Au point C (figure 3.3), le flux solaire diminue et le refroidissement du mélange adsorbant/adsorbat commence. La température et la pression diminuent jusqu'à ce que la pression devienne égale à celle qui règne dans l'évaporateur. La température atteinte est dite température seuil d'adsorption T_{c2} (point D figure 3.3). La masse totale du fluide adsorbée reste constante dans cette phase et est égale à m_{min} .

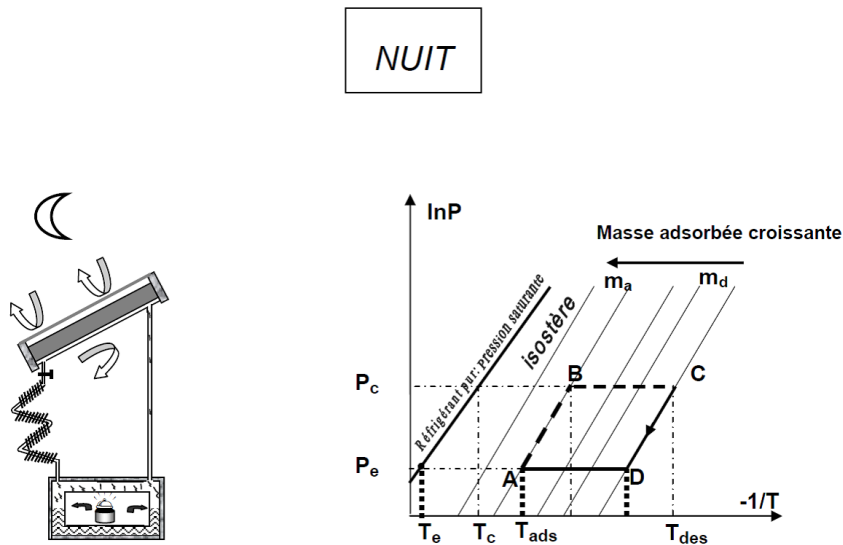


FIGURE 3.3: Représentation de la période de d'adsorption-évaporation dans le diagramme de Clapeyron

3.3.2 Période d'adsorption-évaporation (DA)

La nuit, le capteur, branché à l'évaporateur impose sa pression et poursuit son refroidissement. L'adsorbant se trouvant dans le capteur adsorbe le réfrigérant qui s'évapore en produisant du froid dans l'évaporateur. C'est la phase motrice du cycle, pendant laquelle le froid est produit. Au point D (figure 3.3), on observe le début de l'évaporation du réfrigérant et la vapeur produite est adsorbée de nouveau dans l'adsorbeur, jusqu'à ce que la température du mélange adsorbant/adsorbat devienne minimale à une température T fixée pour le cycle correspondant. Durant la transformation (D-A), la pression imposée par l'évaporateur correspond à la pression de saturation du réfrigérant à la température d'évaporation. À ce moment, la machine est prête pour un nouveau cycle. Le cycle thermodynamique est totalement définie par les quatre températures de fonctionnement :

- Température minimale atteinte par le mélange adsorbant/adsorbat (température d'adsorp-

tion).

- Température maximale atteinte par le mélange adsorbant/adsorbat (température de régénération).
- Température de condensation.
- Température d'évaporation.

La conception et les choix technologiques des machines frigorifiques à adsorption sont guidés par la volonté d'une optimisation de ce quadruplet de température. Vu l'alternance des phases (désorption-condensation et évaporation-adsorption), l'évaporation n'a lieu que pendant une partie du cycle, c'est pourquoi ce cycle est appelé intermittent. Cette intermittence est synchronisée avec celle de la source énergétique solaire.

3.4 Détermination des températures seuil du cycle

La définition du cycle thermodynamique d'une machine à adsorption nécessite la détermination de la température des deux points critiques (seuils) (Figure 3.1). Si la température seuil de désorption T_{c1} est utile pour le calcul du coefficient de performance thermique des systèmes de production du froid, la température seuil d'adsorption T_{c2} l'est pour le calcul des performances des pompes à chaleur [81]. La température seuil de désorption T_{c1} est définie comme la température minimale à partir de laquelle le phénomène de désorption commence, elle correspond à l'apparition de la première goutte liquide dans le condenseur. La température seuil d'adsorption T_{c2} est définie comme la température à partir de laquelle le phénomène d'adsorption commence, elle correspond à l'évaporation de la première goutte liquide dans l'évaporateur. Une relation analytique entre ces températures seuils peut être obtenue en considérant les deux isostères (AB) et (CD) de la figure 3.1. On peut donc écrire :

$$m(T_a, P_e) = m(T_{c1}, P_c) \quad (3.1)$$

et

$$m(T_g, P_c) = m(T_{c2}, P_e) \quad (3.2)$$

L'équation d'état est donnée par Dubbinin Astakhov sous la forme :

$$m = w_0 \rho(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right] \quad (3.3)$$

Par application de l'équation (3.3) aux équations (3.1) et (3.2), on obtient respectivement :

$$\rho_l(T_a) \exp \left[-D \left(T_a \ln \frac{P_s(T_a)}{P_e} \right)^n \right] = \rho_l(T_{c1}) \exp \left[-D \left(T_{c1} \ln \frac{P_s(T_{c1})}{P_c} \right)^n \right] \quad (3.4)$$

et

$$\rho_l(T_g) \exp \left[-D \left(T_g \ln \frac{P_s(T_g)}{P_c} \right)^n \right] = \rho_l(T_{c2}) \exp \left[-D \left(T_{c2} \ln \frac{P_s(T_{c2})}{P_e} \right)^n \right] \quad (3.5)$$

La valeur de T_{c1} est celle pour laquelle nous obtenons

$$m(T_a, P_e) - m(T_{c1}, P_c) = 0 \quad (3.6)$$

Celle de T_{c2} est obtenue en résolvant l'équation :

$$m(T_a, P_e) - m(T_{c1}, P_c) = 0 \quad (3.7)$$

L'algorithme de calcul utilisé dans notre modèle pour obtenir les deux températures seuil de désorption et d'adsorption T_{c1} et T_{c2} est résumé dans l'organigramme de la figure 3.4 et 3.5.

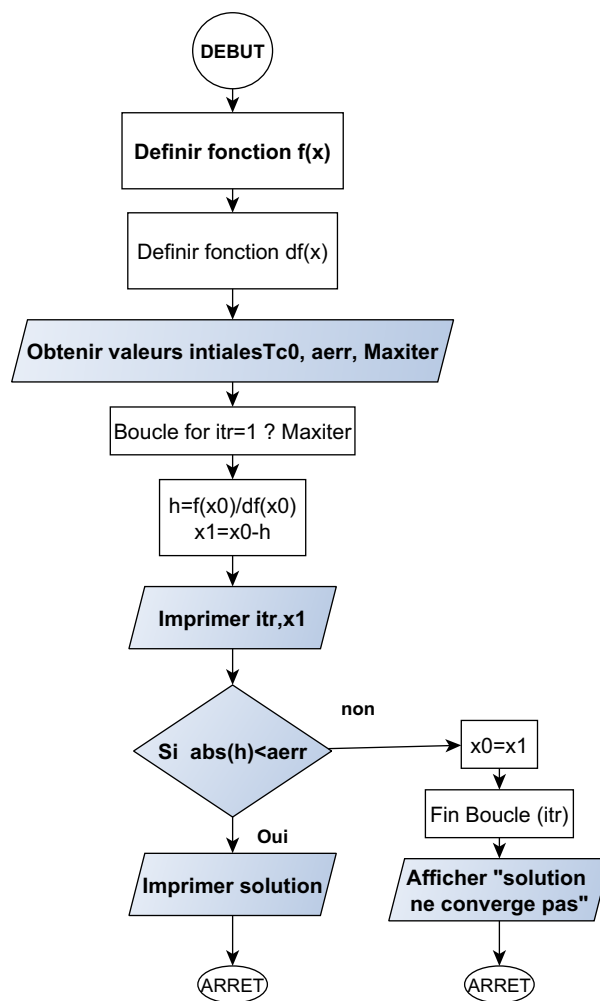


FIGURE 3.4: Algorithme de newton

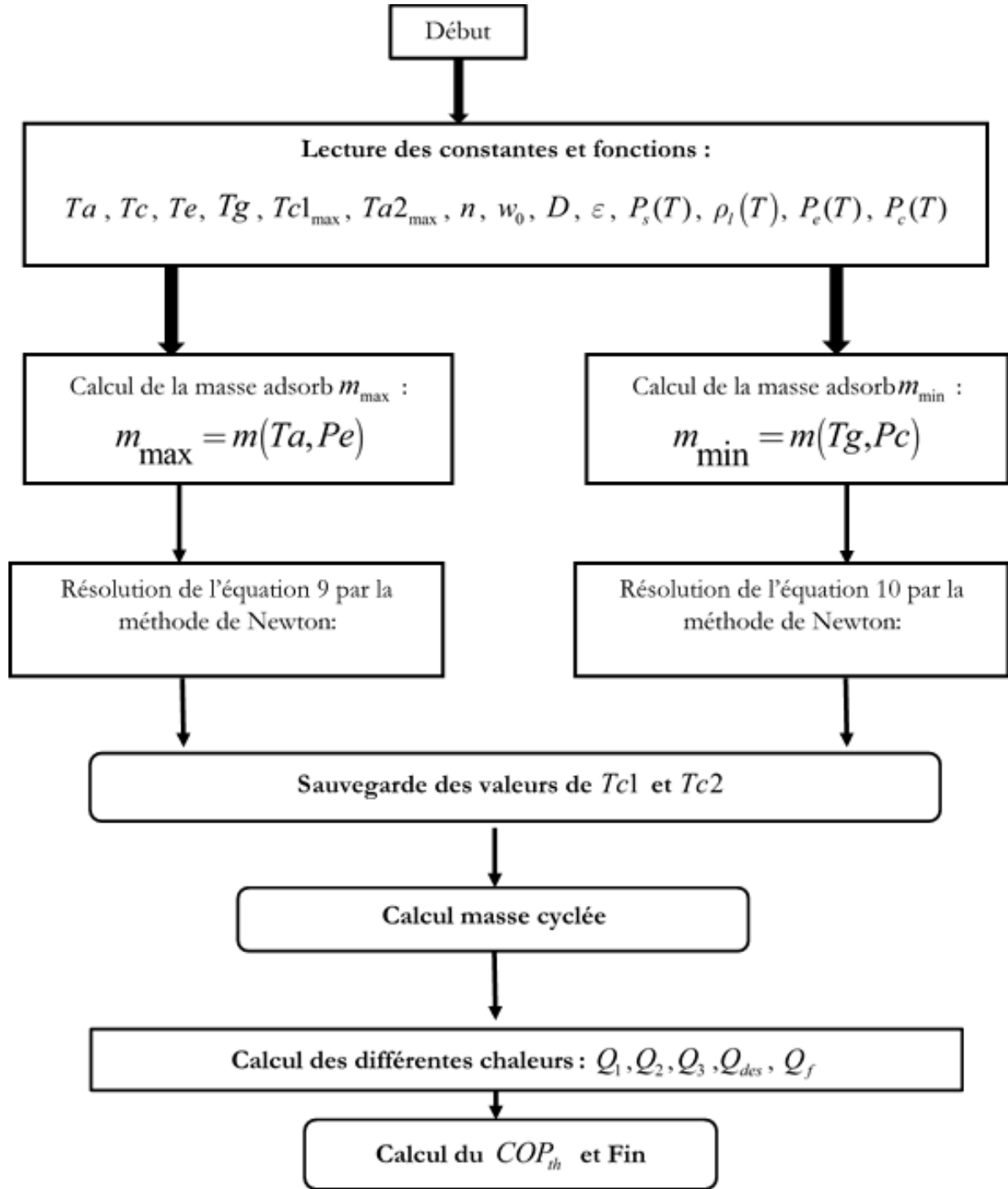
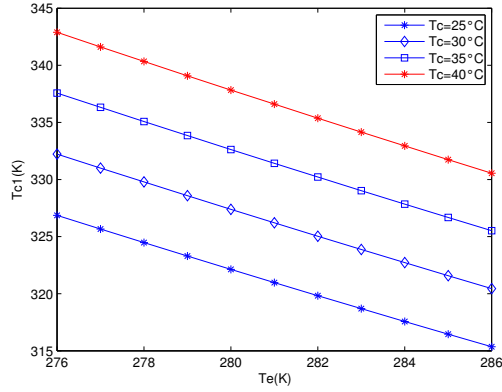
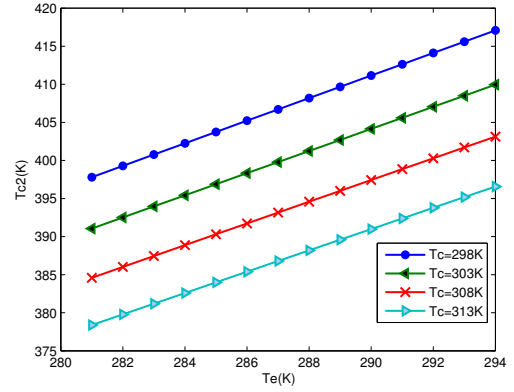


FIGURE 3.5: Algorithme de calcul

La résolution de l'équation (3.5) nous donne la température seuil d'adsorption T_{c2} , en utilisant la même procédure que précédemment.

Les figures 3.6 et 3.7 montrent respectivement, les valeurs trouvées de T_{c1} et T_{c2} où, les estimations de la pression de saturation $P_s(T)$ et la masse volumique de la phase adsorbée $\rho_l(T)$ de l'eau sont données par R. C. Weast [47], A. Bejan et A. D. Kraus [48].

La figure 3.6 montre que T_{c1} est une fonction décroissante de la température d'évaporation et croissante avec la température de condensation T_c .

FIGURE 3.6: Variation de T_{c1} en fonction de T_e et de T_c FIGURE 3.7: Variation de T_{c2} en fonction de T_e et de T_c

En effet, la diminution de T_e entraîne une diminution de la pression de saturation à cette température ($P_s(T_e) = P_e$) et par conséquent, la diminution de la masse adsorbée $m_{\max} = m(T_a, P_e)$, ce qui implique l'imposition des températures plus élevées à l'adsorbeur pour atteindre la pression $P_s(T_c) = P_c$ à l'intérieur de l'adsorbeur isolé, pour que la première goutte de liquide apparaisse dans le condenseur.

Par conséquent, si la température d'évaporation T_e diminue la température de désorption T_{c1} augmente.

Lorsque la température condensation T_c augmente, cela entraîne une augmentation de la pression de saturation dans le condenseur $P_s(T_c) = P_c$. Pour que la désorption commence, l'adsorbeur se trouve avec des températures plus élevées pour atteindre la pression $P_s(T_c) = P_c$, et par conséquent T_{c1} augmente.

L'inverse des remarques faites précédemment est illustré par la figure 3.7 pour la température seuil d'adsorption T_{c2} .

L. E. Haseler *et al.* [92] ont montré que les quatre températures indiquées par l'intersection de deux isobares et de deux isostères sont simplement reliées par :

$$T_e T_{c1} = T_c T_a \quad (3.8)$$

$$T_{c2} T_{c1} = T_g T_a \quad (3.9)$$

Ce qui entraîne :

$$T_{c1} = \frac{T_a T_c}{T_e} \quad (3.10)$$

R.E. Critoph a également utilisé ces relations plus tard et la figure 3.8 montrent un bon accord entre son modèle et le notre.

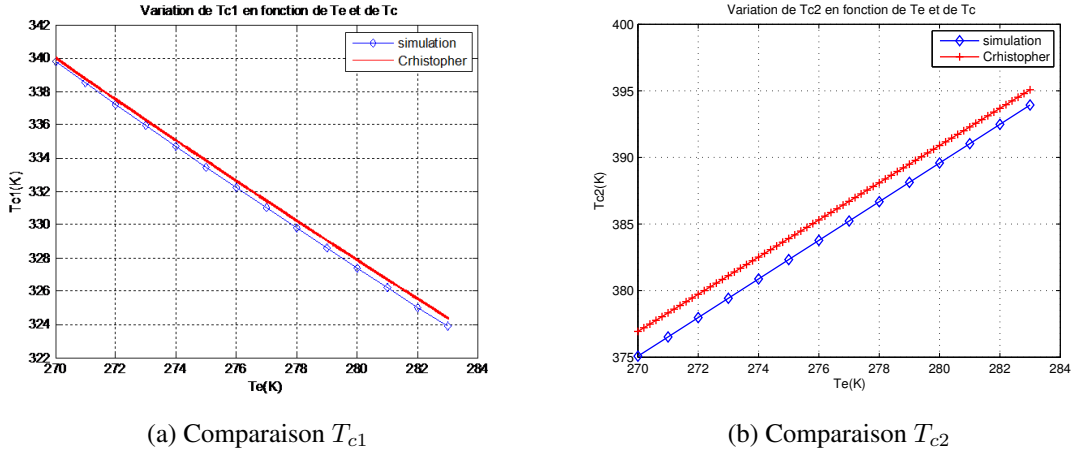


FIGURE 3.8: Comparaison T_{c1} et de T_{c2} en fonction de T_e de notre simulation avec celui de Christopher.

Pour déterminer les deux températures seuil du cycle, Y. Teng, R. Z. Wang and J. Y. Wu [5] ont utilisé la température de saturation au lieu de la pression de saturation. L'équation d'état qu'ils ont utilisée pour décrire d'adsorption est de la forme :

$$x(T, T_{sat}) = x_0(T_{sat}) \exp \left[-k \left(\frac{T}{T_{sat}} - 1 \right)^n \right] \quad (3.11)$$

Où, x est le rapport de la masse adsorbée à la masse de l'adsorbant ; x_0 est la limitation du rapport de masse ; T_{sat} est la température de saturation ; k est une constante déterminée par les caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat, qui est indépendante de la température. Donc, la condition de deux isostères devient :

$$x(T_a, T_e) = x(T_{c1}, T_c) \quad (3.12)$$

$$x(T_g, T_c) = x(T_{c2}, T_e) \quad (3.13)$$

En substituant l'équation (3.10) dans les équations (3.11) et (3.12), ils obtiennent les expressions de T_{c1} et T_{c2} :

$$T_{c1} = T_c \left[1 + \sqrt[n]{\left(\frac{T_a}{T_e} - 1 \right)^n - \frac{1}{k} \ln \frac{x_0(T_e)}{x_0(T_c)}} \right] \quad (3.14)$$

$$T_{c2} = T_e \left[1 + \sqrt[n]{\left(\frac{T_g}{T_c} - 1 \right)^n - \frac{1}{k} \ln \frac{x_0(T_c)}{x_0(T_e)}} \right] \quad (3.15)$$

Une fois que les températures seuil du cycle déterminées, il est facile d'étudier les performances du cycle d'une machine frigorifique à adsorption.

3.5 Coefficients de Performances

Afin de trouver des conditions optimales de fonctionnement de la machine, une étude thermodynamique de fonctionnement sera discutée. Le modèle qui sera développé dans cette partie est un modèle statique, basé sur l'utilisation des équations d'état (adsorbant/adsorbat) à l'équilibre thermodynamique. Il ne tient compte ni des effets de la cinétique d'adsorption, ni des différences de température ou de pression dues aux transferts de chaleur et de masse (c'est-à-dire que la température, la pression et la masse adsorbée sont supposées uniformes) et que la condensation et l'évaporation s'effectuent à température constante. On néglige ainsi, l'effet des pertes thermiques associées au chauffage de l'adsorbeur.

L'efficacité de la machine est traduite par le coefficient de performance thermique COP_{th} , ce coefficient n'a pas de sens physique, mais il est utile pour décrire le fonctionnement de telle machine, il est donné par :

$$COP_{th} = \frac{Q_f}{Q_c} \quad (3.16)$$

Où Q_f est la production frigorifique, autrement dit la quantité de froid produit à l'évaporateur.

Q_c est la quantité de chaleur fournie à l'adsorbeur.

Comme annoncé plus haut, le COP_{th} calculé dans cette partie est un COP thermique thermodynamique, c'est-à-dire qu'il ne prend en compte que les bilans sur l'adsorbant, l'adsorbat et les parties métalliques de l'adsorbeur.

Cependant, le COP_{th} réel d'un tel cycle tient compte des bilans thermiques sur l'adsorbeur et sur les différents organes de la machine frigorifique à adsorption (condenseur et évaporateur). La relation de (D-A) sera utilisée pour le calcul des quantités de chaleur mises en jeu dans le cycle.

3.5.1 Détermination de la production de froid Q_f

La chaleur échangée à l'évaporateur Q_f est la différence entre la chaleur extraite par l'évaporation d'une masse Δm de l'adsorbat à la température T_e et la chaleur sensible correspondant au refroidissement du fluide frigorigène condensé de la température T_c jusqu'à la température d'évaporation T_e . D'où :

$$Q_f = m_a \Delta m \left[L(T_e) - \int_{T_e}^{T_c} C_{pl}(T) dT \right] \quad (3.17)$$

$L(T)$ et $C_{pl}(T)$ représentent, respectivement la chaleur latente d'évaporation et la chaleur spécifique de l'adsorbât à l'état liquide. m_a est la masse de l'adsorbant solide contenue dans l'adsorbeur. Δm est la masse cyclée de l'adsorbât, calculée comme suit :

$$\Delta m = m_{\max} - m_{\min} = m(T_a, P_e) - m(T_g, P_c) \quad (3.18)$$

m_{\max} est la masse adsorbée correspondante à la température d'adsorption T_a et la pression d'évaporation P_e , calculée à partir du modèle de Dubinin-Astakhov, c'est-à-dire la masse adsorbée pendant la période de chauffage isostérique.

m_{\min} est la masse adsorbée correspondante à la température de régénération T_g et la pression de condensation P_c , calculée à l'aide du modèle de Dubinin-Astakhov, c'est-à-dire la masse adsorbée lors du refroidissement isostérique.

3.5.2 Détermination de Q_c

Une partie de l'énergie reçue par l'adsorbeur sera utilisée pour chauffer les parties métalliques de l'adsorbeur, une autre partie sert à chauffer l'adsorbant et l'adsorbat et le reste servant à la désorption.

L'énergie reçue par l'adsorbeur Q_c est telle que :

$$Q_c = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_{des} \quad (3.19)$$

Q_1 , Q_2 et Q_3 sont des chaleurs sensibles, respectivement utilisées pour le chauffage de l'adsorbant, des parties métalliques de l'adsorbeur et de l'adsorbat.

Q_{des} est la chaleur nécessaire à la désorption. Nous admettons l'hypothèse d'incompressibilité des liquides et solides, ce qui nous permet d'écrire $C_p = C_v$. Où C_p est la chaleur spécifique à pression constante et C_v la chaleur spécifique à volume constant.

3.5.2.1 Expression de la chaleur sensible de l'adsorbant Q_1

La chaleur sensible de l'adsorbant Q_1 est la chaleur nécessaire pour porter la température de l'adsorbant solide de la température T_a à la température T_g .

Elle est donnée par :

$$Q_1 = m_a \int_{T_a}^{T_g} C_{p_a} dT = m_a C_{p_a} (T_g - T_a) \quad (3.20)$$

C_{p_a} est la chaleur spécifique de l'adsorbant solide.

3.5.2.2 Expression de la chaleur sensible des parties métalliques Q_2

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour porter la température des parties métalliques de l'adsorbeur de la température T_a à la température T_g . Elle est donnée par :

$$Q_2 = m_g \int_{T_a}^{T_g} C_{p_g} dT = m_g C_{p_g} (T_g - T_a) \quad (3.21)$$

Où m_g est la masse des parties métalliques de l'adsorbeur et Cp_g leur chaleur spécifique

3.5.2.3 Expression de la chaleur sensible de l'adsorbat Q_3

Q_3 correspond à la chaleur nécessaire pour chauffer le fluide frigorigène de la température T_a à la température T_g . Elle s'exprime par :

$$Q_3 = m_a \int_{T_a}^{T_g} m(T) Cp_l(T) dT = m_a m_{\max} \int_{T_a}^{T_{c1}} Cp_l(T) dT + m_a \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) Cp_l(T) dT \quad (3.22)$$

$m(T)$ est la masse adsorbée à la température et à la pression de condensation P_c (phase (B C) de la figure 3.1), calculée à l'aide du modèle de Dubinin-Astakhov.

3.5.2.4 Expression de la chaleur de désorption Q_{des}

La désorption se fait sur le trajet (BC) avec des températures respectives aux points B et C de T_{c1} et T_g . La chaleur de désorption est donnée par Boubakri [40] :

$$Q_{des} = m_a \int_{m_{\max}}^{m_{\min}} Q_{isost} dm \quad (3.23)$$

Avec $Q_{isost} = \Delta H_{ads}$ définie à l'équation (2.29). En différenciant la masse, on obtient :

$$dm = n D m T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \left[d \ln P - \frac{Q_{isost}}{RT^2} dT \right] \quad (3.24)$$

Puis en considérant que durant la phase de désorption- condensation (le trajet (BC) de la figure 3.2), la pression est constante et égale à la pression de saturation à la température de condensation, par conséquent : $d \ln P = 0$. L'expression de la chaleur de désorption est obtenue par

$$Q_{des} = m_a n D \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P_c} \right)^{n-1} \frac{Q_{isost}^2}{RT^2} dT \quad (3.25)$$

L'équation de la chaleur reçue par l'adsorbeur Q_c est donc exprimée par :

$$Q_c = (m_a Cp_2 + m_g Cp_g)(T_g - T_a) + m_a m_{\max} \int_{T_a}^{T_{c1}} Cp_l(T) dT + m_a \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) Cp_l(T) dT + m_a n D \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \frac{Q_{isost}^2}{RT^2} dT \quad (3.26)$$

3.6 Algorithme de calcul

Nous avons mis en place un programme à l'aide de matlab pour le calcul des différentes chaleurs et du coefficient de performance thermique. L'algorithme de ce programme est décrit par la figure suivante :

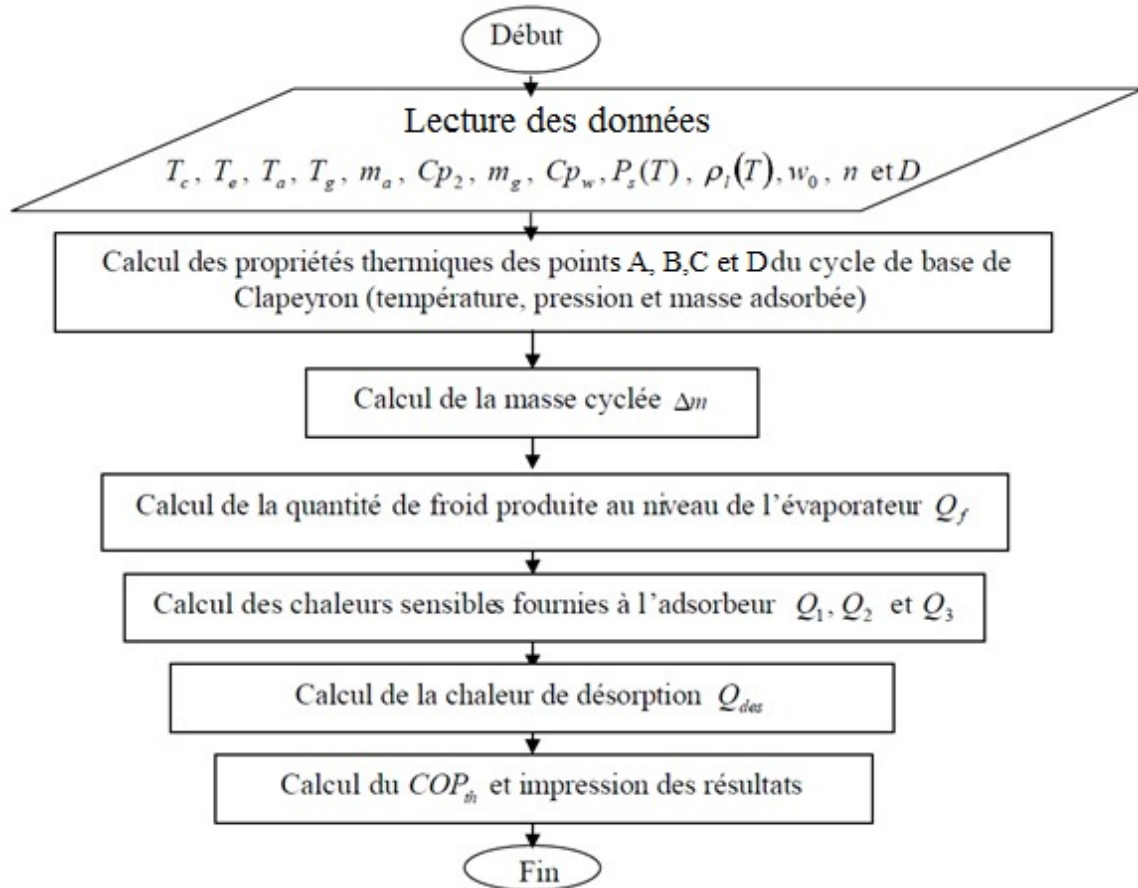


FIGURE 3.9: Algorithme de calcul du Coefficient de performance COP_{th}

3.7 Résultats et discussions

Nous présentons dans cette partie les différents résultats obtenus à partir de la résolution du modèle développé ci-dessus. Ce modèle permet d'analyser et d'étudier les influences des différents paramètres sur l'efficacité de la machine et la quantité de froid produite à l'évaporateur, ainsi que la chaleur totale fournie au système, en faisant varier un paramètre et tous les autres paramètres sont maintenus constants :

3.7.1 L'influence des températures de fonctionnement

Nous admettons les données suivantes pour le couple silicagel/eau, utilisé dans notre étude comme couple adsorptif :

- masse de l'adsorbant $m_a = 1kg$,
- La chaleur spécifique de l'adsorbant $Cp_a = 1.04 \frac{kJ}{kg.K}$,

Le cuivre est utilisé comme matériaux de construction de l'adsorbeur est de masse $m_a = 5kg$ et la chaleur spécifique de l'adsorbeur est $Cp_a = 1.04KJ/Kg.K$. Les estimations de la pression de vapeur saturante, de la chaleur spécifique et la chaleur latente de l'eau sont obtenues par l'approximation polynomiale des fonctions thermodynamiques données par Polynomial Temperature-Property Relation [8].

3.7.1.1 L'influence de la température de régénération

La température de régénération du cycle T_g est définie comme la température maximale atteinte par l'adsorbant à la fin de la phase de désorption - condensation. La gamme de sa variation est beaucoup plus grande que les autres températures de fonctionnement du cycle. Donc, cette température a un effet plus important sur la performance du système.

En fixant la température d'adsorption $T_a = 303K$, la température de condensation $T_c = 303K$, la température d'évaporation $T_e = 298K$ et en faisant varier T_g ; nous obtenons à la figure 3.10 la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_g . Nous observons que le COP_{th} croît avec T_g jusqu'à un maximum atteint pour une température optimale notée T_{gmax} égale à 395K.

Pour des températures supérieures à cette valeur le COP_{th} décroît. Ce comportement peut être justifié par le fait qu'après une certaine température de régénération T_{gmax} , l'énergie de chauffage ne sert qu'à augmenter la température du silicagel, la température des parties métalliques de l'adsorbeur et la température de l'eau, néanmoins la masse d'eau désorbée m_{min} devient de plus en plus faible (voir figure 3.11).

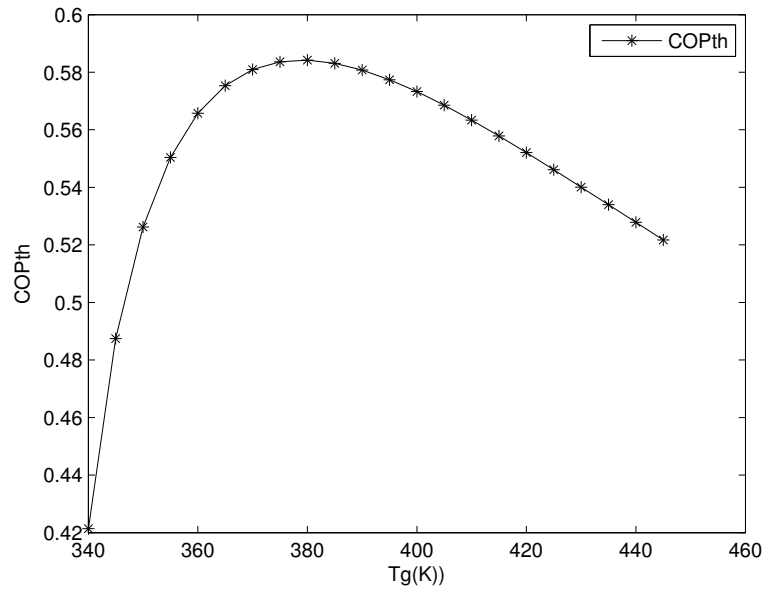


FIGURE 3.10: Variation du COP_{th} en fonction de la température de régénération T_g

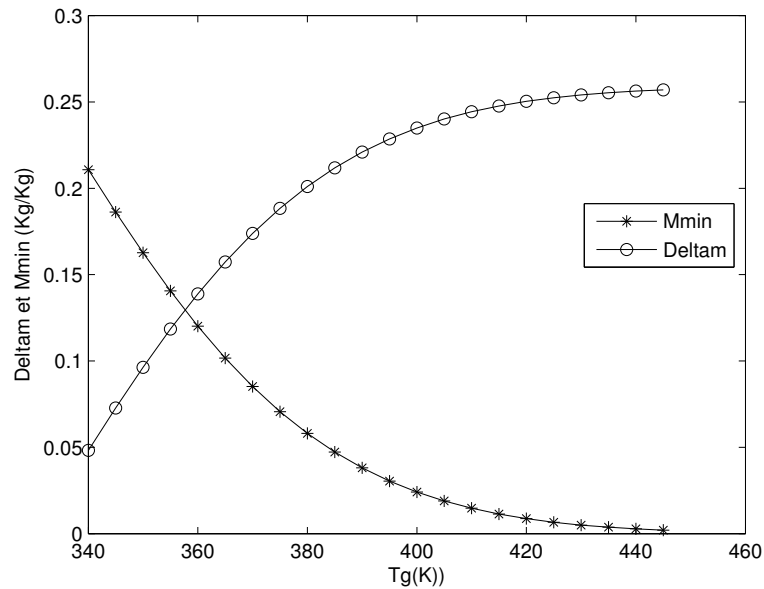


FIGURE 3.11: Variation de la masse désorbée m_{min} et la masse cyclée Δm en fonction de la température de régénération T_g

La figure 3.12 montre que la chaleur fournie au système Q_c augmente plus que la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f . L'équation (3.17) indique que la diminution de m_{min} entraîne une augmentation de la masse cyclée Δm , ce qui conduit à une augmentation de la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f d'après l'équation (3.16).

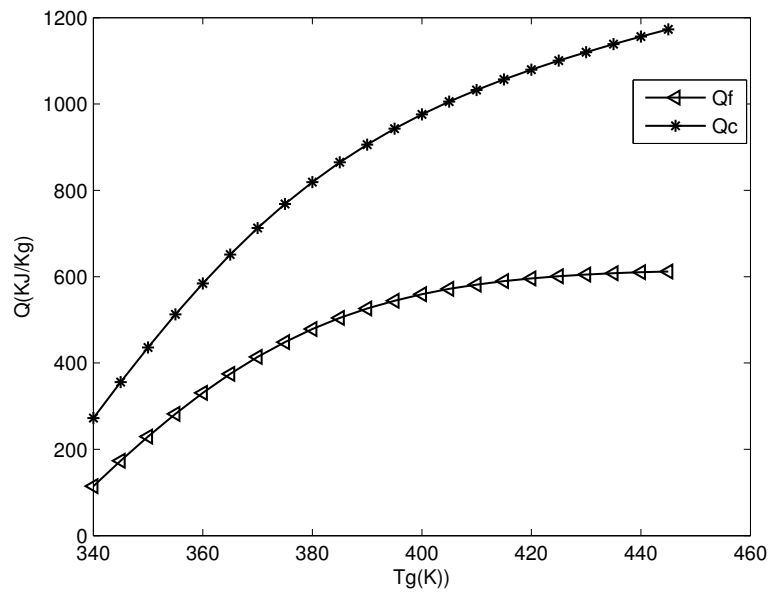


FIGURE 3.12: Variation de la chaleur totale fournie à l'adsorbeur Q_c et la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f en fonction de la température de régénération T_g .

Sur la figure 3.13, nous montrons l'effet de la température de régénération T_g sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption. Nous constatons que T_g a moins d'effet sur la chaleur sensible utilisée pour le chauffage de l'adsorbat et le plus d'effet sur la chaleur de désorption. Son effet sur les chaleurs sensibles utilisées pour le chauffage de l'adsorbant et les parties métalliques de l'adsorbeur est faible mais non négligeable.

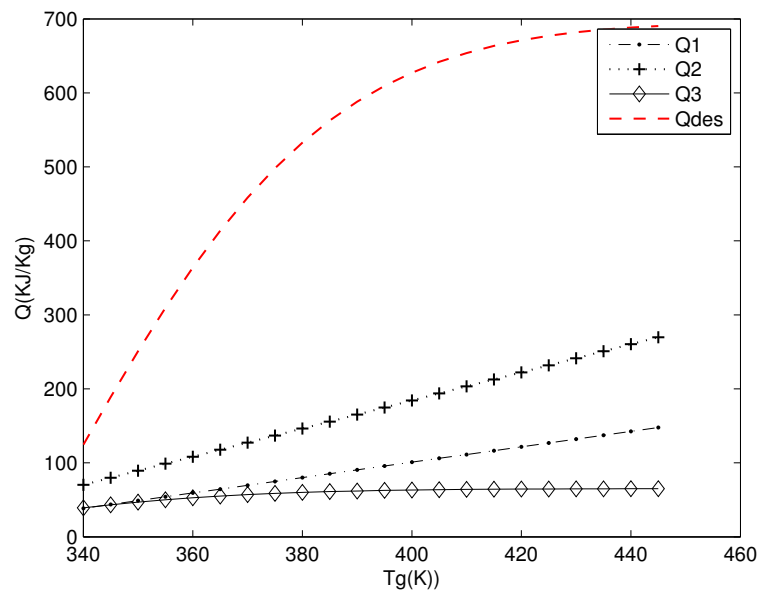


FIGURE 3.13: Variation des différentes chaleurs sensibles et de la chaleur de désorption en fonction de la température de régénération T_g .

Des résultats similaires sur l'effet de la température de régénération sur la performance ont été trouvés par plusieurs auteurs, citons les résultats numériques de E. Passos *et al.* [1], Hu. Jing et R. H. B. Exell [93], A. Mimet [71], Y. Teng *et al.* [5], Chekirou Wassila [2]. Parmi ces résultats, nous représentons dans la figure 3.14 les résultats numériques trouvés par E. Passos *et al.* [1], pour les couples AC-35/méthanol, PKST/méthanol et LH/méthanol, et pour une capacité calorifique de la partie métallique de l'adsorbeur égale à 1.05 KJ/kg K et à la figure 3.15 ceux obtenus par Chekirou Wassila [2] pour les couples AC-35/méthanol, et pour une capacité calorifique de la partie métallique de l'adsorbeur égale à 0.92 KJ/kg K.

Il apparaît nettement sur ces figures que le COP_{th} est une fonction croissante de T_g , cependant cette croissance s'inverse pour les valeurs élevées de T_g .

La température de régénération T_g est une variable qui doit être optimisée [2]. D'une façon générale, nous la choisissons pour obtenir une grande quantité de masse cyclée à des niveaux moins élevés de T_g , car à partir de 150°C le silicagel commence à se décomposer et le processus d'adsorption est bloqué [4].

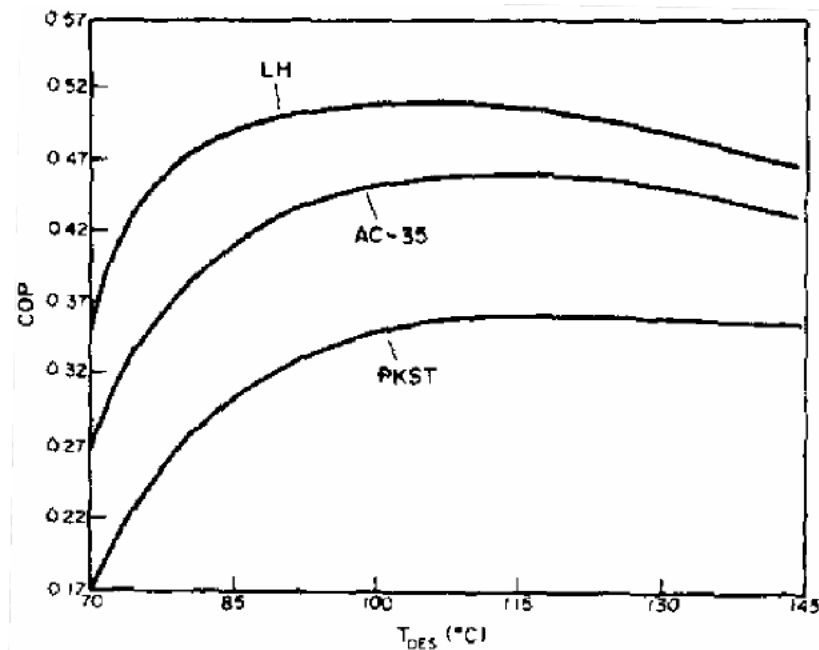


FIGURE 3.14: Variation du coefficient de performance thermique en fonction de T_g pour trois couples du charbon actif /méthanol ($T_a = 25^\circ C$, $T_c = 30^\circ C$ et $T_e = 5^\circ C$) présentée par E. Passos *et al* [1].

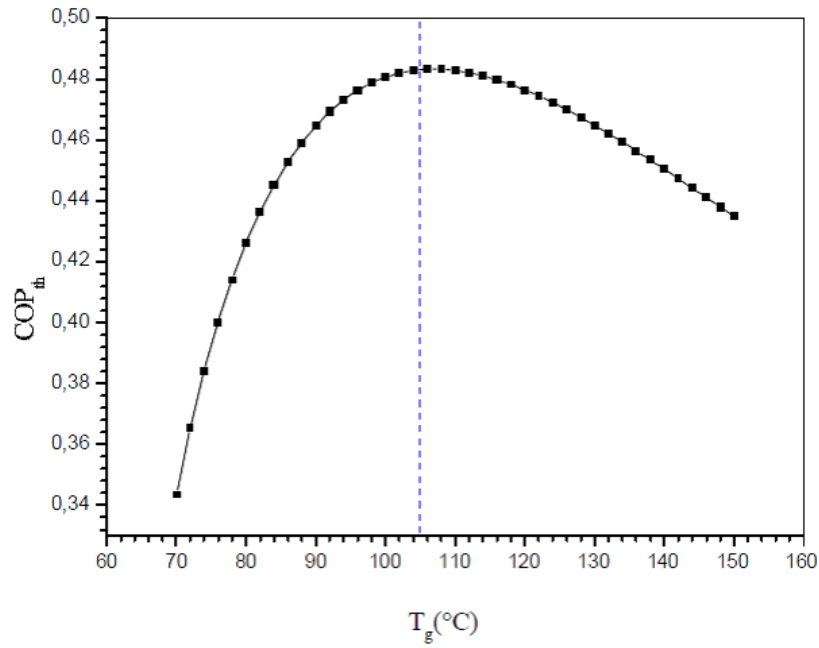


FIGURE 3.15: Variation du coefficient de performance thermique en fonction de T_g pour le couple charbon actif /méthanol ($T_a = 25^\circ C$, $T_c = 30^\circ C$ et $T_e = 0^\circ C$) présentée par Chekirou Wassila [2].

3.7.1.2 Influence de la température de condensation

Une simulation de l'évolution du COP_{th} en fonction de la température de condensation T_c est obtenue à la figure 3.16. Il apparaît que le COP_{th} décroît avec l'augmentation de la température de condensation.

En effet, l'augmentation de T_c entraîne une augmentation de la pression de saturation à cette température. Donc, la masse d'eau désorbée $m(T_g, P_s(T_c))$ augmente, impliquant une diminution de la masse cyclée d'après l'équation (3.18) et par conséquent, une diminution de la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f (voir figure (3.16)) et le COP_{th} du système.

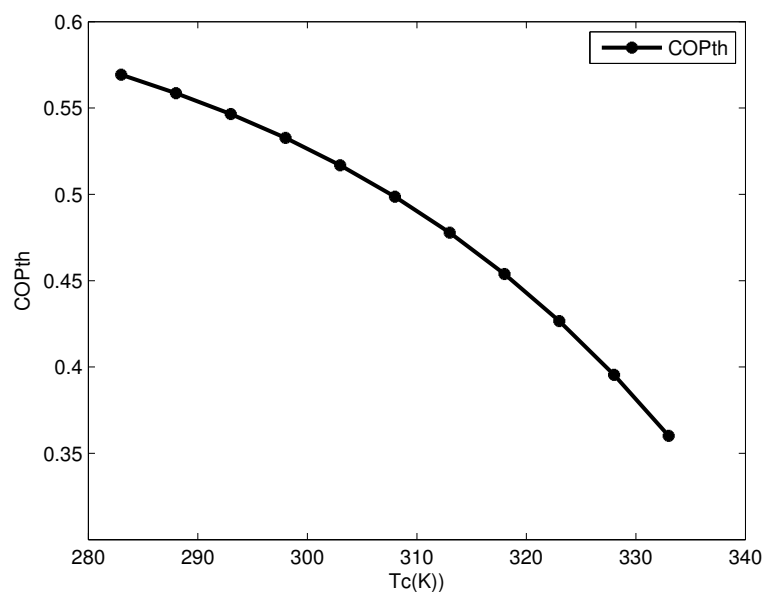
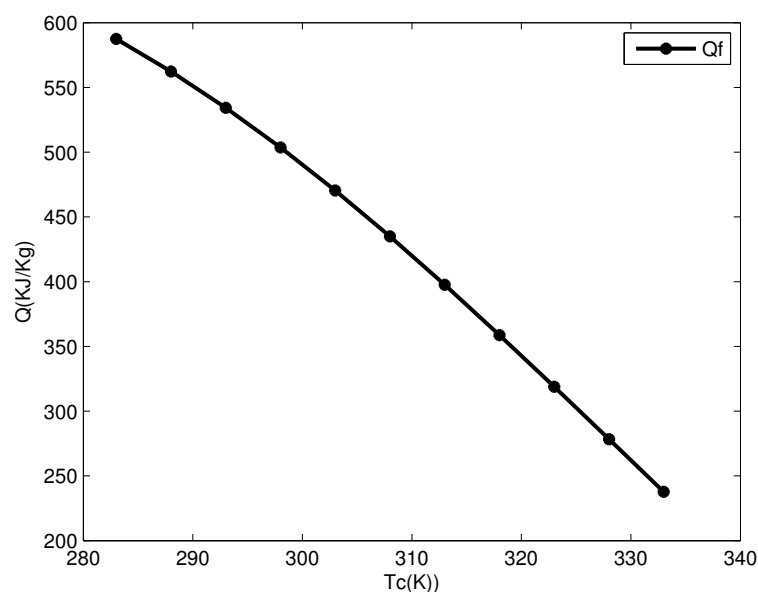
FIGURE 3.16: Variation du COP_{th} en fonction de la température de condensation

FIGURE 3.17: Variation de la quantité de froid produite à l'évaporateur en fonction de la température de condensation

Les figures 3.19 et 3.20 montrent l'effet simultané de la température de condensation T_c et de la température de régénération T_g respectivement, sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et sur le coefficient de performance thermique COP_{th} . Nous observons que pour une valeur fixe de T_g , Q_f diminue avec l'augmentation de T_c .

Pour analyser l'influence de T_c sur les différentes chaleurs sensibles Q_1, Q_2, Q_3 et la chaleur

de désorption Q_{des} , nous avons fixé T_a à 303°K, T_e à 273°K et T_g à 403°K et en faisant varier T_c . Nous constatons sur la figure 3.18 que T_c n'a aucun effet sur la chaleur sensible utilisée pour le chauffage de l'adsorbant Q_1 et celle utilisée pour le chauffage des parties métalliques de l'adsorbeur Q_2 . En revanche, son influence est très faible sur la chaleur sensible utilisée pour le chauffage de l'adsorbat Q_3 . Par contre, son influence est notoire sur la chaleur nécessaire pour la désorption de l'eau Q_{des} , car l'augmentation de T_c entraîne une diminution de Q_{des} , du fait que Q_{des} est directement proportionnelle à la masse cyclée Δm et par conséquent, on peut dire que l'augmentation de T_c entraîne une diminution de la chaleur totale fournie à l'adsorbeur Q_c .

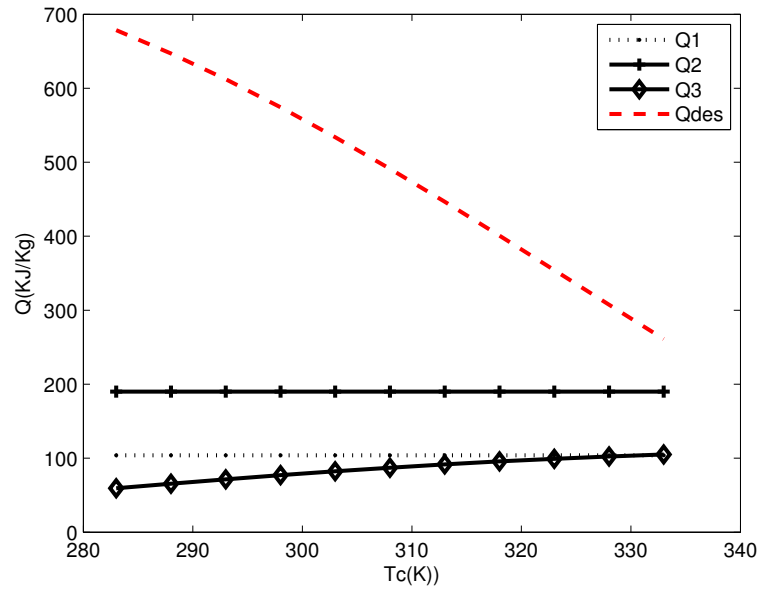


FIGURE 3.18: Influence de la température de condensation sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption

En 1988, R. E. Critoph [26] a montré que le COP_{th} est une fonction décroissante de la température de condensation T_c , pour le couple charbon actif AC-35/méthanol et les conditions de fonctionnement suivantes : $T_a = 25^\circ C$, $T_e = -10^\circ C$ et $70^\circ C < T_g < 140^\circ C$. Plus tard, en 1989, il [87] utilisa le couple charbon actif 610/ammoniac, et abouti aux mêmes remarques mais, avec des conditions de fonctionnement différentes ($T_a > 25^\circ C$, $T_e = -5^\circ C$ et $70^\circ C < T_g < 140^\circ C$). Hu. Jing et R. H. B. Exell [3] ont effectué une étude numérique comparative entre une série des adsorbants (MD6070, MD5060, 207E4, LSZ30, LSZ40 et charbon inactif avec le méthanol.

Partant d'une analyse thermodynamique détaillée des cycles à adsorption simples et avec régénération, avec des données expérimentales sur l'équilibre, G. Cacciola et G. Restuccia [81] ont étudié l'adsorption de trois couples zéolithe 4A/eau, zéolithe 13X/eau et charbon actif AC-35/méthanol. Le bilan énergétique et la performance ont été étudiés pour montrer l'effet de T_c pour $T_e = 5^\circ C$ et T_g optimisée.

Chekirou WASSILA [2], en étudiant le couple charbon actif/ méthanol, a également mis en exergue l'influence de T_c avec $T_e = 0^\circ C$ et $T_a = 25^\circ C$.

A. Mimet [71] a calculé le COP_{th} pour le couple charbon actif BPL/ammoniac par un modèle numérique et a testé l'effet de T_c pour des conditions de fonctionnement suivantes : $T_e = 0^\circ C$ et $T_a = 20^\circ C$.

Nous présentons à la figure 3.19, et 3.20, les résultats obtenus respectivement par Chekirou WASSILA, et K. Sumathy *et al.*

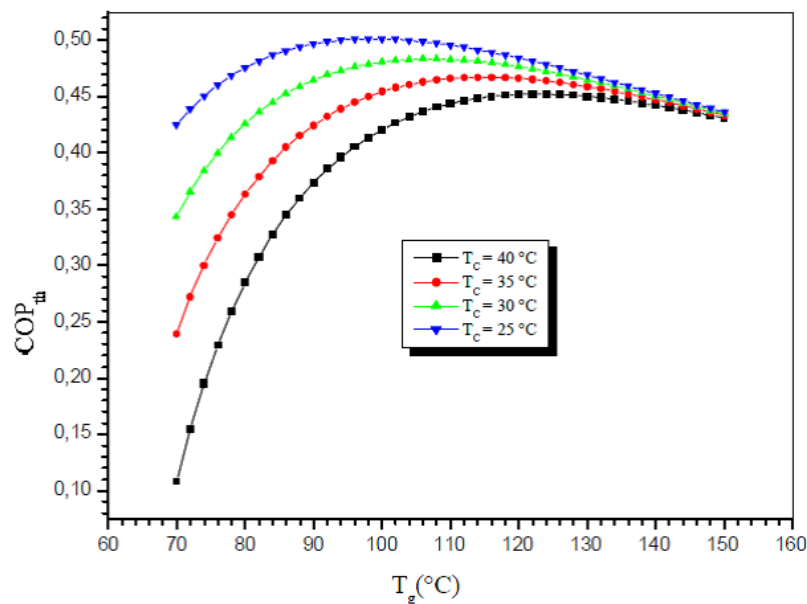


FIGURE 3.19: Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance thermique selon Chekirou WASSILA [2] ($T_e = 0^\circ C$ et $T_a = 25^\circ C$).

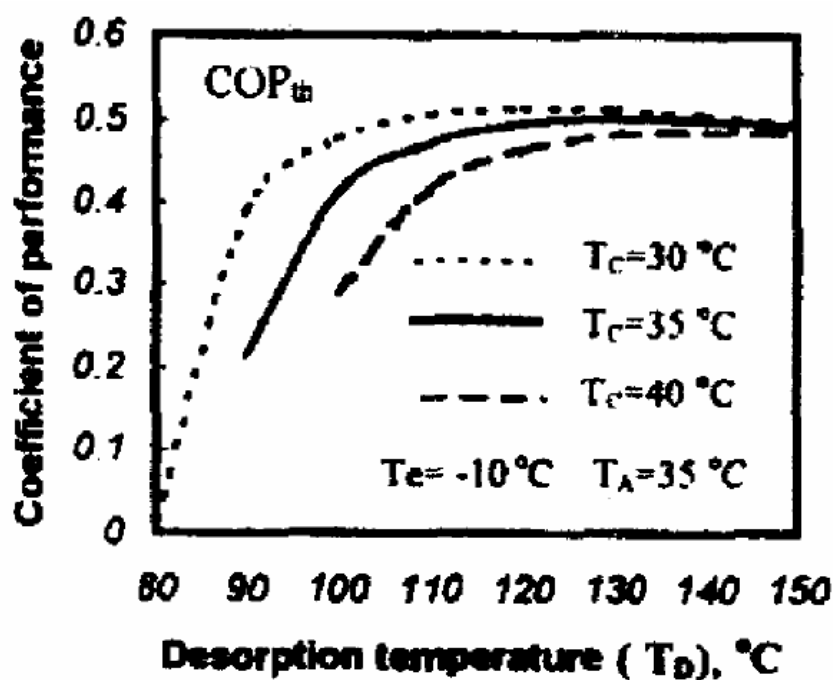


FIGURE 3.20: Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance thermique selon K. Sumathy et Li. Zhongfu [3] pour le couple charbon actif CHK-3/méthanol ($T_e = -10^\circ C$ et $T_a = 35^\circ C$).

3.7.1.3 Influence de la température d'adsorption

Pour étudier l'influence de la température d'adsorption sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et sur le coefficient de performance thermique COP_{th} , nous fixons $T_c = 303K$, $T_e = 273K$ et $T_g = 403K$.

L'évolution des paramètres Q_f et COP_{th} est illustrée respectivement, par les figures 3.21 et 3.22.

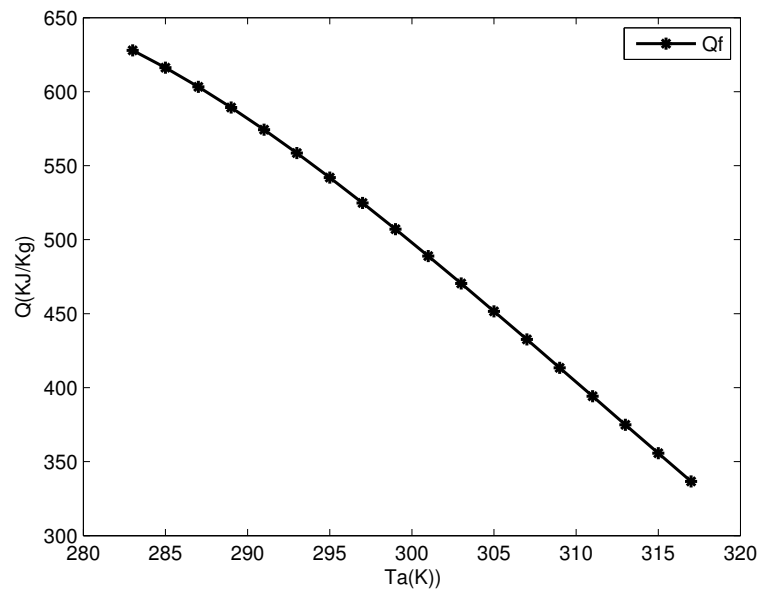


FIGURE 3.21: Influence de la température d'adsorption sur la quantité de froid produite à l'évaporateur.

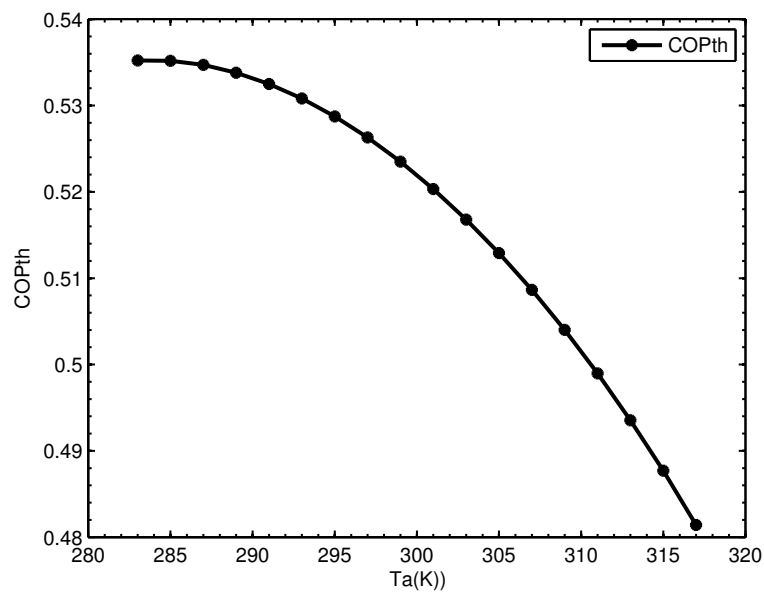


FIGURE 3.22: Influence de la température d'adsorption sur le COP_{th} .

Nous observons que l'augmentation de la température d'adsorption entraîne une diminution du COP_{th} et Q_f .

Cela s'explique par le fait que d'après la relation de la masse adsorbée selon le modèle de Dubinin Astakhov, une augmentation de T_a entraîne une diminution de la masse adsorbée correspondante à cette température et à la pression de saturation à la température d'évaporation $m(T_a, P_s(T_e))$.

Par conséquent la masse cyclée diminue, ce qui entraîne également une diminution du COP_{th} et Q_f .

On aperçoit que pour avoir les meilleures performances, il faut toujours commencer le cycle par une température la plus basse possible, de sorte que la masse adsorbée m_{max} soit aussi élevée que possible, ceci maximise la masse cyclée Δm .

Généralement cette température d'adsorption est voisine de la température ambiante.

Quant aux différentes chaleurs sensibles Q_1 , Q_2 , Q_3 et la chaleur de désorption Q_{des} , la figure 3.23 montre que l'augmentation de la température d'adsorption entraîne une faible diminution de toutes les chaleurs sensibles utilisées pour le chauffage de l'adsorbant Q_1 , des parties métalliques de l'adsorbeur Q_2 et de l'adsorbat Q_3 . Par contre, elle induit une forte diminution de la chaleur de désorption Q_{des} .

En somme, l'augmentation de la température d'adsorption entraîne une diminution de la chaleur totale fournie à l'adsorbeur Q_c .

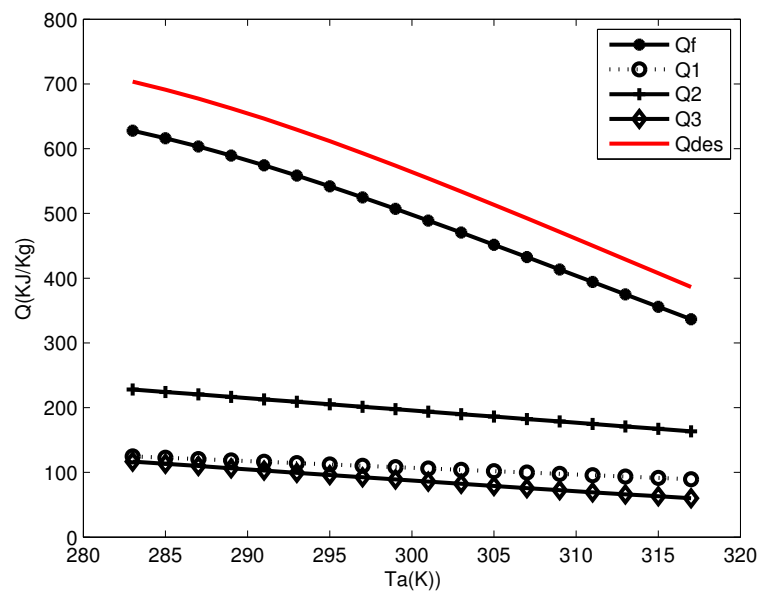


FIGURE 3.23: Influence de la température d'adsorption sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption pour le couple gel de silice/eau.

Les figures 3.24 et 3.25 montrent l'effet simultané de la température d'adsorption et de la température de régénération respectivement, sur la quantité de froid produite à l'évaporateur et sur le coefficient de performance thermique. Nous observons que pour une valeur fixe de T_g , Q_f décroît avec l'augmentation de T_a , il en est de même pour le COP_{th} .

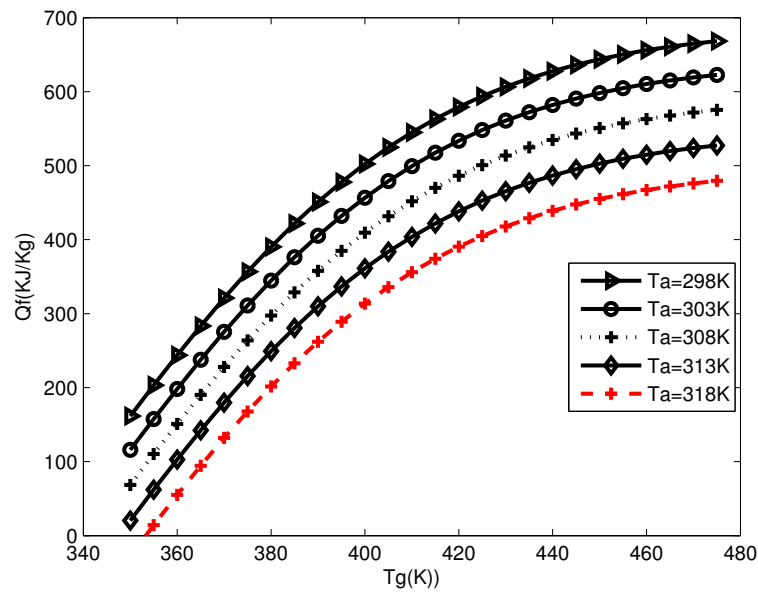


FIGURE 3.24: Variation de la quantité de froid produit à l'évaporateur en fonction de T_g et de T_a pour le couple gel de silice/eau

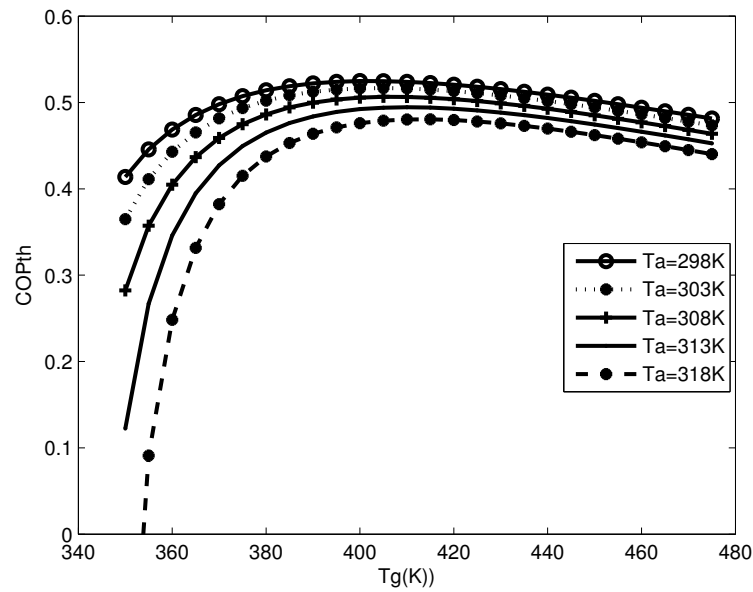


FIGURE 3.25: Variation du coefficient de performance thermique en fonction de T_g et de T_a pour le couple gel de silice/eau

La plupart des modèles cités dans la littérature sur l'étude des systèmes frigorifiques à adsorption ont supposé que la température d'adsorption est égale à celle de condensation. De ce fait très peu d'études ont été faites sur l'effet de la température d'adsorption. Néanmoins, les résultats expérimentaux de K. Sumathy et Li. Zhongfu [4] montrent bien son effet sur la performance

pour le couple charbon actif CHK-3/méthanol. Ces résultats sont représentés dans la figure 3.26 et font ressortir une bonne concordance avec ceux de la simulation de notre modèle.

Chekirou WASSILA [2], en étudiant le couple charbon actif/ méthanol, a montré l'influence de la température d'adsorption T_a sur le COP_{th} et Q_f .

Ses résultats sont indiqués sur les figures 3.27 et 3.28, respectivement pour le COP_{th} et la quantité de froid produit à l'évaporateur Q_f .

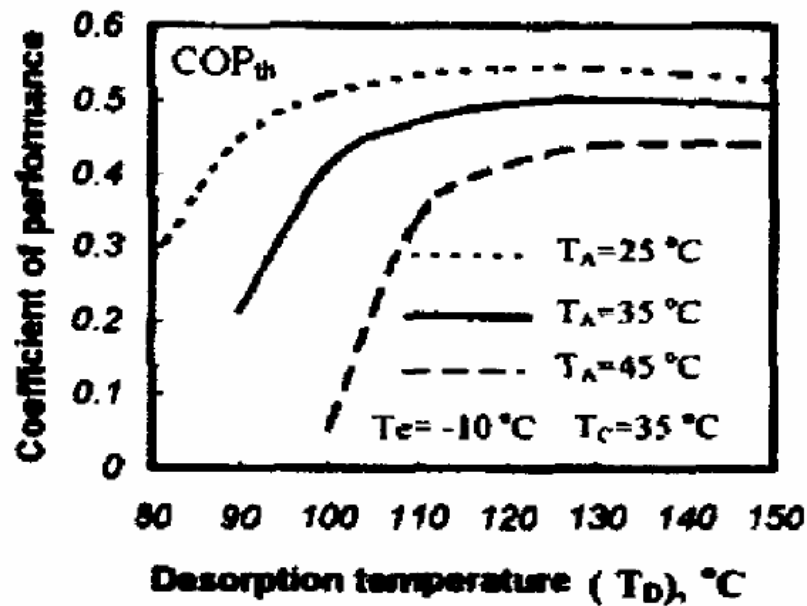


FIGURE 3.26: Influence de la température d'adsorption sur le COP_{th} selon K. Sumathy et Li. Zhongfu [4] pour le couple charbon actif CHK-3/méthanol ($T_e = -10^\circ C$, $T_c = 35^\circ C$)

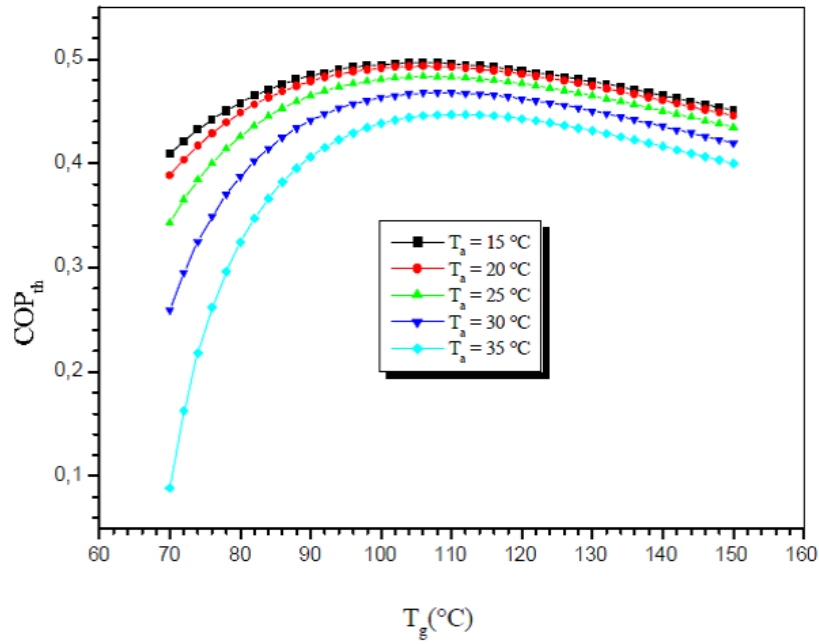


FIGURE 3.27: Influence de la température d'adsorption sur le COP_{th} selon Chekirou WASSILA [2] ($T_e = 0^{\circ}C$, $T_c = 30^{\circ}C$ et $m = 5kg$).

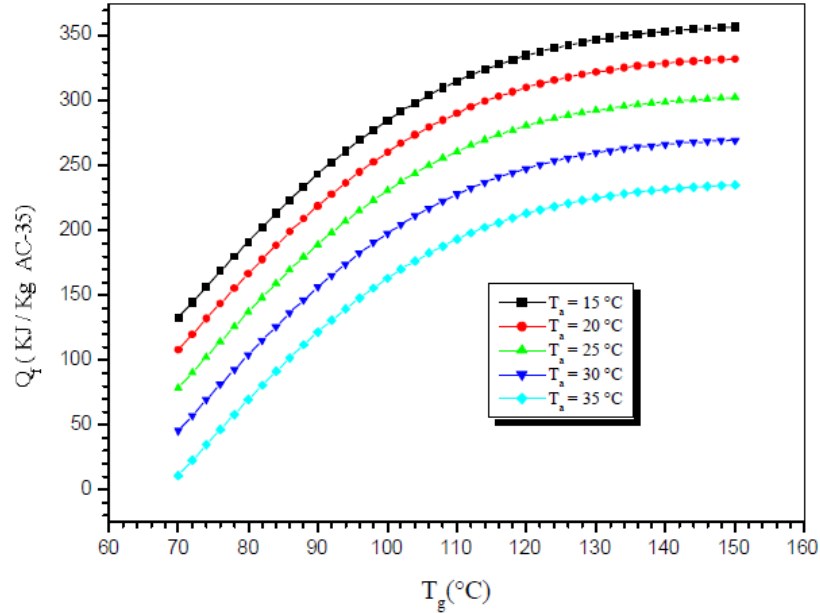


FIGURE 3.28: Influence de la température d'adsorption sur la quantité de froid produite à l'évaporateur selon Chekirou WASSILA [2] ($T_e = 0^{\circ}C$, $T_c = 30^{\circ}C$ et $m = 5kg$).

Dans l'application de la réfrigération solaire, la température d'adsorption est souvent gouvernée par la température ambiante [26], elle dépend également du matériaux de construction de la machine [1]. Ces conditions doivent favoriser le refroidissement nocturne pour améliorer

l'adsorption. Pour y aboutir, certaines modifications ont été faites, par exemple : l'utilisation des volets d'aération [14, 93, 94] et enlèvement des couvertures TIM (Transparent Insulation Material) du réacteur solaire [75, 95, 96].

3.7.1.4 Influence de la température d'évaporation

L'étude de l'influence de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et sur le coefficient de performance thermique COP_{th} est faite en fixant $T_a = 303K$, $T_c = 303K$ et $T_g = 403K$. Les figures 3.29 et 3.30 montrent respectivement les variations du COP_{th} et de la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f

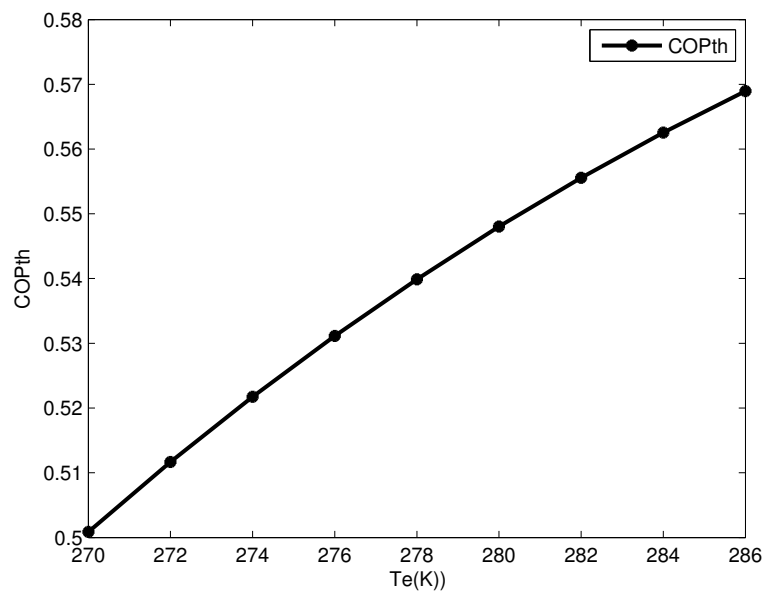


FIGURE 3.29: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_e pour le couple gel de silice/eau.

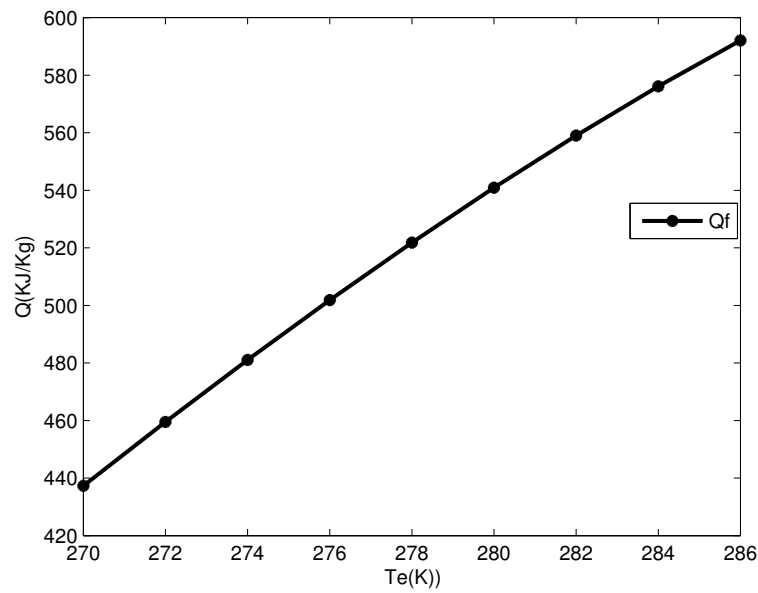


FIGURE 3.30: Variation de la quantité de froid produite Q_f en fonction de T_e pour le couple gel de silice/eau.

Il apparait une augmentation du COP_{th} et de la quantité de froid produite à l'évaporateur lorsque la température d'évaporation augmente.

En effet, l'augmentation de la température d'évaporation entraine une croissance de la pression de saturation à cette température, donc, la masse d'eau adsorbée augmente, impliquant une augmentation de la masse cyclée donnée par l'équation (3.17) et par conséquent, une augmentation de la quantité de froid produite à l'évaporateur et le COP_{th} du système. Nous présentons à la figure 3.31, l'influence de la température d'évaporation sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption.

Il ressort que T_e n'a aucun effet sur les chaleurs sensibles nécessaires pour le chauffage de l'adsorbant Q_1 et les parties métalliques de l'adsorbeur Q_2 .

Son effet sur la chaleur sensible nécessaire pour le chauffage de l'adsorbat Q_3 est négligeable devant celui de la chaleur de désorption Q_{des} . L'augmentation de Q_{des} en fonction de T_e est prévue par la relation entre la masse cyclée Δm et Q_{des} (équation (3.22)).

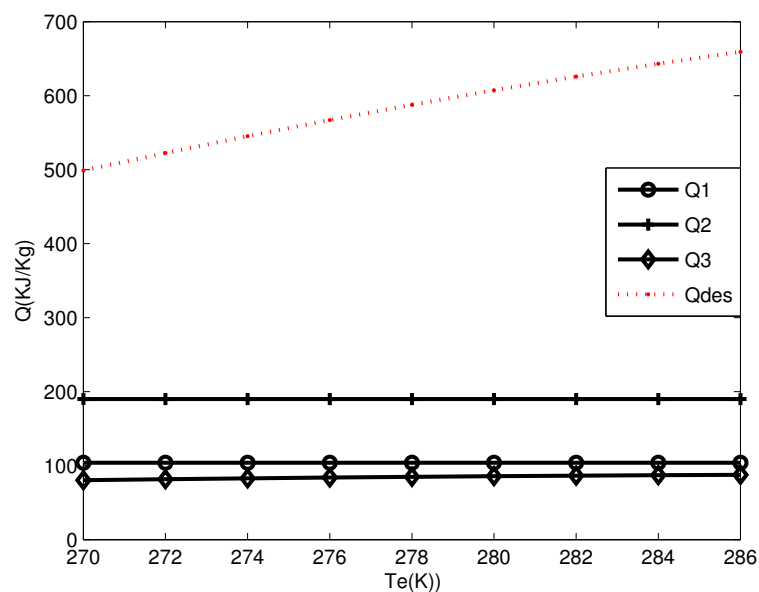


FIGURE 3.31: Variation des différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption en fonction de T_e pour le couple gel de silice/eau.

Les figures 3.32, 3.33 et 3.34 montrent respectivement, le comportement du COP_{th} , de Q_f et celui de Q_{des} en fonction de T_e et T_g simultanément.

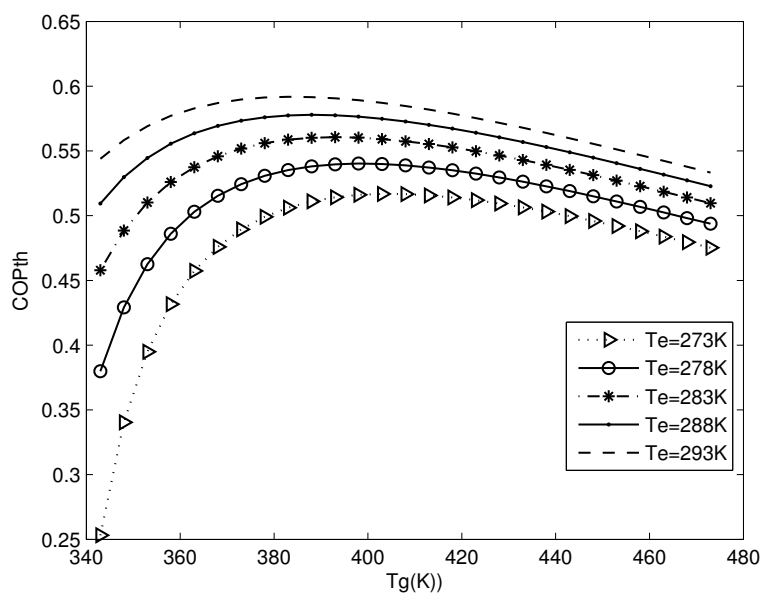


FIGURE 3.32: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_e et de T_g pour le couple gel de silice/eau.

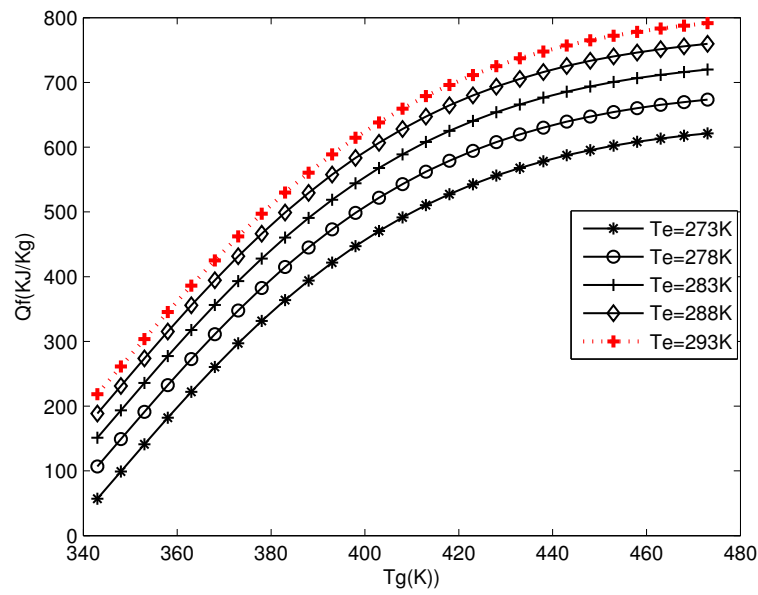


FIGURE 3.33: Variation de la quantité de froid produite Q_f en fonction de T_e et de T_g pour le couple gel de silice/eau.

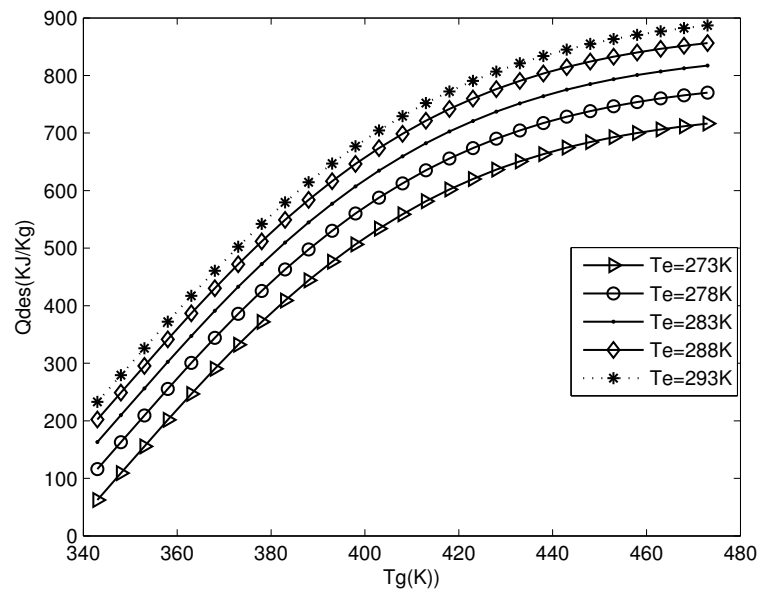


FIGURE 3.34: Variation de la chaleur de désorption Q_{des} en fonction de T_e et de T_g pour le couple gel de silice/eau.

Les résultats obtenus par notre simulation sont en accord avec ceux obtenus par plusieurs auteurs, à propos de l'effet de la température d'évaporation sur la performance des machines frigorifiques à adsorption.

En effet, R. E. Critoph [26, 87] a montré que le COP_{th} est une fonction croissante de la température d'évaporation pour deux types de couples : le couple charbon actif AC-35/ méthanol et

sous les conditions de fonctionnement $T_a = T_c = 35^\circ\text{C}$ et $-20^\circ\text{C} < T_e < 10^\circ\text{C}$ et le couple charbon actif 610/ammoniac et sous les conditions de fonctionnement suivantes $T_a = T_c = 30^\circ\text{C}$ et $-10^\circ\text{C} < T_e < 10^\circ\text{C}$. Hu. Jing et R. H. B. Exell [3] ont étudié l'influence de la variation de T_e sur le COP_{th} en utilisant une série de couples adsorbant/adsorbat pour deux valeurs de T_e (0°C et -10°C) et sous les conditions de fonctionnement suivantes $T_a = T_c$ (où T_e a pris les valeurs 25°C , 35°C et 50°C). Prenant en considération la chaleur nécessaire pour le chauffage de l'adsorbent, A. Mimeté [71] a également étudié l'influence de la température d'évaporation en utilisant le couple charbon actif BPL/ammoniac, sous les conditions de fonctionnement ($T_a = 20^\circ\text{C}$, $T_c = 30^\circ\text{C}$ et $m_g = 10\text{kg}$). Chekirou WASSILA [2], dans son étude sur le couple charbon actif/ méthanol, a montré l'influence de la température d'évaporation T_e avec $T_c = 30^\circ\text{C}$, $T_a = 25^\circ\text{C}$ et $m_g = 5\text{kg}$.

Nous présentons sur les figures 3.35 et 3.36 respectivement la variation de Q_f et du COP_{th} en fonction de la température d'évaporation T_e obtenue par Chekirou WASSILA [2].

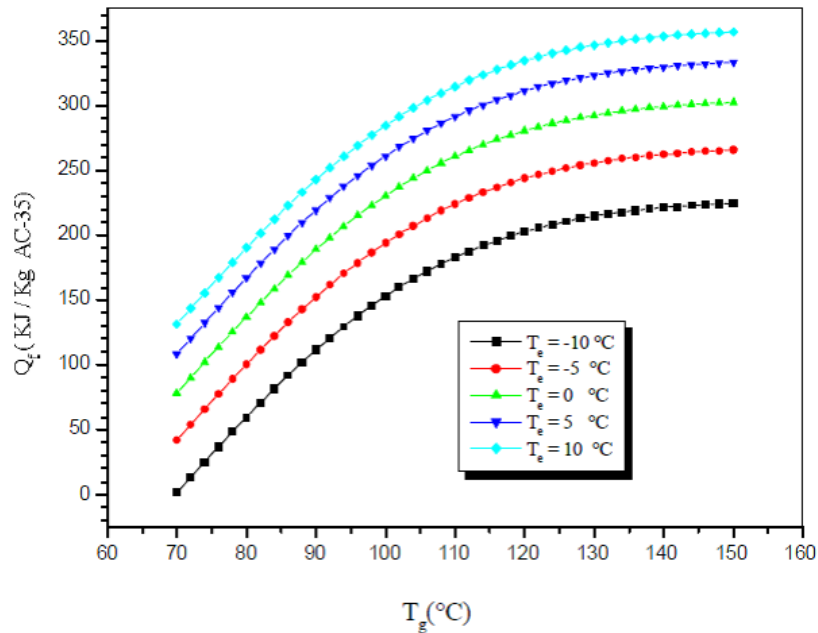


FIGURE 3.35: Influence de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f selon Chekirou WASSILA [2] ($T_c = 30^\circ\text{C}$, $T_a = 25^\circ\text{C}$ et $m_g = 5\text{kg}$)

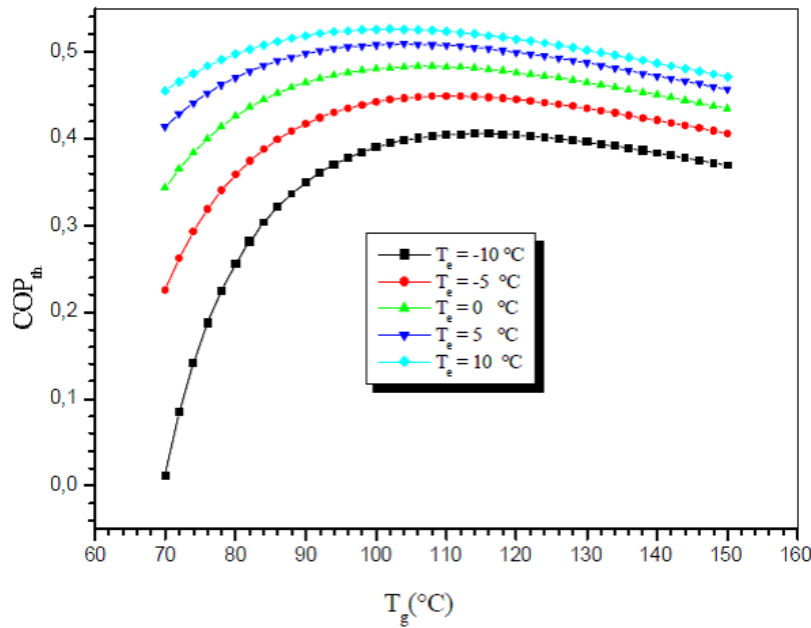


FIGURE 3.36: Influence de la température d'évaporation sur le COP_{th} selon Chekirou WAS-SILA [2] ($T_c = 30^\circ C$, $T_a = 25^\circ C$ et $m_g = 5kg$)

R. E. Critoph [26] a montré que la température d'évaporation T_e dépend du type d'application souhaité. À titre d'exemple, pour le cas de la fabrication de glace, T_e peut être d'environ $-10^\circ C$; pour le conditionnement de l'air et le stockage de vaccins T_e peut être augmentée, respectivement à $5^\circ C$ et $8^\circ C$.

3.7.2 Influence du matériau de construction de l'adsorbeur

Le matériau de construction de l'adsorbeur doit être considéré comme un paramètre influençant la performance des systèmes de réfrigération par adsorption.

A cet effet une simulation avec différents matériaux a été faite afin de retenir celui optimal. La figure 3.37 montre l'évolution du COP_{th} obtenu pour le cuivre, l'aluminium, l'acier et le tungstène. Nous pouvons directement éliminer le tungstène étant donné que ce métal présente un prix élevé. De plus, étant donné que l'absorbeur est soumis à des pressions aussi bien basses qu'élevées, il est impératif qu'il soit totalement étanche. Afin de garantir l'étanchéité, l'absorbeur doit être assemblé au moyen de soudures. Nous pouvons donc également éliminer l'aluminium dont la soudabilité n'est pas optimale. Il reste donc l'acier et le cuivre. Au niveau des propriétés thermiques, le cuivre est le matériau le plus approprié, mais en raison de son prix élevé, nous devons également l'éliminer.

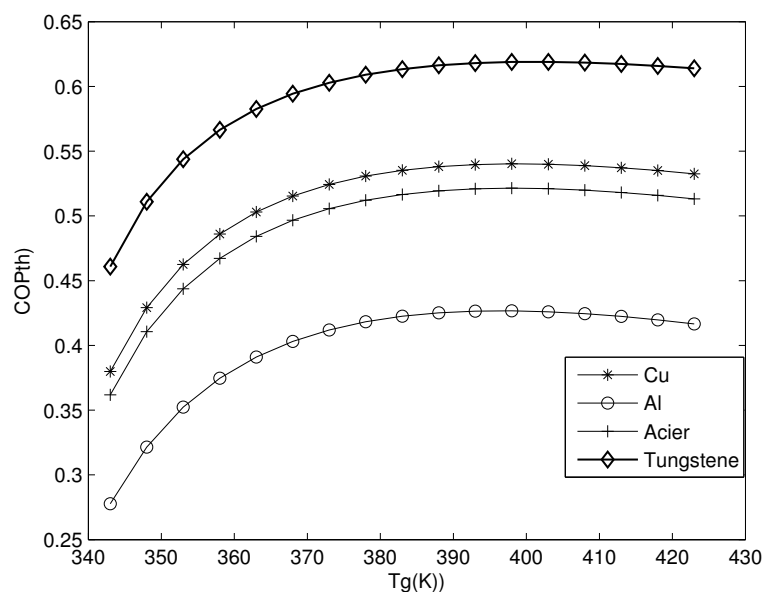


FIGURE 3.37: Effet du matériau de construction de l'adsorbeur sur le coefficient de performance thermique

La figure 3.38 montre que la chaleur sensible Q_2 des parties métalliques de l'adsorbeur augmente en fonction du matériau de construction de celui-ci.

En effet, plus la chaleur spécifique est faible, plus la chaleur sensible nécessaire pour le chauffage des parties métalliques est faible.

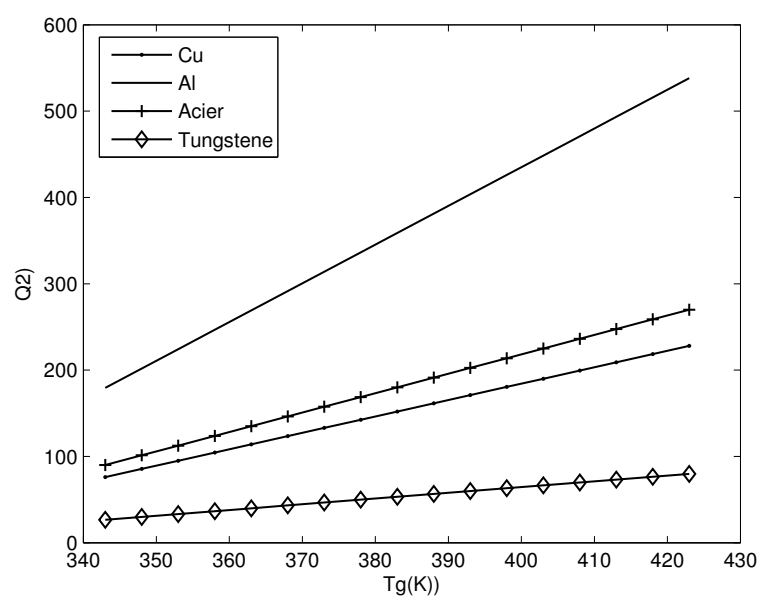


FIGURE 3.38: Effet du matériau de construction de l'adsorbeur sur la chaleur sensible

Le matériau de construction de l'adsorbeur n'a aucun effet sur la quantité de froid produite à

L'évaporateur Q_f (figure 3.39). Ceci est prévu théoriquement par l'équation (3.16), où il n'apparaît aucune relation entre Q_f et Cp_g .

Enfin, nous pouvons dire que les matériaux qui possèdent des basses chaleurs spécifiques conduisent à des bonnes performances. Cependant, il faut que ces matériaux soient compatibles avec les fluides frigorigènes utilisés. À titre d'exemple, malgré que le cuivre donne des bonnes performances, il ne peut être utilisé avec l'ammoniac comme fluide frigorigène [2].

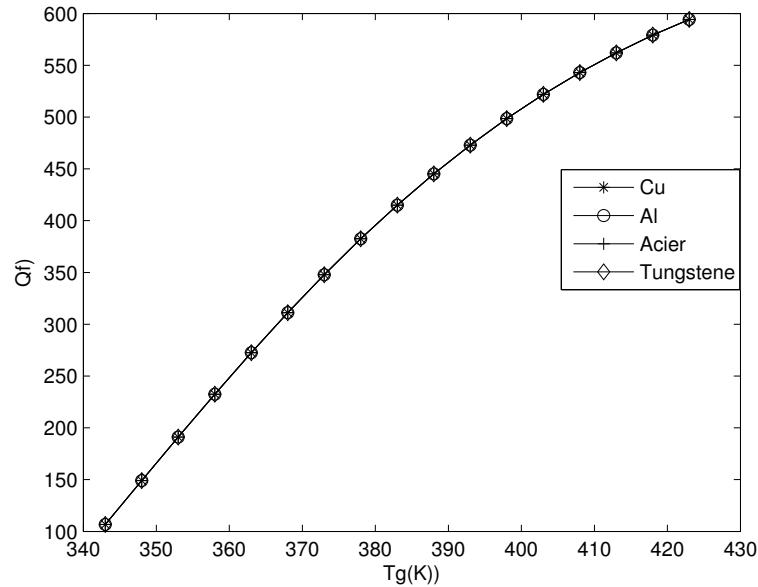


FIGURE 3.39: Effet du matériau de construction de l'adsorbeur sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f .

De cette simulation, nous pouvons retenir que le critère de choix du matériau de construction de l'adsorbeur et la masse de ses parties métalliques doit être basé sur deux conditions dépendantes :

- il faut que le matériau soit compatible avec le fluide frigorigène.
- Il faut que la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbeur soit la plus basse que possible.

Cette dernière condition a été déjà trouvée par la simulation par Y. Teng *et al.* [5], où ils ont montré que l'augmentation du rapport entre la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbeur et celle de l'adsorbant entraîne une diminution des performances et cela est valable pour différentes valeurs de la température de régénération et d'évaporation. Les rapports donnés dans leur simulation étaient respectivement 0,5, 10, et 20.

Ces résultats sont illustrés dans la figure 3.40.

Dans notre étude, pour $m_g = 5kg$, $m_a = 1kg$ et l'acier comme matériau de construction, ce rapport est 2.67. Cependant, dans le système étudié par Chekirou WASSILA [2], ce rapport a été de 2.07.

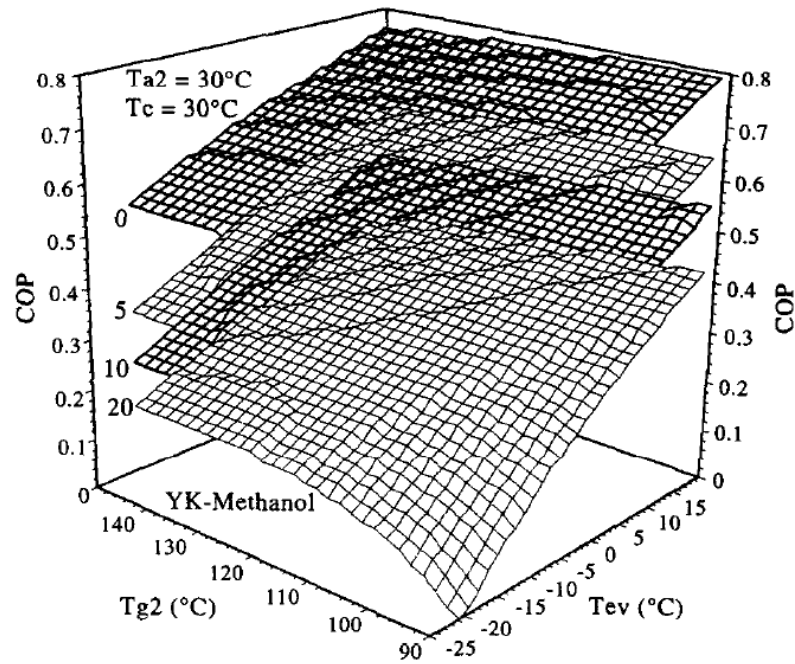


FIGURE 3.40: Influence de la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbueur sur le coefficient de performance thermique COP_{th} selon Y. Teng *et al.* [5], pour le couple charbon actif YK/méthanol ($T_a = T_c = 30^\circ\text{C}$)

Nous présentons à la figure 3.41 les résultats obtenus par Chekirou WASILA [2].

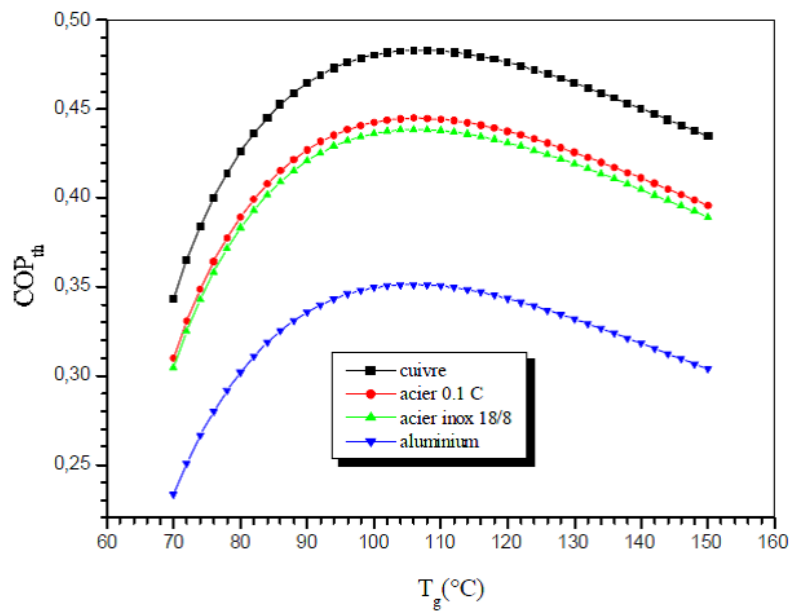


FIGURE 3.41: Influence de la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbueur sur le coefficient de performance thermique COP_{th} selon Chekirou WASSILA [2], pour le couple charbon actif /méthanol ($T_a = 25^\circ\text{C}$, $T_e = 0^\circ\text{C}$, $T_c = 30^\circ\text{C}$, $m_g = 5\text{kg}$)

3.7.3 Influence du paramètre n de l'équation de Dubbinin-Asthavov

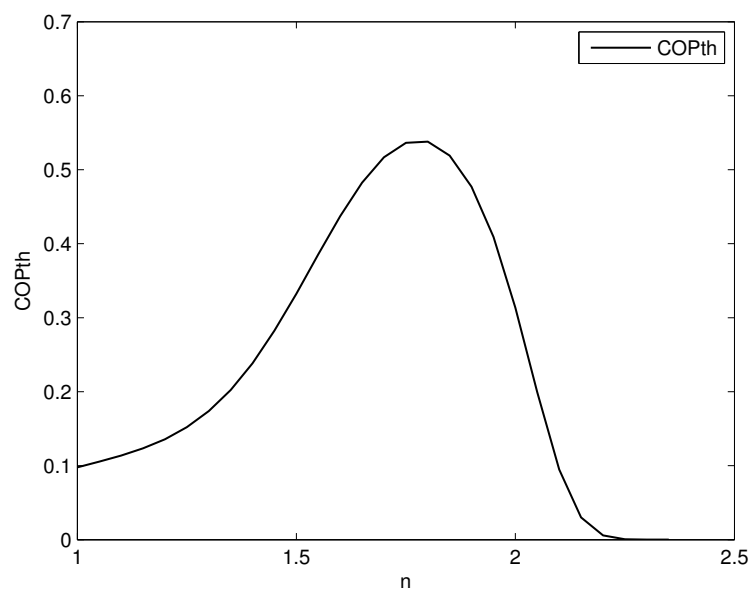


FIGURE 3.42: Influence de n sur le coefficient de performance thermique

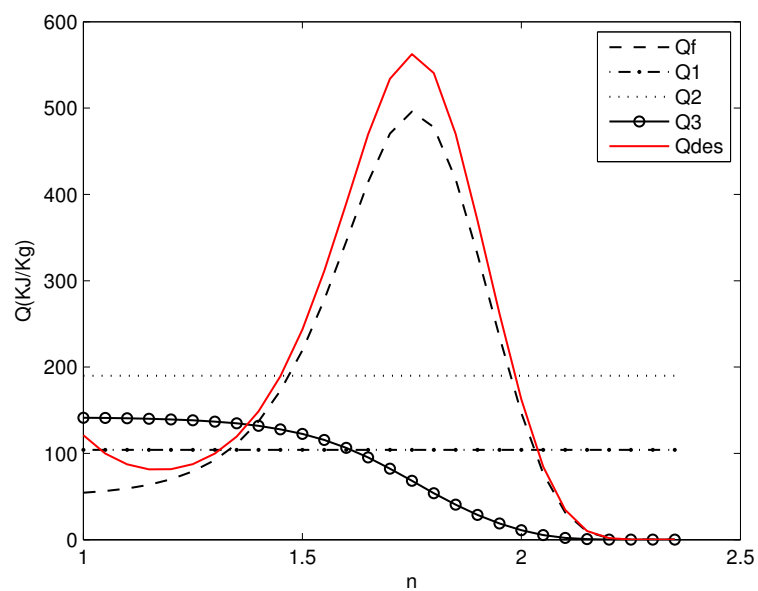


FIGURE 3.43: Influence de n sur les différentes chaleurs sensibles

3.7.4 Étude comparée des couples utilisés dans la réfrigération solaire à adsorption.

En adoptant l'algorithme défini précédemment, une estimation du coefficient de performance du cycle thermodynamique des réfrigérateurs solaires à adsorption solide, en fonction des caractéristiques physico-chimiques du couple d'adsorption et des conditions d'utilisation est présentée.

Cinq couples silicagel-eau, zéolite-eau, Charbon Actif Méthanol, Charbon Actif éthanol, et Charbon Actif –Ammoniaque ont été considérés. Les paramètres utilisés dans cette simulation sont : Le cuivre est utilisé comme matériaux de construction de l'adsorbeur, sa masse est $m_g = 5\text{kg}$ et sa chaleur spécifique est $C_{p_g} = 0.380\text{KJ/kg.K}$.

TABLE 3.1: Paramètres de Dubinin asthakov des différents couples

Couple	$w_0(l/kg)$	D	n	Référence
Silicagel-eau	0,350	6e-6	1,78	simulation
AC35-CH3OH	0,425	5,02e-7	2,15	M.PONS, PH GRENIER [9]
Zéolithe- eau	0,269	1,80e-7	2,25	J-J GUILLEMINOT
AC35-C2H5OH	0,439	1,60e-7	2,25	simulation
AC35-NH3	0,456	0,53e-4	1,49	simulation

Les propriétés thermodynamiques $P_s(T)$, $\rho(T)$, $L(T)$ et $C_{p_l}(T)$ des fluides utilisés sont obtenues par l'approximation polynomiale des fonctions thermodynamiques données par Polynomial Temperature-Property Relation [8]. Les Figures 3.44 et 3.45 montrent respectivement la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} et la quantité de froid Q_f produite à l'évaporateur en fonction de T_g .

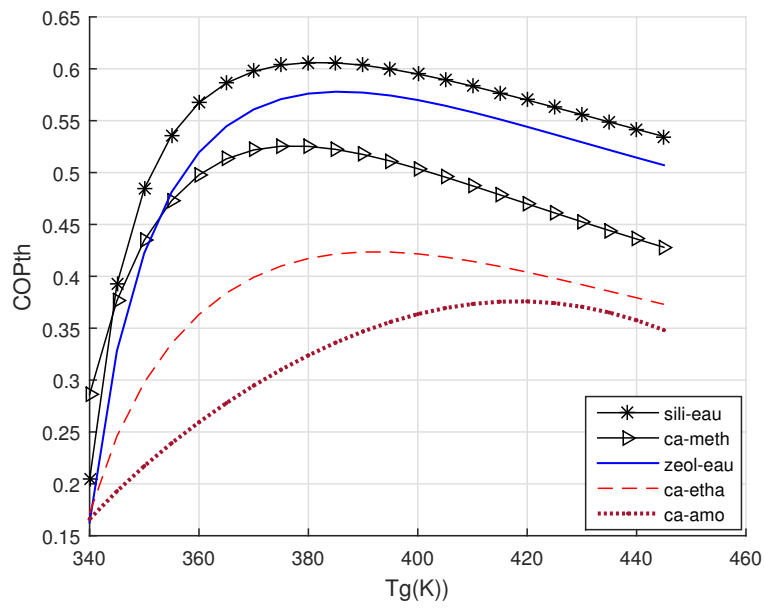


FIGURE 3.44: Variation du COP_{th} en fonction de la température de régénération pour les différents couples ($T_a = 298K$, $T_e = 278K$, $T_c = 303K$, $m_g = 5kg$)

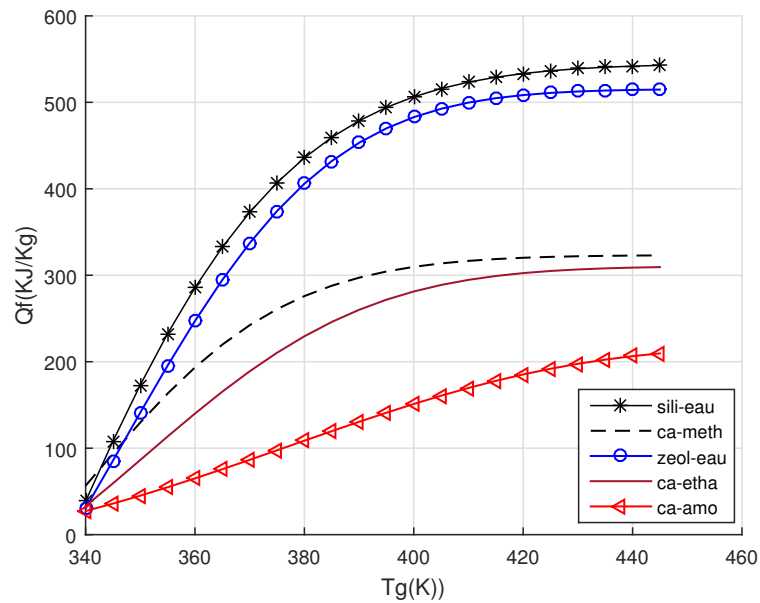


FIGURE 3.45: Variation de Q_f en fonction de la température de régénération pour les différents couples ($T_a = 298K$, $T_e = 278K$, $T_c = 303K$, $m_g = 5kg$)

Nous observons que pour les couples étudiés, le COP_{th} croît avec T_g jusqu'à un maximum atteint pour une température optimale notée $T_{g\max}$. Pour des températures supérieures à cette valeur le COP_{th} décroît. Les Figures 3.46 et 3.47 montrent respectivement la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} et la quantité de froid Q_f produite à l'évaporateur en fonction de T_c .

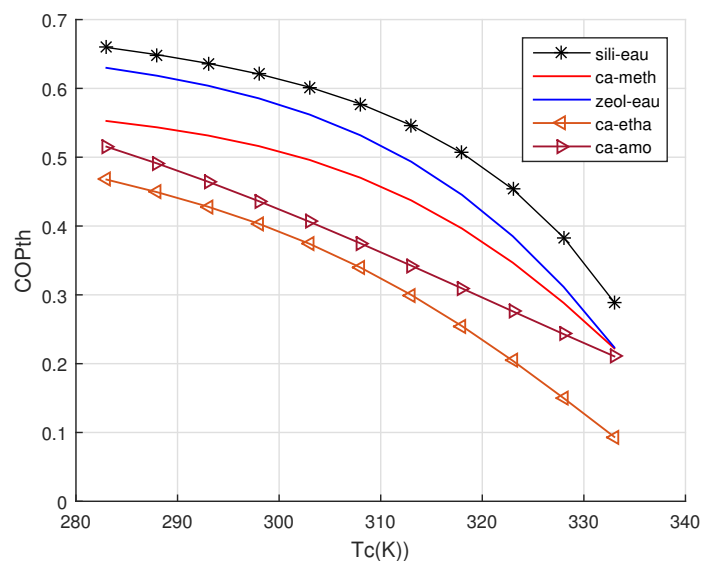


FIGURE 3.46: Variation du COP_{th} en fonction de la température de condensation pour les différents couples ($T_a = 303K$, $T_e = 278K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)

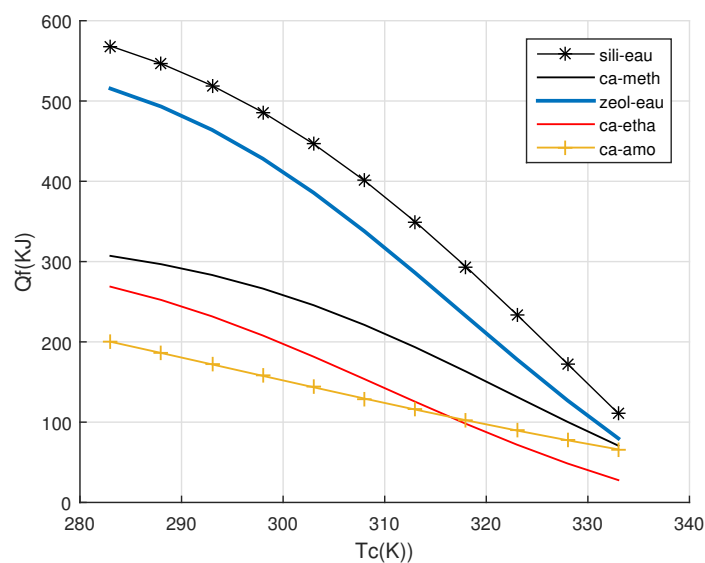


FIGURE 3.47: Variation de Q_f en fonction de la température de condensation pour les différents couples ($T_a = 303K$, $T_e = 278K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)

Nous observons que pour les couples étudiés, le COP_{th} décroît avec l'augmentation de T_c .

Les Figures 3.48 et 3.49 montrent respectivement la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} et la quantité de froid Q_f produite à l'évaporateur en fonction de T_a .

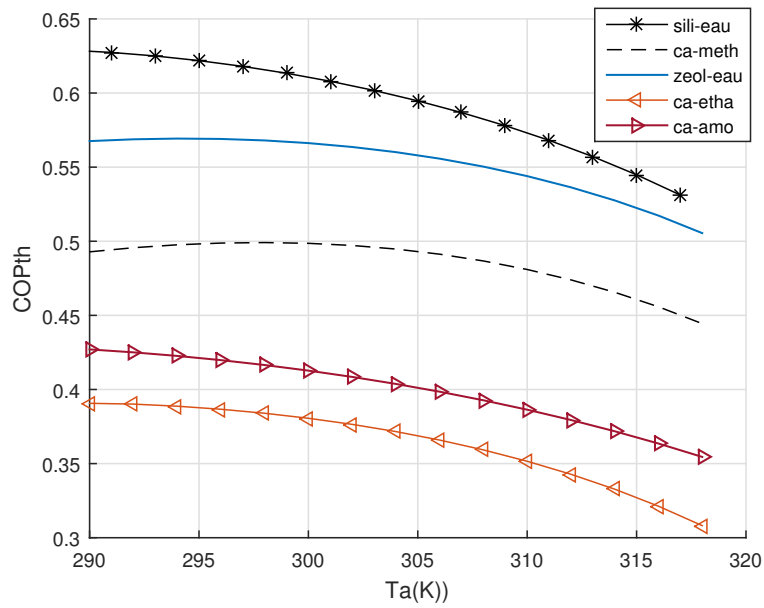


FIGURE 3.48: Variation du COP_{th} en fonction de la température d'adsorption pour les différents couples ($T_c = 303K$, $T_e = 278K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)

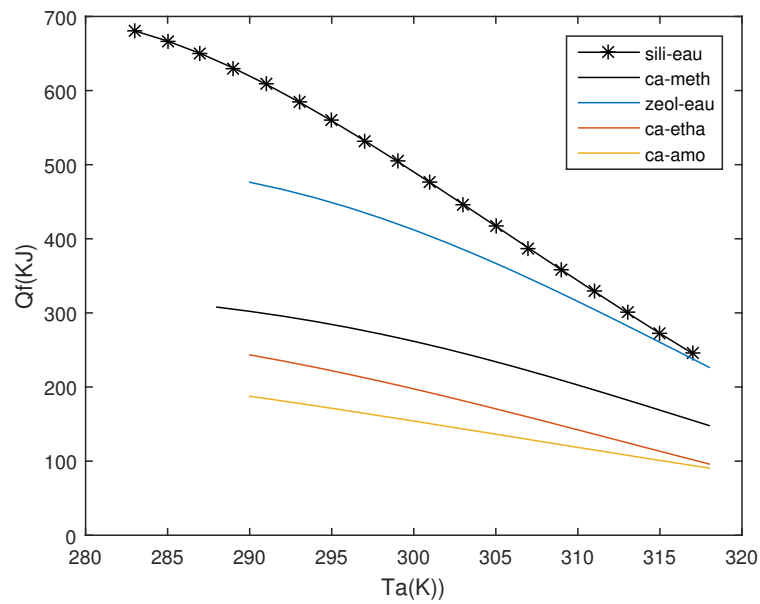


FIGURE 3.49: Variation de Q_f en fonction de la température d'adsorption pour les différents couples ($T_c = 303K$, $T_e = 278K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)

Nous observons que pour tous les couples étudiés, l'augmentation de la température d'adsorption T_a entraîne une diminution du COP_{th} et de Q_f .

Les Figures 3.50 et 3.51 montrent respectivement la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} et la quantité de froid Q_f produite à l'évaporateur en fonction de T_e .

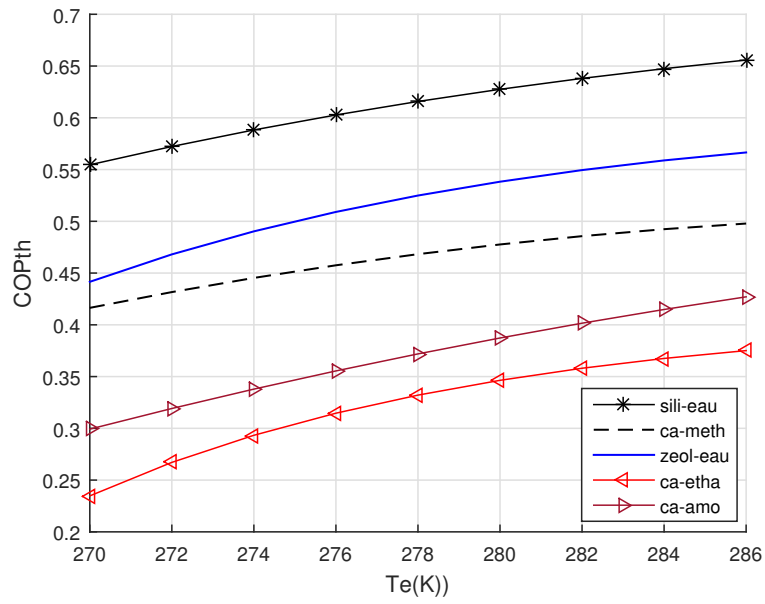


FIGURE 3.50: Variation du COP_{th} en fonction de la température d'évaporation pour les différents couples ($T_a = 298K$, $T_c = 303K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)

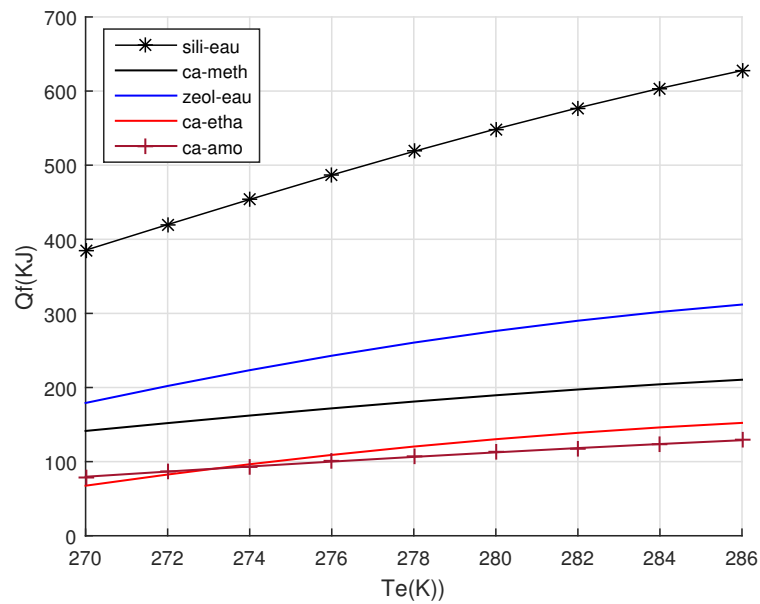


FIGURE 3.51: Variation de Q_f en fonction de la température d'évaporation pour les différents couples ($T_a = 298K$, $T_c = 303K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)

Il apparait pour tous les couples une augmentation du COP_{th} et de la quantité de froid Q_f produite à l'évaporateur lorsque la température d'évaporation T_e augmente. Les Figures 3.52 et 3.53 montrent respectivement la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} et la quantité de froid Q_f produite à l'évaporateur en fonction de n .

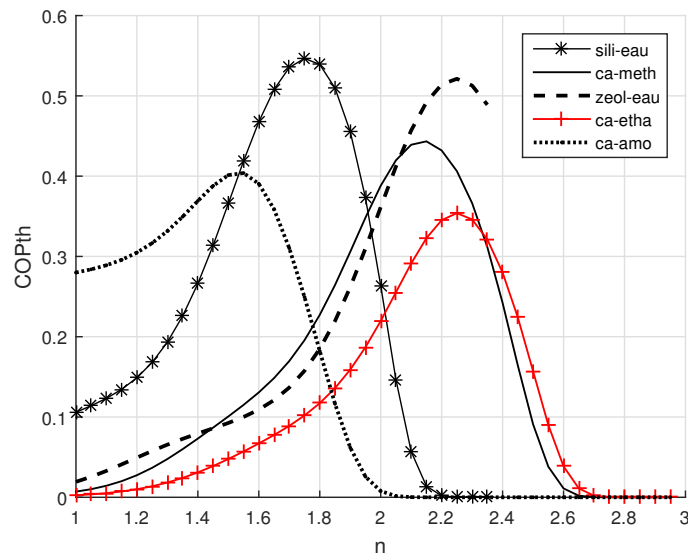


FIGURE 3.52: Variation du COP_{th} en fonction du paramètre n de Dubbinin pour les différents couples ($T_a = 303K$, $T_e = 278K$, $T_c = 303K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)

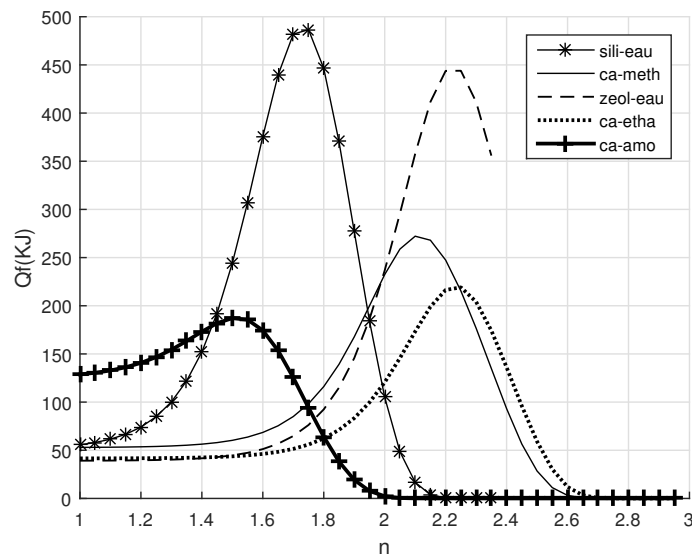


FIGURE 3.53: Variation de Q_f en fonction du paramètre n de Dubbinin pour les différents couples ($T_a = 303K$, $T_e = 278K$, $T_c = 303K$, $T_g = 373K$, $m_g = 5kg$)

Ces courbes traduisent le fait que pour chaque couple, il existe une valeur optimale du paramètre n de Dubinin-astakhov. Les résultats obtenus montrent que les couples silicagel-eau et zéolite-eau présentent de meilleures rendements pour des températures d'évaporation supérieures à $5^{\circ}C$ dans les conditions climatiques du Burkina et sont donc appropriés pour la conservation de vaccins. Par contre, pour des températures d'évaporation inférieures à $5^{\circ}C$ les couples charbon actif-méthanol et charbon actif-éthanol présentent les meilleures performances thermiques. Ces

derniers sont indiqués dans la fabrication de la glace ou le refroidissement à basse température. A.Adell [12] a conclu que le gel de silice est nettement plus performant que la zéolithe dans le domaine de température d'utilisation du froid supérieur à 0°C en comparant les couples silicagel-eau et zéolithe-eau. En outre on observe que pour chaque couple, il existe une valeur optimale du paramètre n de Dubinin astakhov. Ces valeurs sont données dans le tableau ci dessous 3.2

TABLE 3.2: Paramètre n de Dubinin Astakhov obtenu pour les différents couples étudiés

	silicagel-eau	zéolithe-eau	charbonactif-méthanol	charbonactif-ammoniaque	charbon actif-éthanol
n	1,78	2,3	2,15	1,55	2,25

Conclusion

Dans ce chapitre, où nous avons établi un modèle prédictif des performances de la machine frigorifique à adsorption. Ce modèle, basé sur l'utilisation des équations d'état (adsorbant/adsorbat) à l'équilibre thermodynamique, traduit en programme Matlab pour simuler le cycle complet sous différentes conditions opératoires, différents couples adsorbant/adsorbat et différentes propriétés thermiques de l'adsorbeur tel que sa masse et sa nature (son matériau de construction). Les résultats obtenus par ce modèle ont montré que la performance de la machine traduite par le coefficient de performance thermique, dépend fortement de plusieurs paramètres, parmi lesquels nous pouvons citer :

- Les températures de fonctionnement du cycle (température de condensation, d'évaporation, d'adsorption et de régénération).

En effet, pour des températures d'adsorption, de condensation et d'évaporation fixées, nous avons montré l'existence d'un coefficient de performance thermique optimal, correspondant à une température de régénération optimale dans l'adsorbeur. Cependant la quantité de froid produite à de l'évaporateur continue de croître. L'augmentation de la température de condensation et d'adsorption entraîne une diminution de la performance thermique. Par contre, l'augmentation de la température d'évaporation conduit à une augmentation de la performance thermique de la machine.

- Les propriétés de l'adsorbeur telle que sa masse et la nature du matériau qui le compose ont une grande influence sur l'efficacité de la machine.

Une bonne performance exige une faible capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbeur et une compatibilité de ces dernières avec l'adsorbat utilisé pour éliminer la corrosion.

L'étude de la cinétique d'adsorption a également montré que le taux d'adsorption décroît en fonction de la température pour un temps t donné.

Modélisation dynamique du procédé

Sommaire

4.1 Cinétique de transfert de masse	101
4.1.1 Modèle d'équilibre	102
4.1.2 Modèle de cinétique interne du premier ordre (LDF)	102
4.1.3 Modèle de diffusion	103
4.2 Transfert de chaleur et de masse	104
4.2.1 Modélisation mathématique du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire	104
4.2.2 Coefficient de performance solaire COP_s	111
4.3 Résultats Numériques avec COMSOL et discussions	112
4.3.1 Résultats Numériques	112
4.3.2 Discussions	117

Dans une machine frigorifique solaire à adsorption, le réacteur représente l'élément le plus sensible de point de vue énergétique. L'accroissement des performances de la machine est conditionné par la qualité de transfert thermique dans ce dernier. Le caractère dynamique de fonctionnement des cycles à adsorption et la faible conductivité thermique de l'adsorbant, font que le réacteur de la machine est à tout instant dans un état transitoire et non uniforme. Donc, les propriétés du milieu réactif (adsorbant/adsorbat) dépendent fortement du temps et de la localisation. Une modélisation est donc développée dans ce chapitre pour simuler le fonctionnement dynamique du système. Cette modélisation prendra en compte le comportement dynamique des réacteurs, des grandeurs thermiques du système et l'évolution des conditions climatiques (température de l'air extérieur, ensoleillement et vitesse du vent). Les objectifs de cette modélisation sont :

- Prévoir le comportement du procédé de production de froid en fonction des conditions climatiques réelles.
- Dimensionner les différents composants du procédé de façon plus fine que celle du modèle à l'équilibre.
- Prévoir les performances du système.

Nous présentons d'abord des différents modèles existants dans la littérature sur la cinétique de transfert de masse. Notre choix s'est porté sur le modèle de cinétique interne du premier ordre, où la quantité de matière adsorbée est celle donnée par l'isotherme de Dubbinin Astakhov.

4.1 Cinétique de transfert de masse

La cinétique d'adsorption d'un gaz par un solide poreux constitue un facteur important dans le fonctionnement d'une machine à adsorption. En effet, le transfert de chaleur induit à l'intérieur du milieu poreux un transfert de masse. Ainsi, les zones (couches) les plus chaudes vont désorber de l'eau qui ira s'adsorber sur des zones (couches) plus froides [1, 71]. Cette migration de masse contribue au transfert thermique et influence la distribution de température dans le sens d'une plus grande homogénéité [1]. Le transfert de chaleur dans le milieu poreux induit un transfert de masse, qui lui même affecte le mécanisme de transfert de chaleur. Ce type de couplage entre le transfert de chaleur et de masse connu sous le nom de « thermograviduct effet ». En considérant ces phénomènes suscités, il est nécessaire de décrire avec précision la cinétique de transfert de masse. Ce phénomène a été traité par un grand nombre de modèles simplifiés. Il peut se faire par différents mécanismes. Il dépend des propriétés physiques et géométriques du milieu poreux telles que la dimension des pores ou la concentration d'adsorbat. Dans ce chapitre, nous présentons les modèles couramment utilisés :

4.1.1 Modèle d'équilibre

Ce modèle considère une grande vitesse de diffusion de la matière dans les pores. Dans ce cas, on peut écrire qu'à chaque instant t , la quantité de matière en phase adsorbée $m(t)$ est celle donnée par l'isotherme

$$m(t) = m_e \quad (4.1)$$

L'étude de l'adsorption par une simulation basée sur un tel modèle a été effectuée par plusieurs auteurs pour différentes applications, en particulier [31, 89, 97–99] [44, 100–104], [38, 105–108]. Ce type de modèle est utilisé lorsqu'une recherche analytique de solutions aux équations régissant le phénomène d'adsorption est désirée.

4.1.2 Modèle de cinétique interne du premier ordre (LDF)

Partant du fait que la cinétique n'est plus instantanée mais est dépendante du gradient de masse existant entre la masse actuelle de la phase adsorbée m et celle à l'équilibre m_e , l'équation régissant la cinétique s'écrit :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = K(m_e - m(t)) \quad (4.2)$$

Puisque le gradient est supposé linéaire, ce modèle porte le nom de LDF (Linear Driving Force). Ce model est largement utilisé par différents auteurs [1, 48, 109–117]. La constante K de l'équation (4.2), représente le coefficient de transfert de masse effectif à l'intérieur des pores. La définition de ce coefficient nécessite la connaissance des différentes conditions qui limitent la cinétique (diffusion moléculaire à haute pression, diffusion de Knudsen à basse pression [53]). En générale, une approche simplifiée est utilisée, elle consiste à prendre pour K la valeur :

$$K = \frac{15D_e}{R_p^2} \quad (4.3)$$

R_p est le rayon de la particule d'adsorbant. D_e est la diffusivité effective, elle varie avec la température conformément à l'équation d'Arrhenius [109] :

$$D_e = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

Où : E_a représente l'énergie d'activation du processus de diffusion. D_0 est un facteur pré-exponentiel L'équation régissant la cinétique de transfert de masse s'écrit finalement sous la forme :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{15D_0}{r^2} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (m_e - m) \quad (4.5)$$

Jury a montré que cette représentation est bonne pour des temps t vérifiant l'équation 4.6 [46] :

$$\frac{D_e t}{r^2} \geq 0,1 \quad (4.6)$$

En outre, la simplicité du modèle LDF fait qu'il reste le plus utilisé pour la représentation et la modélisation de la cinétique d'adsorption[118].

4.1.3 Modèle de diffusion

Il faut noter que la diffusion interne d'une molécule dans un système poreux résulte de plusieurs mécanismes qui dépendent principalement de la taille des pores et de la concentration de l'adsorbant. Parmi ces mécanismes, les principaux sont :

- La diffusion moléculaire, due aux collisions entre les molécules de gaz. Elle prédomine dans le cas des pores les plus grands et lorsque la concentration de l'adsorbat est élevée ;
- La diffusion de Knudsen qui résulte des collisions des molécules de gaz avec les parois des pores. Elle intervient lorsque la taille des pores diminue ;
- La diffusion de surface caractérisée par le déplacement des molécules adsorbées d'un site actif à un autre ;
- L'écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges qui caractérise le déplacement des molécules sous l'effet d'un gradient de pression ;

L'ensemble de ces phénomènes est généralement regroupé en un seul terme appelé coefficient de diffusion interne effectif qui dépend fortement de la structure interne du milieu poreux. Selon l'importance de l'un ou l'autre de ces mécanismes de diffusion, plusieurs modèles simplifiés représentent la cinétique de transfert de matière global entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. Citons par exemple les modèles suivants :

a) Cas où le transfert externe est dominant : Le bilan de matière entre le flux à travers la couche limite externe et l'accumulation dans le grain, donne :

$$\frac{3}{R_p} K (C - C_p) = \frac{\partial m}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (4.7)$$

Avec : R_p est le rayon de la particule.

K est le coefficient de transfert de masse dans la couche limite.

C est la concentration de la phase gazeuse.

C_p est la même concentration à la surface du grain.

ε_p est la porosité intragranulaire.

b) Cas où la diffusion de surface est dominante : Dans ce cas, le bilan de matière sur le gaz, le grain et la couche limite entourant le grain est donné par :

$$D_s \left(\frac{\partial^2 m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial m}{\partial r} \right) = \frac{\partial m}{\partial t} \quad (4.8)$$

Avec : D_s est la diffusivité de surface.

r est l'abscisse à l'échelle de la particule.

c) Cas où la diffusion macro-poreuse est dominante : C'est le cas où la diffusion de surface ne contribue que faiblement au transport de matière. L'équation de transfert de masse est alors donnée par :

$$D_e \left(\frac{\partial^2 C_P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_P}{\partial r} \right) = \frac{\partial m}{\partial t} + \varepsilon_P \frac{\partial C_P}{\partial t} \quad (4.9)$$

D_e est la diffusivité effective. L.Yong et K. Sumathy [46] ont effectué une analyse de différents modèles de la cinétique de transfert de matière et une comparaison des trois modèles (équilibre, LDF et diffusion) a été faite par Chahbani et al. [119] dans une étude numérique sur l'effet de la cinétique de transfert de masse sur la performance d'une pompe à chaleur à adsorption. Il ressort que pour le modèle de diffusion, la prise en compte des différents effets des phénomènes de transfert de masse est complexe du fait de leur nombre et de la complexité de la géométrie des grains d'adsorbant. De plus, la théorie LDF est largement employée pour la modélisation numérique des colonnes d'adsorption, aussi a-t-elle été retenue pour cette étude.

4.2 Transfert de chaleur et de masse

Dans l'étude du cycle frigorifique à l'état d'équilibre thermodynamique, l'application du premier principe de la thermodynamique a permis de déterminer ses performances. Cependant, une telle analyse ne donne aucune conclusion sur la distribution de température, de masse et de pression au sein du réacteur solaire, ce qui impose une étude des problèmes de transfert de chaleur et de masse dans des conditions non isothermes. Plusieurs études se sont penchées sur l'analyse de ces phénomènes. Ces études sont essentiellement basées sur l'analyse expérimentale appuyée par des modèles théoriques simplifiés. Parmi ces études nous pouvons citer :

- L'étude réalisée par Meunier et al., [120], qui considèrent la température comme uniforme dans le réacteur, sa valeur étant la moyenne des températures des faces avant et arrière.
- Le modèle de transferts couplés de chaleur et de masse proposé par Hajji et Khalfouni [121, 122], en supposant que ces transferts sont localement en équilibre thermique.

4.2.1 Modélisation mathématique du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire

Le réacteur solaire que nous allons simuler (figure 4.1) se trouve dans une machine frigorifique à adsorption. Il est relié alternativement à un condenseur et à un évaporateur par des vannes (figure 1.7 chap. 1). Il s'agit d'un boîtier renfermant un diffuseur qui consiste en un grillage disposé sous la forme de triangle. Dans ce dispositif, un triangle sur deux est rempli d'adsorbant, tandis que les autres restent libres afin de permettre le passage de l'adsorbat. Ce dispositif est plus facile à fabriquer et est souvent utilisé dans des pays en voie de développement. Il est également moins cher et nécessite moins de soudures, tout en gardant une performance quasi

identique. Il est constitué d'une isolation arrière et latérale et d'une couverture transparente. Les réacteurs solaires utilisés dans les machines frigorifiques solaires à adsorption, sont construits selon le même concept que les capteurs solaires plans simples disponibles dans le commerce pour le chauffage de l'eau sanitaire. Cependant, les tubes de cuivres dans lesquels circule l'eau par ces capteurs commerciaux sont ici remplacés par des un grillage en cuivre contenant un mélange réactif (silicagel/eau). Le chauffage du réacteur solaire s'effectue par l'énergie solaire, cette dernière est convertie en chaleur sur la face avant du réacteur, ce flux de chaleur à son tour est transmis par conduction aux parties métalliques des grilles en cuivre et par conséquent au milieu réactif. Le processus de transfert de chaleur et de masse dans ce milieu poreux dans

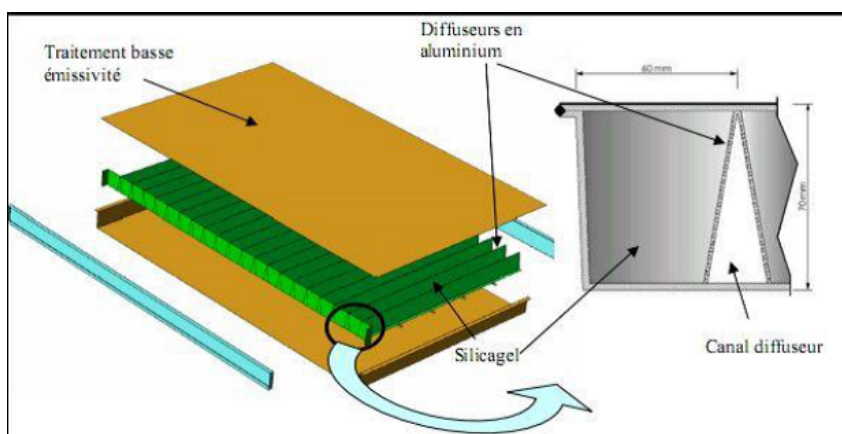


FIGURE 4.1: Schéma du réacteur solaire étudié



FIGURE 4.2: Schéma du capteur solaire étudié

l'adsorbeur peut être décrit comme suit :

4.2.1.1 Hypothèses du modèle

Nous utilisons plusieurs hypothèses simplificatrices pour les équations régissant le processus de transfert de chaleur et de masse dans l'adsorbeur :

1) Les trois phases (solide, adsorbée et gazeuse) sont considérées comme étant, en chaque point, en équilibre thermodynamique, ce qui permet de ne définir qu'une température unique équivalente T pour ces trois phases et de remplacer le milieu réactif par un milieu continu équivalent caractérisé donc par une conductivité thermique équivalente k ;

- 2) Compte tenu du faible débit du méthanol, le transfert de chaleur convectif dans la phase vapeur est négligé ;
- 3) Les pertes de charge sont négligeables dans le milieu poreux, donc à chaque instant t , la pression du méthanol est uniforme dans le réacteur, mais elle peut cependant varier au cours du temps ($gradP \neq 0$) ;
- 4) Résistance au transfert de masse dans les micro et les macro - pores et dans les espaces interstitielles négligeable ;
- 6) Exception de l'adsorbat, les propriétés physiques de l'adsorbant et les parois métalliques de l'adsorbeur sont considérées constantes ;
- 7) On néglige les pertes des parois latérales du réacteur solaire.

4.2.1.2 Bilan thermique et massique du réacteur

Notre modélisation du capteur consiste à le diviser en deux parties distinctes comme le montre la figure 4.3.

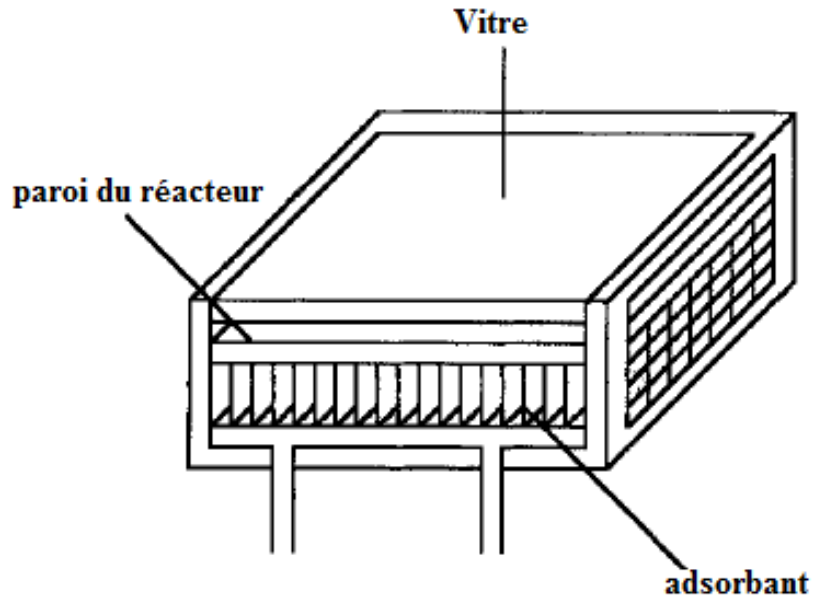


FIGURE 4.3: Modélisation du capteur solaire étudié

- Bilan d'énergie au niveau de la vitre

Les différents échanges de chaleur au niveau de la couverture vitrée du réacteur sont schématisés sur la figure 4.4.

Le bilan thermique sur la vitre soumise au rayonnement est donné par :

$$(m.C_p)_v \frac{dT_v}{dt} = \alpha_g IS + S(h_r + h_c)(T - T_v) + S(h_{ra} + h_{ca})(T_{amb} - T_v) \quad (4.10)$$

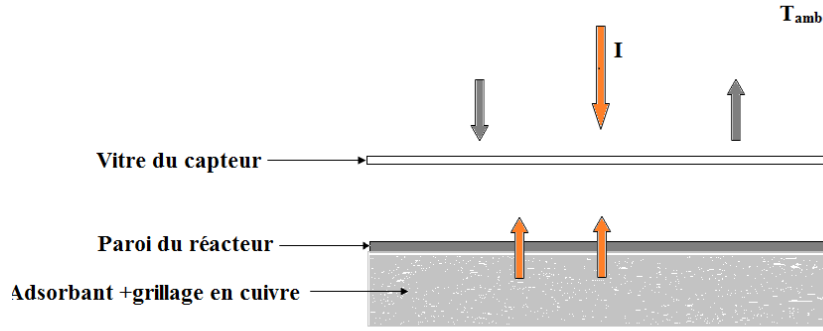


FIGURE 4.4: Bilan d'énergie au niveau de la vitre

h_r et h_c sont respectivement les coefficients de transfert de chaleur par rayonnement et par conduction entre la vitre et les parties métalliques de l'adsorbeur. h_{ra} et h_{rc} sont respectivement les coefficients de transfert de chaleur par rayonnement et par conduction entre la vitre et le milieu ambiant.

T_{amb} est la température ambiante et T , celle du milieu réactionnel.

I est le rayonnement solaire par unité de temps et par unité de surface.

S est la surface du capteur et α_g le coefficient d'absorption de la vitre.

- Bilan de d'énergie et de masse du milieu réactionnel

Le comportement transitoire des températures dans le milieu réactif est traduit par l'équation de conservation d'énergie, qui s'écrit à l'instant t par l'équation suivante :

$$(m_a C_{p_a} + m_a m_a C_{p_l} + m_g C_{p_g}) \frac{\partial T}{\partial t} = I S \eta_c + (h_r + h_c) S (T_v - T) + Q(t) \quad (4.11)$$

$Q(t)$ représente le terme temporel source de chaleur provenant de la chaleur d'adsorption (ou de désorption).

C_{p_a} représente la chaleur spécifique de l'adsorbant.

C_{p_l} représente la chaleur spécifique de l'adsorbat.

C_{p_g} représente la chaleur spécifique du matériau métallique.

m_a est la masse de l'adsorbant.

m_g est la masse du matériau métallique.

η_c représente le rendement du capteur solaire, calculé linéairement à chaque pas de temps en fonction de la puissance d'ensoleillement et de l'écart de température entre le capteur et l'air extérieur. Cette approximation du rendement réel des capteurs est de la forme[7] :

$$\eta_c = \Psi - \Theta \frac{T - T_{amb}}{I} \quad (4.12)$$

Où : Ψ est le rendement optique du capteur. Θ le coefficient de perte thermique globale du capteur en face avant, arrière et latérale. La valeur de ces coefficients a été estimée grâce aux valeurs de rendement pour des capteurs solaires commerciaux par des constructeurs. Pour notre modélisation nous considérons $\Psi = 0.75$ et $\Theta = 0.043 W/(m^2.K)$.

L'équation de transfert de masse est obtenue en tenant compte les deux hypothèses 3 et 4 :

$$m_a \frac{\partial m}{\partial t} = Q' \quad (4.13)$$

Q' représente le terme source de masse d'adsorption (ou de désorption), est relié avec la chaleur isostérique d'adsorption par l'équation suivante :

$$Q = Q_{isost} Q' = Q_{isost} m_a \frac{\partial m}{\partial t} \quad (4.14)$$

Donc, l'équation générale de conservation d'énergie combinée à l'équation de conservation de masse devient :

$$(m_a C p_a + m \cdot m_a C p_l + m_g C p_g) \frac{\partial T}{\partial t} = I S \eta_c + (h_r + h_c) S (T_v - T) + Q_{isost} m_a \frac{\partial m}{\partial t} \quad (4.15)$$

Il faut noter que :

- Pendant la phase de désorption

$$Q(t) = +Q_{isost} m_a \frac{\partial m}{\partial t} \quad (4.16)$$

où

$$Q_{isost} > 0$$

et

$$\frac{\partial m}{\partial t} < 0$$

Ce qui signifie que durant cette phase de désorption $Q(t)$ représente un terme de puit.

- Pendant la phase d'adsorption

$$Q(t) = -Q_{isost} m_a \frac{\partial m}{\partial t} \quad (4.17)$$

où

$$Q_{isost} < 0$$

et

$$\frac{\partial m}{\partial t} > 0$$

Donc $Q(t)$ durant l'adsorption, représente un terme de source. Nous utilisons le modèle de Dubinin-Astakhov comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre II, pour le calcul de la masse ad-

sorbée en fonction de la température et de la pression. Nous rappelons ici la principale équation de ce modèle :

$$m = w_0 \rho(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right] \quad (4.18)$$

où

$$m = m_0 \times \exp \left[-k \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \right] \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = m_0 \times \left(-\frac{k \times n}{T_s} \right) \times \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^{n-1} \times \exp \left[-k \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^n \right] \quad (4.20)$$

La différentiation de l'équation 4.18 conduit à :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = n D m T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \left[\frac{d \ln P}{dt} - \frac{Q_{isost} dT}{RT^2 dt} \right] \quad (4.21)$$

Par substitution de l'équation 4.21 dans l'équation 4.15, on obtient l'équation finale de transfert de chaleur et de masse dans le milieu réactif :

$$\left(m_a C p_a + m . m_a C p_l + m_g C p_g + \frac{b Q_{isost}^2}{RT^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = I S (\eta_c) + (h_r + h_c) S (T_v - T) + Q_{isost} b \frac{d \ln P}{dt} \quad (4.22)$$

avec

$$b = m_a n D m T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \quad (4.23)$$

- Conditions initiales

À l'instant initial, nous prenons pour hypothèse une répartition uniforme de la température dans tout le réacteur égale à la température ambiante au lever de soleil. La pression est supposée égale à la pression d'évaporation et correspond à la pression de saturation à la température d'évaporation. Par conséquent, la masse adsorbée initiale est égale à $m(T_{amb}, P_e)$

$$T(t = 0) = T_{amb} \quad (4.24)$$

$$P(t = 0) = P_e = P_s(T_e) \quad (4.25)$$

$$m = m(T_{amb}, P_e) \quad (4.26)$$

$$T_v(t = 0) = T_{amb} \quad (4.27)$$

- Détermination des coefficients de transfert

Les coefficients de transfert sont donnés par Melkon Tather et Ayse Erdem-Senatalar [123].

$$h_r = \frac{\sigma (T_v + T) (T_v^2 + T^2)}{[(1/\varepsilon_v) + (1/\varepsilon_g)]} \quad (4.28)$$

$$h_c = 1.65 + 0.025 (T - T_v) \quad (4.29)$$

$$h_{ra} = \varepsilon_v \sigma (T_v + T_{amb}) (T_v^2 + T_{amb}^2) \quad (4.30)$$

$$h_{ca} = 5.7 + 3.8V \quad (4.31)$$

Où V est la vitesse du vent, σ la constante de Stefan-Boltzmann, ε_v et ε_g sont respectivement l'émissivité de la vitre et l'émissivité des parois métalliques de l'adsorbent.

- Condition sur la pression

Il faut rappeler que pendant les phases isostériques (phase de chauffage isostérique et de refroidissement isostérique), le réacteur est isolé sur lui-même, la variation de la masse totale d'eau adsorbée dans le réacteur solaire est nulle. Cette condition s'exprime par

$$\frac{\partial m}{\partial t} = 0 \quad (4.32)$$

Dans ce cas l'équation générale pendant ces deux phases s'écrit :

$$(m_a C_{p_a} + m \cdot m_a C_{p_l} + m_g C_{p_g}) \frac{\partial T}{\partial t} = IS(\eta_c) + (h_r + h_c) S (T_v - T) \quad (4.33)$$

Par contre pendant la période de désorption-condensation ou évaporation-adsorption, la pression dans le capteur est imposée par celle du condenseur ou de l'évaporateur. Ceci permet de simplifier l'équation générale de transfert de chaleur et de masse durant les deux phases isobariques à l'équation suivante :

$$\left(m_a C_{p_a} + m \cdot m_a C_{p_l} + m_g C_{p_g} + \frac{b Q_{isost}^2}{RT^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = IS(\eta_c) + (h_r + h_c) S (T_v - T) \quad (4.34)$$

Finalement :

L'équation 4.10 donnant la température de la vitre peut se mettre sous la forme :

$$A_1 \frac{dT_v}{dt} = B_1 * I(t) + C_1 * (T - T_v) + D_1 * (T_{amb}(t) - T_v) \quad (4.35)$$

Avec :

$A_1 = (m \cdot C_p)_v$	$B_1 = \alpha_g S$	$C_1 = S(h_r + h_c)$	$D_1 = S(h_{ra} + h_{ca})$
-------------------------	--------------------	----------------------	----------------------------

Celle du milieu réactionnelle T équation 4.34 devient :

$$A_2 \frac{dT}{dt} = B_2 * I(t) + C_2 * (T_v - T) \quad (4.36)$$

Avec :

$A_2 = m_a C_{p_a} + m \cdot m_a C_{p_l} + m_g C_{p_g} + \frac{b Q_{isost}^2}{RT^2}$	$B_2 = S * \eta_c$	$C_2 = (h_r + h_c) * S$	$D_2 = 0$
--	--------------------	-------------------------	-----------

La température du condenseur est mise sous la forme :

$$A_3 \frac{dT_c}{dt} = B_3 + C_3 * (T - T_c) \quad (4.37)$$

avec :

$A_3 = M_c C p_c$	$B_3 = m_v L_v$	$C_3 = h_c * S$	$D_3 = 0$
-------------------	-----------------	-----------------	-----------

L'équation différentielle donnant la masse adsorbée se met sous la forme :

$$A_4 \frac{dm}{dt} = B_4 + C_4 * \frac{dT}{dt} \quad (4.38)$$

Avec :

$A_4 = 1$	$B_4 = DmT^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} * \frac{d \ln P}{dt}$	$C_4 = -nDmT^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} * \frac{Q_{isost}}{RT^2}$	$D_4 = 0$
-----------	--	--	-----------

Les équations de transfert de chaleur au niveau de la vitre, de l'adsorbant, du condenseur et du transfert de masse (équation 4.35 à 4.38) ainsi que de la pression sont des équations différentielles du premier ordre, couplées à coefficients non linéaires.

La méthode de résolution du système d'équations qui décrit le comportement transitoire du réacteur solaire est purement numérique. Pour cela nous utilisons le logiciel COMSOL pour la résolution. Les données climatiques c'est à dire l'irradiation et la température ambiante journalière sont importées dans le programme.

COMSOL Multiphysics est une plate-forme logicielle générale qui autorise la modélisation et la simulation des phénomènes physiques à l'aide de méthodes numériques avancées. COMSOL Multiphysics permet de coupler des physiques "simples" ou d'étudier des phénomènes multiphysiques.

Ce logiciel de simulation multiphysique dispose d'un certain nombre d'interfaces physiques prédéfinies pour le flux de fluide et les phénomènes de transfert de chaleur avancés. Les propriétés des matériaux, les termes sources et les conditions aux limites peuvent toutes être des fonctions arbitraires des variables dépendantes. Les paramètres du matériau et les conditions initiales sont spécifiés à l'aide de fonctions dans un certain nombre d'interfaces physiques. Chaque interface physique forme une ou plusieurs équations différentielles et conditions initiales à partir de ces paramètres. Ensuite, le logiciel recueille toutes les équations et les conditions initiales formulées par les interfaces physiques en un seul grand système d'équations différentielles et de conditions initiales.

Les équations 4.35 à 4.38 sont définies en utilisant l'interface d'équations aux dérivées partielles de COMSOL. Les détails de cette modélisation sont donnés dans l'annexe E.

4.2.2 Coefficient de performance solaire COP_s

On définit le coefficient de performance solaire COP_s d'une machine frigorifique solaire par le rapport entre la quantité de froid produite au niveau de l'évaporateur et l'énergie solaire totale

incidente pendant une journée complète [123–128].

$$COP_s = \frac{Q_f}{I_t * S} \quad (4.39)$$

Avec

$$I_t = \int_{\text{lever-du-soleil}}^{\text{coucher-du-soleil}} I(t) dt S \quad (4.40)$$

S = surface du capteur et $I(t)$ est le rayonnement solaire instantané. Q_f est donnée par l'équation 3.17

4.3 Résultats Numériques avec COMSOL et discussions

4.3.1 Résultats Numériques

Nous présentons dans cette partie les résultats de la modélisation dynamique. La résolution des équations de la modélisation a permis de déterminer le comportement transitoire de l'adsorbent. Ainsi la série de figure 4.5 à 4.12 montre la distribution des variables d'état au sein du réacteur solaire du 22/02/2015 au 29/02/2015. Les données relatives au rayonnement solaire et la température ambiante sont mesurées expérimentalement et importées dans le programme de calcul. Sur ces courbes nous obtenons donc la température de la vitre, la température au sein du capteur, la température du condenseur et de la pression dans le capteur.

Les courbes donnant la masse cyclée simulée pour ces jours sont apposées à celles expérimentales et sont montrées sur les figures 5.17 à 5.23

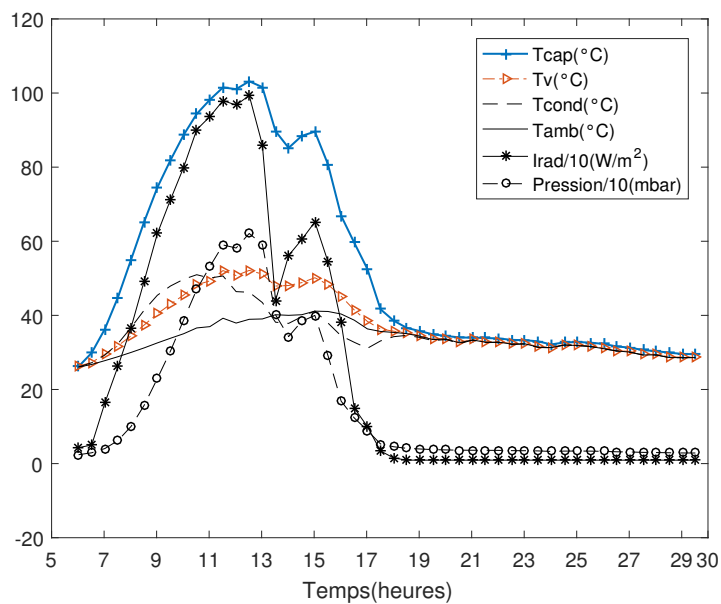


FIGURE 4.5: Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 22-04-2015

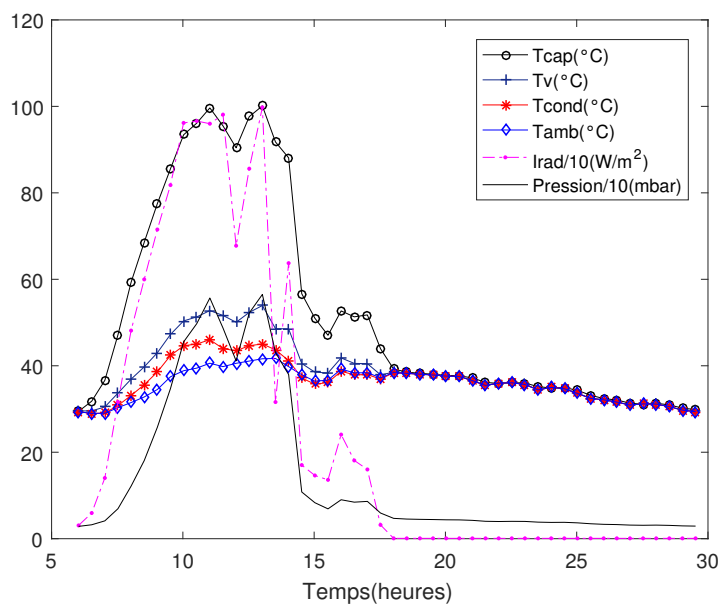


FIGURE 4.6: Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 23-04-2015

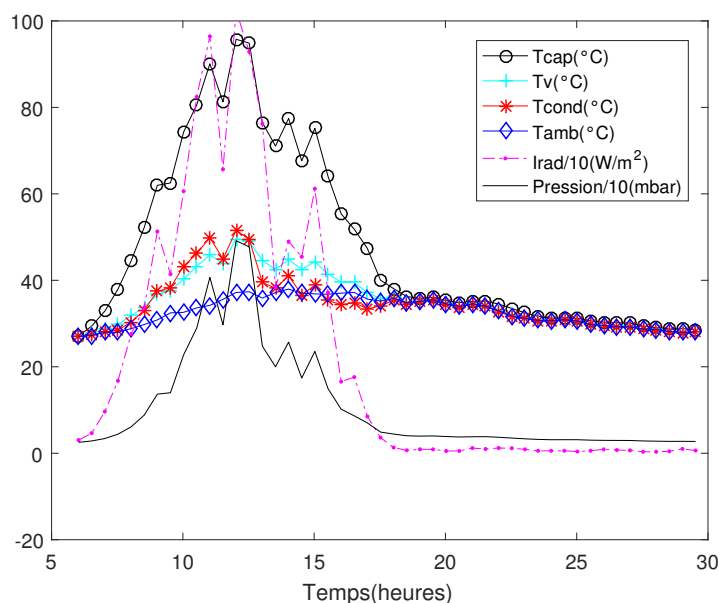


FIGURE 4.7: Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 24-04-2015

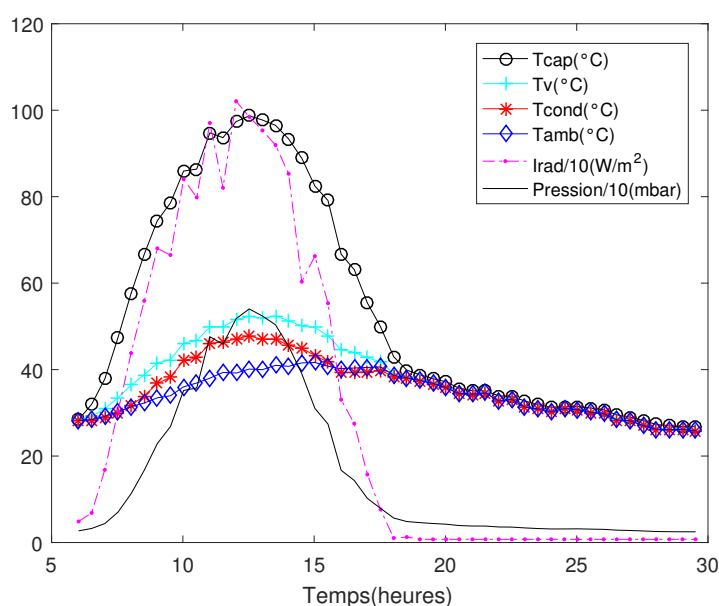


FIGURE 4.8: Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 25-04-2015

Sur ces différentes figures (4.5 à 4.12), nous observons les mêmes phénomènes avec quelques variations pour certains jours. Ainsi, la courbe du rayonnement global montre que l'ensoleillement croît à partir de 6h et atteint un maximum de $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ entre 12 h et 13 h puis décroît jusqu'à la fin d'après midi vers 18 h où il est nul.

La température du capteur, initialement égale à la température ambiante suit la même allure que celle de l'irradiation. La température maximale atteinte par le capteur est de 100°C . Après

le pic, la température de l'adsorbant décroît avec la diminution du niveau d'intensité du rayonnement solaire. La nuit, la température de l'adsorbant est égale à la température ambiante. La température de la vitre suit également la même allure que celle de l'adsorbant mais avec un maximum d'environ 55°C.

Les courbes de la pression dans le capteur montrent que la pression augmente avec la température du capteur. Pour une valeur initiale d'environ 5mbar elle atteint un maximum de 50mbar vers 10 h et présente un plateau oscillant légèrement jusqu'à 14h pour revenir à la valeur initiale vers 18 h. Cette oscillation est liée celle de la température de l'adsorbant, qui est influencée par des passages nuageux et à des fluctuations de la vitesse du vent.

Les courbes de la température ambiante et celle du condenseur présentent les mêmes allures. Sur ces courbes nous observons une augmentation progressive en début de journée jusqu'à atteindre un maximum vers 13 h-14 h puis décroît à la température de 30°C. On note cependant que la température maximale du condenseur est plus élevée que celle de l'ambiance.

Les courbes obtenues pour les dates du 27-04-2015, du 28-04-2015 et du 30-04-2015 présentent des pressions maximales faibles comparées à celles des autres jours. Cela est dû au faible niveau d'ensoleillement de ces jours.

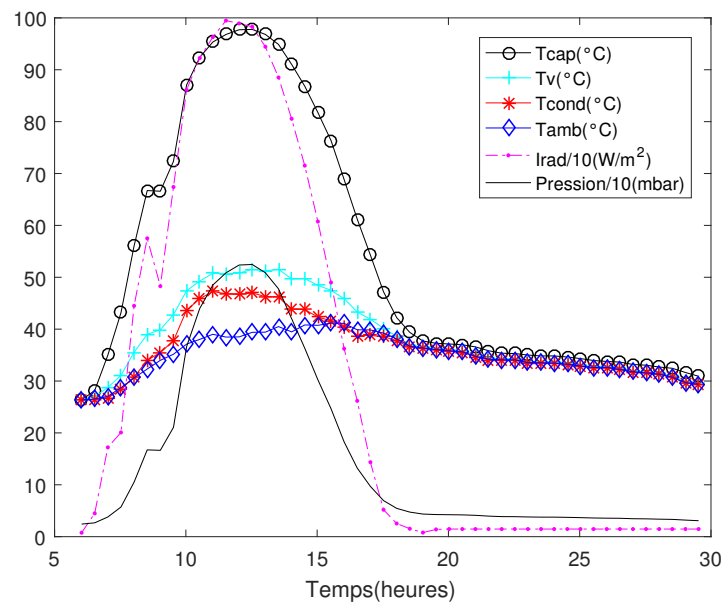


FIGURE 4.9: Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 26-04-2015

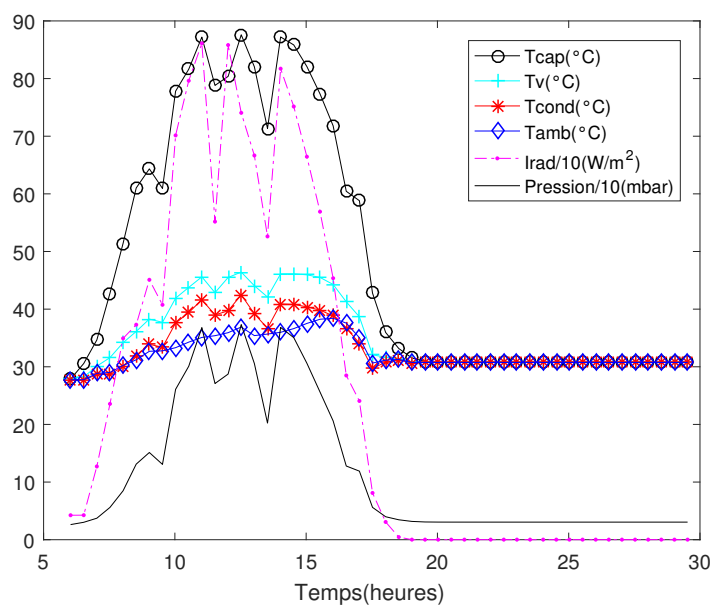


FIGURE 4.10: Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 27-04-2015

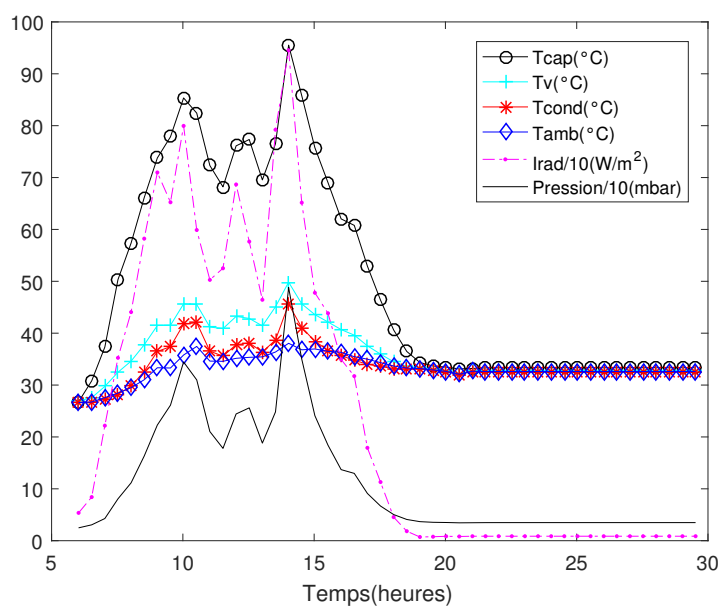


FIGURE 4.11: Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 28-04-2015

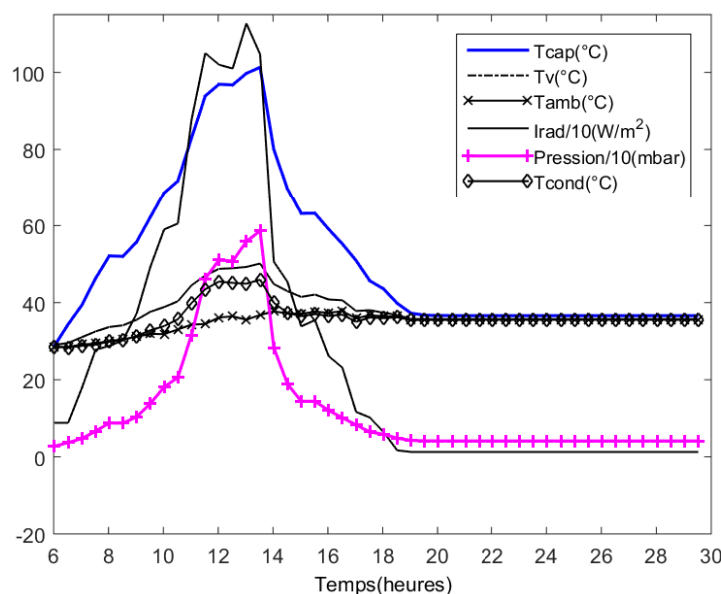


FIGURE 4.12: Profil des températures, de la pression et de l'irradiation du 29-04-2015

4.3.2 Discussions

Les courbes montrent que la pression suit l'évolution de l'irradiation et que la valeur minimale de la pression dans l'installation, pour chaque nuit, est presque identique à celles de la nuit précédente. Les courbes d'évolution des températures de la vitre et de l'adsorbant montrent que, la température maximale atteinte par la vitre est de l'ordre de 50°C tandis-que celle de l'adsorbant contenu dans le capteur, est de l'ordre de 100°C, ce qui signifie qu'une grande partie de l'énergie solaire est transformée en chaleur dans le capteur. En outre la température maximale atteinte par l'adsorbant est inférieure à la température seuil de décomposition du méthanol qui est de l'ordre de 120°C. Donc, il n'y a pas de risque de dégradation du méthanol.

L'évolution de la température du condenseur à air pour les séquences, donnée par les figures 4.5 à 4.12 se confond à celle de la température ambiante, sauf pour la période de désorption où l'écart entre la température du condenseur et celle de l'ambiance peut atteindre 14°C pendant cette phase. Cet écart dépend de la quantité désorbée et des conditions climatiques de la journée. En effet, la température atteinte par le condenseur durant la phase de désorption dépend de la vitesse du vent du jour concerné. La différence entre la température de condensation et la température ambiante montre la capacité de transfert de chaleur du condenseur. Pour des systèmes utilisant des températures de condensation faibles, le méthanol gazeux peut être condensé complètement, ce qui améliore la désorption du méthanol du lit d'adsorbant.

La masse de méthanol cyclée obtenue pour ces différents jours est utile pour le calcul de la quantité de froid produite à l'évaporateur et qui intervient dans le calcul du COP_s . Les résultats des COP_s simulés sont présentés dans le tableau 5.1

Conclusion

A la suite des résultats de la phase de modélisation, on peut remarquer que les évolutions globales attendues pour les différents paramètres pressions, températures et masses adsorbées sont respectées. Les hypothèses de calcul sont donc globalement acceptables. Le rayonnement solaire incident et la température ambiante sont des paramètres importants affectant la performance des systèmes de refroidissement par adsorption solaire. En conséquence, l'incorporation de valeurs précises de ces deux paramètres dans la procédure de calcul est extrêmement pertinente pour une prédiction plus réaliste de la performance du système. Pour ce qui est des températures en particulier, les allures des courbes données par la modélisation nous semblent coller très bien avec la réalité. Il en est de même des masses adsorbées en général calculées à partir de l'équation de Dubinin et Astakhov.

Simulation et étude expérimentale

Sommaire

5.1 Composants de la machine frigorifique solaire à adsorption	120
5.1.1 Le Capteur plan	121
5.1.2 Le Condenseur	122
5.1.3 L'évaporateur et la chambre froide	123
5.1.4 Problèmes rencontrés	125
5.2 Résultats expérimentaux	126
5.2.1 Résultats expérimentaux sur le dispositif du CEAS	126
5.2.2 Résultats expérimentaux sur le dispositif de l'IRSAT	135
5.2.3 Discussions	150
5.3 Synthèse des Résultats sur les dispositfs du CEAS et de l'IRSAT	151

5.1 COMPOSANTS DE LA MACHINE FRIGORIFIQUE SOLAIRE À ADSORPTION

il s'agit dans cette partie de mesures expérimentale réalisées sur trois dispositifs suivi de discussions. Dans un premier temps, nous allons étudier une machine frigorifique solaire à adsorption fabriquée dans le cadre du projet de coopération de l'ULB et l'Université de Ouagadougou. Ce projet vise premièrement à répondre à la demande en énergie des pays en voie de développement en apportant une étude du problème et la réalisation pratique sur place. Deuxièmement, il vise à mettre en place un prototype qui servira d'une part de support à l'enseignement et à la recherche à l'Université de Ouagadougou et d'autre part, d'offrir un prototype qui sera utilisé par le Programme Elargi de Vaccination (PEV) pour le déploiement d'un tel système au sein de dispensaires médicaux reculés. Dans un deuxième temps nous présenterons les résultats des mesures effectuées sur le dispositif du Centre Ecologique Albert Schweitzer(CEAS). Enfin nous terminerons par les mesures expérimentales effectuées sur le dispositif de l'IRSAT.

5.1 Composants de la machine frigorifique solaire à adsorption

La maquette de la machine à froid tritherme à adsorption a été conçue et réalisée dans le cadre du projet de coopération ULB-UO. Il a consisté à reproduire le prototype à l'université Ouagadougou suivi par des tests sous conditions réelles. Le couple étudié est le silicagel-eau mettant en jeu une réaction physique. Le schéma de l'appareillage est illustré sur la figure 5.1.

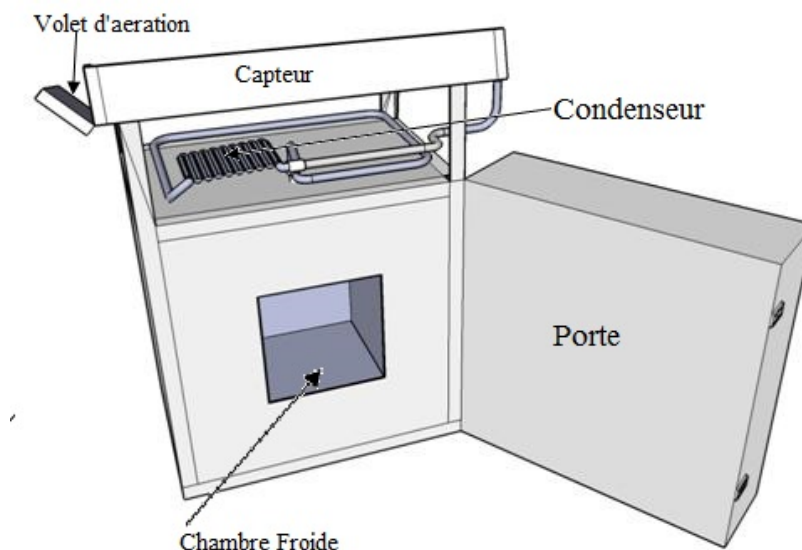


FIGURE 5.1: Schéma complet du réfrigérateur.

5.1.1 Le Capteur plan

Les dimensions qui ont été utilisées pour l'absorbeur sont $0,95m \times 0,95m \times 0,022m$. Le choix de travailler avec une surface de $0,95m \times 0,95m$ plutôt que $1m^2$ se justifie par des facilités au niveau de la construction.

En effet, les tôles d'acier disponibles sur le marché sont de $1m$ sur $2m$, or la paroi inférieure de l'absorbeur et ses parois latérales doivent être découpées en une seule pièce. De plus, la surface choisie permet d'obtenir des temps de désorption adéquats par rapport à l'ensoleillement. Au niveau de l'épaisseur de l'absorbeur, le choix de $2,2\text{ cm}$, permet de mettre $7kg$ de silicagel. En effet, on peut difficilement travailler avec des épaisseurs inférieures à $2cm$ pour des questions de réalisation pratique. En tenant compte de l'épaisseur de la mousse isolante ainsi que d'un espace d'air nécessaire à l'aération, les dimensions de la vitre ont été choisies à $1,12m \times 1,12m$.

La longueur des tôles est donc de $1,14m$ afin de tenir compte de l'épaisseur des joints qui soutiennent la vitre. Enfin, la hauteur du capteur est de $17,5\text{ cm}$ afin d'inclure au sein de celui-ci de la mousse isolante, deux couches d'air, l'absorbeur ainsi que la vitre.

Il s'agit d'un parallélépipède rectangle fait avec des tôles d'acier d'épaisseur de $2mm$ (figure 5.2). Le grillage est quant à lui en inox de $2mm$ d'épaisseur. Il doit permettre de réaliser une trentaine de bandes de $90cm$ de long qui seront pliées en leur milieu pour avoir un angle intérieur de 70° . Les profils triangulaires ainsi obtenus doivent avoir une hauteur de $2,2cm$. Ces derniers sont illustrés à la figure 5.2. L'angle de 70° a été choisi pour des raisons pratiques et de telle sorte qu'il soit supérieur à l'angle minimum de pliure de 51° . Ensuite, chacun de ces profils est rempli de silicagel.



FIGURE 5.2: decoupe tole2

5.1 COMPOSANTS DE LA MACHINE FRIGORIFIQUE SOLAIRE À ADSORPTION

Un bouchon de diamètre intérieur $2,2\text{ cm}$ et de diamètre extérieur $2,6\text{ cm}$ est également nécessaire pour relier l'absorbeur au reste du cycle frigorifique, par l'intermédiaire d'un tuyau en cuivre (figure 5.3).

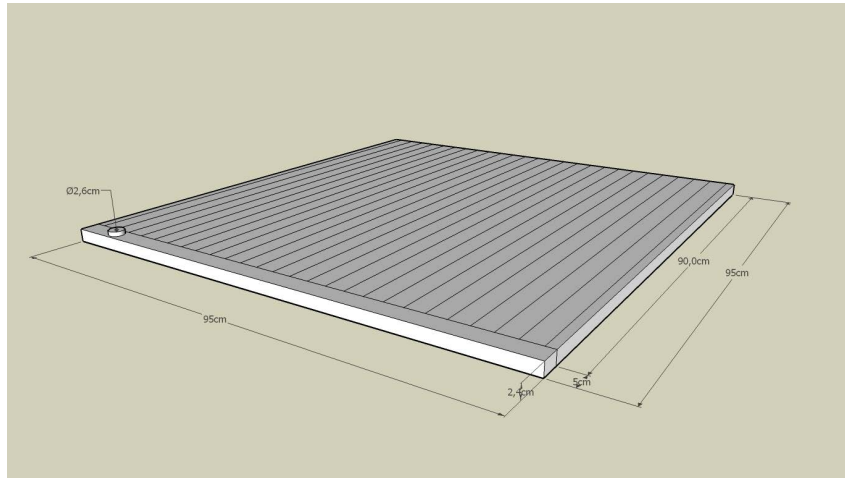


FIGURE 5.3: Plan de l'absorbeur

Le plan du capteur-adsorbeur est indiqué par la figure 5.4

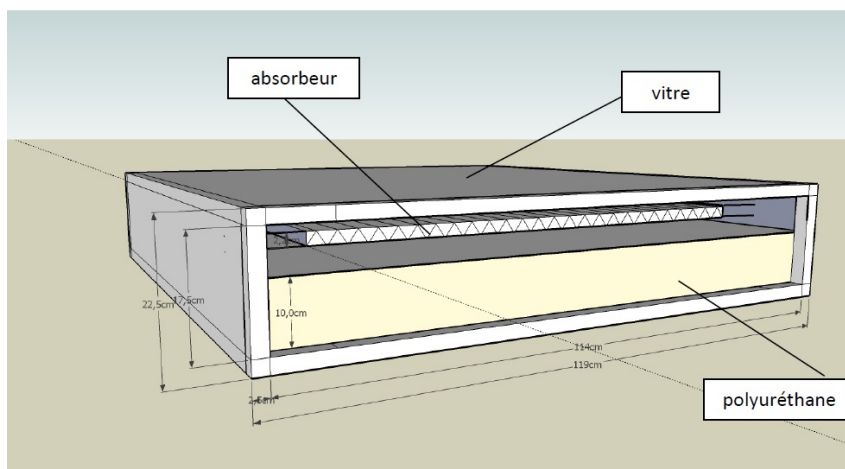
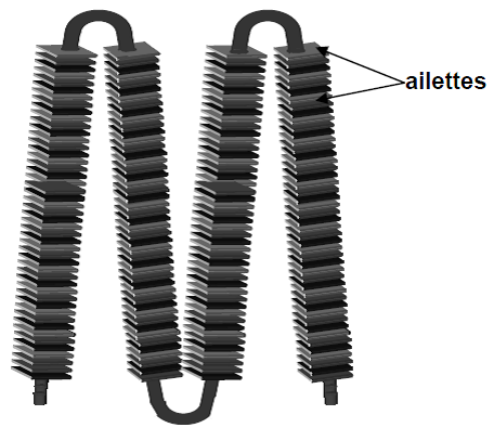


FIGURE 5.4: Plan du capteur

5.1.2 Le Condenseur

Le condenseur à air, réalisé (figures 5.5) est constitué de 4 tubes en cuivre de longueur $5,2\text{ m}$, d'épaisseur de 1 mm et de diamètre intérieur 26 mm . Il contient 380 ailettes espacées de 10 mm . Chaque ailette en cuivre a une forme carrée de 100 mm de côté et d'épaisseur $0,5\text{ mm}$. La surface d'échange du condenseur est de $7,5\text{ m}^2$. Son volume est égal à $2,8\text{ l}$. Le condenseur est positionné dans l'installation frigorifique solaire de manière que le condensat s'écoule, par l'un des orifices, facilement sous l'effet de la gravité, vers l'évaporateur (figures 5.5(b)).



(a) Schéma du condenseur à air

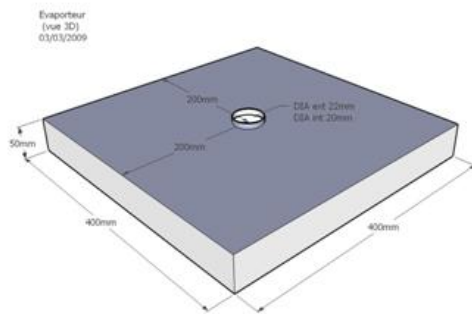


(b) Photo du condenseur à air

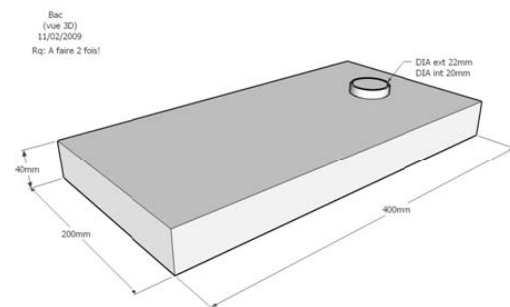
FIGURE 5.5: Le condenseur à air.

5.1.3 L'évaporateur et la chambre froide

L'évaporateur est un simple parallélépipède rectangle en acier de $400 \times 400 \times 50 \text{ mm}$ (figure 5.6a) situé au-dessus d'un bahut intérieur, avec les bacs d'eau juste en-dessous. Les bacs d'eau (figure 5.6b) servent de réservoir de froid.



(a) Schéma de l'évaporateur



(b) Schéma d'un bac d'eau

FIGURE 5.6: Evaporateur et bac d'eau.

La surface de l'évaporateur fut choisie pour coïncider avec le volume utile : $40 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$. Les dimensions du bahut intérieur qui sont de $400 \times 400 \times 400 \text{ mm}$, définissent directement le volume utile du réfrigérateur (figure 5.7).

5.1 COMPOSANTS DE LA MACHINE FRIGORIFIQUE SOLAIRE À ADSORPTION

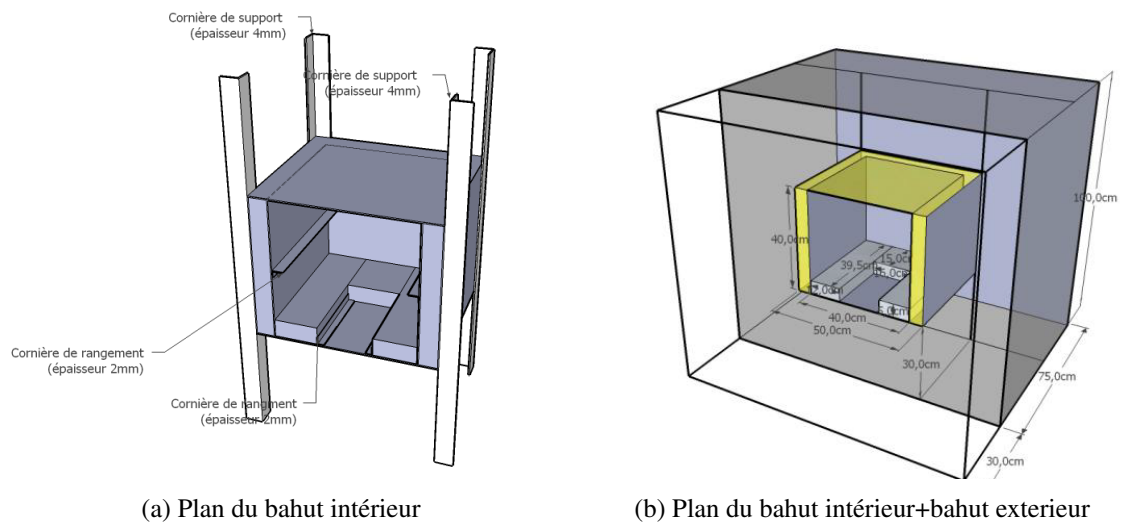


FIGURE 5.7: Plans du bahut intérieur.

L'ensemble bahut intérieur plus évaporateur et bac d'eau est enveloppé par un bahut extérieur de dimensions $1000 \times 1000 \times 700 \text{ mm}$ muni d'une porte de dimensions $1000 \times 1000 \times 300 \text{ mm}$

Un tuyau allant vers le condenseur se situe au milieu de la face supérieure de l'évaporateur, pour des raisons de cinétique.

La figure 5.8 montre la photo du réfrigérateur complet construit dans le cadre du projet de coopération ULB-UO.



FIGURE 5.8: Photo du réfrigérateur Belge

5.1.4 Problèmes rencontrés

Des tests effectués sur le réfrigérateur après conception ont donné des températures au niveau de l'évaporateur quasiment égales à la température ambiante. Ce qui a révélé des défauts de conception.

En effet l'étanchéité des soudures est essentielle dans la construction de l'absorbeur étant donné les pressions qui règneront à l'intérieur de ce dernier. Les soudures doivent donc être réalisées très proprement.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Résultats expérimentaux sur le dispositif du CEAS

5.2.1.1 Protocole expérimental.

Des capteurs de mesure ont été installés sur les différents composants de la machine afin de pouvoir déterminer :

- les grandeurs thermodynamiques (pression, température) ;
- les flux de volume dans l'unité (volume de méthanol) ;

Nous allons présenter une brève description technique des capteurs de mesure utilisés et du système d'acquisition des données.

Les capteurs de température

Nous disposons de thermocouples de type K de précision 1% pour mesurer les températures du système et l'irradiation. Ils ont été placés à des endroits précis du système [5.6](#).

- un thermocouple placé sur la surface extérieure du condenseur
- une mesure sur la surface extérieure du tube de générateur
- une mesure dans l'enceinte de réfrigérateur
- un thermocouple pour la mesure de l'irradiation solaire.
- un thermocouple pour la mesure de la température ambiante.

Les capteurs de pression

Le générateur est muni d'un équipement de contrôle restreint, constitué d'un manomètre mécanique indiquant la pression y régnant.

Un réservoir gradué recueillant le condensat permet de déterminer le volume d'adsorbat condensé.

Système d'acquisition des données

Un data logger de type Midi LOGGER GL200A and GRAPHTEC, système d'acquisition qui permet d'enregistrer les données



FIGURE 5.9: Photo du réfrigérateur du CEAS [6]

Toutes les grandeurs mesurées ont été enregistrées automatiquement sauf la masse condensée qui a été prélevée chaque heure.

5.2.1.2 Résultats

Nous présentons dans cette partie les résultats expérimentaux des séquences d'Avril 2015. Pour illustrer le fonctionnement du réfrigérateur dans le climat de Ouagadougou, nous avons effectué des mesures sur sept jours(22 au 28 avril).

Les figures 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 et 5.16 donnent respectivement pour ces jours, l'évolution :

- de l'irradiation solaire ;
- de la températures du condenseur et de l'ambiance ;

- de la pression dans l'installation ;
- de la températures de l'évaporateur ;
- de la températures du capteur solaire ;
- du volume de méthanol condensé.

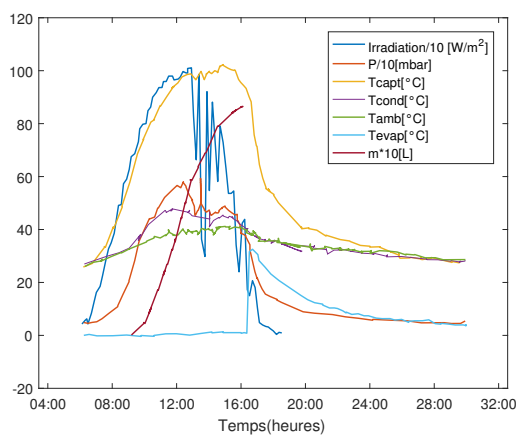


FIGURE 5.10: Distribution des températures dans le système 22-04-2015

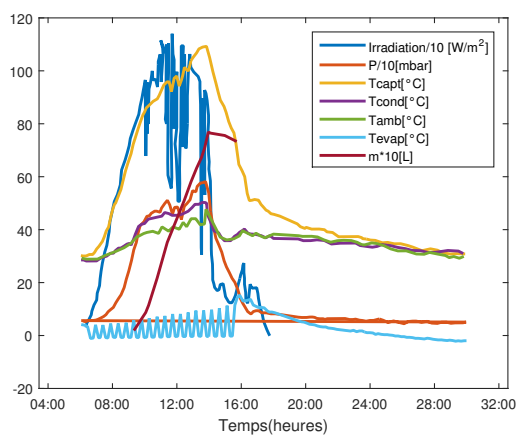


FIGURE 5.11: Distribution des températures dans le système 23-04-2015

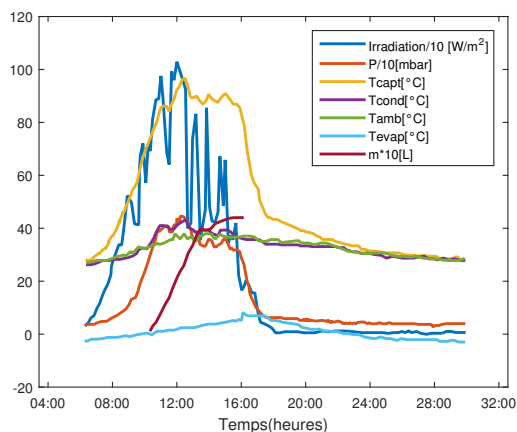


FIGURE 5.12: Distribution des températures dans le système 24-04-2015

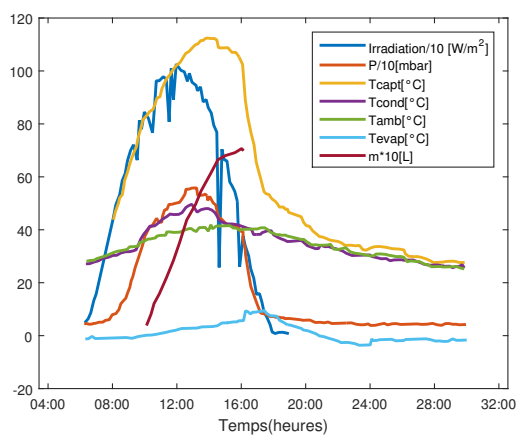


FIGURE 5.13: Distribuion des températures dans le système 25-04-2015

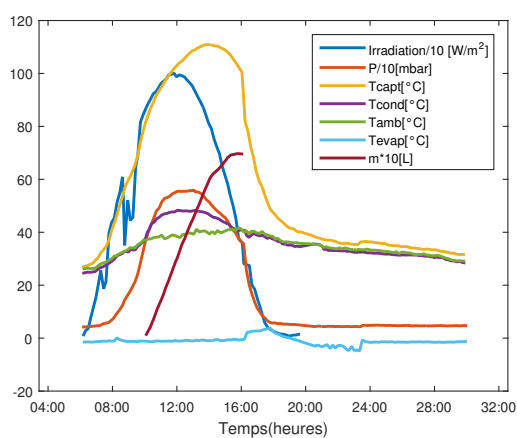


FIGURE 5.14: Distribution des températures dans le système 26-04-2015

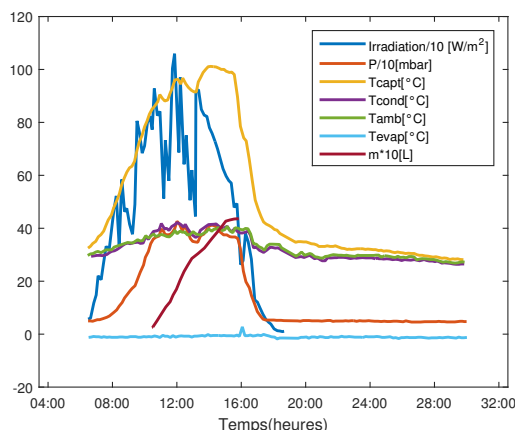


FIGURE 5.15: Distribution des températures dans le système 27-04-2015

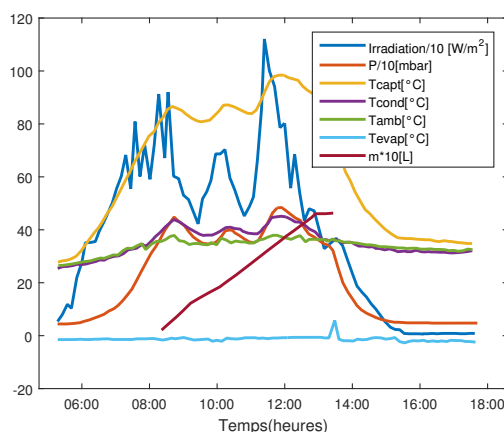


FIGURE 5.16: Distribution des températures dans le système 28-04-2015

5.2.1.3 Discussions

Les courbes d'évolution des températures du capteur montrent que, pour les jours de bon ensoleillement, la température maximale atteinte est de l'ordre de 110°C . Cette valeur reste inférieure à la température seuil de décomposition de méthanol qui est de l'ordre de 120°C . Donc, il n'y a pas de risque de dégradation du méthanol. En outre, nous observons que les courbes d'évolution de la pression suivent l'allure des courbes d'irradiation et que la valeur minimale de la pression dans l'installation, pour chaque nuit, est presque identique à celle de la nuit précédente. La pression maximale atteinte dans le capteur varie en fonction du degré d'ensoleillement. Au cours d'un cycle de 24 heures, elle varie entre 50mbar et 500mbar . L'évolution de la température du condenseur à air pour la séquence de mesure se confond à celle de la température ambiante sauf pour la période de désorption, où l'écart entre la température du condenseur et celle de l'ambiance peut atteindre 14°C pendant cette phase. Cet écart dépend de la quantité désorbée et des conditions climatiques de la journée. Les courbes donnant le volume de méthanol condensé

obtenues sur ces différentes figures montrent que ce volume augmente progressivement pour atteindre un maximum dépendant également de la pression dans le capteur. En effet, plus la pression est élevée, plus la quantité de méthanol désorbée augmente. Ainsi, pour les jours de fort ensoleillement le volume de méthanol condensé atteint des valeurs entre 7 et 8 litres. Sur ces mêmes figures sont représentées les courbes d'évolution de la température de l'évaporateur. En effet, les courbes expérimentales donnant l'évolution des températures de l'évaporateur montrent qu'il y a une production de froid non négligeable due à l'adsorption d'une certaine masse de méthanol par le charbon actif. La température minimale de l'évaporateur peut atteindre -5°C sauf pour la date du 22/04/2015 où elle est de 0°C . En outre pour cette même date nous observons une montée brusque de cette température autour de 16 h 30mn suivit d'une baisse exponentielle pour revenir à la valeur de 0°C . Cette montée est due au fait qu'en fin de journée (vers 16 h -17 h) le capteur est mis en communication avec l'évaporateur et ce dernier subit une augmentation momentanée de température due à la chaleur sensible du capteur. Cette augmentation de température est visible pour certains jours (par exemple le 22/04/2015) et l'est moins pour les autres jours. En effet, les jours où l'ensoleillement est fort, il y a production d'une grande désorption et cette augmentation de température, après l'ouverture de la vanne liant le capteur à l'évaporateur, peut ne pas être visible, car le pas de temps de saisi des mesures étant de 6 mn, entre la collecte de deux mesures successives, la température de l'évaporateur augmente et revient rapidement à une température plus basse à cause de la grande force d'adsorption (due au fait que l'adsorbant est avide de réfrigérant après avoir bien désorbé).

Des courbes du volume de méthanol désorbé (recueilli dans le réservoir de condensat) ont été également obtenues. Il apparaît que ce volume croit à partir de 9 h en fonction de l'ensoleillement pour atteindre un maximum vers 17 h. Cela est prévisible puisque c'est l'énergie solaire qui assure l'échauffement et l'évaporation de la solution de méthanol. Pour les jours de fort ensoleillement, il atteint un maximum compris entre 7L et 9L.

5.2.1.4 Résultats simulés et expérimentaux de la masse cyclée

Les figures 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.12 et 5.23 donnent le profil de la masse adsorbée dans le capteur au cours de la journée pour la semaine de mesure. Sur ces figures nous apposons les résultats expérimentaux et théoriques.

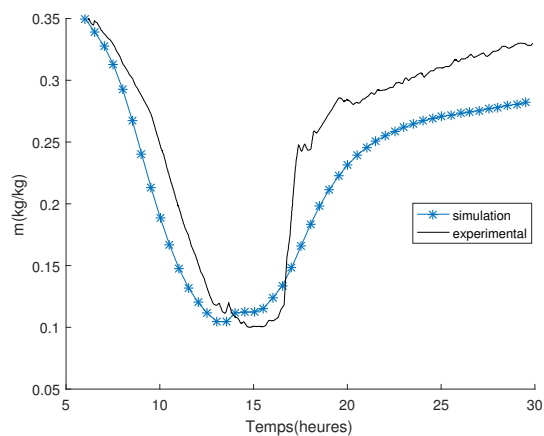


FIGURE 5.17: Profil de la masse adsorbée du 22-04-2015

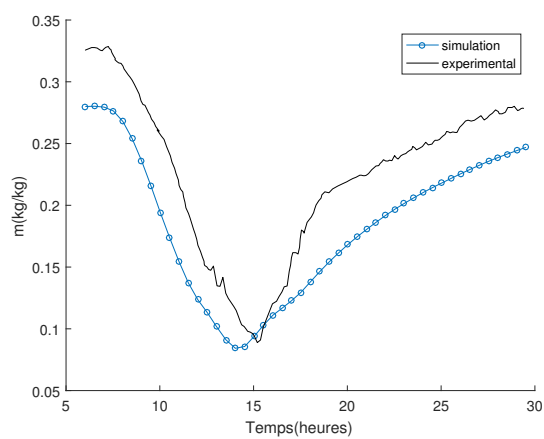


FIGURE 5.18: Profil de la masse adsorbée du 23-04-2015

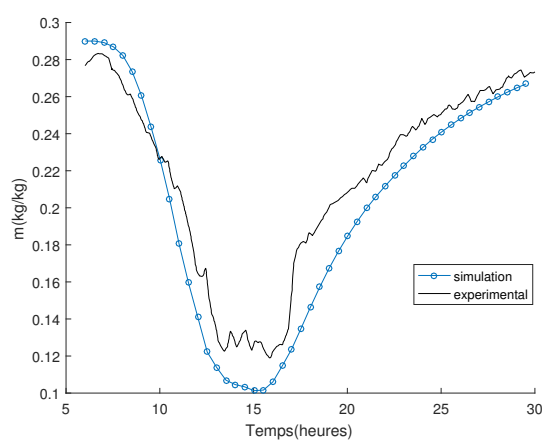


FIGURE 5.19: Profil de la masse adsorbée du 24-04-2015

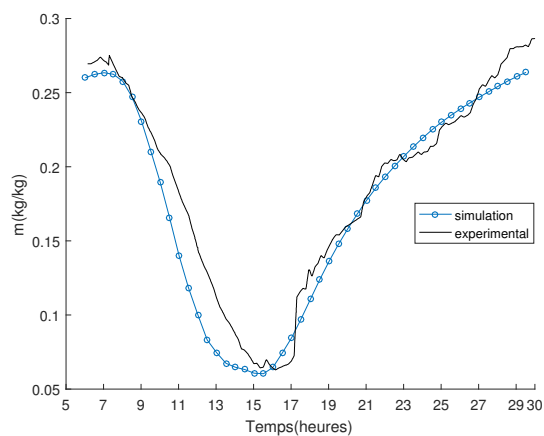


FIGURE 5.20: Profil de la masse adsorbée du 25-04-2015

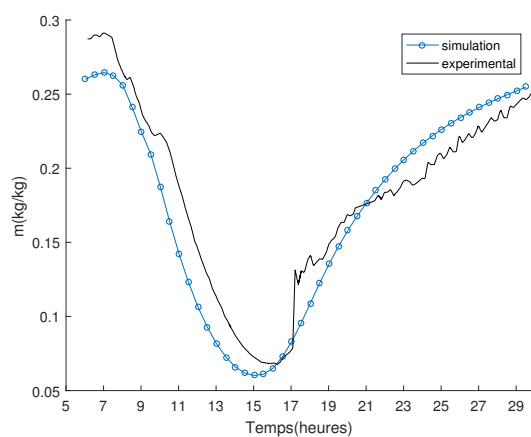


FIGURE 5.21: Profil de la masse adsorbée du 26-04-2015

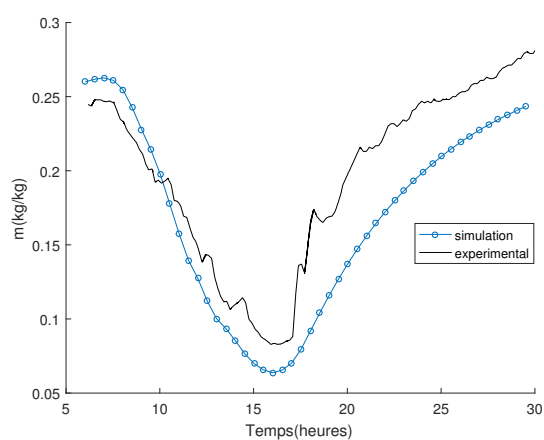


FIGURE 5.22: Profil de la masse adsorbée du 27-04-2015

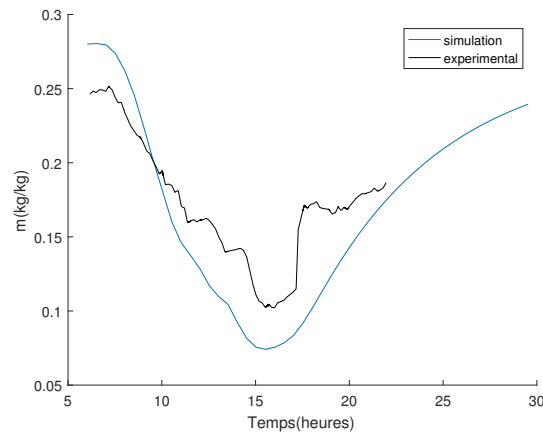


FIGURE 5.23: Profil de la masse adsorbée du 28-04-2015

Pendant le cycle, la masse totale de méthanol adsorbé dans le lit adsorbant change avec le temps et le profil de variation est représenté sur les figures 5.17 à 5.23. Ces figures montrent que la distribution de la masse du méthanol adsorbée décroît durant la phase de désorption puis augmente pendant la phase d'adsorption. Les courbes théoriques obtenues de la simulation présentent la même allure que celles expérimentales.

Le tableau 5.1 donne le résumé des calculs du COP_s simulés et expérimentaux.

TABLE 5.1: Résultats expérimentaux et simulation

Date	Mmax (kg/kg)		Mmin(kg/kg)		DeltaM(kg/kg)		Qf (MJ)		I (MJ)	COP_s		Diff
	simul	expe	simul	expe	simul	expe	simul	expe		simul	expe	
22-avr	0,31	0,35	0,03	0,10	0,27	0,25	3,32	3,03	23	0,14	0,13	1%
23-avr	0,28	0,33	0,08	0,09	0,20	0,24	2,37	2,90	21	0,11	0,14	3%
24-avr	0,29	0,28	0,10	0,12	0,19	0,16	2,28	1,99	19	0,12	0,10	2%
25-avr	0,26	0,29	0,06	0,06	0,20	0,23	2,36	2,75	25	0,09	0,11	2%
26-avr	0,28	0,29	0,08	0,07	0,20	0,22	2,37	2,70	25	0,09	0,11	1%
27-avr	0,26	0,29	0,06	0,08	0,20	0,20	2,41	2,47	21	0,12	0,12	0%
28-avr	0,28	0,25	0,07	0,10	0,21	0,15	2,50	1,81	21	0,12	0,09	3%

Il apparait que le COP_s expérimental pour ces différents jours varie entre 9% et 14% avec un maximum obtenu le 23 Avril 2015. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la simulation. En effet pour ces mêmes jours la différence entre les valeurs expérimentales et simulées est comprise entre 0% et 3%.

5.2.1.5 Discussions

Ces figures montrent que la distribution de la masse du méthanol adsorbée décroît durant la phase de désorption puis augmente pendant la phase d'adsorption. Les courbes théoriques

obtenues de la simulation présentent la même allure que celles expérimentales.

5.2.2 Résultats expérimentaux sur le dispositif de l'IRSAT

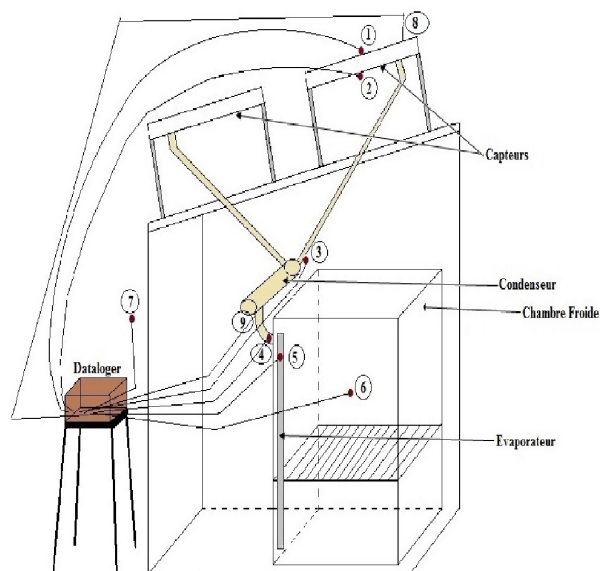
5.2.2.1 Protocole expérimental

Les mesures sont effectuées sur le système présenté à la figure 5.24(b) pour cela nous disposons de :

- Un data logger de type Midi LOGGER GL200A and GRAPHTEC, système d'acquisition qui permet d'enregistrer les données
- un solarimètre de type SL100 and brand KIMO de précision 5% pour la mesure de l'ensoleillement
- 9 thermocouples de type K numérotés de 1 à 9 et dont la précision est de 1% sont placés sur les différents composants du système comme indiqué sur la figure 5.24(a).

1. un thermocouple se trouve la vitre du capteur N°1 ;
2. un thermocouple se trouve là la face arrière du capteur N°2 ;
3. un thermocouple est placé à l'entrée du réservoir de condensat N°3 ;
4. un thermocouple placé à l'entrée de l'évaporateur N°4 ;
5. un thermocouple placé sur la paroi de l'évaporateur N°5 ;
6. un thermocouple pour la mesure dans l'enceinte de réfrigérateur N°6 ;
7. un thermocouple pour la mesure de la température ambiante N°7 ;
8. un thermocouple est relié au solarimètre pour la mesure de l'ensoleillement N°8 ;
9. un thermocouple est placé à la sortie du réservoir de condensat N°9.

Les mesures ont été réalisées en continu pendant 11 jours et les données sont sauvegardées à un pas de temps de cinq minutes



(a) Schéma du montage expérimental



(b) Photo du montage expérimental

FIGURE 5.24: Schéma et Photo du montage expérimental.

5.2.2.2 Résultats des mesures

Les courbes 5.25 , 5.27 , 5.29 , 5.31 , 5.33 , 5.35 , 5.37 , 5.39 , 5.41 , 5.43 , 5.45 indiquent les résultats des profils des températures tandis que les courbes 5.26 , 5.28 , 5.30 , 5.32 , 5.34 , 5.36 , 5.38 , 5.40 , 5.42 , 5.44 , 5.46 donnent les résultats des mesures d'ensoleillement du 22-03-2016 au 1-04-2016. Les courbes du rayonnement global montrent que l'ensoleillement croît à partir de 6h et atteint un maximum de $1000W.m^{-2}$ entre 12h et 13h puis décroît jusqu'à la fin d'après midi vers 18h ou il est nul. Les plus faibles ensoleillements ont été obtenus pour les dates du 25-03-2016 et du 29-03-2016 où le maximum de radiation est de $600W.m^{-2}$ et $800W.m^{-2}$ respectivement pour ces jours.

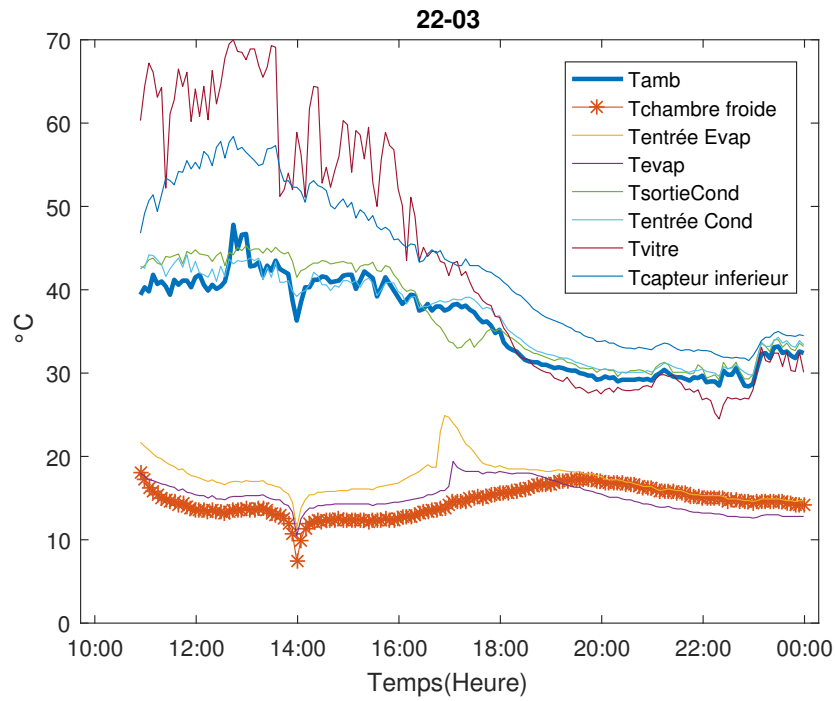


FIGURE 5.25: Profil des Températures du 22-03-2016

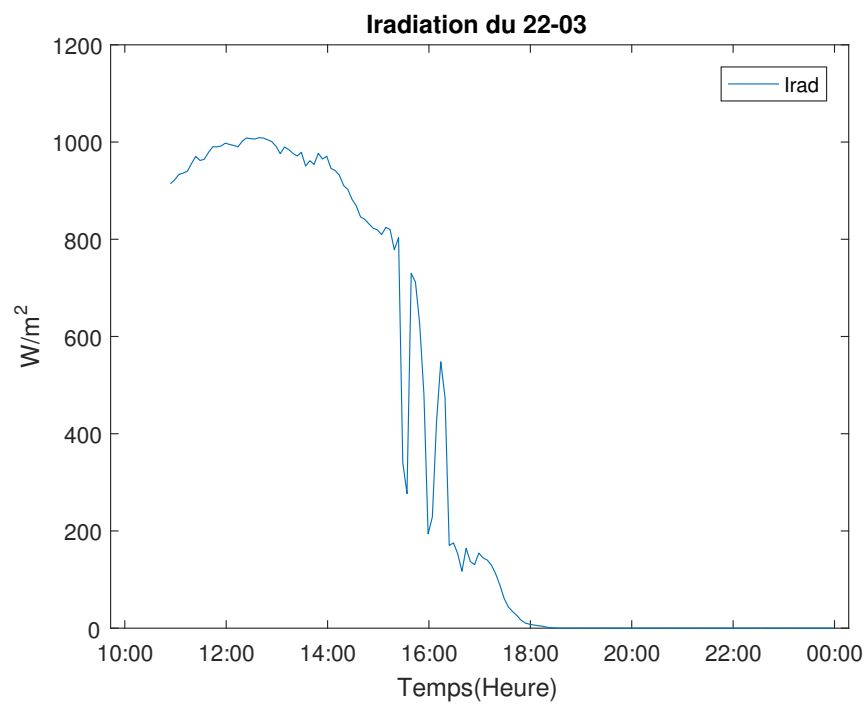


FIGURE 5.26: Irradiation du 22-03-2016

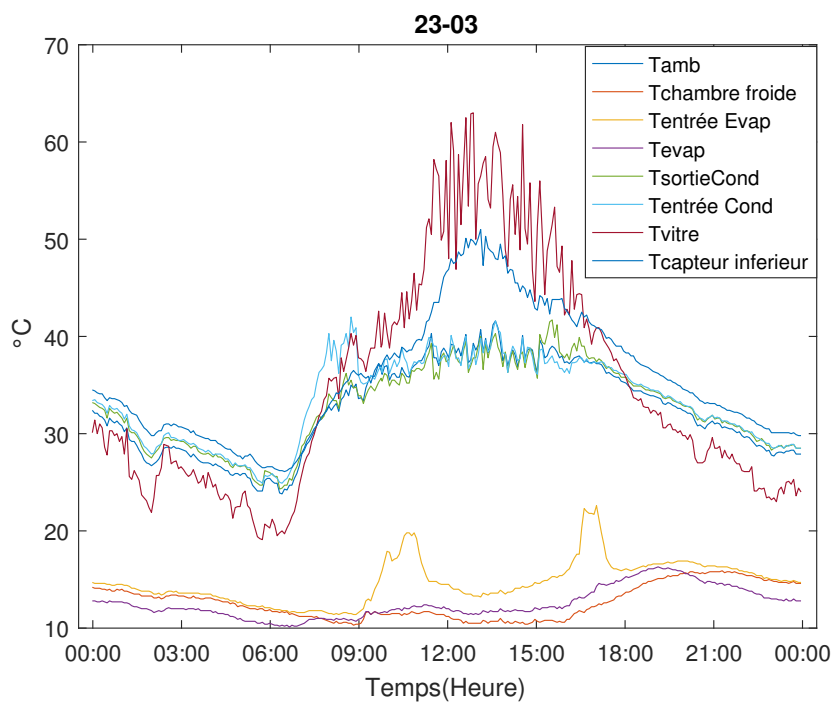


FIGURE 5.27: Profil des Températures du 23-03-2016

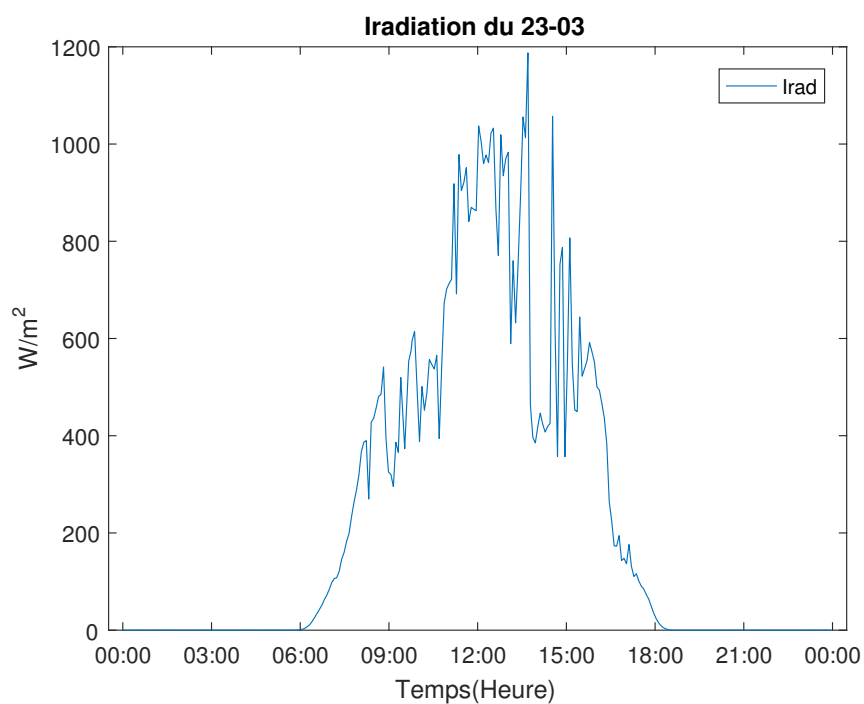


FIGURE 5.28: Irradiation du 23-03-2016

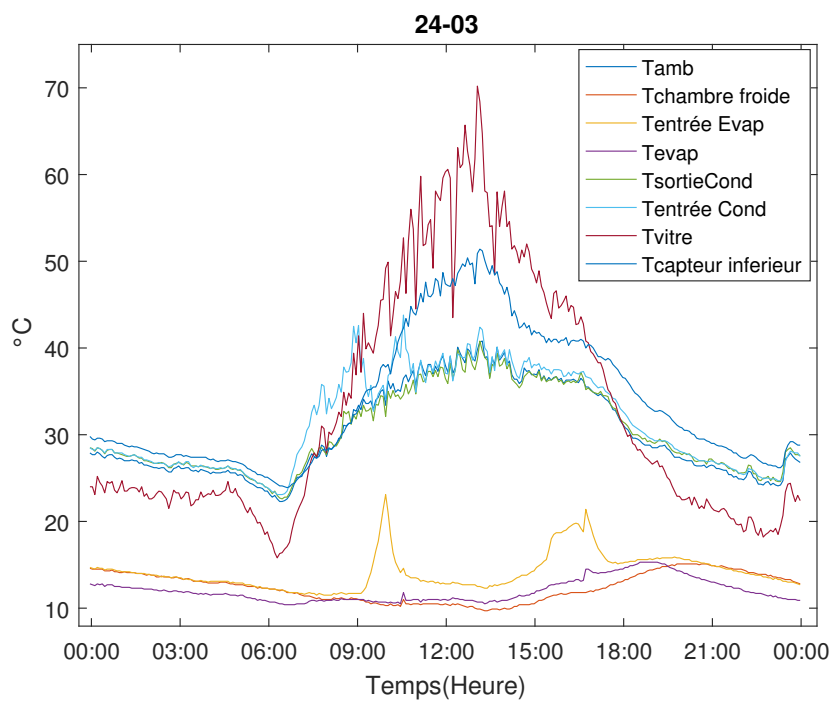


FIGURE 5.29: Profil des Températures du 24-03-2016

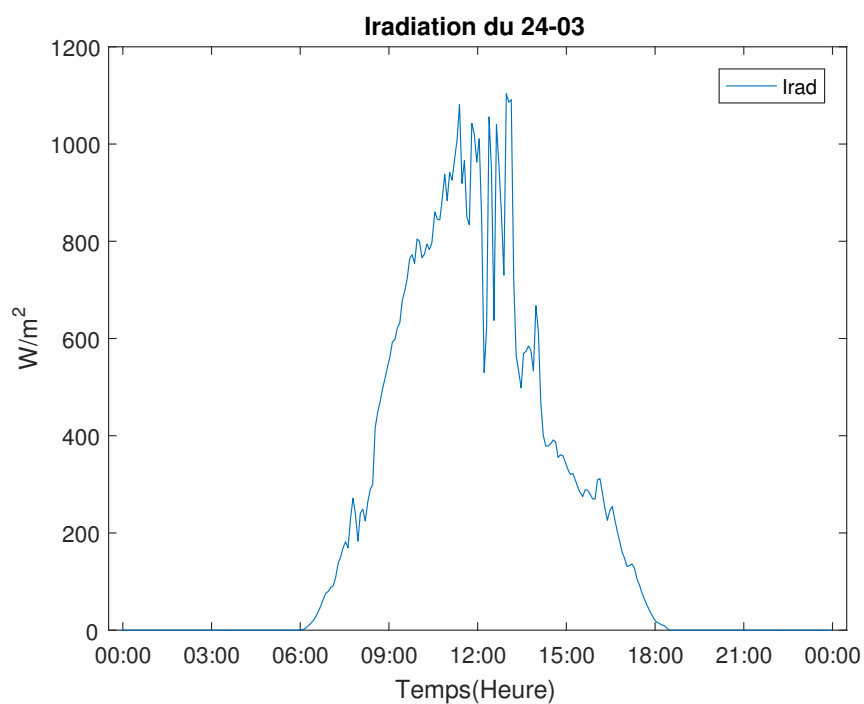


FIGURE 5.30: Irradiation du 24-03-2016

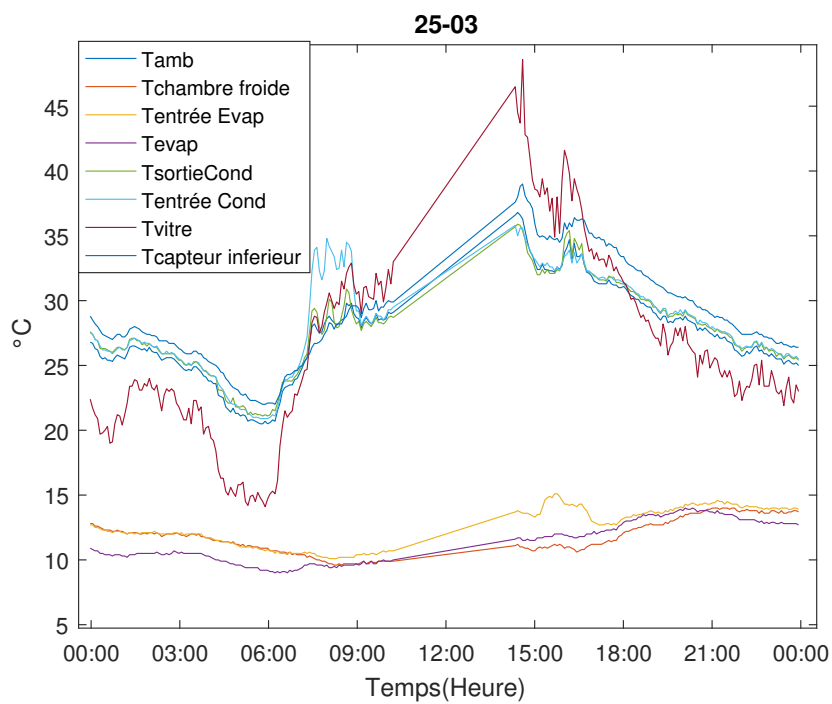


FIGURE 5.31: Profil des Températures du 25-03-2016

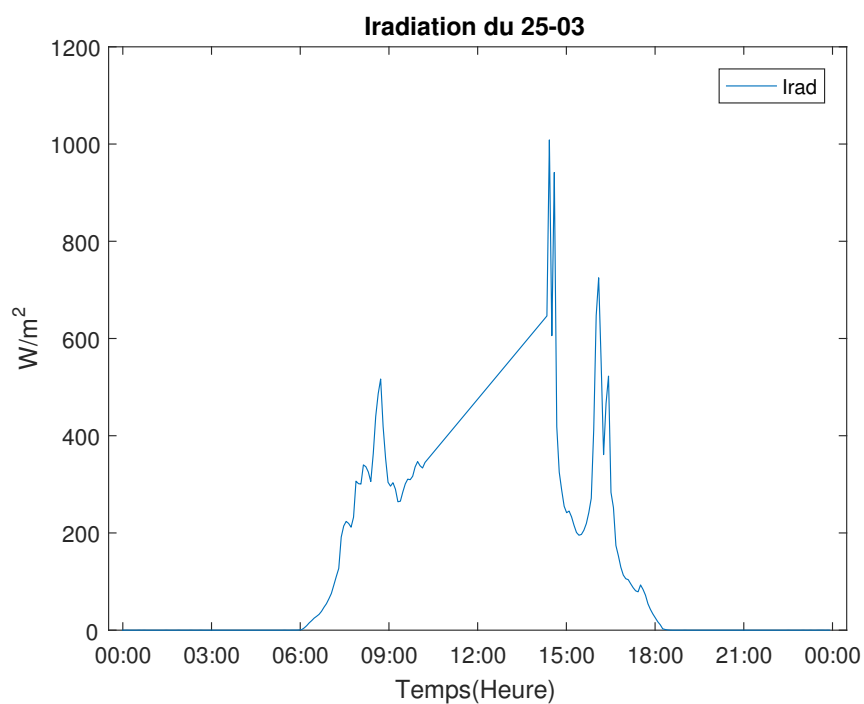


FIGURE 5.32: Irradiation du 25-03-2016

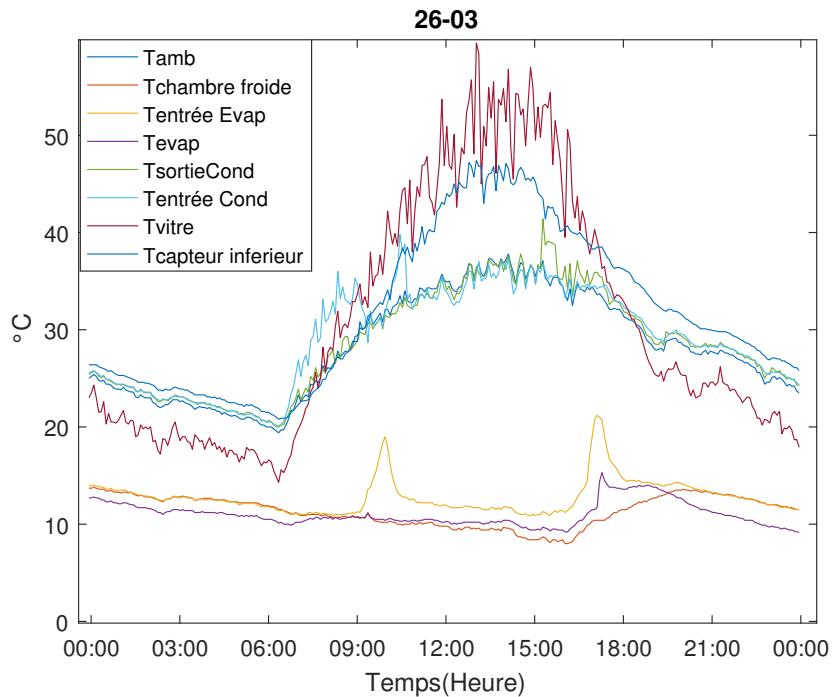


FIGURE 5.33: Profil des Températures du 26-03-2016

La température de la vitre obtenue sur les figures de profile des températures montre qu'elle est initialement inférieure à la température ambiante et suit la même allure que celle de l'irradiation. La température maximale de la vitre varie entre 60 et 65°C sauf pour le 25 mars 2016 où elle atteint à peine 50°C. Nous observons une corrélation avec l'irradiation car pour ce même jour l'ensoleillement est à un faible niveau avec beaucoup de fluctuations dues à des passages nuageux. Après le pic de température, la température de la vitre diminue avec la diminution du niveau d'intensité du rayonnement solaire. La nuit, cette température devient inférieure à nouveau à la température ambiante.

L'évolution de la température du condenseur à air pour la séquence de mesure se confond à celle de la température ambiante sauf pour la période de désorption, où l'écart entre la température du condenseur et celle de l'ambiance peut atteindre 12°C pendant cette phase. Cet écart dépend de la quantité désorbée et des conditions climatiques de la journée.

Les courbes des températures à l'entrée et à la sortie du réservoir de condensat restent quasiment confondues avec celle de température ambiante pour toute la séquence de mesure. Ceci montre que la condensation s'effectue bien et la différence entre la température de condensation et la température ambiante traduit la capacité de transfert de chaleur du condenseur. Pour des températures de condensation faibles, la vapeur d'eau peut être condensée complètement.

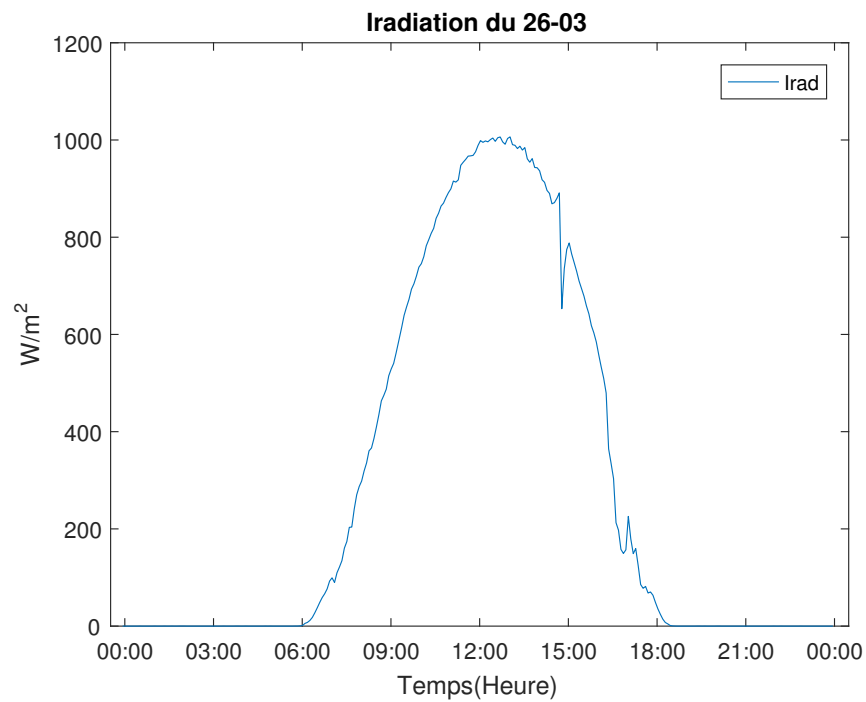


FIGURE 5.34: Irradiation du 26-03-2016

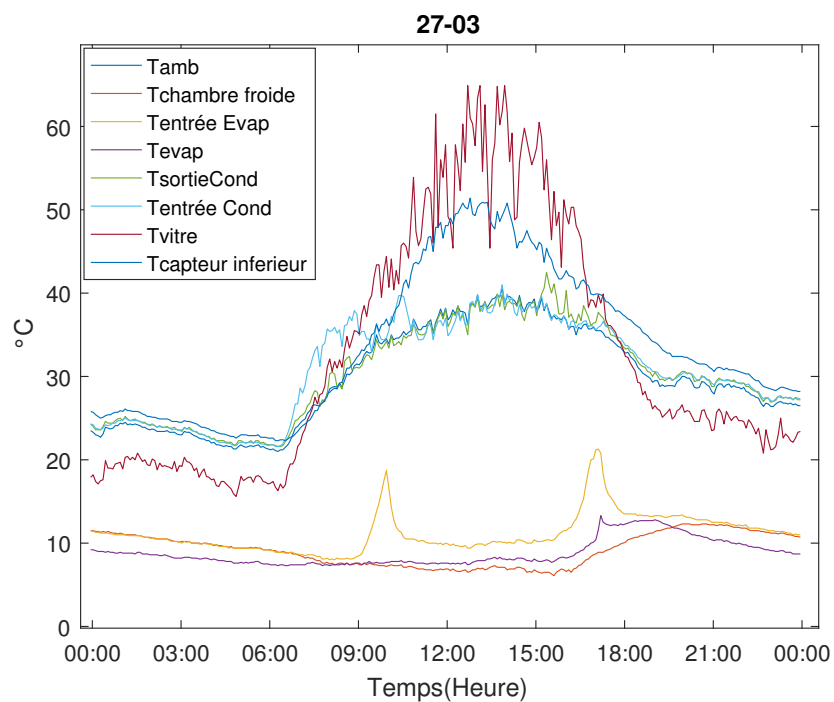


FIGURE 5.35: Profil des Températures du 27-03-2016

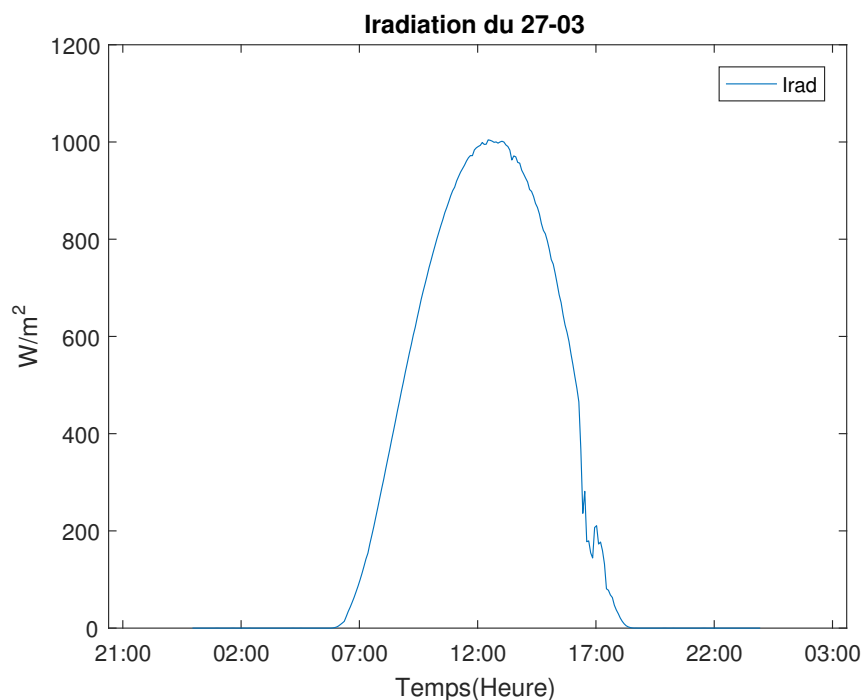


FIGURE 5.36: Irradiation du 27-03-2016

La température à l'entrée de l'évaporateur et celle de la chambre froide restent confondu jusqu'à 9h et se trouvent toujours à des températures quelques degrés plus élevées que celle de l'évaporateur. A partir de 9h, la température à l'entrée de l'évaporateur présente un pic suivit d'une décroissance exponentielle jusqu'à 17h et reste supérieure à celle de la chambre froide. En ce moment la température de l'évaporateur augmente et devient supérieure à celle de la chambre froide. A 17h, un deuxième pic est observé sur la courbe de la température à l'entrée de l'évaporateur. Après ce pic la température à l'entrée de l'évaporateur et celle de la chambre froide redeviennent égales tandis que la température de l'évaporateur diminue jusqu'à sa valeur initiale dépendant du jour. La baisse de température de l'évaporateur après le deuxième pic montre qu'il y a une production de froid due à l'adsorption d'une certaine masse d'eau par le silicagel. Ce froid produit permet de garder une température quasiment égale à 10°C toute la journée suivante. On note également qu'il y'a toujours production de froid à l'évaporateur et que les températures minimales peuvent atteindre 5°C (voir journée du 1^{er} Avril 2016) et même lorsque la journée présente des passages nuageux les performances du réfrigérateur restent bonnes.

Le profile de la température à l'entrée de l'évaporateur permet d'identifier la période d'ouverture des vannes qui correspond au début de désorption et début d'adsorption. sur cette courbe on observe justement deux pics. Le premier pic correspond au début de désorption et se situe vers 9h et le second correspond au début d'adsorption situé vers 17h.

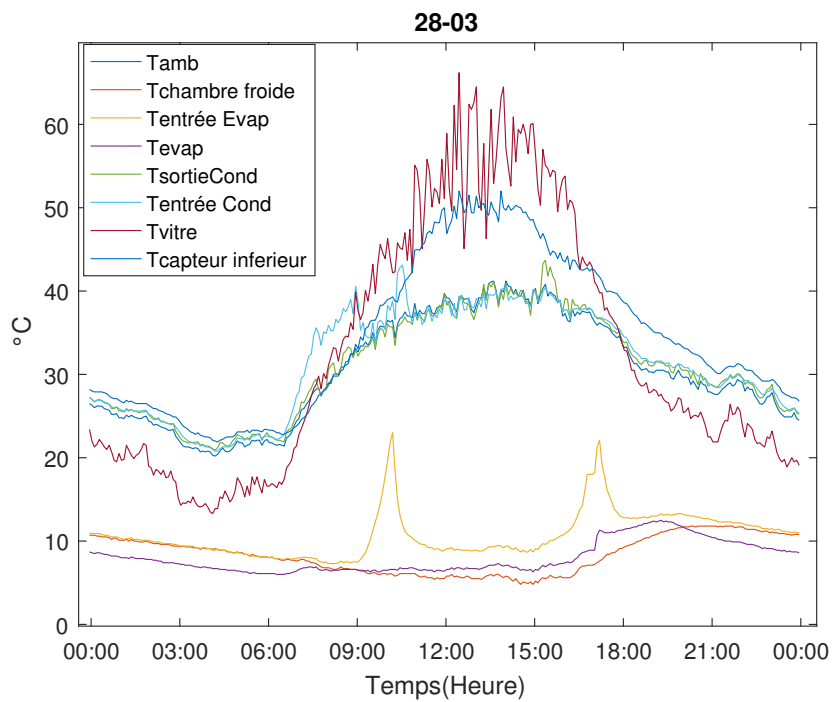


FIGURE 5.37: Profil des Températures du 28-03-2016

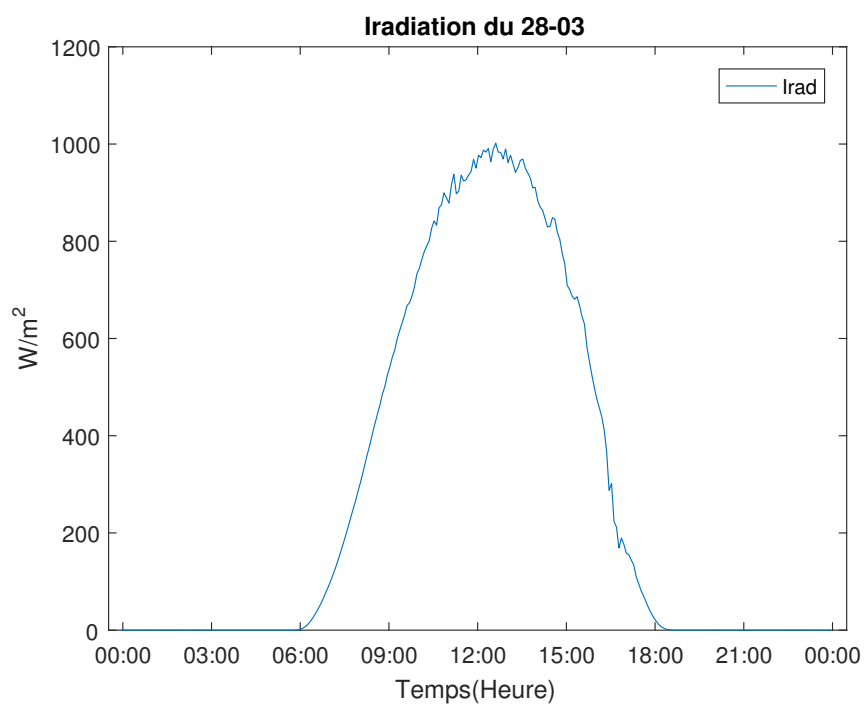


FIGURE 5.38: Irradiation du 28-03-2016

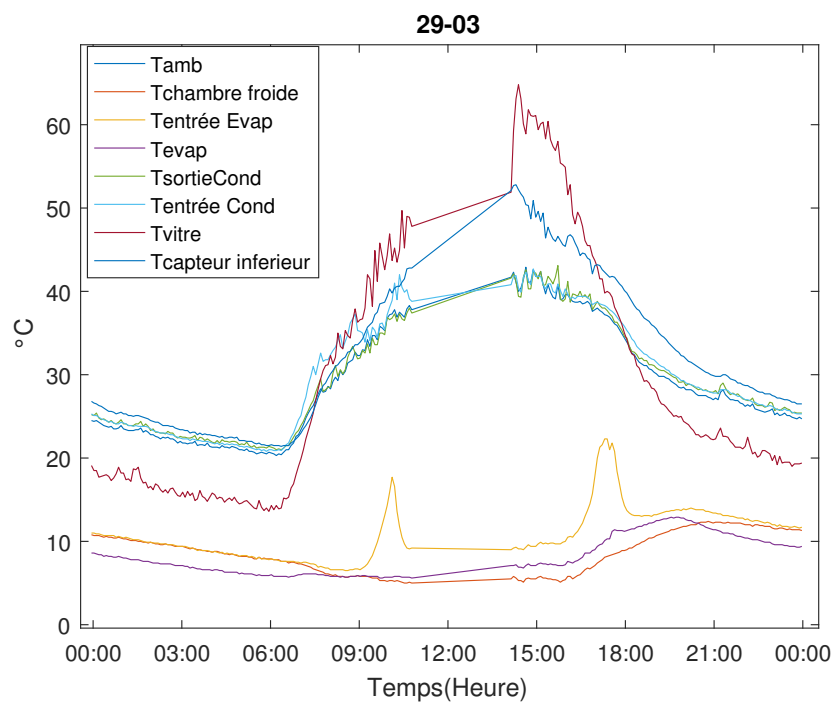


FIGURE 5.39: Profil des Températures du 29-03-2016

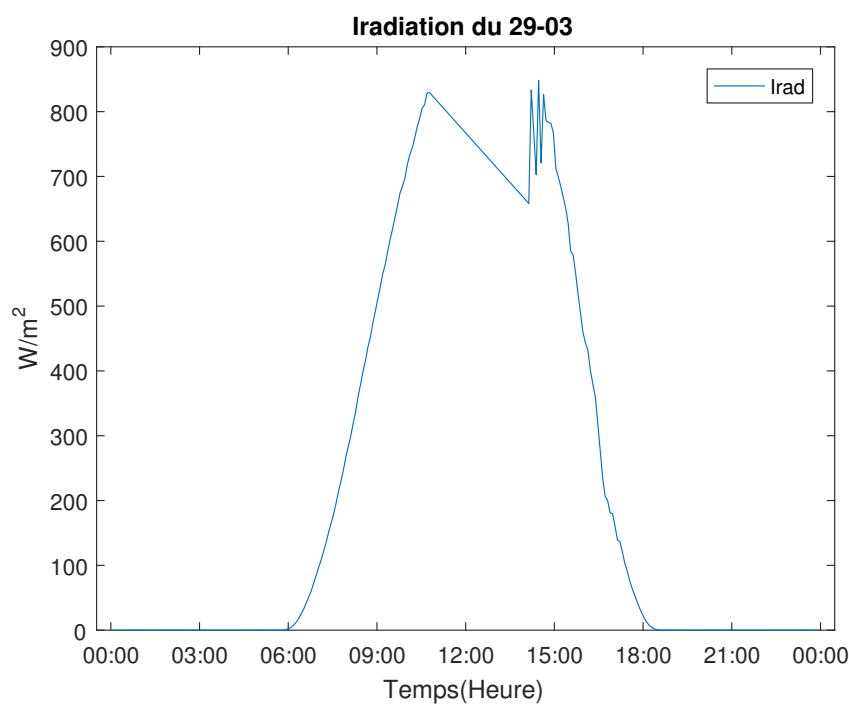


FIGURE 5.40: Irradiation du 29-03-2016

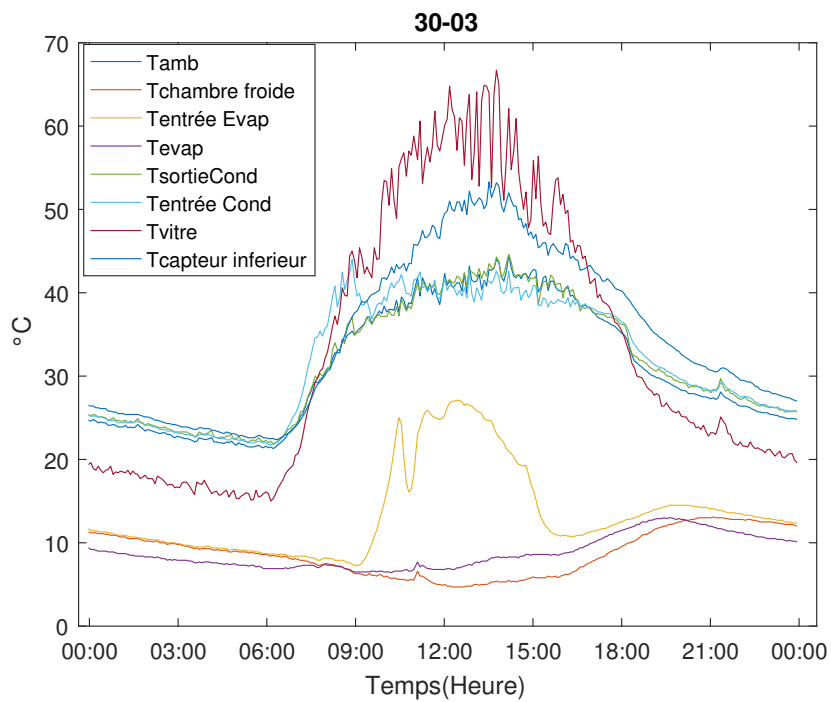


FIGURE 5.41: Profil des Températures du 30-03-2016

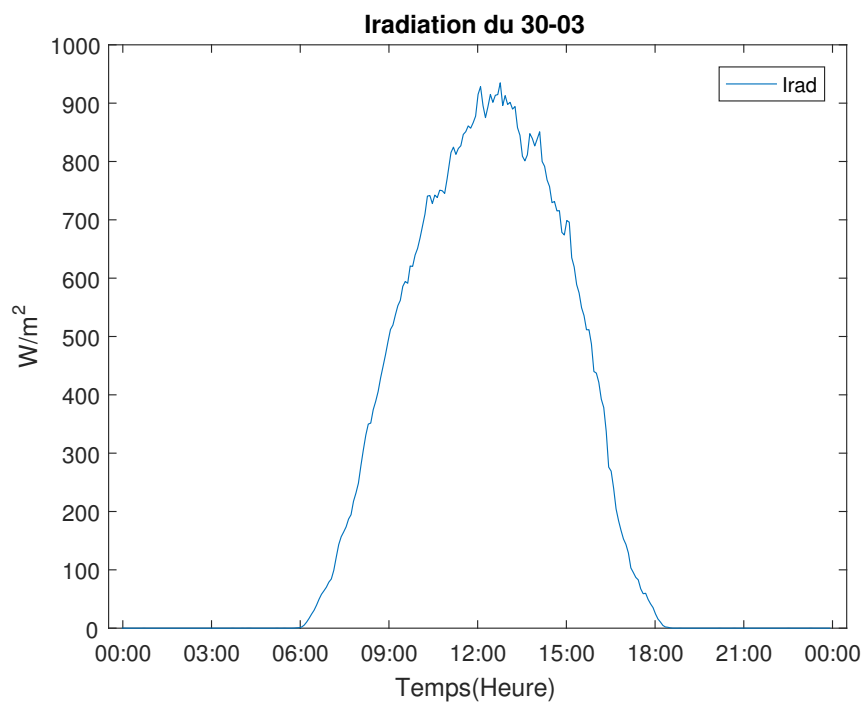


FIGURE 5.42: Irradiation du 30-03-2016

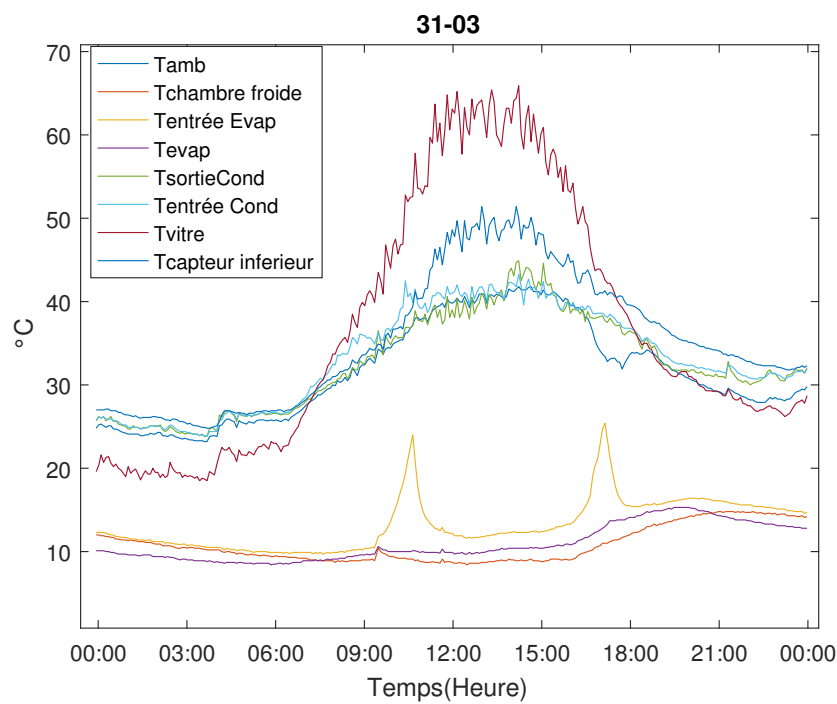


FIGURE 5.43: Profil des Températures du 31-03-2016

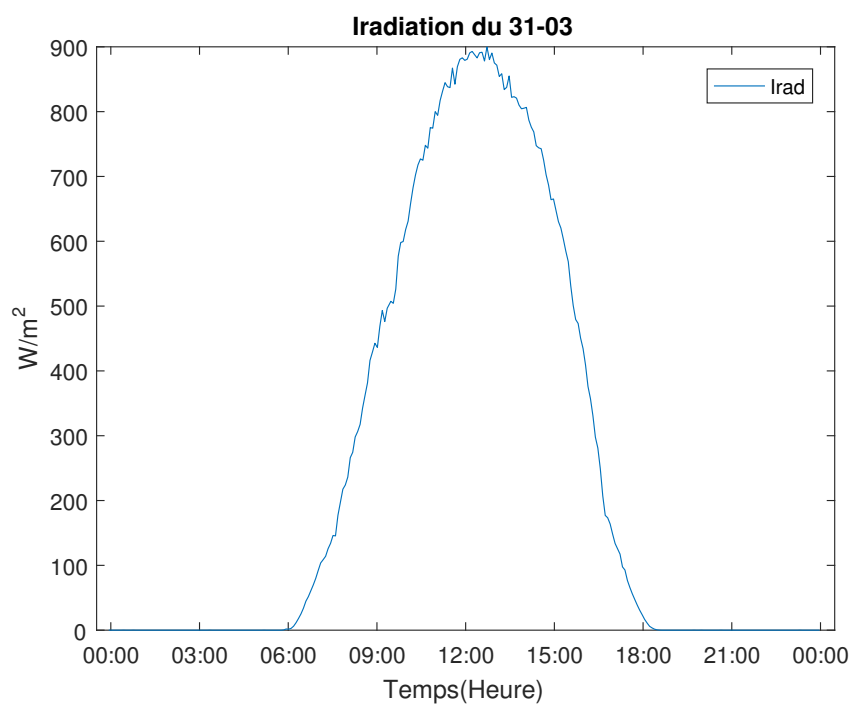


FIGURE 5.44: Irradiation du 31-03-2016

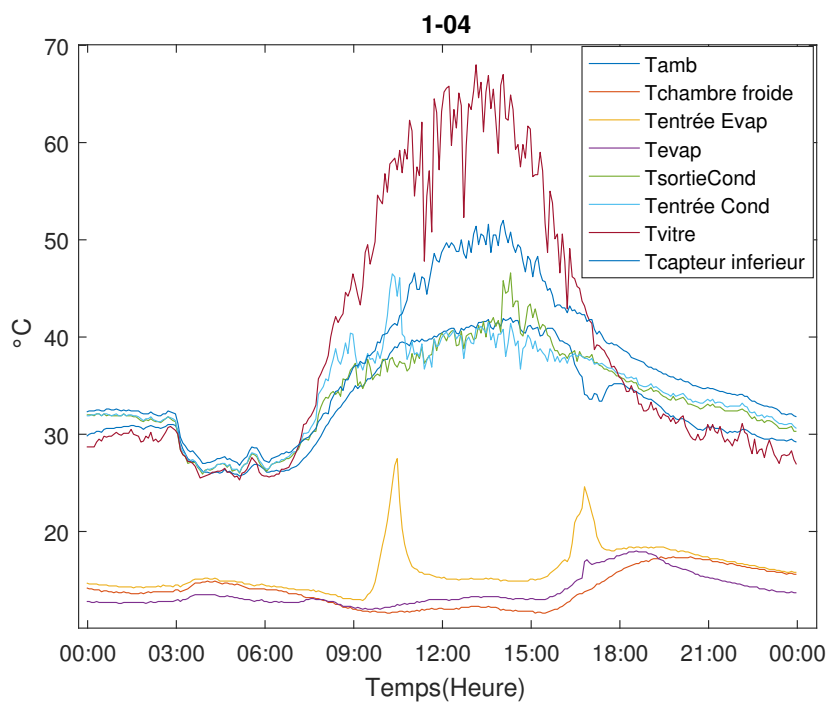


FIGURE 5.45: Profil des Températures du 1-04-2016

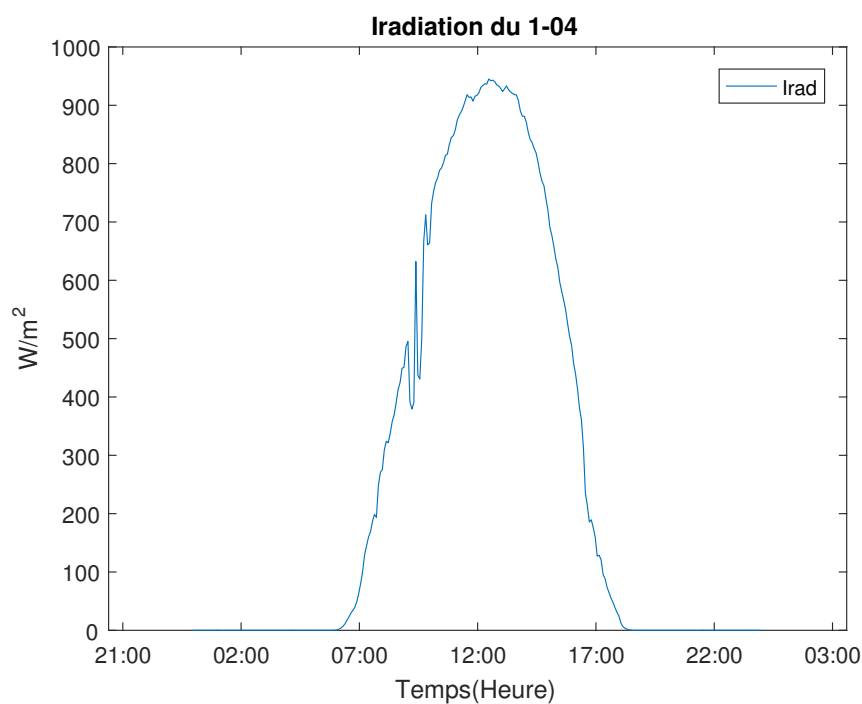


FIGURE 5.46: Irradiation du 1-04-2016

Les mesures effectuées par Buchter en 1999 à Ouagadougou sur un prototype de réfrigérateur Brissoneau et Lotz-Marine (BLM) de 440l de volume utile a conduit à des $COPs$ compris entre 0,09 et 0,1 avec une température à l'évaporateur égale ou inférieure à 0°C tous les jours [94].

Boubakri *et al* ont analysé cet type de machine au Maroc et en ont déduit une formule empirique permettant de calculer la production journalière de froid en fonction de l'irradiation globale, de la température ambiante au levée du jour et de l'après midi[40]. Ils ont établi que la quantité de froid produite à l'évaporateur est liée à l'irradiation globale, à la température de levée du soleil et à la température de l'après midi et donnée par la formule 5.1

$$Q_f = 1000 + 0,095 * I_g - 18 * T_{am} - 53 * T_{ls} \quad (5.1)$$

Où I_g est l'irradiation globale en $kJ.m^{-2}$.

Q_f la quatité de froid produite en $kJ.m^{-2}$

T_{am} et T_{ls} sont respectivement les températures ambiantes de l'après midi et du levée du soleil exprimées en °C.

Dans le cas d'un réfrigérateur tel que celui du CEAS, un réservoir permet de récolter et mesurer la quantité d'adsorbat condensée pour calculer le COP_s selon la formule de l'équation 3.17

Le dispositif de l'IRSAT ne possède de réservoir de mesure de condensat. C'est un réfrigérateur, fabriqué par un laboratoire Français BLM et mis en service depuis 1986 à l'Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies (IRSAT). Les informations sur l'origine et les dimensions réelles des composants de ce réfrigérateur ont disparu avec le temps et en plus la société ne commercialise plus ce type de machine. Face à cela, nous nous proposons d'estimer les performances de cette machine en utilisant la corrélation de Boubakri.*et al*.

Le tableau 5.2 donne les résultats du calcul du COP_s du réfrigérateur de l'IRSAT pour la séquence de mesure.

TABLE 5.2: Résultats du calucl du COP_s

Date	Tamb (°C)		Ig (kJ/m ²)	Te(°C)	Qf(kJ/m ²)	COP_s
	T_{ls} 6h30	T_{am} 16h				
22-03-2016	22,1	38,3	25751,31	11,92	1585,67	0,06
23-03-2016	24,3	37,4	11158,05	11,38	98,91	0,008
24-03-2016	23,1	36,3	25025,81	10,3	1499,75	0,06
25-03-2016	20,6	33,7	25047,59	8,8	1681,12	0,07
26-03-2016	20	33,6	24011,94	8	1616,33	0,07
27-03-2016	21,3	36,7	23370,42	7,9	1430,70	0,06
28-03-2016	21,8	37,3	22019,68	8,8	1265,06	0,06
29-03-2016	20,6	39,6	21398,86	11	1228,29	0,06
30-03-2016	21,4	40,1	22988,62	13,8	1327,92	0,06

Il apparait le COP_s varie entre 0,05 et 0,08.

5.2.3 Discussions

Ces différentes courbes d'ensoleillement montrent un bon ensoleillement avec un maximum pouvant atteindre 1000 W/m^2 . Les grandes fluctuations observées sur certaines courbes d'ensoleillement (25/03 et 29/03 par exemple) sont dues à de passage nuageux durant cette période où la saison pluvieuse commençait à s'installer.

Les différentes courbes permettent de diviser le fonctionnement du système en quatre phases pour expliquer son fonctionnement :

Phase 1, Chauffage isostérique Début de journée : Au lever du soleil, le capteur-adsorbeur se trouve à basse température T_i (environ température ambiante) et la pression du système P correspond alors à la pression de saturation de l'adsorbat à la température de l'évaporateur T_e : $P = P_e = P_s(T_e)$. A cet instant, la vanne autonome est fermée, l'évaporateur est isolé de l'adsorbeur et du condenseur. La puissance rayonnée par le soleil (irradiance), en augmentant, chauffe le capteur-adsorbeur et la pression du système augmente de façon globalement isostérique.

Phase 2, Désorption et condensation Milieu de matinée : La pression du système atteint la pression de saturation correspondante à la température T_c du condenseur, la condensation débute. L'irradiance et par conséquent la température du capteur-adsorbeur augmentent encore, toutefois en supposant que le condenseur est idéal, la pression du système va suivre la pression de saturation correspondant à la température du condenseur T_c ($P = P_c = P_s(T_c = T_{amb})$). Dans le sens de la phase 2, la concentration de fluide dans l'adsorbant diminue. Cette quantité de fluide désorbé correspond à la quantité de fluide condensé qui s'écoule dans l'évaporateur, au travers de la vanne autonome, au fur et à mesure de la condensation.

Phase 3, Refroidissement isostérique Fin d'après midi : Après le midi solaire, l'irradiance diminue régulièrement mais la température du capteur-adsorbeur augmente encore tant que le flux des pertes thermiques est inférieur aux gains (part de l'irradiance absorbée par le capto-adsorbeur). Il arrive un moment dans l'après-midi où les pertes thermiques compensent les gains. Cet instant correspond, dans le cycle théorique, à la température maximale du capto-adsorbeur, à la fin de la condensation et à la concentration minimale d'adsorbat dans d'adsorbant. Les condensats ont été totalement transférés dans l'évaporateur au travers de la vanne autonome. L'adsorbeur est déconnecté de l'évaporateur et le refroidissement se fait de façon globalement isostérique.

Phase 4, Adsorption et évaporation Nuit : Avec le refroidissement de l'adsorbant, la pression du capto-adsorbeur diminue et finit par atteindre la pression de saturation correspondant

5.3 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS SUR LES DISPOSITIFS DU CEAS ET DE L'IRSAT

à la température de l'évaporateur $T_e : P = P_e = P_s(T_e)$. La vanne autonome est à cet instant ouverte pour toute la durée de la nuit. La température du capto-adsorbeur continue de diminuer mais la pression $P = P_e$ du système reste constante car l'évaporateur se trouve à 0°C (mélange eau-glace) et reste constante tant que l'eau contenue dans l'évaporateur n'est pas entièrement transformée en glace. L'adsorbat contenu dans l'évaporateur et aspiré par l'adsorbant, il s'évapore à pression constante en soutirant de l'énergie à l'évaporateur. Ce qui justifie la baisse de température de l'évaporateur durant la nuit.

5.3 Synthèse des Résultats sur les dispositifs du CEAS et de l'IRSAT

Le tableau 5.3 donne une synthèse des résultats des dispositifs du CEAS et de l'IRSAT

TABLE 5.3: Synthèse des Résultats sur les dispositifs du CEAS et de l'IRSAT

Tcond max($^\circ\text{C}$)		Tevap moy ($^\circ\text{C}$)		COP_s moy		Tcap max($^\circ\text{C}$)	
CEAS	IRSAT	CEAS	IRSAT	CEAS	IRSAT	CEAS	IRSAT
50	50	0	12	0,11	0,06	100	70

En considérant le COP_s , on peut déduire que la machine du CEAS est plus efficace que la machine BLM de l'IRSAT. Cependant, notre analyse est différente parce que les deux machines diffèrent sur deux point important :

1. les machines de l'IRSAT n'étaient pas équipées de volets d'aération ouverts la nuit. En conséquence, le refroidissement nocturne de l'adsorbeur était beaucoup moins efficace que pour celle du CEAS. En effet, Boubakri *et al.*[83] a récemment mentionné qu'avec un refroidissement nocturne efficace du collecteur, la performance de la machine BLM serait augmentée d'un tiers.
2. les couples utilisés sont différents En effet, si le dispositif du CEAS utilise le Charbon actif-Méthanol, celui de l'IRSAT fonctionne avec le couple silicagel-eau

Ces expériences permettent de confirmer les résultats de l'étude comparée des couples vue au chapitre 3. Avec le dispositif du CEAS nous obtenons des températures inférieures ou égales à 0°C à l'évaporateur tandis qu'avec celui du CEAS nous avons une moyenne de 10°C .

Conclusion

Les séries d'expériences effectuées sur le dispositif du CEAS ont permis de confirmer son bon fonctionnement au cours des deux phases du cycle (désorption-adsorption). Les résultats

5.3 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS SUR LES DISPOSITIFS DU CEAS ET DE L'IRSAT

obtenus sont très encourageants. La température de l'évaporateur reste quasiment à 0°C durant toute la période de mesure. Cette valeur peut se justifier par une bonne isolation thermique de l'évaporateur d'une part et le refroidissement plus efficace de l'ensemble de l'installation pendant la phase d'adsorption d'autre part. Quant au dispositif de l'IRSAT, il ressort que ce dispositif arrive à toujours produire une température journalière moyenne de 10°C à 12°C, cependant à sa conception, il permettait d'obtenir des températures moyennes comprises entre 0°C et 5°C. Cette baisse de performance pourrait se justifier par les hypothèses suivantes :

- baisse de la capacité d'adsorption du silicagel ;
- quantité de réfrigérant faible dans le circuit ;
- Isolation inadéquate du bahut.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale

Le travail présenté par ce document a porté sur l'étude thermique et la conception d'un réfrigérateur solaire à adsorption. L'objectif de ce travail était de :

- développer un modèle thermodynamique qui s'applique à plusieurs couples, pour la détermination du COP_{th} d'un cycle de l'adsorption et discuter l'influence des paramètres physiques et du paramètre n de Dubinin sur la performance des cycles ;
- proposer un modèle dynamique prenant en compte le transfert de chaleur et de masse dans le capteur en vue de la réalisation d'un système frigorifique à énergie solaire.

Des modèles de calcul de la masse adsorbée en fonction de la température et de la pression disponibles dans la littérature se répartissent en deux grandes classes :

1. Les modèles moléculaires tels que le modèle de Langmuir et le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T).
2. Les modèles thermodynamiques tels que le modèle de Dubinin-Radushkevich et le modèle de Dubinin Astakhov.

Ce dernier a été sélectionné pour décrire les isothermes d'adsorption et pour la modélisation du cycle de base.

L'étude de fonctionnement de la machine est abordée par une analyse thermodynamique classique des bilans énergétiques des quatre phases du cycle. En partant de la condition d'isostéricité du cycle, deux relations mathématiques non linéaires entre les quatre points du cycle sont établies et donnant les températures seuil. Ces deux températures seuil du cycle ont été obtenues par la détermination de la racine des deux équations en utilisant la méthode de Newton Raphson. Une étude de l'influence de divers paramètres sur le COP_{th} a été menée parmi lesquels nous pouvons citer :

- Les températures de fonctionnement du cycle (température de condensation, d'évaporation, d'adsorption et de régénération). En effet, pour des températures d'adsorption, de condensation et d'évaporation fixées, nous avons montré l'existence d'un coefficient de performance thermique optimal, correspondant à une température de régénération optimale dans l'adsorbeur. Cependant la quantité de froid produite à l'évaporateur continue de croître. L'augmentation de la température de condensation et d'adsorption entraîne une diminution de la performance thermique. Par contre, l'augmentation de la température d'évaporation conduit à une augmentation de la performance thermique de la machine.
- Les propriétés de l'adsorbeur telle que sa masse et la nature du matériau qui le compose ont une grande influence sur l'efficacité de la machine. Une bonne performance exige une faible capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbeur et une compatibilité de ces dernières avec l'adsorbat utilisé pour éviter la corrosion.

La confrontation des résultats de la simulation numérique de notre modèle à ceux de la littérature révèle une bonne concordance.

L'étude comparée du cycle thermodynamique de cinq couples à adsorption a démontré l'importance du choix approprié d'un couple donné lorsqu'on envisage une application particulière. Ceci est utile pour le design du système à adsorption. De cette étude comparée il ressort que les couples gel de silice-eau et zéolite eau ont montré une meilleure efficacité pour la réfrigération tandis que les couples charbon actif-méthanol et charbon actif-éthanol sont plus prometteurs pour la fabrication de la glace. Ainsi, dans les conditions de simulation nous pouvons classer ces couples par ordre de COP élevé : gel de silice-eau, zéolite-eau, charbon actif-méthanol, charbon actif-éthanol et charbon actif-ammoniacal. Nous nous sommes intéressé également sur l'influence du paramètre n de Dubinin Asthakov. Ce paramètre a une grande influence sur la modélisation de l'adsorption et pour chaque couple il y a une valeur optimale. Nous avons obtenu pour le couple silicagel-eau $n = 1,78$, pour la zéolithe-eau $n = 2,3$, pour le charbon actif-méthanol $n = 2,15$, pour le charbon actif-éthanol $n = 2,25$ et $n = 1,55$ pour charbon actif-ammoniacal. En se basant sur les résultats de la simulation nous pouvons recommander le couple silicagel-eau pour réfrigération (conservation de la nourriture) et le charbon actif-méthanol pour la production de glace (conservation du Vaccin). Il faut noter que cette modélisation peut être appliquée à d'autres couples adsorbant/adsorbat connaissant leurs propriétés thermodynamiques et les isothermes d'adsorption reliées à ces couples.

Une modélisation dynamique du procédé a permis de simuler son évolution en fonction des conditions météorologiques extérieures. L'expérimentation menée sur le dispositif du Centre Ecologique Albert Schweitzer(CEAS) qui utilise le couple charbon actif-méthanol a montré de bon résultats puisqu'on obtient, pour des températures dans le capteur atteignant 100°C, une température moyenne de 0°C à l'évaporateur sur un cycle de 24 heures. Ce qui permet d'obtenir de la glace toute la journée. A partir des profils de masse cyclée une évaluation du $COPs$ expérimental a été faite et a donné des valeurs comprises entre 9% et 14%. Ces valeurs sont acceptables,

comparativement à celles d'autres dispositifs rencontrés dans la littérature. De plus une simulation de ce dispositif en utilisant le logiciel Comsol a été faite. Les profils des températures dans le capteur, de la vitre, le condenseur, de la pression dans le capteur et de la masse cyclée quotidiennement ont été obtenus. Cette simulation a donné également des COP_s variant entre 9% et 14%. La différence maximale entre les résultats de la simulation et ceux de l'expérience menée sur le dispositif du CEAS est 3%.

Des mesures ont été effectuées sur le dispositif de l'IRSAT qui a été fabriqué par un laboratoire français BLM et mise en service depuis 1986 à l'Institut de Recherche en Sciences Appliquées et Technologies (IRSAT). Ces mesures ont permis d'évaluer les performances du système. Il ressort que ce dispositif arrive à toujours produire une température journalière moyenne de 12°C 30 ans après son installation, ce qui prouve que ces dispositif résistent bien au temps. Initialement, il permettait d'obtenir des températures moyennes de 5°C. Cette baisse de performance pourrait se justifier par les hypothèses suivantes :

1. baisse de la capacité d'adsorption du silicagel ;
2. quantité de réfrigérant faible dans le circuit ;
3. Isolation inadéquate du bahut.

Les résultats expérimentaux ont permis d'améliorer et de valider la modélisation dynamique développée précédemment.

Les résultats expérimentaux rapportés ici constituent une base solide pour l'étude des évolutions et influences de différents paramètres sur le fonctionnement intermittent de la machine à adsorption. Les modèles thermodynamiques appliqués à divers couples permettent le choix du couple optimal d'après le critère de COP_{max} et selon le type d'utilisation. Les modèles transitoires proposés apportent une contribution théorique à la connaissance du fonctionnement en régime variable des machines à froid à adsorption. L'examen de la validité des modèles proposés montre qu'ils sont fiables et satisfaisants.

Bien que les machines à adsorption solaire soient simples du point de vue technologique, elles présentent quelques défaillances liées à leurs performances, du fait de l'intermittence du cycle de base d'une part et de la chaleur sensible dépensée pendant le chauffage, d'autre part. Pour pallier ces inconvénients, des procédés utilisant généralement deux adsorbants travaillant en alternance peuvent être proposés et étudiés.

Perspectives

Cette étude pourrait être complétée par d'autres investigations sur les systèmes solaire à adsorption dans le but d'améliorer leur performance et de les rendre plus attractifs, à savoir :

- reprendre une nouvelle conception du frigo avec toujours le couple silicagel-eau avec un nouveau dimensionnement de l'évaporateur .

A ce niveau les perspectives sont bonnes puisque qu'une partie du matériel à savoir le capteur est déjà acquise ;

- poursuivre la modélisation transitoire à partir du comportement d'un grain d'adsorbant cylindrique et la compléter en tenant compte de l'inertie du capteur ;
- poursuivre des recherches par rapport à l'automatisation du fonctionnement du cycle notamment en ce qui concerne la fermeture et l'ouverture des vannes ;
- une collaboration avec des chimistes pour l'étude de nouveaux matériaux locaux comme adsorbant ;
- le coefficient de performance solaire est fonction non seulement des températures de fonctionnement dans l'adsorbeur et ses propriétés, mais aussi des rendements de l'évaporateur et du condenseur. De ce fait, des modèles décrivant le processus de transfert de chaleur dans ces derniers organes, doivent être développés afin d'améliorer l'efficacité ;
- étudier les performances d'un système à adsorption à deux adsorbeurs.
- l'amélioration des transferts thermiques au sein du capteur et de l'isolation de la chambre froide pourrait accroître les performances de ces machines et les rendre alors attractives ;
- une étude économique doit être réalisée en parallèle et tenir compte de tous les frais de montage ainsi que du coût des matières premières. Une étude de marché réalisée en 2002 au Burkina Faso par le CEAS-BF a montré que plus d'une centaine de réfrigérateurs solaires à adsorption de 300 litres pourraient être écoulés par année et ceci durant trois ans auprès d'ONG, d'hôpitaux, d'hôtels et de coopératives agricoles à condition que le prix de vente ne dépasse pas 750000 F CFA.

Bibliographie

- [1] E Passos, F Meunier, and J C Gianola. Thermodynamic performance improvement of an intermittent solar- powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on activated carbon,. *heat recov. Sys.*, 6(No 3,) :259–264, 1986.
- [2] Chekirou Wassila. *Etude et Analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption*. thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, Algerie, 2008.
- [3] Hu Jing et R. H. B. Exell. Adsorptive properties of activated charcoal/ methanol combination. *Renewable Energy*, 3 (6/7) :567–575, 1993.
- [4] K Sumathy and Li Zhongfu. Experiments with solar-powered adsorption ice- maker. *Renewable Energy*, 16 :704–07, 1999.
- [5] Y Teng, R.Z Wang, and J.Y Wu. Study of the fundamentals of adsorption systems. *Applied Thermal Engineering*, 17(4) :327–338, April 1997. ISSN 13594311. doi : 10.1016/S1359-4311(96)00039-7. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431196000397>.
- [6] Philippe Dind Julien Mayor. Construction et test d'un réfrigérateur solaire à adsorption transportable. Technical report, Ecole d'ingénieurs du Canton de Vaud / HES-SO / LES-BAT - EIVD, 2002.
- [7] L. M Sun and F. Meunier. Adsorption : Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, J 2730 :1–16, 2003.
- [8] A Faghri and Y Zhang. *Transport Phenomena in Multiphase Systems*. Academic Press, 2006.
- [9] Foex F, Trombe ; M. Sur la production de froid à l'aide du rayonnement solaire. *Compte rendu hebdomadaire de l'Académie des Sciences t 242*, 8, 1956.
- [10] R. Thevenot. Economie énergétique dans les utilisations agroalimentaires du froid. *RGF*, 1982.

- [11] A. Adell. Les besoins en froid propres aux denrées agricoles tropicales en côte d’ivoire. *RGF*, 2, 1982.
- [12] A. Adell. Réfrigération solaire à adsorption solide : choix du meilleur couple d’adsorption. *Revue de Physique Appliquée*, 19(12) :1005–1011, 1984. ISSN 0035-1687. doi : 10.1051/rphysap:0198400190120100500. URL <http://www.edpsciences.org/10.1051/rphysap:0198400190120100500>.
- [13] Annamaria Buonomano, Francesco Calise, Massimo Dentice d’Accadia, Gabriele Ferruzzi, Sabrina Frascogna, Adolfo Palombo, Roberto Russo, and Marco Scarpellino. Experimental analysis and dynamic simulation of a novel high-temperature solar cooling system. *Energy Conversion and Management*, 109 :19–39, February 2016. ISSN 01968904. doi : 10.1016/j.enconman.2015.11.047. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890415010675>.
- [14] Catherine Hildbrand, Philippe Dind, Michel Pons, and Florian Buchter. A new solar powered adsorption refrigerator with high performance. *Solar Energy*, 77(3) :311–318, September 2004. ISSN 0038092X. doi : 10.1016/j.solener.2004.05.007. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X04001124>.
- [15] Himsar Ambarita and Hideki Kawai. Experimental study on solar-powered adsorption refrigeration cycle with activated alumina and activated carbon as adsorbent. *Case Studies in Thermal Engineering*, 7 :36–46, March 2016. ISSN 2214157X. doi : 10.1016/j.csite.2016.01.006. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214157X16300041>.
- [16] M. Pons and Ph Grenier. A phenomenological adsorption equilibrium law extracted from experimental and theoretical considerations applied to the Activated Carbon +Methanol pair. *Carbon*, 24-5 :615–625, 1986.
- [17] Shu Xua. Experiment on a New Adsorption Bed about Adsorption Refrigeration Driven by Solar Energy. *Energy Procedia*, 14 :1542–1547, 2012. ISSN 18766102. doi : 10.1016/j.egypro.2011.12.1130. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610211045504>.
- [18] Bing Xue, Xiangrui Meng, Xinli Wei, Koichi Nakaso, and Jun Fukai. Dynamic study of steam generation from low-grade waste heat in a zeolite–water adsorption heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 88 :451–458, September 2015. ISSN 13594311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2014.11.050.
- [19] X.Q. Zhai and R.Z. Wang. Experimental investigation and theoretical analysis of the solar adsorption cooling system in a green building. *Applied Thermal Engineering*, 29(1) :17–27, January 2009. ISSN 13594311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.

- 2008.01.028. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431108000513>.
- [20] M. R. Sarsabili N Saeidi, M. Parvini. Studying performance of Dubinin-astakhov and Dubinin-raduchkevich Equations to Evaluate Nanopore Volume and Pore Size of MCM-41 Particles. *International Journal of Engineering*, 27(10 (A)), October 2014. ISSN 10252495. doi : 10.5829/idosi.ije.2014.27.10a.04. URL <http://www.ije.ir/Vol27/No10/A/4.pdf>.
- [21] Linga Luo and Michel Feidt. Comportement transitoire d'une machine frigorifique. experimentale du système alcool /charbon actif. *Rev Gen Therm*, (36) :159–169, 1997.
- [22] M Pons, F Meunier, G Cacciola, R. E Critoph, M Groll, L Puigjaner, B Spinner, and F Ziegler. Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping. *International Journal of Refrigeration*, 22(1) :5–17, January 1999. ISSN 0140-7007. doi : 10.1016/S0140-7007(98)00048-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700798000486>.
- [23] Parash Goyal, Prashant Baredar, Arvind Mittal, and Ameenur. R. Siddiqui. Adsorption refrigeration technology – An overview of theory and its solar energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53 :1389–1410, January 2016. ISSN 1364-0321. doi : 10.1016/j.rser.2015.09.027. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115009971>.
- [24] F. Meunier. Theoretical performances of solid adsorbent cascading cycles using the zeolite-water and active carbon-methanol pairs : four case studies. *Journal of heat recovery systems*, 6(6) :491–498, 1986. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0198759386900421>.
- [25] S. Anand, A. Gupta, and S.K. Tyagi. Simulation studies of refrigeration cycles : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17 :260–277, January 2013. ISSN 13640321. doi : 10.1016/j.rser.2012.09.021. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032112005229>.
- [26] R. E. Critoph. Performance limitations of adsorption cycles for solar cooling. *Solar energy*, 41(1) :21–31, 1988. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038092X88901119>.
- [27] L. Jiang, L.W. Wang, X.F. Zhang, C.Z. Liu, and R.Z. Wang. Performance prediction on a resorption cogeneration cycle for power and refrigeration with energy storage. *Renewable Energy*, 83 :1250–1259, November 2015. ISSN 09601481. doi : 10.1016/j.renene.2015.06.028. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148115300513>.

- [28] F. Meunier, P. Neveu, and J. Castaing-Lasvignottes. Equivalent Carnot cycles for sorption refrigeration : Cycles de Carnot équivalents pour la production de froid par sorption. *International journal of refrigeration*, 21(6) :472–489, 1998. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700797000844>.
- [29] F Lemmini, J Buret-Bahraoui, M Pons, and F Meunier. Simulation des performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption : 1. comparaison des performances pour deux types de charbon actif. *International Journal of Refrigeration*, 15(3) :159–167, January 1992. ISSN 0140-7007. doi : 10.1016/0140-7007(92)90006-G. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014070079290006G>.
- [30] F Lemmini, J Buret-Bahraoui, M Pons, and F Meunier. Simulation des performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption : 2. Fonctionnement avec stockage de froid dans deux climats différents. *International Journal of Refrigeration*, 15(3) :168–176, January 1992. ISSN 0140-7007. doi : 10.1016/0140-7007(92)90007-H. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014070079290007H>.
- [31] A. P. F. Leite. Thermodynamic analysis and modeling of an adsorption cycle system for refrigeration from grade energy sources. *J. of the Brazilian Society of Mechanical Sci*, 20 (3) :301–324, 1998.
- [32] A. Allouhi, T. Kousksou, A. Jamil, T. El Rhafiki, Y. Mourad, and Y. Zeraouli. Optimal working pairs for solar adsorption cooling applications. *Energy*, 79 :235–247, January 2015. ISSN 0360-5442. doi : 10.1016/j.energy.2014.11.010. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421401264X>.
- [33] Lingai Luo and Michel Feidt. Comportement transitoire d'une machine frigorifique à adsorption. Étude expérimentale du système alcool/charbon actif. *Revue Générale de Thermique*, 36(3) :159–169, March 1997. ISSN 0035-3159. doi : 10.1016/S0035-3159(97)88156-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0035315997881561>.
- [34] J. Y. Wu, R. Z. Wang, and Y. X. Xu. Dynamic simulation and experiments of a heat regenerative adsorption heat pump. *Energy conversion and management*, 41(10) :1007–1018, 2000. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890499001612>.
- [35] S. Vasta, G. Maggio, G. Santori, A. Freni, F. Polonara, and G. Restuccia. An adsorptive solar ice-maker dynamic simulation for north Mediterranean climate. *Energy Conversion and Management*, 49(11) :3025–3035, November 2008. ISSN 01968904. doi : 10.1016/j.enconman.2008.06.020.
- [36] W. Chekirou, A. Chikouche, N. Boukheit, A. Karaali, and S. Phalippou. Dynamic modelling and simulation of the tubular adsorber of a solid adsorption machine powered

- by solar energy. *International Journal of Refrigeration*, 39 :137–151, March 2014. ISSN 01407007. doi : 10.1016/j.ijrefrig.2013.11.019. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140700713003563>.
- [37] Fatih Bouzeffour, Benyoucef Khelidj, and Miloud Tahar abbes. Experimental investigation of a solar adsorption refrigeration system working with silicagel/water pair : A case study for Bou-Ismaïl solar data. *Solar Energy*, 131 :165–175, June 2016. ISSN 0038-092X. doi : 10.1016/j.solener.2016.02.043. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X16001523>.
- [38] Wei-Dong Wu, Hua Zhang, and Da-Wen Sun. Mathematical simulation and experimental study of a modified zeolite 13xâ€“water adsorption refrigeration module. *Applied Thermal Engineering*, 29(4) :645–651, March 2009. ISSN 13594311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2008.03.037. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431108001671>.
- [39] C. Y. Tso, K. C. Chan, Christopher Y. H. Chao, and C. L. Wu. Experimental performance analysis on an adsorption cooling system using zeolite 13x/CaCl₂ adsorbent with various operation sequences. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85 :343–355, June 2015. ISSN 0017-9310. doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.005. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931015001684>.
- [40] A. Boubakri, M. Arsalane, B. Yous, L. Ali-Moussa, M. Pons, F. Meunier, and J. J. Guillemainot. Experimental study of adsorptive solar-powered ice makers in Agadir (Morocco)—1. Performance in actual site. *Renewable Energy*, 2(1) :7–13, February 1992. ISSN 0960-1481. doi : 10.1016/0960-1481(92)90054-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0960148192900547>.
- [41] Ahmed M. Hamed, Walaa R. Abd El Rahman, and S.H. El-Emam. Experimental study of the transient adsorption/desorption characteristics of silica gel particles in fluidized bed. *Energy*, 35(6) :2468–2483, June 2010. ISSN 03605442. doi : 10.1016/j.energy.2010.02.042. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544210001064>.
- [42] M. Li, R. Z. Wang, Y. X. Xu, J. Y. Wu, and A. O. Dieng. Experimental study on dynamic performance analysis of a flat-plate solar solid-adsorption refrigeration for ice maker. *Renewable energy*, 27(2) :211–221, 2002. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148101001884>.
- [43] Wang Dechang, Wu Jingyi, Shan Honggang, and Wang Ruzhu. Experimental study on the dynamic characteristics of adsorption heat pumps driven by intermittent heat source at heating mode. *Applied Thermal Engineering*, 25(5-6) :927–940, April 2005. ISSN

13594311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2004.07.013. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431104002054>.
- [44] Yézouma Coulibaly, P. Bambang Teguh, Mouad Diny, Rahal Boussehain, and Michel Feidt. Comportement thermique d'un générateur à sorption solide. *Rev. Gen. Therm*, 37 :818–826, 1998.
- [45] G. Zhang, D.C. Wang, J.P. Zhang, Y.P. Han, and Wanchao Sun. Simulation of operating characteristics of the silica gel-water adsorption chiller powered by solar energy. *Solar Energy*, 85(7) :1469–1478, July 2011. ISSN 0038092X. doi : 10.1016/j.solener.2011.04.005. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X11001253>.
- [46] K Sumathy and L Yong. Review of mathematical investigation on the closed adsorption heat pump and cooling systems. *renewable and Sustainable energy reviews*, Vol. 6 :305–337, 2002.
- [47] A. Freni, G. Maggio, S. Vasta, G. Santori, F. Polonara, and G. Restuccia. Optimization of a solar-powered adsorptive ice-maker by a mathematical method. *Solar Energy*, 82(11) :965–976, November 2008. ISSN 0038092X. doi : 10.1016/j.solener.2008.05.002. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X08001102>.
- [48] S.G. Wang, R.Z. Wang, and X.R. Li. Research and development of consolidated adsorbent for adsorption systems. *Renewable Energy*, 30(9) :1425–1441, July 2005. ISSN 09601481. doi : 10.1016/j.renene.2004.10.012. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096014810400415X>.
- [49] A. O. Dieng and R. Z. Wang. Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air-conditioning purposes and recent developments in solar technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5(4) :313–342, 2001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032101000041>.
- [50] Ahmed N. Shmroukh, Ahmed Hamza H. Ali, and Shinichi Ookawara. Adsorption working pairs for adsorption cooling chillers : A review based on adsorption capacity and environmental impact. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50 :445–456, October 2015. ISSN 1364-0321. doi : 10.1016/j.rser.2015.05.035. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004943>.
- [51] L Krache. *Contribution à l'étude théorique d'un réfrigérateur solaire à adsorption utilisant le couple zéolithe 13X-eau*. phdthesis, Université Constantine, 1996.
- [52] Francis Meunier. *Aide-mémoire Thermodynamique de l'ingénieur*. Dunod, Paris, 2004.

- [53] Douglas M Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, Wiley-Interscience, 1984.
- [54] M Feidt. *Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés" Lavoisier*. LAVOISIER S.A.S., 1987.
- [55] Tae .Kang. Yong ; Atsushi .Akisawa ; Takao.Kashiwagi. Experimental correlation of combined heat and mass transfer for NH₃-H₂O falling film absorption. *Int. Journal of Refrigeration*, 22 :250–262, 1999.
- [56] A. M. Selim and M. M. Elsayed. Performance of packed bed absorber for aqua ammonia absorption refrigeration system. *Int. Journal of Refrigeration*, vol 22 :pp.283– 292, 1999.
- [57] M Marchizaud and J. Flechon. Réfrigération solaire par simulation en absorption sèche. *Revue Phys.Appl*, 15 :909–918, 1980.
- [58] M. Pons ; D. Laurent ; F. Meunier. Experimental Temperature Fronts For Adsorptive Heat Pump Applications. *Applied Thermal Engineering*, 16(5) :pp. 395–404, 1996.
- [59] A. EL Almers. *Etude du transfert de chaleur et de masse dans un lit fixe de charbon actif réagissant par adsorption avec l'ammoniac application à la modélisation d'une machine frigorifique solaire*. thèse de Doctorat, Université de Tetouan Maroc, 2002.
- [60] D. R. Zejli ; A.Benchrifa ; O.Bennouna ; K.Bouhelal. Analyse énergétique et entropique de la régénération de chaleur dans d .une machine frigorifique à adsorption. *Revue de mécanique appliquée et théorique*, 1.4 :253– 268, 2003.
- [61] S. J. Gregg ; K. S.W.Sing. *Adsorption surface area and porosity*. Academic press, London, 2nd edition, 1982.
- [62] Chems.Eddine.Chitour. physico-chimie de surfaces. *les interfaces gaz-solide et liquide-solide*, 2, 1900.
- [63] F. Rouquerol. Textures des solides poreux ou divisés. *Technique de l'ingénieur*, 3645 : 1–14, 1982.
- [64] Yang R.T. Gas separation by adsorption processes. *London :Imperial College Press*, 1997.
- [65] I.Langmuir. No Title. *Journal of Chemical Society*, 40(1361), 1918.
- [66] J.W Gibbs. Collected Works. *Yale University Press, New Haven*, 1928.
- [67] Myers A.L Talu .O. Molecular simulation of adsorption : Gibbs dividing surface and comparison with experiment. *AIChE J*, 47 :1160–1168, 2001.
- [68] Lewellyn P, L and Langmuir Al. recherché. 9, pages 1852 –1856, 1993.

- [69] Baichuan Sun and Anutosh Chakraborty. Thermodynamic frameworks of adsorption kinetics modeling : Dynamic water uptakes on silica gel for adsorption cooling applications. *Energy*, 84 :296–302, May 2015. ISSN 03605442. doi : 10.1016/j.energy.2015.02.101. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544215002789>.
- [70] G. Couderec. *Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux*. PhD thesis, Université de Neuchâtel, 2002.
- [71] A Mimet. *Etude théorique et expérimentale d'une machine frigorifique à adsorption d'ammoniac sur charbon actif*. PhD thesis, FPMS Mons, Belgique, FPMs, 1991.
- [72] Terrell L Hill. Thermodynamics of adsorption. *Transactions Of The Faraday Society*, 47 (V) :376, 2004. doi : 10.1039/tf9514700376.
- [73] M. M. Dubinin. the potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chem. Rev*, 60 :235– 241, 1960.
- [74] M. M. Dubinin Astakhov and V. A. Izvest. Akad. Nauk SSSR, 5(11), 1971.
- [75] A. P. F. Leite and M. Daguenet. Performance of a new solid adsorption ice maker with solar energy regeneration. *Energy. Convers. Manag*, 41 :1625 – 1647, 2000.
- [76] Mohammed Abdelbassat Slasli. *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*. PhD thesis, Université de Neuchâtel-Faculté des Sciences, 2002.
- [77] L. W. Wang, R. Z. Wang, and R. G. Oliveira. A review on adsorption working pairs for refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(3) :518–534, April 2009. ISSN 1364-0321. doi : 10.1016/j.rser.2007.12.002. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032108000038>.
- [78] H. M. Benabdaellah. *Étude expérimentale de production frigorifique par adsorption solide : application à la conception d'une plateforme de tri-génération à partir de biomasse en milieu rurale*. PhD thesis, Université M'hamed Bougara, Bourmes faculté des Sciences de l'ingenieur, 2011.
- [79] Ahmed A. Askalany, M. Salem, I. M. Ismael, A. H. H. Ali, M. G. Morsy, and Bidyut B. Saha. An overview on adsorption pairs for cooling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19 :565–572, March 2013. ISSN 1364-0321. doi : 10.1016/j.rser.2012.11.037. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112006491>.
- [80] G.G. Haselden. Developments in gas liquefaction and separation. *International Journal of Refrigeration*, 2(6) :207 – 210, 1979. ISSN 0140-7007. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0140-7007\(79\)90011-1](http://dx.doi.org/10.1016/0140-7007(79)90011-1).

- org/10.1016/0140-7007(79)90084-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0140700779900847>.
- [81] G. Cacciola and G. Restuccia. Reversible adsorption heat pump : a thermodynamic model. *Int. Journal of Refrigeration*, 18(2) :100–106, 1995.
- [82] Mourad DINY. *Etude du fonctionnement d'une machine frigorifique a adsorption modelisation des transferts de chaleur et de masse et optimisation du fonctionnement de la machine*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 1996.
- [83] A. Boubakri, J.J. Guilleminot, and F. Meunier. Adsorptive solar powered ice maker : experiments and model. *Solar Energy*, 69(3) :249 – 263, 2000. ISSN 0038-092X. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X\(00\)00063-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X(00)00063-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X00000633>.
- [84] H.Z. Hassan, A.A. Mohamad, and R. Bennacer. Simulation of an adsorption solar cooling system. *Energy*, 36(1) :530 – 537, 2011. ISSN 0360-5442. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.011>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544210005700>.
- [85] F. Aghbalou, A. Mimet, F. Badia, J. Illa, A. El Bouardi, and J. Bougard. Heat and mass transfer during adsorption of ammonia in a cylindrical adsorbent bed : thermal performance study of a combined parabolic solar collector, water heat pipe and adsorber generator assembly. *Applied Thermal Engineering*, 24(17–18) :2537 – 2555, 2004. ISSN 1359-4311. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2004.04.009>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431104001139>.
- [86] A. Al Mers, A. Azzabakh, A. Mimet, and H. El Kalkha. Optimal design study of cylindrical finned reactor for solar adsorption cooling machine working with activated carbon–ammonia pair. *Applied Thermal Engineering*, 26(16) :1866 – 1875, 2006. ISSN 1359-4311. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.01.021>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431106000329>.
- [87] R. E. Critoph. Activated carbon adsorption cycles for refrigeration and heat pumping. *Carbon*, 27(1) :63–70, 1989. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622389901577>.
- [88] S. Follin. *Approche de Dubinin pour la caractérisation de charbons actifs et évaluation des performances des cycles frigorifiques à adsorption. Application à la production de froid par le couple charbon actif/dioxyde de carbone*. PhD thesis, université de Perpignan, 1996.

- [89] Foued Mhiri and Salem El Golli. Etude d'un réfrigérateur solaire à adsorption solide avec le couple charbon actif-méthanol. *Revue Générale de Thermique*, 35(412) :269–277, April 1996. ISSN 00353159. doi : 10.1016/S0035-3159(96)80019-5. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0035315996800195>.
- [90] A. Almers and A. Mimet. Numerical study of heat and mass transfer in adsorption porous medium heated by solar energy : Boubnov Galerkin method. *Heat mass transfer*, 41 : 717–723, 2005.
- [91] N Wakao and S Kaguei. *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1982.
- [92] L. E. Haseler, J. M. Robertson, J. R. Henry, and D. Chisolm. Absorption cycle heat pumps for domestic heating. *AERE-G 104R, AERE Harwell*, 1978.
- [93] Hu Jing and R. H. B. Exell. Simulation and sensitivity of an intermittent solar-powered charcoal/ methanol refrigerator. *Renewable Energy*, 4(1) :133–149, 1994.
- [94] F. Buchter, Ph Dind, and M. Pons. An experimental solar-powered adsorptive refrigerator tested in Burkina-Faso. *International Journal of Refrigeration*, 26(1) :79–86, 2003. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014070070200018X>.
- [95] Antonio Pralon Ferreira Leite, Marcelo Bezerra Grilo, Rodrigo Ronelli Duarte Andrade, Francisco Antonio Belo, and Francis Meunier. Experimental thermodynamic cycles and performance analysis of a solar-powered adsorptive icemaker in hot humid climate. *Renewable Energy*, 32(4) :697–712, April 2007. ISSN 09601481. doi : 10.1016/j.renene.2006.03.002. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148106000723>.
- [96] A.P.F. Leite, M.B. Grilo, F.A. Belo, and R.R.D. Andrade. Dimensioning, thermal analysis and experimental heat loss coefficients of an adsorptive solar icemaker. *Renewable Energy*, 29(10) :1643–1663, August 2004. ISSN 09601481. doi : 10.1016/j.renene.2004.01.012. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148104000412>.
- [97] B. McEnaney. Estimation of the dimensions of microspores in activated carbons using the dubinin-radshkevich equation. *Carbon*, 25(1) :69–75, 1987.
- [98] J. J. Guilleminot, F. Meunier, and J. Pakleza. Heat and mass transfer in a non-isothermal fixed bed solid adsorbent reactor : a uniform pressure-non-uniform temperature case. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30(8) :1595–1606, August 1987. ISSN 0017-9310. doi : 10.1016/0017-9310(87)90304-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0017931087903048>.

- [99] S. Ben Nasrallah Mhimid .A, A. Jemni. Etude théorique des transferts couples de chaleur et de masse lors de la désorption du couple zéolithe 13x- eau. *Rev. Gen. Ther*, 36 :697–706, 1997.
- [100] L. L. Vasiliev, D. A. Mishkinis, and A. A. Antukh. A solar and electrical solid sorption refrigerator. *int. J. Therm. Sci*, 38 :220–227, 1999.
- [101] N. Medini, B. Marmottant, S. El Golli, and Ph Grenier. Etude d’une machine solaire autonome à fabriquer de la glace. *International Journal of Refrigeration*, 14(6) : 363–367, 1991. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014070079190034E>.
- [102] F. Bentayeb, F. Lemmini, and J. J. Guillemot. Simulation numérique d’une machine frigorifique solaire à adsorption dans deux climats marocains différents, rabat et marrakech. *Rev. Gen. Ther*, 386 :106–117, 1994.
- [103] Salvatore Vasta, Valeria Palomba, Andrea Frazzica, Fabio Costa, and Angelo Freni. Dynamic Simulation and Performance Analysis of Solar Cooling Systems in Italy. *Energy Procedia*, 81 :1171–1183, December 2015. ISSN 1876-6102. doi : 10.1016/j.egypro.2015.12.146.
- [104] Angelo Freni, Gaetano Maggio, Alessio Sapienza, Andrea Frazzica, Giovanni Restuccia, and Salvatore Vasta. Comparative analysis of promising adsorbent/adsorbate pairs for adsorptive heat pumping, air conditioning and refrigeration. *Applied Thermal Engineering*, 104 :85–95, July 2016. ISSN 1359-4311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2016.05.036. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116306895>.
- [105] F. Calise, M. Dentice d’Accadia, A. Palombo, and L. Vanoli. Simulation model and analysis of a small solar-assisted refrigeration system : dynamic simulation and optimization. In *ASME 2008 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, pages 13–23. American Society of Mechanical Engineers, 2008. URL <http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1642289>.
- [106] T.K. Nunes, J.V.C. Vargas, J.C. Ordonez, D. Shah, and L.C.S. Martinho. Modeling, simulation and optimization of a vapor compression refrigeration system dynamic and steady state response. *Applied Energy*, 158 :540–555, November 2015. ISSN 03062619. doi : 10.1016/j.apenergy.2015.08.098. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030626191501034X>.
- [107] Alireza Sadeghlu, Mortaza Yari, and Hossein Beidaghy Dizaji. Simulation study of a combined adsorption refrigeration system. *Applied Thermal Engineering*, 87 :

- 185–199, August 2015. ISSN 1359-4311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2015.05.009. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431115004512>.
- [108] Giovanni Angrisani, Evgueniy Entchev, Carlo Roselli, Maurizio Sasso, Francesco Tariello, and Wahiba Yaïci. Dynamic simulation of a solar heating and cooling system for an office building located in Southern Italy. *Applied Thermal Engineering*, 103 :377–390, June 2016. ISSN 1359-4311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2016.04.094. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116305828>.
- [109] E. Passos. *Etude des couples Charbon actif -Méthanol et de leur application à la réfrigération solaire*. PhD thesis, federal Polytechnic College of Lausanne Switzerland, 1986.
- [110] S. Sircar and J. R. Hufton. Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work ? *Adsorption*, 6(2) :137–147, 2000. URL <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1008965317983>.
- [111] Pedro Sá Gomes, Celina P. Leão, and Alírio E. Rodrigues. Simulation of true moving bed adsorptive reactor : Detailed particle model and linear driving force approximations. *Chemical Engineering Science*, 62(4) :1026–1041, February 2007. ISSN 00092509. doi : 10.1016/j.ces.2006.11.008. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250906007123>.
- [112] W. Sun and C. A. V. Costat. Fast method for solving nonequilibrium fixed-bed adsorption models with variable velocity and linear isotherm. *Computers & chemical engineering*, 16(6) :535–544, 1992. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/009813549280065H>.
- [113] Mohamed Ghazy, K. Harby, Ahmed A. Askalany, and Bidyut B. Saha. Adsorption isotherms and kinetics of activated carbon/difluoroethane adsorption pair : theory and experiments. *International Journal of Refrigeration*, 2016. ISSN 0140-7007. doi : 10.1016/j.ijrefrig.2016.01.012. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700716000189>.
- [114] Ibrahim I. El-Sharkawy. On the linear driving force approximation for adsorption cooling applications. *International Journal of Refrigeration*, 34(3) :667–673, May 2011. ISSN 01407007. doi : 10.1016/j.ijrefrig.2010.12.006. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014070071000280X>.
- [115] Maamar Laidi and Salah Hanini. Optimal solar COP prediction of a solar-assisted adsorption refrigeration system working with activated carbon/methanol as working pairs using direct and inverse artificial neural network. *International Journal of Refrigeration*, 36(1) :247–257, January 2013. ISSN 0140-7007. doi : 10.1016/j.ijrefrig.2012.

- 09.016. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700712002411>.
- [116] B.B. Saha, S. Koyama, T. Kashiwagi, A. Akisawa, K.C. Ng, and H.T. Chua. Waste heat driven dual-mode, multi-stage, multi-bed regenerative adsorption system. *International Journal of Refrigeration*, 26(7) :749–757, November 2003. ISSN 01407007. doi : 10.1016/S0140-7007(03)00074-4. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0140700703000744>.
- [117] K.C. Leong and Y. Liu. Numerical modeling of combined heat and mass transfer in the adsorbent bed of a zeolite/water cooling system. *Applied Thermal Engineering*, 24 (16) :2359–2374, November 2004. ISSN 13594311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2004.02.014. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431104000687>.
- [118] J. Bonnin, P. J. Wilbur, and S. Karaki. Réfrigération solaire. In *SCM Paris*, 1980.
- [119] M. H. Chahbani, J. Labidi, and J. Paris. Effect of mass transfer kinetics on the performance of adsorptive heat pump systems. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 22 :23–40, 2002.
- [120] F Meunier and J. J. Guilleminot. Eude expérimentale d’une glacière solaire utilisant le cycle zéolithe-eau. *Rev. Gen.Therm*, 239 :825–1981, 1981.
- [121] A Hajji and S Khalfouni. Theoretical and experimental investigation of a constant \hat{A} -pressure adsorption process. *Int. J. Heat Mass Trans*, Vol. 38 :3349–3358, 1995.
- [122] A Hajji and S Khalfouni. Improving the performance of adsorption heat exchangers using a finned structure. *Int. J. Heat. Mass*, 39 :686–1677, 1996.
- [123] Tather Melkon and Erdem-Senatalar Ayse. The effects of thermal gradients in a solar adsorption heat pump utilizing the zeolite-water pair. *Applied Thermal Engineering*, 19 : 1157±1172, 1999.
- [124] Y. Fan, L. Luo, and B. Souyri. Review of solar sorption refrigeration technologies : Development and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(8) :1758–1775, October 2007. ISSN 13640321. doi : 10.1016/j.rser.2006.01.007. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032106000359>.
- [125] Abdellah El Fadar. Thermal behavior and performance assessment of a solar adsorption cooling system with finned adsorber. *Energy*, 83 :674–684, April 2015. ISSN 0360-5442. doi : 10.1016/j.energy.2015.02.074. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544215002297>.
- [126] A. Allouhi, T. Kousksou, A. Jamil, Y. Agrouaz, T. Bouhal, R. Saidur, and A. Benbas-sou. Performance evaluation of solar adsorption cooling systems for vaccine preservation

- in Sub-Saharan Africa. *Applied Energy*, 170 :232–241, May 2016. ISSN 0306-2619. doi : 10.1016/j.apenergy.2016.02.123. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916302793>.
- [127] Wassila Chekirou, Nahman Boukheit, and Ahcene Karaali. Performance improvement of adsorption solar cooling system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(17) :7169–7174, May 2016. ISSN 0360-3199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2016.02.140. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915314816>.
- [128] Massamba Thioye. Etude comparative de la performance des machines frigorifiques à absorption utilisant de l'énergie thermique à très faible valeur exergétique. *International Journal of Refrigeration*, 20(4) :283–294, June 1997. ISSN 0140-7007. doi : 10.1016/S0140-7007(97)00007-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700797000078>.

Annexe A : Publication

Publication



Comparative Thermodynamic Study of Five Couples Used in Solar Cooling with Adsorption by Simulation

A. Konfe¹, S. Kam¹, M. Ousmane¹ and D. J. Bathiebo^{1*}

¹Laboratoire d'Energies Thermiques et Renouvelables (L.E.T.RE) Université Ouaga I Pr Joseph KI-ZERBO, Unité de Formation et Recherche en Sciences Exactes et Appliquées (U.F.R/ S.E.A), 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.

Authors' contributions

This work was carried out in collaboration between all authors. Authors AK and DJB designed the study, performed the statistical analysis, wrote the protocol, and wrote the first draft of the manuscript and managed literature searches. Authors SK and MO managed the analyses of the study and literature searches. All authors read and approved the final manuscript.

Article Information

DOI: 10.9734/BJAST/2016/28554

Editor(s):

(1) Rodolfo Dufo Lopez, Electrical Engineering Department, University of Zaragoza, Spain.

Reviewers:

(1) Adeyefa Oludele Adebayo, University of Ibadan, Nigeria.

(2) Seok-Ho Rhi, Chungbuk National University, Korea.

(3) Obiekea Kenneth Nnamdi, Ahmadu Bello University Zaria, Kaduna, Nigeria.

Complete Peer review History: <http://www.sciencedomain.org/review-history/15881>

Original Research Article

Received 26th July 2016
Accepted 12th August 2016
Published 22nd August 2016

ABSTRACT

Aims: The aim of this work was to develop a thermodynamic model that applies to several couples, for determining the COP_{th} of a cycle of adsorption and to compare these couples of adsorption.

Methodology: Five couples were considered: Silica gel-water, Zeolite-water, Activated Carbon-methanol, Activated Carbon-ethanol, and Activated Carbon-Ammonia.

From a thermodynamic cycle, heats exchanged was determined using Dubinin-Astakhov equation for adsorption and a COP is calculated.

We studied the influence of some physical quantities on the performance of these couples mainly the effect of operating temperatures and the effect of parameter n of Dubinin-Astakhov.

Results: The results showed that the silica gel-water and zeolite-water couples show better performance for evaporation temperature higher than 5°C in the climatic conditions of Burkina Faso. On the opposite, for evaporation temperatures lower than 5°C the activated carbon-methanol and activated carbon-ethanol couples have the best thermal performance. The results show that for each couple, there is an optimal value of Dubinin Astakhov parameter n :

*Corresponding author: E-mail: jbathiebo@univ-ouaga.bf, djbathiebo@gmail.com;

For silica gel-water $n = 1.78$, for zeolite-water $n = 2.3$, for activated carbon-methanol $n = 2.15$, for activated carbon-ethanol $n = 2.25$ and for activated carbon-ammoniac $n = 1.55$.

Finding(s): An interesting and useful finding was that the proposed thermodynamic model allow calculation of the COP of others refrigeration pairs knowing their thermophysicals properties and Dubinin Parameters.

We also found that silica gel-water and zeolite-water pair although not reliable in ice making purpose have higher cold production due to the high latent heat of vaporization of water

Conclusion: Silica gel-water pair is recommendable for refrigeration (food conservation) and activated carbon-methanol for ice making (Vaccine conservation).

The various results which are obtained by simulation need to be validated experimentally.

Keywords: Adsorbent/adsorbate; coefficient; energy; modelisation; performance; refrigeration; thermal.

NOMENCLATURES

T_{c2}	: Adsorption starting temperature [K]
T_a	: Adsorption temperature [K]
β	: Affinity coefficient
Q_2	: Chaleur sensible heat of the metal parts [kJ]
E_0	: Characteristic energy of adsorption [kJ]
COP_s	: Coefficient of Solar Performance
COP_{th}	: Coefficient of Thermal Performance
T_c	: temperature [K]
D	: Constant that characterizes the adsorbent / adsorbate couple
R	: Constants of gases [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
e	: Criterion of Convergence
Δm	: Cycled mass of the adsorbate [kg]
$r_l(T)$: Density of the adsorbate [$kg.m^{-3}$]
Q_{des}	: Desorption heat [kJ]
T_{c1}	: Desorption starting temperature [K]
$P_e(T)$: Evaporation pressure [Pa]
T_e	: Evaporation temperature [K]
n	: Exponent in the Dubinin equation
Q_f	: Heat exchanged at the evaporator [kJ]
V_0	: Maximum volume of adsorption per kg of adsorbent [$m^3.kg^{-1}$]
T_g	: Regeneration temperature [K]
$P_s(T)$: Saturation pressure of the adsorbate at temperature T [Pa]
Q_1	: Sensible heat of the adsorbent [kJ]
Q_3	: Sensible heat of the adsorbent [kJ]
Cp_a	: Specific heat of the solid adsorbent [$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$]
V	: Volume adsorbed per kilogram of adsorbent [$m^3.kg^{-1}$]

INDICES

<i>Ac</i>	: Activated Carbon
<i>a</i>	: Adsorbent
<i>Ads</i>	: Adsorption
<i>Amo</i>	: Ammoniac
<i>c</i>	: Condensation
<i>Des</i>	: Desorption
<i>Eth</i>	: Ethanol
<i>e</i>	: Evaporation
<i>g</i>	: Generation
<i>Isos</i>	: Isosteric
<i>max</i>	: Maximum
<i>Meth</i>	: Methanol
<i>min</i>	: Minimum
<i>Sili</i>	: Silicagel
<i>Wat</i>	: Water
<i>Zeol</i>	: Zeolite

1. INTRODUCTION

Nowadays, the world is in a deep energy crisis related to oil. Moreover, the environmental problems in the domain of refrigeration working with gas, solar thermal conversion, and particularly the adsorption refrigeration machines, meet renewed interest [1].

In developing countries this type of device can constitute an interesting sector for the producing of cold from solar energy.

Indeed, Burkina Faso for instance, a country located in the Sahel, has a very important solar potential with an average irradiation between $5.5 \text{ kWh.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ and $6.5 \text{ kWh.m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ and an annual sunshine duration of 3000 hours running up to 3500 hours, with many rural areas that are not connected to the national electricity grid [2]. The use of solar adsorption refrigeration machines will undoubtedly improve the living conditions in these areas.

Several small prototypes were made with different adsorption couples both in laboratory and in situ under different climates [3–10] have demonstrated the usefulness of these machines.

Several authors have used the theories of Polanyi and Dubinin-Astakov. These seem to be the best theories available for the description of adsorption cycles [11].

A good evaluation of this theory is given by Luo et al. [12] with many simplifications.

The study carried out by [3] resulted in an approximate analytical formulation of the

coefficient of performance of solar refrigerators with solid adsorption, depending on the physicochemical characteristics of the couple of adsorption and the particular conditions of use by limiting the scope to the couples 13x zeolite-water and silica gel-water only.

Pons et al. [13] conducted a comparative study on the three refrigeration systems (liquid absorption, adsorption with chemical reaction and adsorption) and concluded that the adsorption systems, although they have slightly lower returns than liquid absorption, present more advantages for the fact that they do not require the use of a pump.

In order to improve the COP of refrigeration with adsorption, several models of adsorption cycles have been proposed in the literature, generally with one or two couples of adsorption [14–22].

The study carried out by Allouhi et al. [23] on seven adsorption couples, by focusing on the adsorption capacity and the Solar Coefficient of Performance (COPs) lead to the following rank order of COPs: Silica gel-water, Fibrous activated carbon-methanol, Activated carbon-methanol, Zeolite-water, Activated carbon-ethanol, Activated carbon-ammoniac, Zeolite-ethanol.

Experimental studies of adsorption refrigeration machines showing the transient operation of each component of the machine, carried out by other authors [24–34] showed that the COPs is generally between 0.05 and 0.2 and concluded that these systems are well suited to the Sahelian climate.

Mathematical simulation models have been developed in the literature in order to optimize the performance of adsorption couples [35–37].

Various couples are used, but it is rare to find in the literature comparisons of adsorbent-adsorbate couples of the same amount and under the same conditions. In general, studies made on this type of machines are comprehensive studies aimed at obtaining global average performances [38]. However, the choice of couple to use is essential when deciding to produce an adsorption machine. That is the reason why this study is performed to help select the couple, according to the particular type of application in Burkina Faso.

Currently, research focuses on improving the heat transfer properties of materials on the one

hand, and on the other, on the consolidated adsorbents, and a literature review on the subject is provided by [39].

Therefore, most authors agree on couples such as silica gel-water, zeolite-water for cooling; [40,41], and couples of activated carbon-alcohol for the producing of ice [42].

The specificity of the present work lies in the fact of comparing the COP_{th} of several adsorption couples for the same quantities of adsorbent and adsorbate.

The objective of this work is to develop a thermodynamic model that applies to several couples, for determining the COP_{th} of a cycle of adsorption and discuss the influence of physical parameters and the Dubinin parameter n on the performance of cycles.

2. MATERIALS AND METHODOLOGY

2.1 Principle of Adsorption

Adsorption is a surface phenomenon involving a solid adsorbent which has a large surface area per mass unit (several tens of m^2 per gram) and a substance that adsorbs called adsorbate. The surface of these solids contains attraction sites for the adsorbed molecules. Many porous materials such as activated carbon, silica gels and zeolites satisfy this condition.

2.2 Theory of Polanyi

The theory of potential was formulated and verified by Polanyi et al. [43,44].

According to the theory of Polanyi, a potential E exists on the surface of the adsorbent and adsorbed vapours exist in the compressed state by attractive forces acting on the surface at a distance from the surrounding space [45].

Potential E may be expressed by the equation of isothermal compression of working pressure from pressure P to pressure P_s (saturation pressure):

$$E = \int_P^{P_s} V dP = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (1)$$

Volume V occupied by the adsorbed phase according to the Dubinin Radushkevish theory is

connected to the porous volume V_0 and potential E by the following relationship:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{E}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Where E_0 is the characteristic energy of adsorption; and β is the affinity coefficient characterizing the polarization of the adsorbent.

2.3 Dubinin Theory

By substituting equation eq1 in eq.2, we get the equation of gas adsorption isotherm on a microporous solid:

$$V = V_0 \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Where $D = \frac{R^2}{\beta^2 E_0^2}$ is a constant which characterizes the couple adsorbent / adsorbate.

Therefore, the adsorbed mass is given by:

$$m = V_0 \rho(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^2 \right] \quad (4)$$

Dubinin and Astakhov generalized the relation (Eq.4) by introducing an exponent n that is variable, which is used to describe adsorption by zeolites and other adsorbents like silica gel; [46,47].

This new equation called Dubinin-Astakhov (DA) is written in its general form as:

$$m = V_0 \rho(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right] \quad (5)$$

2.4 Modeling of the Thermodynamics Cycle of Adsorption

An ideal adsorption cycle consists in four thermodynamic phases that can be represented with the Clapeyron diagram as shown in Fig. 1.

- Isosteric heating phase (constant adsorbed mass)

- Isobaric desorption phase (constant pressure)
- Isosteric cooling phase,
- Isobaric adsorption phase.

The definition of the thermodynamic cycle of an adsorption machine requires the determination of the temperature of the two critical points T_{c1} and T_{c2} (thresholds).

The threshold desorption temperature T_{c1} which is the minimum temperature from which the phenomenon of desorption begins, corresponds to the appearance of the first drop of liquid in the condenser.

The threshold adsorption temperature T_{c2} is defined as the temperature at which the adsorption begins; it corresponds to the evaporation of the first liquid drop in the evaporator.

An analytical relationship between these threshold temperatures can be obtained by considering the two isosteric (A → B) and (C → D) in Fig. 1.

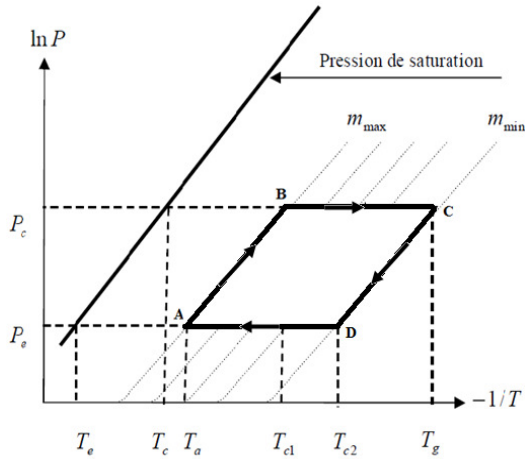


Fig. 1. Clapeyron diagramme of an ideal cycle

A prototype example is shown in Fig. 2 which is a solar fridge with silica gel-water couple built in Ouagadougou.

We can write for Isosteres AB and CD respectively:

$$m(T_a, P_e) = m(T_{c1}, P_c) \quad (6)$$

And

$$m(T_g, P_c) = m(T_{c2}, P_e) \quad (7)$$

By applying equation (5) to equations (6) and (7) we respectively get:

$$\rho_l(T_a) \exp \left[-D \left(T_a \ln \frac{P_s(T_a)}{P_e} \right)^n \right] - \rho_l(T_{c1}) \exp \left[-D \left(T_{c1} \ln \frac{P_s(T_{c1})}{P_c} \right)^n \right] = 0 \quad (8)$$

$$\rho_l(T_g) \exp \left[-D \left(T_g \ln \frac{P_s(T_g)}{P_c} \right)^n \right] - \rho_l(T_{c2}) \exp \left[-D \left(T_{c2} \ln \frac{P_s(T_{c2})}{P_e} \right)^n \right] = 0 \quad (9)$$

Equation 8 and equation 9 are non-linear and the values of T_{c1} and T_{c2} are obtained by root finding using Newton (–Raphson) method.

Newton's method for solving $f(T_{c1}) = 0$ draws the tangent to the graph of $f(T_{c1})$ at any point and determines where the tangent intersects the x-axis. The method requires one starting value $T_{c1,0}$.



Fig. 2. Photo of the solar refrigerator with silica gel-water couple installed in Ouagadougou

2.5 Coefficients of Performance

The model developed is a static model, based on the use of equations of state (adsorbent / adsorbate) at thermodynamic equilibrium. It takes no account of the effects of adsorption kinetics, or the gradients of temperature or pressure caused by heat and mass transfer, and it is assumed that for a given variable, the other variables remain constant. Thus, we neglect the effect of thermal losses associated with the heating of the adsorber.

The efficiency of the machine is shown by the coefficient of thermal performance COP_{th} , this coefficient is useful for describing the operation of such a machine, and it is given by:

$$COP_{th} = \frac{Q_f}{Q_c} \quad (10)$$

Where Q_f is the production of cooling, the amount of cold produced at the evaporator.

Q_c is the amount of heat supplied to the adsorber.

2.5.1 Determination of cold production Q_f

The heat exchanged in the evaporator Q_f is the difference between the heat extracted by evaporation of a mass Δm of the adsorbate at temperature T_e and the sensible heat corresponding to the refrigeration of the condensed cooling fluid from temperature T_c to temperature T_e of evaporation.

Hence

$$Q_f = m_a \Delta m \left[L(T_e) - \int_{T_e}^{T_c} C_{p_l}(T) dT \right] \quad (11)$$

$L(T)$ and $C_{p_l}(T)$ respectively, denote the latent heat of evaporation and the specific heat of the adsorbate in liquid state.

m_a is the mass of the solid adsorbent contained in the adsorber.

Δm is the cycled mass of the adsorbate, calculated as follows:

$$\Delta m = m_{\max} - m_{\min} = m(T_a, P_e) - m(T_g, P_c) \quad (12)$$

m_{\max} is the adsorbed mass corresponding to temperature T_a of adsorption and evaporation pressure P_e , that is to say the adsorbed mass during the isosteric heating period.

m_{\min} is the adsorbed mass corresponding to temperature T_g of regeneration and the condensation pressure P_c , that is to say the adsorbed mass in the isosteric cooling.

2.5.2 Determination of the energy received by the adsorber Q_c

Part of the energy received by the adsorber is used to heat the metal parts of the adsorber and another part is used to heat the adsorbent and the adsorbate and the rest is used for desorption. The energy received by adsorber Q_c is such that:

$$Q_c = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_{des} \quad (13)$$

with:

- **Sensible heat of the adsorbent:**

$$Q_1 = m_a \int_{T_a}^{T_g} C_{p_a} dT = m_a C_{p_a} (T_g - T_a) \quad (14)$$

- **Sensible heat of the metal parts:**

$$Q_2 = m_g \int_{T_a}^{T_g} C_{p_g} dT = m_g C_{p_g} (T_g - T_a) \quad (15)$$

Where m_g is the mass of the metal parts of the adsorber and C_{p_g} their specific heat.

- **Sensible heat of the adsorbate Q_3**

$$Q_3 = m_a \int_{T_e}^{T_c} m(T) C_{p_l}(T) dT = m_a m_{\max} \int_{T_e}^{T_c} C_{p_l}(T) dT + m_a \int_{T_{c1}}^{T_c} m(T) C_{p_l}(T) dT \quad (16)$$

$m(T)$ is the mass adsorbed at temperature T and condensation pressure P_c (phase (B \rightarrow C) in Fig. 1).

- Heat of desorption Q_{des}

The desorption heat is given by Mimet (1991):

$$Q_{des} = m_a \int_{m_{\max}}^{m_{\min}} Q_{isost} dm \quad (17)$$

$$\text{With } Q_{isost} = \Delta H_{ads}$$

By differentiating the mass, we get:

$$dm = nDmT^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \left[d \ln P - \frac{Q_{isost}}{RT^2} dT \right] \quad (18)$$

During this phase the pressure is constant and equal to the saturation pressure at the condensation temperature; therefore $d \ln P = 0$.

Expression of the heat of desorption is obtained by:

$$Q_{des} = m_a nD \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P_c} \right)^{n-1} \frac{Q_{isost}^2}{RT^2} dT \quad (19)$$

The equation of heat received by the adsorber Q_c is thus expressed as:

$$Q_c = (m_a C_{p2} + m_s C_{p_s})(T_g - T_a) + m_a m_{\max} \int_{T_a}^{T_{c1}} C_{p_l}(T) dT + m_a \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) C_{p_l}(T) dT + m_a nD \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \frac{Q_{isost}^2}{RT^2} dT \quad (18)$$

2.6 Algorithm of Calculation

For the resolution of equations with this model, we write a Matlab code for calculating the threshold temperatures, calculating the various amounts of heat exchanged during the thermodynamic cycle and the thermal coefficient of performance.

The algorithm of this program is described in Fig. 3.

The parameters used in this simulation are shown in Tables 1 and 2.

The copper used as a building material of the adsorber has mass $m_g = 5 \text{ kg}$ and its specific heat is $C_{p_g} = 0.380 \text{ KJ/kg.K}$. The thermodynamic properties $P_s(T)$, $\rho(T)$, $L(T)$ and $Q_{p_l}(T)$ of the fluids used are obtained by polynomial approximation of thermodynamic functions given by Polynomial data Temperature-Property Relationship [48].

Table 1. Dubinin asthakov Parameters of the different couples

Couple	V0 (l/kg)	D	n	Reference
Silicagel-water	0.350	6e-6	1.78	Simulation
AC35-CH ₃ OH	0.425	5.02e-7	2.15	M.Pons, PH Grenier [5]
Zeolite-water	0.269	1.80e-7	2.25	J-J Guilleminot [49]
AC35-C ₂ H ₅ OH	0.439	1.60e-7	2.25	Simulation
AC35-NH ₃	0.456	0.53e-4	1.49	Simulation

Table 2. Mass and specific heat

	C_{p_a} (KJ/Kg.K)	m_a (kg)
Silicagel	0.837	1
Zeolithe	1.04	1
Activated Carbon	0.920	1

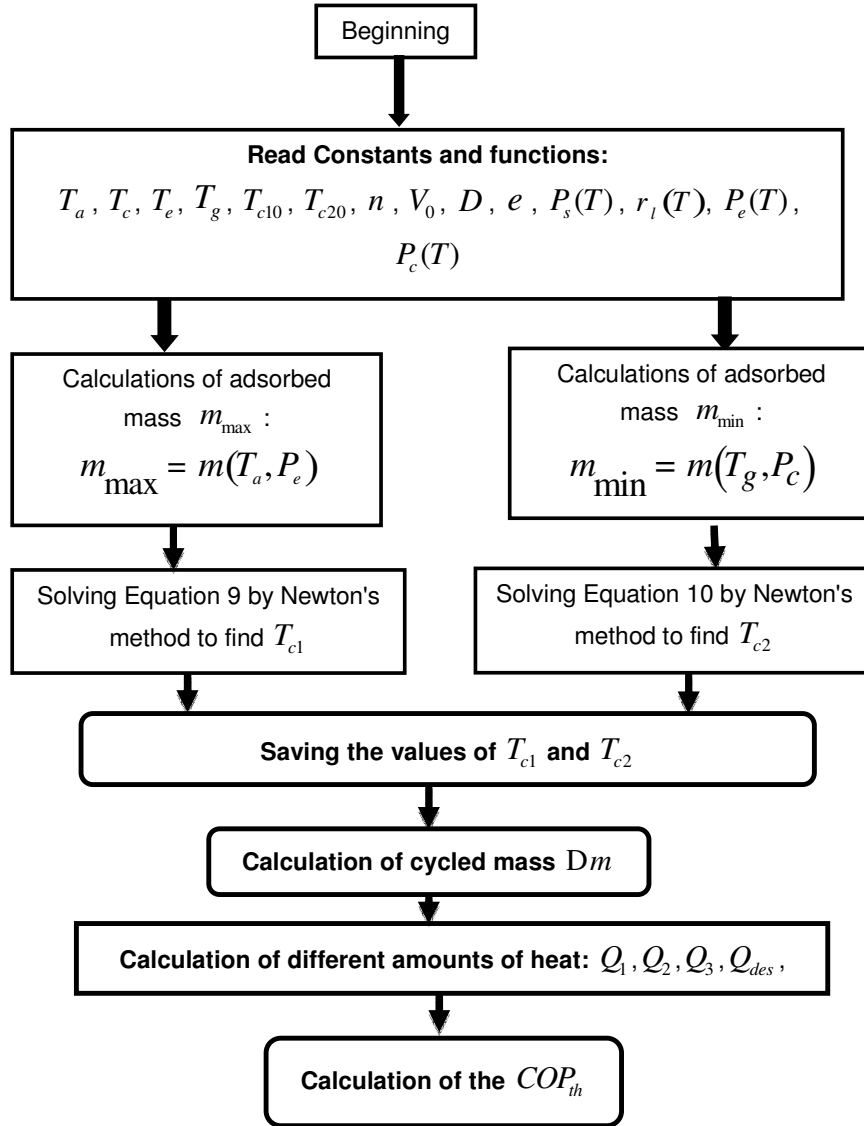


Fig. 3. Algorithm of calculation

3. RESULTS AND DISCUSSION

Depending on the thermodynamic model, the COP_{th} and the amount of cold produced in the evaporator have been calculated for the different couples by varying a parameter.

Fig. 4 shows the variation of the thermal coefficient of performance COP_{th} according to T_g .

We note that for the couples studied, COP_{th} increases with T_g up to a maximum reached for a recorded optimum temperature $T_{g\max}$. For temperatures above this value the COP_{th} decreases. This behaviour can be justified by the fact that beyond a certain regeneration temperature, the heating energy is only used to increase the temperature of the adsorbent, the temperature of the metal parts of the adsorber and the temperature of the water, in spite of m_{\min}

the mass of desorbed water, is becoming weaker [50].

Equation (13) indicates that the decrease m_{\min} causes an increase in the cycled mass Δm ,

which leads to an increase of the amount of cold produced in the evaporator Q_f (Fig. 5) according to equation (12).

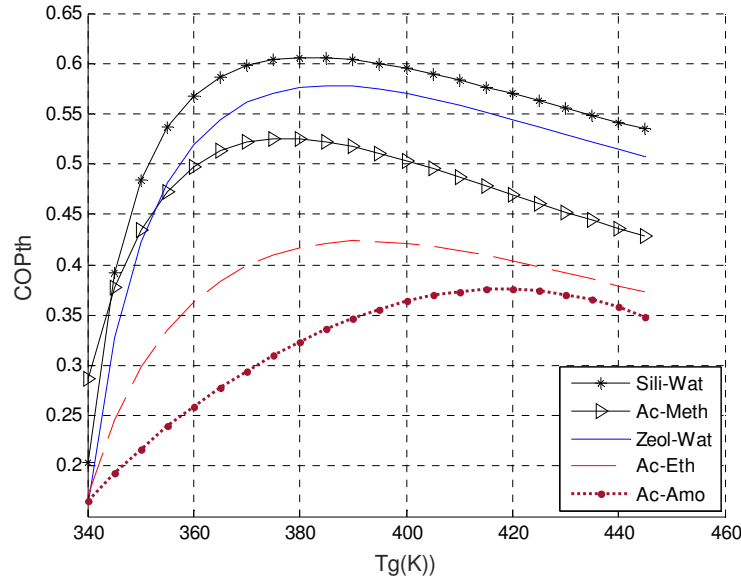


Fig. 4. Influence of the temperature of regeneration T_g on the COP_{th} ($T_a=298$ K, $T_e=278$ K, $T_c=303$ K)

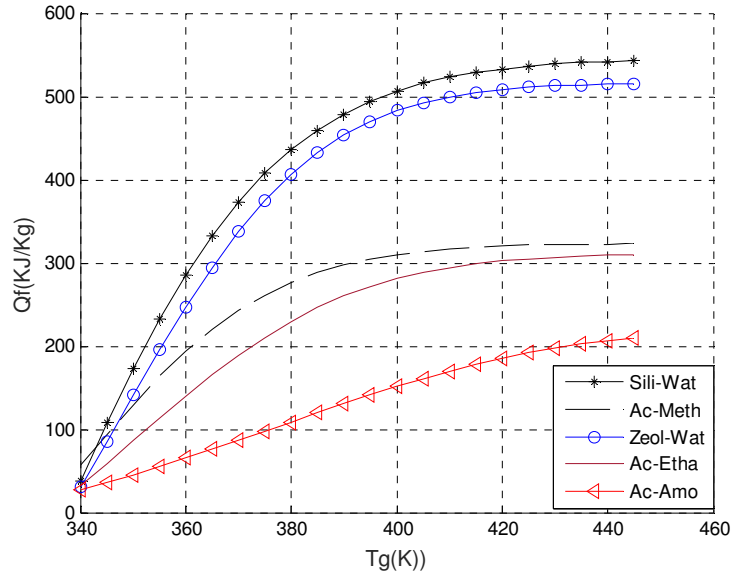


Fig. 5. Influence of the regeneration temperature T_g on Q_f ($T_a=298$ K, $T_e=278$ K, $T_c=303$ K)

Fig. 6 shows that the COP_{th} decreases with the increase of condensing temperature T_c .

Indeed, the increase of T_c results in an increase of the saturation pressure at this temperature $P_s(T_c)$. Therefore, the desorbed mass

$m(T_g, P_s(T_c))$ decreases, implying a reduction in the cycled mass according to equation (12) and consequently, a decrease in the amount of cold produced in the evaporator Q_f (see Fig. 7) and the COP_{th} of the system.

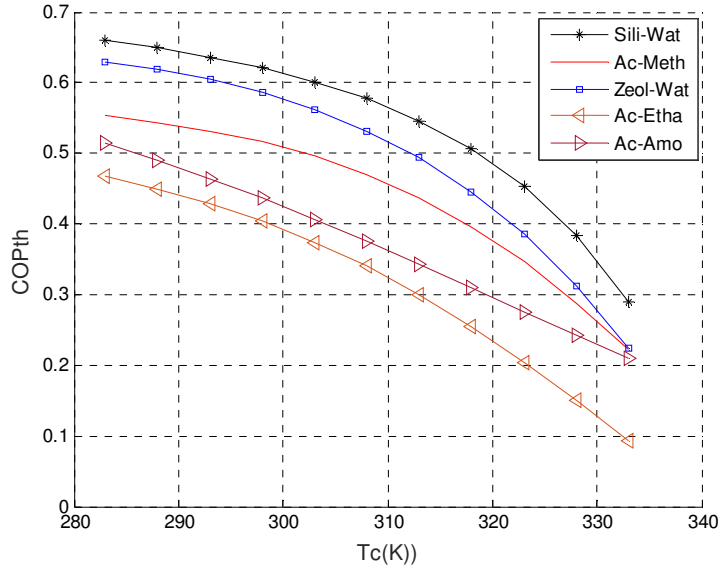


Fig. 6. Influence of the condensation temperature T_c on the COP_{th}
($T_a=303$ K, $T_e=278$ K, $T_g=373$ K)

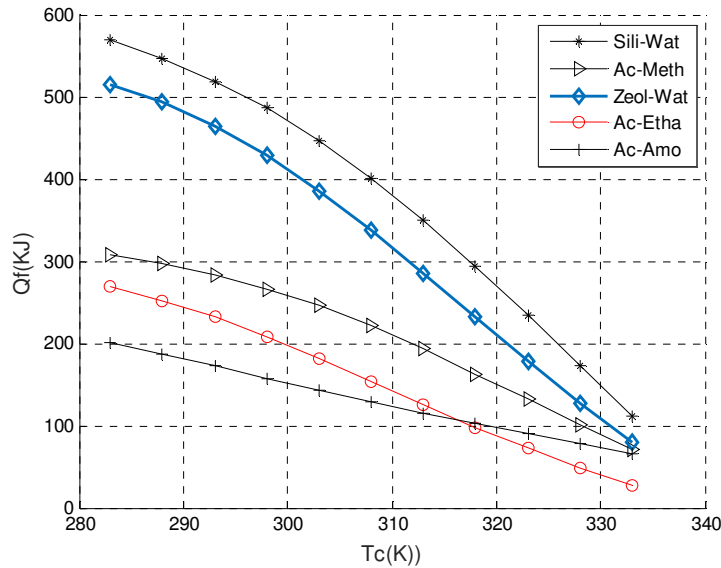


Fig. 7. Influence of the condensation temperature T_c on Q_f
($T_a=303$ K, $T_e=278$ K, $T_g=373$ K)

Figs. 8 and 9 show respectively the variations of COP_{th} and the quantity of cold Q_f produced in the evaporator.

There is an increase in COP_{th} and in the quantity of cold produced in the evaporator when the temperature of evaporation increases.

Indeed, the increase in the evaporating temperature T_e causes an increase in the

saturation pressure at this temperature $P_s(T_e)$. Therefore, the mass of water adsorbed $m(T_e, P_s(T_e))$ increases, involving an increase in the cycled mass given by equation (13) and therefore, an increase of the amount of cold produced at the evaporator Q_f and the COP_{th} of the system.

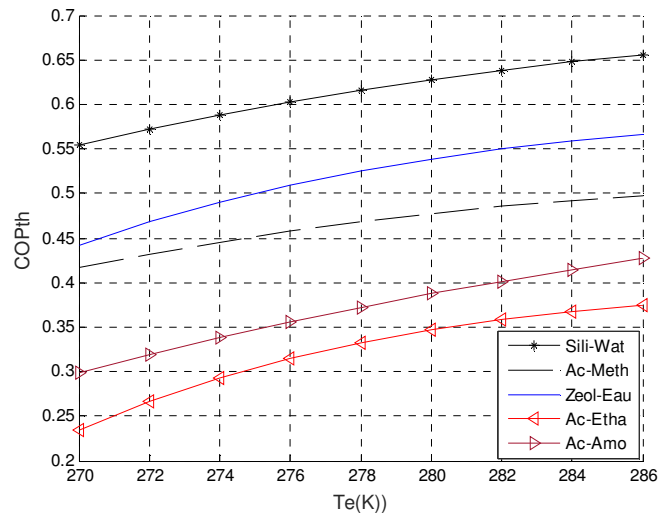


Fig. 8. Influence of evaporation temperature T_e on the COP_{th}
($T_a=298$ K, $T_c=303$ K, $T_g=373$ K)

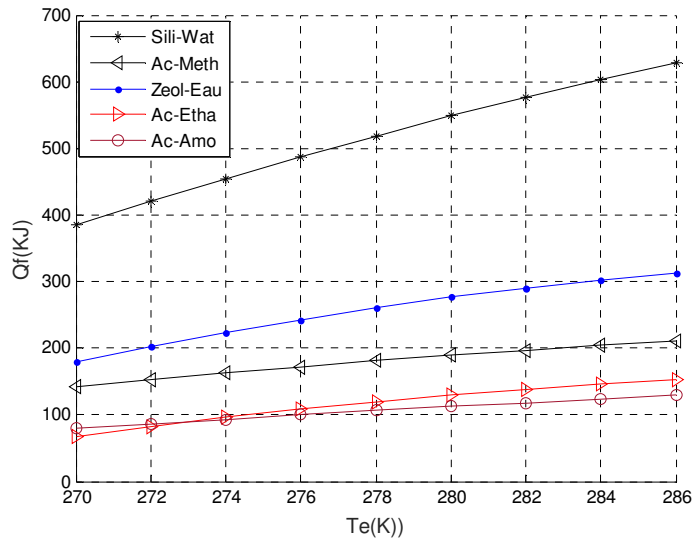


Fig. 9. Influence of evaporation temperature T_e on Q_f
($T_a=298$ K, $T_c=303$ K, $T_g=373$ K)

The evolution of parameters Q_f and COP_{th} with respect to the adsorption temperature are illustrated respectively by Figs. 10 and 11.

We observe that the increase in adsorption temperature results in a decrease in COP_{th} and Q_f .

This is explained by the fact that, with the relationship of the adsorbed mass according to the Dubinin Astakhov model, an increase in T_a

results in a decrease in adsorbed mass corresponding to that temperature and the saturation pressure at the evaporation temperature $m(T_a, P_s(T_e))$. Therefore the cycled mass decreases, which also results in decreased COP_{th} and Q_f .

The influence of parameter n of Dubinin Astakhov on the COP_{th} and Q_f is respectively illustrated on Figs. 12 and 13.

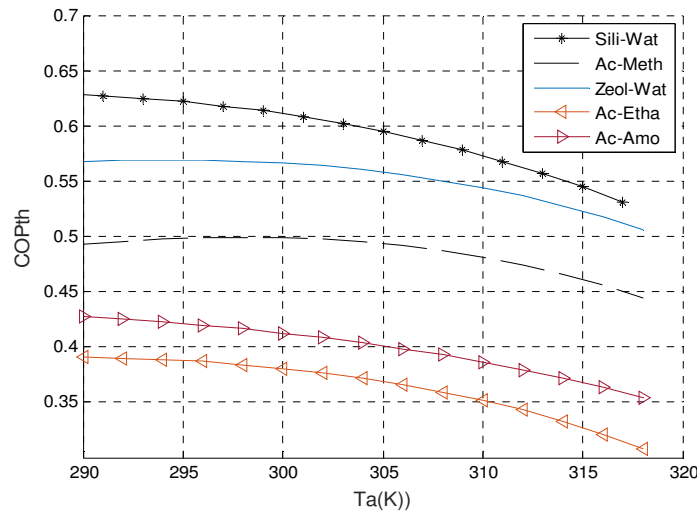


Fig. 10. Influence of adsorption temperature T_a on the COP_{th}
($T_c=278$ K, $T_c=303$ K, $T_g=373$ K)

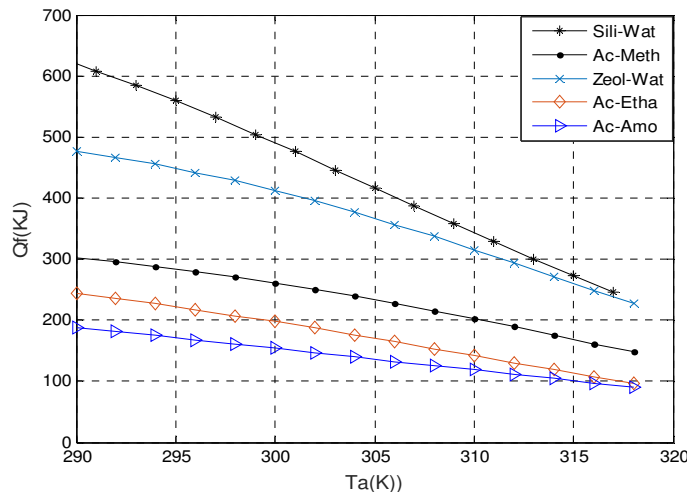


Fig. 11. Influence of adsorption temperature T_a on Q_f
($T_c=278$ K, $T_c=303$ K, $T_g=373$ K)

One can observed that for each couple, there is an optimal value of the parameter n of Dubinin Astakhov: Thus, for silica gel-water $n = 1.78$ for zeolite-water $n = 2.3$, for activated carbon-methanol $n = 2.15$, for activated carbon-ethanol $n = 2.25$, for activated carbon-ammonia $n = 1.55$.

The results show that silica gel-water and zeolite-water couples exhibit better performance for evaporation temperatures above 5°C in the

climatic conditions of Burkina and are therefore suitable for the conservation of vaccines.

In the opposite, for evaporation temperatures lower than 5°C the activated carbon-methanol and activated carbon-ethanol couples have the best thermal performance. The latter's are indicated for the producing of ice or low-temperature cooling.

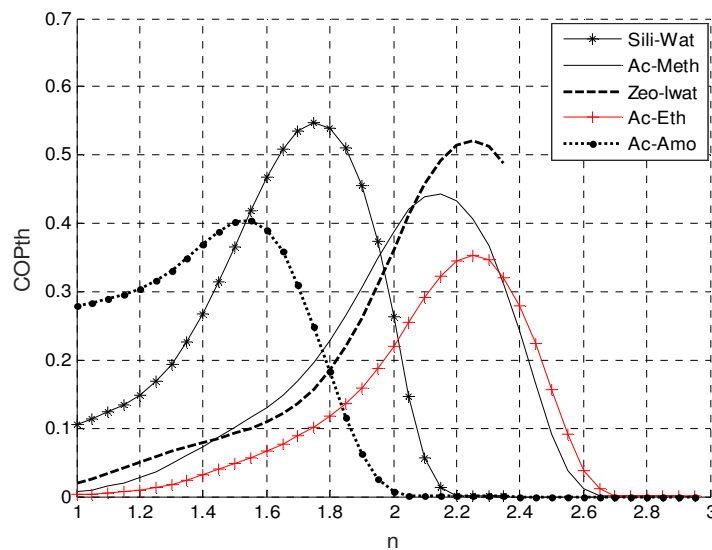


Fig. 12. Influence of Dubinin-Astakhov parameter n on the COP_{th}
($T_a=303\text{ K}$, $T_e=278\text{ K}$, $T_c=303\text{ K}$, $T_g=373\text{ K}$)

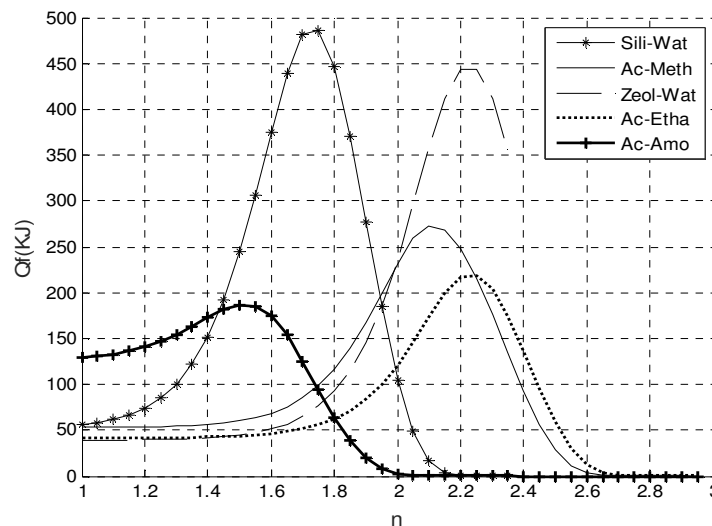


Fig. 13. Influence of Dubinin-Astakhov parameter n on Q_f
($T_a=303\text{ K}$, $T_e=278\text{ K}$, $T_c=303\text{ K}$, $T_g=373\text{ K}$)

Adell [3] concluded that silica gel is substantially more efficient than zeolite as regards the temperature of use of cold greater than 0°C, by comparing the silica gel-water and water-zeolite couples.

4. CONCLUSION

The study of thermodynamic cycle performed in this work for five adsorption couples demonstrated the importance of an appropriate choice of a couple when we need a given application.

This is useful for the design of adsorption system.

The silica gel-water and zeolite-water working pair showed high performance for refrigeration cycles purpose while activated carbon-methanol and activated carbon-ethanol showed to be the most promising working pairs for ice making purpose.

These results showed that under conditions of simulation we can classify these couples: silica gel-water, zeolite- water, activated carbon-methanol, activated carbon-ethanol, and activated carbon -ammoniac.

The parameter n of Dubinin has a great influence on the modeling of adsorption and for every couple there is an optimal value.

Based on the simulation results we can recommend silica gel-water pair for refrigeration (food conservation) and activated carbon-methanol for ice making (Vaccine conservation). This approach could also be applied to other adsorbent/adsorbate pairs for the design of adsorption beds.

The various results which are obtained by simulation need to be validated by experimental methods.

A forthcoming publication will be devoted to an experimental comparative study of these couples.

ACKNOWLEDGEMENTS

The ISP, Uppsala University, Sweden is gratefully acknowledged for their support to project BUF01.

COMPETING INTERESTS

Authors have declared that no competing interests exist.

REFERENCES

1. Chekirou W. Etude et Analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption. Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine, Algerie; 2008.
2. Ousmane M, Dianda B, Kam S, Konfe A, Ky T, Bathiebo D. Experimental study in natural convection. *Global Journal of Pure and Applied Sciences*. 2015;21(2):155. DOI: 10.4314/gjpas.v21i2.8.
3. Adell A. Réfrigération solaire à adsorption solide: Choix du meilleur couple d'adsorption. *Revue de Physique Appliquée*. 1984;19(12):1005–1011. DOI:10.1051/rphysap:0198400190120100500
4. Pons M, Guilleminot JJ. Design of an experimental solar-powered, solid-adsorption ice maker. *Journal of Solar Energy Engineering* 1986;108(4):332–337.
5. Hildbrand C, Dind P, Pons M, Buchter F. A new solar powered adsorption refrigerator with high performance. *Solar Energy*. 2004;77(3):311–318. DOI: 10.1016/j.solener.2004.05.007.
6. Zhai XQ, Wang RZ. Experimental investigation and performance analysis on a solar adsorption cooling system with/without heat storage. *Applied Energy*. 2010;87(3):824–835. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.10.002.
7. Xua S. Experiment on a New Adsorption Bed about Adsorption Refrigeration Driven by Solar Energy. *Energy Procedia*. 2012;14:1542–1547. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.12.1130.
8. Ambarita H, Kawai H. Experimental study on solar-powered adsorption refrigeration cycle with activated alumina and activated carbon as adsorbent. *Case Studies in Thermal Engineering*. 2016;7:36–46. DOI: 10.1016/j.csite.2016.01.006.
9. Buonomano A, Calise F, d'Accadia MD, Ferruzzi G, Frascogna S, Palombo A, et al. Experimental analysis and dynamic simulation of a novel high-temperature

- solar cooling system. *Energy Conversion and Management*. 2016;109:19–39.
DOI: 10.1016/j.enconman.2015.11.047.
10. Xue HS. Experimental investigation of a domestic solar water heater with solar collector coupled phase-change energy storage. *Renewable Energy*. 2016;86:257–261.
DOI: 10.1016/j.renene.2015.08.017.
 11. Saeidi N, Parvini M, Sarsabli M. Studying Performance of Dubinin-astakhov and Dubinin-raduchkevich Equations to Evaluate Nanopore Volume and Pore Size of MCM-41 Particles. *International Journal of Engineering*. 2014;27(10(A)):1511–1518.
DOI: 10.5829/idosi.ije.2014.27.10a.04.
 12. Luo L, Feidt M. Thermodynamics of adsorption cycle: A theoretical study. *Heat Transfer Engng*. 1992;13(4):19–31.
 13. Pons M, Meunier F, Cacciola G, Critoph RE, Groll M, Puigjaner L, et al. Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping. *International Journal of Refrigeration*. 1999;22(1):5–17.
DOI: 10.1016/S0140-7007(98)00048-6.
 14. Meunier F. Theoretical performances of solid adsorbent cascading cycles using the zeolite-water and active carbon-methanol pairs: four case studies. *Journal of Heat Recovery Systems*. 1986;6(6):491–498.
 15. Critoph RE. Performance limitations of adsorption cycles for solar cooling. *Solar Energy*. 1988;41(1):21–31.
 16. Lemmini F, Buret-Bahraoui J, Pons M, Meunier F. Simulation des performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption: 1. comparaison des performances pour deux types de charbon actif. *International Journal of Refrigeration*. 1992;15(3):159–167.
DOI: 10.1016/0140-7007(92)90006-G.
 17. Lemmini F, Buret-Bahraoui J, Pons M, Meunier F. Simulation des performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption: 2. Fonctionnement avec stockage de froid dans deux climats différents. *International Journal of Refrigeration*. 1992;15(3):168–176.
DOI: 10.1016/0140-7007(92)90007-H.
 18. Leite APF. Thermodynamic analysis and modeling of an adsorption cycle system for refrigeration from grade energy sources. *J of the Brazilian Society of Mechanical Sci*. 1998;20(3):301–324.
 19. Meunier F, Neveu P, Castaing-Lasvignottes J. Equivalent Carnot cycles for sorption refrigeration: Cycles de Carnot équivalents pour la production de froid par sorption. *International Journal of Refrigeration*. 1998;21(6):472–489.
 20. Anand S, Gupta A, Tyagi SK. Simulation studies of refrigeration cycles: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;17:260–277.
DOI: 10.1016/j.rser.2012.09.021.
 21. Jiang L, Wang LW, Zhang XF, Liu CZ, Wang RZ. Performance prediction on a resorption cogeneration cycle for power and refrigeration with energy storage. *Renewable Energy*. 2015;83:1250–1259.
DOI: 10.1016/j.renene.2015.06.028.
 22. Goyal P, Baredar P, Mittal A, Siddiqui AR. Adsorption refrigeration technology – An overview of theory and its solar energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016;53:1389–1410.
DOI: 10.1016/j.rser.2015.09.027.
 23. Allouhi A, Kousksou T, Jamil A, El Rhafiki T, Mourad Y, Zeraoui Y. Optimal working pairs for solar adsorption cooling applications. *Energy*. 2015;79:235–247.
DOI: 10.1016/j.energy.2014.11.010.
 24. Boubakri A, Arsalane M, Yous B, Ali-Moussa L, Pons M, Meunier F, et al. Experimental study of adsorptive solar-powered ice makers in Agadir (Morocco)— 1. Performance in actual site. *Renewable Energy*. 1992;2(1):7–13.
DOI: 10.1016/0960-1481(92)90054-7.
 25. Luo L, Feidt M. Comportement transitoire d'une machine frigorifique. Experimentale du système alcool /charbon actif. *Rev Gen Therm*. 1997;36:159–169.
 26. Coulibaly yézouma, Teguh PB, Diny M, Boussehain, R, Feidt M. Comportement thermique d'un générateur à sorption solide. *Rev Gen Therm*. 1998;37:818–826.
 27. Wu JY, Wang RZ, Xu YX. Dynamic simulation and experiments of a heat regenerative adsorption heat pump. *Energy Conversion and Management* 2000;41(10):1007–1018.
 28. Li M, Wang RZ, Xu YX, Wu JY, Dieng AO. Experimental study on dynamic performance analysis of a flat-plate solar

- solid-adsorption refrigeration for ice maker. *Renewable Energy*. 2002;27(2):211–221.
29. Dechang W, Jingyi W, Honggang S, Ruzhu W. Experimental study on the dynamic characteristics of adsorption heat pumps driven by intermittent heat source at heating mode. *Applied Thermal Engineering*. 2005;25(5-6):927–940.
DOI:10.1016/j.applthermaleng.2004.07.013
 30. Wu WD, Zhang H, Sun DW. Mathematical simulation and experimental study of a modified zeolite 13X–water adsorption refrigeration module. *Applied Thermal Engineering*. 2009;29(4):645–651.
DOI:10.1016/j.applthermaleng.2008.03.037
 31. Hamed AM, Abd El Rahman WR, El-Emam SH. Experimental study of the transient adsorption/desorption characteristics of silica gel particles in fluidized bed. *Energy*. 2010;35(6):2468–2483.
DOI: 10.1016/j.energy.2010.02.042.
 32. Chekirou W, Chikouche A, Boukheit N, Karaali A, Phalippou S. Dynamic modelling and simulation of the tubular adsorber of a solid adsorption machine powered by solar energy. *International Journal of Refrigeration*. 2014;39:137–151.
DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2013.11.019.
 33. Tso CY, Chan KC, Chao CYH, Wu CL. Experimental performance analysis on an adsorption cooling system using zeolite 13X/CaCl₂ adsorbent with various operation sequences. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2015;85:343–355.
DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.005
 34. Bouzeffour F, Khelidj B, Tahar abbes M. Experimental investigation of a solar adsorption refrigeration system working with silicagel/water pair: A case study for Bou-Ismaïl solar data. *Solar Energy*. 2016;131:165–175.
DOI: 10.1016/j.solener.2016.02.043.
 35. Sumathy K, Yong L. Review of mathematical investigation on the closed adsorption heat pump and cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2002;6:305–337.
 36. Freni A, Maggio G, Vasta S, Santori G, Polonara F, Restuccia G. Optimization of a solar-powered adsorptive ice-maker by a mathematical method. *Solar Energy*. 2008;82(11):965–976.
DOI: 10.1016/j.solener.2008.05.002.
 37. Zhang G, Wang DC, Zhang JP, Han YP, Sun W. Simulation of operating characteristics of the silica gel–water adsorption chiller powered by solar energy. *Solar Energy*. 2011;85(7):1469–1478.
DOI: 10.1016/j.solener.2011.04.005.
 38. Luo L, Feidt M. Comportement transitoire d'une machine frigorifique à adsorption. Étude expérimentale du système alcool/charbon actif. *Revue Générale de Thermique*. 1997;36(3):159–169.
DOI: 10.1016/S0035-3159(97)88156-1.
 39. Wang SG, Wang RZ, Li XR. Research and development of consolidated adsorbent for adsorption systems. *Renewable Energy*. 2005;30(9):1425–1441.
DOI: 10.1016/j.renene.2004.10.012.
 40. Dieng AO, Wang RZ. Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air-conditioning purposes and recent developments in solar technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2001;5(4):313–342.
 41. Shmroukh AN, Ali AHH, Ookawara S. Adsorption working pairs for adsorption cooling chillers: A review based on adsorption capacity and environmental impact. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;50:445–456.
DOI: 10.1016/j.rser.2015.05.035.
 42. Vasta S, Maggio G, Santori G, Freni A, Polonara F, Restuccia G. An adsorptive solar ice-maker dynamic simulation for north Mediterranean climate. *Energy Conversion and Management*. 2008; 49(11):3025–3035.
DOI: 10.1016/j.enconman.2008.06.020.
 43. Dubinin MM. the potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chem Rev*. 1960;60:235–241.
 44. Askalany AA, Salem M, Ismael IM, Ali AHH, Morsy MG, Saha BB. An overview on adsorption pairs for cooling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;19: 565–572.
DOI: 10.1016/j.rser.2012.11.037.
 45. Teng Y, Wang R., Wu J. Study of the fundamentals of adsorption systems. *Applied Thermal Engineering*. 1997;17(4): 327–338.
DOI: 10.1016/S1359-4311(96)00039-7.

46. Dubinin MM, Astakhov VA. Description of adsorption equilibria of vapors on zeolithe over wide ranges of temperature and pressure. Adv Chem Ser. 1971;102:69–85.
47. Dubinin MM. Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents. Carbon. 1987;25(3): 321–324.
48. Faghri A, Zhang, Y. Transport Phenomena in Multiphase Systems; 2006.
49. Guilleminot JJ, Meunier F. Eude expérimentale d'une glacière solaire utilisant le cycle zéolithe-eau. Rev Gen Therm. 1981;239:825–834.
50. Mimet A. Etude théorique et expérimentale d'une machine frigorifique à adsorption d'ammoniac sur charbon actif. Thèse de Doctorat. FPMS Mons, Belgique; 1991.

© 2016 Konfe et al.; This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Peer-review history:

The peer review history for this paper can be accessed here:
<http://sciencedomain.org/review-history/15881>

Annexe B : Code Matlab

Code Matlab pour la simulation de l'influence de divers paramètre et du calcul du COPth

```
%REFRIGERATEUR SOLAIRE
clc;
clear all;
close all;
format long ;
tic
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%LECTURE DES DONNEES
% Volume maximale occupe par les pores
% Methanol
%W0=0.465e-3;
% Gel de silice en m3 par (R*T/E)g
W0=0.350e-3;
%R=8.315e-3; LV=2491.20;E=220;
ts=6:0.1:18;
% Ta: Temperatur minimale atteinte par le melange adsorbant/adsorbat
%(temperature d'adsorption).
Ta=273+30;
%Tg: Temperature maximale atteinte par le melange adsorbant/adsorbat
%(temperature de %regeneration).
Tg=340:5:450;
%Tc: Temperature de condensation.
Tc=273+30;
%Te: Temperature d'evaporation.
Te=278;
ma=1; % Masse de l'adsorbant contenue dans l'adsorbeur
Cp1=4.18; %Chaleur massique de l'eau
Cp2=1.04; %chaleur specifique de l'adsorbant
mg=5; %masse des parties metalliques de l'adsorbeur
Cpw=0.380; %chaleur specifique des parties metalliques de l'adsorbeur
%Coefficient de diffusion de la vapeur
D=5e-6;
```



```

%Coefficient d'ajustement
n=1.78;
%Minimum d'ecart entre les mi
eps=1e-7;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Tc1cr=Ta*Tc/Te;
j=1;
Tc2cr=Tg(j)*Te/Tc;
disp('Valeurs des Tci donnees par L. E. Haseler et al. en 1978',...
    'et reporter par R.E. Critoph')
Tc1cr
fprintf('-----\n');
Tc2cr
fprintf('-----\n');

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Verification du bon fonctionnement des fonctions programmees
disp('Pression d evaporation en pa')
pvsat(Te)
fprintf('-----\n');
disp('Pression de condensation en pa')
pvsat(Tc)
fprintf('-----\n');
disp('Masse vol e la temperature Ta en kg/m3')
Rho1(Ta)
fprintf('-----\n');
nb_Tg=length(Tg);
while j<nb_Tg,
    %m(Tg,Pc)=m(Tc2,Pe);
    %RECHERCHE DE TC1
    disp('RECHERCHE DE Tc1')
    fprintf('-----\n');
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
    %Calcul de l'isostere mTaPe
    %mTaPe=W0*Rho1(Ta)*exp(-D*(Ta*(log(pvsat(Ta)/pvsat(Te))))^n);
    mTaPe=massedes(Ta,n,Te,D,W0);
    display(mTaPe)
    fprintf('-----\n');
    deltaT=0.002;%(Tc1max-Ta)/(n1-1);
    Tc1=Ta+deltaT:0.00001:Ta+50;
    %Tc1=Ta+i*deltaT;
    mTc1Pc=masseads(Tc1,n,Tc,D,W0);
    nb1=length(mTc1Pc);
    i=1:nb1;
    y(i)=mTaPe-mTc1Pc(i);
    for i=1:nb1
        if abs(y(i))<eps

```

```

        Tc1=Tc1(i);
        fprintf('Tc1=%f\n',Tc1);
        fprintf('-----\n');
        disp('Mmax=')
        disp(mTc1Pc(i))
        fprintf('-----\n');
        disp('Nombre d iteration=')
        disp(i)
        fprintf('-----\n');
        break;
    end
end

fprintf('-----\n');
%%RECGERCHE DE Tc2
disp('RECHERCHE DE Tc2')
fprintf('-----\n');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%voir masse vol de la vapeur d'eau et pression de vapeur saturante
%e cette temperature de 150eC
%Polanyi admet aussi l'hypothese que la phase adsorbee est analogue e un
%liquide. Donc l'espace volumique i W est donne par: T
nb_Tg=length(Tg);
mTgPc=masseads(Tg(j),n,Tc,D,W0);
display(mTgPc)
fprintf('-----\n');
deltaT2=-0.01;
Tc2=Tg(j)-80:0.00001:Tg(j)+deltaT2;
mTc2Pe=massedes(Tc2,n,Te,D,W0);
nb2=length(mTc2Pe);
i=1:nb2;
y(i)=mTgPc-mTc2Pe(i);
for i=1:nb2
    if abs(y(i))<eps
        Tc2=Tc2(i);
        fprintf('Tc2=%f\n',Tc2);
        fprintf('-----\n');
        disp('Mmin=')
        disp(mTc2Pe(i))
        fprintf('-----\n');
        disp('Nombre d iteration=')
        disp(i)
        fprintf('-----\n');
        break;
    end
end
end

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
disp('CALCUL DES PERFORMANCES')
fprintf('-----\n');
deltam=mTaPe-mTgPc;%masse desorbee
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%Calcul de Qf=ma*deltam[L(T)-Cpl*(Tc-Te)]
Qf=ma*deltam*(chlat(Te)-Cpl*(Tc-Te));
fprintf('Qf=%f\n',Qf);
fprintf('-----\n');
%%%Calcul de la Chaleur sensible de l'adsorbant Q1=ma*Cp2*(Tg-Ta)
Q1=ma*Cp2*(Tg(j)-Ta);
fprintf('Q1=%f\n',Q1);
fprintf('-----\n');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%Calcul de la Chaleur sensible des parties metalliques ...
%%Q2=mg*Cpw*(Tg-Ta)%%%
Q2=mg*Cpw*(Tg(j)-Ta);
fprintf('Q2=%f\n',Q2);
fprintf('-----\n');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%Calcul de la Chaleur sensible de l'adsorbat Q3=
Q3=ma*mTaPe*Cpl*(Tc1-Ta)+ma*Cpl*quad(@ (T) masseads(T,n,Tc,D,W0),Tc1,Tg(j));
fprintf('Q3=%f\n',Q3);
fprintf('-----\n');
%%Calcul de Qdes
Qdes=ma*n*D*quad(@ (T) qdes(T,n,Tc,D,W0),Tc1,Tg(j));
fprintf('Qdes=%f\n',Qdes);
fprintf('-----\n');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%Calcul du COP
COPth=Qf/(Q1+Q2+Q3+Qdes);
fprintf('COPth=%f\n',COPth);
fprintf('-----\n');
Gt=quad(@ (ts) G(ts),6,18);
COPS=Qf./(Gt*3.600);
fprintf('COPS=%f\n',COPS);
A(j,:)=[Te Ta Tc Tg(j) Tc1 Tc2 Qf Q1 Q2 Q3 Qdes COPth mTaPe mTgPc deltam
        COPS];
j=j+1;

end
save -ASCII -TABS Tg_variat_ion_Test.ods A
tps=toc;
fprintf('temps mis en mn=%g\n', tps/60);
load Tg_variat_ion_Test.ods
figure(1)
plot(Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,12),'-k')
xlabel('Tg(K)')
ylabel('COPth')
legend('COPth')
figure(2)

```

```

plot(Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,7),'-*k',...
     Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,8),'-ok ',...
     Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,9),'-+k' ,...
     Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,10),'-dk',...
     Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,11),'-+r')
xlabel('Tg(K)')
ylabel('Q(KJ/Kg)')
legend('Qf','Q1','Q2','Q3','Qdes')
figure(3)
plot(Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,14),'-*k',...
     Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,15),'-ok ')
xlabel('Tg(K)')
ylabel('Deltam et Mmin (Kg/Kg)')
legend('Mmin','Deltam')
figure(4)
plot(Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,5),'-*k',...
     Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,6),'-ok ')
xlabel('Tg(K)')
ylabel('Tci(K)')
legend('Tc1','Tc2')
COPI=Qf./G(ts);
figure (5)
plot(Tg_variat_ion_Test(:,4),Tg_variat_ion_Test(:,16))
figure (6)
plot(ts,COPI)
plot(G(ts),COPS,'++')

```

Annexe C : Programme Matlab pour la modélisation de la cinétique de l'adsorption

```
%+++++
%   PROGRAM NAME: ADSORB5B.M (MatLab Version 5.2)
%   THIS PROGRAM CALCULATES MULTICOMPONENT ADSORPTION KINETICS IN A SINGLE...
...PARTICLE
%   WITH ALLOWANCE FOR THE TOTAL PRESSURE VARIATION WITHIN THE PARTICLE...
...(ISOTHERMAL)
%   Written by  D.D. Do
%               Department of Chemical Engineering
%               University of Queensland, St.Lucia, Qld 4072, Australia
%
%-----
%   This program calculates the multicomponent diffusion and adsorption
%   in a particle.  The assumptions are:
%   1. Stefan-Maxwell mechanism for diffusion and viscous flow
%   2. Langmuir isotherm
%   3. Isothermal conditions
%   4. Constant bulk pressures
%
%   Ref.: D.D.Do, "Adsorption Analysis: Equilibrium & Kinetics"
%           Chapter 9
%
%   Date written: 4 February 1997
%   Date revised: 1 April 1998: Conversion to MatLab 5.2
%+++++
% NOMENCLATURE:
%
% Variable          Units          Description
% -----          -
% a                  :              : First derivative collocation matrix
% affinity           : 1/atm        : Adsorption affinity
% al                 :              : Parameter alpha for Jacobi polynomial
```

```

% b          :          : Second derivative collocation matrix
% be         :          : Parameter beta for Jacobi polynomial
% B0         :          : Structural parameter for viscous flow (=r^2/8)
% cmu        : mole/cc  : Adsorbed concentration
% cmub       : mole/cc  : Adsorbed concentration in equi. with bulk pressures
% cmui       : mole/cc  : Initial adsorbed concentration
% cmus       : mole/cc  : Saturation adsorbed concentration
% dif        :          : Collocation dif matrix
% Diff0      : cm^2/s   : Diffusion coefficient matrix (ncomp,...
...ncomp+1) at reference conditions of P0, T0 and r0
% DiffT      : cm^2/s   : Reference diffusivity (scalar)
% DK0        : cm^2/s   : Knudsen diffusivity
% fractional_uptake : (-) : Fractional uptake
% L          : cm       : Radius or half length of particle
% mu         : g/cm/s   : Viscosity
% mu0        : g/cm/s   : Reference viscosity
% MW         : g/mole   : Molecular weight
% n          :          : Number of interior collocation points
% n0         :          : =1 if the point x=0 is counted; otherwise =0
% n1         :          : =1 if the point x=1 is counted; otherwise =0
% ncomp      :          : Number of components in the mixture
% omega      :          : Integration column array
% omega0     :          : Initial condition for the integration array
% pb         : atm      : Pressure at the bulk
% p_initial  : atm      : Initial pressure
% p0         : atm      : Reference pressure
% porosity   : (-)      : Particle porosity
% q          : (-)      : Tortuosity factor
% r          : cm       : Pore size
% r0         : cm       : Reference pore size
% s          :          : Particle shape factor
% t, tout    : (-)      : Nondimensional time
% tau_factor : (-)      : Tortuosity factor
% T          : K        : Operating temperature
% T0         : K        : Reference temperature
% u          :          : Interpolation points
% vis        : (-)      : viscous parameter, = (p0)(B0)/mu/DiffT
% y          : (-)      : Dependent mole fraction matrix (ncomp, n)
% y0         : (-)      : Mole fractions at the surface of particle (ncomp)
% w          :          : Radau quadrature weight (n+1)
%+++++
% USAGE:
%   Type ADSORB5B
%+++++
      clc, clear all, close all

% DECLARE SOME GLOBAL VARIABLES

```

```

global a c n u
global ncomp
global affinity cmus
global p0 pb
global Diff0 DiffT Dmu
global T0 T
global mu mu0 vis
global MW
global h
global r porosity
global L
global p_initial
global ip
global s

%-----
% USER SUPPLY SECTION

% SECTION 1: PARTICLE PARAMETERS
s          = 0;           % Particle shape factor
r          = 8e-5;        % Average mesopore radius (cm)
L          = 0.22;        % Radius or half-length of particle (cm)
porosity   = 0.31;        % Mesopore porosity
q          = 4.7;         % Particle tortuosity factor

% SECTION 2: REFERENCE PARAMETERS
p0         = 1;           % Reference pressure (atm)
T0         = 303;         % Reference temperature (K)
DiffT      = 0.01;        % Reference diffusivity (cm^2/s)
mu0        = 1e-4;        % Reference viscosity (g/cm/s)

% SECTION 3: ADSORBATE PARAMETERS
ncomp      = 3;           % Number of component
mu         = [1.8e-4    0.925e-4    0.8e-4]; % Viscosity array (g/cm/s)
MW         = [28        30          44];    % Molecular weight (g/mole)

% SECTION 4: ADSORBATE-ADSORBENT PARAMETERS
cmus       = [0 5.55e-3 5.214e-3]; % Maximum adsorbed concentration (mole/cc)
affinity= [0 3.23    21.9]; % Affinity constant (1/atm)
Dmu        = [0 5e-5    1e-5]; % Surface diffusivity (cm^2/s)

% SECTION 5: DIFFUSIVITY MATRIX
Diff0      = [0.2634    0.1483    0.1151;...
              0.1483    0.2281    0.0798;...
              0.1151    0.0798    0.1949]; % Diffusivity matrix...
              ...@ reference conditions (cm^2/s)

% SECTION 6: OPERATING CONDITIONS

```

```

T          = 303;                                % Operating temperature (K)
pb         = [0.8      0.1      0.1];           % Bulk pressures (atm)
p_initial= [1          0          0];           % Initial pressures (atm)

% SECTION 7: INPUT CHOICE
%   ip = 1 if your pressure unit is atm
%   ip = 2 if your pressure unit is kPa
%   ip = 3 if your pressure unit is Pa
%   ip = 4 if your pressure unit is Torr
ip          = 1;                                % Indicator regarding pressure units

% SECTION 8: INTEGRATION PARAMETER
t_initial   = 0;                                % Initial nondimensional time for integration
t_final     = 420;                             % Final nondimensional time for integration
%-----

% COLLOCATION SECTION
n           = 5;
n0          = 0;
n1          = 1;
al          = 1;
be          = (s-1)/2;
nt          = n+n0+n1;
a           = zeros(nt);
b           = zeros(nt);
c           = zeros(nt);
[dif,u]     = JCRoot(n,n0,n1,al,be);
a           = AB(n,n0,n1,1,dif,u);
b           = AB(n,n0,n1,2,dif,u);
w           = RDW(n,n0,n1,al-1,be,u,dif);
for i=1:nt
    c(i,:) = 4*u(i)*b(i,:) + 2*(1+s)*a(i,:);
end

% CALCULATION OF NECESSARY PARAMTERS
Diff0       = Diff0/q; % The tortuosity factor is taken as 4.7
DK0         = 9700*r*sqrt( T0./MW );
DK0         = DK0/4.7; % The tortuosity factor is taken as 4.7
Diff0       = [Diff0 DK0']; %

if ip==2
    pb         = pb*9.8692e-3; % Conversion the pressure units to atm
    p_initial   = p_initial*9.8692e-3; % "
elseif ip==3
    pb         = pb*9.8692e-6; % "
    p_initial   = p_initial*9.8692e-6; % "
elseif ip==4

```



```

        pb                = pb*1.3158e-3;                                % "
        p_initial         = p_initial*1.3158e-3;                        % "
    end

    h                     = zeros(ncomp);

    for i=1:ncomp
        h(i,i)            = 1/Diff0(i,ncomp+1);
    end

    tau_factor            = porosity/(0.4*porosity - 0.0328);
    vis                    = ( (r^2/8)/tau_factor^2 )*(p0*1.0133e6)/mu0/DiffT;

    denominator1          = 1 + dot(affinity,p_initial);
    denominator2          = 1 + dot(affinity,pb);
    cmui                   = cmus.*affinity.*p_initial/denominator1;
    cmub                   = cmus.*affinity.*pb/denominator2;

% CHECK FOR THE VALIDITY OF INPUT
    % SET THE BULK CONCENTRATION ARRAY IN THE COLUMN FORMAT
    if size(pb,2)>1;
        pb = pb';
    end

% CALL ODE SOLVER
    for i=1:ncomp
        for j=1:n
            omega0((i-1)*n+j) = p_initial(i);
        end
    end

% SET OMEGA AS THE COLUMN ARRAY AS THIS IS THE FORMAT REQUIRED FOR ODE15
    if size(omega0,2)>1
        omega0          = omega0';
    end
    options              = odeset('Reltol',1e-3,'Abstol',1e-5,'bdf','off');

    [tout,omega]         = ode15s('Fads5b',[t_initial t_final],omega0,options);

%-----
% SOLUTIONS
%-----
    time                = tout*L^2/DiffT;                                % Real time in sec
    % FIRST CALCULATE THE TOTAL PRESSURE AT EACH VALUE OF TIME
    nrow                = length(tout);
    for i=1:nrow
        for j=1:n
            ptotal(i,j) = 0;
            for k=1:ncomp

```

```

        ptotal(i,j) = ptotal(i,j) + omega(i,j+(k-1)*n);
    end
end
end

% CALCULATE THE AMOUNT ADSORBED FOR EACH COMPONENT AT ALL INTERIOR...
...COLLOCATION POINTS
for i=1:nrow          % At each value of time
for j=1:n             % At each collocation point
    % First we generate the pressure array at that time and at that...
    ...collocation point
    pp                = [];
    for k=1:ncomp
        pp            = [pp omega(i,j+(k-1)*n)];
    end
    denominator       = 1 + dot(affinity,pp);
    for k=1:ncomp
        cmu(i,j+(k-1)*n) = cmus(k)*affinity(k)*pp(k)/denominator;
    end
end
end
end

% CALCULATE THE AMOUNT ADSORBED FOR EACH COMPONENT AT THE BOUNDARY
for i=1:nrow
    denominator       = 1 + dot(affinity,pb);
    for k=1:ncomp
        cmubb(i,k)    = cmus(k)*affinity(k)*pb(k)/denominator;
    end
end

% CALCULATE THE MEAN PARTIAL PRESSURES
cd = 0;
nrow = length(tout);
for i=1:ncomp
for j=1:length(tout)
    pm(j,i) = w(n+1)*pb(i) + dot(w(1:n),omega(j,cd+1:cd+n));
end
    cd = cd + n;
end

% CALCULATE THE MEAN TOTAL PRESSURE
for i=1:length(tout)
    ptotal_mean(i) = w(n+1)*sum(pb) + dot(w(1:n),ptotal(i,:));
end

% CALCULATE THE MEAN AMOUNT ADSORBED FOR EACH COMPONENT
cd = 0;

```

```

nrow      = length(tout);
for i=1:ncomp
for j=1:length(tout)
    cmu_mean(j,i)    = w(n+1)*cmubb(j,i) + dot(w(1:n),cmu(j,cd+1:cd+n));
end
    cd = cd + n;
end

% CALCULATE THE FRACTIONAL UPTAKE
cd      = 0;
Rg      = 82.0572; % Gas constant (atm-cc/mole/K)
factor   = (1-porosity)*Rg*T/porosity;

for i=1:ncomp
for j=1:length(tout)
    term1      = (pm(j,i) + factor*cmu_mean(j,i)) - (p_initial(i) +...
        factor*cmui(i));
    term2      = (pb(i) + factor*cmub(i)) - (p_initial(i) +...
        factor*cmui(i));
    fractional_uptake(j,i) = term1/term2;
end
end

%-----
% PLOTTING
%-----

figure(1)
% PLOT THE AVERAGE TOTAL PRESSURE VERSUS TIME
subplot(2,2,1)
plot(time,ptotal_mean,'b')
title('Mean total pressure (atm) versus time')
xlabel('Time (sec)');
ylabel('Mean total pressure (atm)')
grid

% PLOT THE MEAN PARTIAL PRESSURE VERSUS TIME
colour = ['r' 'b' 'c' 'g' 'm' 'r' 'b' 'c' 'g' 'm' 'r' 'b' 'c' 'g' 'm'];
subplot(2,2,2)
for i=1:ncomp
    plot(time,pm(:,i),colour(i))
    hold on
end
title('Mean partial pressure (atm) versus time')
xlabel('Time (sec)');
ylabel('Mean partial pressures (atm)')
grid

```

```

% PLOT THE MEAN AMOUNT ADSORBED VERSUS TIME
subplot(2,2,3)
for i=1:ncomp
    plot(time,1000*cmu_mean(:,i),colour(i))
    hold on
end
title('Mean amount adsorbed (mmol/cc) versus time')
xlabel('Time (sec)');
ylabel('Mean adsorbed conc. (mmole/cc)')
grid

% PLOT THE FRACTIONAL UPTAKE VERSUS TIME
subplot(2,2,4)
for i=1:ncomp
    plot(time,fractional_uptake(:,i),colour(i))
    hold on
end
title('Fractional uptake versus time')
xlabel('Time (sec)');
ylabel('Fractional uptake')
grid

% PLOT THE TOTAL AND PARTIAL PRESSURE PROFILES
dt = floor(length(tout)/10);
iplot = 1;
for j=1:dt:length(tout)
    timePlot(iplot) = tout(j)*L^2/DiffT;
    iplot = iplot + 1;
end

figure(2)
subplot(2,2,1)
icolour = 1;
for j=1:dt:length(tout)
    plot(sqrt(u),[ptotal(j,:) sum(pb)],colour(icolour))
    icolour = icolour + 1;
    hold on
end
title('Total pressure profiles at 10 values of time')
xlabel('Nondimensional distance');
ylabel('Total pressure (atm)')
grid

cd = 0;
for i=1:ncomp
    subplot(2,2,i+1)
    icolour = 1;

```

```

        for j=1:dt:length(tout)
            plot(sqrt(u), [omega(j,cd+1:cd+n) pb(i)], colour(icolour));
            hold on
            icolour = icolour + 1;
        end
        title(['Partial pressure profiles of component ', num2str(i)]);
        xlabel('Nondimensional distance');
        ylabel('Partial pressure (atm)')
        grid

        cd = cd + n;
    end

    % PLOT THE AMOUNT ADSORBED CONCENTRATION PROFILES
    figure(3)
    cd = 0;
    for i=1:ncomp
        subplot(2,2,i)
        icolour = 1;
        for j=1:dt:length(tout)
            plot(sqrt(u), 1000*[cmu(j,cd+1:cd+n) cmubb(j,i)], colour(icolour));
            hold on
            icolour = icolour + 1;
        end
        title(['Amount adsorbed concentration profiles of component ', num2str(i)]);
        xlabel('Nondimensional distance');
        ylabel('Adsorbed conc. (mmole/cc)')
        grid

        cd = cd + n;
    end

    %-----
    % THIS IS THE END OF THIS PROGRAM
    %-----

```

Annexe D : Méthode de Collocation

Méthode de Collocation

Pour $j=1, 2, 3, \dots, N$, y_j est la valeur de y au point de collocation j . Les dérivé première et seconde à chaque point d'interpolation sont donnée par :

$$\left. \frac{\partial y}{\partial u} \right|_{u_j} = \sum_{k=1}^{N+1} A_{jk} y_k \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial^2 y}{\partial u^2} \right|_{u_j} = \sum_{k=1}^{N+1} B_{jk} y_k \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial H(y)}{\partial u} \right|_{u_j} = \sum_{k=1}^{N+1} A_{jk} H(y_k) \quad (4)$$

Ou A et B sont des matrices de constante connues pour l'ensemble des $N+1$ point d'interpolation. Du à la symétrie du problème on peut introduire une transformation $u = \eta^2$.

L'équation de transfert de masse devient :

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = H(x) \left[4u \frac{\partial^2 x}{\partial u^2} + 2(1+s) \frac{\partial x}{\partial u} \right] + 4u \frac{\partial H(x)}{\partial u} \frac{\partial x}{\partial u} \quad (5)$$

$$u = 1; x = 1$$

On choisit N nœud interne de collocation et celui de l'extrémité $u=1$ pour former $N+1$ point d'interpolation. En appliquant la formule de collocation à l'équation 5 pour le nœud j , on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_j}{\partial \tau} = & \varphi(\theta) H(x_j) \left(\sum_{k=1}^N C_{jk} x_k + C_{j,N+1} x_{N+1} \right) + \\ & 4u_j \varphi(\theta) \left[\sum_{k=1}^N A_{jk} H(x_k) + A_{j,N+1} H(x_{N+1}) \right] \left(\sum_{k=1}^N A_{jk} x_k + A_{j,N+1} x_{N+1} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Connaissant la concentration x au $N+1$ points d'interpolation on en déduit la moyenne en utilisant la formule de Radau donnée par :

$$\langle x \rangle = \sum_{k=1}^{N+1} w_k x_k \quad (7)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{\eta^s} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\eta^s \varphi(\theta) H(x) \frac{\partial x}{\partial \eta} \right] \quad (8)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \beta \frac{d\langle x \rangle}{d\tau} - LeBi \cdot (\theta - \theta_b) \quad (9)$$

$$\eta = 0; \frac{\partial x}{\partial \eta} = 0 \quad (10)$$

$$\eta = 1; x = \frac{f(P_b, T) - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} \quad (11)$$

$$\tau = 0; x = 0; \theta = \theta_i \quad (12)$$

$$F = \frac{\langle C_\mu \rangle - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} = \langle x \rangle \quad (13)$$

$$\langle x \rangle = (1 + s) \int_0^1 \eta^s \cdot x \cdot d\eta \quad (14)$$

$$\eta = 1; x|_1 = \frac{C_{\mu s} \frac{b_0 P_b \phi(\theta)}{1 + b_0 P_b \phi(\theta)} - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} \quad (15)$$

Du a la symétrie du problème on peut introduire une transformation L'équation de transfert de masse devient :

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \varphi(\theta) H(x) \left[4u \frac{\partial^2 x}{\partial u^2} + 2(1 + s) \frac{\partial x}{\partial u} \right] + 4u \varphi(\theta) \frac{\partial H(x)}{\partial u} \frac{\partial x}{\partial u} \quad (16)$$

$$u = 1; x|_1 = \frac{C_{\mu s} \frac{b_0 P_b \phi(\theta)}{1 + b_0 P_b \phi(\theta)} - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}} \quad (17)$$

On choisit N nœud interne de collocation et celui de l'extrémité $u = 1$ pour former $N+1$ point d'interpolation. En appliquant la formule de collocation à l'équation 14 pour chaque nœud j , on

obtient :

$$\frac{\partial x_j}{\partial \tau} = \varphi(\theta) H(x_j) \left(\sum_{k=1}^N C_{jk} x_k + C_{j,N+1} x_{N+1} \right) + 4u_j \varphi(\theta) \left[\sum_{k=1}^N A_{jk} H(x_k) + A_{j,N+1} H(x_{N+1}) \right] \left(\sum_{k=1}^N A_{jk} \right) \quad (18)$$

Où le point limite x_{N+1} est fonction de la température

$$x_{N+1} = \frac{C_{\mu s} \frac{b_0 P_b \phi(\theta)}{1+b_0 P_b \phi(\theta)} - C_{\mu i}}{C_{\mu b} - C_{\mu i}}$$

La dérive de la concentration moyenne est obtenue par l'équation :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{d\tau} &= (1+s) \varphi(\theta) \cdot H(x_{N+1}) \left. \frac{\partial x}{\partial \eta} \right|_1 \\ &= 2(1+s) \varphi(\theta) \cdot H(x_{N+1}) \left. \frac{\partial x}{\partial u} \right|_1 \end{aligned} \quad (19)$$

En appliquant la formule de collocation à l'équation 19, on obtient :

$$\frac{d\langle x \rangle}{d\tau} = 2(1+s) \varphi(\theta) \cdot H(x_{N+1}) \left(\sum_{k=1}^N A_{N+1,k} x_k + A_{N+1,N+1} x_{N+1} \right) \quad (20)$$

En substituant l'équation 20 dans celle de la chaleur on obtient :

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 2(1+s) \beta \varphi(\theta) \times H(x_{N+1}) \left(\sum_{k=1}^N A_{N+1,k} x_k + A_{N+1,N+1} x_{N+1} \right) - LeBi \cdot (\theta - \theta_b) \quad (21)$$

Les équations 18 et 21 forment un couple d'équations différentielles ordinaires. L'intégration de ces deux équations permet d'obtenir le profile de la concentration et de la température. Un code matlab est utilisé pour résoudre ce problème. Le vecteur d'intégration contient les N premiers qui représente la concentration aux N point de collocation et le un dernier élément qui représente la température.

$$\Omega = [x_1 x_2 \cdots x_N \theta] \quad (22)$$

$$\frac{d\Omega}{d\tau} = \left[\frac{dx_1}{d\tau} \frac{dx_2}{d\tau} \cdots \frac{dx_N}{d\tau} \frac{d\theta}{d\tau} \right] \quad (23)$$

Annexe E : Modélisation COMSOL

Simu



Date du rapport	1 févr. 2016 15:27:12
-----------------	-----------------------

Contents

1	Global Definitions	2
1.1	Parameters 1	2
1.2	Variables	3
1.3	Functions	3
2	Component 1	7
2.1	Geometry 1	7
2.2	Equation de Transfert de chaleur au niveau de la vitre	7
2.3	Equation de Transfert de chaleur dans l'adsorbant	10
2.4	Equation de Transfert de masse	13
2.5	Meshes	16
3	Study 1	17
3.1	Time Dependent	17
3.2	Solver Configurations	17
4	Results	19
4.1	Data Sets	19
4.2	Plot Groups	19

1 Global Definitions

Date	Feb 26, 2016 12:36:12 AM
------	--------------------------

Réglages globaux

Nom	Simu22_04.mph
Chemin	C:\Users\user\Documents\Comsol 5.2\simu22_04.mph
Version de COMSOL	COMSOL 5.1 (Version: 166)
Système d'unités	SI

Produits utilisés

COMSOL Multiphysics
LiveLink™ for MATLAB®

1.1 Parameters 1

Paramètres

Nom	Expression	Valeur	Description
Tads	298[K]	298 K	Temp adsorption
Tev	273[K]	273 K	Temp avap
Cpa	941[J/kg*K]	941 m ² ·K/s ²	Chaleur spécifique de l'adsorbant
Cpg	380[J/kg*K]	380 m ² ·K/s ²	Chaleur spécifique de la paroi de l'adsorbeur
Cpl	3125[J/kg*K]	3125 m ² ·K/s ²	chaleur spécifique de l'adsorbat.
Cpw	720[J/kg*K]	720 m ² ·K/s ²	chaleur spécifique de la vitre
mg	20[kg]	20 kg	masse du matériau métallique.
ma	10[kg]	10 kg	Masse de l'adsorbant
ag	0.8	0.8	coefficient d'absorption de la vitre.
epsilonv	0.7	0.7	Transmissivité de la vitre
w	0.8	0.8	Coefficient d'absorption de la paroi d'adsorbeur
S	1[m^2]	1 m ²	surface de l'adsorbeur
epsilong	0.8	0.8	Emissivité de la paroi de l'adsorbeur
epsionv	0.7	0.7	Emissivité de la vitre
V	5[m/s]	5 m/s	Vitesse du vent
nethac	0.6	0.6	Rendement du capteur solaire,
sigma	5.67e-8[W/(m^2*K)]	5.67E-8 W/(m ² ·K)	Constante de Stefan-Boltzmann
mw	2[kg]	2 kg	masse de la vitre
Ea1	4.20e+4[J/mol]	42000 J/mol	energie d'activation
D01	2.54e-4[m^2/S]	2.54E-4 Ω·m ²	diffusivité
R	8.31[J/(mol*K)]	8.31 J/(mol·K)	constante des gaz
n	2.15	2.15	dubinin parametre
rp	1.7e-4[m]	1.7E-4 m	rayon particule
Qisose	2800e+3[J/kg]	2.8E6 J/kg	chaleur d'adsorption
A	.4900	0.49	
ke	5.65	5.65	
Ts	313[K]	313 K	
m0	0.35	0.35	
Rp	1.7e-4[m]	1.7E-4 m	
alphag	0.6	0.6	
Cpv	720[J/kg*K]	720 m ² ·K/s ²	

Nom	Expression	Valeur	Description
Qisos	1500e+3	1.5E6	
Ea	7100	7100	9814
D0	1.8e-12	1.8E-12	
mc	5[kg]	5 kg	masse condenseur
Cpwv	2000	2000	
kdes	0.5	0.5	
DeltaH	1100e+3	1.1E6	
mpoint	1.2	1.2	
UAc	1011[W/K]	1011 W/K	global heat transfer coefficient for condenseur
deltam	0.2[kg]	0.2 kg	
me	10[kg]	10 kg	
cev	465[J*kg ⁻¹ *K ⁻¹]	465 m ² ·K/s ²	
U9	1[W*m ⁻² *K ⁻¹]	1 kg·K/s ³	
A9	1[m ²]	1 m ²	
ca	2545[J*kg ⁻¹ *K ⁻¹]	2545 kg ² ·m ² ·K/s ²	
Mw	5	5	
cw	4180	4180	

1.2 Variables

1.2.1 Variables 1

Sélection

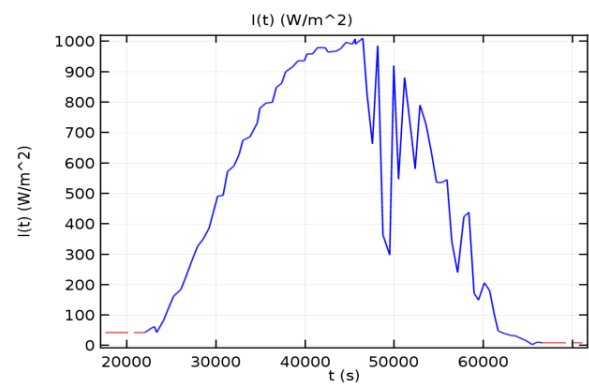
Niveau géométrique	Modèle entier
--------------------	---------------

Nom	Expression	Unité	Description
me1	$m0[kg] \cdot \exp(-ke \cdot (mod1.Tr/Ts - 1)^n)$		
cp	$(ma \cdot Cpa + mod1.m \cdot ma \cdot Cpl + mg \cdot Cpg)$	kg·m ² ·K/s ²	
cpv	$mw \cdot Cpv$	kg·m ² ·K/s ²	
val122	$m0 \cdot Qisos \cdot (-ke \cdot n/Ts) \cdot (mod1.Tr/Ts - 1)^{(n-1)} \cdot \exp(-ke \cdot (mod1.Tr/Ts - 1)^n)$		
Psat	$pvsat(mod1.Tr)$		

1.3 Functions

1.3.1 Interpolation 1

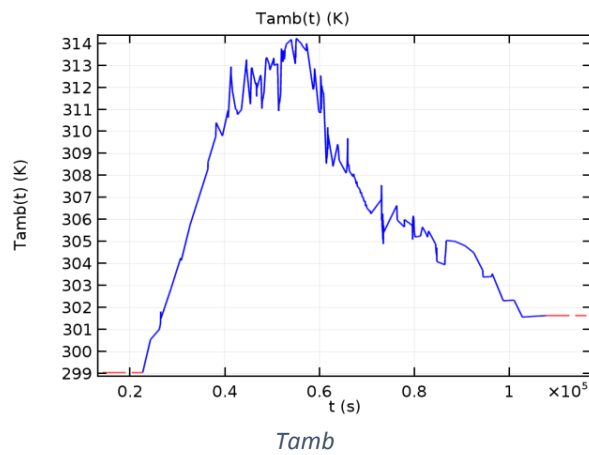
Nom de la fonction	I
Type de fonction	Interpolation



Interpolation 1

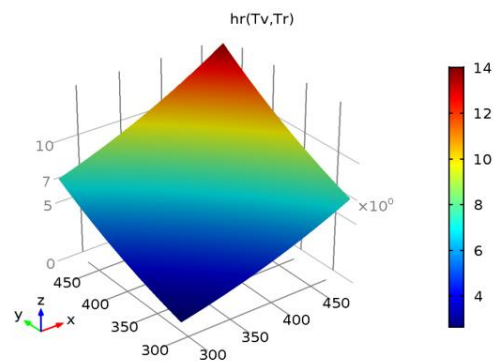
1.3.2 Tamb

Nom de la fonction	Tamb
Type de fonction	Interpolation



1.3.3 Coefficient d'échange de chaleur par rayonnement entre la vitre et les parties métalliques de l'adsorbeur

Nom de la fonction	hr
Type de fonction	Analytique



Coefficient d'échange de chaleur par rayonnement entre la vitre et les parties métalliques de l'adsorbeur

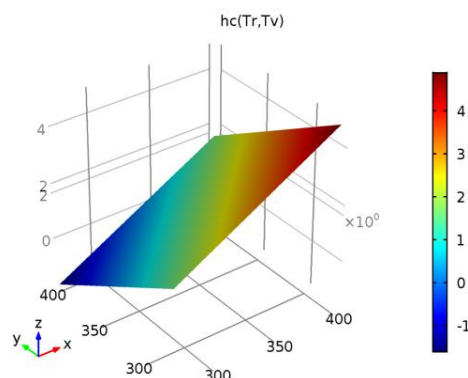
Définition

Description	Valeur
-------------	--------

Description	Valeur
Expression	$\sigma \cdot (T_v + T_r) \cdot (T_v^2 + T_r^2) / ((1/\epsilon_v) + (1/\epsilon_r) - 1)$
Arguments	{ T_v, T_r }

1.3.4 Coefficient d'échange de chaleur par conduction entre la vitre et les parties métalliques de l'adsorbeur

Nom de la fonction	hc
Type de fonction	Analytique



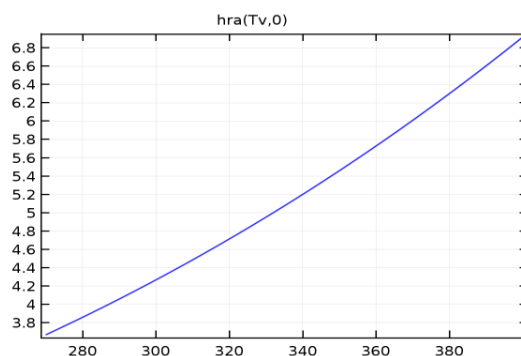
Coefficient d'échange de chaleur par conduction entre la vitre et les parties métalliques de l'adsorbeur

Définition

Description	Valeur
Expression	$1.65 + 0.025 \cdot (T_r - T_v)$
Arguments	{ T_r, T_v }

1.3.5 Coefficient d'échange de chaleur par rayonnement entre la vitre et le milieu ambiant

Nom de la fonction	hra
Type de fonction	Analytique



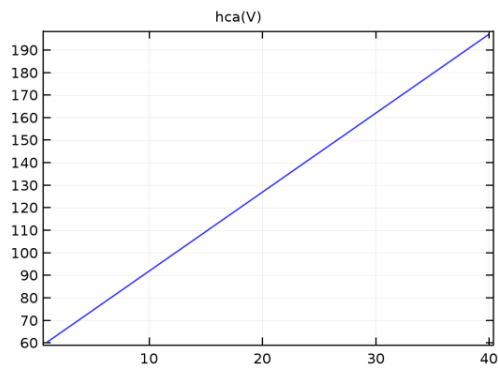
Coefficient d'échange de chaleur par rayonnement entre la vitre et le milieu ambiant

Définition

Description	Valeur
Expression	$\epsilon_v \cdot \sigma \cdot (T_v + T_{amb}(t)) \cdot (T_v^2 + T_{amb}(t)^2)$
Arguments	{ T_v, t }

1.3.6 Coefficient d'échange de chaleur par Conduction entre la vitre et le milieu ambiant

Nom de la fonction	hca
Type de fonction	Analytique



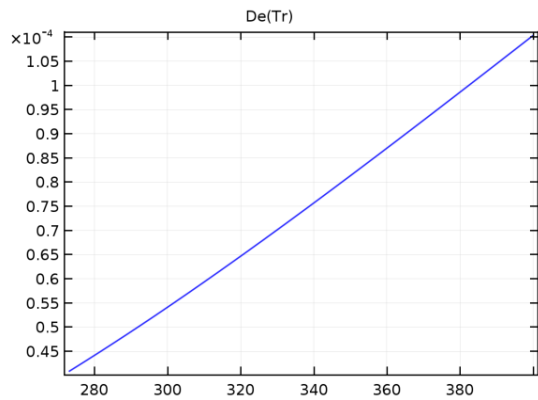
Coefficient d'échange de chaleur par Conduction entre la vitre et le milieu ambiant

Définition

Description	Valeur
Expression	$57 + 3.5 \cdot V$
Arguments	V

1.3.7 Coefficient de diffusivité effective

Nom de la fonction	De
Type de fonction	Analytique



Coefficient de diffusivité effective

Définition

Description	Valeur
Expression	$15 \cdot D0 / R_p^2 \cdot \exp(-Ea / (R \cdot Tr))$
Arguments	Tr

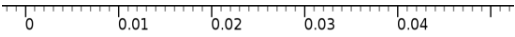
2 Component 1

Date	Feb 22, 2016 8:54:13 AM
------	-------------------------

Réglages du composant

Système d'unités	SI
Ordre des fonctions de forme géométrique	automatic

2.1 Geometry 1



Geometry 1

Unités

Unité de longueur	m
Unité d'angle	deg

Statistiques géométriques

Description	Valeur
Dimensions d'espace	1
Nombre de domaines	1
Nombre de frontières	2

2.1.1 Interval 1 (i1)

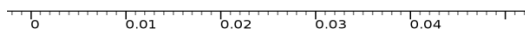
Intervalle

Description	Valeur
Nombre d'intervalles	Un
Point de l'extrémité gauche	0
Point de l'extrémité droite	0.05

2.2 Equation de Transfert de chaleur au niveau de la vitre

Produits utilisés

COMSOL Multiphysics



Equation de Transfert de chaleur au niveau de la vitre

Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

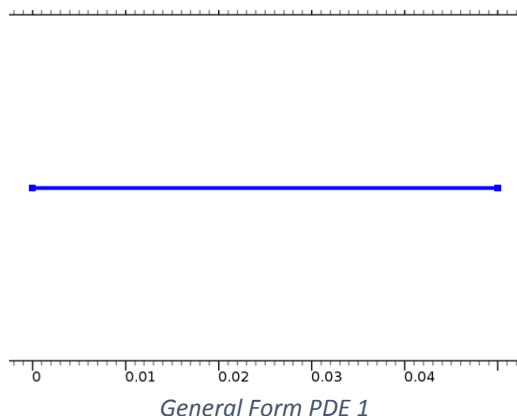
Settings

Description	Value
Type de fonction de forme	Lagrange
Ordre des éléments	Quadratique
Calcul des flux aux frontières	Activé
Appliquer le lissage des flux aux frontières	Activé
Type de valeur lors de l'utilisation de la séparation des variables à valeur complexe	Complexe
Quantité pour la variable dépendante	Sans dimension (1)
Quantité pour le terme source	Aucun
Unité	m ⁻²

Variables

Nom	Expression	Unité	Description	Sélection
Tv.nx	nx		Vecteur normal, composante x	Frontières 1–2
Tv.ny	root.ny		Vecteur normal, composante y	Frontières 1–2
Tv.nz	root.nz		Vecteur normal, composante z	Frontières 1–2
Tv.nxmesh	root.nxmesh		Vecteur normal (maillage), composante x	Frontières 1–2
Tv.nymesh	root.nymesh		Vecteur normal (maillage), composante y	Frontières 1–2
Tv.nzmesh	root.nzmesh		Vecteur normal (maillage), composante z	Frontières 1–2

2.2.1 General Form PDE 1



Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

Equations

$$e_a \frac{\partial^2 T_v}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial T_v}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma = f$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$$

Settings

Description	Value
Terme source	$\text{alphag} * I(t) * S + S * (\text{hr}(T_v, T_r) + \text{hc}(T_r, T_v)) * (T_r - T_v) + S * (\text{hra}(T_v, T_{\text{amb}}(t)) + \text{hca}(V)) * (T_{\text{amb}}(t) - T_v)$
Flux conservatif	0
Coefficient d'amortissement ou de masse	cpv
Coefficient de masse	0

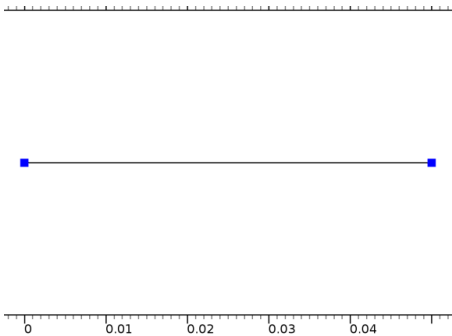
Variables

Nom	Expression	Unité	Description	Sélection
domflux.Tvx	0		Flux sur domaine, Composante x	Domaine 1

Fonctions de forme

Nom	Fonction de forme	Unité	Description	Référentiel de la forme	Sélection
Tv	Lagrange (Quadratique)	1	Variable dépendante Tv	Référentiel matériau	Domaine 1

2.2.2 Zero Flux 1



Zero Flux 1

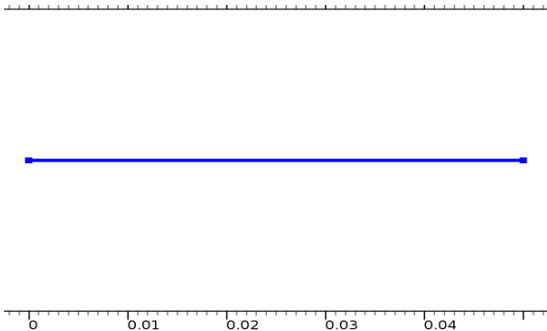
Sélection

Niveau géométrique	Frontière
Sélection	Frontières 1-2

Equations

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Gamma} = 0$$

2.2.3 Initial Values 1



Initial Values 1

Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

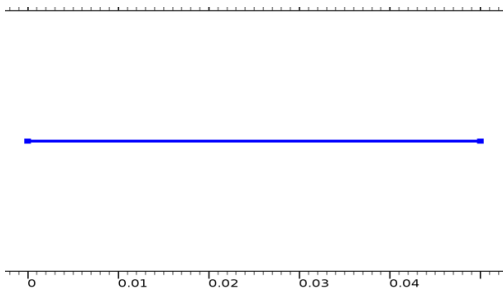
Settings

Description	Value
Valeur initiale pour Tv	Tamb(t)
Dérivée temporelle initiale de Tv	0

2.3 Equation de Transfert de chaleur dans l'adsorbant

Produits utilisés

COMSOL Multiphysics



Equation de Transfert de chaleur dans l'adsorbant

Sélection

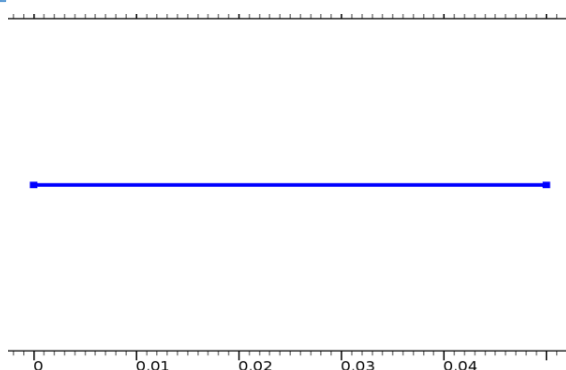
Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

Settings

Description	Value
Type de fonction de forme	Lagrange
Ordre des éléments	Quadratique
Calcul des flux aux frontières	Activé
Appliquer le lissage des flux aux frontières	Activé
Type de valeur lors de l'utilisation de la séparation des variables à valeur complexe	Complexe
Quantité pour la variable dépendante	Sans dimension (1)
Quantité pour le terme source	Aucun
Unité	m ⁻²

Variables

Nom	Expression	Unité	Description	Sélection
Tr.nx	nx		Vecteur normal, composante x	Frontières 1–2
Tr.ny	root.ny		Vecteur normal, composante y	Frontières 1–2
Tr.nz	root.nz		Vecteur normal, composante z	Frontières 1–2
Tr.nxmesh	root.nxmesh		Vecteur normal (maillage), composante x	Frontières 1–2
Tr.nymesh	root.nymesh		Vecteur normal (maillage), composante y	Frontières 1–2
Tr.nzmesh	root.nzmesh		Vecteur normal (maillage), composante z	Frontières 1–2

2.3.1 General Form PDE 1**General Form PDE 1****Sélection**

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

Equations

$$e_a \frac{\partial^2 T_r}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial T_r}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma = f$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$$

Settings

Description	Value
Terme source	$I(t) \cdot S \cdot \text{nethac} + (hr(T_v, Tr) + hc(Tr, T_v)) \cdot S \cdot (T_v - Tr) \cdot (21600 < t < 36000) + I(t) \cdot S \cdot \text{nethac} + (hr(T_v, Tr) + hc(Tr, T_v)) \cdot S \cdot (T_v - Tr) + Q_{\text{isos}} \cdot m \cdot d(m, t) \cdot (36000 \leq t < 50400) + I(t) \cdot S \cdot \text{nethac} + (hr(T_v, Tr) + hc(Tr, T_v)) \cdot S \cdot (T_v - Tr) \cdot (50400 \leq t < 72000) + (hr(T_v, Tr) + hc(Tr, T_v)) \cdot S \cdot (T_v - Tr) - Q_{\text{isos}} \cdot m \cdot d(m, t) \cdot (72000 \leq t < 108001)$
Flux conservatif	0
Coefficient d'amortissement ou de masse	cp
Coefficient de masse	0

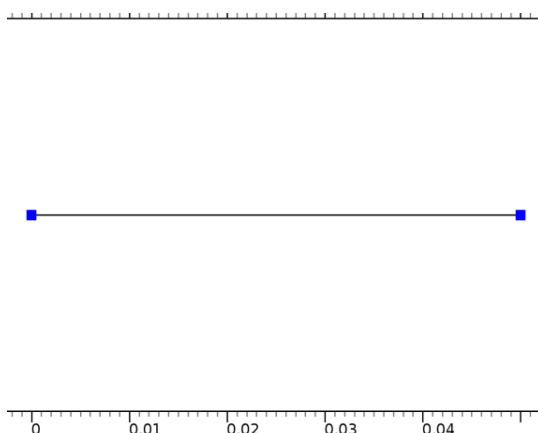
Variables

Nom	Expression	Unité	Description	Sélection
domflux.Trx	0		Flux sur domaine, Composante x	Domaine 1

Fonctions de forme

Nom	Fonction de forme	Unité	Description	Référentiel de la forme	Sélection
Tr	Lagrange (Quadratique)	1	Variable dépendante Tr	Référentiel matériau	Domaine 1

2.3.2 Zero Flux 1



Zero Flux 1

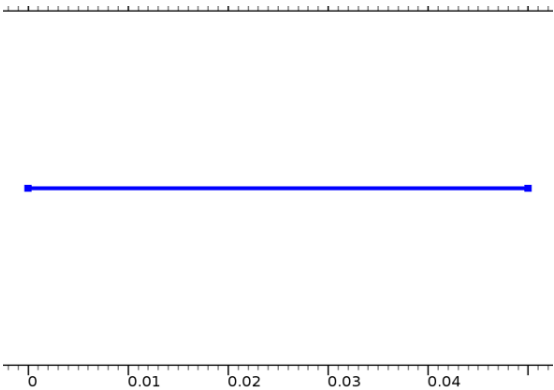
Sélection

Niveau géométrique	Frontière
Sélection	Frontières 1–2

Equations

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Gamma} = 0$$

2.3.3 Initial Values 1



Initial Values 1

Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

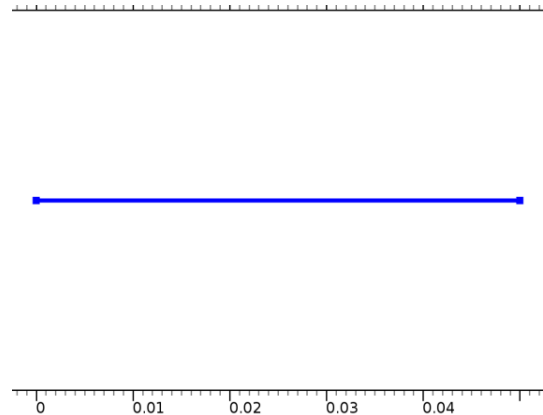
Settings

Description	Value
Valeur initiale pour Tr	Tamb(t)
Dérivée temporelle initiale de Tr	0

2.4 Equation de Transfert de masse

Produits utilisés

COMSOL Multiphysics



Equation de Transfert de masse

Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

Settings

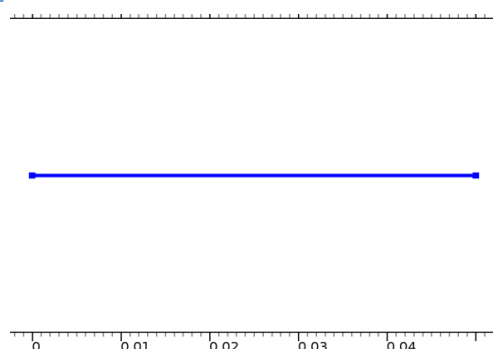
Description	Value
Type de fonction de forme	Lagrange
Ordre des éléments	Quadratique
Calcul des flux aux frontières	Activé
Appliquer le lissage des flux aux frontières	Activé
Type de valeur lors de l'utilisation de la séparation des variables à valeur complexe	Complexe

Description	Value
Quantité pour la variable dépendante	Sans dimension (1)
Quantité pour le terme source	Aucun
Unité	m ⁻²

Variables

Nom	Expression	Unité	Description	Sélection
m.nx	nx		Vecteur normal, composante x	Frontières 1–2
m.ny	root.ny		Vecteur normal, composante y	Frontières 1–2
m.nz	root.nz		Vecteur normal, composante z	Frontières 1–2
m.nxmesh	root.nxmesh		Vecteur normal (maillage), composante x	Frontières 1–2
m.nymesh	root.nymesh		Vecteur normal (maillage), composante y	Frontières 1–2
m.nzmesh	root.nzmesh		Vecteur normal (maillage), composante z	Frontières 1–2

2.4.1 Coefficient Form PDE 1



Coefficient Form PDE 1

Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

Equations

$$e_a \frac{\partial^2 m}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial m}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla m - a m + \gamma) + \beta \cdot \nabla m + a m = f$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$$

Settings

Description	Value
Coefficient de diffusion	0
Coefficient d'absorption	0
Terme source	De(Tr)*(masseads(Tr) - m)*(21600<t<720000) + De(Tr)*(massedes(Tr) - m)*(72000<=t<=108000)
Coefficient de masse	0
Coefficient d'amortissement ou de masse	1
Coefficient de convection de flux conservatif	0

Description	Value
Coefficient de convection	0
Source de flux conservatif	0

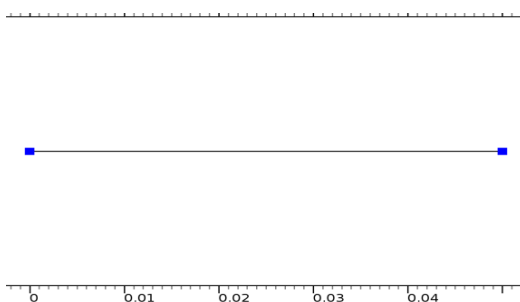
Variables

Nom	Expression	Unité	Description	Sélection
domflux.mx	0		Flux sur domaine, Composante x	Domaine 1

Fonctions de forme

Nom	Fonction de forme	Unité	Description	Référentiel de la forme	Sélection
m	Lagrange (Quadratique)	1	Variable dépendante m	Référentiel matériau	Domaine 1

2.4.2 Zero Flux 1



Zero Flux 1

Sélection

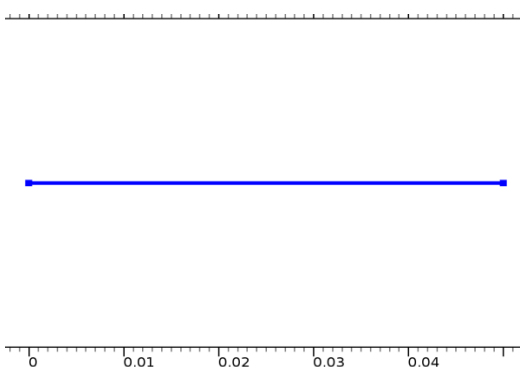
Niveau géométrique	Frontière
Sélection	Frontières 1–2

Equations

$$-\mathbf{n} \cdot (-c \nabla m - \alpha m + \gamma) = 0$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$$

2.4.3 Initial Values 1



Initial Values 1

Sélection

Niveau géométrique	Domaine
Sélection	Domaine 1

Settings

Description	Value
Valeur initiale pour m	0.35

Description	Value
Dérivée temporelle initiale de m	0

2.5 Meshes

2.5.1 Mesh 1

Statistiques de maillage

Description	Valeur
Qualité minimale des éléments	0.0
Qualité moyenne des éléments	0.0

Mesh 1

Size (size)

Réglages

Description	Valeur
Taille d'élément maximale	5.0E-4
Taille d'élément minimale	1.0E-6
Facteur de courbure	0.2
Taille prédéfinie	Extrêmement fin

3 Study 1

Information sur le calcul

Temps de calcul	21 min 18 s
CPU	Intel(R) Core(TM) i3-4005U CPU @ 1.70GHz, 2 coeurs
Système d'exploitation	Windows 8

3.1 Time Dependent

Réglages de l'étude

Description	Valeur
Inclure la non-linéarité géométrique	Désactivé
Temps	Unité
range(21700,3600,108000)	s

Sélection de la physique et des variables

Interface physique	Discrétisation
Equation de Transfert de chaleur au niveau de la vitre (Tv)	physics
Equation de Transfert de chaleur dans l'adsorbant (Tr)	physics
Equation de Transfert de masse (m)	physics

Sélection du maillage

Géométrie	Maillage
Geometry 1 (geom1)	mesh2

3.2 Solver Configurations

3.2.1 Solution 1

Compiler les équations: Time Dependent (st1)

Etude et étape

Description	Valeur
Utiliser l'étude	Study 1
Utiliser l'étape de l'étude	Time Dependent

Dependent Variables 1 (v1)

Général

Description	Valeur
Défini par l'étape de l'étude	Time Dependent

Variable dépendante Tr (mod1.Tr) (mod1_Tr)

Général

Description	Valeur
Composantes du champ des inconnues	mod1.Tr

Variable dépendante Tv (mod1.Tv) (mod1_Tv)

Général

Description	Valeur
Composantes du champ des inconnues	mod1.Tv

Variable dépendante m (mod1.m) (mod1_m)

Général

Description	Valeur
Composantes du champ des inconnues	mod1.m

Variable dépendante Tc1 (mod1.Tc1) (mod1_Tc1)

Général

Description	Valeur
-------------	--------

Description	Valeur
Composantes du champ des inconnues	mod1.Tc1
Résoudre pour ce champ d'inconnues	Désactivé

Time-Dependent Solver 1 (t1)

Général

Description	Valeur
Temps	{21700, 23500, 25300, 27100, 28900, 30700, 32500, 34300, 36100, 37900, 39700, 41500, 43300, 45100, 46900, 48700, 50500, 52300, 54100, 55900, 57700, 59500, 61300, 63100, 64900, 66700, 68500, 70300, 72100, 73900, 75700, 77500, 79300, 81100, 82900, 84700, 86500, 88300, 90100, 91900, 93700, 95500, 97300, 99100, 100900, 102700, 104500, 106300}

Pas de temps

Description	Valeur
Pas initial	21700
Pas initial	Activé
Contrôleur non-linéaire	Activé

Direct (dDef)

Général

Description	Valeur
Solveur	PARDISO

Advanced (aDef)

Paramètres d'assemblage

Description	Valeur
Arrêter quand une opération mathématique indéfinie est rencontrée	Désactivé

Fully Coupled 1 (fc1)

Général

Description	Valeur
Solveur linéaire	Direct

Méthode de calcul non linéaire et critère de convergence

Description	Valeur
Méthode non-linéaire	Automatique fortement non - linéaire (Newton)

4 Results

4.1 Data Sets

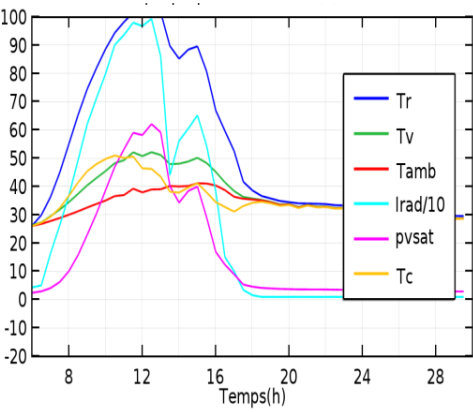
4.1.1 Study 1/Solution 1

Solution

Description	Valeur
Solution	Solution 1
Composant	Save Point Geometry 1

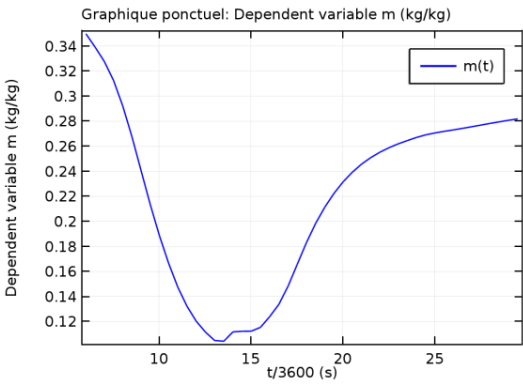
4.2 Plot Groups

4.2.1 les Températures



Graphique ponctuel: Tr-273 (1) Graphique ponctuel: Tv-273 (1) Graphique ponctuel: Tamb(t)-273 (K) Graphique ponctuel: I(t)/10 (W/m²) Graphique ponctuel: pvsat(Tr)/1e+4*1.5 Graphique ponctuel: Tc-273 (1)

4.2.2 Masse cyclée



Graphique ponctuel: Dependent variable m (kg/kg)

Annexe F : Tableau des propriétés thermophysiques des adsorbats

Tableau des propriétés thermophysiques des adsorbats extrait de [8]

TABLE 4: Pression devapeur saturante [8]

	$\ln(P_s(T)) = a_0 + a_1 * T + a_2 * T^2 + a_3 * T^3 + a_4 * T^4 + a_5 * T^5$					
	a0	a1	a2	a3	a4	a5
Eau (10 ⁵ Pa)	-5,09	7,23	-2,86e-04	9,23e-07	-2,03e-09	2,16e-12
Méthanol (10 ⁵ Pa)	-3,23	0,052	1,03e-04	-2,92e-06	1,44e-08	-2,29e-11
Ethanol (10 ⁵ Pa)	-4,41	8,77e-02	-6,32e-04	4,00e-06	-1,43e-08	2,04e-11
Ammoniaque (10 ⁶ Pa)	-6,29e+01	7,05e-01	-3,47e-03	9,32e-06	-1,31e-08	7,55e-12

TABLE 5: Masse volumique

	$\ln(\rho(T)) = a_0 + a_1 * T + a_2 * T^2 + a_3 * T^3 + a_4 * T^4 + a_5 * T^5$					
	a0	a1	a2	a3	a4	a5
Eau (kg/m ³)	6,91	-2,01e-05	-5,99e-06	2,59e-08	-9,32e-11	1,21e-13
Méthanol	-2,01e-01	-5,55e-03	1,85e-04	-2,61e-06	1,46e-08	-2,88e-11
Ethanol	-1,08e-01	-7,72e-03	1,59e-04	-1,61e-06	7,19e-09	-1,21e-11
Ammoniaque	15,72	-1,68e-01	1,25e-03	-4,63e-06	8,52e-09	-6,25e-12

TABLE 6: Chaleur latente de vaporisation

	$ln(L(T/Kj/kg)) = a_0 + a_1 * T + a_2 * T^2 + a_3 * T^3 + a_4 * T^4 + a_5 * T^5$					
	a0	a1	a2	a3	a4	a5
Eau	7,8201	-5,89e-04	-9,14e-06	8,47e-08	-3,96e-10	5,92e-13
Méthanol	7,1001	-1,67e-03	4,25e-05	-8,26e-07	5,21e-09	-1,17e-11
Ethanol	1048,6	-1,0921	1,07e-02	-2,07e-04	1,12e-06	-2,49e-09
Ammoniaque	11507	-183,01	1,3511	-5,00e-03	9,17e-06	-6,72e-09

TABLE 7: Capacité calorifique

	$ln(Cp_l(TkJ/kg * K)) = a_0 + a_1 * T + a_2 * T^2 + a_3 * T^3 + a_4 * T^4 + a_5 * T^5$					
	a0	a1	a2	a3	a4	a5
Eau kJ/kg*K	1,434	-2,26e-04	4,28e-06	-2,74e-08	1,47e-10	-2,26e-13
Méthanol	0,884	6,27e-04	9,63e-06	0	0	0
Ethanol	0,818	2,6793-3	1,39e-05	-4,39e-11	-4,44e-10	1,51e-12
Ammoniaque	-14,697	3,75e-01	-3,29e-03	1,38e-05	-2,82e-08	2,24e-11

TABLE 8: Chaleur spécifique

	chaleur spécifique de l'adsorbant $Cp_a(kJ * K^{-1} * kg^{-1})$	masse de l'adsorbant $m_a(kg)$
Silicagel	0.837	1
zeolithe	1.04	1
Charbon actif	0.920	1

Titre:Étude Thermique et Conception d'un réfrigérateur solaire à adsorption

Résumé

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'étude thermique et la conception d'une machine frigorifique solaire à adsorption pour la production de froid. L'objectif était d'une part de développer un modèle thermodynamique qui s'applique à plusieurs couples, pour la détermination du COP_{th} d'un cycle de l'adsorption et discuter l'influence des paramètres physiques et du paramètre n de Dubinin sur la performance de cycles, et d'autre part proposer un modèle dynamique en vue de la réalisation d'un prototype permettant d'atteindre des températures de conservation de vaccins. Partant des modèles de calcul de la masse adsorbée en fonction de la température et de la pression disponible dans la littérature, nous avons choisi celui de Dubinin Asthakov pour décrire les isothermes d'adsorption et pour la modélisation du cycle thermodynamique de base. Une étude de l'influence de divers paramètres sur le COP_{th} a été menée parmi lesquels nous pouvons citer les températures de fonctionnement du cycle (température de condensation, d'évaporation, d'adsorption et de régénération) et les propriétés de l'adsorbent telles que sa masse et la nature du matériau qui le compose. L'étude comparée du cycle thermodynamique de cinq couples à adsorption a démontré l'importance du choix approprié d'un couple selon la température souhaitée à l'évaporateur. Ainsi, les couples gel de silice-eau et zéolite-eau ont montré de meilleure performance pour la réfrigération tandis que les couples charbon actif-méthanol et charbon actif-éthanol sont plus prometteurs pour la fabrication de la glace. Les simulations nous ont permis de classer ces couples par ordre de COP_{th} élevé : gel de silice-eau, zéolite-eau, charbon actif-méthanol, charbon actif-éthanol et charbon actif-ammoniaque. De ces simulations nous avons également observé que le paramètre n de Dubinin Asthakov avait une grande influence sur la modélisation de l'adsorption et pour chaque couple il y a une valeur optimale. Nous avons obtenu pour le couple silicagel-eau $n = 1,78$, pour la zéolite-eau $n = 2,3$, pour le charbon actif-méthanol $n = 2,15$, pour le charbon actif-éthanol $n = 2,25$ et $n = 1,55$ pour le charbon actif-ammoniaque. Nous avons développé un code de calcul à l'aide de COMSOL permettant de simuler le fonctionnement du capteur solaire durant un cycle complet. Les $COPs$ expérimentaux du dispositif du CEAS ont été déterminés et leurs valeurs étaient comprises entre 9% et 14%. La différence maximale entre les résultats de la simulation et ceux de l'expérience menée sur le dispositif du CEAS est 3%. Le dispositif de l'IRSAT, qui a un volume utile de 100 litres, arrive toujours à produire une température journalière moyenne de 12°C après une trentaine d'années d'existence, ce qui prouve que ces dispositifs résistent bien au temps.

Mots-clés Adsorbant/adsorbat, coefficient de performance, énergie, réfrigération.

Titre:Thermal study and design of a solar adsorption refrigerator

Abstract

In this manuscript we are interested in the thermal study and design of a solar refrigerating adsorption machine for cold production. The objective was to develop a thermodynamic model that applied to several pairs for the determination of the COP_{th} of an adsorption cycle and to discuss the influence of physical parameters and the Dubinin parameter n on the cycle performance and on the other hand to propose a dynamic model for the realization of a prototype allowing to reach temperatures of conservation of vaccine. Based on the models of adsorbed mass as a function of temperature and pressure available in the literature, we chose that of Dubinin Asthakov to describe adsorption isotherms and for modeling of the basic thermodynamic cycle. A study of the influence of various parameters on COP_{th} was carried out among which we can cite the operating temperatures of the cycle (temperature of condensation, evaporation, adsorption and regeneration) and properties of the adsorbent as its mass and the nature of the material composing it. The comparative study of the thermodynamic cycle of five adsorption pairs demonstrated the importance of the appropriate choice of a pair according to the desired temperature at the evaporator. Thus, the silica gel-water and zeolite-water couples showed better performance for refrigeration whereas the activated carbon-methanol and activated carbon-ethanol couples are more promising for the manufacture of ice. The simulations allowed us to classify these pairs in order of high COP_{th} : silica-water gel, zeolite water, activated carbon-methanol, activated carbon-ethanol and activated carbon-ammonia. From these simulations we also observed that the parameter n of Dubinin Asthakov had a great influence on the modeling of the adsorption and for each pair there is an optimal value. We had obtained for the silicagel-water pair $n = 1,78$, for zeolite-water $n = 2,3$, for activated carbon-methanol $n = 2,15$ for the activated carbon-ethanol $n = 2,25$ and $n = 1,55$ for activated carbon-ammonia. We had developed a computational code using COMSOL to simulate the operation of the solar collector during a complete cycle. The experimental $COPs$ of the CEAS system were determined and their values ranged between 9% and 14%. The maximum difference between the results of the simulation and those of the experiment performed on the CEAS device is 3%. As for the IRSAT device, with a useful volume of 100 liters, gives an average temperature of 12°C 30 years later, which proves that these devices are resistant to time.

Keywords Adsorbent/adsorbate, coefficient of performance, energy, cooling.