

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre.....
Série.....

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES EN
PHYSIQUE
SPECIALITE : ENERGETIQUE

OPTION
PHOTO-THERMIQUE

THEME

ETUDE ET ANALYSE D'UNE MACHINE
FRIGORIFIQUE SOLAIRE À ADSORPTION

PAR

CHEKIROU WASSILA

Soutenu le : **30/06/ 2008**

Devant le Jury

Président	T. BOUFENDI	M. C.	Univ. Mentouri	Constantine
Rapporteur	T. KERBACHE	Prof.	Univ. Mentouri	Constantine
Examineurs	A. BELHAMRI	Prof.	Univ. Mentouri	Constantine
	Y. REZGUI	M. C.	C. Univ. Larbi Ben M'hidi	Oum El Bouaghi
	B. BEN HAOUA	M. C.	C. Univ. d'El Oued	El Oued
	N. MOUMMI	M. C.	Univ. Mohamed Khider	Biskra

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Semi-Conducteurs de l'Université Mentouri de Constantine. Je tiens à remercier son Directeur Monsieur **A. CHARI**.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **T. KERBACHE**, Professeur à l'Université Mentouri, Constantine de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir proposé ce sujet. L'intérêt qu'il a porté à mon travail et la confiance qu'il m'a constamment témoignée ont été pour moi très motivants de présenter ce modeste travail.

Je tiens très sincèrement à remercier Monsieur **T. BOUFENDI**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri, Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **A. BELHAMRI**, Professeur à l'Université Mentouri, Constantine, d'avoir accepté de participer au jury.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur **Y. REZGUI**, Maître de Conférences au Centre Universitaire Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie également Messieurs **B. BEN HAOUA**, Maître de Conférences au Centre Universitaire d'El Oued et **N. MOUMMI**, Maître de Conférences à l'Université de Mohamed Khider, Biskra, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **A. P. F. LEITE**, Professeur à l'université de João Pessoa au Brésil, pour toute l'aide qu'il m'a apportée.

Je tiens aussi à remercier Messieurs **A. AL MERS** et **A. MIMET**, Professeurs de l'Université de Tétouan (Maroc), pour leurs fluctueuses discussions.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **N. BOUKHEIT**, Chef de Département de Physique, Université Mentouri, Constantine, pour son soutien permanent, ses conseils et pour l'aide qu'il m'a apportée durant la rédaction de cette thèse.

Je remercie également tous ceux et celles qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse.

Enfin, je dédie cette thèse à un être qui m'est très cher et dont le soutien m'a toujours aidé à réussir dans la vie ... **À ma mère**. J'espère qu'elle est fière de moi et de mon travail, car je suis fière d'avoir une telle mère.

Sommaire

Nomenclature **Page**

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I: Estimation du rayonnement solaire

I. 1. Introduction	05
I. 2. Données astronomiques	05
I. 2. 1. Déclinaison solaire	05
I. 2. 2. Angle horaire du soleil et angle horaire de coucher du soleil	06
I. 2. 3. Rayonnement extraterrestre et Coefficient de transmission	06
I. 3. Estimation du rayonnement solaire	07
I. 3. 1. Estimation du rayonnement solaire instantané reçu par une surface horizontale	07
I. 3. 1. 1. Estimation des moyennes mensuelles des rayonnements journaliers	08
I. 3. 1. 2. Passage des rayonnements journaliers aux valeurs instantanées	08
I. 3. 2. Estimation du rayonnement solaire instantané reçu par une surface inclinée	09
I. 3. 2. 1. Rayonnement direct sur une surface inclinée	10
I. 3. 2. 2. Rayonnement diffus sur une surface inclinée	10
I. 3. 2. 3. Rayonnement provenant de la réflexion	11
I. 4. Description d'algorithme de calcul	11

Chapitre II: Thermodynamique de l'adsorption

II. 1. Introduction	13
II. 2. Description du phénomène d'adsorption	13

II. 2. 1. Définitions	13
II. 2. 2. Types d'adsorption	15
II. 2. 2. 1. Adsorption physique (physiosorption)	15
II. 2. 2. 2. Adsorption chimique (chimisorption)	15
II. 3. Relations d'équilibre	15
II. 4. Classifications des isothermes d'adsorption	17
II. 5. Chaleur isostérique d'adsorption	19
II. 6. Modèles de l'adsorption	21
II. 6. 1. Modèles moléculaires	22
II. 6. 1. 1. Modèle de Langmuir	22
II. 6. 1. 2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B. E. T)	23
II. 6. 2. Modèles thermodynamiques	25
II. 6. 2. 1. Théorie du remplissage en volume des micropores (théorie de Polanyi)	25
II. 6. 2. 2. Modèle de Dubinin	27
II. 6. 2. 3. Équation de Dubinin-Radushkevich et de Dubinin-Astakhov	27
II. 6. 2. 4. Chaleur isostérique d'adsorption selon le modèle de Dubinin – Astakhov	32
II. 7. Choix du couple adsorbant/adsorbat	35
II. 7. 1. Choix de l'adsorbant	35
II. 7. 2. Choix de l'adsorbat	36
II. 7. 2. 1. Critère technique	36
II. 7. 2. 2. Critère écologique	37
II. 7. 2. 3. Critère économique	37

Chapitre III: Moyens de production du froid –

Situation particulière des machines frigorifique à adsorption

III. 1. Introduction	40
III. 2. Différentes méthodes de production du froid	40
III. 2. 1. Procédés thermodynamiques et thermoélectriques	40
III. 2. 1. 1. Mélanges réfrigérants	40
III. 2. 1. 2. Détente d'un gaz parfait	40
III. 2. 1. 3. Évaporation d'un liquide pur	41
III. 2. 1. 4. Réfrigération thermoélectrique	41
III. 2. 2. Machines frigorifiques	41

III. 2. 2. 1. Machines à compression	42
1. Machines à changement de phase	42
2. Machines frigorifiques à gaz	44
2. 1. Machines à cycle de Joule	44
2. 2. Machine de Stirling	45
III. 2. 2. 2. Machines à sorption	46
1. Différents types de sorption	46
2. Machines à absorption	47
2. 1. Principe de fonctionnement	47
3. Machine à adsorption	48
3.1. Description d'une machine frigorifique à adsorption	48
3.2. Principe de fonctionnement	49
3. 3. Cas d'une machine frigorifique solaire à adsorption	50
3. 4. Comparaison entre les systèmes à sorption	51
3. 5. Avantage et inconvénients des machines à adsorption	51
3. 5. 1. Inconvénients	51
3. 5. 2. Avantages	52

Chapitre IV: Etude et analyse du cycle idéal d'une machine frigorifique à adsorption

IV. 1. Introduction	53
IV. 2. Cycle de base d'une machine frigorifique à adsorption	53
IV. 3. Détermination des températures seuil du cycle	57
IV. 4. Coefficients de performance thermique (COP_{th})	64
IV. 4. 1. Expression de Q_f	64
IV. 4. 2. Expression de Q_c	65
IV. 4. 2. 1. Chaleur sensible de l'adsorbant (Q_1)	65
IV. 4. 2. 2. Chaleur sensible des parties métalliques (Q_2)	66
IV. 4. 2. 3. Chaleur sensible de l'adsorbat (Q_3)	66
IV. 4. 2. 4. Chaleur de désorption (Q_{des})	66
IV. 5. Algorithme de calcul	68
IV. 6. Résultats et discussions	70

IV. 6. 1. L'influence des températures de fonctionnement	70
IV. 6. 1. 1. L'influence de la température de régénération	70
IV. 6. 1. 2. L'influence de la température de condensation	74
IV. 6. 1. 3. L'influence de la température d'évaporation	79
IV. 6. 1. 4. L'influence de la température d'adsorption	83
IV. 6. 2. L'influence des propriétés de l'adsorbent	85
IV. 6. 2. 1. L'influence de la masse des parties métalliques de l'adsorbent	85
IV. 6. 2. 2. L'influence du matériau de construction de l'adsorbent	88
IV. 6. 3. L'influence du couple adsorbant/adsorbé	91
IV. 6. 3. 1. L'influence de l'adsorbé	91
IV. 6. 3. 2. L'influence de l'adsorbant	102
IV. 6. 3. 2. 1. Cas du charbon actif homogène	102
IV. 6. 3. 2. 2. Cas du charbon actif hétérogène	107

Chapitre V: Modélisation mathématique du réacteur solaire

V. 1. Introduction	112
V. 2. Conductivité thermique effective	112
V. 3. Cinétique de transfert de masse	113
V. 3. 1. Modèle d'équilibre	114
V. 3. 2. Modèle de cinétique interne du premier ordre (LDF)	114
V. 3. 3. Modèles de diffusion	115
V. 4. Transfert de chaleur et de masse dans les réacteurs solaires entre recherches, problèmes et solutions	117
V. 5. Modélisation mathématique du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire	119
V. 5. 1. Hypothèses du modèle	121
V. 5. 2. Systèmes d'équations	121
V. 5. 2. 1. Équation de conservation d'énergie	122
V. 5. 2. 2. Équations de conservation de masse	122
V. 5. 2. 3. Conditions initiales	123
V. 5. 2. 4. Conditions aux limites	124
V. 5. 2. 5. Détermination des pertes thermiques globales	125
V. 5. 2. 6. Conditions supplémentaires	126
V. 6. Coefficient de performance solaire (COP_s)	127

V. 7. Résultats et discussions	128
V. 7. 1. Données solaires	128
V. 7. 2. Validation du modèle	129
V. 7. 2. 1. Comparaison entre le cycle simulé et le cycle idéal	131
V. 7. 2. 2. Comparaison entre le cycle simulé et le cycle expérimental	131
V. 7. 3. Résultats de la simulation numérique	137
V. 7. 3. 1. Distribution des variables d'état au sein du réacteur solaire	137
V. 7. 3. 2. Influence de la température de condensation	146
V. 7. 3. 3. Influence de la température d'évaporation	147
V. 7. 3. 4. Influence de la température d'adsorption	149
V. 7. 3. 5. Influence de l'énergie totale incidente	150
V. 7. 3. 6. Influence de la configuration du collecteur	152
V. 7. 3. 7. Influence de l'émissivité de la paroi de l'adsorbent	155
V. 7. 3. 8. Influence de la conductivité thermique effective de l'adsorbant	157
V. 7. 3. 9. Influence du coefficient d'échange thermique entre le milieu réactif et la paroi de l'adsorbent	159

Conclusion générale	162
----------------------------------	-----

Références bibliographiques	167
--	-----

Annexe A: Discrétisations et résolutions numériques	178
A. 1. Discrétisation des équations de conservation d'énergie combinée aux équations de conservation de masse	178
A. 1. 1. Discrétisation durant les phases isostériques	179
A. 1. 2. Discrétisation durant les phases isobariques	180
A. 2. Discrétisation des conditions aux limites	181
A. 2. 1. Durant les phases isostériques	181
A. 2. 2. Durant les phases isobariques	183
A. 3. Résolution des systèmes d'équations obtenus	184
A. 4. Algorithme de calcul	186

Introduction générale

Jusqu'à présent, le conditionnement d'air et les réfrigérateurs domestiques fonctionnent principalement par la voie classique des machines frigorifiques à compression, qui nécessitent pour le fonctionnement du compresseur, une dépense d'énergie électrique considérable. Ces machines utilisent pour leur fonctionnement des CFC dont la plupart appauvrissent la couche.

De nombreux scientifiques et écologistes se prononcent donc pour une technologie capable d'assurer le futur écologique de notre planète. Les systèmes alternatifs doivent utiliser des fluides frigorigènes sains pour l'environnement et avoir des performances élevées permettant de réduire l'émission de CO₂ contribuant à l'effet de serre. Ces problèmes environnementaux ont donné un regain d'intérêt à une autre filière de machines frigorifiques à sorption (absorption et adsorption), qui représentent une alternative intéressante dans ce domaine. Tous les fluides utilisés dans ces derniers sont bénins pour l'environnement que ce soit l'ammoniac, l'eau ou les alcools, ...etc.

Un autre souci concernant la technologie de la réfrigération conventionnelle est la disponibilité d'énergie. En effet dans les zones rurales où le réseau électrique conventionnel fait défaut, le traitement des produits périssables représente un sérieux problème, plus particulièrement dans les pays en voie de développement. Cependant, dans ces pays le potentiel solaire est important, donc, la réfrigération solaire par sorption représente la bonne solution. Le domaine d'application de ce type de réfrigération est vaste, citons:

- 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.

Lorsque le système à sorption utilise des couples de réfrigérant et de l'absorbant vapeur-liquide, la machine correspondante s'appelle machine à absorption.

Lorsque le milieu avec lequel le réfrigérant interagit est un solide, on parle de machines à réaction solide-gaz. Selon que l'interaction est de nature physique ou chimique, on parle respectivement de machines à adsorption ou de machines à absorption solide ou à réaction chimique.

La majorité des machines frigorifiques classiques existantes à énergie thermique sont à absorption liquide. Les plus nombreuses utilisant les couples $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$. Cependant, ces machines souffrent de quelques contraintes inhérentes à leur principe, par exemple le danger de cristallisation et la circulation des fluides [1].

Dans le cas de l'absorption solide, il y a une réaction chimique entre l'absorbant et le réfrigérant pour former un composé. C'est le cas par exemple des couples $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$ et $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$, qui utilisés en réfrigération solaire forment des ammoniacates respectivement de type $\text{CaCl}_2/x \text{NH}_3$ et $\text{SrCl}_2/x \text{NH}_3$. L'absorption entraîne un fort gonflement de sel, ce qui pose des problèmes technologiques liés à la cinétique de la réaction et à celle du transfert de chaleur.

Dans le cas de l'adsorption solide, le mode de liaison entre les molécules du réfrigérant et de l'adsorbant est purement physique. L'adsorption ne modifie pas le volume du solide, elle entraîne une variation de la masse adsorbée et des propriétés physiques et thermodynamiques des couples adsorbant/adsorbant.

Les machines frigorifiques à adsorption sont donc basées sur l'application du phénomène d'adsorption physique du couple choisi. La surface de contact est comparativement plus importante par rapport aux systèmes de réfrigération par absorption [1, 2].

Nous nous intéressons dans ce travail à l'étude des machines frigorifiques solaires utilisant le principe de l'adsorption solide. Le développement de la technologie de ces machines peut être effectué par des études expérimentales d'une part et par la modélisation mathématique d'autre part. Cette dernière méthode permet d'économiser du temps et de l'argent, car elle permet une étude plus souple de l'influence des paramètres sur les performances de toute machine frigorifique basée sur le phénomène d'adsorption.

Plusieurs travaux dans le domaine de la réfrigération par adsorption ont été effectués et des réfrigérateurs ont été réalisés [3-14]. Cependant, du fait du manque de marché, la phase industrielle n'a pas eu de succès, cette situation peut être changée si la réfrigération solaire devient réellement une priorité dans les pays en voie de développement. En plus, comme tous les systèmes solaires, l'utilisation des systèmes à adsorption est encore limitée, du fait du coût économique du capteur solaire d'une part et de la fluctuation de l'ensoleillement d'autre part. En

effet, le coût économique d'une machine à adsorption dépend généralement du prix du réacteur, qui remplit deux fonctions : capteur d'ensoleillement et compresseur chimique.

Différentes technologies ont été testées pour réduire le coût de fabrication, certaines d'entre elles ont été appliquées tel que le réacteur tubulaire avec concentrateur externe cylindro-parabolique [15], le réacteur équipé d'ailettes internes [16] et le condenseur intégré dans le collecteur [8, 9, 17]. Donc, le développement des machines frigorifiques solaires à adsorption présente un double intérêt, d'une part technique et d'autre part environnemental.

La modélisation mathématique des machines frigorifiques solaires à adsorption nécessite quelques informations sur les machines frigorifiques et leurs fonctionnements, citons:

- Le bon choix du modèle qui décrit le phénomène d'adsorption ainsi que la chaleur isostérique d'adsorption.
- La connaissance des conditions de fonctionnement de la machine.
- L'acquisition de nombreuses données relatives au couple adsorbant/adsorbat.

Dans ce contexte, nous proposons une contribution à l'étude et l'analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption.

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

Le chapitre I est consacré uniquement à l'estimation du rayonnement solaire journalier. Pour ce faire, un programme de simulation permettant l'estimation du rayonnement solaire instantané sur une surface d'orientation quelconque, a été effectué.

Ce programme de calcul sera utilisé dans le cinquième chapitre afin de tester l'effet du rayonnement solaire sur l'efficacité de la machine frigorifique solaire à adsorption.

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 du choix du couple adsorbant/adsorbat sur le phénomène d'adsorption et plus particulièrement sur la performance des machines frigorifiques à adsorption.

Dans le chapitre III, nous évoquons brièvement les différents moyens de production de froid, mettant l'accent sur les machines frigorifiques simples à adsorption, sur lesquelles sera basé notre travail de thèse.

Nous présentons ensuite, le mode de fonctionnement de ce type de machines avec leurs avantages et inconvénients, où nous pouvons le situer par rapport aux autres systèmes thermiques et mécaniques de réfrigération existants.

Dans le chapitre IV, nous avons établi un modèle prédictif des performances et des limites de fonctionnement de la machine frigorifique à adsorption. Ce modèle est basé sur l'utilisation des équations d'état (adsorbant/adsorbat) à l'équilibre thermodynamique, il ne tient compte ni des effets de la cinétique de l'adsorption ni des différences de température ou de pression dues aux transferts de chaleur et de masse.

Une étude paramétrique simplement numérique est donnée dans ce chapitre, elle montre la souplesse et la capacité de notre programme de calcul pour simuler le cycle complet sous différentes conditions opératoires, différents couples adsorbant/adsorbat et différentes propriétés thermiques de l'adsorbent tel que sa masse et sa nature (son matériau de construction).

Dans le chapitre V, nous avons entrepris d'affiner notre modèle en tenant compte des phénomènes de transfert de chaleur et de masse à l'intérieur du lit poreux du charbon actif AC-35 dans l'adsorbent (réacteur solaire). Pour cela, nous présentons les détails de ce modèle à la base duquel nous avons réalisé un programme, qui pour des conditions initiales et une condition sur la paroi externe de l'adsorbent données, calcule en tout point et à tout instant, la température du lit, la masse adsorbée et à tout instant, la pression totale et la masse totale adsorbée.

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. Sur cette base, nous avons mis au point un code de calcul permettant de simuler le fonctionnement d'une machine frigorifique solaire à adsorption au cours d'un cycle complet et de calculer sa performance à partir de données solaires déjà calculées dans le premier chapitre. Les résultats de simulation sont ensuite confrontés aux résultats théoriques et expérimentaux afin de juger l'aptitude du modèle à prédire le mécanisme de transfert de chaleur et de masse au sein du réacteur solaire.

Dans la conclusion générale, nous regroupons les résultats obtenus dans les chapitres précédents IV et V, et nous évoquons les perspectives possibles pour l'analyse des machines frigorifiques solaires à adsorption et leurs améliorations.

Chapitre I

Estimation du rayonnement solaire

Ce chapitre sera consacré à l'étude du rayonnement solaire instantané et ses composantes (diffus et direct) sur une surface inclinée.

Le modèle mathématique utilisé sera basé sur les formules de D. G. Erbs, S A. Klein et J. A. Duffie pour estimer la moyenne mensuelle du rayonnement solaire diffus journalier, d'une part, et sur les corrélations de Collares –peraira et Rabl, Liu et Jordan pour le passage aux valeurs instantanées des rayonnements journaliers, d'autre part.

Les définitions de quelques données astronomiques nécessaires pour ce modèle seront également présentées.

I. 1. Introduction

Toute étude ou application de l'énergie solaire en un site donné nécessite une connaissance complète et détaillée du rayonnement solaire dans ce site. Ceci est généralement facile lorsque le site est pourvu d'une station de mesure météorologique. Cependant, dans la plupart des cas, il n'existe pas de mesures locales du rayonnement solaire. De ce fait, le recours à certaines méthodes appropriés, permettant de prédire les caractéristiques du rayonnement solaire et de l'estimer, est nécessaire.

Dans notre travail, pour évaluer la performance solaire d'une machine frigorifique solaire à adsorption (coefficient de performance solaire), il est nécessaire de connaître les données climatiques du site où la machine se trouve, notamment le rayonnement global chaque instant de la journée. Pour cette raison, nous avons jugé nécessaire de présenter dans ce chapitre l'une des méthodes qui existe dans la littérature pour estimer le rayonnement global instantané reçu par une surface inclinée.

Nous avons développé un algorithme de calcul basé sur le calcul du rayonnement horaire global et diffus reçu par une surface horizontale à chaque heure d'une journée moyenne. Cette journée ayant le même rayonnement solaire global journalier que la moyenne mensuelle.

I. 2. Données astronomiques

Avant d'entrer dans les détails de calcul du rayonnement solaire instantané, certains principes de base méritent d'être rappelés, notamment la définition de plusieurs données astronomiques qui seront mentionnées à plusieurs reprises par la suite.

I. 2. 1. Déclinaison solaire

La déclinaison solaire δ est définie par l'angle formé par la direction du soleil et le plan équatorial terrestre. Elle est nulle aux équinoxes de printemps et d'automne, maximale au solstice d'été ($\delta = +23^{\circ}27'$) et minimale au solstice d'hiver ($\delta = -23^{\circ}27'$). Sa valeur en degrés tout au long de l'année, est donnée par la corrélation de Cooper [18,19]:

$$\delta = 23.45^{\circ} \sin \left[360 \frac{(284 + d)}{365} \right] \quad (I.1)$$

d désigne le quantième annuel, c'est-à-dire la représentation numérique de 1 à 365.

I. 2. 2. Angle horaire du soleil et angle horaire de coucher du soleil

L'angle horaire du soleil ω est le déplacement angulaire du soleil autour de l'axe polaire, dans sa course d'Est en Ouest, par rapport au méridien local. La valeur de l'angle horaire est nulle à midi solaire, négative le matin, positive l'après-midi et augmente de 15° par heure (un tour de 360° en 24 heures).

L'angle horaire est lié au temps solaire vrai t_s par [20] :

$$\omega = 15 (t_s - 12) \quad (I.2)$$

Où, ω est exprimé en radians et t_s en heures.

L'angle horaire de coucher du soleil ω_s est défini comme l'angle horaire du soleil à l'heure de son coucher. Il est donné par l'équation suivante [20]:

$$\cos \omega_s = -\tan \phi \tan \delta \quad (I.3)$$

δ est la déclinaison solaire d'après l'équation (I.1) et ϕ est la latitude du lieu, précisée par l'utilisateur.

I. 2. 3. Rayonnement extraterrestre et Coefficient de transmission

Le rayonnement extraterrestre est le rayonnement solaire en dehors de l'atmosphère. Il est donné pour le jour d par la formule suivante [20]:

$$H_0 = \frac{86400 G_{sc}}{\pi} \left(1 + 0.033 \cos \left(2\pi \frac{d}{365} \right) \right) (\cos \phi \cos \delta \sin \omega_s + \omega_s \sin \phi \sin \delta) \quad (I.4)$$

Avec:

G_{sc} : est la constante solaire égale à 1367 W/m^2 .

Le rapport entre le rayonnement au sol et le rayonnement extraterrestre est appelé coefficient de transmission K_t (indice de clarté). La moyenne mensuelle de ce coefficient $\overline{K_t}$ est définie par [18]:

$$\overline{K_t} = \frac{\overline{H}}{\overline{H_0}} \quad (I.5)$$

Avec:

\overline{H} est la moyenne mensuelle du rayonnement solaire quotidien sur une surface horizontale et $\overline{H_0}$ est la moyenne mensuelle du rayonnement extraterrestre sur la même surface horizontale.

Les valeurs de $\overline{K_t}$ varient selon les endroits, les saisons, généralement entre 0.3 (pour des régions ou des saisons pluvieuses) et 0.8 (pour des saisons ou climats secs et ensoleillés).

I. 3. Estimation du rayonnement solaire

Le rayonnement solaire est un rayonnement thermique qui se propage sous la forme d'ondes électromagnétiques. Donc, c'est un apport énergétique disposé quotidiennement, dont l'intensité varie selon le lieu, l'heure du jour et la saison.

Le rayonnement solaire arrivant au sol est formé de rayonnement direct et de rayonnement diffus, l'ensemble forme le rayonnement global.

Le rayonnement solaire direct se définit comme étant le rayonnement provenant directement du soleil. Il est donc nul lorsque le soleil est occulté par les nuages [20,21].

Le rayonnement solaire diffus résulte de la diffraction du rayonnement solaire par les nuages et les particules en suspension dans l'atmosphère. Il n'est donc nul que la nuit [20,21].

I. 3. 1. Estimation du rayonnement solaire instantané reçu par une surface horizontale

Le calcul du rayonnement solaire sur une surface horizontale se fait en utilisant une méthode similaire à celle de l'algorithme de S. A. Klein et J. C. Theilaker [22]. Ce calcul se fait pour toutes les heures d'une journée moyenne ayant le même rayonnement global quotidien que la moyenne mensuelle.

Concernant le concept de la journée moyenne, Liu et Jordan [23] ont proposé de prendre le 16^{ème} jour de chaque mois, mais S. A. Klein [24] a montré qu'il était préférable de choisir ce jour à l'aide du tableau (I-1).

Mois	Numéro du jour dans le mois	Numéro du jour dans l'année
Janvier	17	17
Février	16	47
Mars	16	75
Avril	15	105
Mai	15	135
Juin	11	162
Juillet	17	198
Août	16	228
Septembre	15	258
Octobre	15	288
Novembre	14	318
décembre	10	344

Tableau I-1: Choix du jour du mois représentant le « jour moyen » de ce mois [24].

I. 3. 1. 1. Estimation des moyennes mensuelles des rayonnements journaliers (diffus et direct)

En premier lieu, il convient de calculer la moyenne mensuelle du rayonnement solaire diffus quotidien $\overline{H_d}$ à partir de la moyenne mensuelle du rayonnement solaire global quotidien \overline{H} en utilisant la corrélation de D. G. Erbs et al. [25] :

$$\frac{\overline{H_d}}{\overline{H}} = 1.391 - 3.560 \overline{K_t} + 1.189 \overline{K_t}^2 - 2.137 \overline{K_t}^3 \quad \text{pour } \omega_s < 81.4^\circ \quad (\text{I.6})$$

$$\frac{\overline{H_d}}{\overline{H}} = 1.311 - 3.022 \overline{K_t} + 3.427 \overline{K_t}^2 - 1.821 \overline{K_t}^3 \quad \text{pour } \omega_s > 81.4^\circ \quad (\text{I.7})$$

Où, la moyenne mensuelle du rayonnement global quotidien est donnée par l'équation (I.5), en connaissant bien sûr la moyenne mensuelle du coefficient de transmission $\overline{K_t}$.

Si l'on connaît \overline{H} et $\overline{H_d}$, il est facile de déduire la moyenne mensuelle du rayonnement solaire direct quotidien $\overline{H_b}$.

$$\overline{H_b} = \overline{H} - \overline{H_d} \quad (\text{I.8})$$

I. 3. 1. 2. Passage des rayonnements journaliers aux valeurs instantanées

Il est nécessaire de connaître les valeurs instantanées du rayonnement solaire. Pour les estimer, nous utilisons les formules de Collares-pereira et Rabl pour l'ensoleillement global [26]:

$$r_t = \frac{\pi}{24} (a + b \cos \omega) \frac{\cos \omega - \cos \omega_s}{\sin \omega_s - \omega_s \cos \omega_s} \quad (\text{I.9})$$

Avec :

$$a = 0.409 + 0.501 \sin\left(\omega_s - \frac{\pi}{3}\right) \quad (\text{I.10})$$

$$b = 0.6609 - 0.4767 \sin\left(\omega_s - \frac{\pi}{3}\right) \quad (\text{I.11})$$

r_t représente le rapport de la valeur horaire sur le total quotidien du rayonnement global.

Pour le rayonnement diffus, le rapport r_d de la valeur horaire sur le total quotidien du rayonnement diffus, nous utilisons la formule de Liu et Jordan [23]:

$$r_d = \frac{\pi}{24} \frac{\cos \omega - \cos \omega_s}{\sin \omega_s - \omega_s \cos \omega_s} \quad (\text{I.12})$$

Avec :

Connaissant r_t et r_d on en déduit le rayonnement global instantané H sur une surface horizontale et ses composantes diffuse H_d et directe H_b , pour chaque heure de la journée moyenne :

$$H = r_t \overline{H} \quad (\text{I.13})$$

$$H_d = r_d \overline{H_d} \quad (\text{I.14})$$

$$H_b = H - H_d \quad (\text{I.15})$$

I. 3. 2. Estimation du rayonnement solaire instantané reçu par une surface inclinée

Dans la majorité des cas d'application, il est nécessaire de calculer le rayonnement solaire sur des surface d'orientation quelconque. Une telle surface reçoit :

- un rayonnement direct.
- un rayonnement diffus provenant de la voûte céleste.
- un rayonnement diffus réfléchi ayant pour origine la réflexion du rayonnement global sur le sol avoisinant. (Voir la figure (I-1), où β représente l'angle d'inclinaison).

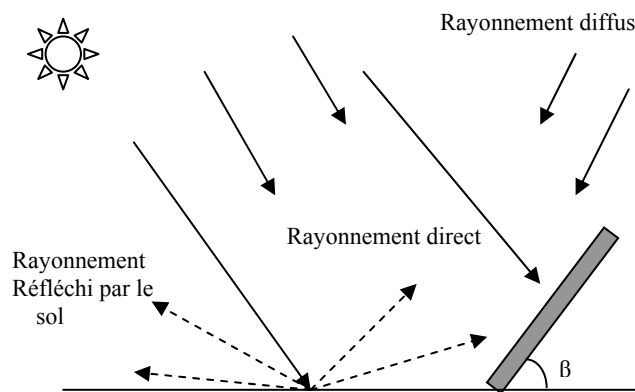


Figure I-1: Composantes du rayonnement global sur une surface inclinée.

I. 3. 2. 1. Rayonnement direct sur une surface inclinée

Connaissant le rayonnement direct sur une surface horizontale H_b , le rayonnement direct sur une surface inclinée H_{bi} est donné par la formule suivante [18, 21]:

$$H_{bi} = R_b H_b \quad (I.16)$$

H_{bi} représente le rayonnement direct sur une surface inclinée.

R_b représente le rapport du rayonnement direct journalier sur une surface inclinée à celui sur une surface horizontale. Il est donné par l'expression suivante [20, 21]:

$$R_b = \frac{\cos \theta}{\cos \theta_z} \quad (I.17)$$

Avec:

θ_z représente l'angle de zénith, il est donné par l'équation suivante [20]:

$$\cos \theta_z = \sin \delta \sin \phi + \cos \delta \cos \phi \cos \omega \quad (I.18)$$

θ est l'angle d'incidence, il représente l'angle entre un rayon arrivant directement du soleil et la normale à la surface réceptrice. Pour une surface orientée vers le sud, il est donné par [20]:

$$\cos \theta = \cos(\phi - \beta) \cos \delta \cos \omega + \sin(\phi - \beta) \sin \delta \quad (I.19)$$

I. 3. 2. 2. Rayonnement diffus sur une surface inclinée

En admettant que le rayonnement diffus est isotrope, c'est-à-dire uniformément réparti sur la voûte céleste. Sa valeur est donnée par :

$$H_{di} = H_d F_d \quad (I.20)$$

Avec :

H_{di} représente le rayonnement diffus sur une surface inclinée.

F_d : représente le facteur d'angle plan incliné-ciel, il est donné par [20]:

$$F_d = \frac{1}{2}(1 + \cos \beta) \quad (I.21)$$

Ce qui donne :

$$H_{di} = \frac{H_d}{2}(1 + \cos \beta) \quad (I.22)$$

I. 3. 2. 3. Rayonnement provenant de la réflexion

Le rayonnement diffusé par le sol, souvent très inférieur au rayonnement diffus du ciel, et il est donné par [20]:

$$H_r = \rho_s F_r H \quad (I.23)$$

Avec :

H_r : représente le rayonnement solaire reçu par une surface inclinée provenant de la réflexion sur le sol.

ρ_s représente le coefficient de réflexion de la lumière diffuse du sol (aussi appelé albédo du sol).

Sa valeur est fixée par 0,2 [20,21].

F_r : représente le facteur d'inclinaison du rayonnement réfléchi.

Si le ciel est clair, il est donné par [20]:

$$F_r = 0 \quad (I.24)$$

Si le ciel est couvert, il est donné par [20]:

$$F_r = \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) \quad (I.25)$$

Connaissant maintenant les trois composants du rayonnement solaire sur une surface inclinée H_{di} , H_{bi} et H_r . Donc, le rayonnement solaire global instantané sur une surface inclinée G est donné par :

$$G = H_{di} + H_{bi} + H_r \quad (I.26)$$

G : rayonnement global instantané sur une surface inclinée.

I. 4. Description de l'algorithme de calcul

Nous avons établi un code de calcul qui a pour but de déterminer le rayonnement solaire global instantané reçu par une surface inclinée pour une journée moyenne. Ce code de calcul est basé sur l'enchaînement des équations précédentes, dont l'algorithme est résumé comme suit :

- Entrée des coordonnées géographiques du site où l'on veut calculer le rayonnement solaire, telles que sa latitude et longitude.
- Entrée des données concernant la journée moyenne (tableau I-1).
- Détermination des données astronomiques telles que: la déclinaison solaire, l'angle horaire du soleil, l'angle horaire de coucher du soleil, le rayonnement extraterrestre et le coefficient de transmission mensuelle.

- Calcul de la moyenne mensuelle du rayonnement solaire journalier \overline{H} sur une surface horizontale.
- Estimation des moyennes mensuelles des rayonnements journaliers (diffus $\overline{H_d}$ et direct $\overline{H_b}$) sur une surface horizontale.
- Passage des rayonnements journaliers aux valeurs instantanées via les formules de Collares-Pereira et Rabl [26], Liu et Jordan [23] (calcul de H , H_d et H_b sur une surface horizontale).
- Estimation des rayonnements solaires instantanés reçus par une surface inclinée (rayonnement direct H_{bi} , rayonnement diffus H_{di} et rayonnement provenant de la réflexion sur le sol H_r).
- Somme des rayonnements H_{bi} , H_{di} et H_r pour obtenir le rayonnement solaire global instantané G sur une surface inclinée.

Chapitre II

Thermodynamique de l'adsorption

Ce chapitre présente les différents phénomènes nécessaires à l'étude de l'adsorption dans le but de définir quelques concepts généraux classiques nécessaires utilisés dans notre étude.

*Nous évoquerons de manière succincte les modèles existants pour décrire les isothermes d'adsorption mettant l'accent sur la théorie de **Dubinin-Astakhov** que nous allons utiliser dans le cadre de cette étude.*

II. 1. Introduction

Vu l'importance du phénomène d'adsorption dans l'analyse et l'étude des machines frigorifiques à adsorption, nous avons vu l'importance de consacrer ce chapitre à l'étude thermodynamique de ce phénomène avec ces différents aspects.

Après une brève explication sur le mécanisme d'adsorption, nous avons distingué deux types d'adsorption (physique ou chimique) selon leurs natures de fixation des molécules de gaz et leurs énergies mises en jeu.

La détermination de variables intensives indépendantes du système permet de conclure la bivariable du système, cette dernière permet de constater plusieurs relations d'équilibre (les isothermes, les isobares et les isostères). Les isothermes d'adsorption sont les plus connues et les plus importantes pour une bonne modélisation du phénomène d'adsorption. Les principaux modèles qui ont été traités avec succès sont les modèles moléculaires (modèle de Langmuir et modèle de B. E. T.) et les modèles thermodynamiques (modèle de Polanyi et modèle de Dubinin) et qui feront l'objet d'une étude dans ce chapitre. Le modèle de Dubinin- Astakhov a été préféré pour servir de base à notre travail de thèse.

Un autre côté très important dans l'étude du phénomène d'adsorption généralement et les machines frigorifiques à adsorption spécialement, est le choix du couple adsorbant/adsorbat. Ce choix est dicté par certains critères physiques et chimiques liés au couple lui-même et aux conditions de fonctionnement de la machine.

Donc, tous ces points cités ci-dessus seront discutés et détaillés dans ce qui suit:

II. 2. Description du phénomène d'adsorption (physique)

II. 2. 1. Définitions

Fantana et Schelle [27] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène (figure II-1) rend compte de la fixation de molécules de gaz (espèce adsorbable ou adsorbat) sur la surface du solide (adsorbant) au moyen de l'augmentation de la concentration des molécules de ce gaz à la surface du solide par rapport à la quantité totale initiale du gaz, sans modifier le volume de l'adsorbant.

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

Au cours de l'adsorption, le gaz ne subit pas de transformation chimique, le solide conserve son intégrité physique et son architecture cristallographique, en particulier il n'y a pas de gonflement du solide.

Ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur s'appelle chaleur isostérique d'adsorption. Il met en jeu deux types d'interactions (figure II-1):

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

L'adsorption est déjà utilisée dans un certain nombre de processus physiques et industriels, en particulier dans le domaine de la filtration et de la purification des gaz, de l'affinage des eaux potables et dans les cycles de réfrigération.

L'adsorption d'un gaz par un solide comporte trois phases (figure II-1) :

- ✓ La phase gazeuse constituée des molécules de gaz.
- ✓ La phase adsorbée (l'adsorbat) formée des molécules adsorbées à la surface.
- ✓ La phase solide qu'est l'adsorbant.

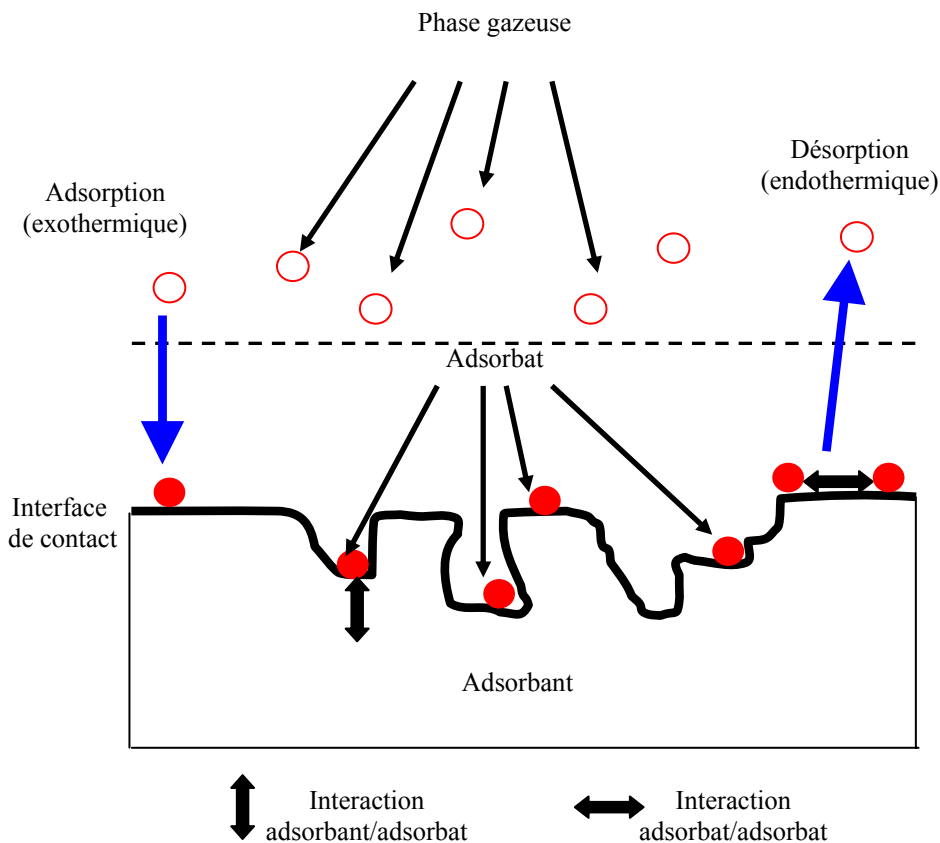


Figure II-1: Phénomène d'adsorption

Le processus inverse, par lequel les molécules adsorbées sur la surface du solide s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, se nomme la **désorption**, ce dernier se traduit par la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz adsorbé. Ce processus est endothermique, car le solide libère le gaz lorsqu'on lui apporte de la chaleur.

II. 2. 2. Types d'adsorption

L'étude du phénomène d'adsorption montre que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées. Généralement, on distingue deux types d'adsorption qui diffèrent par leur nature de fixation et par les énergies mises en jeu :

II. 2. 2. 1. Adsorption physique (*physisorption*)

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de liaisons faibles du type Van Der Waals. Elle se produit sans modification de structure moléculaire, mettant en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 KJ/mole), parfaitement réversible [27, 28] et qui est en outre favorisée par une basse température.

II. 2. 2. 2. Adsorption chimique (*chimisorption*)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation des liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, donnant naissance à des forces de liaisons très importantes (c'est pourquoi le phénomène est appelé chimisorption). La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 80 KJ/mole [27, 28]. L'adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et favorisée par une haute température.

II. 3. Relations d'équilibre

La détermination du nombre de degrés de liberté du système consiste en une étape préliminaire dans le développement d'un modèle de simulation, ce nombre représente les variables intensives indépendantes du système, il est déterminé comme suit :

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 un état d'équilibre (similaire à celui existant entre un liquide et sa vapeur) dont le nombre de degrés de liberté au sens de GIBBS vaut [29]:

$$V = n - \varphi + 2 \quad (\text{II.1})$$

V : Nombre de degrés de liberté

n : Nombre de constituants

φ : Nombre de phases

Dans notre cas : $V = 2 - 2 + 2 = 2$

Le système est donc bivariant, cela signifie que deux variables indépendantes seulement décrivent complètement le système et que l'équilibre thermodynamique est contrôlé par ces deux variables. Pour caractériser cet équilibre, nous avons besoin de connaître une grandeur en fonction des deux autres. Il s'agit de la loi décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la température et de la pression ; donc pour un couple adsorbant/adsorbé donné, la masse adsorbée est donnée par:

$$m = f(T, P) \quad (\text{II.2})$$

$f(T, P)$ représente l'approche utilisée pour corréliser les variables T et P .

On peut constater que l'équilibre peut être décrit de trois façons :

- à pression constante $m = f(T)$, nous obtenons des courbes isobares (figure II-2) ;
- à température constante $m = f(P)$, nous obtenons des courbes isothermes; vu ses richesses en renseignements et ses simplicités de réalisation expérimentale, ces courbes sont plus utilisées (voir figure II-3).
- à masse constante $P = f(T)$, nous obtenons des courbes isostériques; l'expérience et la théorie montrent que ces dernières sont approximativement des droites dans le diagramme de Clapeyron ($\ln P, -1/T$) (voir figure II-4).

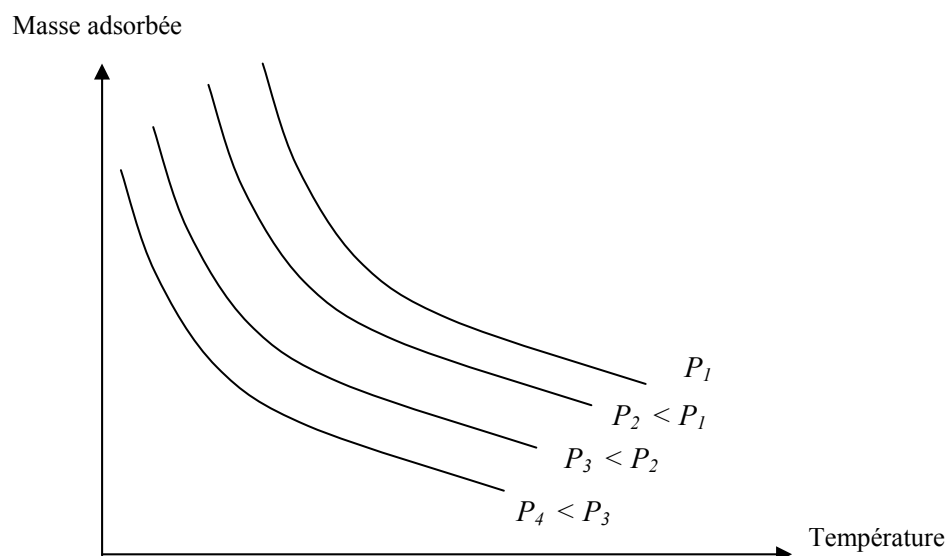


Figure II-2 : Allure schématique des isobares d'adsorption

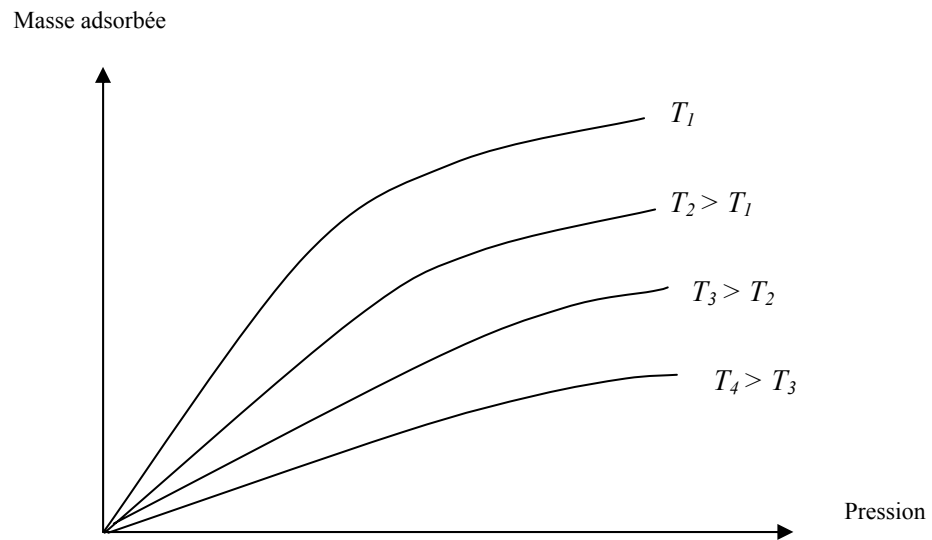


Figure II-3 : Allure schématique des isothermes d'adsorption

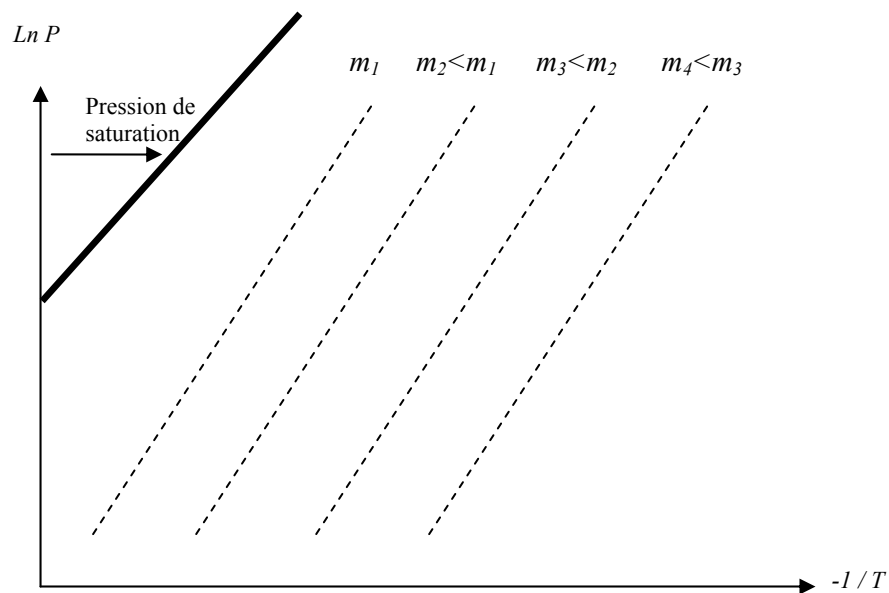


Figure II-4 : Schéma d'un réseau d'isostères d'adsorption

II. 4. Classifications des isothermes d'adsorption

Comme nous avons déjà vu que l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide montre qu'il y a une formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbée par unité de masse de solide. La présentation la plus utilisée de cet équilibre est l'isotherme d'adsorption,

qui à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz.

Selon le couple adsorbant/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 [30] (voir figure II-5):

Type I : L'isotherme de type I est la plus simple et la plus complète, elle est typique d'un adsorbant microporeux; puisque les diamètres des micropores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz où les pores se remplissent même aux faibles pressions [28]. Elle fournit une bonne estimation du volume total de micropores du solide et elle représente le cas d'une adsorption en couche monomoléculaire d'adsorbat [1].

Cette isotherme aussi traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle est entièrement réversible surtout le domaine de pression [31].

Type II : C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses [32] ou ayant des macropores (diamètre supérieur à 500 Å environ [28]), elle est caractéristique d'une supériorité de l'attraction par l'adsorbant vis-à-vis des attractions intermoléculaires de l'adsorbat [1].

Type III : Ce type est relativement rare, il représente le cas où l'interaction adsorbant/adsorbat est faible par rapport aux interactions adsorbat/adsorbat, mais suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'accumuler à la surface de l'adsorbant [1]. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels. Cette isotherme est caractérisée par une énergie d'adsorption égale au minimum de l'énergie de liquéfaction du gaz [28].

Généralement, les isothermes **I**, **II** et **III** sont réversibles où la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

Type IV et V : Les isothermes de type IV et V leurs parties initiales sont analogues à celles des types II et III, respectivement. Elles sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbat respectivement, fortes et faibles, mais les parties supérieures sont caractérisées par l'existence des pores et des capillaires dans l'adsorbant qui se remplissent à une pression plus faible que la tension de vapeur saturante à la température considérée [1].

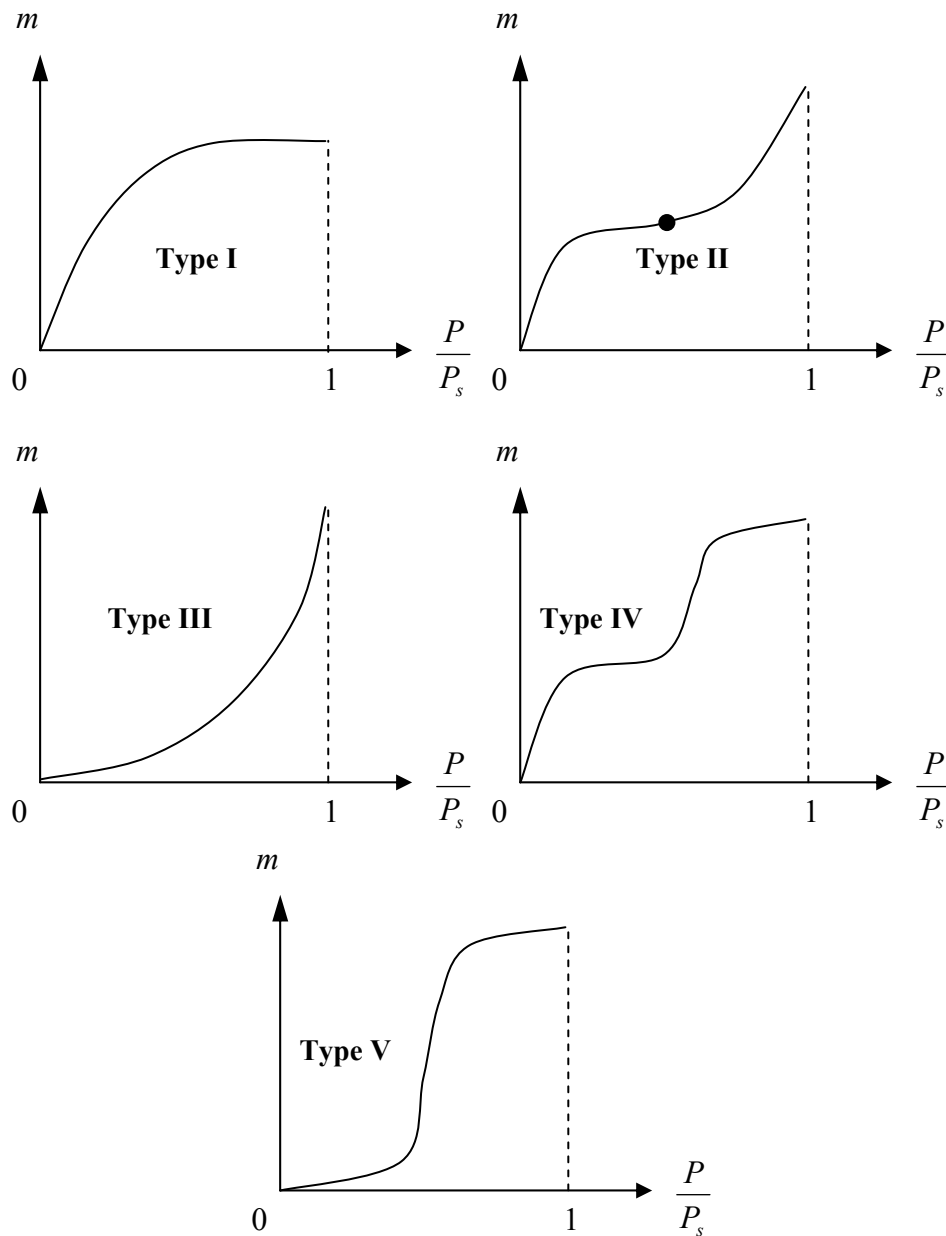


Figure II-5 : Classification des isothermes selon Brunauer, Emmet et Teller [30].

II. 5. Chaleur isostérique d'adsorption

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur; la principale justification qui a toujours été donnée pour prouver que l'adsorption est exothermique est la suivante:

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un processus spontané qui s'accompagne donc d'une diminution d'enthalpie libre de GIBBS du système ($\Delta G < 0$). En s'adsorbant, le gaz perd des

degrés de liberté. Par conséquent, son entropie diminue ($\Delta S < 0$) et conformément au deuxième principe de la thermodynamique dont l'équation est [29] :

$$\Delta H_{ads} = \Delta G + T \Delta S \quad (\text{II.3})$$

Où: ΔH_{ads} est l'enthalpie ou chaleur isostérique d'adsorption (appelée aussi chaleur différentielle d'adsorption), cette dernière doit être négative. L'adsorption est donc un processus exothermique.

La chaleur isostérique d'adsorption peut être décomposée en deux termes qui correspondent aux deux étapes habituelles du passage de la phase gazeuse à la phase adsorbée:

- Etape 1: Condensation: $\Delta H = \Delta H_{condensation}$.
- Etape 2: Fixation des molécules sur la surface active: $\Delta H = \Delta H_{adhésion}$.

Donc:

$$q_{st} = \Delta H_{ads} = \Delta H_{Condensation} + \Delta H_{adhésion} \quad (\text{II.4})$$

$\Delta H_{condensation}$ ne fait intervenir que les propriétés de l'adsorbat, tandis que $\Delta H_{adhésion}$ étant la plus intéressante, est directement liée aux interactions adsorbant/adsorbat.

Généralement, la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} peut être mesurée par des techniques expérimentales ou estimées à partir de plusieurs méthodes analytiques ; choisissant l'une basée sur les lois de base de la thermodynamique développé comme suit:

Le processus d'adsorption étant un processus à l'équilibre, obéit à une équation du type Clausius-Clapeyron [29]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{Chaleur isostérique d'adsorption}}{(V_{gaz} - V_{adsorbat})T} = \frac{q_{st}}{(V_{gaz} - V_{adsorbat})T} \quad (\text{II.5})$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{st}}{V_{gaz} T} \quad (\text{II.6})$$

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

$$V_{gaz} = R T / P \quad (\text{II.7})$$

Cette relation permet de modifier la précédente équation :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{q_{st}}{R T^2} \quad (\text{II.8})$$

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\ln P = \frac{-q_{st}}{RT} + C \quad (\text{II.9})$$

C est la constante d'intégrale.

La quantité q_{st} peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de $\ln P$ en fonction de $(-1/T)$ (voir la figure II-6).

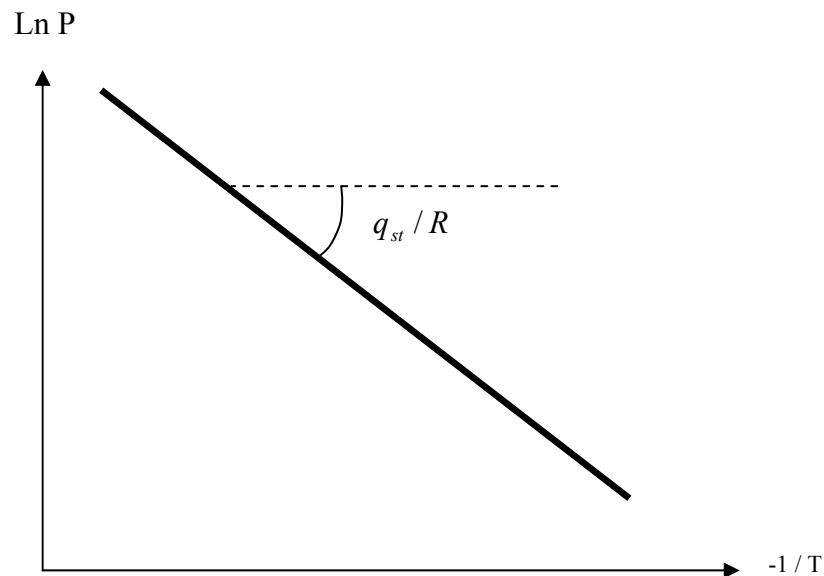


Figure II-6 : Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

II. 6. Modèles de l'adsorption

La modélisation des cycles à adsorption solide nécessite une bonne modélisation du phénomène d'adsorption. Donc, il est essentiel de maîtriser des informations concernant l'équilibre, ce dernier nécessite un choix convenable de modèle d'adsorption (isotherme d'adsorption) qui peut décrire correctement les propriétés d'adsorption du couple utilisé.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement. Elles sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent les représenter au mieux dans une plage étendue de concentration et de température.

Les principaux modèles qui ont traité le phénomène avec succès et permettant de l'expliquer ou de l'interpréter seront exposés dans ce chapitre :

- Modèles moléculaires de Langmuir et de B. E. T.
- Modèles thermodynamiques de Polanyi puis développé par Dubinin.

II. 6. 1. Modèles moléculaires

Les modèles moléculaires traitent l'adsorption en deux formes, le premier modèle a été développé par Langmuir, il traite l'adsorption dans le cas d'une couche monomoléculaire adsorbée. Le deuxième (modèle de B. E. T.) généralise le premier pour l'adsorption en multicouches.

II. 6. 1. 1. Modèle de Langmuir

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre en 1918 [33]. Il définit l'équilibre comme un processus dynamique entre les molécules arrivant sur la surface et celles quittant la surface.

La théorie de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [33]:

- l'adsorption se fait en couche monomoléculaire d'adsorbat (voir figure II-7).
- Les interactions intermoléculaires de la phase adsorbée sont négligeables.
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme.

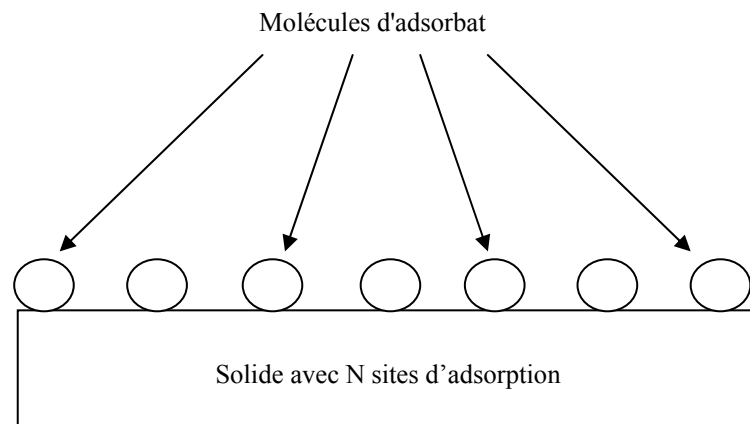


Figure II-7: Modèle d'adsorption en monocouche

On écrit les équations de la variation du taux de recouvrement en fonction du temps:

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a(1-\theta) - K_d \theta \quad (\text{II.10})$$

Le taux de recouvrement est défini par θ , il est donné par $\theta = \frac{m}{m_0}$; m est la masse adsorbée; m_0

est la masse d'adsorbat nécessaire pour former une couche monomoléculaire et P est la pression du gaz à l'équilibre.

K_a et K_d sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

On définit $b = \frac{K_a}{K_d}$ la constante d'équilibre d'adsorption, elle ne dépend que de la température [34].

À l'équilibre, $\frac{d\theta}{dt} = 0$, on obtient l'équation de Langmuir [1,31]:

$$\theta = \frac{b p}{1 + b p} \quad (\text{II.11})$$

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie [34]. 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 [34]. Donc, ce modèle est insuffisant.

II. 6. 1. 2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B. E. T)

La validité de l'équation (II.11) pour l'adsorption en multicouche était l'une des insuffisances majeures de la théorie de Langmuir. Cette remarque était l'origine de la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, ces derniers qui ont développé un modèle appelé modèle de B. E. T et ont utilisé le postulat de base de Langmuir en supposant de plus que:

- Dans toutes les couches adsorbées, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de condensation [31].
- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation de l'adsorbat sur la couche précédente [1].

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 (voir la figure II- 8).

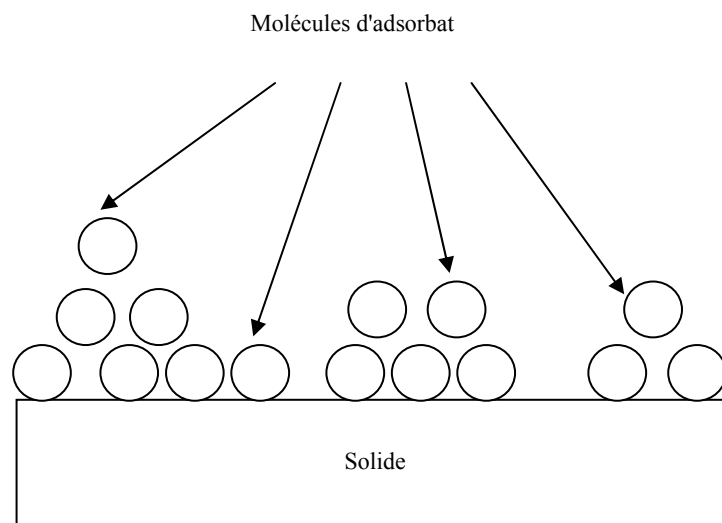


Figure II-8: Modèle d'adsorption en multicouches

L'équation de B. E. T. s'écrit traditionnellement pour l'adsorption sur un adsorbant poreux sous la forme:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{C X}{1-X} \frac{1 - (n+1)X^n + n X^{n+1}}{1 + (C-1)X - C X^{n+1}} \quad (\text{II.12})$$

Avec : n est le nombre de couches moléculaires d'adsorbat.

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

m est la masse adsorbée de l'adsorbat.

m_0 est la masse d'adsorbat nécessaire pour former une couche monomoléculaire.

C est une constante caractéristique du gaz, elle est donnée approximativement par l'équation suivante:

$$C = \exp\left(\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{con}}{RT}\right) \quad (\text{II.13})$$

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

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

Généralement, l'expression (II.12) est en bon accord avec les isothermes expérimentales dans le domaine de température et de pression relativement moyennes ($0.05 < \frac{P}{P_s} < 0.3$) [31, 33].

Pour $n = 1$, l'équation (II.12) se réduit à celle de Langmuir.

Pour $n \rightarrow \infty$, cas où le nombre de couche est illimité, l'équation (II.12) s'écrit alors:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{C X}{(1-X)(1+(C-1)X)} \quad (\text{II.14})$$

Qui peut être mise sous la forme :

$$\frac{P}{m(P_s - p)} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{C-1}{m_0 C} \frac{P}{P_s} \quad (\text{II.15})$$

Le modèle de B. E. T représente de façon satisfaisante les isothermes de type II et III [34].

Brunauer, Emmet et Teller ont réalisé des progrès notables par rapport à la théorie originale de Langmuir. Cependant, il reste encore des détails où les deux théories ne tiennent pas compte de l'interaction intermoléculaire de l'adsorbat ou de l'inhomogénéité de la surface adsorbante. Ce

qui oblige les chercheurs à trouver une solution alternative tels que les modèles thermodynamiques.

II. 6. 2. Modèles thermodynamiques

Plusieurs corrélations ont été proposées, elles se basent toutes sur les travaux de Polanyi de la théorie de potentiel d'adsorption. Cette théorie ne s'intéresse pas à tous les détails tels que l'interaction entre les molécules ou la structure de l'adsorbant. C'est une approche purement thermodynamique du phénomène d'adsorption, mais le modèle qui a décrit le phénomène avec plus de précision est celui de Dubinin, qui sera développé ici.

II. 6. 2. 1. Théorie du remplissage en volume des micropores (théorie de Polanyi)

L'origine de la théorie du modèle de Polanyi est basée sur la supposition que l'espace au voisinage de l'interface adsorbant/adsorbant comme une succession de surfaces équipotentielles, dont chacune limite un volume W_i comme le montre la figure (II-9).

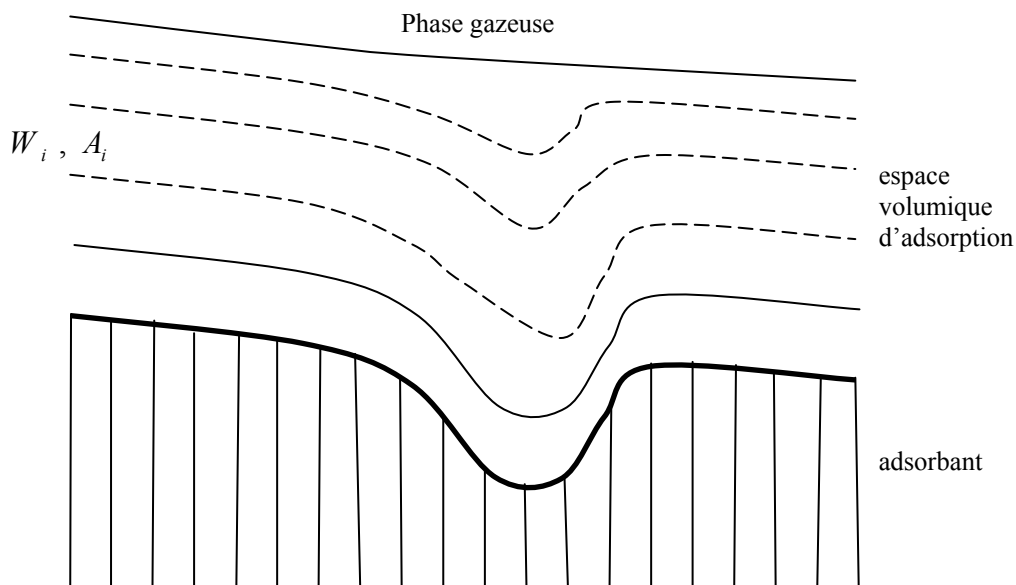


Figure II-9: Présentation schématique du phénomène d'adsorption selon le modèle de Polanyi

Cette théorie est fondée sur un critère purement thermodynamique et conduit à une courbe pour chaque couple adsorbant/adsorbant reliant le volume adsorbé W_i (à température T et à pression P) au potentiel d'adsorption A_i , cette courbe est régie par la fonction suivante:

$$W_i = f(A_i) \quad (\text{II.16})$$

Le potentiel A_i défini comme étant le travail nécessaire pour faire passer une molécule de l'adsorbat 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:

$$A_i = \int_P^{P_s} W_i dP = \int_P^{P_s} RT \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (\text{II.17})$$

La fonction A_i est appelée potentiel d'adsorption de Polanyi.

Polanyi admet que pour un gaz et une quantité adsorbée, le potentiel d'adsorption est indépendant de la température:

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{W_i} = 0 \quad (\text{II.18})$$

C'est la condition d'invariance de température qui signifie que la courbe donnant le potentiel d'adsorption est la même quelle que soit la température. Cette courbe est appelée courbe caractéristique.

Polanyi admet aussi l'hypothèse que la phase adsorbée est analogue à un liquide. Donc l'espace volumique W_i est donné par:

$$W_i = \frac{m}{\rho_l(T)} \quad (\text{II.19})$$

Où : m est la masse adsorbée à la pression P .

$\rho_l(T)$ est masse volumique du liquide à la température T .

Nous pouvons remarquer que d'une part les courbes caractéristiques sont uniques pour un système adsorbant/adsorbat donné quelque soit sa température, pour le même adsorbant.

pour un adsorbat différent, on obtient des courbes différentes qui ont les propriétés d'être affines entre elles (figure II-10). Ce qui signifie que l'on passe de l'une à l'autre par un facteur multiplicatif spécifique β . Donc, dans ce cas l'équation (II.16) devient:

$$W_i = \beta f(A_i) \quad (\text{II.20})$$

Le paramètre β est appelé coefficient d'affinité, il est indépendant de la température et permet de prendre en compte la nature de l'adsorbat. Par convention, le Benzène est la référence [35] et $\beta(C_6H_6) = 1$.

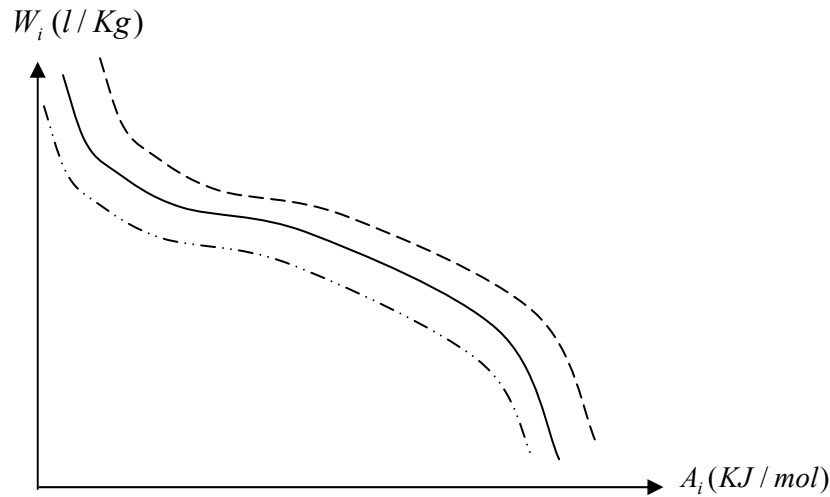


Figure II-10: Représentation des courbes caractéristiques de trois adsorbats différents adsorbés sur le même adsorbant.

II. 6. 2. 2. Modèle de Dubinin

Plus tard, Dubinin et al. [36], ont interprété la fonction A_i comme la variation d'énergie libre ΔG qui correspond au transfert isotherme - réversible d'une mole d'adsorbant de l'état liquide (à température T et à pression de saturation P_s) à l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P). Donc ΔG est égale à la différence entre les potentiels chimiques de l'adsorbant dans la phase liquide et dans la phase adsorbée à la même température :

$$A_i = -\Delta G = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (\text{II.21})$$

II. 6. 2. 3. Équation de Dubinin-Radushkevich et de Dubinin-Astakhov

À partir d'une analyse de données expérimentales d'adsorption de diverses vapeurs sur des adsorbants microporeux, Dubinin et al. [36] ont considéré le volume d'adsorption W_i , comme une fonction gaussienne du potentiel d'adsorption, en considérant l'adsorption comme un remplissage volumique de l'adsorbant:

$$w = w_0 \exp[-K(A_i / \beta)^2] \quad (\text{II.22})$$

w est le volume occupé par la phase adsorbée.

w_0 est le volume maximal adsorbable.

β est le coefficient d'affinité.

K est une constante caractéristique de la distribution des pores de l'adsorbant.

En substituant A_i par son expression d'après la théorie de Polanyi (équation (II.17)), on obtient l'équation de l'isotherme d'adsorption de gaz sur un solide microporeux :

$$w = w_0 \exp[-D(T \ln \frac{P_s}{P})^2] \quad (\text{II.23})$$

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

Donc, la masse adsorbée est donnée par :

$$m = w_0 \rho_l(T) \exp\left[-D\left(T \ln \frac{P_s(T)}{P}\right)^2\right] \quad (\text{II.24})$$

L'équation (II.24) est connue sous le nom équation de Dubinin-Radashkevich (D-R).

L'adsorption sur des adsorbants microporeux peut être représentée par l'équation de (D-R) sur

un domaine de pression relative de [27] : $10^{-5} < \frac{P}{P_s} < 0.2$

L'équation de (D-R) proposée par Dubinin-Radashkevich ne peut représenter la réalité physique que dans un domaine limité de température et de pression. Pour mieux élargir ce domaine, Dubinin et Astakhov [37] ont proposé une forme plus générale de l'équation (II.24).

Ils ont introduit pour des pressions élevées, l'expression du potentiel chimique qui pour une vapeur réelle sera remplacée par:

$$A_i = RT \ln \frac{f_s}{f} \quad (\text{II.25})$$

f_s et f sont respectivement, les fugacités de l'adsorbat de l'état saturé et l'état d'équilibre.

Ce sont des pressions corrigées à l'écart par rapport aux gaz parfaits.

L'équation de Dubinin et Astakhov proposée est la suivante [37]:

$$m = w_0 \rho_l(T) \exp\left[-D\left(T \ln \frac{f_s}{f}\right)^n\right] \quad (\text{II.26})$$

Où, n est un paramètre ajustable, permettant d'améliorer la corrélation des données expérimentales.

L'équation (II.26) est désignée sous le nom d'équation de Dubinin-Astakhov (D-A). Le domaine de validité de cette dernière équation est plus large que celui de (D-R). Cependant, la fidélité du modèle de Dubinin-Astakhov se dégrade très rapidement, lorsque la température augmente (figure II-11(a)). Cette dégradation est par ailleurs largement amplifiée aux hautes pressions pour les quelles les prédictions théoriques annoncent une masse adsorbée plus faible [1].

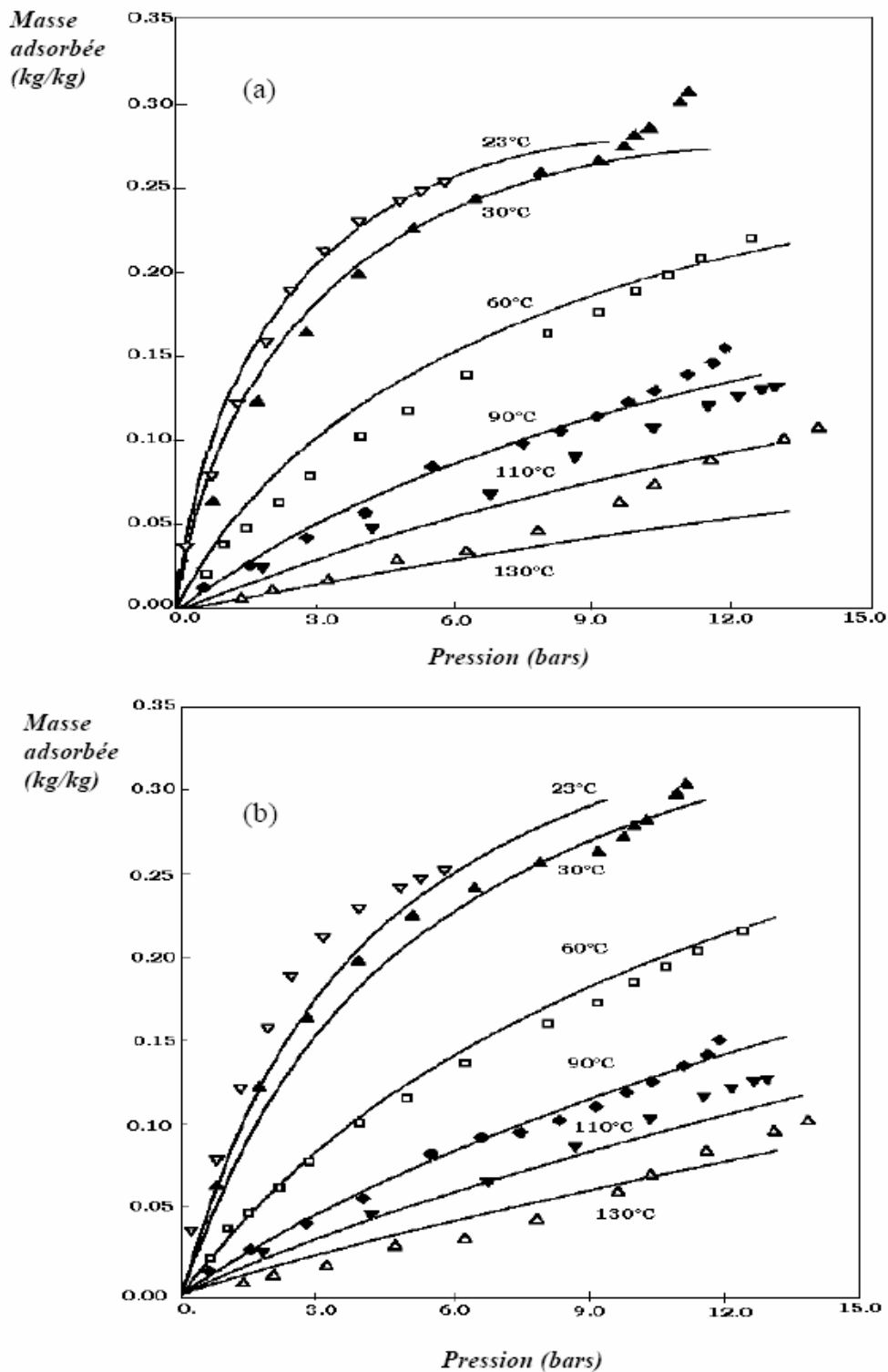


Figure II-11: Isothermes théoriques (traits en continu) et expérimentales d'adsorption d'ammoniac sur charbon actif BPL [1]:

(a) modèle de Dubinin- Astakhov: $W_0 = 0.456 \cdot 10^{-3}$, $D = 0.53 \cdot 10^{-4}$, $n = 1.49$, écart relatif 12%.

(b) modèle de B. E. T. : $m_0 = 0.271$, $C = 3.2$, $n = 1.62$, écart relatif 9%.

Si on suppose que le gaz se comporte comme un gaz parfait, les fugacités peuvent être remplacées par les pressions, et la forme finale de l'équation (D-A) devient:

$$m = w_0 \rho_l(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right] \quad (\text{II.27})$$

L'équation (II.27) peut s'écrire en fonction de l'énergie caractéristique d'adsorption E du couple adsorbant/adsorbant sous la forme:

$$m = w_0 \rho_l(T) \exp \left[- \left(\frac{RT}{E} \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right] \quad (\text{II.28})$$

L'énergie caractéristique E d'un système adsorbant/adsorbant donné, est reliée aux paramètres β et E_0 par la relation :

$$E = \beta E_0 \quad (\text{II.29})$$

Où, E_0 est l'énergie caractéristique de l'adsorbant qui permet de prendre en compte la nature de l'adsorbant. β est le coefficient d'affinité, qui permet de prendre en compte le type de l'adsorbant. Le tableau II-1 présente le coefficient d'affinité déterminé expérimentalement pour quelques adsorbats fréquemment utilisés [38].

Adsorbant	ammoniac	Dioxyde de carbone	méthanol	méthyle amine	Dioxyde de soufre	azote
β	0.28	0.35	0.45	0.54	0.47	0.35
Adsorbant	benzène	méthane	Ethane	propane	i-butane	éthanol
β	1.0	0.53	0.71	0.72	0.96	0.64

Tableau II-1: Coefficient d'affinité pour quelques gaz fréquemment utilisés [38]

L'avantage majeur des équations (II.27) et (II.28) vient du fait qu'elles utilisent des paramètres bien définis indépendants de la température (w_0 , n et D) ou (w_0 , n et E). Ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données.

Le paramètre n reflète l'hétérogénéité du solide [39], plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène. Selon la classification de Dubinin, lorsque $n=2$, l'adsorbant est considéré comme homogène de point de vue de la distribution de la taille des pores [39] (équation D-R). Typiquement, n varie entre 1.5 et 3 dans le cas des charbons actifs. Les valeurs proches de 1 correspondent à une largeur moyenne de micropores assez élevée ou indique un phénomène d'adsorption sur une surface [40]. Tandis que les valeurs supérieures à 2 traduisent une largeur

moyenne de micropores faible. Une valeur proche de 3 est trouvée pour des pores ayant une taille très voisine de la taille de la molécule adsorbée avec une distribution de taille de pores très réduite [41]. Pour des systèmes microporeux assez homogènes, n est compris entre 2 et 5, notamment pour les zéolithes [31].

L'énergie caractéristique de l'adsorbant E_0 est par hypothèse une fonction de la taille des pores de l'adsorbant. Donc, elle représente la structure microporeuse de l'adsorbant.

M. M. Dubinin, H. F. Stoeckli [39], M. M. Dubinin, et G. M. Plavnik [42] et B. McEnaney [43] ont proposé des corrélations entre la taille des pores et l'énergie caractéristique de l'adsorbant.

La corrélation de Dubinin-Stoeckli est [39]:

$$X = \frac{K}{E_0 \cdot 10^{-3}} \quad (\text{II.30})$$

Avec:

$$K = 13.028 - 1.5310^{-5} (E_0 \cdot 10^{-3})^{3.5} \quad (\text{II.31})$$

$X(nm)$: Demi largeur pour un pore en fente

La corrélation de McEnaney est [43]:

$$E_0 = 41.26 \cdot 10^3 \exp(-0.56 X t) \quad (\text{II.32})$$

Avec: $Xt = 2X$

La figure (II-12) montre la comparaison entre les deux corrélations (II.30) et (II.32). Ces dernières sont donc fondées sur des observations expérimentales. Elles ne doivent pas être considérées comme exactes mais comme permettant l'obtention d'un ordre de grandeur réaliste.

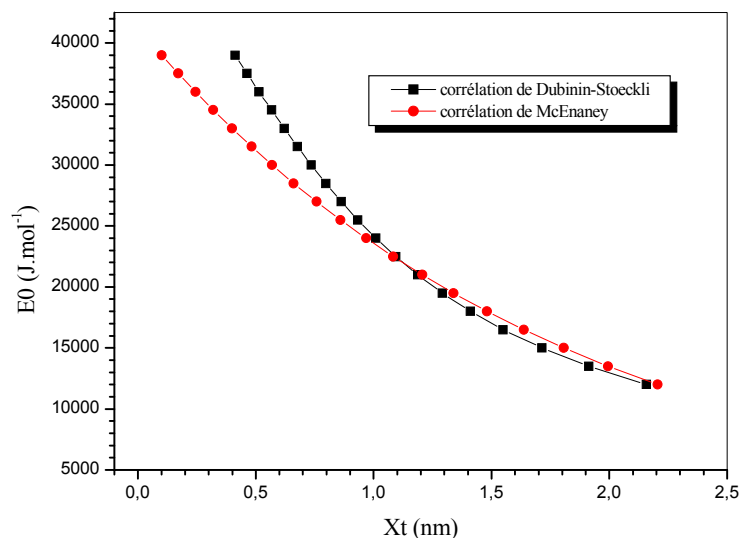


Figure II-12: Comparaison entre la corrélation de Dubinin et celle de McEnaney.

II. 6. 2. 4. Chaleur isostérique d'adsorption selon le modèle de Dubinin - Astakhov

La chaleur isostérique d'adsorption est une donnée primordiale pour le calcul des bilans énergétiques d'un cycle à adsorption, rappelant que celle-ci est reliée aux isothermes d'adsorption par l'équation de Clapeyron [1, 44]:

$$q_{st} = R T^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_m \quad (\text{II.33})$$

La masse adsorbée d'après d'équation (II.27) peut s'écrire sous la forme :

$$\ln \left(\frac{m}{w_0} \right) = \ln(\rho_l(T)) - D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \quad (\text{II.34})$$

La dérivation par rapport à la température T à masse adsorbée constante m donne:

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_s}{\partial T} + \ln \frac{P_s}{P} \left\{ T^{-1} + \frac{\alpha}{nD} \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^{-n} \right\} \quad (\text{II.35})$$

Avec : $\alpha = -\frac{d \rho_l(T)}{dT}$ est le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat liquide [45].

La multiplication de chaque terme de l'équation (II.35) par (RT^2) , donne la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} en fonction de la pression et de la température [44, 45, 46] :

$$q_{st} = L(T) + RT \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) + \left[\frac{\alpha RT}{nD} \right] \left[T \ln \frac{P_s}{P} \right]^{(1-n)} \quad (\text{II.36})$$

$L(T)$ est la chaleur latente de condensation, elle est donnée par :

$$L(T) = R T^2 \left(\frac{\partial \ln P_s}{\partial T} \right) \quad (\text{II.37})$$

D'après l'équation (II.36), on remarque que la chaleur isostérique d'adsorption diverge pour les faibles pressions et à la saturation, formant 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 $(1 < n < 2)$.

Par contre, 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) [1,44]. Cette remarque a été montrée expérimentalement en 1986 par M. Pons et Ph.Grenier [45].

La relation (II.36) de la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} est une fonction de la température. Pour connaître q_{st} en fonction de la quantité adsorbée, il est possible d'écrire à partir de l'équation (II.27) :

$$P = P_S \exp \left[- \frac{1}{T D^{1/n}} \left(\text{Ln} \frac{w_0 \rho_l(T)}{m} \right)^{1/n} \right] \quad (\text{II.38})$$

Et par substitution de l'équation (II.38) dans l'équation (II.36), on obtient la chaleur isostérique d'adsorption comme fonction de la masse adsorbée. La figure (II-13) représente la chaleur isostérique d'adsorption du couple charbon actif AC-35/méthanol calculée en fonction de la masse adsorbée, pour une température $T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$, selon le modèle de Dubinin-Astakhov.

Les paramètres de l'équation de (D-A) utilisés cette figure pour le couple charbon actif AC-35/méthanol sont déterminés expérimentalement par M. Pons et Ph.Grenier [45]: $w_0(l/kg) = 0.425$, $D = 5.02 \times 10^{-7}$ et $n = 2.15$.

Les estimations de la pression de saturation et de la chaleur latente de condensation du méthanol sont données par R. C. Weast [47], A. Bejan et A. D. Kraus [48]. Le coefficient d'expansion thermique de l'adsorbant liquide est pris égale à $\alpha = 1.26 \times 10^{-3}$ [49].

À propos de la masse volumique de la phase adsorbée du méthanol $\rho_l(T)$ est considérée similaire à celle de la phase liquide. Ses valeurs sont données aussi par R. C. Weast [47], A. Bejan et A. D. Kraus [48].

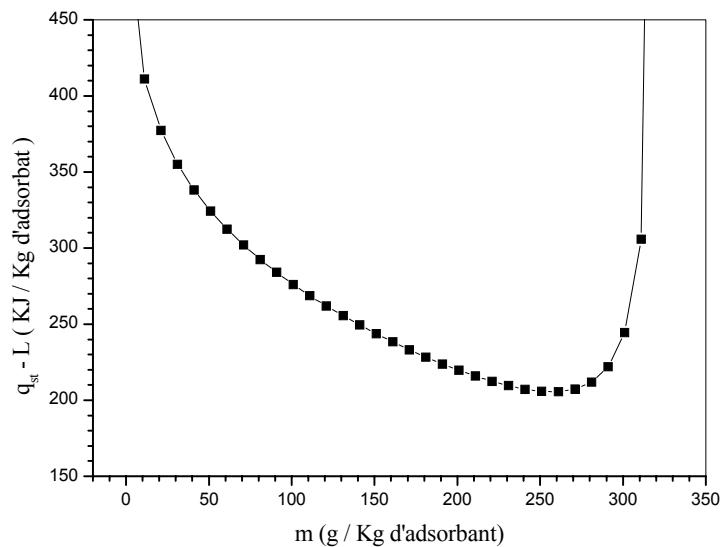


Figure II-13: Chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la masse Adsorbée pour $T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption trouvées selon le modèle de Dubinin-Astakhov sont validées expérimentalement par M. Pons et Ph.Grenier [45], pour la même valeur de température $T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$ (voir figure II-14).

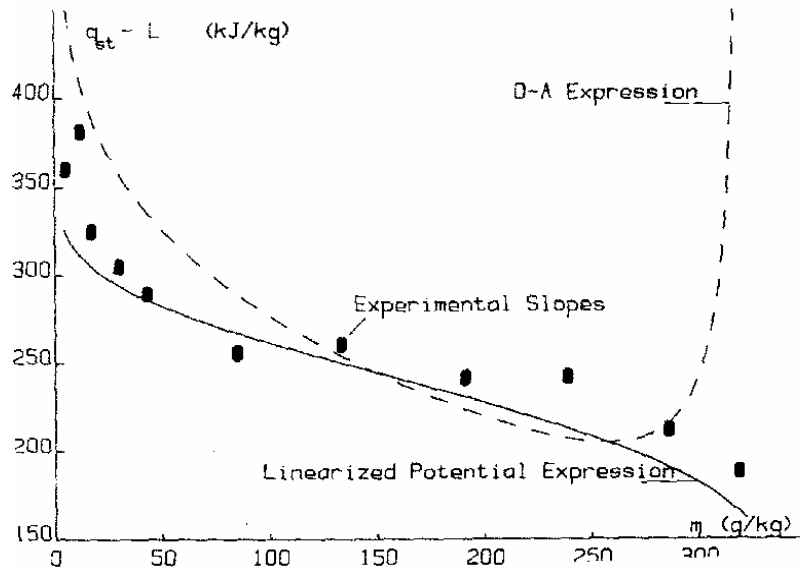


Figure II-14: Chaleur isostérique d'adsorption mesurée et calculée selon le modèle de Dubinin-Astakhov [45] pour le couple charbon actif AC-35/méthanol à $T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'équation (II.36), montre que q_{st} est une fonction de la température pour une valeur de masse adsorbée constante. En effet, la température n'a d'effet que pour les grandes valeurs de la masse adsorbée (voir figure II-15).

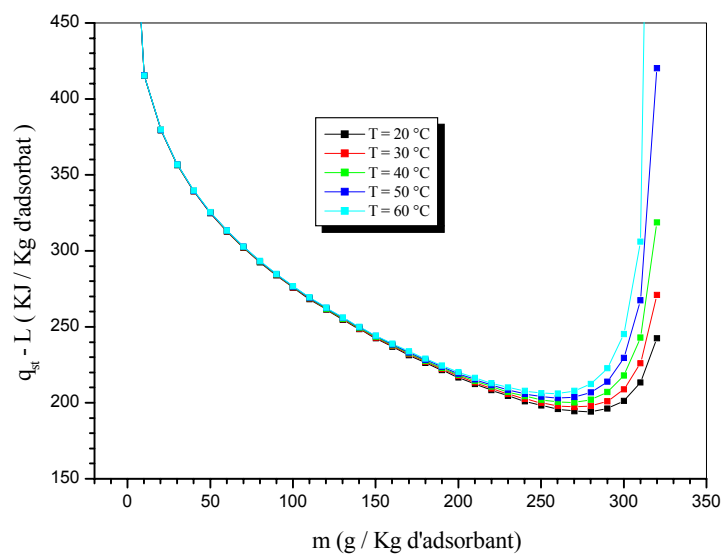


Figure II-15: Chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la température et la masse adsorbée

II. 7. Choix du couple adsorbant/adsorbat

Il est largement identifié que l'un des problèmes les plus significatifs dans la conception d'une machine frigorifique à adsorption est le choix du couple adsorbant/adsorbat approprié [50].

En effet, plusieurs couples ont été utilisés dans ce genre de machines. Cependant, la sélection de ces derniers est essentielle car l'efficacité de la machine dépend de certaines caractéristiques physiques et chimiques prépondérantes, telles les conditions thermodynamiques (température et pression, ...etc), la complexité dans la manipulation et les soucis environnementaux ...etc.

Tant que le couple adsorptif est composé d'un adsorbant et adsorbat, une étude séparée de chaque partie du couple est nécessaire:

II. 7. 1. Choix de l'adsorbant :

Le choix de l'adsorbant dans l'étude du phénomène d'adsorption est vaste, mais peut être limité dans le domaine de la réfrigération solaire à adsorption par certains critères, citons :

- Les corps utilisés en tant qu'adsorbants sont des matériaux poreux ou microporeux qui présentent une très grande surface spécifique. A titre d'exemple, les charbons actifs présentent une surface spécifique de l'ordre de 400 à 2000 m^2 / g [34]. Le tableau II-2 donne la surface spécifique de différents adsorbants utilisés dans l'adsorption selon la classification de L. M. Sun et F. Meunier [34].

Adsorbant	Surface spécifique (m^2 / g)
Charbons actifs	400 à 2000
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600
Zéolites	500 à 800
Gels de silice	600 à 800
Alumines activées	200 à 400
Adsorbants à base de polymère	100 à 700

Tableau II-2: Surface spécifique de différents adsorbants selon L. M. Sun et F. Meunier [34]

- L'adsorbant doit avoir une grande capacité d'adsorption à la température ambiante et basse pression, mais une faible capacité d'adsorption à la température maximum du système et haute pression pour obtenir une grande quantité de production du froid.
- Il doit posséder une bonne conductivité thermique.
- Il doit avoir une faible chaleur spécifique.

- Il faut que l'adsorbant soit chimiquement compatible avec l'adsorbat choisi et aille des pores de dimensions proches à celle des molécules de l'adsorbat.
- Il doit être non toxique et non corrosif.
- Ne présentant aucune détérioration avec le temps et l'usage.
- Et présentant un coût abordable en étant largement disponible.

Les considérations précédentes justifient donc le choix porté dans la majorité des travaux effectués jusqu'à maintenant, sur les adsorbants suivants: les zéolites, les charbons actifs, les gels de silice et les alumines activées, ...etc. 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.

II. 7. 2. Choix de l'adsorbat :

L'autre partie du couple est l'adsorbat (ou le réfrigérant). L'identification et le choix de ce dernier sont basés sur trois critères (technique, écologique et économique) :

II. 7. 2. 1. Critère technique

Le choix de l'adsorbat est dicté par un ensemble des contraintes techniques (pression, propriétés thermodynamiques et sécurité) suivantes:

- Posséder une grande chaleur latente d'évaporation.
- Avoir une faible viscosité.
- Avoir une grande conductivité thermique.
- être constitué de petites molécules facilement adsorbables.
- Avoir une chaleur spécifique la moins élevée possible.
- Avoir la composition chimique stable dans les conditions de fonctionnement de la machine.
- être compatible avec le matériau de construction de la machine.
- N'ayant pas d'effet sur les denrées à conserver dans le cas de la congélation et la réfrigération.
- être sans toxicité.
- être ininflammable et non explosif en mélange avec l'air.

- Et sa pression doit être supérieure à la pression atmosphérique pour éviter des problèmes techniques tels que les fuites.

II. 7. 2. 2. Critère écologique

L'utilisation et la fabrication des adsorbats doivent être réalisées sans aucun effet négatif sur l'environnement. À titre d'exemple: l'utilisation des CFC est interdite. Des HCFC et des HFC sont soumises à une réglementation de plus en plus sévère du fait de leur contribution à l'effet de serre. D'autres recherches s'orientent vers le développement de nouveaux fluides frigorigènes possédant une efficacité énergétique intéressante tout en restant neutres vis-à-vis de l'environnement.

II. 7. 2. 3. Critère économique (coût d'investissement et d'exploitation)

Selon l'offre et la demande, il convient de dire que l'adsorbat a un coût raisonnable du fait de sa disponibilité à l'échelle industrielle.

Les différents critères et propriétés cités ci-dessus sont techniquement contradictoires car l'amélioration d'une caractéristique entraîne souvent la détérioration d'une autre. Jusqu'à maintenant, l'adsorbat qui réunit toutes ces conditions n'existe pas pratiquement. Néanmoins, il y a des adsorbats qui satisfont à un nombre élevé de ces conditions et ce en fonction des besoins spécifiques en froid. Parmi eux nous citons : l'eau, l'ammoniac et le méthanol. On présente ci-dessous quelques caractéristiques de ces adsorbats:

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) [41]. 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) [41] 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 tel 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 Å) pouvant être facilement adsorbées dans les micropores de diamètre plus petit que 20 Å [44].
- Son point d'ébullition (~ 65 °C à pression 1 atm) est beaucoup plus haut que la température ambiante

Cependant, il a quelques inconvénients tels que :

- Sa décomposition à des températures supérieures à 150°C [32,44] ce qui impose une prise de précautions pour son utilisation dans des applications solaires.
- Sa pression de son fonctionnement est faible (5 mbar -100 mbar) [41], 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.

Le choix d'un bon couple dépend aussi de l'application. 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.

Dans le cas où 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 [51], ce qui bloque le processus d'adsorption. Avec le charbon actif, cette dissociation est négligeable à des températures inférieures à 150 °C [32,44], 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 [51].

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 [52]. Néanmoins, la pression de travail dans le cas du méthanol est loin d'être idéale, ce qui nécessite des mises en œuvre en dépression difficiles à réaliser. Par ailleurs, le couple charbon actif/ammoniac nécessite des températures de régénération supérieures à 100 °C [1,53]. Donc, il est difficile d'atteindre ces températures avec un capteur solaire plan simple.

F. Meunier [52] a étudié la performance des couples charbon actif/méthanol, zéolithe/eau et autres couples. Les résultats trouvés ont montré que le charbon actif/méthanol est le meilleur couple pour les applications solaires en raison de son haut coefficient de performance thermique et sa basse température de régénération par rapport aux autres couples.

Donc, il est évident que notre choix soit porté sur le couple charbon actif/méthanol dans le quatrième et le cinquième chapitre.

Chapitre III

Moyens de production du froid

Situation particulière des machines frigorifiques à adsorption

Dans ce chapitre nous présentons les différents moyens de production du froid, mettant l'accent sur les machines frigorifiques simples à adsorption, sur lesquelles a été basé notre travail de thèse.

Ensuite, nous présentons le mode de fonctionnement de ce type de machines avec leurs avantages et inconvénients, où nous pouvons le situer par rapport aux autres systèmes thermiques et mécaniques de réfrigération.

III. 1. Introduction

Actuellement, la technologie nous offre une variété de moyens permettant d'obtenir le froid. Le choix d'un système particulier passe par l'étude d'un ensemble de critères aboutissant au choix du système le plus adapté à l'application envisagée.

Dans la première partie de cette étude bibliographique, seront cités pour mémoire les différents processus physiques et chimiques susceptibles d'utilisation dans l'obtention du froid, de façon à mieux cerner les spécialités attachés aux machines à adsorption, sur lesquelles a été centré le travail de recherche rapporté ici.

III. 2. Différentes méthodes de production du froid

La production de froid est équivalente à une absorption de chaleur, car refroidir un corps ne consiste pas à lui donner une quantité de froid (c'est-à-dire, du point de vue physique le froid n'existe pas), mais à lui enlever une quantité de chaleur.

La production de froid est le résultat de l'un des procédés suivants:

III. 2. 1. Procédés thermodynamiques et thermoélectriques

III. 2. 1. 1. Mélanges réfrigérants

La dissolution de certains solides ou liquides dans un solvant absorbe une quantité de calories équivalente à sa chaleur latente de fusion. Par exemple le mélange de Calcium avec la neige diminue la température de congélation de la solution obtenue de 0°C à -5°C [54].

III. 2. 1. 2. Détente d'un gaz parfait

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

a- Détente avec production du travail extérieur

Les gaz, en se détendant fournissent de l'énergie mécanique aux dépens de la chaleur qu'ils contiennent. Donc, suite à cette détente, la température diminue ce qui se traduit par une production de froid. Ce principe est appliqué dans les machines frigorifiques utilisées pour la liquéfaction des gaz difficilement liquéfiables tels que l'air ou ses composants [54].

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 [54].

III. 2. 1. 3. Évaporation d'un liquide pur

C'est le procédé le plus utilisé pour la production du froid, il consiste à utiliser un gaz liquéfié qui s'évapore en absorbant la chaleur de la substance à refroidir.

Cette substance lui cède une certaine quantité de chaleur correspondante à la chaleur latente d'évaporation du liquide.

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 totalement recyclé.

Ce procédé donne lieu à deux types de machines frigorifiques:

- machines à compression mécanique.
- Machines à compression thermique.

III. 2. 1. 4. Réfrigération thermoélectrique

Ce type de réfrigération repose sur l'effet Peltier. Ce procédé consiste à faire passer un courant dans un sens donné, dans une jonction, entre deux surfaces conductrices de nature différentes (métaux ou semi-conducteur). Il en résulte un refroidissement dans l'une des parties de la jonction. C'est un moyen très simple, de faible rendement, utilisé notamment à bord des véhicules spatiaux et dans les petits réfrigérateurs de laboratoires.

III. 2. 2. Machines frigorifiques

Si les systèmes de production du froid sont actuellement nombreux et variés, alors le principe 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, 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 :

- Machines à compression mécanique qui utilisent le travail comme énergie, elles fonctionnent entre deux sources de chaleur. À titre d'exemple les machines à changement de phase ou les machines à gaz.
- Machines à énergie thermique qui nécessitent un apport de chaleur comme énergie à un niveau de température T_3 . Ces machines fonctionnent généralement entre trois sources de chaleur (machines trithermes). À titre d'exemple les machines à sorption.

III. 2. 2. 1. Machines à compression

1. Machines à changement de phase

Ces machines sont les plus souvent rencontrées soit dans l'industrie soit dans les utilisations domestiques. Le schéma de principe de ce type de machines est représenté à la figure (III-1). La transformation suivie par le fluide frigorigène est représentée sur le diagramme de Stodola (T, S) (figure III-2).

Le principe de fonctionnement peut être décrit comme suit :

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 tension 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 → 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 → 4). Le mélange liquide-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 → 1).

Cette description concerne le cas le plus simple, c'est-à-dire une machine ne comportant qu'un seul étage. Dans l'industrie, on utilise souvent des cycles plus compliqués résultant de l'amélioration des performances, tels que les cycles à compression étagée ou les cascades de machines. Cependant, ces machines manquent encore de rationalité dans l'utilisation, il reste toujours des progrès à réaliser dans leur dimensionnement [55].

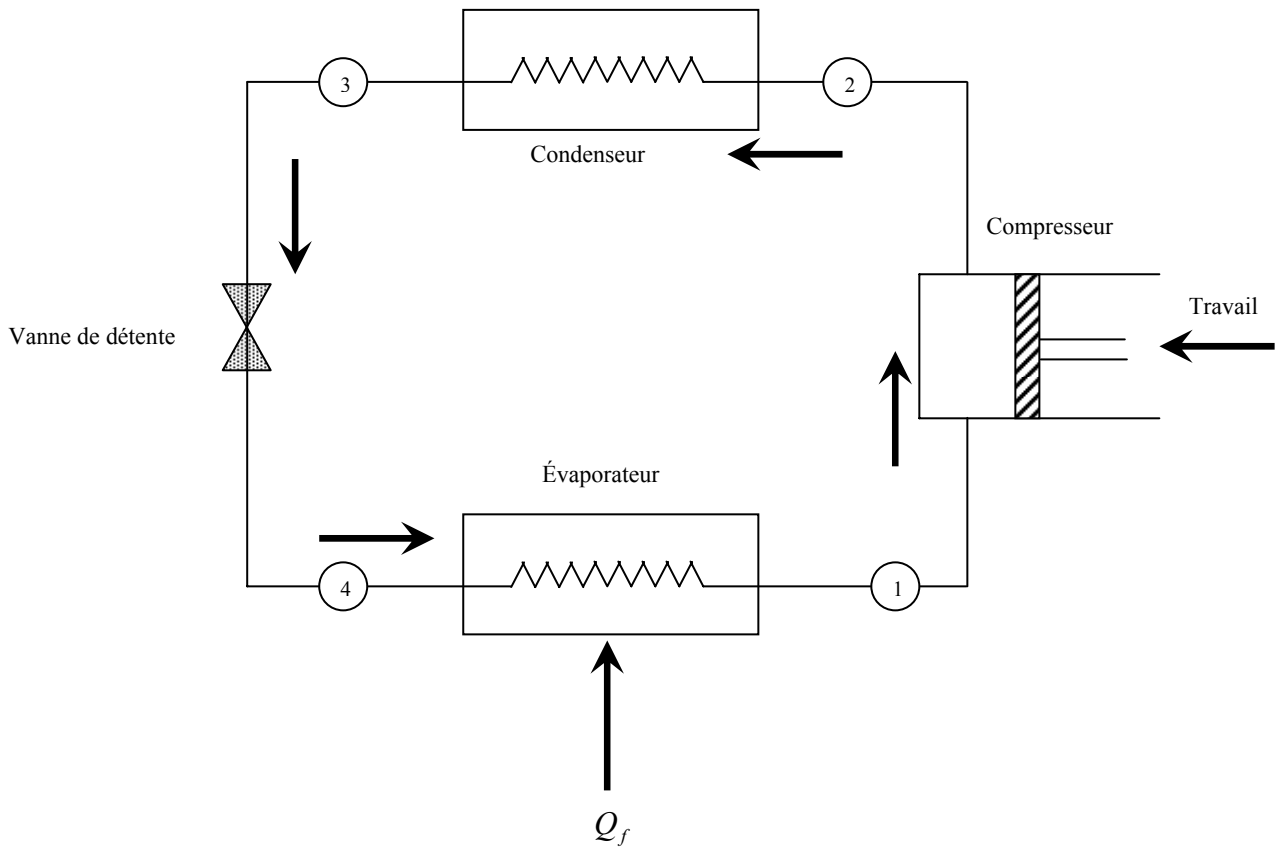


Figure III-1: Schéma d'une machine frigorifique à compression

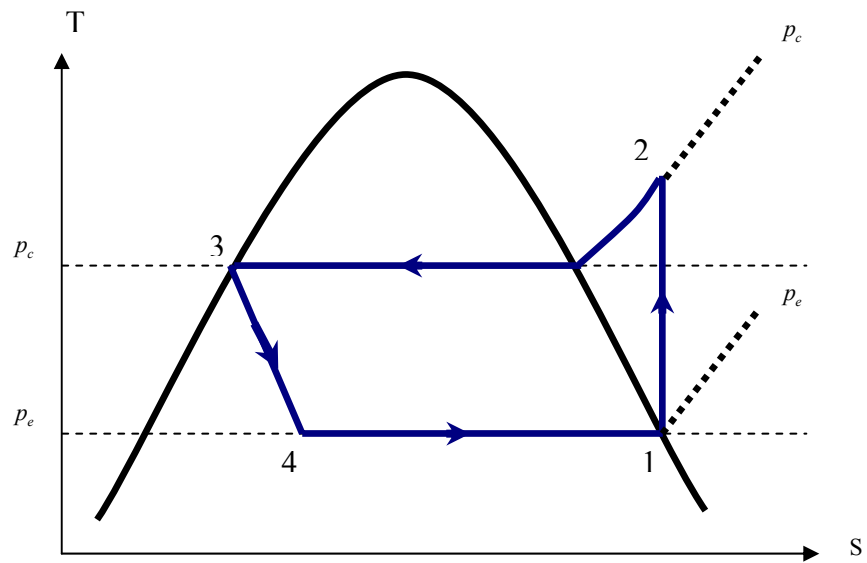


Figure III-2: Cycle d'une machine à compression de vapeur sur le diagramme (T,S)

2. Machines frigorifiques à gaz

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

2. 1. 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 (III-3) et (III-4) .

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

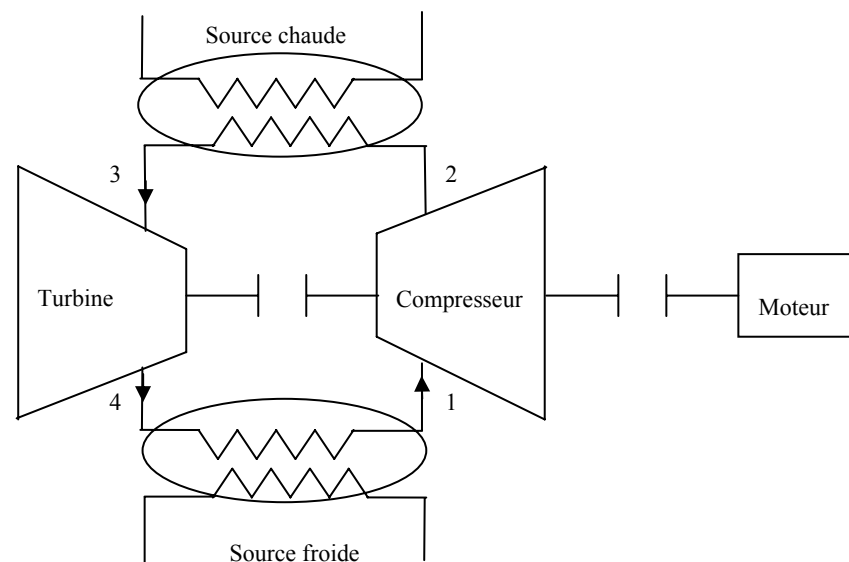


Figure III-3: Schéma d'une machine frigorifique à gaz

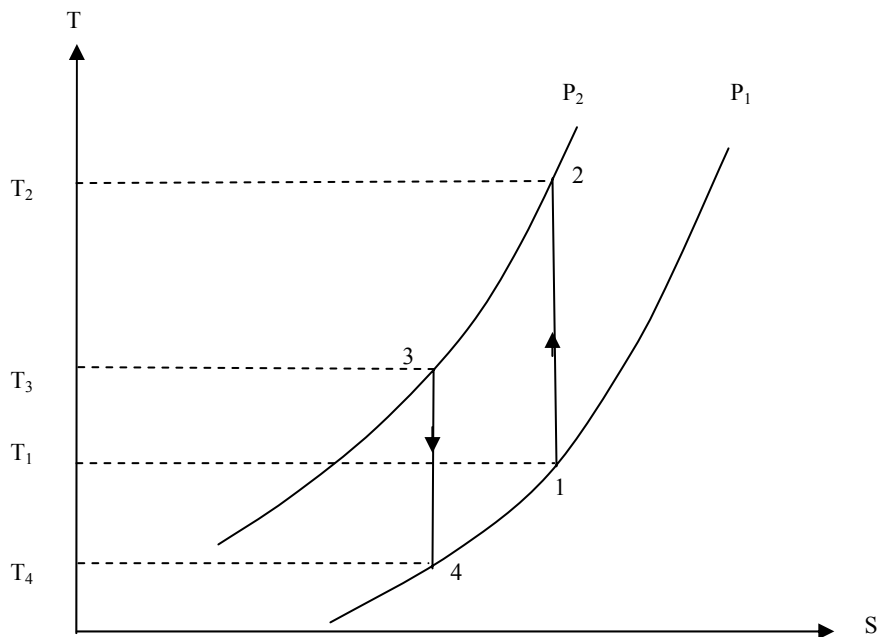


Figure III-4: Cycle d'une machine à gaz sur le diagramme (T,S).

2. 2. Machine de Stirling

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, mais leur inconvénient majeur résulte de leur encombrement et leur cinématique compliquée, elles ne sont que peu utilisées [56]. Dans le marché, il existe quelques variantes de ces machines, les plus connues sont les machines de PHILIPS utilisées dans la production d'azote ou d'air liquide.

Enfin, on peut dire que actuellement, les machines à compression mécanique occupent une situation importante dans la plupart des applications. Cependant, contrairement aux systèmes à sorption, les machines à compression souffrent de la nécessité d'une énergie motrice noble.

D'autre part, les systèmes à compression de vapeur utilisent les CFC en particulier comme fluides frigorigènes, contribuant ainsi d'une façon importante à la dégradation de la couche d'ozone. Ce problème est considéré parmi les inconvénients majeurs des systèmes à compression de vapeur.

Il y a lieu aussi de remarquer que les problèmes liés soit, à l'environnement, soit aux ressources d'énergies, ont donné dernièrement un regain d'intérêt à une autre filière de machines à sorption, qui sera analysée dans le paragraphe suivant.

III. 2. 2. 2. Machines à sorption

1. Différents types de sorption

Les systèmes frigorifiques à sorption utilisent des propriétés couplées d'un sorbant et d'un sorbat (fluide frigorigène). Suivant la nature du sorbant liquide ou solide, la machine présente des variantes dont les principales sont les suivantes:

- **Absorption humide** : Cette variante 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 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Ce couple est le mieux connu et le plus étudié [57]. 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, aboutie à un cycle continu [58].

- **Absorption sèche** : Le sorbant est alors un solide, mais la réaction de sorption est toujours de nature chimique. Les couples absorbant/absorbat les plus utilisés en absorption sèche sont le $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ et le $\text{H}_2\text{O}/\text{LiCl}$ [59]. Les systèmes à absorption sèche connaissent de ce fait quelques utilisations en réfrigération, plus particulièrement en climatisation. Leur principal défaut provient d'une limitation de la température de la source utile (température d'évaporation). En effet, pour des températures d'évaporation inférieures à 0°C , il y a un risque d'obstruction des circuits de la machine par cristallisation du sorbat [1].

- **Adsorption** : Ce phénomène est bien détaillé dans le chapitre II. Les énergies mises en jeu dans le cas de l'adsorption sont généralement plus faibles que l'absorption [56].

Bien que le cycle de base de la machine qui utilise le principe d'adsorption soit un cycle intermittent, les recherches effectuées jusqu'à ce jour, ont permis de mettre au point des machines frigorifiques à cycles permanents et à multiples effets [7]. Les couples les plus utilisés sont les zéolithes-eau, charbon actif-méthanol et charbon actif-ammoniac. Ce type de machines reste encore peu étudié, comparativement aux deux précédents qui utilisent le principe d'absorption humide et sèche et demeure en attente de développement industriel.

2. Machines à absorption

2. 1. Principe de fonctionnement

Le schéma d'une machine frigorifique à absorption est représenté sur la figure (III-5). Nous allons traiter le cas d'une solution binaire constituée d'eau (le constituant le moins volatil) et d'ammoniac (le constituant le plus volatil).

La solution riche en NH_3 entre en 1 dans le bouilleur, sous l'effet de la chaleur, libère du NH_3 à la pression haute P_1 , la solution pauvre obtenue (point 2) passe dans l'absorbeur après avoir subir une chute de pression dans une vanne jusqu'à la pression basse P_0 . La vapeur de NH_3 séparée de la vapeur d'eau (point 5) est condensée à la température ambiante, après détente (6-7) jusqu'à la pression P_0 , le liquide restant s'évapore en produisant l'effet utile.

Le cycle est bouclé à partir du liquide 3 pauvre en NH_3 et de la vapeur 8, on obtient ainsi dans l'absorbeur un liquide 4 riche en NH_3 . Signalons que cette opération est très exothermique de sorte que l'absorbeur doit être refroidi. Après, une simple pompe lève la pression de P_0 à P_1 .

Les couples les plus utilisés sont par ordre d'importance: $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{LiCl}$ [62, 63].

Vu l'importance de la gamme de température à couvrir (-10 °C à -30 °C), le premier couple est le plus important, mais les pressions résultantes sont élevées (10 à 20 bar). Tandis que pour le deuxième et le troisième couple, la température se situe vers $+5\text{ °C}$, donc l'utilisation des machines correspondantes est limitée dans les applications de conditionnement d'air [56].

Généralement, le rendement dans le cas d'une machine à absorption est plus faible que celui des machines à compression mécanique.

En effet, dans le cas d'une machine à compression, le coefficient de performance thermique d'une telle machine peut atteindre la valeur de 3, voire plus. Tandis que, dans le cas d'une machine à absorption, ce coefficient tourne autour de 0.7 [63].

Le fait que les machines à absorption fonctionnent à l'aide d'un apport de chaleur, elles deviennent plus compétitives dans certaines applications. Actuellement, elles font l'objet de recherches [57,58] soit dans le but d'améliorer le rendement soit dans le but de les adapter à des nouvelles sources d'énergie à basses températures.

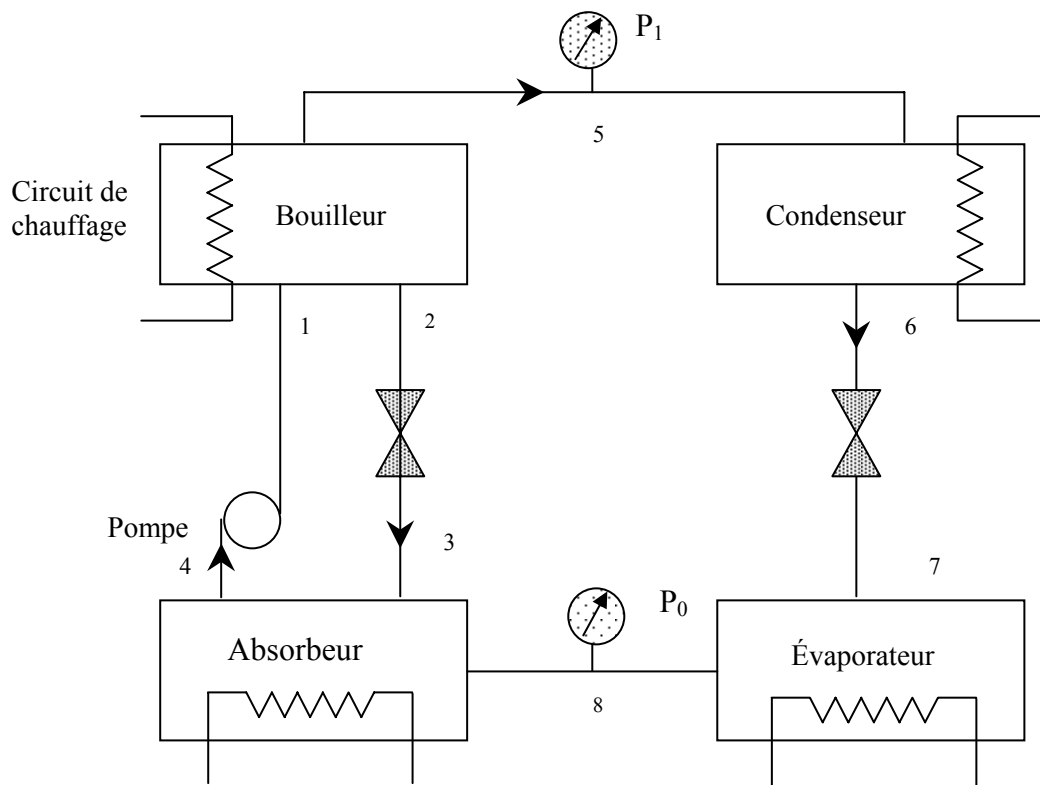


Figure III-5: Schéma d'une machine frigorifique à adsorption

3. Machine à adsorption

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

3.1. Description d'une machine frigorifique à adsorption

Le schéma de principe d'une machine frigorifique à adsorption est représenté dans la figure (III-6).

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

- un adsorbeur (contenant l'adsorbant solide, en contact avec une source chaude, il joue pour le cycle à adsorption, le rôle joué par le compresseur (aspiration et compression) dans un cycle à compression de vapeur.
- Un condenseur, en contact avec une source intermédiaire dans le quel le réfrigérant se condense à la pression de condensation.

- Un réservoir, qui sert à stocker le réfrigérant liquide provenant du condenseur.
- Une vanne de détente V3.
- Un évaporateur, en contact avec la source froide, dans lequel le réfrigérant se vaporise à pression d'évaporation.
- Deux clapets anti-retour V1 et V2.

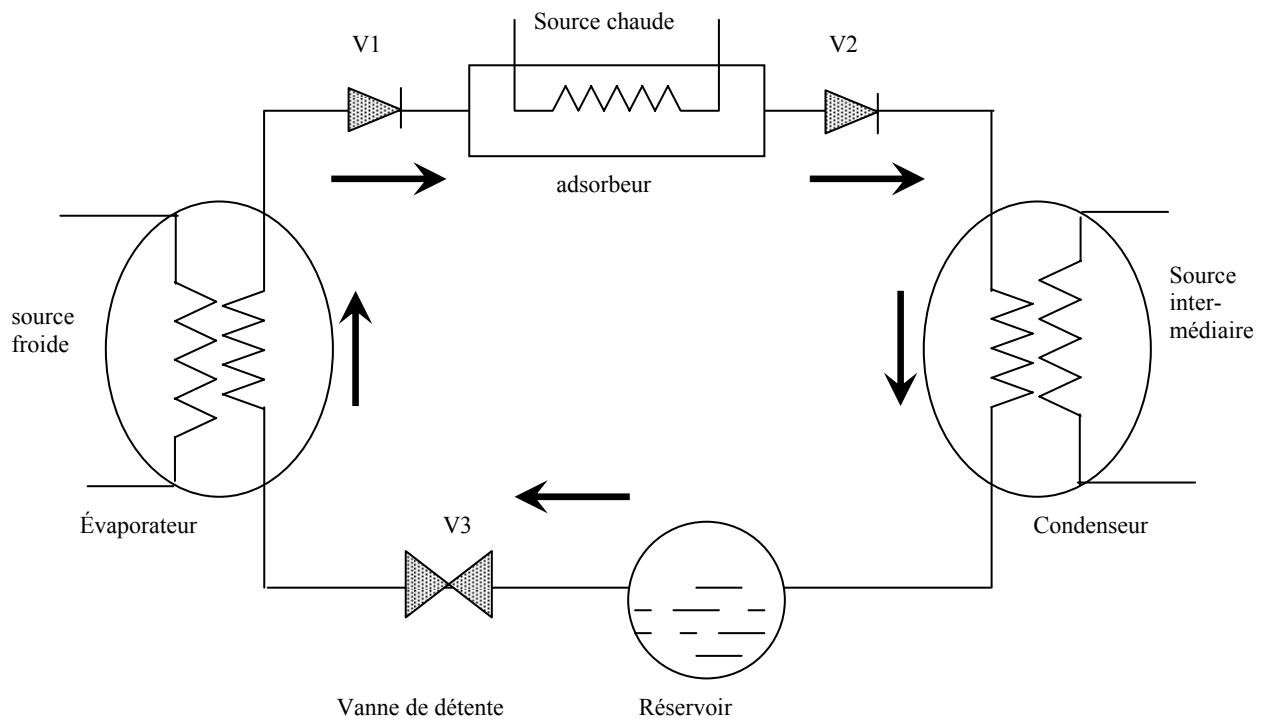


Figure III-6: Schéma d'une machine frigorifique à adsorption

3.2. Principe de fonctionnement

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

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

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

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

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

Lorsque la pression qui règne dans l'adsorbeur atteint celle de l'évaporateur, la vanne V1 s'ouvre et l'adsorbeur qui se trouve en légère dépression, aspire la vapeur produite dans l'évaporateur. L'effet utile de refroidissement se produit lors de l'évaporation. Le refroidissement de l'adsorbeur continue jusqu'à ce qu'il atteigne sa température minimale, où l'adsorbant est saturé en adsorbat. Les vannes V1 et V3 se ferment et un autre cycle commence.

3. 3. Cas d'une machine frigorifique solaire à adsorption

Dans une machine solaire à adsorption, l'énergie solaire peut être directement absorbée par le réacteur situé à l'intérieur d'un capteur solaire. Le rôle du convertisseur de l'énergie solaire est de convertir le rayonnement électromagnétique en chaleur qui est transférée à l'adsorbant durant la journée, et de dissiper durant la nuit l'énergie thermique libérée par le système.

Le convertisseur se présente en fait sous l'aspect d'un capteur solaire, plan légèrement modifié. En effet, l'adsorbeur doit présenter un volume suffisant pour contenir l'adsorbant. De plus, il n'y a pas de circulation d'un fluide caloporteur dans le capteur. Le fonctionnement discontinu du cycle autorise une seule connexion, jouant alternativement la fonction d'entrée et de sortie du fluide frigorigène. Le schéma le plus simple possible permettant de réaliser de façon pratique un fonctionnement intermittent est représenté par la figure (III-7).

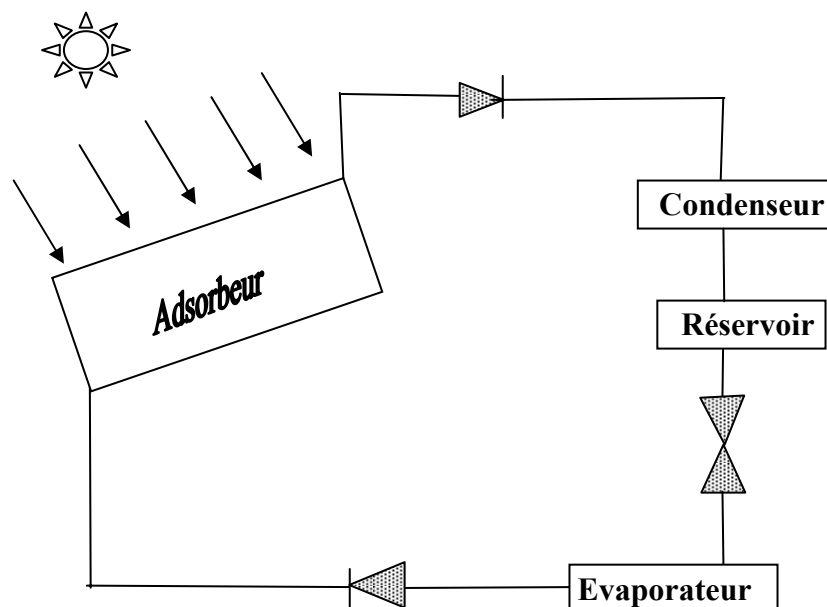


Figure III-7: Schéma d'une machine frigorifique solaire à adsorption.

3. 4. Comparaison entre les systèmes à sorption

Dans une étude récente [60], une comparaison des performances thermodynamiques de systèmes à sorption est effectuée pour des applications représentatives (congélation, fabrication de glace, conditionnement d'air et pompes à chaleur). Dans la majorité des cas considérés, et en termes de puissance frigorifique, les systèmes à sorption liquide ont une meilleure performance et le couple H₂O/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.

D'autre part, de 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, en exceptant le couple H₂O/LiBr pour des températures d'évaporation supérieures à 0 °C, le couple H₂O /NH₃ est le plus utilisé dans les applications de congélation. Et dans ce cas, dans les installations utilisant ce couple, il est nécessaire de rectifier le fluide frigorigène à l'aide d'une colonne de rectification, de façon à épurer les vapeurs d'ammoniac [1, 56].
- 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 [56]. En revanche, le système à adsorption peut fonctionner de façon autonome dans la version étudiée ici.
- Lorsqu'il s'agit de l'utilisation de l'énergie solaire comme source de chaleur, dans les systèmes à adsorption, l'adsorbent 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 composantes supplémentaires (pompes, échangeur de chaleur et fluide caloporteur entre le collecteur solaire et le bouilleur, ...), donc une machine plus encombrante [56].

3. 5. Avantage et inconvénients des machines à adsorption

3. 5. 1. Inconvénients

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

- Le coefficient de performance thermique de ces machines est limité (< 0.5) [61]. Donc ce coefficient est plus faible que ceux 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).

- Avec l'eau, l'impossibilité de produire du froid au-dessous de 0 °C.
- Les performances du système de captation des machines frigorifiques solaires à adsorption sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales (vent, température ambiante et rayonnement solaire), ce qui renforce le caractère aléatoire de la production frigorifique provenant du caractère fluctuant de l'énergie solaire.
- 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 adsorbants, ce qui augmente l'encombrement, le poids et le prix de la machine [56].

3. 5. 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 adsorbant, 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 que discontinuement 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.

Tous ces avantages des machines frigorifiques à adsorption sont des raisons qui nous ont amené à les sélectionner plus particulièrement dans notre travail de thèse.

Chapitre IV

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

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.

IV. 1. Introduction

Dans le cadre de l'optimisation d'une machine frigorifique à adsorption, une étude et analyse du cycle de base de Clapeyron associé à cette machine sont nécessaires. Pour ce faire, nous avons établi un modèle numérique basé d'une part sur l'équation d'état du modèle de Dubinin-Astakhov et d'autre part sur certaines considérations visant à assurer une optimisation telles que les propriétés du couple adsorbant/adsorbat choisi, où nous avons utilisé les équations de données expérimentales disponibles dans la littérature.

Le code de calcul élaboré permet d'apprécier l'influence de divers paramètres sur la quantité de froid produite à l'évaporateur et sur le coefficient de performance thermique de la machine:

- L'effet des températures de fonctionnement.
- L'effet des propriétés de l'adsorbeur (sa masse et son matériau de construction).
- L'effet du couple adsorbant/adsorbat.

La modélisation du cycle de base de la machine frigorifique à adsorption a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales, il faut noter en particulier les travaux de: E. Passos et al. [64], R. E. Critoph [50,65], Hu. Jing et R. H. B. Exell [66], Y. Teng et al. [67], G. Cacciola et G. Restuccia [68], K. Sumathy et Li. Zhonghu [6], S. Ülkü [69], A. Mimet [1], E. E. Anyanwu et N. V. Ogueke [70], S. Follin et al. [38,71, 72].

IV. 2. Cycle de base d'une machine frigorifique à adsorption

La machine frigorifique à adsorption fonctionne par cycle. La figure (IV-1) représente le trajet thermodynamique de base d'une telle machine dans le diagramme de Clapeyron ($\ln P, -1/T$). Ce cycle dit idéal, représente l'évolution de l'état de mélange adsorbant/adsorbat contenu dans l'adsorbeur.

Chaque cycle comprend deux phases principales régissant le fonctionnement : une phase de chauffage du mélange adsorbant/adsorbat et une autre de refroidissement du même mélange (figure (IV-2)).

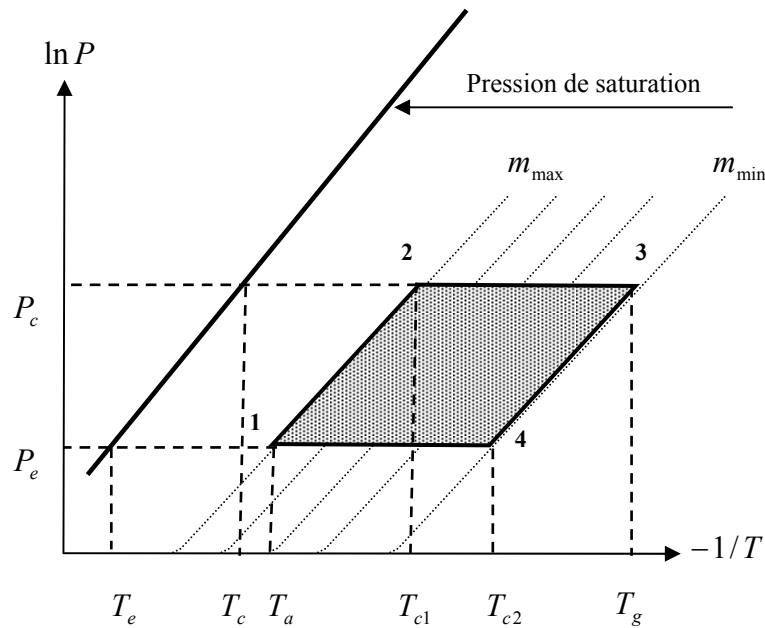


Figure IV-1: Trajet thermodynamique d'un cycle frigorifique de base dans un diagramme de Clapeyron

IV. 2. 1. Phase de chauffage

IV. 2. 1.1. Phase de chauffage isostérique (1 → 2)

Au début du cycle (point 1), le mélange adsorbant/adsorbant est à sa température minimale T_a (température d'adsorption) et à la pression P_e (pression d'évaporation) ; à ce moment, l'adsorbent est isolé. Sous l'effet de chauffage, la pression et la température du mélange augmentent, tandis que la masse totale du réfrigérant adsorbée reste constante le long de la transformation (1 → 2) et égale à m_{\max} . Cette phase de pressurisation s'achève dès que la pression devient égale à celle qui règne dans le condenseur P_c (point 2). La température atteinte est dite température seuil de désorption T_{c1} .

IV. 2. 1.2. Phase de désorption - condensation (2 → 3)

Cette phase commence lorsque la pression du mélange dans l'adsorbent atteint la pression de condensation P_c (pression de saturation correspondante à la température de condensation), l'adsorbent est mis en communication avec le condenseur et la désorption du frigorigène commence, qui se condense dans le condenseur par la suite. L'adsorbent est alors en haute pression et suit l'isobare imposée par le condenseur. Tout en continuant le chauffage, la température du mélange dans l'adsorbent augmente jusqu'à la température maximale

T_g (température de régénération) au point 3, fixée pour le cycle correspondant. Cette phase est généralement appelée régénération car c'est celle qui rend l'adsorbant propice à une nouvelle phase de production frigorifique.

IV. 2. 2. Phase de refroidissement

IV. 2. 2. 1. Phase de refroidissement isostérique (3 → 4)

Par opposition à la première phase, le refroidissement du mélange adsorbant/adsorbant commence au point 3, où 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 4). La masse totale du fluide adsorbé reste constante dans cette phase et est égale à m_{\min} .

IV. 2. 2. 2. Phase d'adsorption - évaporation (4 → 1)

Cette phase est la phase motrice du cycle, pendant laquelle le froid est produit. Au point 4, commence l'évaporation du réfrigérant en produisant le froid dans l'évaporateur. La vapeur produite s'adsorbe de nouveau dans l'adsorbant, jusqu'à ce que la température du mélange adsorbant/adsorbant devienne minimale T_a , fixée pour le cycle correspondant.

Durant la transformation (4 → 1), le système suit l'isobare imposée par l'évaporateur, et qui 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 défini par les quatre températures de fonctionnement :

T_a : Température minimale atteinte par le mélange adsorbant/adsorbant (température d'adsorption).

T_g : Température maximale atteinte par le mélange adsorbant/adsorbant (température de régénération).

T_c : Température de condensation.

T_e : 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.

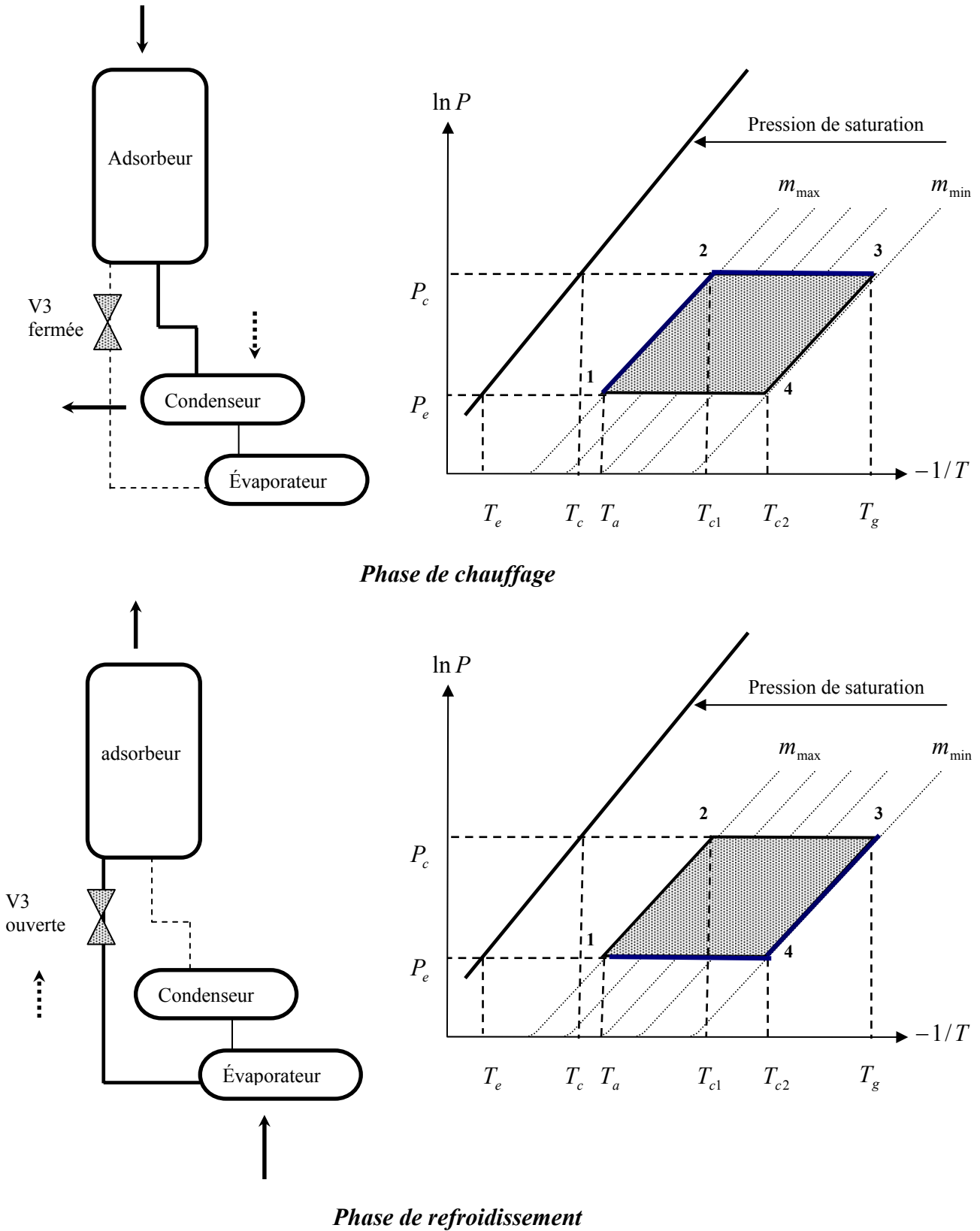


Figure IV-2: Description schématique du cycle intermittent idéal dans un diagramme de Clapeyron ($\ln P, -1/T$)

Un cycle réel s'éloigne un peu de cette description, pour les raisons suivantes:

- Les gradients de température et de concentration existants principalement dans les phases de chauffage et de refroidissement isostérique ((1 → 2) et (3 → 4)) produisent, en fait, plusieurs lignes correspondant aux différentes parties du lit poreux. Pour cette même raison le seuil de désorption ou d'adsorption ne correspond pas exactement à un seul point sur ce diagramme. Ainsi, le concept de pression seuil (au lieu de température seuil) est plus convenable pour la description du cycle réel.
- La pression dans le condenseur et l'évaporateur durant les phases isobares ((2 → 3) et (4 → 1)) est supposée constante. Tandis que dans le cas d'un condenseur à air, l'évolution de la température de condensation aura une allure proche de celle de la température ambiante. En ce qui concerne la pression de l'évaporateur, son évolution dépend également de l'application. Par exemple, si l'on utilise dans la chambre frigorifique un stockage de froid sous forme de chaleur latente, la température d'évaporation sera en principe constante [32].
- La machine réelle ne suit pas un cycle thermodynamique fermé, c'est-à-dire le cycle ne revient pas à son point de départ (point 1) à cause de la présence des pertes thermiques au niveau de l'adsorbent durant les phases de refroidissement.

IV. 3. Détermination des températures seuil du cycle

La définition du cycle thermodynamique d'une machine à adsorption est achevée lorsque les deux points critiques (seuils) de ce cycle sont déterminés et définis. Cependant dans le calcul du coefficient de performance thermique nous n'avons besoin que la température seuil de désorption T_{c1} . Alors que, T_{c2} est plus convenable dans les calculs des performances des pompes à chaleur [68,69].

La température seuil de désorption T_{c1} est définie comme la température 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.

Pour obtenir les relations analytiques entre T_{c1} et T_{c2} avec la température de condensation et d'évaporation, nous devons tenir compte de la supposition de deux isostères pendant les phases (1 → 2) et (3 → 4) (voir la figure IV-1), on obtient :

$$m(T_a, P_e) = m(T_{c1}, P_c) \quad (IV.1)$$

$$m(T_g, P_c) = m(T_{c2}, P_e) \quad (IV.2)$$

En rappelant, que l'équation d'état de l'adsorption est donnée par:

$$m = w_0 \rho_l(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right] \quad (IV.3)$$

Par l'application de l'équation (IV.3) aux équations (IV.1) et (IV.2), on obtient respectivement :

$$\rho_l(T_a) \exp \left[-D \left(T_a \ln \frac{P_s(T_a)}{P_e} \right)^n \right] = \rho_l(T_{c1}) \exp \left[-D \left(T_{c1} \ln \frac{P_s(T_{c1})}{P_c} \right)^n \right] \quad (IV.4)$$

$$\rho_l(T_g) \exp \left[-D \left(T_g \ln \frac{P_s(T_g)}{P_c} \right)^n \right] = \rho_l(T_{c2}) \exp \left[-D \left(T_{c2} \ln \frac{P_s(T_{c2})}{P_e} \right)^n \right] \quad (IV.5)$$

Pour obtenir la température T_{c1} , nous devons résoudre l'équation (IV.4). On donne des valeurs à la température T_{c1} dans un intervalle $]T_a, T_{c1\max}]$, où $T_{c1\max}$ est la valeur maximum de T_{c1} (arbitrairement choisie) et chaque fois, on compare les valeurs de la masse adsorbée calculée correspondante à des valeurs de température données précédemment, à $m(T_a, P_e)$ jusqu'à l'obtention de la valeur de T_{c1} correspondant à $m(T_a, P_e) - m(T_{c1}, P_c) = 0$.

La résolution de l'équation (IV.5) nous donne la température seuil d'adsorption T_{c2} , en utilisant la même procédure que précédemment.

Nous présentons dans les figures (IV-3) et (IV-4) 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 $\rho_l(T)$ du méthanol sont données par. R. C. Weast [47], A. Bejan et A. D. Kraus [48].

La figure (IV-3) montre que T_{c1} est une fonction décroissante de la température d'évaporation T_e et croissante avec la température de condensation 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. En conséquence, si la température d'évaporation T_e diminue la température de désorption T_{c1} augmente.

Une diminution de la température de condensation T_c entraîne une diminution de la pression de saturation dans le condenseur $P_s(T_c) = P_c$, cela implique l'imposition à l'adsorbent des températures plus basses pour atteindre la pression $P_s(T_c) = P_c$, pour que la désorption commence, et par conséquent T_{c1} diminue. L'inverse des remarques faites précédemment est illustré par la figure (IV-4) pour la température seuil d'adsorption T_{c2} .

À partir du diagramme de Clapeyron du cycle (figure IV-1), on peut arriver à l'effet qualitatif de la température d'évaporation et de condensation sur les deux températures seuil du cycle. 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 (IV-5).

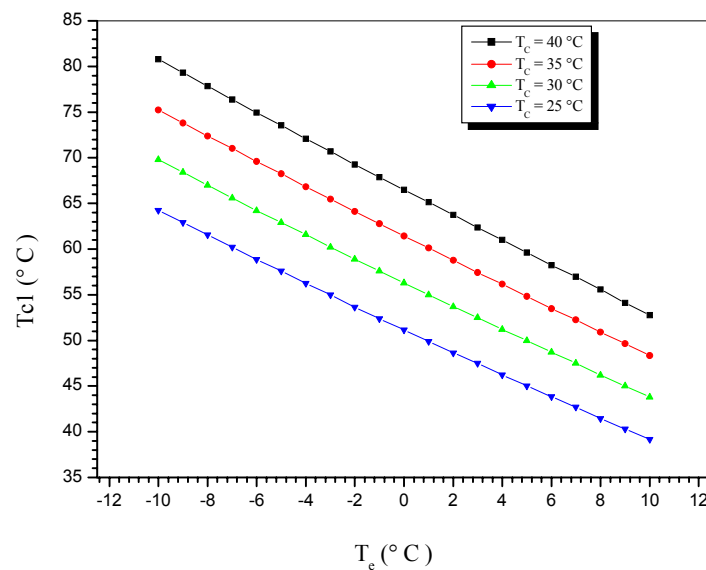


Figure IV-3: Température seuil de désorption en fonction de T_e et T_c ($T_a = 25$ °C)

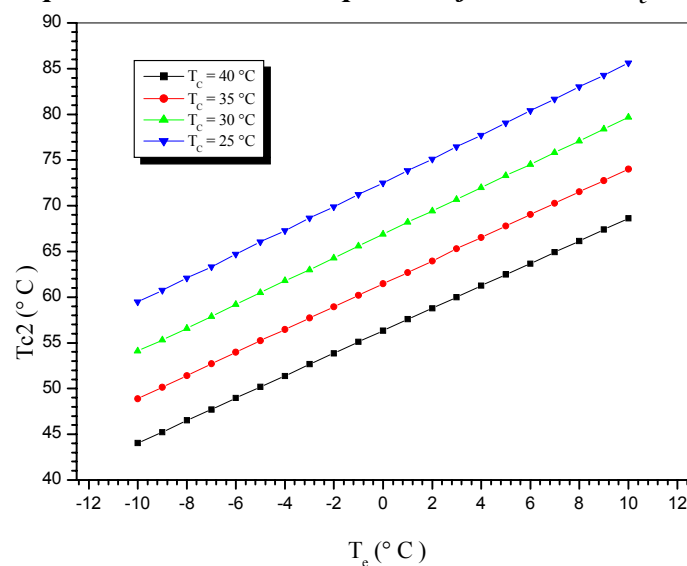


Figure IV-4: Température seuil d'adsorption en fonction de T_e et T_c ($T_g = 105$ °C)

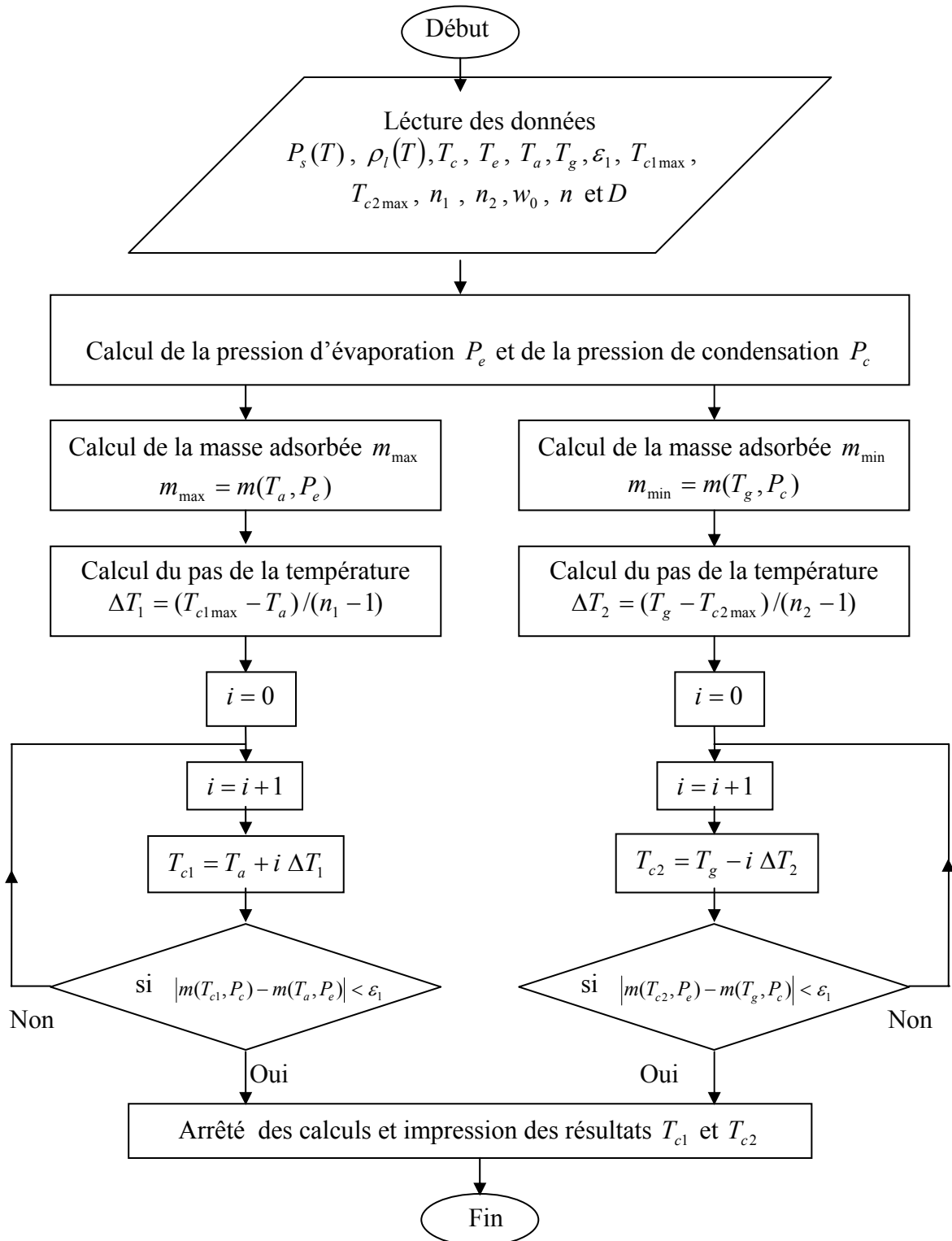


Figure IV-5: Organigramme de calcul des températures seuil de désorption et d'adsorption. $\epsilon_1 = 10^{-6}$ est le critère de convergence; n_1 et n_2 sont respectivement, le nombre de divisions des intervalles $]T_a, T_{c1max}]$ et $]T_g, T_{c2max}]$.

En 1978, L. E. Haseler et al. [73] ont signalé que les quatre températures indiquées par l'intersection de deux isobares et de deux isostères sont simplement reliées par:

$$T_e T_{c1} = T_c T_a \quad (IV.6)$$

$$T_{c2} T_{c1} = T_g T_a \quad (IV.7)$$

Donc,

$$T_{c1} = T_a T_c / T_e \quad (IV.8)$$

$$T_{c2} = T_g T_e / T_c \quad (IV.9)$$

Plus tard, ces deux équations sont reportées par R.E. Critoph [50]. On illustre dans les figures (IV-6) et (IV-7), respectivement, une comparaison entre les valeurs calculées par notre modèle et celles de R. E. Critoph [50] de la température seuil de désorption et de la température seuil d'adsorption en fonction de la température d'évaporation T_e .

Un accord appréciable est observé entre les résultats avec une erreur ne dépassant pas 2.2 °C.

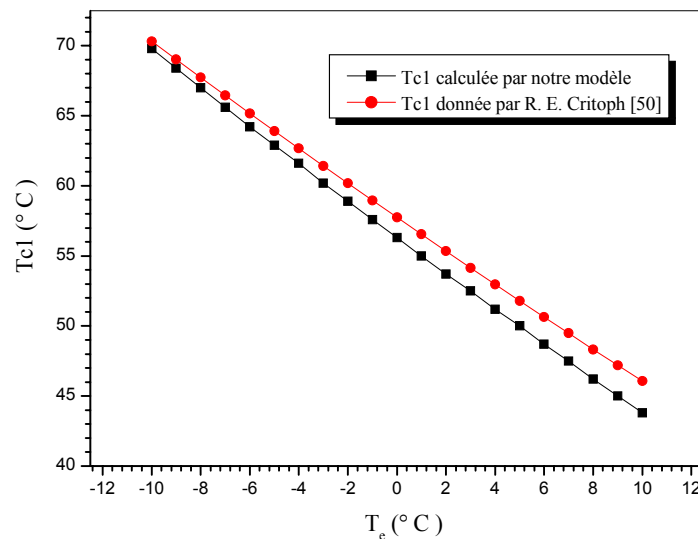


Figure IV-6: Comparaison entre les valeurs calculées par notre modèle et celles de R. E. Critoph [50] de la température seuil de désorption en fonction de T_e ($T_a = 25$ °C et $T_c = 30$ °C)

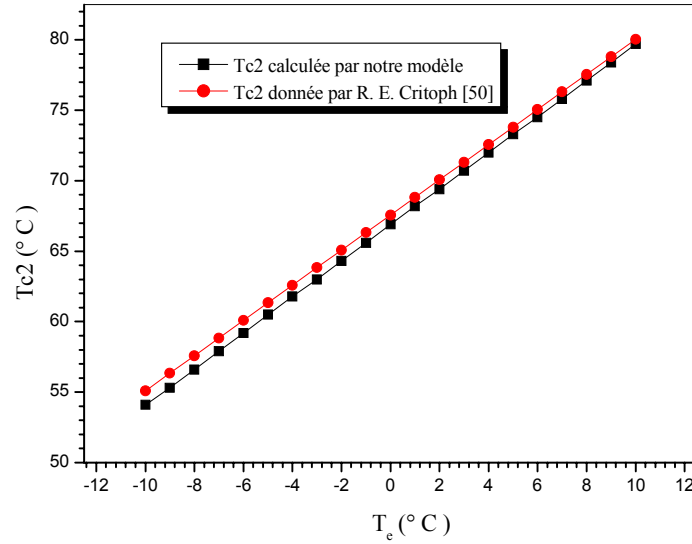


Figure IV-7: Comparaison entre les valeurs calculées par notre modèle et celles de R. E. Critoph [50] de la température seuil d'adsorption en fonction de T_e ($T_c = 30\text{ °C}$ et $T_g = 105\text{ °C}$)

Y. Teng et al. [67] ont utilisé le terme de la température de saturation au lieu de la pression de saturation pour déterminer les deux températures seuil du cycle. L'équation d'état proposée dans ce cas pour décrire d'adsorption était:

$$x(T, T_{sat}) = x_0(T_{sat}) \exp \left[-K \left(\frac{T}{T_{sat}} - 1 \right)^n \right] \quad (\text{IV. 10})$$

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'adsorbant, qui est indépendante de la température.

Donc, la condition de deux isostères devient:

$$x(T_a, T_e) = x(T_{c1}, T_c) \quad (\text{IV. 11})$$

$$x(T_g, T_c) = x(T_{c2}, T_e) \quad (\text{IV.12})$$

Donc, Y. Teng et al. [67] ont abouti à déterminer T_{c1} et T_{c2} analytiquement par les deux équations suivantes, sans le recours à la solution numérique:

$$T_{c1} = T_c \left[1 + \sqrt[n]{\left(\frac{T_a}{T_e} - 1 \right)^n - \frac{1}{k} \ln \frac{x_0(T_e)}{x_0(T_c)}} \right] \quad (\text{IV.13})$$

$$T_{c2} = T_e \left[1 + \sqrt[n]{\left(\frac{T_g}{T_c} - 1 \right)^n - \frac{1}{k} \ln \frac{x_0(T_c)}{x_0(T_e)}} \right] \quad (\text{IV. 14})$$

Alors que, S. Follin et al. [38,71,72] se sont orientés vers la solution numérique car la pression de saturation et la densité de l'adsorbât à l'état adsorbé dépendent de la température.

Une fois que les températures seuil du cycle soient déterminées, il est facile d'effectuer le cycle idéal d'une machine frigorifique à adsorption (voir figure (IV-8)). Le cycle représenté dans cette figure a été réalisé grâce au modèle de Dubinin-Astakhov [45] pour des températures de fonctionnement suivantes: $T_g = 100^\circ\text{C}$, $T_a = T_c = 30^\circ\text{C}$ et $T_e = 0^\circ\text{C}$.

Il est bien clair que la masse adsorbée du méthanol reste constante durant les phases de chauffage et de refroidissement isostériques. Elle égale à 230 g/kg d'adsorbant pendant la phase de chauffage isostérique (cette valeur est déterminée par les conditions de température et de pression du point 1 ou du point 2), et égale à 70 g/kg d'adsorbant pendant la phase de refroidissement isostérique (cette valeur ainsi est déterminée par les conditions de température et de pression du point 3 ou du point 4).

Durant la phase de désorption –condensation la masse adsorbée du méthanol diminue avec l'augmentation de la température et l'inverse durant la phase d'adsorption- évaporation.

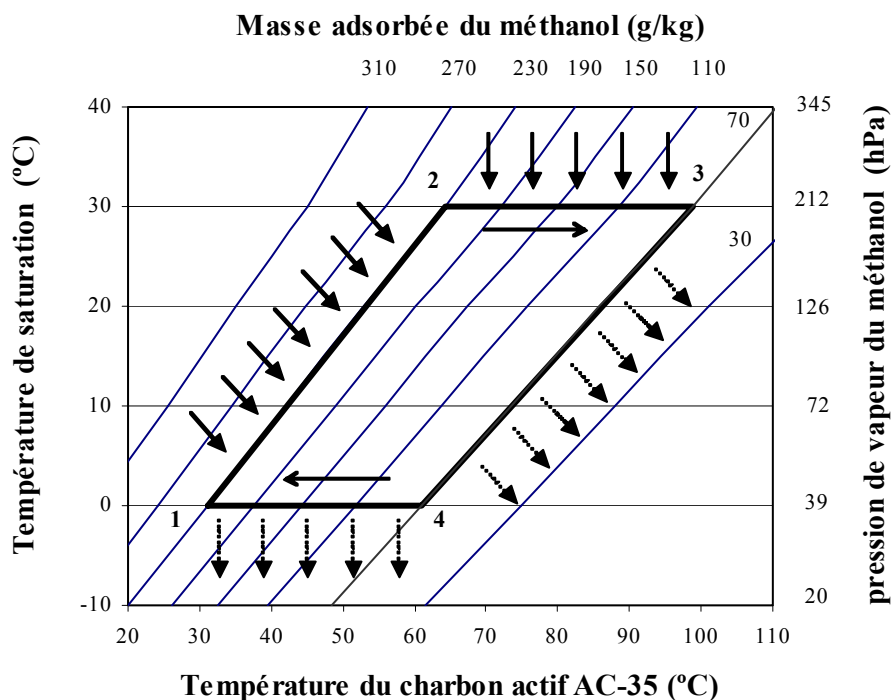


Figure IV-8 : Cycle idéal d'une machine frigorifique à adsorption utilisant le couple charbon actif AC-35/méthanol ($T_g = 100^\circ\text{C}$, $T_a = T_c = 30^\circ\text{C}$ et $T_e = 0^\circ\text{C}$).

IV. 4. Coefficients de performance thermique (COP_{th})

Dans le cadre de l'optimisation 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 [1,32]:

$$COP_{th} = \frac{Q_f}{Q_c} \quad (IV. 15)$$

Q_f est la production frigorifique ou la quantité de froid produite à l'évaporateur.

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

Le COP_{th} calculé dans cette partie est un COP_{th} thermique thermodynamique, c'est-à-dire qu'il prend en compte les bilans sur l'adsorbant, l'adsorbat et les parties métalliques de l'adsorbeur. Mais, 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).

Les quantités de chaleur mises en jeu dans le cycle seront directement calculées par l'intermédiaire de la relation de (D-A), où aucune simplification ne sera effectuée.

IV. 4. 1. Expression de Q_f

La quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f est donnée par [1,32]:

$$Q_f = m_a \Delta m \left[L(T_e) - \int_{T_e}^{T_c} C_{p_l}(T) dT \right] \quad (IV. 16)$$

Le premier terme de cette équation représente la chaleur absorbée pour l'évaporation du réfrigérant à la température d'évaporation T_e .

Le second terme représente la chaleur sensible nécessaire pour amener le condensât de sa température de condensation à celle d'évaporation T_e .

Où: $L(T)$ et $Cp_l(T)$ représentent, respectivement la chaleur latente d'évaporation et la chaleur spécifique de l'adsorbat à l'état liquide.

m_a est la masse de l'adsorbant solide contenue dans l'adsorbeur.

Δm est la masse cyclée de l'adsorbat, calculée comme suit:

$$\Delta m = m_{\max} - m_{\min} = m(T_a, P_e) - m(T_g, P_c) \quad (\text{IV. 17})$$

m_{\max} est la masse adsorbée correspondante à la température d'adsorption T_a et la pression d'évaporation P_e (voir figure IV-1), calculée à l'aide du modèle de Dubinin-Astakhov.

m_{\min} est la masse adsorbée correspondante à la température de régénération T_g et la pression de condensation P_c (voir figure IV-1)), calculée à l'aide du modèle de Dubinin-Astakhov.

IV. 4. 2. Expression de Q_c

L'adsorbeur reçoit l'énergie de la source chaude dont une partie 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.

$$Q_c = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_{des} \quad (\text{IV.18})$$

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 correspondant à la masse de l'adsorbat désorbé.

Dans toute la suite de ce chapitre, nous admettons l'hypothèse d'incompressibilité des liquides et des solides, qui conduit à: $Cp = Cv$.

C_p est la chaleur spécifique à pression constante.

C_v est la chaleur spécifique à volume constant.

IV. 4. 2. 1. Chaleur sensible de l'adsorbant (Q_1)

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:

$$Q_1 = m_a \int_{T_a}^{T_g} Cp_2 dT = m_a Cp_2 (T_g - T_a) \quad (\text{IV.19})$$

m_a est la masse de l'adsorbant solide contenue dans l'adsorbeur.

Cp_2 est la chaleur spécifique de l'adsorbant et $m_a Cp_2$ représente la capacité calorifique de l'adsorbant.

IV. 4. 2. 2. Chaleur sensible des parties métalliques (Q_2)

Q_2 est la chaleur nécessaire pour porter la température des parties métalliques de l'adsorbant de la température T_a à la température T_g , elle est donnée par:

$$Q_2 = m_g \int_{T_a}^{T_g} Cp_w dT = m_g Cp_w (T_g - T_a) \quad (IV. 20)$$

m_g est la masse des parties métalliques de l'adsorbant.

Cp_w est la chaleur spécifique des parties métalliques de l'adsorbant.

$m_g Cp_w$ représente la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbant.

IV. 4. 2. 3. Chaleur sensible de l'adsorbat (Q_3)

Q_3 est la chaleur nécessaire pour chauffer l'adsorbat de la température T_a à la température T_g , elle est donnée par:

$$\begin{aligned} Q_3 &= m_a \int_{T_a}^{T_g} m(T) Cp_l(T) dT \\ &= m_a m_{\max} \int_{T_a}^{T_{c1}} Cp_l(T) dT + m_a \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) Cp_l(T) dT \end{aligned} \quad (IV. 21)$$

$m(T)$ est la masse adsorbée à la température T et à la pression de condensation P_c (phase (2 → 3) de la figure (IV-1)), calculée à l'aide du modèle de Dubinin-Astakhov.

IV. 4. 2. 4. Chaleur de désorption (Q_{des})

La désorption se fait sur le trajet (2 → 3). Aux points 2 et 3 (figure IV-1) correspondent respectivement, les températures T_{c1} et T_g ; la chaleur de désorption est donnée par [1]:

$$Q_{des} = m_a \int_{m_{\max}}^{m_{\min}} q_{st} dm \quad (IV.22)$$

Où : q_{st} est la chaleur isostérique d'adsorption, définie par l'équation (II.36).

Pour calculer l'intégrale de l'équation (IV.22), un changement de variable est nécessaire.

La différentiation de la masse adsorbée donnée par l'équation d'état (IV.3) est [74]:

$$d m = n D m T^n \left(\ln \frac{p_s(T)}{P} \right)^{n-1} \left[d \ln P - \frac{q_{st}}{RT^2} d T \right] \quad (\text{IV. 23})$$

On sait que durant la phase de désorption- condensation (le trajet (2 → 3) de la figure (IV-1)), la pression est constante et égale à la pression de saturation à la température de condensation, par conséquent: $d \ln P = 0$.

Donc, la chaleur de désorption Q_{des} devient :

$$Q_{des} = m_a n D \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P_c} \right)^{n-1} \frac{q_{st}^2}{RT^2} dT \quad (\text{IV. 24})$$

La chaleur totale fournie à l'adsorbeur Q_c devient:

$$Q_c = (m_a C_{p2} + m_g C_{pw})(T_g - T_a) + m_a m_{max} \int_{T_a}^{T_{c1}} C_{p1}(T) dT + m_a \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) C_{p1}(T) dT + m_a n D \int_{T_{c1}}^{T_g} m(T) T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \frac{q_{st}^2}{RT^2} dT \quad (\text{IV. 25})$$

nous présentons dans la figure (IV-9) la répartition de différentes chaleurs fournies au système avec les données suivantes : le couple charbon actif AC-35/méthanol comme couple adsorptif, $m_g = 5 \text{ kg}$ comme masse des parties métalliques de l'adsorbeur ; $m_a = 1 \text{ kg}$ comme masse du charbon actif AC-35 ; le cuivre comme matériaux de construction de l'adsorbeur et les conditions de fonctionnement suivantes: température d'adsorption $T_a = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, température d'évaporation $T_e = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, température de condensation $T_c = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et température de régénération $T_g = 105 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après cette figure, la chaleur de désorption représente 52 % de la chaleur totale fournie au système pendant son chauffage. Cependant, la chaleur sensible utilisée pour le chauffage des parties métalliques de l'adsorbeur représente 30 % et le reste est pour la contribution de la chaleur sensible de l'adsorbant et de l'adsorbat. Donc, presque la moitié de la chaleur fournie au système est utilisée pour la désorption de l'adsorbat. Nous savons que plus cette chaleur est grande moins la machine est efficace. Et ceci l'une des grandes causes de la limitation du coefficient de performance thermique de ce genre de machines $COP_{th} < 0.5$ [61]. Par conséquent, nous essayons toujours de diminuer cette quantité de chaleur et augmenter la masse cyclée durant le cycle pour une production d'une quantité de froid importante au niveau de l'évaporateur.

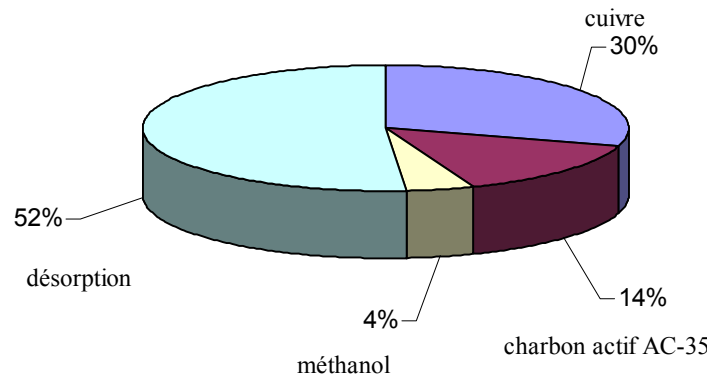


Figure IV-9: Répartition de différentes chaleurs fournies à l'adsorbeur

$(T_a = 25\text{ °C}, T_e = 0\text{ °C}, T_c = 30\text{ °C} \text{ et } T_g = 105\text{ °C})$

IV. 5. Algorithme de calcul

L'algorithme de calcul utilisé dans notre modèle pour le calcul du coefficient de performance thermique, de la quantité de froid produite à l'évaporateur et des différentes chaleurs contribuant au chauffage de l'adsorbeur, est résumé dans l'organigramme de la figure (IV-10).

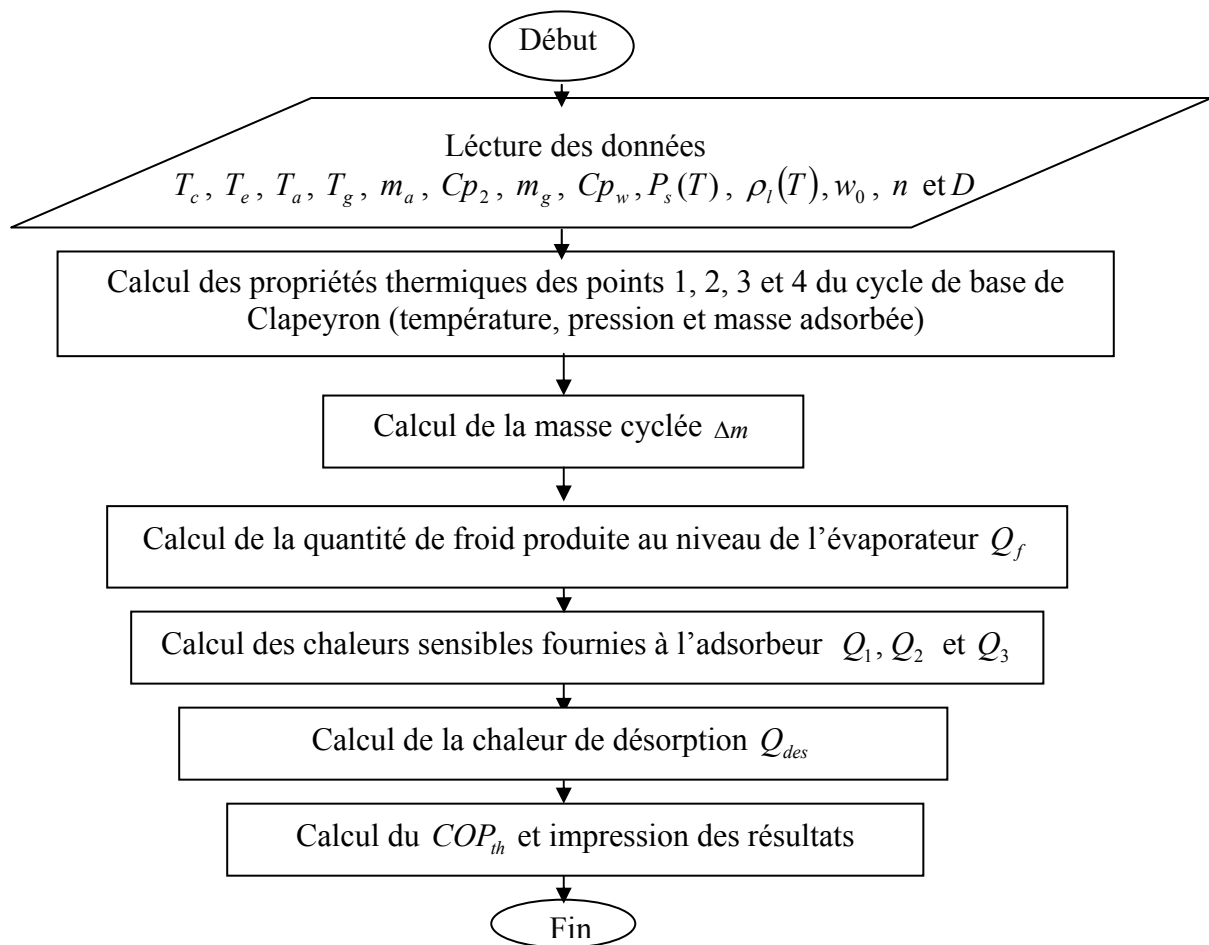


Figure IV-10: Organigramme de calcul du COP_{th}

Les différentes étapes de calcul peuvent se résumer comme suit :

- Entrée de données : les températures de fonctionnement (T_c , T_e , T_a et T_g), les propriétés thermiques des parties métalliques de l'adsorbent, de l'adsorbat et de l'adsorbant doivent être prises comme données fondamentales, ainsi que les paramètres de l'équation de Dubinin-Astakhov.

- Calcul des propriétés thermiques des points 1, 2, 3 et 4 du cycle de base (température, pression et masse adsorbée) en adoptant les considérations suivantes

a) Les phases d'évaporation - adsorption ($4 \rightarrow 1$) et de désorption - condensation ($2 \rightarrow 3$) sont isobariques.

b) Les phases de chauffage ($1 \rightarrow 2$) et de refroidissement ($3 \rightarrow 4$) sont isostériques.

• **Point 1** ($T_1 = T_a$)

- Appel du sous programme de calcul de la pression de saturation de l'adsorbat $P_1 = P_e = P_s(T_e)$.

- Appel du sous programme de calcul de la masse adsorbée $m_1 = m_{\max} = m(T_a, P_e)$.

• **Point 2**

- Appel du sous programme de calcul de la pression de saturation de l'adsorbat $P_2 = P_c = P_s(T_c)$.

- Appel du sous programme de calcul de la température de désorption T_{c1} par la condition d'isostérité ($m_2 = m_1 = m_{\max}$); $T_2 = T_{c1} = T(P_c, m_1)$.

• **Point 3** ($T_3 = T_g$); $P_3 = P_2 = P_c$ suite à la condition d'isobarité.

- Appel du sous programme de calcul de la masse adsorbée $m_3 = m(T_g, P_c)$

• **Point 4** $P_4 = P_1 = P_e$; $m_4 = m_3$ suite à la condition d'isostérité.

- Appel du sous programme de calcul de la température seuil d'adsorption T_{c2} ; $T_4 = T_{c2} = T(P_e, m_3)$.

- Calcul de la masse cyclée $\Delta m = m_{\max} - m_{\min} = m(T_a, P_e) - m(T_g, P_c)$.

- Calcul de la quantité de froid produite au niveau de l'évaporateur Q_f .

* Appel du sous programme de calcul des intégrales selon la méthode des trapèzes.

- Calcul des chaleurs sensibles fournies à l'adsorbent Q_1, Q_2 et Q_3 .

- Calcul de la chaleur totale de désorption.

* Appel du sous programme de calcul de la masse adsorbée selon le modèle de Dubinin-Astakhov.

* Appel du sous programme de calcul de la chaleur isostérique d'adsorption selon le modèle de Dubinin-Astakhov.

* Appel du sous programme de calcul des intégrales selon la méthode des trapèzes.

- Calcul du coefficient de performance thermique COP_{th} .

L'enchaînement des calculs est répété en faisant varier les données initiales pour obtenir les résultats suivants:

IV. 6. Résultats et discussions

Cette partie présente 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:

IV. 6. 1. L'influence des températures de fonctionnement

Ce paragraphe rend compte de la sensibilité de trois quantités du cycle: Q_c , Q_f et COP_{th} aux températures de fonctionnement T_g , T_c , T_e et T_a , respectivement:

Dans ce qui suit dans ce paragraphe, nous admettons les données suivantes: le couple charbon actif AC-35/méthanol comme couple adsorptif, le cuivre comme matériaux de construction de l'adsorbent et $m_g = 5 \text{ kg}$ sa masse et $m_a = 1 \text{ kg}$ comme masse de l'adsorbant. La chaleur spécifique de l'adsorbant et de l'adsorbent sont respectivement : $Cp_2 = 920 \text{ KJ/kg K}$ [49] et $Cp_w = 380 \text{ KJ/kg K}$. Les estimations de la pression de vapeur saturante, de la chaleur spécifique et la chaleur latente du méthanol sont données par R. C. Weast [47] et A. Bejan, A. D. Kraus [48].

IV. 6. 1. 1. L'influence de la température de régénération

Rappelons que 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. De ce fait, la gamme de sa variation est beaucoup plus grande que les autres températures de fonctionnement du cycle. Donc, cette température a l'effet le plus important sur la performance du système.

En fixant la température d'adsorption $T_a = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, la température de condensation $T_c = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, la température d'évaporation $T_e = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ et en faisant varier T_g .

Nous présentons dans la figure (IV-11) la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_g . Le COP_{th} croît avec T_g jusqu'à un maximum atteint pour une température optimale notée T_{gmax} égale à 105 °C. 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 charbon actif AC-35, la température des parties métalliques de l'adsorbeur et la température du méthanol, néanmoins la masse du méthanol désorbée m_{min} devient de plus en plus faible (voir figure IV-12), où la chaleur fournie au système Q_c augmente plus que la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f [1] (voir figure IV-13).

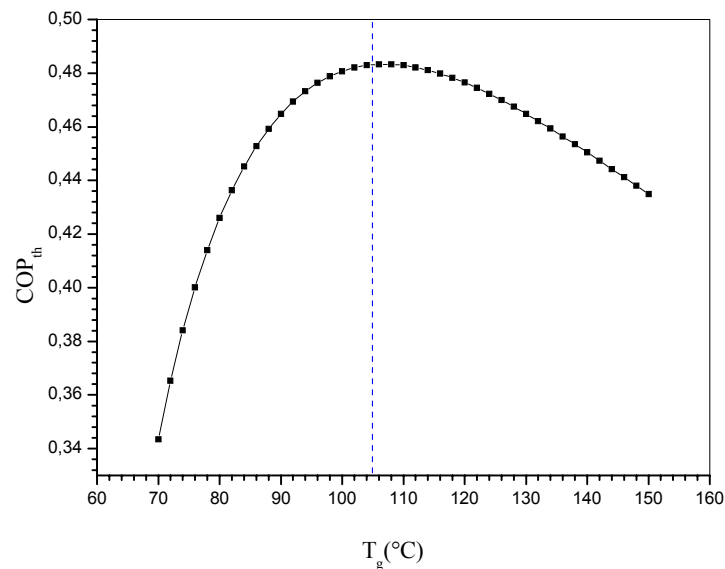


Figure IV-11: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_g ($T_a = 25$ °C, $T_c = 30$ °C, $T_e = 0$ °C et $m_g = 5$ kg)

Selon la figure (IV-12) la masse désorbée du méthanol m_{min} est devenu plus faible pour les grandes valeurs de T_g . D'après l'équation (IV. 17), 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 (figure IV-13).

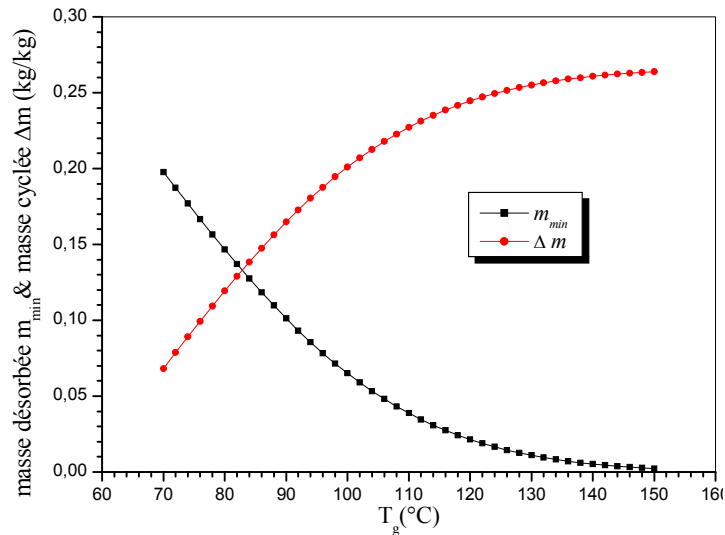


Figure IV-12: Variation de la masse désorbée m_{min} et la masse cyclée Δm en fonction de la température de régénération T_g ($T_a = 25$ °C , $T_c = 30$ °C , $T_e = 0$ °C et $m_g = 5$ kg)

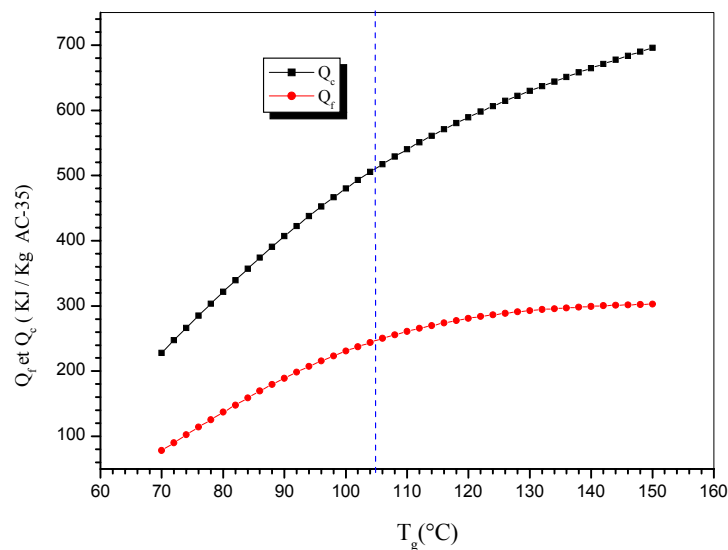


Figure IV-13: Variation de la chaleur totale fournie à l'adsorbent Q_c et la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f en fonction de la température de régénération T_g ($T_a = 25$ °C , $T_c = 30$ °C , $T_e = 0$ °C et $m_g = 5$ kg)

Nous présentons dans la figure (IV-14) 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 le moins effet sur la chaleur sensible utilisée pour le chauffage de l'adsorbant 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'adsorbent n'est pas négligeable.

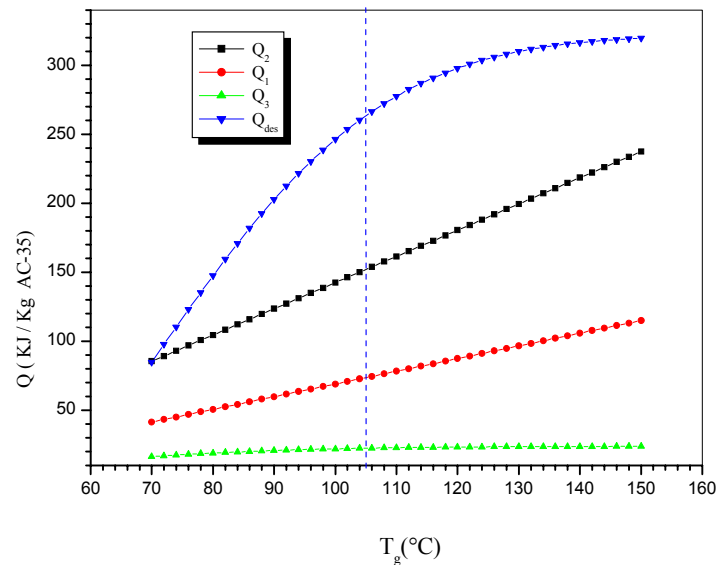


Figure IV-14: Variation des différentes chaleurs sensibles et de la chaleur de désorption en fonction de la température de régénération T_g
 ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

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. [64], Hu. Jing et R. H. B. Exell [66], A. Mimet [1], Y. Teng et al. [67], Y. Liu et K. C. Leong [75] et ceux expérimentaux de K. Sumathy et Li. Zhongfu [6] et Y. Z. Lu et al. [76].

Parmi ces résultats, nous représentons dans la figure (IV-15) les résultats numériques trouvés par E. Passos et al. [64], 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. Il apparaît nettement sur ce figure 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 [1]. D'une façon générale, nous la choisissons pour obtenir une grande quantité de masse cyclée à des niveaux les plus bas de T_g , limitée par 150 °C où le méthanol se décompose à partir de cette température et le processus d'adsorption est bloqué [6,44].

Dans une machine frigorifique solaire à adsorption, T_g dépend de la météorologie donnée par le rayonnement solaire disponible et des propriétés du collecteur solaire [32,65]. L'utilisation d'une bonne couche sélective ou d'un système à concentration du rayonnement solaire va aussi dans le sens d'augmenter T_g [32].

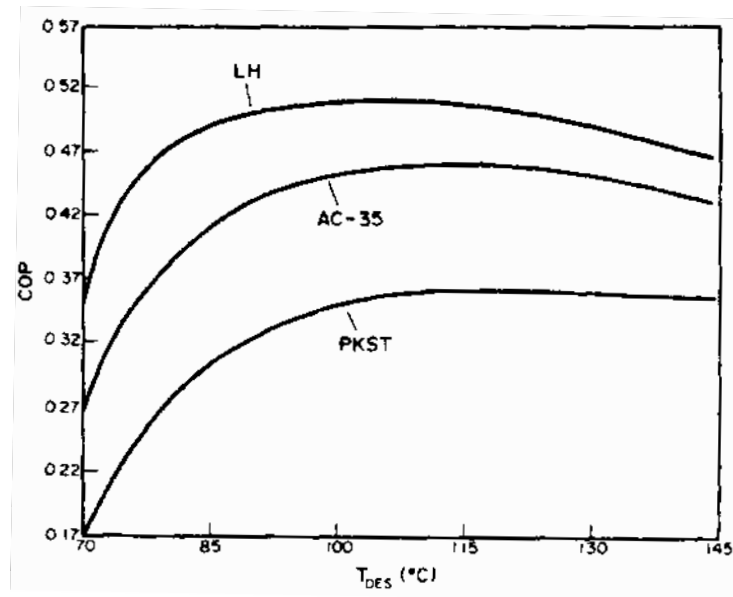


Figure IV-15: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_g pour trois couples du charbon actif/méthanol ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $T_e = -5\text{ °C}$) présentée par E. Passos et al. [64]

Le coefficient de performance thermique du cycle idéal à adsorption est toujours inférieur à celui du cycle de Carnot COP_c [65] qui fonctionne par les quatre températures caractéristiques du cycle idéal T_g , T_c , T_e et T_a . À titre d'exemple, pour $T_a = 25\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$ et $T_g = 105\text{ °C}$, le coefficient de performance thermique COP_{th} égale à 0,48 et le coefficient de performance de Carnot COP_c égale à 2,17. Tout en sachant que le COP_c pour une machine quadritherme idéale fonctionnant comme réfrigérateur est donné par [32]:

$$COP_c = (1 - T_c / T_g) / (T_a / T_e - 1) \quad (IV.26)$$

Le rapport entre le coefficient de performance thermique COP_{th} et celui de Carnot COP_c s'appelle le rendement exergetique η du cycle, ce dernier est moins que 0,2 [63].

IV. 6. 1. 2. L'influence de la température de condensation

Les figures (IV-16) et (IV-17) montrent l'effet de la température de condensation respectivement, sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et sur le coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de la température de régénération T_g .

En fixant $T_a = 25\text{ °C}$ et $T_e = 0\text{ °C}$ et en faisant varier T_g et T_c . Le COP_{th} du système diminue avec l'augmentation de la température de condensation T_c , ceci peut être interprété par le fait

que l'augmentation de T_c entraîne une augmentation de la pression de saturation à cette température $P_s(T_c)$. Donc, la masse désorbée du méthanol $m(T_g, P_s(T_c))$ augmente, impliquant une diminution de la masse cyclée donnée par l'équation (IV.17) et par conséquent, une diminution de la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le COP_{th} du système.

D'après le diagramme de Clapeyron du cycle (figure (IV-1)), il est facile de remarquer que pour une valeur fixée de T_g , la masse désorbée m_{min} augmente pour les grandes valeurs de T_c .

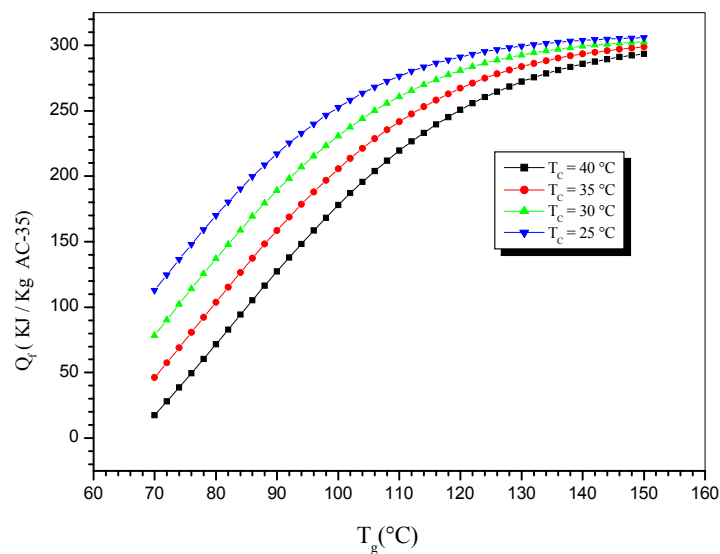


Figure IV-16: Influence de la température de condensation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

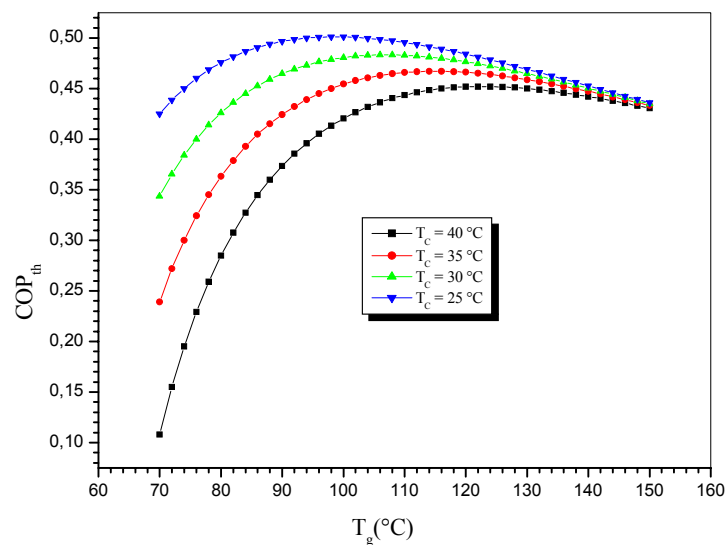


Figure IV-17: Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance thermique COP_{th} ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

Dans le but d'analyser l'effet de T_c sur les différentes chaleurs sensibles Q_1 , Q_2 , Q_3 et la chaleur de désorption Q_{des} , en fixant les températures $T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$ et $T_g = 105\text{ °C}$ et en faisant varier T_c .

D'après la figure (IV-18), qui représente cet effet, nous constatons 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 plus faible sur la chaleur sensible utilisée pour le chauffage de l'adsorbat Q_3 . Par contre, son influence est sensiblement sur la chaleur nécessaire pour la désorption du méthanol Q_{des} . Où l'augmentation de T_c entraîne une diminution de Q_{des} , du fait que Q_{des} est directement proportionnelle à la masse cyclée Δm . Enfin, on peut dire que l'augmentation de T_c entraîne une diminution de la chaleur totale fournie à l'adsorbeur Q_c .

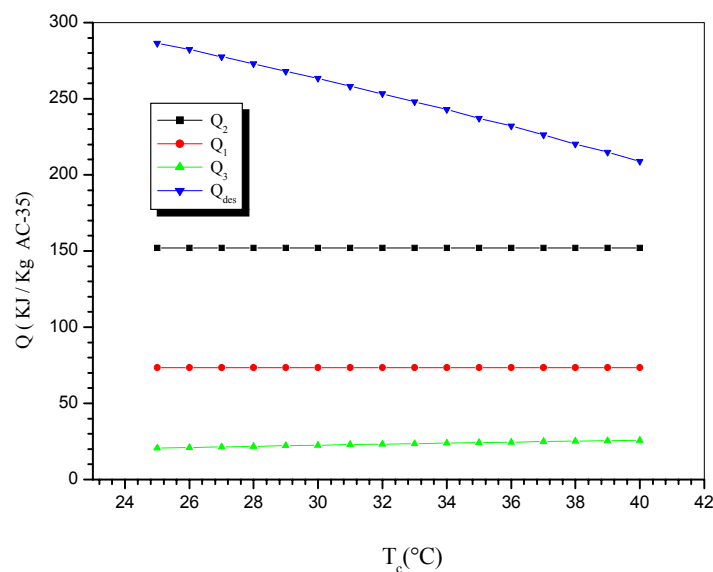


Figure IV-18: Influence de la température de condensation sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_g = 105\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

Plusieurs études numériques et expérimentales ont été citées concernant l'effet de la température de condensation sur la performance COP_{th} , citons:

En 1988, R. E. Critoph [50] 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: $T_a = T_c = 25^\circ C$, $T_e = -10^\circ C$ et $70^\circ C < T_g < 140^\circ C$.

Plus tard, en 1989, R. E. Critoph [65] a utilisé le couple charbon actif 610/ammoniac, et a conclu les mêmes remarques mais, avec des conditions de fonctionnement différentes ($25^\circ C < T_a$, $T_c < 50^\circ C$, $T_e = -5^\circ C$ et $70^\circ C < T_g < 140^\circ C$).

Hu. Jing et R. H. B. Exell [66] ont effectué une étude numérique comparative entre une série des adsorbants (MD6070, MD5060, 207E4, LSZ30, LSZ40 et charbon inactif) avec le méthanol comme adsorbat. L'équation de Dubinin-Astakhov basée sur des données expérimentales est utilisée dans le calcul du COP_{th} . Les résultats présentés ont été examinés sous les conditions de fonctionnement suivantes: $T_e = -10^\circ C$ ou $T_e = 0^\circ C$, $70^\circ C < T_g < 150^\circ C$ et T_c a pris les trois valeurs suivantes ($25^\circ C$, $35^\circ C$ et $50^\circ C$).

G. Cacciola et G. Restuccia [68] ont présenté une analyse thermodynamique détaillée des cycles à adsorption simples et avec régénération, partant de données expérimentales sur l'équilibre d'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.

A. Mimet [1] a présenté un modèle numérique détaillé pour calculer le COP_{th} utilisant le couple charbon actif BPL/ammoniac et a testé l'effet de T_c pour des conditions de fonctionnement suivantes: $T_e = 0^\circ C$, $T_a = 20^\circ C$ et $m_g = 19\text{ kg}$.

Y. Liu et K. C. Leong [75] ont effectué une étude numérique sur l'effet des conditions de fonctionnement sur la performance thermique d'un système de refroidissement d'adsorption basé sur le couple zéolithe/eau. Les transferts de chaleur et de masse sont pris en considération, utilisant le modèle de LDF pour décrire le transfert de masse. L'échauffement de l'adsorbent dans ce cas est effectué par une circulation d'un fluide caloporteur. L'effet de la température de condensation a été démontré avec succès pour des conditions de fonctionnement suivantes: $T_e = 6^\circ C$, $T_a = 45^\circ C$ et $T_g = 200^\circ C$.

L'examen des résultats expérimentaux de K. Sumathy et Li. Zhongfu [6] illustrés dans la figure (IV-19) montre qu'ils sont en concordance avec les résultats de la simulation de notre modèle. Cependant, le couple adsorptif utilisé était le charbon actif CHK-3/méthanol, sous les conditions

de fonctionnement suivantes: $T_a = 35\text{ °C}$, $T_e = -10\text{ °C}$ et trois valeurs de T_c (30 °C , 35 °C et 40 °C).

Les résultats de simulation de R. E. Critoph [77] représentés par la figure (IV-20) éclaircissent également l'effet de T_c pour le couple charbon/ammoniac pour ($T_e = -5\text{ °C}$, $T_a = T_c$) et confirment la validité de notre modèle de simulation.

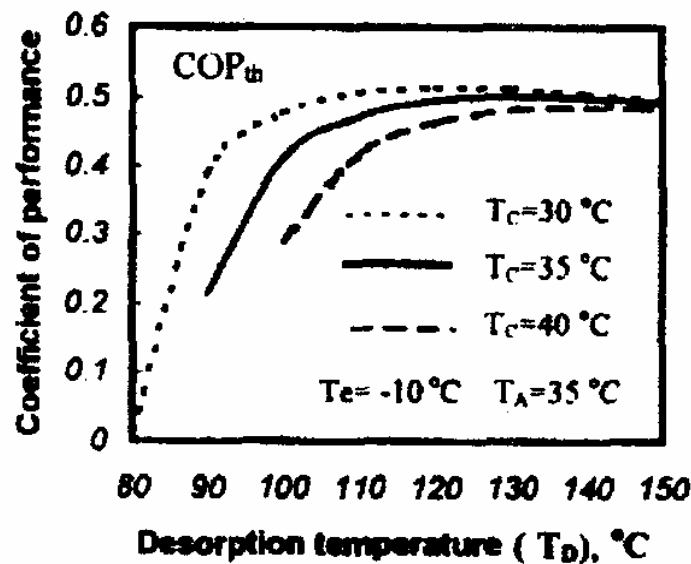


Figure IV-19: Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance thermique selon K. Sumathy et Li. Zhongfu [6] pour le couple charbon actif CHK-3/méthanol ($T_a = 35\text{ °C}$ et $T_e = -10\text{ °C}$)

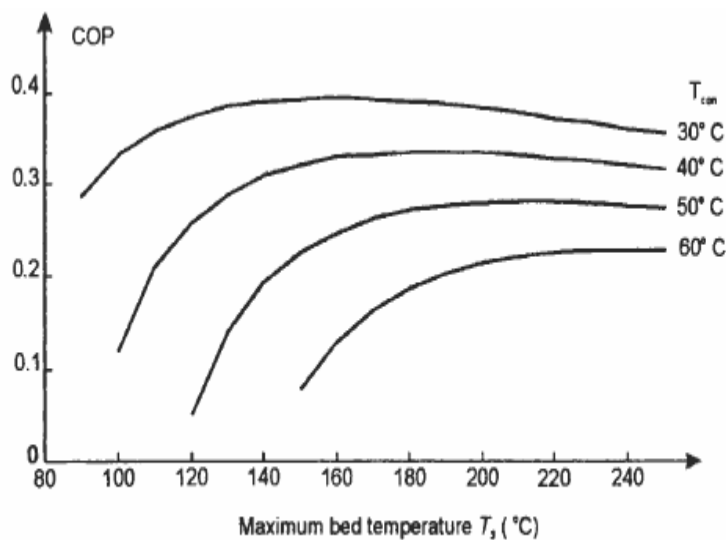


Figure IV-20: Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance thermique selon R. E. Critoph [77] pour le couple charbon/ammoniac ($T_a = T_c$ et $T_e = -5\text{ °C}$)

Dans le cas d'une machine frigorifique solaire à adsorption, il est difficile de fixer certaines conditions, telle que la température du condenseur. Cette dernière dépend de plusieurs facteurs aléatoires liés au type du climat du site d'application et cela est valable pour un condenseur à air que pour un condenseur à eau [32]. Donc, T_c pour un condenseur à air ne peut être inférieure à la température ambiante [50,65].

IV. 6. 1. 3. L'influence de la température d'évaporation

L'influence de la température d'évaporation T_e sur le COP_{th} et Q_f est effectuée, en fixant les températures $T_a = 25\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et en faisant varier T_g et T_e .

Les figures (IV-21) et (IV-22) montrent respectivement, le comportement de Q_f et COP_{th} comme fonctions de T_g et T_e .

En effet, l'augmentation de la température d'évaporation T_e implique que la pression de saturation à cette température $P_s(T_e)$ augmente. Donc, la masse adsorbée du méthanol $m(T_a, P_s(T_e))$ augmente, impliquant une augmentation de la masse cyclée donnée par l'équation (IV.17) et par conséquent, une augmentation de la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le COP_{th} du système. Il est facile de vérifier l'effet qualitatif de l'augmentation de T_e d'après le diagramme de Clapeyron (figure IV-1).

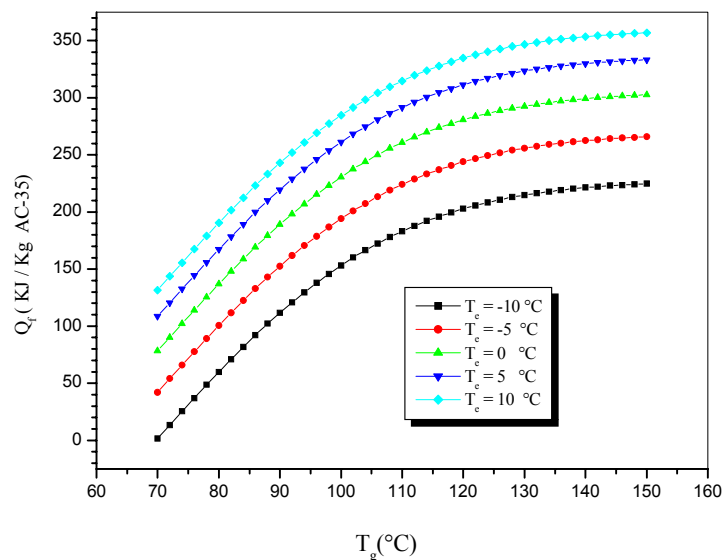


Figure IV-21: Influence de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

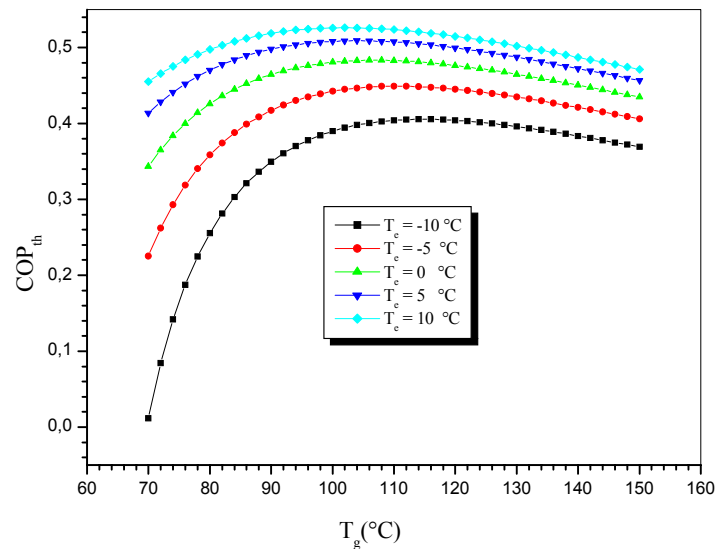


Figure IV-22: Influence de la température d'évaporation sur le coefficient de performance thermique COP_{th} ($T_a = 25$ °C, $T_c = 30$ °C et $m_g = 5$ kg)

D'après la figure (IV-23), qui représente l'influence de la température d'évaporation sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption. En fixant les températures ($T_a = 25$ °C, $T_c = 30$ °C et $T_g = 105$ °C) et en faisant varier T_e .

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'adsorbant Q_3 est négligé devant celui de la chaleur de désorption du méthanol Q_{des} . Où, l'augmentation de T_e conduit à une augmentation de Q_{des} et cela est prévue par la relation entre la masse cyclée Δm et Q_{des} (équation (IV. 22)).

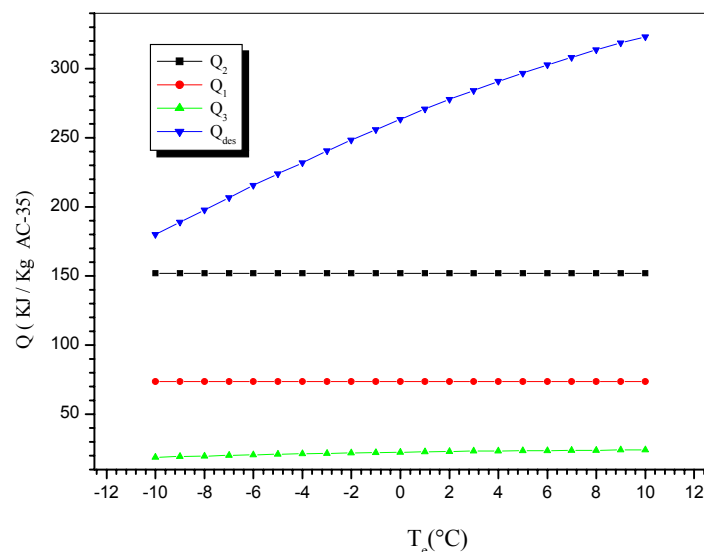


Figure IV-23: Influence de la température d'évaporation sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption ($T_a = 25$ °C, $T_g = 105$ °C, $T_c = 30$ °C et $m_g = 5$ kg)

Un bon accord est observable entre les résultats obtenus de la simulation de notre modèle et d'autres obtenus par plusieurs auteurs, à propos de l'effet de la température d'évaporation sur la performance des machines frigorifiques à adsorption tels que les travaux suivants:

R. E. Critoph [50, 65] a montré que le COP_{th} est une fonction croissante de la température d'évaporation pour deux types du couple : le couple charbon actif AC-35/ méthanol et sous les conditions de fonctionnement ($T_a = T_c = 35\text{ °C}$ et $-20\text{ °C} < T_e < 10\text{ °C}$) et le couple charbon actif 610/ammoniac et sous les conditions de fonctionnement suivantes ($T_a = T_c = 30\text{ °C}$ et $-10\text{ °C} < T_e < 10\text{ °C}$).

Hu. Jing et R. H. B. Exell [66] ont testé la variation de T_e sur le COP_{th} 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_c a pris les valeurs 25 °C , 35 °C et 50 °C).

Pour éclaircir l'effet de T_e , A. Mimet [1] a utilisé un modèle détaillé prenant en considération la chaleur nécessaire pour le chauffage de l'adsorbeur, utilisant le couple charbon actif BPL /ammoniac, sous les conditions de fonctionnement ($T_a = 20\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $m_g = 10\text{ kg}$).

Y. Liu et K. C. Leong [75] ont proposé un modèle mathématique qui tient compte de la cinétique de transfert de chaleur et de masse dans le matériau adsorbant. Ce modèle est basé d'une part sur le modèle LDF pour décrire le transfert de masse, et d'autre part sur le modèle de Langmuir pour décrire l'adsorption de l'eau sur la zéolithe Nax. Les conditions de fonctionnement étaient ($T_a = T_c = 45\text{ °C}$, $T_g = 200\text{ °C}$ et $-8\text{ °C} < T_e < 17\text{ °C}$).

Y. Teng et al. [67] ont abouti aux mêmes remarques de la variation de Q_f et COP_{th} en fonction de T_e , pour $T_a = T_c = 30\text{ °C}$, utilisant le couple charbon actif YK/méthanol. Ces résultats sont illustrés dans les figures (IV-24) et (IV-25), et montrent qu'ils sont en concordance avec ceux de la simulation de notre modèle.

Généralement, T_e dépend du but d'application [50]. À titre d'exemple, pour le cas de la fabrication de glace, T_e peut être d'environ -10 °C ; pour le conditionnement de l'air et le stockage de vaccins T_e peut être augmentée, respectivement à 5 °C et 8 °C .

R. E. Critoph [50] a donné quelques combinaisons entre le but d'application et les températures typiques de cycle (voir tableau IV-1).

Application	Température ambiante	T_e (°C)	T_a (°C)	T_{cl} (°C)
Congélation	Modérée chaude	- 20	25	78
		- 20	45	126
Fabrication de glace	Modérée chaude	- 10	25	65
		- 10	45	112
Conditionnement de l'air	Modérée chaude	5	25	46
		5	45	91

Tableau IV-1: Températures typiques du cycle [50]

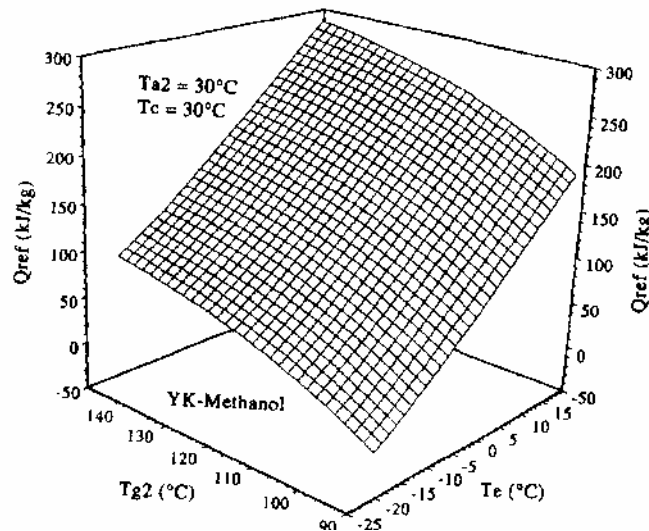


Figure IV-24: Influence de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur selon Y. Teng et al. [67] pour le couple charbon actif YK/méthanol ($T_a = T_c = 30$ °C)

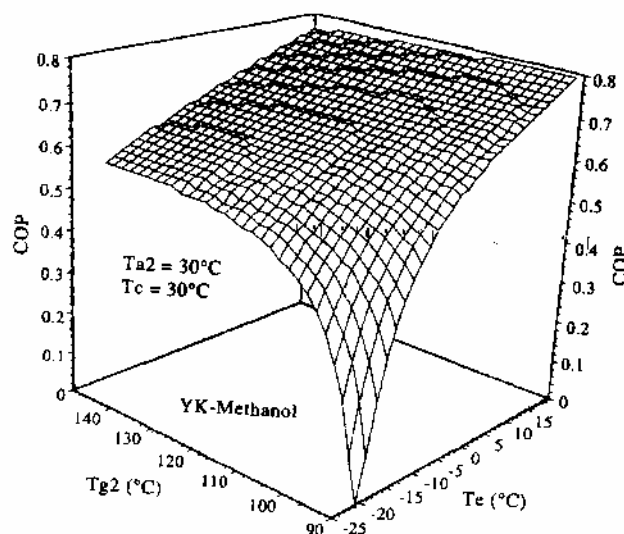


Figure IV-25: Influence de la température d'évaporation sur le coefficient de performance thermique selon Y. Teng et al. [67] pour le couple charbon actif YK/méthanol ($T_a = T_c = 30$ °C)

IV. 6. 1. 4. L'influence de la température d'adsorption

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} est illustrée respectivement, par les figures (IV-26) et (IV-27). En maintenant les températures ($T_e = 0^\circ C$ et $T_c = 30^\circ C$) constantes et en faisant varier T_g et T_a .

L'augmentation de la température d'adsorption entraîne une diminution du COP_{th} et Q_f . En effet, la relation de la masse adsorbée selon le modèle de Dubinin –Astakhov montre qu'en diminuant T_a , la masse adsorbée correspondant à cette température et la pression de saturation à la température d'évaporation $m(T_a, P_s(T_e))$ augmente. Par conséquent la masse cyclée augmente, ce qui entraîne une augmentation du COP_{th} et Q_f .

Ce comportement peut être facilement vérifié par le diagramme de Clapeyron (figure IV-1).

Donc, on intresse toujours à commencer le cycle correspondant d'une machine frigorifique à adsorption par une température la plus basse possible, de sorte que la forte masse adsorbée m_{max} soit aussi haute que possible, ceci maximise la masse cyclée [50, 78].

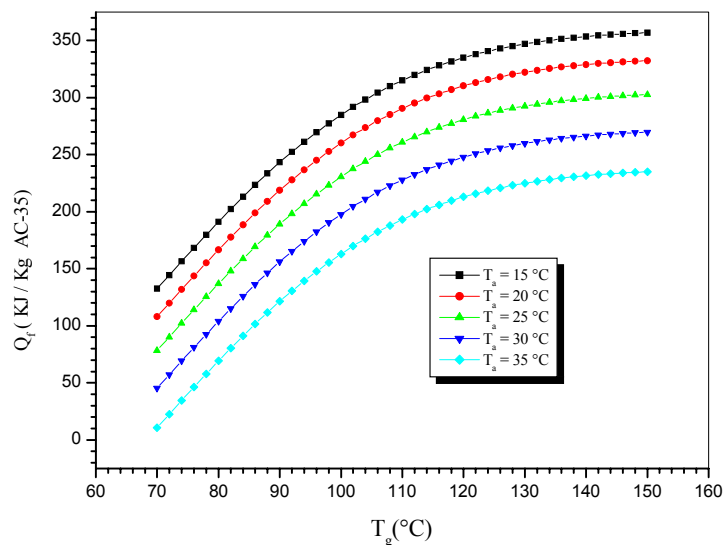


Figure IV-26: Influence de la température d'adsorption sur la quantité de froid produite à l'évaporateur ($T_e = 0^\circ C$, $T_c = 30^\circ C$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

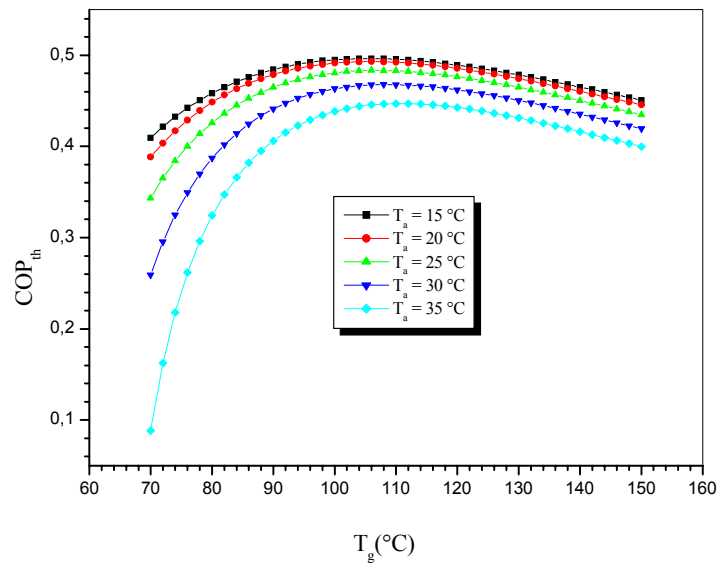


Figure IV-27: Influence de la température d'adsorption sur le coefficient de performance thermique COP_{th} ($T_e = 0$ °C, $T_c = 30$ °C et $m_g = 5$ kg)

A propos de l'effet de T_a sur les différentes chaleurs sensibles Q_1, Q_2, Q_3 et la chaleur de désorption Q_{des} . La figure (IV-28) 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 , les parties métalliques de l'adsorbeur Q_2 et l'adsorbat Q_3 . Par contre, elle induit une forte diminution de la chaleur de désorption du méthanol Q_{des} .

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

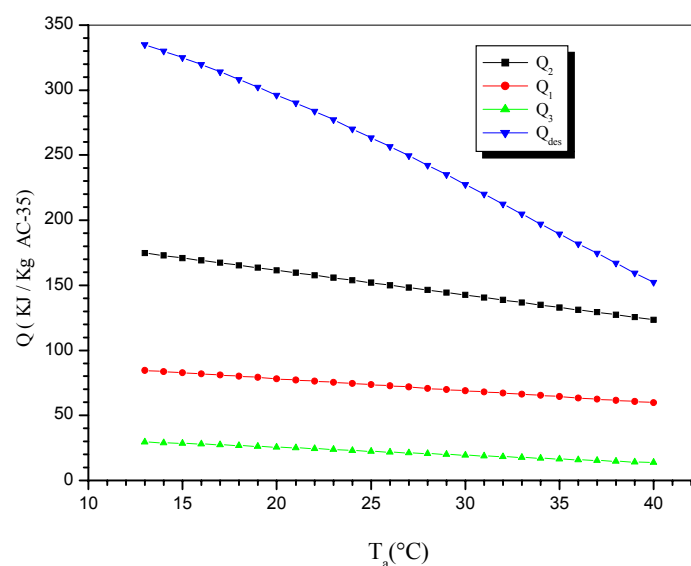


Figure IV-28: Influence de la température d'adsorption sur les différentes chaleurs sensibles et la chaleur de désorption ($T_e = 0$ °C, $T_g = 105$ °C, $T_c = 30$ °C et $m_g = 5$ kg)

Très peu d'études ont été faites sur l'effet de la température d'adsorption, car la plupart des modèles cités dans la littérature ont supposé que cette température est égale à celle de condensation. Donc, son effet n'apparaît pas explicitement. Néanmoins, les résultats expérimentaux de K. Sumathy et Li. Zhongfu [6] représentent bien son effet sur la performance pour couple charbon actif CHK-3/méthanol. Ces résultats sont représentés dans la figure (IV-29) et montrent bien qu'ils sont en concordance avec ceux de la simulation de notre modèle.

Dans l'application de la réfrigération solaire, la température d'adsorption est souvent gouvernée par la température ambiante [50], elle dépend également de la construction de la machine [32], qui peut favoriser le refroidissement nocturne. Pour aboutir cette condition certaines modifications ont été faites, par exemple: l'utilisation des volets d'aération [79,10,12] et enlèvement des couvertures TIM (Transparent Insulation Material) du réacteur solaire [14,44, 80].

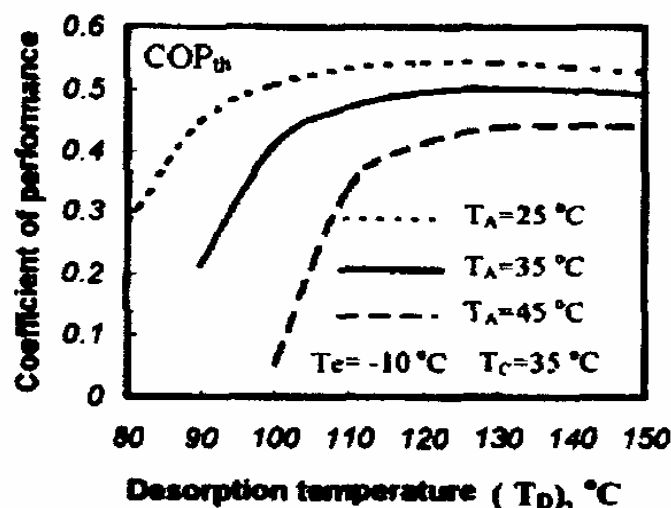


Figure IV-29: Influence de la température d'adsorption sur le coefficient de performance thermique selon K. Sumathy et Li. Zhongfu [6] pour le couple charbon actif CHK-3/méthanol ($T_c = 35$ °C, $T_e = -10$ °C)

IV. 6. 2. L'influence des propriétés de l'adsorbent

IV. 6. 2. 1. L'influence de la masse des parties métalliques de l'adsorbent

Nous présentons dans la figure (IV-30) l'effet de la masse des parties métalliques de l'adsorbent sur la répartition de différentes chaleurs fournies à l'adsorbent, utilisant le cuivre comme matériau de construction de l'adsorbent et sous les conditions de fonctionnement suivantes:

($T_a = 25$ °C, $T_e = 0$ °C, $T_c = 30$ °C et $T_g = 105$ °C). Il est bien clair d'après cette figure que plus la masse de l'adsorbent est élevée, plus la contribution de la chaleur sensible utilisée pour le

chauffage de ses parties métalliques augmente, et cela entraîne une augmentation de la chaleur totale fournie à l'adsorbeur Q_c .

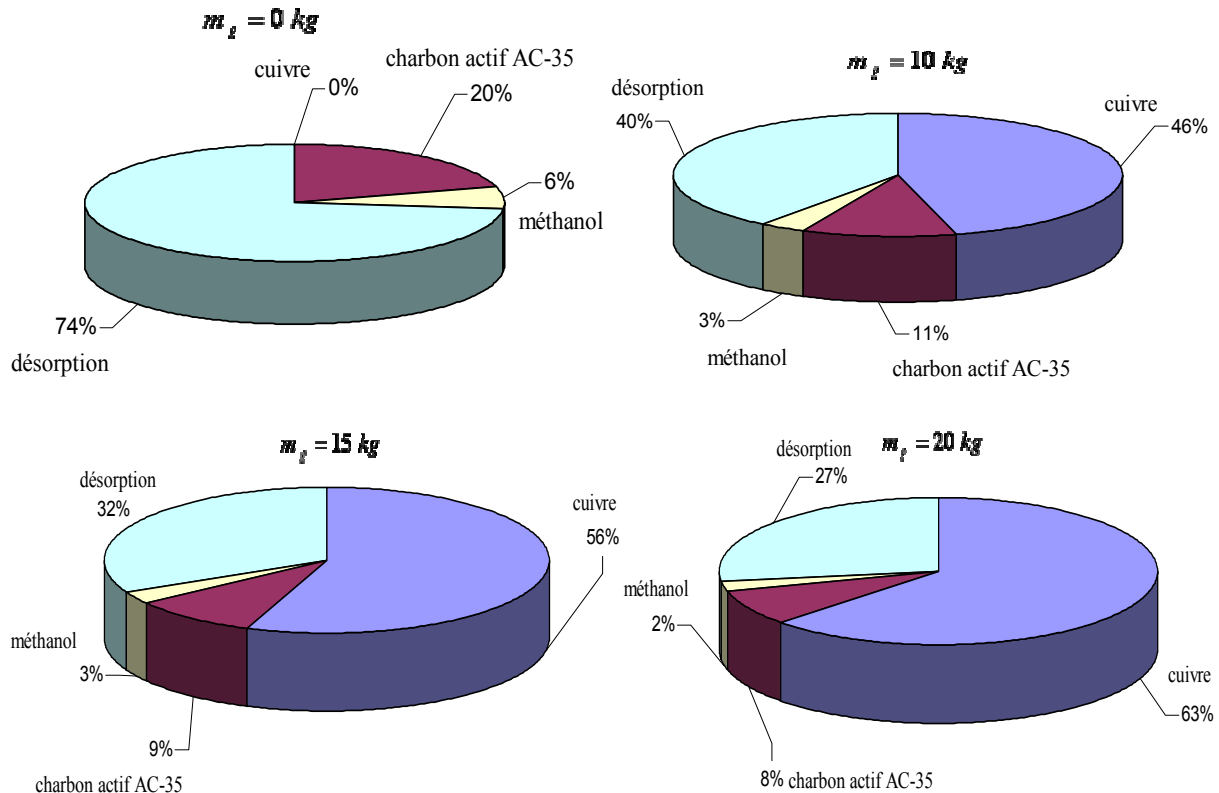


Figure IV-30: Répartition de différentes chaleurs fournies à l'adsorbeur en fonction de la masse de ses parties métalliques ($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_g = 105\text{ }^\circ\text{C}$)

La masse des parties métalliques de l'adsorbeur n'a aucun effet sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f (voir figure (IV-31)). Ceci est prévu théoriquement d'après l'équation (IV. 16), où aucune relation n'apparaît entre m_g et Q_f .

Au total, m_g n'a aucun effet sur Q_f et l'augmentation de m_g entraîne une augmentation de Q_c . Donc, on peut prévoir d'après l'équation (IV. 15) que plus m_g est élevée plus le COP_{th} diminue, et la figure (IV-32) confirme ce résultat.

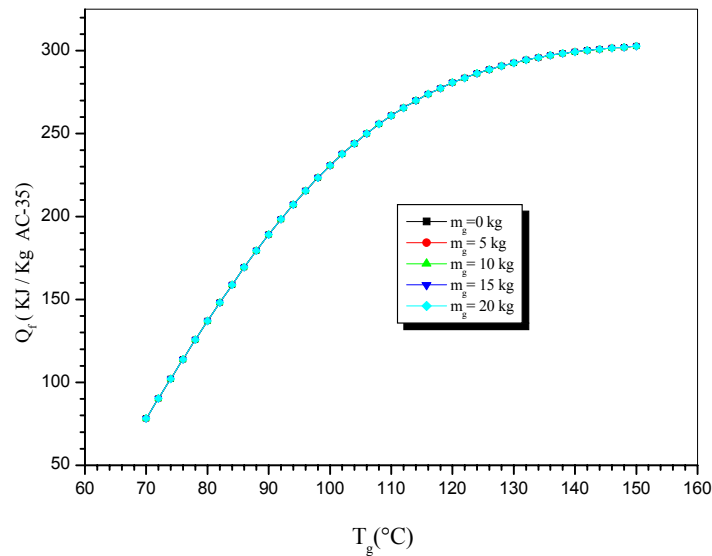


Figure IV-31: Effet de la masse des parties métalliques de l'adsorbeur sur la quantité de froid produite à l'évaporateur ($T_a = 25$ °C, $T_e = 0$ °C et $T_c = 30$ °C)

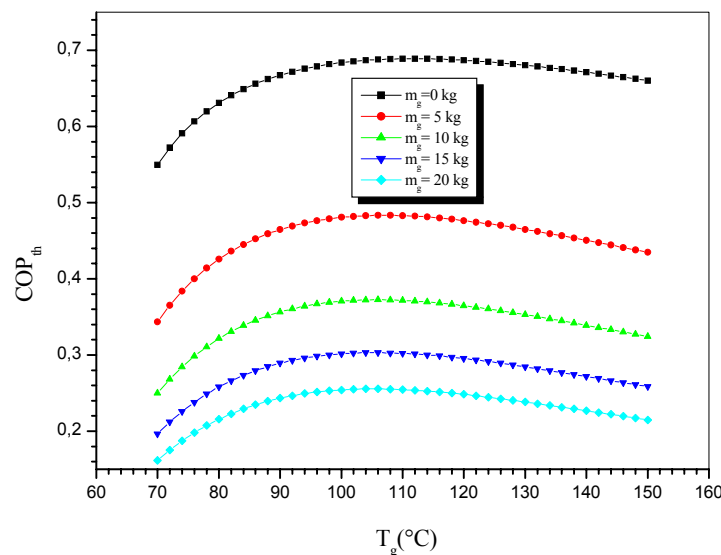


Figure IV-32: Effet de la masse des parties métalliques de l'adsorbeur sur le coefficient de performance thermique COP_{th} ($T_a = 25$ °C, $T_e = 0$ °C et $T_c = 30$ °C)

Dans les travaux effectués sur les cycles idéals des machines frigorifiques à adsorption, l'influence de la masse des parties métalliques de l'adsorbeur sur la performance est généralement négligée [6,50,65,68,71,72]. Cependant, quelques travaux ont mentionné cette influence, car cette dernière apparaît implicitement dans le terme de la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbeur [64, 66,67, 69]. Seul l'étude de A. Mimet [1] a démontré par la simulation cette influence explicitement, pour deux valeurs de m_g (15 kg et 19 kg), utilisant l'acier comme matériau de construction de l'adsorbeur, le couple charbon actif BPL/ammoniac

et sous les conditions de fonctionnement suivantes ($T_a = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$). Les résultats trouvés dans ce travail sont représentés dans la figure (IV-33).

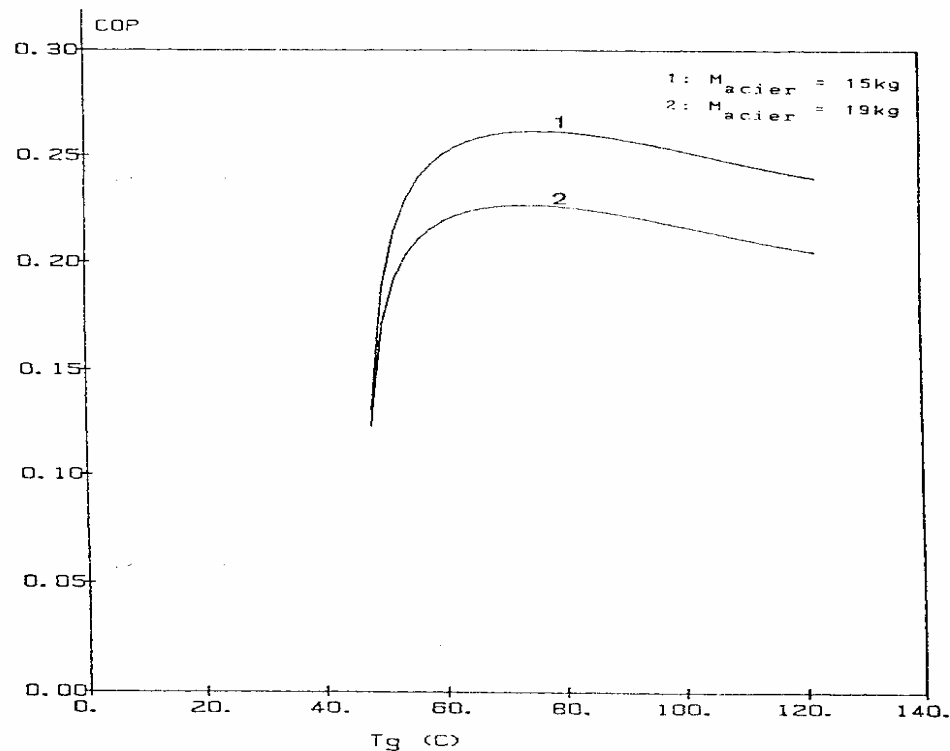


Figure IV-33: Effet de la masse des parties métalliques de l'adsorbeur sur le coefficient de performance thermique COP_{th} selon A. Mimet [1], pour le couple charbon actif BPL /ammoniac ($T_a = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$)

IV. 6. 2. 2. L'influence du matériau de construction de l'adsorbeur

La performance des systèmes de réfrigération par adsorption est fortement influencée par le matériau de construction de l'adsorbeur. La figure (IV-34) peut confirmer cette influence en employant des différents matériaux (cuivre, acier 0.1C, acier inoxydable 18/8 et aluminium), possédant différentes propriétés.

Le cuivre semble être le bon matériau en raison de sa basse chaleur spécifique. Donc, la contribution de la chaleur sensible utilisée pour le chauffage de l'adsorbeur en cuivre est moins que celle utilisée pour le chauffage de l'adsorbeur en aluminium, comme le montre la figure (IV-35). Il apparaît nettement d'après cette figure que la contribution dans le cas du cuivre (30%) est presque la moitié de celui de l'aluminium (50%).

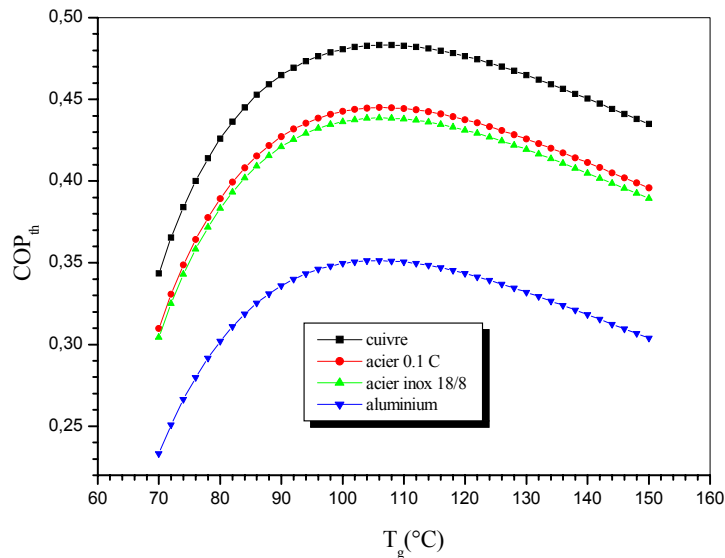


Figure IV-34: Effet du matériau de construction de l'adsorbeur sur le coefficient de performance thermique COP_{th} ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

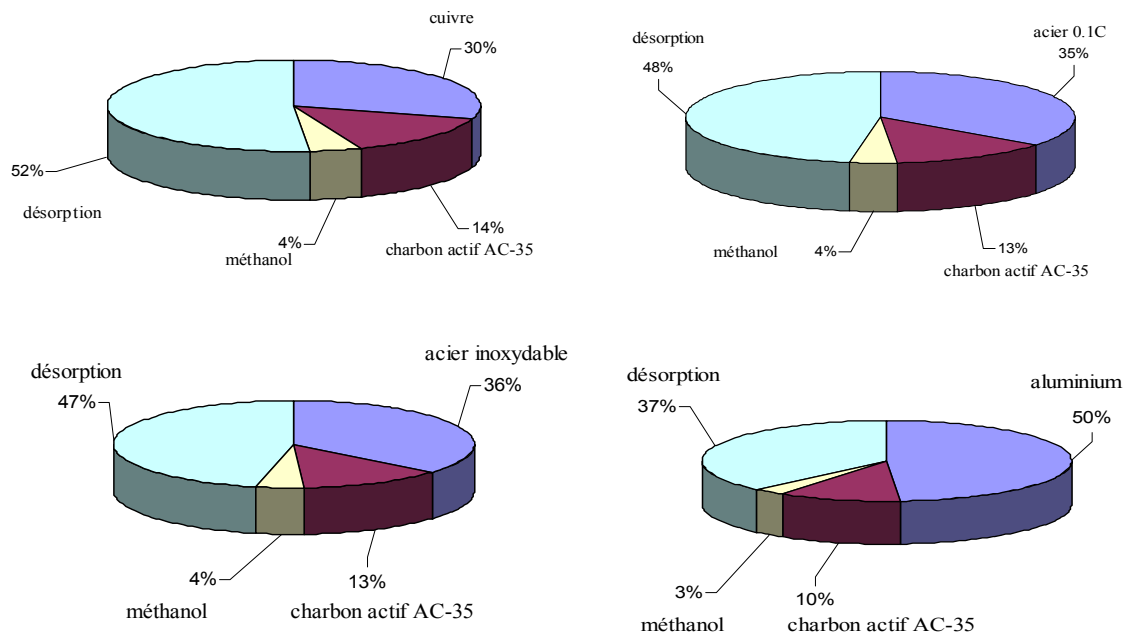


Figure IV-35: Répartition de différentes chaleurs fournies à l'adsorbeur en fonction de son matériau de construction ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$, $T_g = 105\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

Le matériau de construction de l'adsorbeur n'a aucun effet sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f (figure (IV-36)) et ceci est prévu théoriquement d'après l'équation (IV. 16).

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.

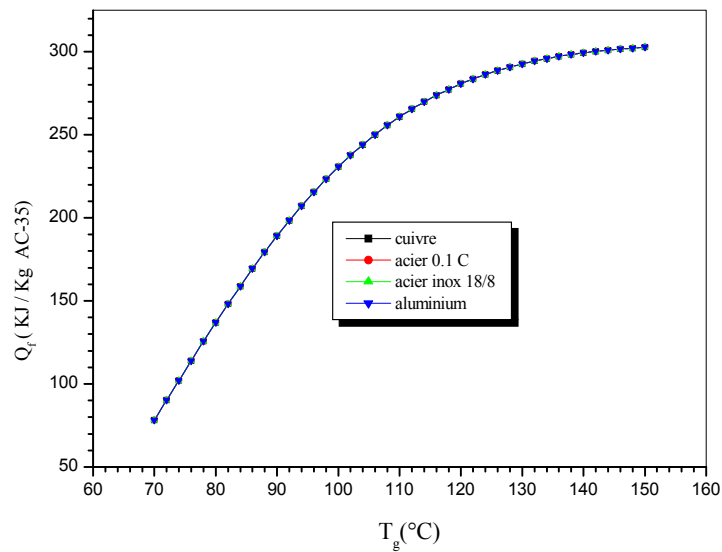


Figure IV-36: Effet du matériau de construction de l'adsorbeur sur la quantité de froid produite à l'évaporateur ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

D'après les résultats trouvés dans les figures (IV-32) et (IV-34), on conclut 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. [67], 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 comme exemples étaient respectivement 0, 5, 10, et 20. Ces résultats sont illustrés dans la figure (IV-37).

Dans notre étude, pour $m_g = 5\text{ kg}$, $m_a = 1\text{ kg}$ et le cuivre comme matériau de construction, ce rapport est 2.07. Cependant, dans le système étudié par D. J. Miles et al.[81], ce rapport a été 3.79 pour un adsorbeur fabriqué en aluminium.

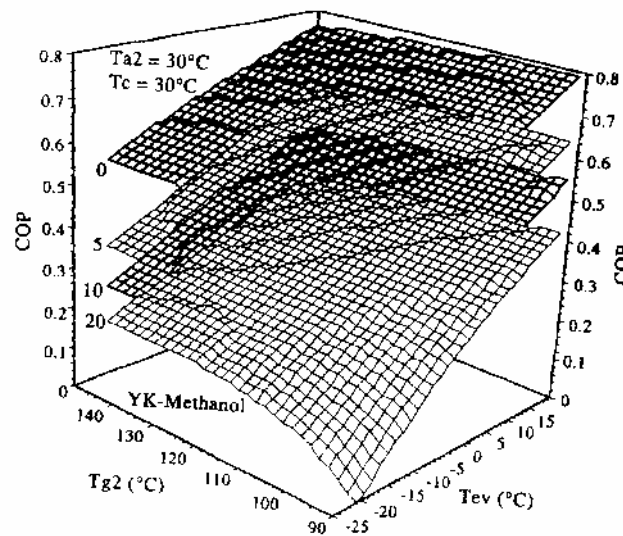


Figure IV-37: Influence de la capacité calorifique des parties métalliques de l'adsorbent sur le coefficient de performance thermique COP_{th} selon Y. Teng et al. [67], pour le couple charbon actif YK/méthanol ($T_a = T_c = 30^\circ C$)

IV. 6. 3. L'influence du couple adsorbant/adsorbat

Dans cette partie, nous allons développer deux points: l'influence de l'adsorbat et de l'adsorbant sur les performances du cycle. Dans ce but, nous allons étudier les performances en fonction de divers adsorbats, utilisant le charbon actif AC-35 comme adsorbant, pour différents niveaux de production de froid. L'influence de l'adsorbant (hypothétique) sur les performances de ce même cycle utilisant le méthanol comme adsorbat sera également étudiée. Il est en effet important dans ce cas de connaître le rapport, s'il existe entre les caractéristiques physiques de l'adsorbant et les conditions thermodynamiques propres au cycle, permettant l'obtention des performances optimales.

Plusieurs combinaisons charbon actif /méthanol appuyées sur des études expérimentales seront appliquées à notre modèle et seront comparées avec les résultats existés dans la littérature, afin de vérifier les résultats existants pour les adsorbants hypothétiques.

IV. 6. 3. 1. L'influence de l'adsorbat

Les différents adsorbats considérés pour cette étude sont le méthanol, l'ammoniac, le méthane, l'éthane, le propane et le dioxyde de soufre.

Vu que le coefficient d'affinité β de l'équation de Dubinin-Astakhov est un paramètre d'ajustement relatif à l'adsorbat, il est préférable dans ce cas d'utiliser l'équation (II.28).

Les différents coefficients d'affinités des adsorbats retenus sont donnés dans le tableau II-1. Les estimations de la pression de vapeur saturante, de la chaleur spécifique et la chaleur latente de ces adsorbats sont données par R. C. Weast [47] et A. Bejan, A. D. Kraus [48].

La figure (IV-38) représente les courbes de pression de vapeur saturante des divers adsorbats dans le diagramme de Clapeyron ($\ln P_s, -1/T$). Parmi les fluides présentés dans cette figure, il faut distinguer deux groupes, ceux qui ont une pression de saturation supérieure à 1 bar et ceux qui ont une pression de saturation inférieure à 1 bar. Cette transition autour de 1 bar est dictée par les problèmes de fuites.

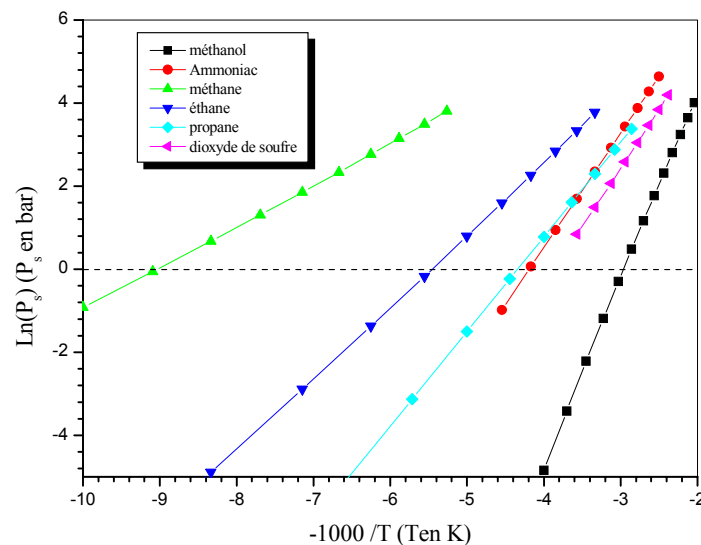


Figure IV-38: Diagramme de Clapeyron pour différents adsorbats

La figure (IV-39) représente un agrandissement de la variation de la pression de saturation près de l'intervalle de température entre -20 °C et 30 °C (près de la température d'évaporation et de condensation).

Le seul cycle fonctionnant en dessous de la pression atmosphérique est celui dont l'adsorbat est le méthanol. Pour les autres adsorbats, la pression dans cet intervalle de température est supérieure à 1 bar ce qui autorise de nombreuses possibilités techniques pour la réalisation des machines avec ces adsorbats. L'éthane a la pression la plus élevée, suivi par l'ammoniac et le propane qui ont des pressions de saturation très proches. Le dioxyde de soufre a la pression la moins élevée par rapport aux autres adsorbats suscités.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de la simulation trouvés par S. Follin [41] pour les adsorbats suivants: le méthanol, le monométhylamine, le dioxyde de soufre, l'i-butane,

l'ammoniac, le propane et le dioxyde de carbone. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (IV-40).

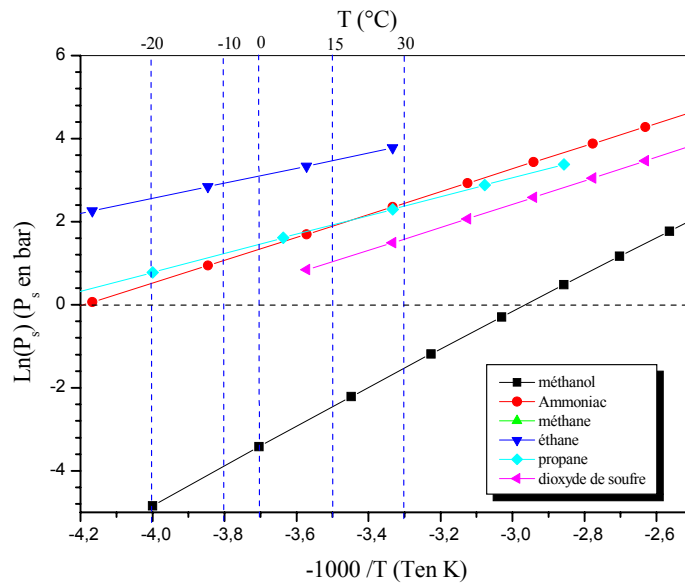


Figure IV-39: Agrandissement de la pression de saturation de différents adsorbats près de l'intervalle de température entre -20 °C et 30 °C

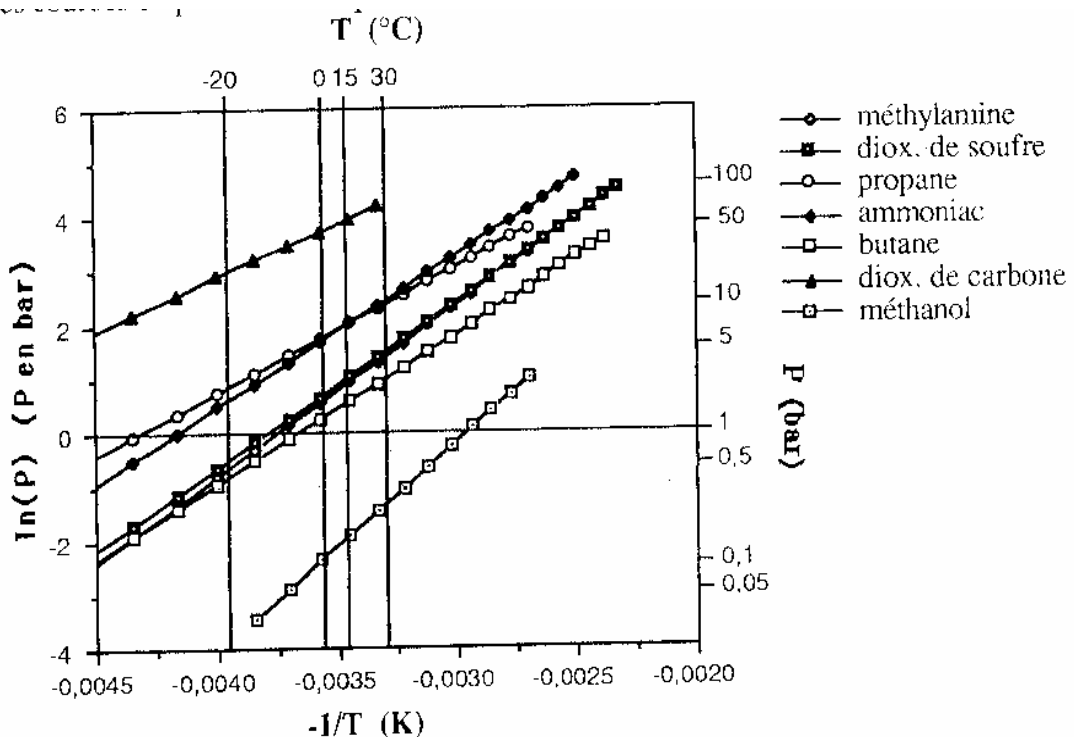


Figure IV-40: Diagramme de Clapeyron pour différents adsorbats présenté par S. Follin [41]

La figure (IV-41) représente la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de la température de régénération T_g et de quatre adsorbats (le méthanol, l'ammoniac, le dioxyde de soufre et le propane), sous les températures de fonctionnement suivantes: $T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$. Le méthane et l'éthane ont été écartés parce qu'ils ne sont définis que dans un intervalle de température un peu étroit. D'après cette figure, pour le charbon actif AC-35 comme adsorbant, on constate que le méthanol est le meilleur adsorbant par rapport aux autres adsorbats, suivi par l'ammoniac et le dioxyde de soufre. Le propane a des faibles valeurs du COP_{th} .

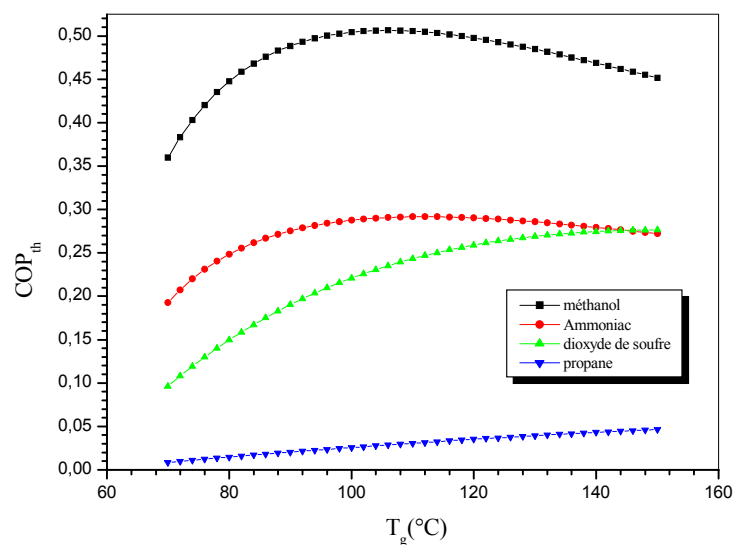


Figure IV-41: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_g pour le charbon actif AC-35 et différents adsorbats ($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

Ces résultats sont conformes à la recherche bibliographique du chapitre II, qui montre que le méthanol est le meilleur adsorbant avec le charbon actif AC-35 pour les applications de la réfrigération solaire par adsorption [52]. Des résultats similaires ont été trouvés par R. E. Critph [50,65], où il a examiné l'effet de plusieurs adsorbats (CH_3OH , NH_3 , CH_3NH_2 , C_2NH_3 , HCHO , SO_2 , NO_2) sur le COP_{th} pour $T_a = T_c = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$. Ses résultats sont représentés dans la figure (IV-42).

La différence remarquable entre les valeurs du COP_{th} trouvées de différents adsorbats par notre modèle de simulation et celles trouvées par R. E. Critph [50,65] est due probablement aux hypothèses qui ont été prises en considération dans son modèle telle que la négligence de la

chaleur sensible nécessaire pour le chauffage des parties métalliques de l'adsorbent, qui a une grande influence sur la performance.

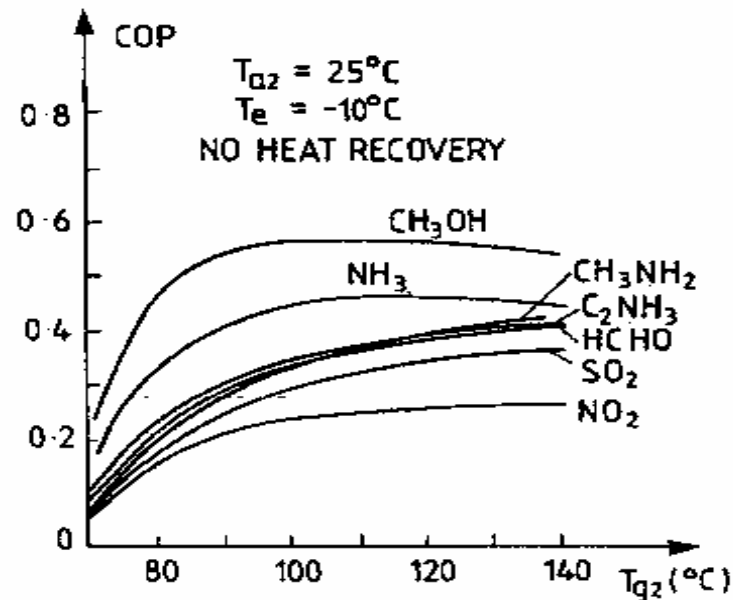


Figure IV-42: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_g pour le charbon actif AC-35 et différents adsorbats présentée par R. E. Critoph [50,65].

D'après la figure (IV-41), nous constatons que pour chaque adsorbant, nous avons un optimum du COP_{th} correspondant à une valeur optimum de la température de régénération $T_{g\max}$, qui est prise en compte afin de réaliser les courbes $COP_{th} = f(T_e)$ représentées dans les figures (IV-43) et (IV-44), respectivement, pour deux valeurs de la température de condensation $T_c = 15^\circ\text{C}$ et $T_c = 30^\circ\text{C}$.

Les valeurs du COP_{th} optimum obtenues pour les différentes valeurs de la température d'évaporation T_e , de la température de condensation T_c et de différents adsorbats, sont récapitulées dans les tableaux (IV-2) et (IV-3).

Adsorbant	$T_e = -50\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = -20\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = 5\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = 10\text{ }^\circ\text{C}$	
	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}
Méthanol	-	-	-	-	90	0.048	80	0.57	75	0.61	70	0.63
Ammoniac	141	0.024	104	0.23	94	0.295	86	0.35	83	0.37	80	0.39
Dioxyde de soufre	166	0.12	136	0.26	129	0.30	123	0.33	121	0.35	119	0.36
Propane	249	0.033	223	0.06	218	0.07	218	0.079	215	0.08	212	0.087

**Tableau IV-2: Valeurs du COP_{th} et $T_{g\text{ max}}$ pour le charbon actif AC-35 et différents adsorbats
($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 15\text{ }^\circ\text{C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)**

Adsorbant	$T_e = -50\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = -20\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = 5\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = 10\text{ }^\circ\text{C}$	
	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}
Méthanol	-	-	-	-	114	0.42	105	0.51	102	0.54	100	0.56
Ammoniac	164	0.019	127	0.19	118	0.25	112	0.29	109	0.31	107	0.33
Dioxyde de soufre	190	0.097	162	0.21	156	0.25	151	0.28	149	0.29	148	0.30
Propane	281	0.023	256	0.046	251	0.054	249	0.061	249	0.094	247	0.068

**Tableau IV-3: Valeurs du COP_{th} et $T_{g\text{ max}}$ pour le charbon actif AC-35 et différents adsorbats
($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)**

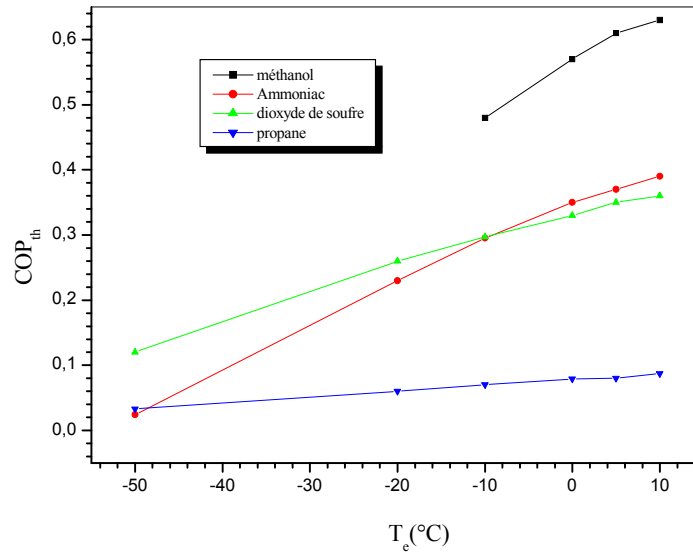


Figure IV-43 : Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_c pour le charbon actif AC-35 et différents adsorbats ($T_a = 25$ °C, $T_c = 15$ °C et $m_g = 5$ kg)

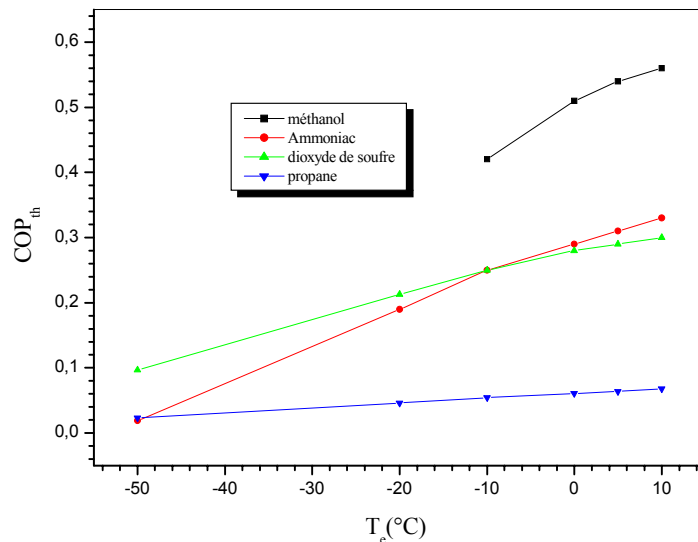


Figure IV- 44: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_c pour le charbon actif AC-35 et différents adsorbats ($T_a = 25$ °C, $T_c = 30$ °C et $m_g = 5$ kg)

Selon les figures (IV-43) et (IV-44), il apparaît que la température de condensation T_c a une influence sur les performances. Plus cette température est élevée plus la performance est faible pour tous les adsorbats. Ce résultat a été déjà trouvé dans la section IV. 6. 1. 2.

Le couple charbon actif AC-35 /méthanol présente de bonnes performances pour le domaine de la climatisation, mais il est sérieusement concurrencé par le couple zéolithe/eau qui est souvent préféré de par sa facilité de mise en œuvre et son respect de l'environnement.

A propos de l'effet de la température d'évaporation, son augmentation entraîne une augmentation du COP_{th} . Ce résultat a été déjà trouvé dans la section IV. 6. 1. 3. Cependant, il faut signaler que à des températures d'évaporation inférieures à -10°C , le dioxyde de soufre est meilleur que l'ammoniac et l'inverse pour les températures supérieures à cette valeur. Et ça est valable pour les deux valeurs de T_c . Le propane présente des performances décevantes.

Des résultats similaires ont été trouvés par S. Follin [41], présentés dans les figures (IV-45) et (IV-46), respectivement pour $T_c = 15^{\circ}\text{C}$ et $T_c = 30^{\circ}\text{C}$. Il a trouvé pour les deux valeurs de T_c que le méthanol est le meilleur adsorbat suivi par soit l'ammoniac ou le dioxyde de soufre (ça dépend de la température d'évaporation) et enfin le propane qui a les faibles valeurs du COP_{th} .

La différence entre les valeurs trouvées par S. Follin [41] et celle trouvées par notre modèle de simulation revient toujours aux hypothèses simplificatrices qui ont été effectuées par S. Follin dans son modèle. En plus, il a utilisé un autre type de charbon actif TA90 qui a des caractéristiques différentes de celles du charbon actif AC-35.

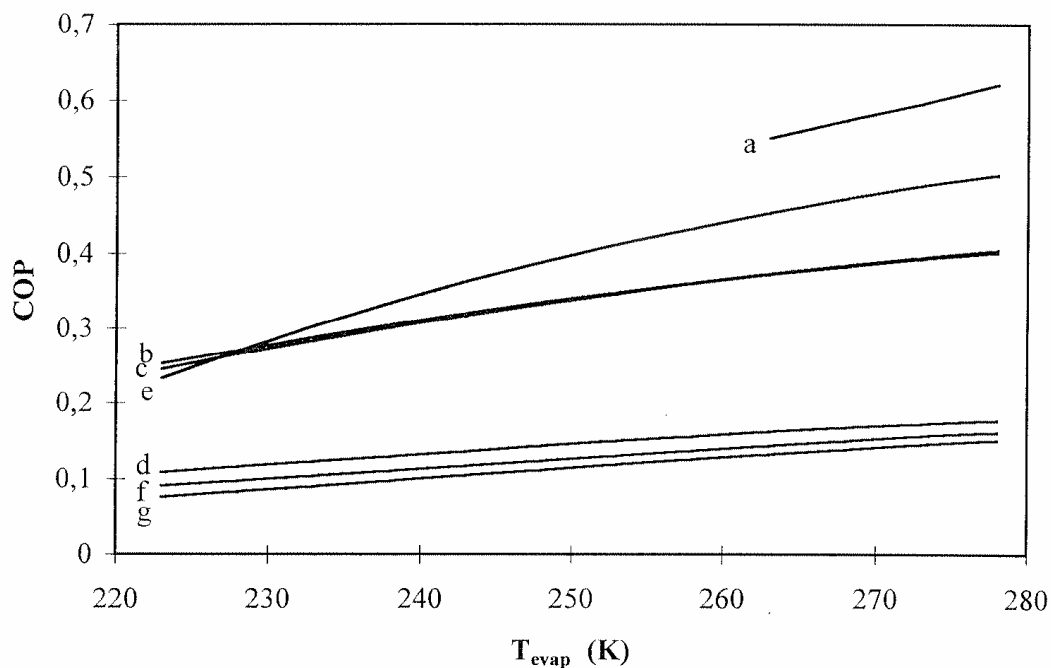


Figure IV- 45: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_e pour le charbon actif TA 90 et différents adsorbats selon S. Follin [41].
(a)méthanol, (b) monométhylamine, (c) dioxyde de soufre, (d) i-butane, (e) ammoniac et (f) propane ($T_a = T_c = 15^{\circ}\text{C}$)

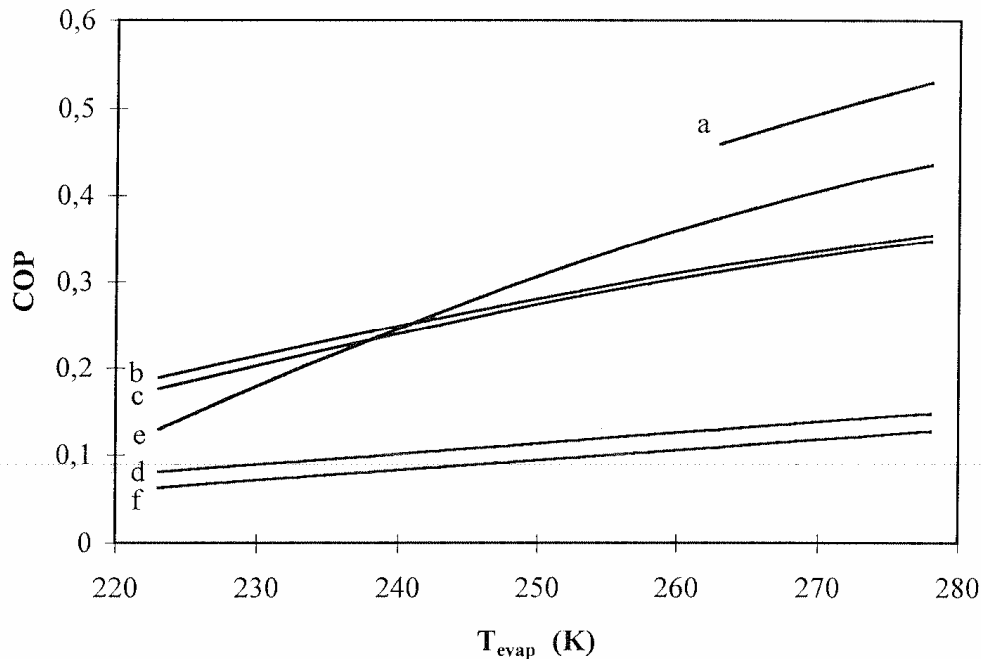


Figure IV- 46: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_e pour le charbon actif TA 90 et différents adsorbats selon S. Follin [41]. (a)méthanol, (b) monométhylamine, (c) dioxyde de soufre, (d) i-butane, (e) ammoniac et (f) propane ($T_a = T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$)

En effet, il est difficile de définir la supériorité d'un adsorbat par rapport à un autre, puisque plusieurs paramètres interviennent dans le calcul du COP_{th} tels que: la chaleur spécifique, la chaleur latente d'évaporation, la pression de saturation et le coefficient d'affinité de l'adsorbat.

S. Follin [41] a retourné la supériorité d'un adsorbat par rapport à un autre, au coefficient d'affinité. Plus ce coefficient est élevée ($\beta > 0.6$) plus le réseau d'isostères est large et donc moins le COP_{th} est élevé.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par notre modèle de simulation. La figure (IV-47) illustre les réseaux d'isostères simulés par notre modèle pour les couples charbon actif AC-35/et les quatre adsorbats cités précédemment, en considérant le même domaine pour la quantité de masse adsorbée (entre 20 g/kg et 200 g/kg).

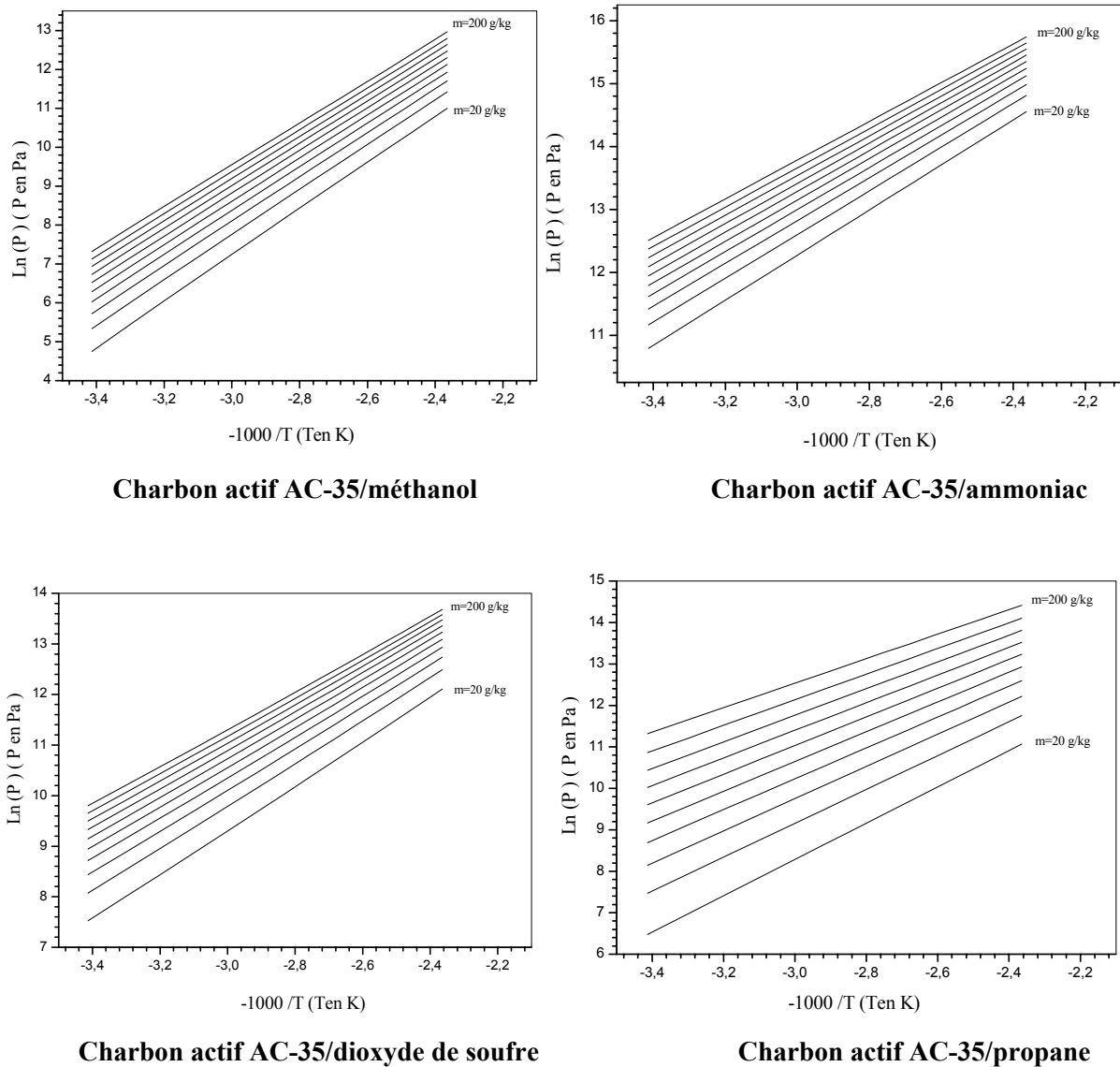


Figure IV-47: Comparaison des réseaux d'isostères pour les couples charbon actif AC35/ quatre adsorbats

Une remarque importante peut être faite au vu des résultats de la figure (IV-47). Les réseaux d'isostères pour l'ammoniac et le dioxyde de soufre sont voisins. Pour le méthanol, son réseau d'isostères est resserré en comparaison avec celui du propane, ce qui lui permet d'offrir une masse cyclée plus grande que celle du propane, donc une meilleure performance.

Les termes dus aux capacités thermiques ne sont pas négligeables mais ceux-ci apparaissent comme inévitables. Les valeurs de C_{p_l} présent pour les différents adsorbats sont proches mais une légère augmentation ou diminution influe notablement sur les performances. Les valeurs des COP_{th} calculées dans cette étude sont dépendantes de cette incertitude, mais le positionnement

des différents adsorbats les uns par rapport aux autres ne doit pas subir d'importantes modifications.

La chaleur latente d'évaporation a également un effet non négligeable sur la performance. À titre d'exemple: à 25 °C, la chaleur latente d'évaporation de différents adsorbats est [47]:

$$L_v(\text{propane}) = 336.14 \text{ KJ / kg}, L_v(\text{méthanol}) = 1169.7 \text{ KJ / kg},$$

$$L_v(\text{ammoniac}) = 1168.24 \text{ KJ / kg} \text{ et } L_v(\text{dioxyde de soufre}) = 498.26 \text{ KJ / kg}$$

Parmi ces adsorbats, le propane possède la plus faible valeur de la chaleur latente d'évaporation, tan disque, le méthanol a la plus grande. Par conséquent, plus l'adsorbat possède une grande chaleur latente d'évaporation plus la performance est meilleure.

Des résultats similaires sur l'effet de la chaleur latente d'évaporation ont été examinés par R. E. Critoph [50]. Il a pris plusieurs adsorbats hypothétiques, leurs chaleurs latentes d'évaporation varient de 200 à 2000 KJ/kg. La chaleur spécifique de chaque adsorbat à la phase liquide est numériquement égale à 0.2 % de la chaleur latente d'évaporation. Les résultats trouvés sont représentés dans la figure (IV-48). Cette dernière montre l'importance de la valeur élevée de la chaleur latente d'évaporation. Cependant, après la valeur 1000 KJ/kg, le COP_{th} est comparativement peu sensible à la variation de la chaleur latente d'évaporation.

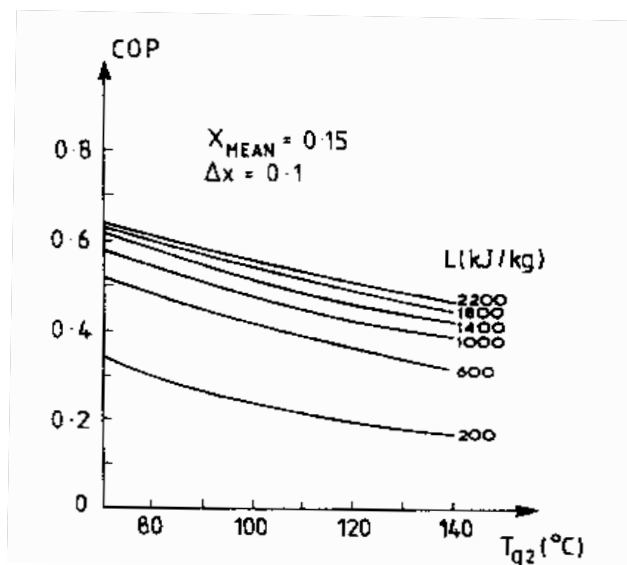


Figure IV- 48: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_g pour des adsorbats hypothétiques selon R. E. Critoph [50] ($T_a = T_c = 30 \text{ °C}$ et $T_e = -10 \text{ °C}$)

L. Luo et M. Feidt [78] ont effectué également dans ce sens, une étude expérimentale comparative entre le méthanol et l'éthanol, ils ont montré que la quantité de masse cyclée dans le système dans le cas de l'utilisation du méthanol est plus grande que celle dans le cas de l'utilisation de l'éthanol, car sa chaleur latente d'évaporation est plus grande que celle de l'éthanol.

En conclusion, les résultats présentés ci-dessus, soit d'après notre modèle, soit d'après la recherche bibliographique faites [41,50, 65,78], montrent l'influence du choix de l'adsorbat sur les performances d'un cycle frigorifique à adsorption, où les caractéristiques idéales pour un adsorbat (définies à partir du COP_{th}) sont : une chaleur latente d'évaporation élevée et un coefficient d'affinité β faible.

Le méthanol possède les meilleures conditions pour un adsorbat idéal, donc, il est le meilleur sans conteste et sera utilisé dans toute la suite de cette étude.

Si les performances des machines frigorifiques à adsorption peuvent être améliorées par la mise en œuvre de procédés plus élaborés, le matériau adsorbant a un rôle non négligeable dans l'obtention de bonnes performances. Cela fait l'objet de tout ce qui suit.

IV. 6. 3. 2. L'influence de l'adsorbant

Les équations sont les mêmes que celles présentées précédemment. L'équation (II.28) de (D-A) est souhaitable dans ce cas. Les variables est maintenant: le volume maximal adsorbable w_0 , l'énergie caractéristique de l'adsorbant E_0 et l'exposant n de l'équation (D-A).

Cette étude est découpée en deux parties, dans un premier temps le charbon actif sera considéré homogène ($n = 2$) et l'influence de l'hétérogénéité du charbon actif sera évalué, via l'exposant n , par la suite.

IV. 6. 3. 2. 1. Cas du charbon actif homogène

Pour étudier la variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de la taille des pores Xt pour chaque valeur du volume maximal adsorbable w_0 , pour un charbon actif homogène, il est nécessaire d'abord de déterminer la variation du COP_{th} en fonction de l'énergie caractéristique de l'adsorbant E_0 et de la température de régénération T_g . La figure (IV-49) illustre cette variation. En effet, l'augmentation de l'énergie caractéristique de l'adsorbant E_0

entraîne une diminution de la performance. Ces variations sont dues au déplacement du réseau d'isostères en fonction de E_0 .

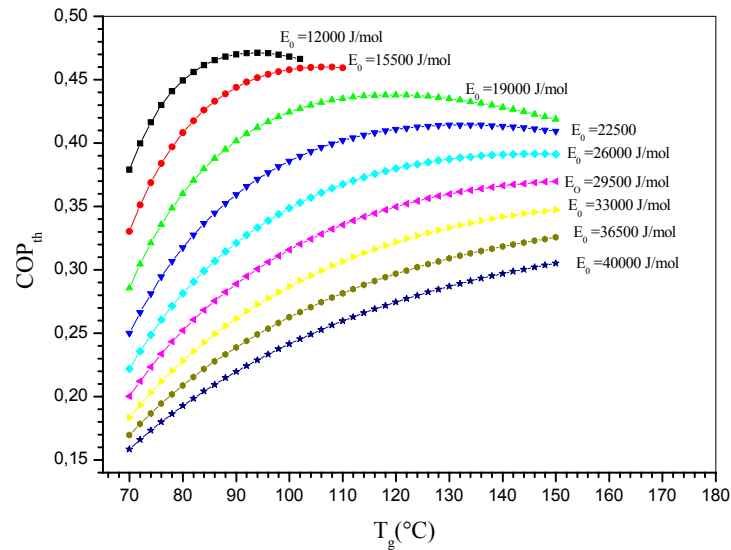


Figure IV-49: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de T_g et E_0 ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$, $m_g = 5\text{ kg}$, $n = 2$ et $w_0 = 0.4\text{ l/Kg}$)

La figure (IV-50) montre les réseaux d'isostères obtenus pour ($T_a = 25\text{ °C}$, $n = 2$ et $w_0 = 0.4\text{ l/Kg}$) et pour deux valeurs de E_0 ($E_0 = 12000\text{ J/mol}$ et $E_0 = 40000\text{ J/mol}$), en considérant le même domaine de la quantité de masse adsorbée (entre 20 g/kg et 200 g/kg).

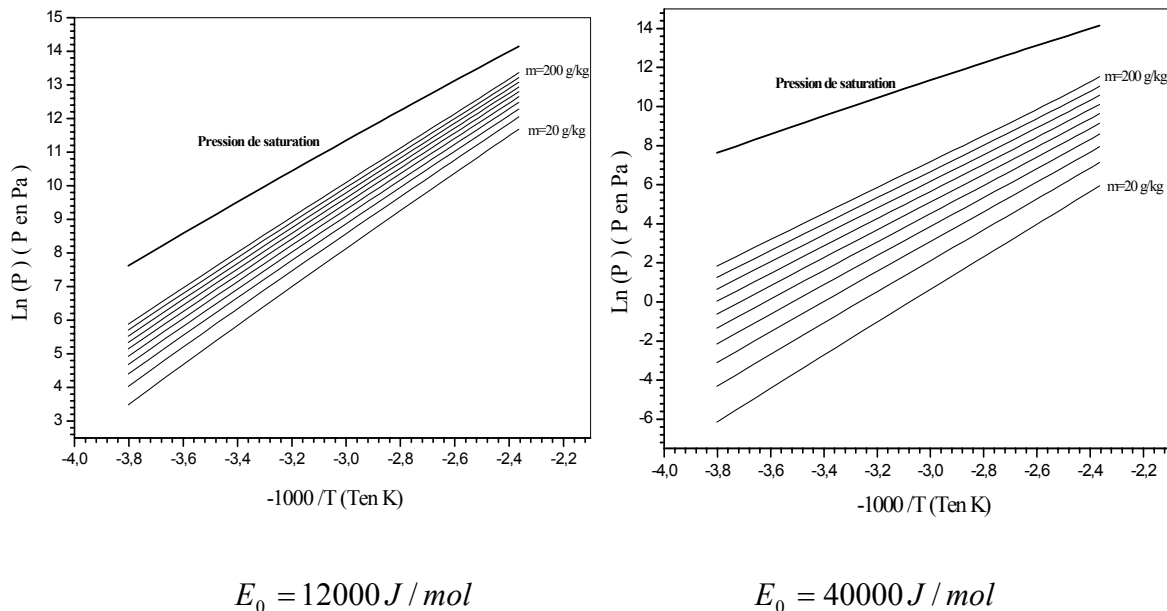


Figure IV-50: Réseaux d'isostères en fonction de l'énergie caractéristique de l'adsorbant E_0 ($T_a = 25\text{ °C}$, $n = 2$ et $w_0 = 0.4\text{ l/Kg}$)

Le réseau d'isostères correspondant à $E_0 = 12000 \text{ J/mol}$ est situé près de la courbe de saturation et il est plus resserré par rapport à celui correspondant à $E_0 = 40000 \text{ J/mol}$, ce qui permet d'offrir une quantité de masse cyclée plus grande que celle du réseau d'isostère correspondant à $E_0 = 40000 \text{ J/mol}$, donc, une meilleure performance.

Le maximum de chaque courbe $COP_{th} = f(T_g)$ (figure (IV-49)) donne la valeur du COP_{th} optimal qu'il est possible d'obtenir pour chaque valeur de E_0 . Dans la suite de cette étude, le COP_{th} sera identifié à cet optimum.

La variation du coefficient de performance en fonction de la largeur des pores (figure IV-51) est obtenue à l'aide de la relation de Dubinin-Stoeckli (II.30) liant l'énergie caractéristique de l'adsorbant E_0 et la largeur des pores Xt .

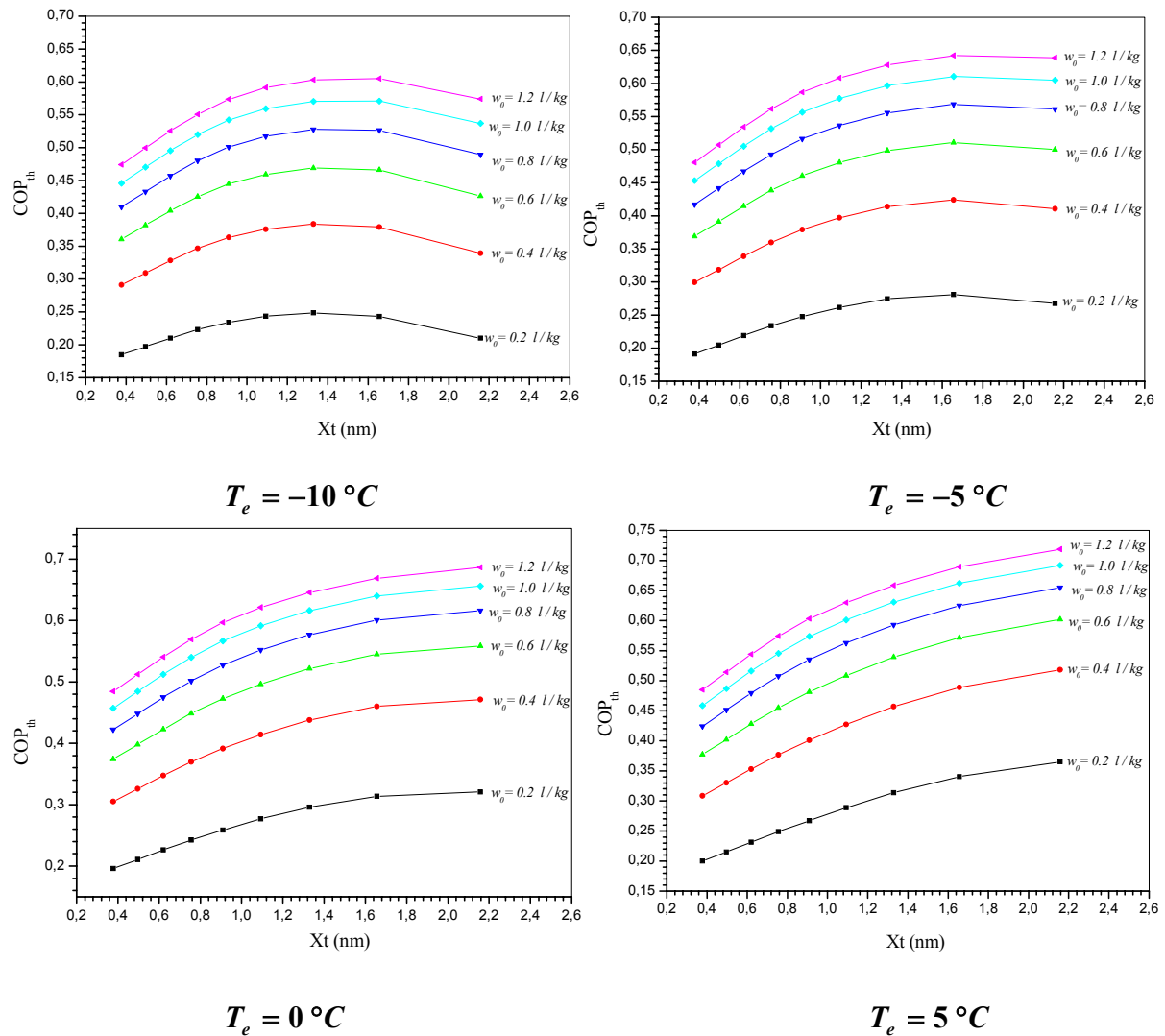


Figure IV-51: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de w_0 et Xt ($T_a = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_g = 5 \text{ kg}$ et $n = 2$)

Selon la figure (IV-51), quelles que soient les conditions thermodynamiques de fonctionnement du cycle (les quatre températures d'évaporation $T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = -5\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_e = 5\text{ }^\circ\text{C}$), pour une largeur de pore donnée, une augmentation du volume maximal adsorbable w_0 conduit à une amélioration des performances énergétiques du procédé. Cette amélioration est due à une augmentation de la masse cyclée de l'adsorbat lors du cycle.

Par contre, l'influence de la largeur des pores sur les valeurs du COP_{th} est différente suivant la température d'évaporation. Lorsque $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$ ou $T_e = 5\text{ }^\circ\text{C}$, il n'y a pas de COP_{th} optimal en fonction de la taille des pores Xt et cela quelque soit le volume maximal adsorbable w_0 . Par contre pour $T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$ ou $T_e = -5\text{ }^\circ\text{C}$, il existe un COP_{th} optimal, qui est fonction de w_0 et de la taille des pores Xt .

Les valeurs optimisées de la température de régénération utilisées dans la figure (IV-51) pour les quatre températures d'évaporation ($T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = -5\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_e = 5\text{ }^\circ\text{C}$) doivent être évaluées pour chaque valeur de E_0 et w_0 . Les valeurs trouvées sont récapitulées dans les tableaux (IV-4), (IV-5), (IV-6) et (IV-7), respectivement pour les températures d'évaporation ($T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = -5\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_e = 5\text{ }^\circ\text{C}$).

w_0 (l/Kg)	E_0 (KJ/mol)	12	15.5	19	22.5	26	29.5	33	36.5	40
0.2	$T_{g\max}$ ($^\circ\text{C}$)	103	114	126	137	149	150	150	150	150
0.4	$T_{g\max}$ ($^\circ\text{C}$)	103	115	127	140	150	150	150	150	150
0.6	$T_{g\max}$ ($^\circ\text{C}$)	104	116	129	142	150	150	150	150	150
0.8	$T_{g\max}$ ($^\circ\text{C}$)	104	117	130	144	150	150	150	150	150
1.0	$T_{g\max}$ ($^\circ\text{C}$)	104	117	131	146	150	150	150	150	150
1.2	$T_{g\max}$ ($^\circ\text{C}$)	105	118	133	148	150	150	150	150	150

Tableau IV- 4: Valeurs de $T_{g\max}$ optimales trouvées pour différentes valeurs de w_0 et E_0 ($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $m_g = 5\text{ kg}$ et $n = 2$)

w_0 (l/ Kg)	E_0 (KJ/ mol)	12	15.5	19	22.5	26	29.5	33	36.5	40
0.2	$T_{g\max}$ (°C)	98	109	121	133	145	150	150	150	150
0.4	$T_{g\max}$ (°C)	98	110	123	136	149	150	150	150	150
0.6	$T_{g\max}$ (°C)	99	111	125	138	150	150	150	150	150
0.8	$T_{g\max}$ (°C)	99	112	126	140	150	150	150	150	150
1.0	$T_{g\max}$ (°C)	100	113	128	143	150	150	150	150	150
1.2	$T_{g\max}$ (°C)	100	114	129	145	150	150	150	150	150

Tableau IV- 5: Valeurs de $T_{g\max}$ optimales trouvées pour différentes valeurs de w_0 et E_0
 ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = -5\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$, $m_g = 5\text{ kg}$ et $n = 2$)

w_0 (l/ Kg)	E_0 (KJ/ mol)	12	15.5	19	22.5	26	29.5	33	36.5	40
0.2	$T_{g\max}$ (°C)	93	105	117	129	142	150	150	150	150
0.4	$T_{g\max}$ (°C)	94	106	119	133	146	150	150	150	150
0.6	$T_{g\max}$ (°C)	94	107	121	135	150	150	150	150	150
0.8	$T_{g\max}$ (°C)	95	109	123	138	150	150	150	150	150
1.0	$T_{g\max}$ (°C)	95	110	125	140	150	150	150	150	150
1.2	$T_{g\max}$ (°C)	96	111	126	143	150	150	150	150	150

Tableau IV- 6: Valeurs de $T_{g\max}$ optimales trouvées pour différentes valeurs de w_0 et E_0
 ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$, $m_g = 5\text{ kg}$ et $n = 2$)

w_0 (l/ Kg)	E_0 (KJ/ mol)	12	15.5	19	22.5	26	29.5	33	36.5	40
0.2	$T_{g\max}$ (°C)	89	101	114	126	139	150	150	150	150
0.4	$T_{g\max}$ (°C)	90	103	116	130	144	150	150	150	150
0.6	$T_{g\max}$ (°C)	90	104	118	133	148	150	150	150	150
0.8	$T_{g\max}$ (°C)	91	105	120	136	150	150	150	150	150
1.0	$T_{g\max}$ (°C)	92	107	122	138	150	150	150	150	150
1.2	$T_{g\max}$ (°C)	93	108	124	141	150	150	150	150	150

Tableau IV- 7: Valeurs de $T_{g\max}$ optimales trouvées pour différentes valeurs de w_0 et E_0
 ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 5\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$, $m_g = 5\text{ kg}$ et $n = 2$)

Nos résultats obtenus de la simulation sont en bon accord avec les résultats numériques effectués par S. Follin et al. [71], ces derniers ont trouvés que le volume maximal adsorbable w_0 , ainsi que la taille des pores X_t pour un charbon actif homogène ont un effet non négligeable sur la performance de la machine frigorifique à adsorption. Les résultats trouvés sont représentés dans la figure (IV-52) pour une température d'évaporation $T_e = -15^\circ\text{C}$.

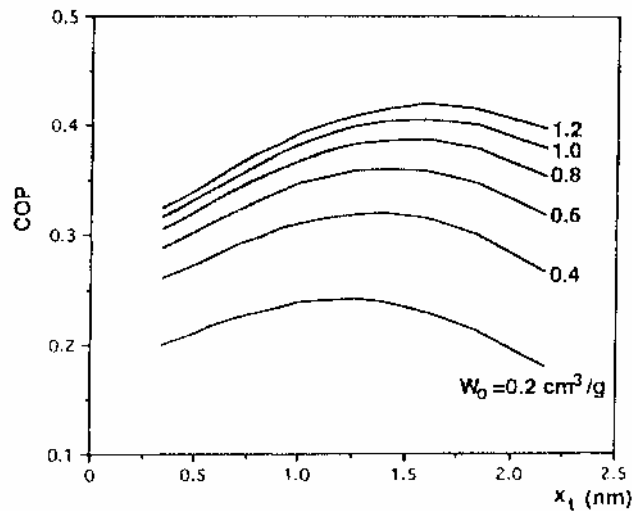


Figure IV-52 : Coefficient de performance thermique en fonction du volume maximal adsorbable w_0 et de la taille des pores X_t selon S. Follin et al. [71] ($T_e = -15^\circ\text{C}$ et $n = 2$).

IV. 6. 3. 2. 2. Cas du charbon actif hétérogène

Les résultats montrés auparavant concernant les charbons considérés homogènes. Malheureusement, les charbons actifs ne présentent pas ces caractéristiques idéales, qui sont un fort volume maximal adsorbable et une distribution homogène de la taille des pores. La majorité des charbons actifs étudiés présentent des écarts importants par rapport à la représentation de Dubinin- Radeshkevich) ($n = 2$) [82, 83].

En effet, l'activation des charbons actifs, en vue de l'augmentation du volume microporeux, conduit généralement à une augmentation de la taille des pores X_t . Il faut tout de même remarquer que cette évolution est différente suivant la méthode utilisée pour la fabrication du charbon actif [84]. Cette remarque est intéressante dans le sens où elle laisse entrevoir un degré de liberté supplémentaire pour l'obtention de charbons actifs de caractéristiques définies. Ces charbons actifs très activés, étudiés à l'aide de l'équation de (D-A).

La figure (IV-53) représente la variation du coefficient de performance en fonction de la taille des pores lorsque n varie, pour le volume maximal adsorbable $w_0 = 0.4 \text{ l/Kg}$, et pour les quatre températures d'évaporation ($T_e = -10^\circ\text{C}$, $T_e = -5^\circ\text{C}$, $T_e = 0^\circ\text{C}$ et $T_e = 5^\circ\text{C}$).

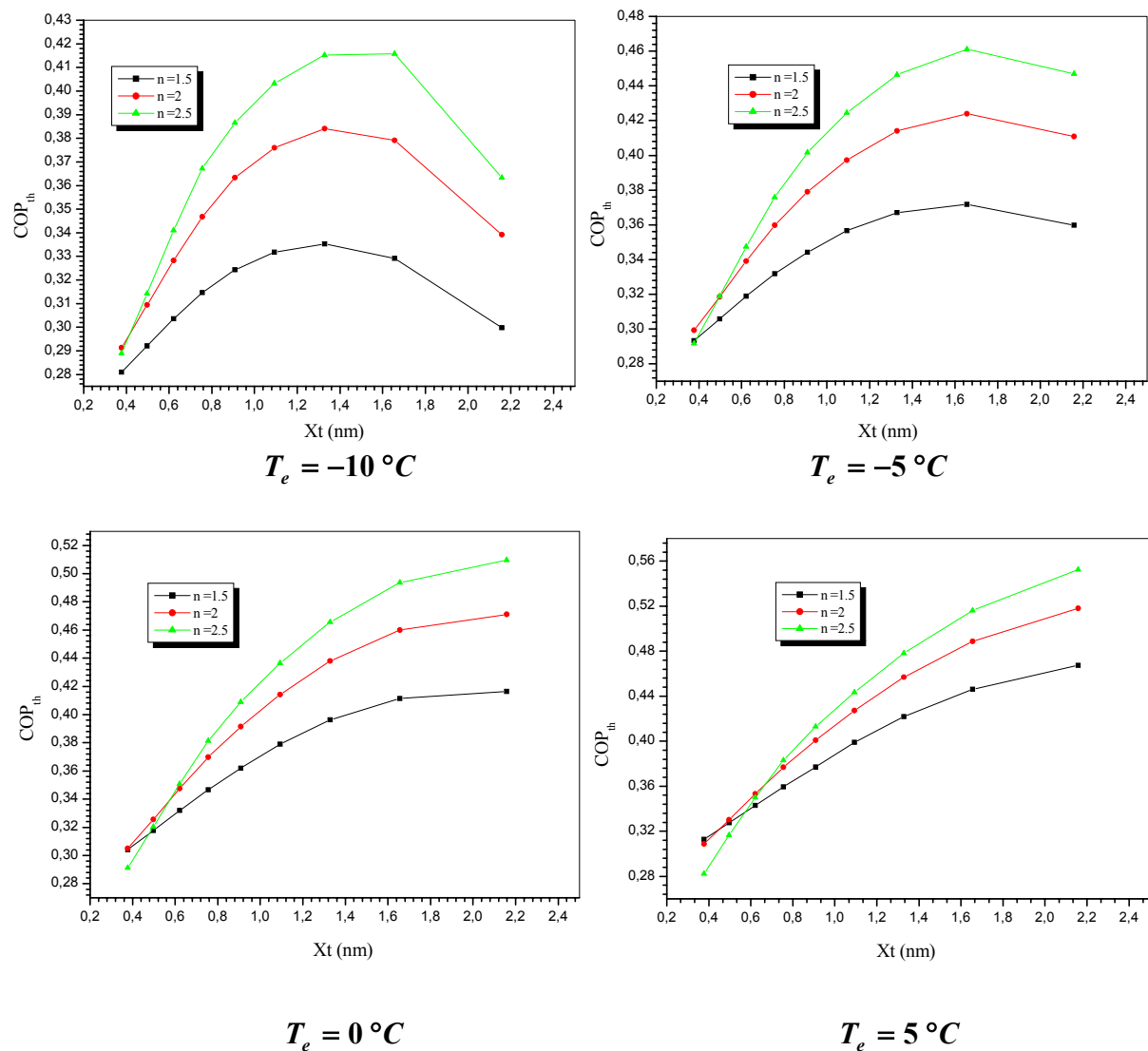


Figure IV-53: Variation du coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de n et X_t ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$, $m_g = 5\text{ kg}$ et $w_0 = 0.4\text{ l/Kg}$)

La diminution de n indique une augmentation de la dispersion de la taille des pores. Donc, une distribution de la taille de pores plus élargie. De ce fait, il devient impossible de distinguer une taille de pores X_t particulière et donc le réseau d'isostères est moins sensible à la variation de X_t .

S. Follin et al. [71] ont observé le même phénomène concernant l'effet de l'exposant n de l'équation de (D-A) sur la performance de la machine frigorifique à adsorption. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure (IV-54) pour $w_0 = 0.6\text{ l/Kg}$ et $T_e = -25\text{ °C}$, et montrent bien qu'ils sont en concordance avec ceux de la simulation de notre modèle.

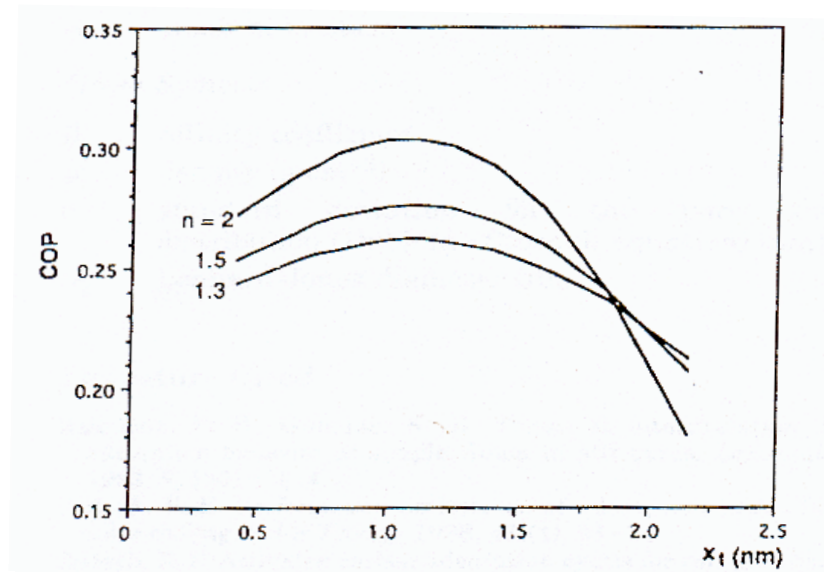


Figure IV-54 : Coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de la taille des pores pour trois valeurs de l'exposant n selon S. Follin et al. [71] ($w_0 = 0.6$ l/Kg et $T_e = -25$ °C).

Les différents types des charbons actifs cités auparavant (homogènes et hétérogènes) sont des adsorbants hypothétiques. Pour valider les résultats trouvés sur des adsorbants réellement existants de famille de charbons actifs. Il est indispensable d'étudier l'influence des paramètres de l'équation de (D-A) sur la performance de la machine pour un certain nombre de charbons actifs. Ces paramètres ne sont pas arbitrairement choisis, mais ils sont déterminés à partir des isothermes expérimentales trouvées dans la littérature. Les résultats trouvés sont récapitulés dans le tableau (IV-8). Les valeurs du coefficient de performance thermique COP_{th} calculées sont des valeurs optimales trouvées pour des températures de régénération optimales $T_{g\max}$ (°C).

Nous constatons également que les charbons actifs possédant les grandes valeurs de volume maximal adsorbable w_0 et les petites valeurs de l'énergie caractéristique de l'adsorbant E_0 ont les meilleures performances.

À titre de remarque, pour $T_e = 0$ °C, le charbon actif LH [64] et le charbon actif MD 6070 [66] ont la même performance, mais des températures de régénération optimales différentes. Cependant, nous pouvons dire que le charbon actif LH est le meilleur, car sa température de régénération optimale ($T_{g\max} = 93$ °C) est moins que celle du charbon actif MD 6070 ($T_{g\max} = 96$ °C).

Charbon actif	w_0 (l/Kg)	n	E_0 (J/mol)	D	$T_e = 0\text{ }^\circ\text{C}$		$T_e = -10\text{ }^\circ\text{C}$	
					$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}	$T_{g\text{ max}}$ ($^\circ\text{C}$)	COP_{th}
AC-35[45]	0.425	2.15	15714.25	$5.020 \cdot 10^{-7}$	105	0.48	115	0.41
AC-40 [5]	0.611	1.53	12311.12	$4.779 \cdot 10^{-5}$	99	0.51	111	0.40
LH [64]	0.860	1.32	9628.660	$2.574 \cdot 10^{-4}$	93	0.55	107	0.40
DEG [64]	0.258	2.00	18792.73	$9.656 \cdot 10^{-7}$	117	0.35	126	0.30
PKST [64]	0.534	1.31	12494.74	$1.960 \cdot 10^{-4}$	100	0.45	115	0.35
BPL [64]	0.414	1.45	14800.35	$6.157 \cdot 10^{-5}$	105	0.41	119	0.33
NORIT RB [64]	0.415	2.00	17295.62	$1.140 \cdot 10^{-6}$	113	0.46	121	0.39
KF 1500 [71]	0.620	1.41	18100.00	$6.057 \cdot 10^{-5}$	116	0.48	130	0.41
KL 93 [71]	0.810	1.55	19800.00	$2.010 \cdot 10^{-5}$	124	0.53	136	0.48
TA 60 [71]	0.571	1.62	21100.00	$1.112 \cdot 10^{-5}$	127	0.47	139	0.42
TA 90 [71]	0.602	1.55	19000.00	$2.140 \cdot 10^{-5}$	119	0.49	132	0.42
207 E4 [66]	0.365	1.34	13210.41	$1.490 \cdot 10^{-4}$	101	0.38	116	0.28
LSZ 40 [66]	0.384	1.28	10773.84	$2.881 \cdot 10^{-4}$	95	0.37	111	0.26
LSZ 30 [66]	0.405	1.16	19034.50	$3.197 \cdot 10^{-4}$	115	0.36	133	0.30
MD 6070 [66]	0.989	1.12	9777.650	$8.898 \cdot 10^{-4}$	96	0.55	113	0.42
MD 5060 [66]	0.535	1.50	14406.05	$4.590 \cdot 10^{-5}$	105	0.48	118	0.38

Tableau IV- 8: Valeurs du COP_{th} pour deux températures d'évaporation et pour certains nombre de charbons actifs ($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$)

Les figures (IV-55) et (IV-56) représentent respectivement, la quantité de froid produite à l'évaporateur et le coefficient de performance thermique pour quatre types de charbons actifs sélectionnés du tableau (IV-8). (AC-35, AC-40, LH et MD 6070) en fonction de la température de régénération.

Les deux charbons actifs LH et MD 6070 donnent toujours des bonnes performances par rapport aux charbons actifs AC-35 et AC-40, ceci est dû à l'augmentation de la quantité de froid produite à l'évaporateur (figure(IV-55)). Pour les faibles valeurs de la température de régénération, le charbon actif LH est meilleur que le charbon actif MD 6070. Ce résultat s'inverse pour des grandes valeurs de la température de régénération.

Enfin, nous pouvons dire que, par l'intermédiaire de la relation de Dubinin-Astakhov, nous pouvons montrer l'influence des caractéristiques des charbons actifs (volume maximal adsorbable, énergie caractéristique ou taille moyenne de pores, et exposant n) sur les performances (COP_{th}) d'un cycle de base. De plus cette influence a pu être reliée aux conditions thermodynamiques (principalement la température d'évaporation). Il existe ainsi une taille de pores optimale, permettant l'obtention d'un COP_{th} optimal, qui varie selon ces conditions.

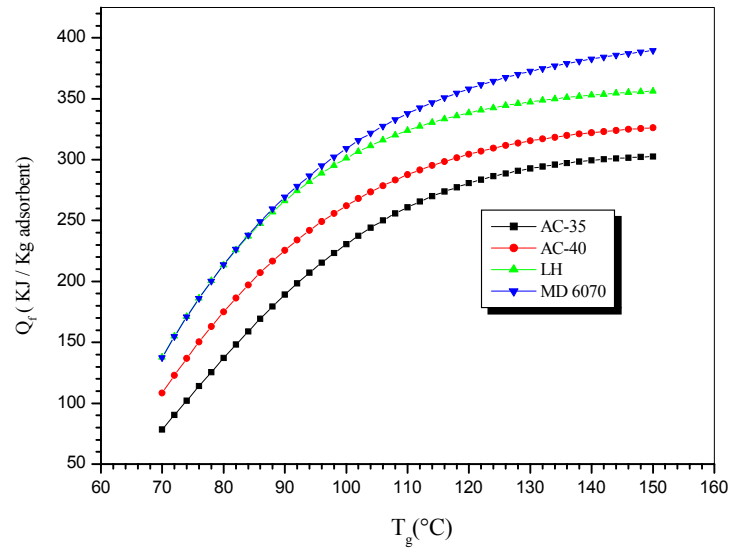


Figure IV-55: *Quantité de froid produite à l'évaporateur en fonction de la température de régénération pour différents adsorbants ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$).*

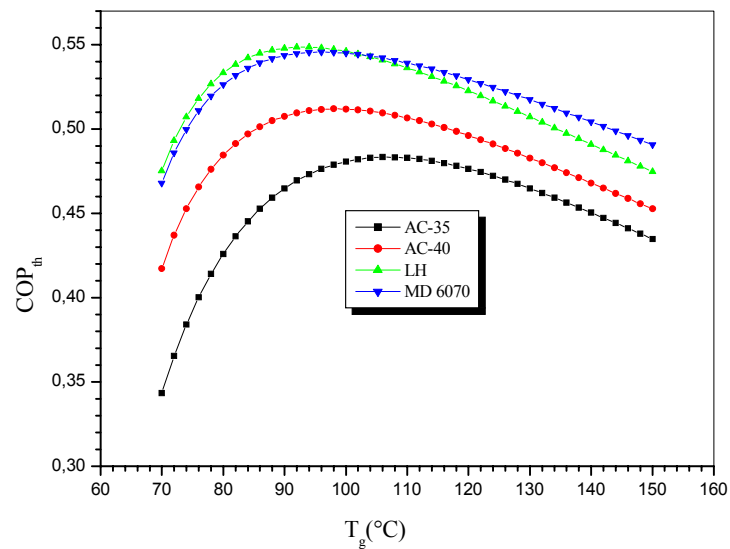


Figure IV-56: *Coefficient de performance thermique COP_{th} en fonction de la température de régénération pour différents adsorbants ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $m_g = 5\text{ kg}$).*

Chapitre V

Modélisation mathématique du réacteur solaire

La modélisation des transferts de chaleur et de masse dans le réacteur solaire permet de prévoir le comportement transitoire thermique de ce dernier qui fonctionne comme organe moteur de la machine frigorifique solaire à adsorption. Le modèle développé est basé sur les fondements classiques de conservation d'énergie et de masse. Il permet de déterminer les évolutions spatio-temporelles des différentes variables d'état dans le réacteur solaire (température, pression et masse adsorbée) et de dégager les paramètres optimaux de fonctionnement de la machine utilisant le couple charbon actif AC-35/méthanol.

V. 1. Introduction

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. De ce fait, dans ce chapitre nous présentons un modèle décrivant le transfert de chaleur et de masse dans un réacteur solaire tubulaire utilisant le couple charbon actif AC-35/méthanol.

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 d'équilibre, où la quantité de matière adsorbée est celle donnée par l'isotherme.

Compte tenu des problèmes de transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire dû à la mauvaise conductivité thermique des adsorbants solides et la nature du contact entre l'adsorbant et les parties métalliques du réacteur solaire, une partie importante de ce chapitre met l'accent sur les principaux problèmes existants et les solutions proposées.

Après une présentation du réacteur solaire que nous allons simuler, une analyse des équations régissant les transferts thermiques et massiques a été faite en considérant certaines hypothèses simplifiées pour les quatre périodes du cycle. La simulation numérique permet de suivre les évolutions spatio-temporelles des différentes variables d'état existant dans le réacteur solaire, et d'évaluer le coefficient de performance solaire de la machine. Elle permet également d'explorer sa sensibilité en fonctions de différents paramètres de fonctionnement de la machine étudiée.

Les résultats du cycle de Clapeyron théorique et expérimental mis en relation avec ceux du modèle développé, révèle une bonne concordance. Ce qui conduit à juger l'aptitude du modèle à prédire le mécanisme de transfert de chaleur et de masse au sein du réacteur solaire.

V. 2. Conductivité thermique effective

L'écriture des équations du bilan énergétique des différentes phases existant dans les milieux poreux implique deux conductivités thermiques distinctes, dont les valeurs ne sont pas celles des phases solides ou fluides. Cependant, lorsque les températures des phases solides et fluides sont voisines, une seule grandeur est utilisée. Elle caractérise l'ensemble du milieu poreux : la conductivité thermique équivalente ou effective.

Généralement, cette conductivité dépend principalement de la conductivité thermique et de la morphologie de chaque phase présentée dans le milieu poreux.

Selon les principes fondamentaux de transfert de chaleur, lors de la phase de désorption - condensation, la chaleur nécessaire pour la désorption du méthanol est transférée essentiellement par conduction à partir de la paroi extérieure vers l'intérieur du réacteur. Ces dernières années, de nombreux travaux ont été effectués dans le but d'élucider ce processus et d'étudier l'effet de la conductivité thermique effective sur la performance. Parmi les études réalisées dans ce sens, citons celle de A. Mhimid et al. [85]. Ces auteurs ont montré que le temps nécessaire pour désorber la totalité de la masse d'eau contenue dans les grains de zéolithe est plus faible pour des valeurs élevées de la conductivités thermiques effectives du lit, ce qui accélère la désorption pour le milieu considéré. Ils ont prouvé également qu'une augmentation de la conductivité effective jusqu' à 4 W/m.k améliore la désorption de manière appréciable, alors que pour une augmentation au-delà de cette valeur, l'amélioration de la désorption n'est plus significative. Ce résultat a été également observé par A. Jemni et S. Ben Nasrallah [86] lors de l'étude du phénomène de désorption dans un réacteur à hydrure.

Généralement, les milieux poreux conventionnels de carbone granulaire possèdent une faible conductivité thermique effective de l'ordre de 0.1 w/m k [77], ce qui limite les performances des machines et augmente leur coût. Cette contrainte a conduit à de nombreuses études, aussi bien numériques qu'expérimentales dans le but de dégager des solutions nouvelles et alternatives.

V. 3. 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 du méthanol qui ira s'adsorber sur des zones (couches) plus froides [1,32]. Cette migration de masse contribue au transfert thermique et influence la distribution de température dans le sens d'une plus grande homogénéité [32].

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 par « 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 les plus importants:

V. 3. 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_e :

$$m(t) = m_e \quad (\text{V.1})$$

L'étude de l'adsorption par une simulation basée sur un tel modèle a été effectuée par plusieurs auteurs pour différentes applications, en particulier [44], [46], [51], [74], [85] et [87-103].

Ce type de modèle est utilisé lorsque une recherche analytique de solutions aux équations régissant le phénomène d'adsorption est désirée.

V. 3. 2. Modèle de cinétique interne du premier ordre (LDF)

En supposant 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:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = K (m_e - m(t)) \quad (\text{V.2})$$

Puisque le gradient est supposé linéaire, ce modèle porte le nom de LDF (Linear Driving Force). Ce modèle est largement utilisé par différents auteurs [32], [64], [75], [104-107].

La constante K de l'équation (V.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 [108]).

En générale, une approche simplifiée est utilisée, elle consiste à prendre pour K la valeur:

$$k = \frac{15 D_e}{R_p^2} \quad (\text{V.3})$$

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]:

$$D_e = D_0 \exp(-E_a / RT) \quad (\text{V.4})$$

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 :

$$\frac{d m}{d t} = \frac{15 D_0}{r^2} \exp(-E_a / R T)(m_e - m) \quad (\text{V.5})$$

V. 3. 3. Modèles de diffusion

Le transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase adsorbée suit plusieurs étapes:

- diffusion externe, passage dans la couche limite entourant le grain;
- diffusion interne;
- adsorption proprement dite.

Le mécanisme de diffusion interne est lui-même la résultante de plusieurs phénomènes de migration:

- diffusion moléculaire;
- diffusion de Knudsen;
- diffusion de surface;
- écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

Ces phénomènes sont généralement représentés par un seul paramètre: la diffusivité effective D_e .

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 [91]:

- 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:

$$\frac{3}{R_p} K(C - C_p) = \frac{\partial m}{\partial t} + \varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (\text{V.6})$$

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.

- 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 donne:

$$D_s \left(\frac{\partial^2 m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial m}{\partial r} \right) = \frac{\partial m}{\partial t} \quad (\text{V.7})$$

Avec:

D_s est la diffusivité de surface

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

- Cas où la diffusion macroporeuse est dominante:

Si la diffusion de surface ne contribue que faiblement au transport de matière, alors on a:

$$D_e \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \frac{\partial m}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (\text{V.8})$$

D_e est la diffusivité effective.

Très peu d'études ont été effectuées sur le modèle de diffusion [110 ,111].

Une analyse de différents modèles de la cinétique de transfert de matière a été effectuée par L.Yong et K. Sumathy [111]. Ainsi, une comparaison des trois modèles (équilibre, LDF et diffusion) a été faite par M. H. Chahbani et al. [112] dans une étude numérique sur l'effet de la cinétique de transfert de masse sur la performance d'une pompe à chaleur à adsorption.

Dans le cas du modèle de diffusion, les équations proposées décrivent le transfert de matière d'un gaz s'écoulant dans un capillaire qui possède une géométrie bien définie [91]. Dans le cas d'un grain de charbon actif, par exemple, la détermination des modes de transfert dominants et de leur coefficient de diffusion est difficile du fait de la géométrie complexe de l'adsorbant (variation du diamètre et de la longueur des pores, interconnexion entre eux, etc.). De plus, la détermination des paramètres intervenant dans ces équations est également complexe. De ce fait, le modèle de diffusion sera écarté dans notre étude.

Vu que la simplicité du modèle d'équilibre par rapport à celui de LDF, il ressort que dans notre étude, une complication excessive des modèles de cinétique n'est pas obligatoirement nécessaire et un modèle d'équilibre peut s'avérer suffisant.

De plus, les différents travaux réalisés sur les machines frigorifiques solaires à adsorption, ont démontré que la résistance de transfert de masse peut être négligée si le système est soumis aux puissances thermiques modérées [46]. Les travaux effectués sur le couple Zéolithe/eau [113] et le couple charbon actif/méthanol [74] ont montré que tant que la puissance apportée à l'unité de

pois de l'adsorbant est inférieur à 750 W, on peut appliquer un modèle négligeant la résistance de transfert de masse.

En résumé, pour la modélisation du processus d'adsorption liés aux faibles sources d'énergie (comme celle de l'énergie solaire), le modèle d'équilibre est suffisant pour décrire la cinétique de transfert de matière.

V. 4. Transfert de chaleur et de masse dans les réacteurs solaires entre recherches, problèmes et solutions

L'application du premier principe de la thermodynamique permet d'élucider les performances des cycles. 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 ont été proposées pour analyser ces phénomènes. Ces études sont essentiellement basées sur l'analyse expérimentale appuyée par des modèles théoriques simplifiés. Parmi ces études nous citons celles de :

J. J. Guillominot et F. Meunier [16], qui considèrent la température comme uniforme dans le réacteur, sa valeur étant la moyenne des températures des faces avant et arrière.

B. Marmottant et al. [89], supposent dans leur modèle que le milieu est également à l'équilibre thermique. Ces auteurs ont découpé le réacteur en plusieurs zones à température uniforme et ont écrit le bilan thermique concernant chacune de ces zones.

M. Lebtrun et B. Spinner [114], ont élaboré un modèle pour le dimensionnement d'un prototype de pompe à chaleur chimique solide –gaz et ont utilisé l'hypothèse de l'équilibre thermique local dans le milieu solide.

A. Hajji et S. Khalfouni [115,116], ont proposé un modèle des transferts couplés de chaleur et de masse dans le milieu poreux considéré, ils supposent que ces transferts sont localement en équilibre thermique.

Par contre, le modèle de L. M. Sun et F. Meunier [117] tient compte de la différence de température entre le solide et le gaz, et suppose que la pression est constante dans le réacteur.

A. Mhimid et al. [85], ont proposé une étude théorique des transferts de chaleur et de masse bidimensionnels instationnaires lors de la désorption du couple zéolithe/eau dans un réacteur cylindrique. Le modèle utilisé tient compte de la différence de température entre le solide et le gaz, du terme de transport par convection dans le milieu et de la variation de la pression.

L. M. Sun et al. [118], ont développé un modèle qui permet de connaître la distribution de température, de concentration et de pression à l'intérieur d'un grain sphérique d'adsorbant solide soumis à un échelon de pression de vapeur adsorbable, en tenant compte des effets thermiques liés à l'adsorption.

J. J. Guillemot et al. [74] et A. Mimet [1], ont traité le cas d'un lit fixe de charbon actif réagissant avec l'adsorbat. Ces deux travaux sont basés sur l'hypothèse d'un milieu unique équivalent, les phénomènes de diffusion de masse sont négligés et la pression est supposée uniforme. Un excellent accord est obtenu avec des résultats expérimentaux concernant les cycles frigorifiques de faibles puissances.

V. Bourdin et al. [119] et G. M. Zhong et al. [120], ont considéré dans leur modèle, les pertes de charges dans le lit et les phénomènes de diffusion de masse au niveau des grains de l'adsorbant. L'une des difficultés majeures des systèmes thermodynamiques de réfrigération à adsorption est l'amélioration des transferts de chaleur au sein de l'adsorbant. En effet, dans une machine frigorifique à adsorption solaire, l'énergie solaire peut être absorbée par le réacteur contenant l'adsorbant solide située à l'intérieur du capteur solaire. Cependant, la présence du solide adsorbant qui est un mauvais conducteur de chaleur, et la nature de contact entre l'adsorbant et les parties métalliques du réacteur [121,122] font que l'énergie captée par la paroi absorbante du capteur diffuse mal à l'intérieur du réacteur solaire, entraînant de forts gradients de température dans le lit poreux et une différence importante de température entre la paroi métallique et le milieu réactif [7,123], il en résulte une augmentation des pertes avant du capteur (qui sont directement liées à la température de la paroi métallique) et par conséquent les performances de la machine sont abaissées [123].

C'est pour ces raisons que, ces dernières années, une attention particulière a été accordée à l'amélioration des propriétés des transferts thermiques dans le réacteur. Citons par exemple deux techniques:

1- Amélioration de la surface d'échange entre paroi métallique extérieur du réacteur et l'adsorbant solide, en utilisant des ailettes internes, jouant le rôle de ponts thermiques entre la paroi chauffante et le milieu réactif [74, 123, 124]. Cette technique permet de diminuer les gradients de température dans le lit et la différence entre la température de la paroi absorbante et l'adsorbant, sans toutefois diminuer les propriétés de transfert de masse dans le lit [97, 74].

A. Al mers et al. [123, 124], ont fait une étude numérique sur un réacteur solaire ailetté afin de tester l'effet de nombres des ailettes sur les performances de la machine. Ils ont observé une modification notable des performances pour un nombre d'ailettes inférieur à 6. Dès que ce nombre est dépassé la variation n'est significative.

2- La technique de préparation des adsorbants composites consolidés [125], Ces derniers sont obtenus par addition d'un matériau ayant une plus grande conductivité thermique à la poudre de l'adsorbant solide classique. Grâce à cette technique, on peut atteindre parfois une conductivité thermique du lit de l'ordre de 5 à 15 W/m k, et un coefficient d'échange de chaleur avec les parois métalliques du réacteur qui varie de 200 à 3000 $W/m^2 k$ [126], à savoir que la conductivité thermique et le coefficient d'échange avec les parois du réacteur, dans le cas d'un adsorbant normal, sont respectivement de l'ordre de 0.3 W/m k et 65 w/m k [1]. Mais, l'inconvénient de cette technique réside dans le fait que face à amélioration des propriétés de transfert de chaleur, les propriétés de transfert de masse sont diminuées et la perméabilité d'un adsorbant consolidé est plus faible que celle d'un adsorbant ordinaire [127].

Le tableau V-1 représente les résultats d'une étude comparative entre deux machines frigorifiques à adsorption [127]. La première machine utilise un adsorbant non consolidé sous forme de grain et la deuxième fonctionne avec la même masse d'adsorbant mais consolidé.

Paramètre de transfert	Adsorbant non consolidé	Adsorbant consolidé
Conductivité thermique équivalente (W/m k)	0.1	5
Coefficient d'échange entre la paroi et le lit d'adsorbant ($W/m^2 k$)	25	1500
Perméabilité (m^2)	10^{-9}	10^{-13}
Temps du cycle (s)	3600	120

Tableau V-1 : Etude comparative entre une machine à adsorbant non consolidé et une machine à adsorbant consolidé [127].

V. 5. Modélisation mathématique du transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire

Rappelons que le réacteur solaire que nous allons simuler (figure (V-1)) se trouve dans une machine frigorifique à adsorption. Il est relié alternativement à un condenseur et à un évaporateur (figure (III-7)).

Ce réacteur est de type modulaire. Il est constitué de plusieurs tubes en cuivre. Cette configuration répond mieux aux critères de facilité de construction. L'adsorbant solide (charbon actif AC-35) est emprisonné dans l'espace défini entre un film grillage cylindrique et la paroi interne de chaque tube (entre R_1 et R_2). L'espace central formé par la grille cylindrique n'est occupé que par la vapeur du méthanol. Cette configuration permet une répartition homogène de

la vapeur dans le milieu poreux sur toute la longueur de chaque tube. Les tubes sont reliés entre eux par un assembleur de gaz (voir figure (V-2)). Ce dernier assure le transfert du méthanol vers le condenseur ou vers l'évaporateur.

Le réacteur est enfermé dans un capteur solaire plan ordinaire, constitué d'une isolation arrière et latérale et d'une couverture transparente (figure (V-1)).

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 tubes en cuivre contenant un mélange réactif (charbon actif AC-35/méthanol).

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 tubes et par conséquent au milieu réactif.

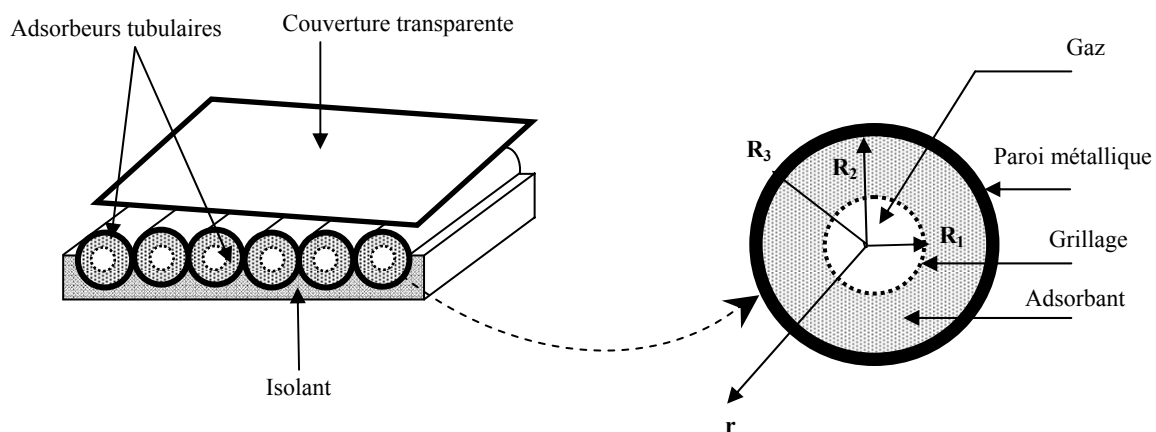


Figure V-1 : Schéma du réacteur solaire étudié

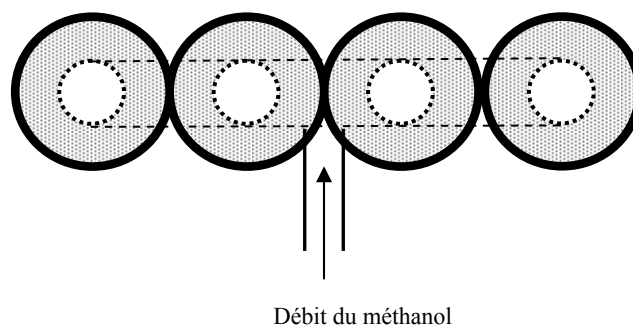


Figure V-2: Schématique de l'assembleur de gaz

Le processus de transfert de chaleur et de masse dans ce milieu poreux dans chaque tube peut être décrit comme suit:

V. 5. 1. Hypothèses du modèle

Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été supposées pour simplifier les équations régissant le processus de transfert de chaleur et de masse dans chaque tube:

- 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 ($grad P = 0$).
- 4) Résistance au transfert de masse dans les micro et les macro - pores et dans les espaces interstitielles négligeable.
- 5) Le transfert de chaleur est supposé unidimensionnel, suivant le rayon du tube cylindrique. La distribution de température est donc radiale.
- 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.
- 8) Les parois des tubes adsorbants sont homogènes, donc les propriétés thermodynamiques sont les mêmes dans tous les points.
- 9) Chaleur spécifique du méthanol dans la phase adsorbée égale à celle de la phase liquide.
- 10) Durant les phases désorption- condensation et évaporation – adsorption, la pression est égale la pression de saturation à la température de condensation et à la température d'évaporation, respectivement.

V. 5. 2. Systèmes d'équations

En considérant les hypothèses suscitées, les équations régissant à l'échelle macroscopique le transfert couplé de chaleur et de masse dans le tube adsorbeur permettent d'écrire:

V. 5. 2. 1. Équation de conservation d'énergie

Le comportement transitoire des températures dans le milieu réactif est traduit par l'équation de conservation d'énergie, qui s'écrit à la position r et à l'instant t par l'équation suivante [44]:

$$\rho_2 (Cp_2 + m Cp_1) \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q(r, t) \quad (\text{V.9})$$

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

ρ_2 représente la densité de l'adsorbant.

Cp_2 représente la chaleur spécifique de l'adsorbant.

V. 5. 2. 2. Équations de conservation de masse

L'équation de transfert de masse est obtenue en tenant compte les deux hypothèses 3 et 4 [74]:

$$\rho_2 \frac{\partial m}{\partial t} = Q' \quad (\text{V.10})$$

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

$$Q = q_{st} Q' = \rho_2 q_{st} \frac{\partial m}{\partial t} \quad (\text{V.11})$$

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

$$\rho_2 (Cp_2 + m Cp_1) \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_2 q_{st} \frac{\partial m}{\partial t} \quad (\text{V.12})$$

Il est à noter que :

Durant la phase de désorption [128] :

$$Q(r, t) = +\rho_2 q_{st} \frac{\partial m}{\partial t} \quad (\text{V.13})$$

Où: $q_{st} > 0$ et $\frac{\partial m}{\partial t} < 0$

Donc, $Q(r, t)$ durant la désorption, représente un terme de puit.

Durant la phase d'adsorption [128] :

$$Q(r,t) = -\rho_2 q_{st} \frac{\partial m}{\partial t} \quad (\text{V.14})$$

$$\text{Où: } q_{st} < 0 \text{ et } \frac{\partial m}{\partial t} > 0$$

Donc, $Q(r,t)$ durant l'adsorption, représente un terme de source.

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre II, nous utilisons le modèle de Dubinin-Astakhov pour le calcul de la masse adsorbée en fonction de la température et de la pression. Nous rappelons ici la principale équation de ce modèle:

$$m = w_0 \rho_l(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right] \quad (\text{V.15})$$

La différentiation de l'équation (V.15) donne:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = n D m T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \left[\frac{d \ln P}{d t} - \frac{q_{st}}{R T^2} \frac{\partial T}{\partial t} \right] \quad (\text{V.16})$$

Où, nous avons introduit l'équation de Clapeyron:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_m = \frac{q_{st}}{R T^2} \quad (\text{V.17})$$

La substitution de l'équation (V.16) dans l'équation (V.12), on obtient l'équation finale de transfert de chaleur et de masse dans le milieu réactif:

$$\rho_2 \left(C p_2 + m C p_1 + \frac{b q_{st}^2}{R T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial T^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_2 q_{st} b \frac{d \ln P}{d t} \quad (\text{V.18})$$

$$\text{Où: } b = n D m T^n \left(\ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^{n-1} \quad (\text{V.19})$$

V. 5. 2. 3. 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 correspond à la pression de saturation à la température d'évaporation.

Par conséquent, la masse adsorbée initiale égale à $m(T_{amb}, P_e)$. La température de la paroi du réacteur est considérée ainsi égale à la température ambiante au lever de soleil:

$$\begin{aligned} T(r, t = 0) &= T_{amb} \\ p(t = 0) &= p_e = p_s(T_e) \\ m &= m(T_{amb}, p_e) \\ T_w(t = 0) &= T_{amb} \end{aligned} \quad (V.20)$$

V. 5. 2. 4. Conditions aux limites

Pour $r = R_1$:

Par le fait que la géométrie du tube adsorbteur soit cylindrique, la condition limite à l'interface $r = R_1$ sera une condition de symétrie, elle s'exprime par:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_1} = 0 \quad (V.21)$$

Pour $r = R_2$:

À l'interface des parois du tube adsorbteur - milieu poreux ($r = R_2$), le bilan d'énergie est donné par:

$$h(T_w - T_{r=R_2}) = k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_2} \quad (V.22)$$

h est le coefficient d'échange convectif entre le milieu réactif et les parois du tube adsorbteur.

T_w est la température des parois métalliques du tube adsorbteur correspondant à $r = R_3$. Elle est supposée uniforme.

Pour $r = R_3$:

Le bilan énergétique au niveau de la paroi du réacteur de diamètre externe D_3 et interne D_2 (à l'interface $r = R_3$) est donné par:

$$C_{p_w} \rho_w V_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \tau_v \alpha_w G(t) D_3 L_t - U_L D_3 L_t (T_w - T_{amb}) - h \pi D_2 L_t (T_w - T_{r=R_2}) \quad (V.23)$$

Avec:

ρ_w est la densité des parties métallique de l'adsorbeur.

C_w est la chaleur spécifique des parois métalliques de l'adsorbeur.

V_w est le volume du tube adsorbeur.

$G(t)$ est le rayonnement solaire journalier.

τ_v est la transmissivité de la vitre de la couverture transparente.

α_w est le coefficient d'absorption des parois métalliques de l'adsorbeur.

L_t est la longueur du tube adsorbeur.

U_L est le coefficient global des pertes thermiques, donné par:

$$U_L = U_{top} + U_{bot} + U_{side} \quad (V.24)$$

U_{top} , U_{bot} et U_{side} sont respectivement, le coefficient des pertes thermiques vers l'avant, vers l'arrière et latérale du réacteur solaire.

V. 5. 2. 5. Détermination des pertes thermiques globales

Duffie et Beckman [129] donnent une relation empirique formulée par Klein, permettant le calcul du coefficient de pertes thermiques vers l'avant pour des températures comprise entre 0° C et 200° C , avec une précision de $\pm 0.3 W / m^2 K$:

$$U_{top} = \left[\frac{N_v}{\frac{c}{T_w} \left(\frac{T_w - T_{amb}}{N_v + f} \right)^e} + \frac{1}{h_v} \right]^{-1} + \frac{\sigma (T_w + T_{amb}) (T_w^2 + T_{amb}^2)}{(\varepsilon_w + 0.00591 N_v h_v)^{-1} + \frac{2 N_v + f - 1 + 0.133 \varepsilon_w - N_v}{\varepsilon_g}} \quad (V.25)$$

Avec:

$$f = (1 + 0.089 h_v - 0.1166 h_v \varepsilon_w) (1 + 0.07866 N_v)$$

$$e = 0.43(1 - 100/T_w)$$

$$h_v = 2.8 + 3 V$$

$$c = 520(1 - 0.000051 \beta^2) \text{ pour } 0^\circ < \beta < 70^\circ$$

ε_w est l'émissivité des parois du tube adsorbeur.

ε_g est l'émissivité de la vitre.

β est l'inclinaison du réacteur.

h_v est le coefficient de chaleur lié au vent.

N_v est le nombre de vitres.

V est la vitesse du vent.

σ est la constante de Stefan-Boltzmann.

Le coefficient de pertes thermiques vers l'arrière du réacteur est moins important que celui d'avant, vu que le réacteur est bien isolé à l'arrière. L'expression évaluant ce coefficient est donnée par [129]:

$$U_{bot} = \frac{K_{in}}{\varepsilon_{in}} \quad (\text{V.26})$$

k_{in} est la conductivité thermique de l'isolant.

ε_{in} est l'épaisseur de l'isolant.

Les pertes par les parois latérales du réacteur solaire bien conçu sont négligeables suite à l'hypothèse 7, vu que la surface latérale du réacteur est moins importante par rapport à la surface en arrière et en avant.

V. 5. 2. 6. Conditions supplémentaires

L'ensemble des équations de (V.9) jusqu'à (V.26) avec les conditions initiales et aux limites discutées auparavant ne sont pas suffisantes pour résoudre le problème considéré. Donc, nous avons besoin d'une condition supplémentaire pour déterminer la pression au sein du réacteur. Cette condition est décrite par le principe de fonctionnement du cycle à adsorption:

Durant les phases isothermiques (phase de chauffage isothermique et de refroidissement isothermique), le réacteur est isolé sur lui-même, la variation de la masse totale du méthanol adsorbée dans le réacteur solaire est nulle. Cette condition donc s'exprime par:

$$\frac{d}{dt} \iint m r dr dz = 0 \quad (\text{V.27})$$

L'application de l'équation (V.27) sur l'équation (V.16) avec l'hypothèse 3, permet de donner la condition sur la pression sous la forme suivante [74, 44]:

$$\frac{d \ln p}{d t} = \frac{\iint b \frac{q_{st}}{R T^2} \frac{dT}{d t} r dr dz}{\iint b r dr dz} \quad (\text{V.28})$$

En revanche, pendant la période de désorption – condensation ou évaporation – adsorption, la pression est imposée par la pression du condenseur ou la pression de l'évaporateur, respectivement. Ceci permet de simplifier l'équation générale de transfert de chaleur et de masse durant les deux phases isobariques à l'équation suivante:

$$\rho_2 \left(C p_2 + m C p_1 + \frac{b q_{st}^2}{R T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial T^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{V.29})$$

La méthode de résolution du système d'équations qui décrit le comportement transitoire du réacteur solaire est purement numérique, basée sur la discrétisation des équations de conservation d'énergie combinée à l'équation de conservation de masse ainsi que la discrétisation des conditions aux limites et supplémentaires durant les différentes périodes du cycle.

Les détails de cette discrétisation avec les méthodes de résolution des systèmes d'équations discrétisés obtenus et l'algorithme de calcul seront discutées dans l'annexe A.

V. 6. Coefficient de performance solaire (COP_s)

Le coefficient de performance solaire COP_s d'une machine frigorifique solaire est défini comme étant le rapport entre la quantité de froid produite au niveau de l'évaporateur et l'énergie solaire totale incidente pendant une journée complète:

$$COP_s = \frac{Q_f}{G_{tot}} \quad (\text{V.30})$$

Q_f est la quantité de froid produite au niveau de l'évaporateur, donnée par:

$$Q_f = m_a \int_{t_{e/2}}^{t_e} \left(L(T_e) - \int_{T_e}^{T_c} C p_l(T) dT \right) \frac{d m}{d t} \approx m_a \Delta m [L(T_e) - C p_l(T_c - T_e)] \quad (\text{V.31})$$

t_c est le temps du cycle

$t_{c/2}$ est le temps du premier demi cycle.

G_{tot} est la quantité d'énergie totale incidente pendant la journée complète, donnée par:

$$G_{tot} = \int_{\text{lever du soleil}}^{\text{coucher du soleil}} G(t) dt \quad (\text{V.32})$$

$G(t)$ est le rayonnement solaire journalier.

V. 7. Résultats et discussions

Ce paragraphe est subdivisé en deux parties :

La première partie est consacrée à la validation du modèle suivant deux méthodes différentes, et la deuxième est consacrée à la présentation des résultats de simulation obtenus par notre modèle.

V. 7. 1. Données solaires

Vu que l'énergie solaire est la seule source d'alimentation de la machine frigorifique solaire à adsorption, il est évident que le comportement transitoire du réacteur et l'efficacité solaire de la machine sont étroitement liés au rayonnement solaire reçu par ce réacteur. Le modèle établi et l'algorithme numérique développés dans le chapitre I permettent de l'estimer.

Pour notre simulation numérique nous avons choisi la ville de Constantine de coordonnées géographiques: latitude ($37^\circ, 17'$) Nord et longitude ($6^\circ, 37'$) Est.

L'inclinaison choisie pour le réacteur solaire est $\beta = 37^\circ, 17'$, égale à la latitude de Constantine, car elle permet de recevoir une énergie annuelle maximale.

En effet, plusieurs travaux [20,129,130], se sont intéressés à l'étude de la position optimale d'un capteur fixe, le maximum d'énergie reçue correspond à une inclinaison égale à la latitude de lieu.

La figure (V-3) représente l'évolution du rayonnement solaire global, simulé pour une journée typique de ciel clair du mois de juin, correspond à un coefficient de transmission moyen mensuel $\overline{K_t}$ égale à 0.7.

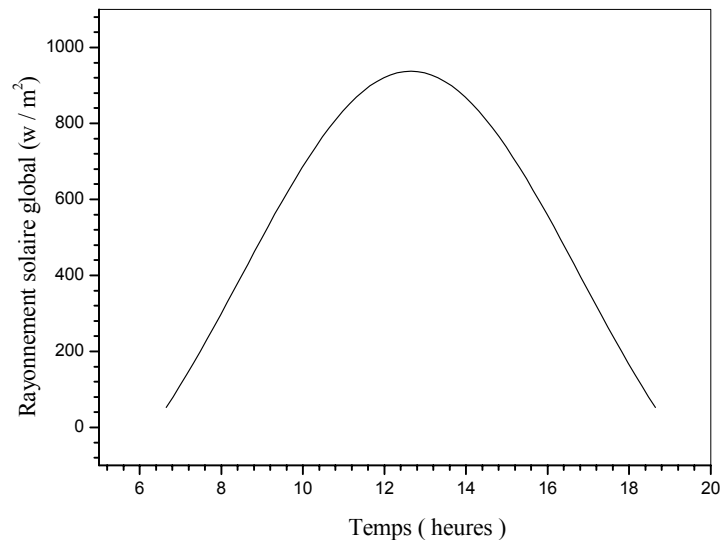


Figure V-3: Rayonnement solaire calculé en fonction du temps, pour une journée claire et $\overline{K_t} = 0.7$

V. 7. 2. Validation du modèle

Afin de tester la validité du modèle établi et l'algorithme numérique développé ci-dessus, nous avons fait une comparaison du cycle de Clapeyron calculé via ce modèle avec le cycle idéal développé déjà dans le chapitre IV, d'une part et avec le cycle expérimental appuyé sur des mesures effectuées sur une machine solaire de production de glace réalisée au Brésil, d'autre part. Cependant, la réalisation du cycle simulé nécessite des données décrivant le réacteur solaire.

Le couple adsorbant/adsorbant utilisé est le charbon actif AC35/méthanol. Le méthanol a été choisi à partir d'une étude comparative antérieure faite dans le chapitre IV. Le charbon actif AC-35 a été choisi, malgré l'existence de charbons meilleurs, du fait de sa disponibilité et son adaptation aux applications de la réfrigération solaire [32, 44]. En plus, la majorité des réfrigérateurs solaires réalisés jusqu'à nos jours ont utilisé le charbon actif AC-35 comme adsorbant.

Les paramètres de l'équation de Dubinin-Astakhov reliés au couple charbon actif AC-35/méthanol sont donnés dans le tableau (IV-8).

Le réacteur solaire est l'élément essentiel et actif de la machine, il est constitué de 8 tubes adsorbants cylindriques en cuivre. Chaque tube adsorbant de longueur 1m, comporte une grille métallique cylindrique coaxiale conçue, de rayon 16mm pour faciliter le transport et la diffusion de la vapeur du méthanol entre l'adsorbant et l'évaporateur ou le condenseur de la machine.

Les rayons intérieur et extérieur de l'adsorbant sont respectivement, 38 mm et 40 mm.

Une masse de 21 kg de charbon actif AC-35 est utilisée dans le réacteur. Cette valeur est usuellement utilisée dans la majorité des prototypes testé [14, 44, 49]. Elle permet de distribuer 2.63 kg de charbon actif AC-35, dans chaque tube, dans l'espace entre la paroi de l'adsorbeur et le tube grillagé. Les tubes adsorbours sont traités par une peinture sélective permettant d'augmenter le coefficient d'absorption (0.8) et diminuer l'émissivité (0.1) des parois de ces adsorbours.

Nous avons pris une conductivité thermique effective du milieu poreux charbon actif AC-35/méthanol $k = 0.19 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ et un coefficient de transfert entre la paroi de l'adsorbeur (en cuivre) et le milieu poreux $h = 16.5 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement par J. J. Guileminot et al. [74].

Toutes les données nécessaires pour le modèle avec les conditions initiales de fonctionnement du cycle, sont récapitulées dans le tableau (V-2).

Nom	Symbole	Valeur	unité
Température ambiante	T_{amb}	25	°C
Température d'adsorption	T_a	25	°C
Température de condensation	T_c	30	°C
Température d'évaporation	T_e	-5	°C
Chaleur spécifique de l'adsorbant	Cp_2	920	J/kg k
Chaleur spécifique de la paroi de l'adsorbeur	C_w	380	J/kg k
Densité de la paroi de l'adsorbeur	ρ_w	7800	kg/m ³
Conductivité thermique effective de l'adsorbant	k	0.19	w/m k
Coefficient de transfert de chaleur	h	16.5	w/m ² k
Rayon de la grille métallique	R_1	0.016	m
Rayon intérieur de l'adsorbeur	R_2	0.038	m
Rayon extérieur de l'adsorbeur	R_3	0.040	m
Energie solaire totale	G_{tot}	26.12	MJ / m ²
Transmissivité de la vitre	τ_v	0.9	
Coefficient d'absorption de la paroi d'adsorbeur	α_w	0.8	
Longueur de l'adsorbeur	L_t	1	m
Emissivité de la paroi de l'adsorbeur	ε_w	0.1	
Emissivité de la vitre	ε_g	0.88	
Vitesse du vent	V	1	m/s
Masse de l'adsorbant	m_a	21	kg
Coefficient des pertes thermiques vers l'arrière	U_{bot}	0.9	w/m ² k
Nombre de vitres	N_v	1	

Tableau V-2 : Valeurs des paramètres et conditions de fonctionnement utilisées dans le modèle

V. 7. 2. 1. Comparaison entre le cycle simulé et le cycle idéal

Le critère de validation retenu est l'accord entre les valeurs simulées et celles théoriques de la température, de la pression et de la masse adsorbée. Vu que ces trois variables sont reliées entre eux par le système d'équations de (V.9) jusqu'à (V.29) et que le système est bivariant. Donc, la validation par deux variables est suffisante (P, T) ou (m, T) ou (P, m). Notre choix sera basé sur les deux variables (P, T).

Nous présentons dans la figure (V-4), l'évolution du cycle calculé par notre modèle, qui représente le trajet suivi par l'adsorbent sur le diagramme de Clapeyron, avec le cycle idéal calculé d'après le modèle développé dans le chapitre IV, sous les mêmes conditions de fonctionnement (T_a, T_g, T_e et T_c).

Une bonne concordance est observée d'après cette figure, pour les profils de température et de pression.

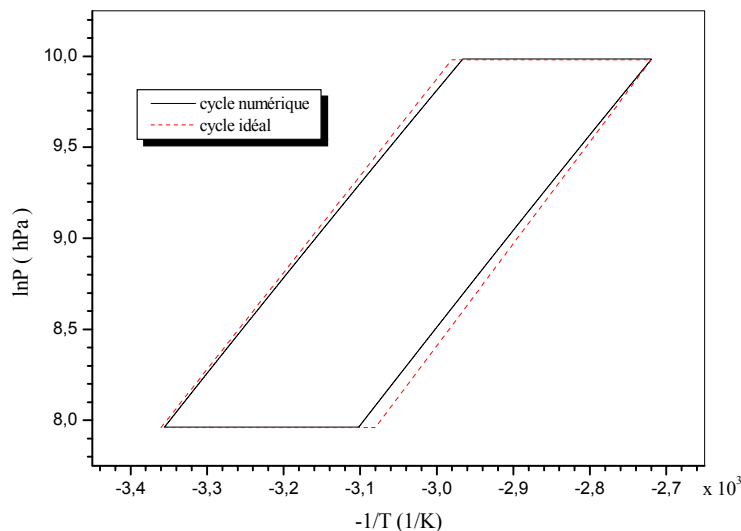


Figure V-4: Comparaison entre le cycle simulé et le cycle idéal

V. 7. 2. 2. Comparaison entre le cycle simulé et le cycle expérimental

Nous comparons les résultats obtenus avec notre modèle aux mesures effectuées sur une machine de production de glace solaire, réalisée au Brésil. La figure (V-5) représente une vue générale de cette machine.



Figure V-5: Vue générale du prototype de production de glace réalisé au Brésil

Le prototype réel principalement composé d'un réacteur solaire (incliné d'un angle $3,3^\circ$ N) relié à un condenseur à eau et à un évaporateur placé à l'intérieur d'une chambre froide (voir figure (V-6)). Le réacteur solaire se compose de 8 tubes, fabriqués en acier inoxydable, placés coté à coté, formant une surface de $0,61 \times 1,65 = 1\text{m}^2$ (voir figure (V-7)).

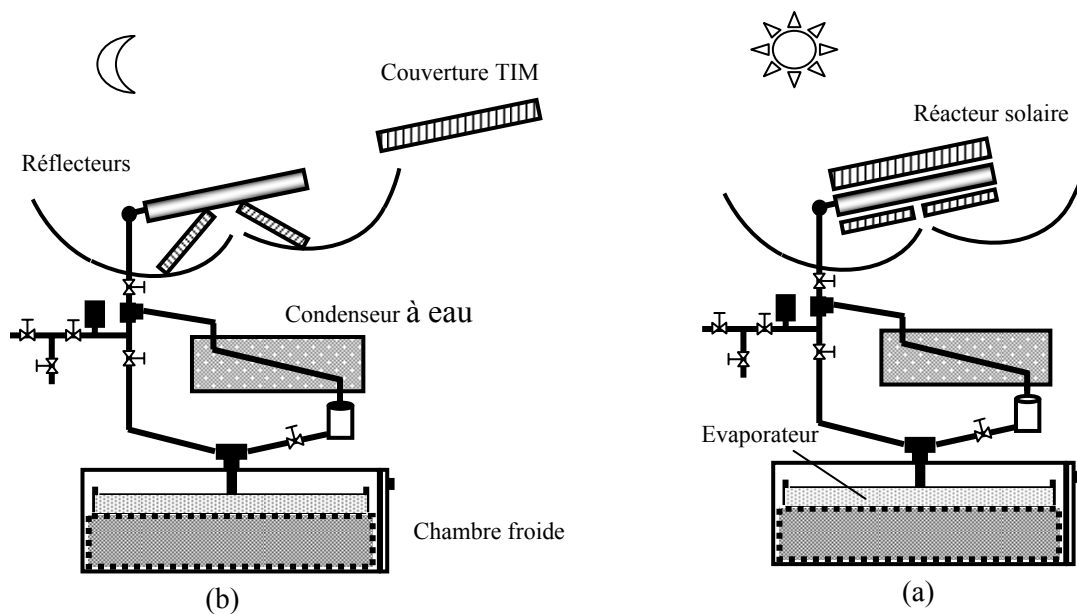


Figure V-6: Schéma de la machine durant la période de chauffage (a) et de refroidissement (b)



Figure V-7: Position des tubes qui forment le réacteur solaire

L'adsorbant (charbon actif AC-35) occupe un espace annulaire concentrique, limité par la paroi interne du tube adsorbeur (de diamètre 76.1mm) et un film de grillage cylindrique (de diamètre 32 mm), par lequel le méthanol gazeux circule. La paroi externe du tube adsorbeur a une épaisseur de 2 mm.

Chaque tube contient 2.63 kg de charbon actif, qui correspond à un total de 21 kg d'adsorbant dans le réacteur.

Les deux faces du réacteur sont protégés par une couverture fortement efficace, composée du matériel isolé transparent TIM (Transparent Insulated Material), qui est une structure capillaire de polycarbonate, encadrée par deux plaques en verre, comme il est proposé par M. Rommel et A. Wagner [131].

Le réacteur solaire est muni également par deux réflecteurs semi-cylindriques se trouvant au dessous du plan constitué par les tubes adsorbeurs (voir figure (V-8)).

L'objectif essentiel de ces réflecteurs est d'assurer la réception du rayonnement solaire par les parties inférieures du réacteur [132].

Les détails constructifs du prototype réel sont donnés par A. P. F. Leite [14, 44, 49].

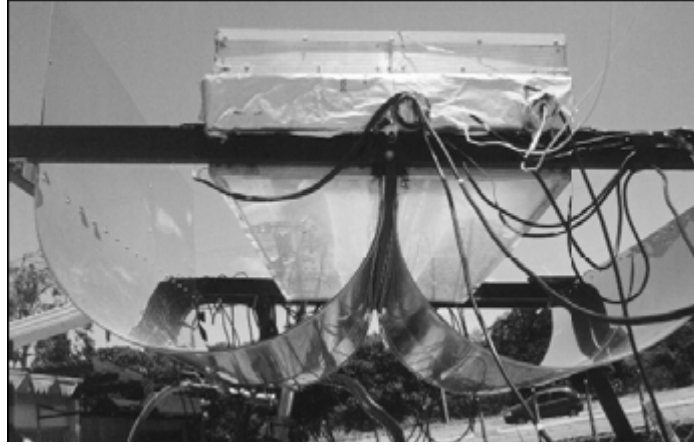


Figure V-8: Réflecteurs semi-cylindriques

En comparaison avec la technologie des tubes évacués ou des surfaces sélectives, la technologie de la TIM couverture est très simple. Elle permet d'obtenir des températures de régénération élevées [14].

Pour intensifier la chaleur libérée de l'adsorbent après la fin de désorption du méthanol et début du refroidissement, un système mobile des couvertures TIM est employé (voir (figure (V-6))).

La modélisation mathématique du réacteur solaire dans le cas du prototype réel est similaire à celle du réacteur que nous avons simulé, la seule différence réside dans la condition à la limite de la paroi du réacteur (à l'interface $r = R_3$).

En effet nous avons deux conditions:

Condition d'énergie pendant la période de chauffage

Cette condition est similaire à celle donnée par l'équation (V.23). Cependant les pertes thermiques globales pour le même prototype, dans ce cas, sont déterminées expérimentalement par A. P. F. Leite et al. [80].

$$Cp_w \rho_w V_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \tau_v \alpha_w G(t) D_3 L_t - U_L D_3 L_t (T_w - T_{amb}) - h \pi D_2 L_t (T_w - T_{r=R_2}) \quad (V.33)$$

Condition d'énergie pendant la période de refroidissement

Pendant la période de refroidissement, les couvertures de TIM sont enlevées, afin d'améliorer la dissipation thermique de l'adsorbent. Donc, le bilan énergétique pendant cette période est différent de celui pendant la période de chauffage, il est donné par l'équation suivante:

$$Cp_w \rho_w V_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = -h \pi D_2 L_t (T_w - T_{r=R_2}) + \pi D_3 L_t [h_c (T_{amb} - T_w) + \varepsilon_w \sigma (T_{amb}^4 - T_w^4)] \quad (V.34)$$

Avec, h_c est le coefficient de transfert de chaleur par convection entre la paroi de l'adsorbeur et l'ambiance, Il est évalué à la température ambiante T_{amb} .

Le reste des données du prototype sont regroupées au tableau (V-2), sauf la température ambiante au lever du soleil dans le cas du prototype réel était $24.7\text{ }^\circ\text{C}$.

Pour faire une comparaison entre les résultats trouvés par le prototype construit et ceux trouvés par notre modèle, il est nécessaire d'adapter ce dernier aux données réelles de ce prototype, tels que les dimensions, les propriétés de matériaux de construction du réacteur solaire et les données météorologiques (rayonnement solaire et température ambiante mesurées).

En effet, les mesures du rayonnement solaire et la température ambiante ont été effectués pendant la journée du 3 Octobre 2003 à João Pessoa au Brésil, dont le climat est chaud et humide. L'énergie solaire totale incidente correspondant à ce jour est 23.7 MJ/m^2 .

La figure (V-9) représente le rayonnement solaire global et la température ambiante mesurés, et qui seront injecter dans notre modèle de simulation par un simple fitting.

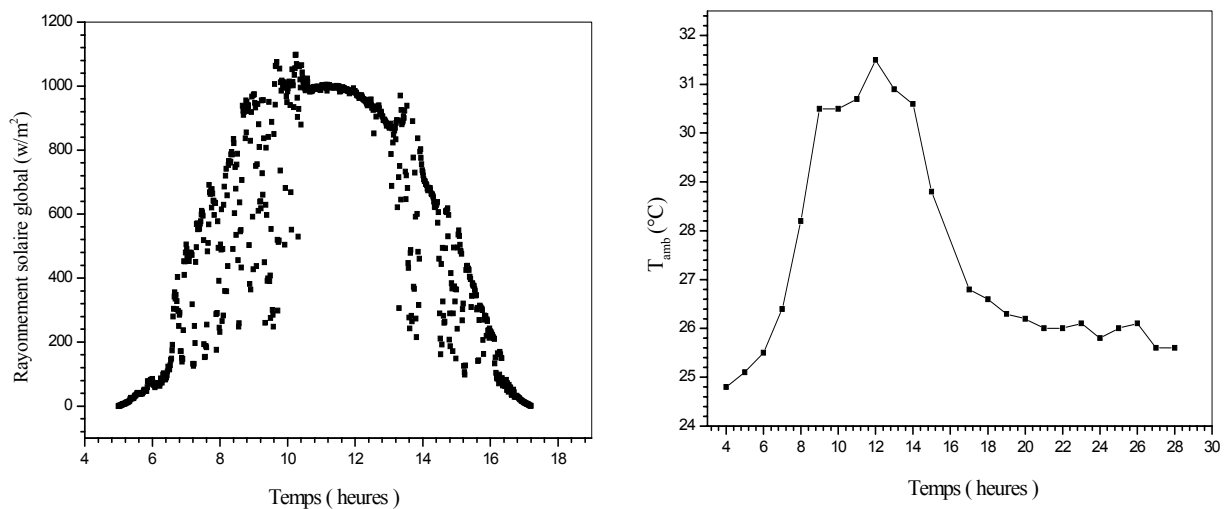


Figure V-9: Rayonnement solaire global et température ambiante mesurés le 5 Octobre 2003 à João Pessoa au Brésil

Dans la figure (V-10), nous présentons sur le diagramme de Clapeyron, le cycle calculé par notre modèle et le cycle réel obtenu expérimentalement.

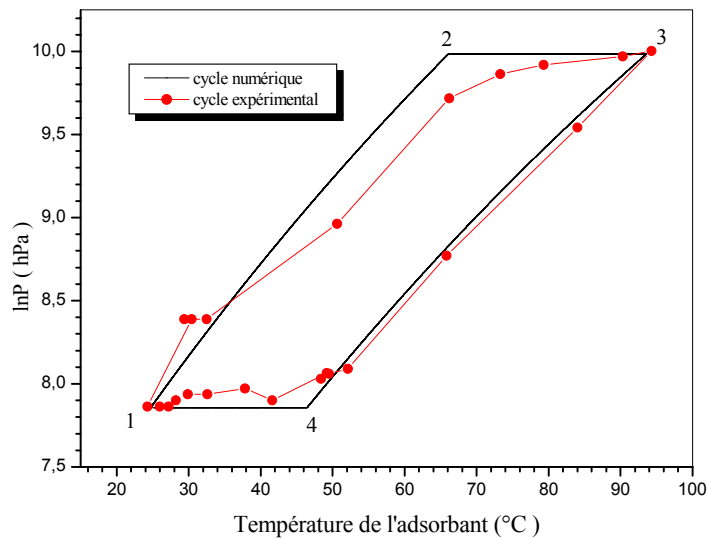


Figure V-10: Comparaison entre le cycle simulé et le cycle expérimental

On constate qu'une relative différence existe entre les deux cycles surtout au niveau des pressions durant la phase de désorption – condensation et la phase d'évaporation – adsorption. Cette différence est due essentiellement au fait que la température du condenseur et de l'évaporateur, en réalité ne sont pas constantes durant ces deux phases.

En plus, l'introduction des données météorologiques (rayonnement solaire et température ambiante) mesurées expérimentalement, dans le modèle numérique, peut également diminuer la précision des calculs.

Cependant, pour le cycle numérique, la température et la pression existantes dans le réacteur au début de chauffage (point 1 de la figure (V-10)) et à la fin de désorption (point 3 de la figure (V-10)) sont très proches de celles du cycle réel. Donc, la masse adsorbée au point 1 et 3 des deux cycles sont proches. Cela signifie que la différence entre la masse cyclée prévue par le modèle et celle obtenue expérimentalement reste largement acceptable.

Les résultats expérimentaux ainsi que ceux de la simulation numérique, sur les quatre points limites du cycle, avec les erreurs absolues, sont présentés dans le tableau (V-3). Un bon accord est observé pour les points 1,3, et 4 à l'exception du point 2 (début de désorption).

Points limites du cycle	Symboles	Résultats expérimentaux	Résultats numériques	Erreurs absolues
Fin d'adsorption	$T(^{\circ}C)$	24.3	24.7	0.4
	$P(hPa)$	26	25.8	0.2
	$m(kg / kg)$	0.230	0.229	0.001
Début de désorption	$T(^{\circ}C)$	71.7	66.06	5.64
	$P(hPa)$	192	216.75	24.75
	$m(kg / kg)$	0.176	0.221	0.045
Température maximum	$T(^{\circ}C)$	93.5	93.55	0.05
	$P(hPa)$	221	216.75	4.25
	$m(kg / kg)$	0.087	0.089	0.002
Début d'adsorption	$T(^{\circ}C)$	49.2	46.42	2.78
	$P(hPa)$	27	25.8	1.2
	$m(kg / kg)$	0.090	0.10	0.01

Tableau V-3 : Comparaison entre les résultats numériques et ceux expérimentaux

V. 7. 3. Résultats de la simulation numérique

La validation du modèle nous a permis de déterminer le comportement transitoire du réacteur solaire et de dégager les paramètres essentiels qui influencent sur l'efficacité solaire de la machine.

V. 7. 3. 1. Distribution des variables d'état au sein du réacteur solaire

Les données relatives au rayonnement solaire correspondent au cas d'une journée claire utilisées dans cette partie, ont été déjà données dans la figure (V-3), où la quantité d'énergie totale incidente pendant la journée est de l'ordre de $26.12 MJ / m^2$. Le reste de données concernant les dimensions et les conditions de fonctionnement de la machine sont présentées dans le tableau (V-2).

La figure (V-11) représente l'évolution de la température en fonction du temps en différents points du réacteur, durant les quatre phases du cycle.

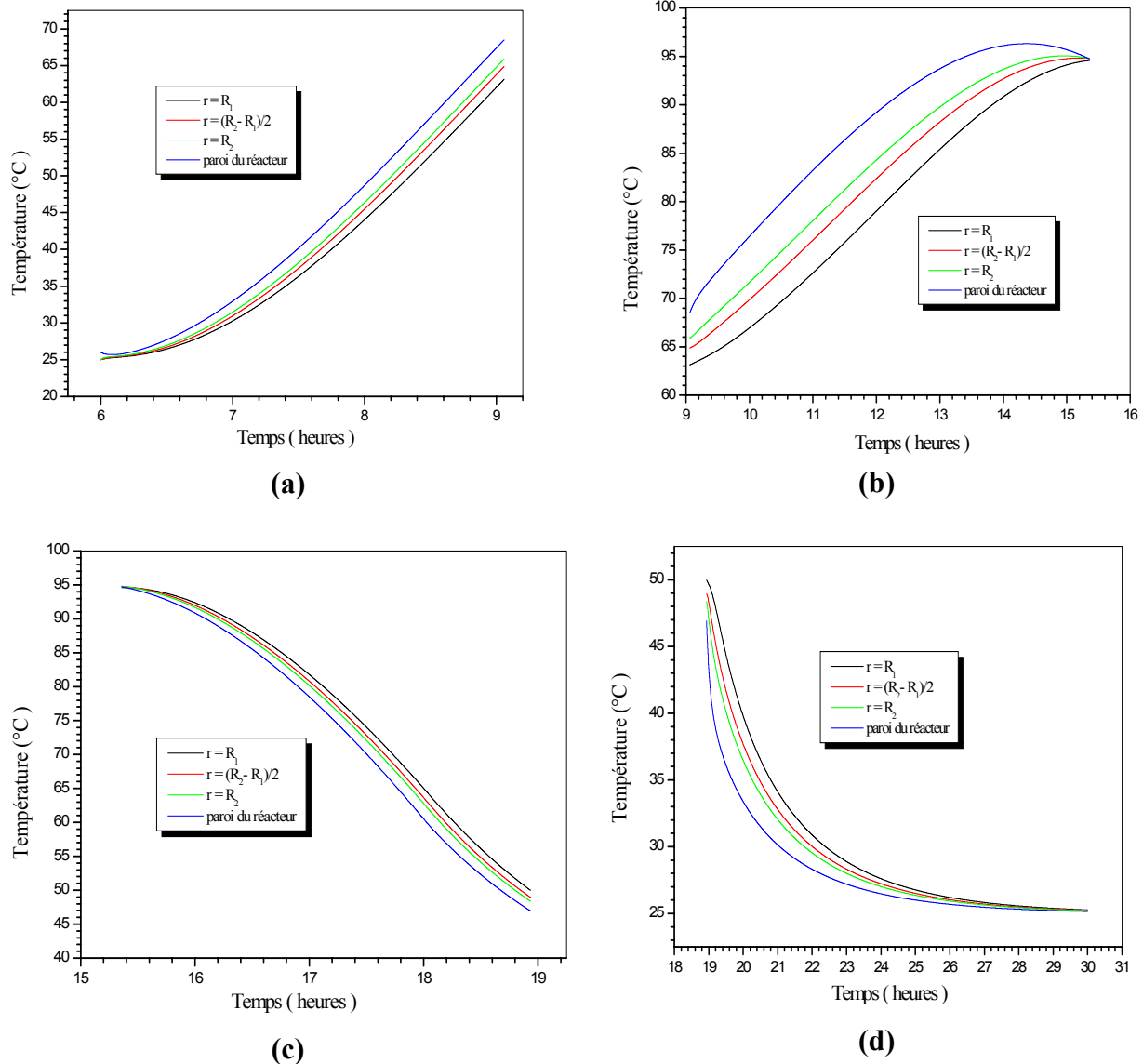


Figure V-11: Distribution de température dans le réacteur solaire, en fonction du temps et en différents points

Au début de cycle (l'état initial), la température est uniforme et égale à la température d'adsorption $T_a = 25^\circ\text{C}$, cette dernière à son tour égale à la température ambiante au lever du soleil. Quand le réacteur est chauffé, la température est modifiée et la non-homogénéité de la température à l'intérieur du réacteur fermé est observée (figure (V-11) a). Pendant cette phase, qui correspond à la phase de chauffage isostérique, nous notons que la température du lit adsorbant augmente rapidement avec du temps, où la température des couches proches de la paroi extérieure du réacteur ($r = R_2$) est plus grande que celle des couches proches de la paroi intérieure du réacteur ($r = R_1$).

Quand le temps augmente, la surchauffe se propage à l'intérieur du lit adsorbant (figure (V-11) b). Nous observons également une non-homogénéité de la température. Le chauffage continue tant que le rayonnement solaire est suffisant pour augmenter la température du lit adsorbant, et jusqu'à ce que la température maximum de régénération soit atteinte $T_g = 94.7 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette dernière est définie comme la température dans laquelle il n'y a aucun échange thermique entre la paroi du réacteur et le lit adsorbant.

Nous pouvons observer également que la pente de la courbe pendant la première phase de chauffage isostérique (figure (V-11) a) est plus grande que celle pendant la phase de chauffage isobarique (figure (V-11) b). Ceci est expliqué par le fait que la chaleur absorbée grâce à l'énergie solaire durant la phase de chauffage isostérique, va principalement à augmenter la température des parois du réacteur, de l'adsorbant et de l'adsorbat (méthanol). Alors que, durant la phase de chauffage isobarique, la chaleur absorbée non seulement fait augmenter la température des parois du réacteur, de l'adsorbant et de l'adsorbat, mais aussi contribue à la désorption du méthanol. Ce phénomène est bien observé sur la figure (V-12), qui représente l'enchaînement de la variation de température pendant les quatre phases du cycle.

Le flux solaire diminue et le refroidissement commence juste après que le réacteur atteigne la température maximum de régénération. Pendant, les phases de refroidissement isostérique (figure (V-11) c) et le refroidissement isobarique (figure (V-11) d), il y a une inversion du gradient de température par rapport aux phases de chauffages isostérique (figure (V-11) a) et isobarique (figure (V-11) b), respectivement. Où, les couches près de $r = R_1$ deviennent les plus chaudes et les couches près de $r = R_2$ deviennent les plus froides.

Le refroidissement continue jusqu'à la température $25 \text{ }^\circ\text{C}$, qui est déterminée par la température dans laquelle il n'y a aucun échange thermique entre les parois du réacteur et le lit adsorbant. Cette valeur correspond à la température d'adsorption donnée au début du cycle (température d'adsorption).

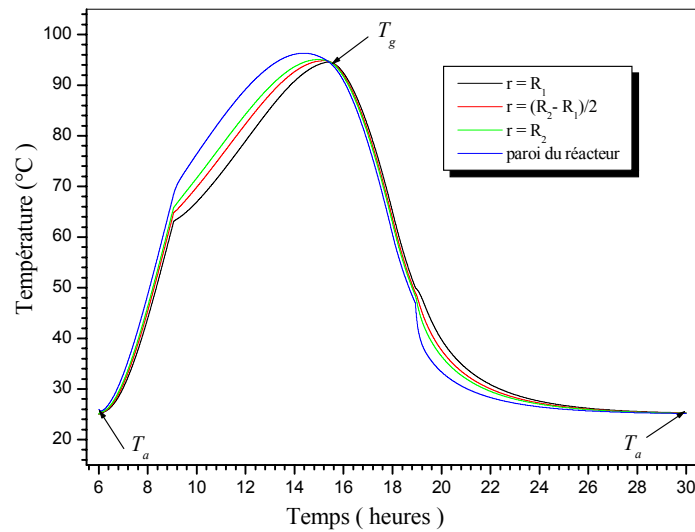


Figure V-12: Enchaînement de la variation de température pendant les quatre phases du cycle

Nous remarquons que la non-homogénéité de température est faible dans le réacteur solaire. Cela peut être dû à la géométrie tubulaire de l'adsorbeur. El. H. Aroudam [133] a effectué une étude numérique sur un réacteur solaire tubulaire, basée sur l'équation de Dubinin-Radishkevich pour décrire l'adsorption de l'ammoniac par le charbon actif BPL. Il a trouvé également une non-homogénéité de température faible. Ses résultats sont représentés dans la figure (V-13).

Cependant, dans le cas d'un réacteur cubique ou rectangulaire, la non-homogénéité de température devient plus importante. Ce phénomène est observé également par A. Al. Mers et A. Mimet [53], dans le cadre d'une étude numérique sur le transfert de chaleur et de masse dans un réacteur solaire cubique, utilisant la méthode de Boubnov-Galerkin et le couple charbon actif/ammoniac. Les résultats trouvés sont représentés dans la figure (V-14).

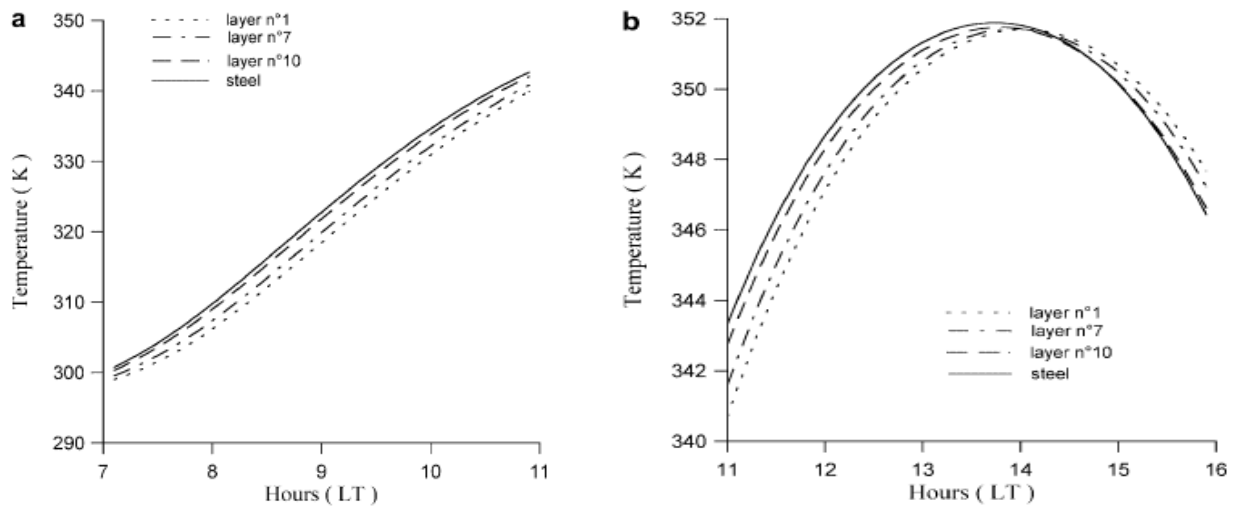


Figure V-13: Distribution de température dans un réacteur solaire tubulaire, durant les phases de chauffage, selon El. H. Aroudam [133]

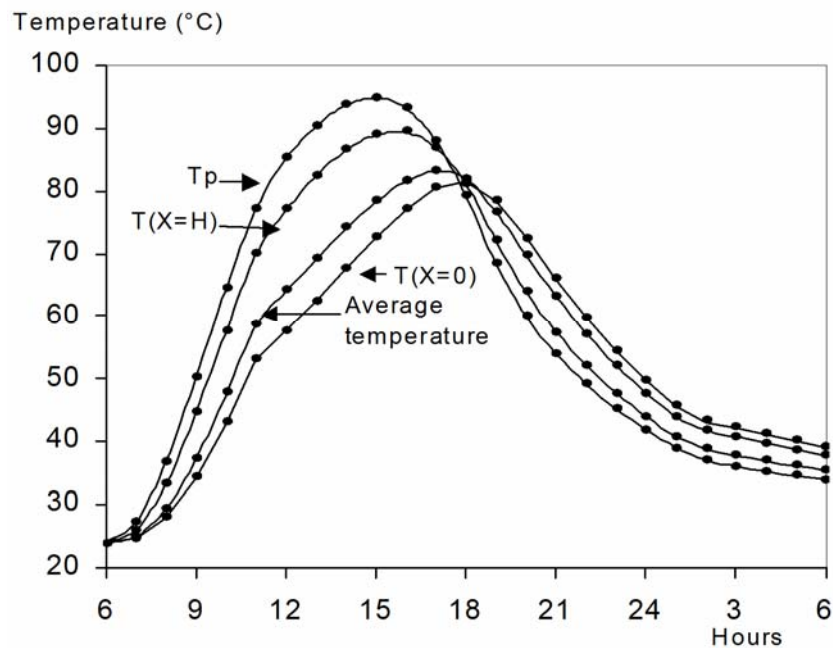


Figure V-14: Distribution de température dans un réacteur solaire cubique, durant un cycle complet, selon A. Al.Mers et A. Mimet [53]

Les gradients de température qui se développent dans le réacteur solaire induisent un transfert de masse (concentration). En effet, le gradient de concentration est inversement proportionnel au gradient de température lors des quatre phases du cycle. (Voir figure (V-15)).

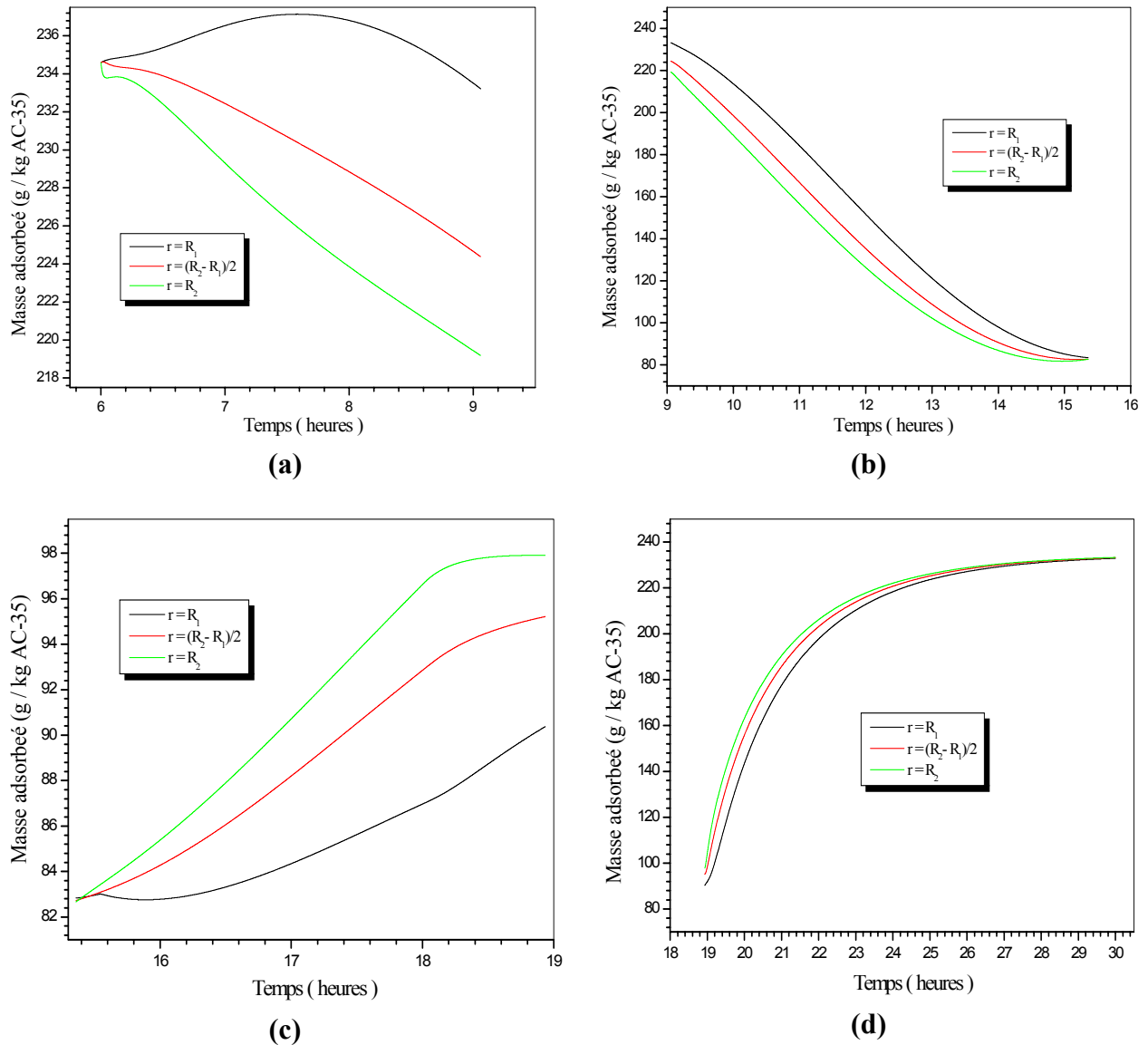


Figure V-15: Distribution de la masse adsorbée dans le réacteur solaire, en fonction du temps et en différents points

Pendant les deux phases de chauffage isostérique (figure (V-15) a) et isobarique (figure (V-15) b), nous notons une diminution de la concentration du méthanol dans les couches près de la paroi externe du réacteur ($r = R_2$) et une augmentation de la concentration dans les couches près de la paroi interne du réacteur ($r = R_1$). Cette tendance s'amplifie d'autant plus que les non-homogénéités de température augmentent dans le milieu poreux.

La distribution de la masse du méthanol adsorbée revient à l'état uniforme lorsque les non-homogénéités de température disparaissent (fin du chauffage). Donc, on conclue que pendant les deux phases de chauffage isostérique et isobarique, il y a un transfert du méthanol vers l'intérieur du lit adsorbant induit par le gradient de température.

Durant les deux phases de refroidissement isostérique (figure (V-15) c) et isobarique (figure (V-15)d), toutes les remarques discutées ci-dessus sont inversées.

La distribution de la masse du méthanol adsorbée durant les quatre phases du cycle est bien montrée dans la figure (V-16).

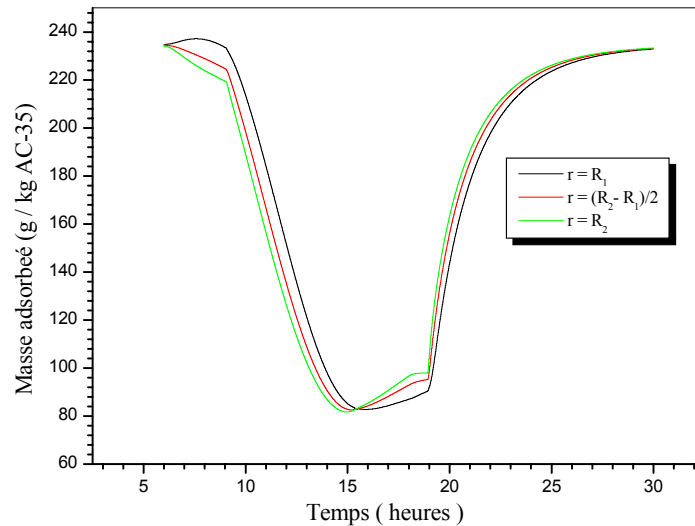


Figure V-16: Enchaînement de la variation de la masse adsorbée du méthanol pendant les quatre phases du cycle

La figure (V-17) montre la variation de la pression à l'intérieur du réacteur solaire en fonction du temps. Il est bien clair d'après cette figure que, durant les deux phases de chauffage et de refroidissement isostérique, la pression a un comportement logique avec l'évolution de la température. Elle augmente rapidement de la pression d'évaporation $P_e = 28.72 \text{ hPa}$ (égale à la pression de saturation à la température d'évaporation) jusqu'à une valeur maximum correspondant à la pression de condensation $P_c = 216.76 \text{ hPa}$ (égale à la pression de saturation à la température de condensation).

Pendant la phase de chauffage isobarique, la pression reste constante et égale à la pression de condensation jusqu'à ce que la température du lit adsorbant atteigne la température maximum de régénération. Puis, elle commence à diminuer jusqu'à la basse pression initiale d'évaporation.

La variation de la pression pendant le cycle a été déjà trouvée par A. Al.Mers et A. Mimet [53], pour un réacteur cubique, utilisant le couple charbon actif/ammoniac mais, sous des conditions de fonctionnement différentes avec celles que nous avons utilisées dans notre modèle (voir figure (V-18)). Nous pouvons remarquer que la pression a une allure similaire à celle trouvée dans la figure (V-17).

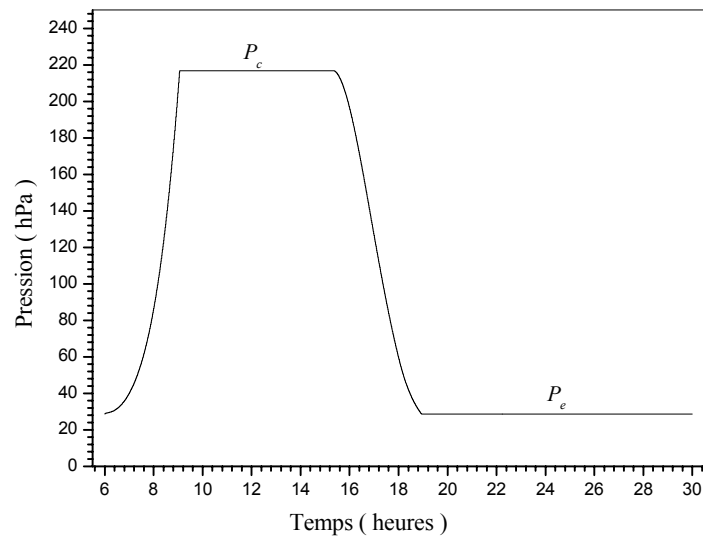


Figure V-17: *Variation de la pression à l'intérieur du réacteur solaire en fonction du temps*

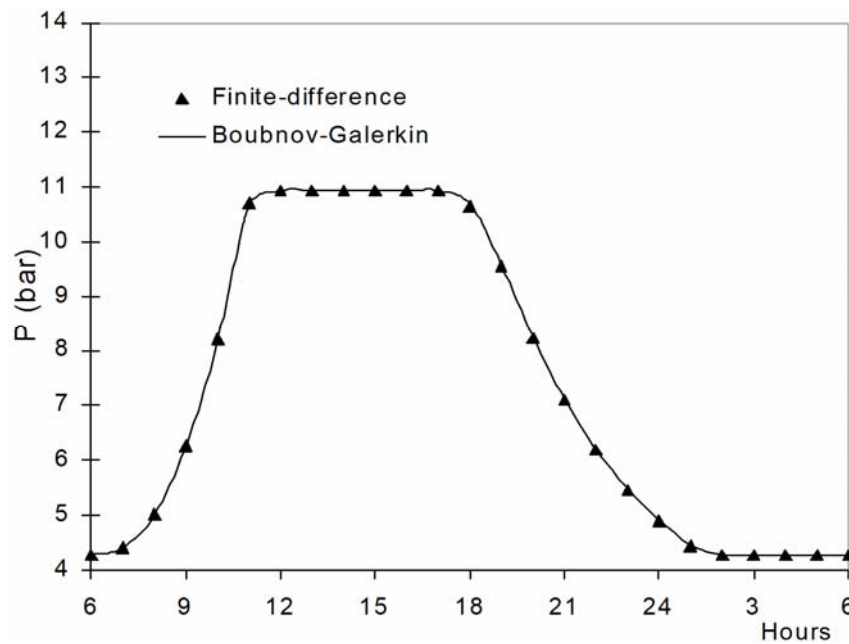


Figure V-18: *Variation de la pression à l'intérieur du réacteur solaire cubique, durant un cycle complet, selon A. Al.Mers et A. Mimet [53]*

Pendant l'évolution du cycle, la masse totale adsorbée du méthanol dans le réacteur solaire change avec le temps et la figure (V-19) montre son comportement.

La variation de cette masse est caractérisée par une diminution (ou une augmentation) pendant le chauffage isobarique (ou le refroidissement isobarique). Elle reste presque constante pendant les phases de chauffage et de refroidissement isostérique.

La différence entre la moyenne des valeurs maximum m_{\max} et la moyenne des valeurs minimum m_{\min} de la masse totale adsorbée, représente la masse cyclée Δm du méthanol pendant le cycle.

Dans ce cas, $m_{\max} = 236.379 \text{ g/kg AC-35}$, $m_{\min} = 89.4116 \text{ g/kg AC-35}$ et

$\Delta m = 146.967 \text{ g/kg AC-35}$.

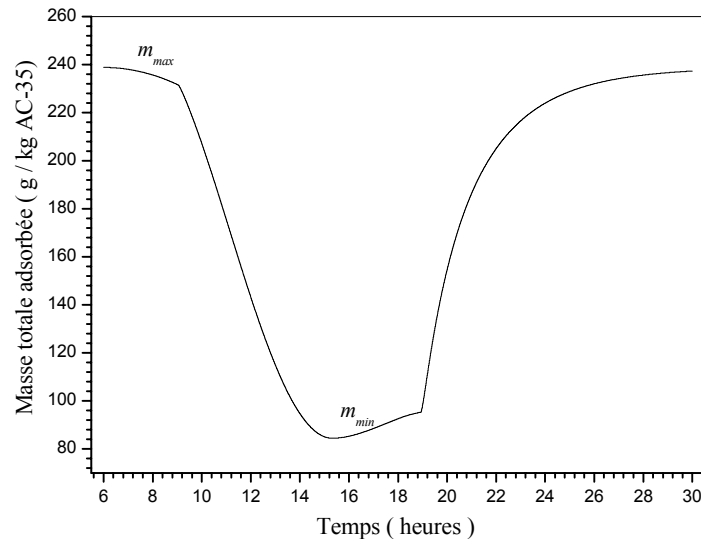


Figure V-19: Distribution de la masse totale adsorbée du méthanol dans le réacteur solaire en fonction du temps

Une note très importante peut être remarquée sur la figure (V-19) est qu'à la fin de la phase désorption - condensation, la masse du méthanol ne peut pas être totalement désorbée, cela conduit à une diminution de la masse de l'adsorbat (méthanol) utilisée dans le cycle suivant et donc une baisse de la puissance frigorifique par rapport à celle du cycle précédent.

Plusieurs études ont été faites dans ce sens, citons : une étude récente [134], sur les machines hybrides à adsorption, cette dernière comporte, en plus des machine à adsorption ordinaire, une pompe à vide entre le réacteur et le condenseur. Cette pompe permet d'augmenter la récupération de la masse désorbée. La modélisation effectuée dans cette étude confirme que la diminution de la pression du réacteur en fin de désorption, entraîne une diminution de la rétention de l'adsorbat et donc, récupérer plus de masse désorbée.

O. S. Headly et al. [135] ont construit un réfrigérateur avec des concentrateurs CPC comme collecteur, pour augmenter la température de régénération afin de diminuer la masse adsorbée du méthanol à la fin de la phase désorption- condensation. Mais cette technique a conduit à la diminution du coefficient de performance solaire à 0.02.

Dans les paragraphes suivants, plusieurs simulations seront effectuées dans le but d'observer l'influence de certains paramètres sur le modèle. Le choix de ces paramètres est assez facile, il s'agit de paramètres qui ont une relation directe avec le fonctionnement de la machine et le réacteur solaire utilisé. Le coefficient de performance solaire sera utilisé comme critère d'optimisation dans le cas d'une machine frigorifique solaire à adsorption.

V. 7. 3. 2. Influence de la température de condensation

La figure (V-20) montre l'effet de la température de condensation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et sur le coefficient de performance solaire COP_s .

On constate que lorsque la température de condensation T_c augmente, le COP_s et Q_f diminuent.

En effet, lorsque T_c augmente, la pression à la quelle s'effectue la désorption augmente aussi, cela implique l'augmentation de la température seuil de désorption, entraînant une augmentation de la température de régénération à la fin de la phase de désorption – condensation (voir figure (V-21)).

Ce phénomène a été déjà observé par A. AL Mers [56], dans une étude numérique effectuée sur un réacteur solaire tubulaire à ailettes, utilisant le charbon actif /ammoniac dans le but d'optimiser le dimensionnement de ce réacteur. A. Al Mers [56] a montré, dans le cas d'une machine solaire à adsorption, qu'il est difficile de fixer certaines conditions de fonctionnement, telle que la température du condenseur par exemple. Cette dernière dépend de plusieurs facteurs aléatoires liés au type du climat du site de l'application [32]. Dans ce cas, le dimensionnement optimal du réacteur doit être effectué pour les valeurs moyennes (annuelles par exemple). Ce qui implique que les paramètres géométriques optimaux du réacteur doivent être liés au type du climat.

À la lumière de ces remarques, nous avons omis exprès, dans notre travail, le calcul relatif au dimensionnement optimal du réacteur solaire.

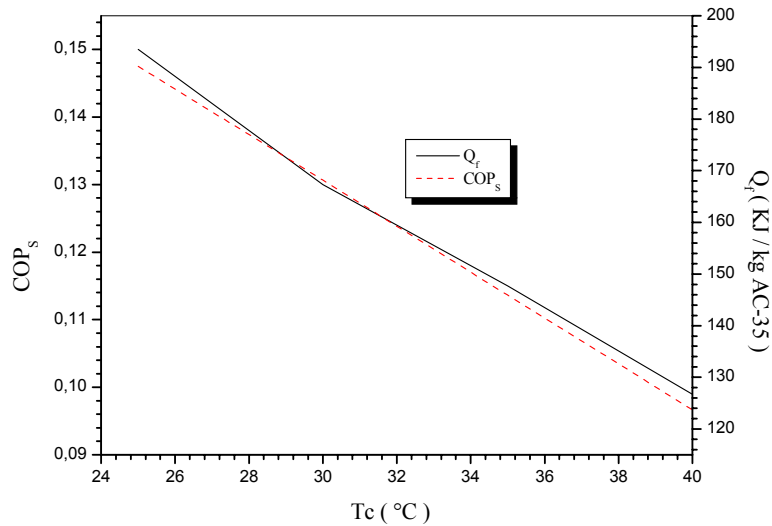


Figure V-20: Effet de la température de condensation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le coefficient de performance solaire COP_s

$$(T_a = 25\text{ °C}, T_e = -5\text{ °C} \text{ et } G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2)$$

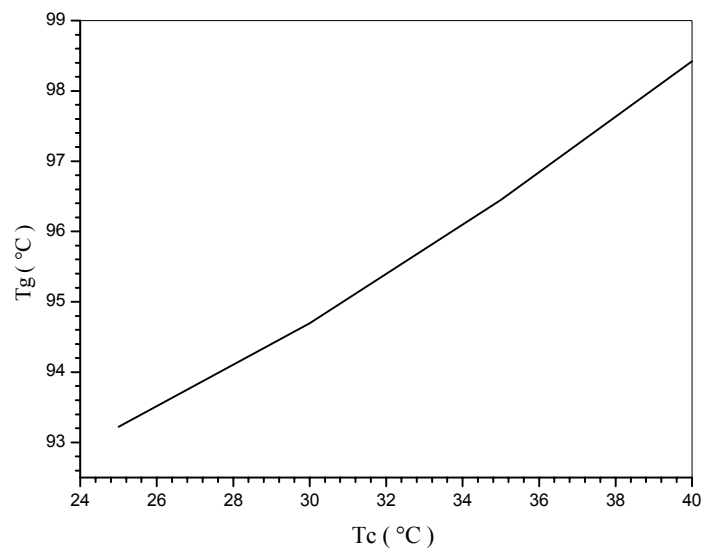


Figure V-21: Effet de la température de condensation sur la température de régénération T_g

$$(T_a = 25\text{ °C}, T_e = -5\text{ °C} \text{ et } G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2)$$

V. 7. 3. 3. Influence de la température d'évaporation

La figure (V-22) illustre l'effet de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le coefficient de performance solaire COP_s .

En effet, l'augmentation de T_e implique que la pression et la masse adsorbée dans le réacteur au début du cycle m_{max} augmentent, ce qui conduit à une augmentation de la masse cyclée Δm et par conséquent, une augmentation de Q_f et COP_s .

L'augmentation de la pression et la masse adsorbée au début de cycle implique une diminution de la température seuil de désorption T_{cl} , entraînant une diminution de la température de régénération à la fin de la phase de désorption- condensation (voir figure (V-23)).

Ces résultats est en bon accord avec ceux trouvés par A. AL mers [56].

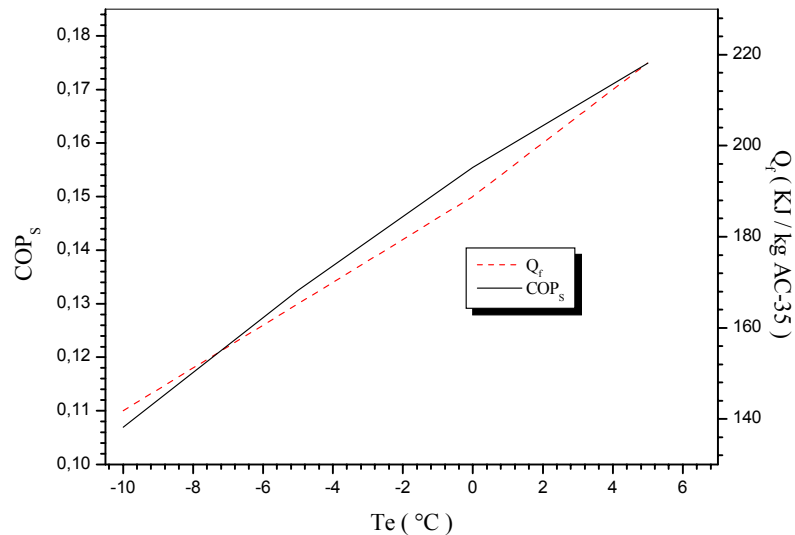


Figure V-22: Effet de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le coefficient de performance solaire COP_s

$$(T_a = 25 \text{ °C}, T_c = 30 \text{ °C} \text{ et } G_{tot} = 26.12 \text{ MJ/m}^2)$$

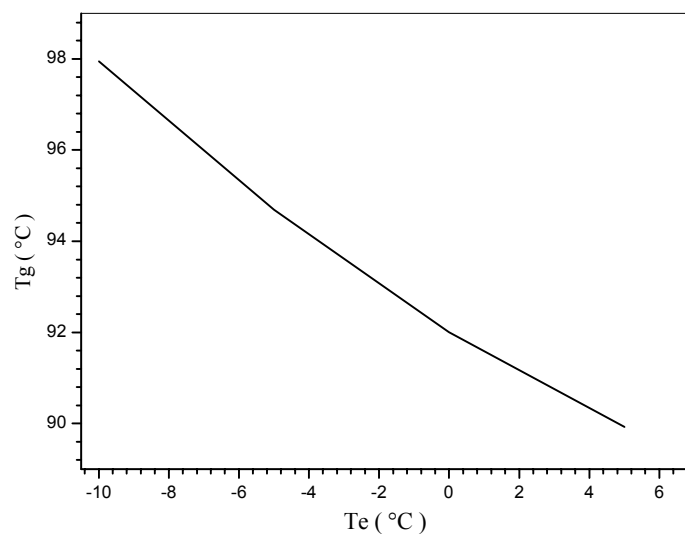


Figure V-23: Effet de la température d'évaporation sur la température de régénération T_g

$$(T_a = 25 \text{ °C}, T_c = 30 \text{ °C} \text{ et } G_{tot} = 26.12 \text{ MJ/m}^2)$$

V. 7. 3. 4. Influence de la température d'adsorption

L'influence de la température d'adsorption sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et sur le coefficient de performance solaire COP_s est illustrée par la figure (V-24). L'augmentation de la température d'adsorption, fait diminuer la masse adsorbée à cette température et la pression d'évaporation m_{max} , et par conséquent, la masse cyclée Δm diminue, ce qui entraîne une diminution de Q_f et COP_s .

En effet, l'augmentation de la température d'adsorption implique une augmentation de la température seuil de désorption T_{c1} , entraînant une augmentation de la température de régénération à la fin de la phase de désorption – condensation (voir figure (V-25)).

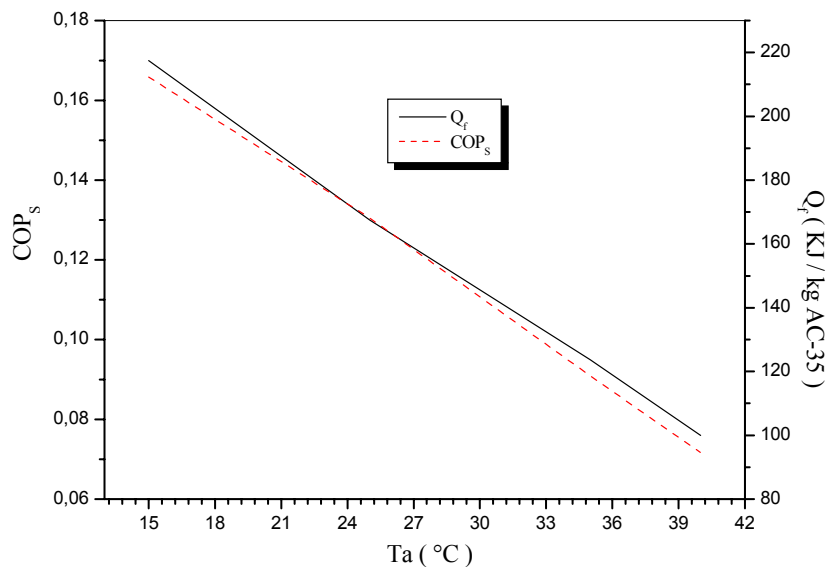


Figure V-24: Effet de la température d'adsorption sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le coefficient de performance solaire COP_s

$$(T_e = -5^\circ\text{C}, T_c = 30^\circ\text{C} \text{ et } G_{tot} = 26.12 \text{ MJ/m}^2)$$

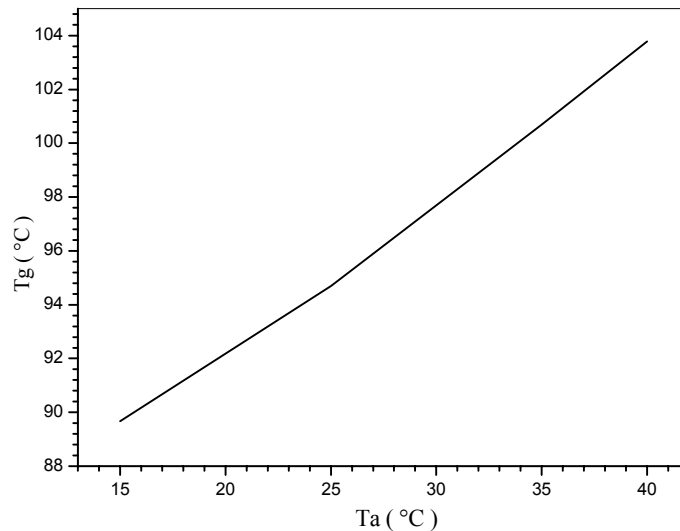


Figure V-25: Effet de la température d'adsorption sur la température de régénération T_g
 ($T_e = -5\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2$)

V. 7. 3. 5. Influence de l'énergie totale incidente

Vu que la machine frigorifique solaire à adsorption est alimentée par l'énergie solaire. Donc, elle est très sensible aux conditions climatiques. Donc, il est évident que l'efficacité solaire de cette machine dépend étroitement de la quantité de chaleur qu'elle reçoit.

Il apparaît nettement sur la figure (V-26) que la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le coefficient de performance solaire COP_s , sont des fonctions croissantes de la quantité d'énergie totale incidente. En effet, quand cette énergie augmente, la masse désorbée du méthanol m_{min} , à la fin de la phase de désorption- condensation, diminue en raison de l'augmentation de la température de régénération (figure (V-27)), donc, la masse cyclée Δm augmente. Par conséquent, la quantité de froid produite à l'évaporateur et le coefficient de performance solaire doivent augmenter.

Cependant, dans les applications pratiques, il y a une valeur minimum de l'énergie solaire totale incidente, sous la quelle aucune glace ne peut être produite. Cette valeur dépend des variations de la température ambiante pendant la journée et les caractéristiques du dispositif solaire de la machine. Cette valeur minimum est environ de 11MJ/m^2 selon le rapport de M. Pons et Ph. Grenier [136].

En plus, nous constatons d'après la figure (V-27), que la température de régénération T_g ne dépasse pas 100°C , pour un capteur plan à simple vitrage et pour une énergie solaire totale incidente comprise entre (19.25 MJ/m^2 et 27 MJ/m^2).

En effet, il existe une valeur optimale de l'énergie totale incidente, conduit à une valeur optimum du coefficient de performance thermique COP_{th} et non pas solaire COP_s . Cette valeur correspond à une température de régénération optimale $T_{g\max}$. Avec le type de capteur solaire que nous avons utilisé dans notre travail (plan à simple vitrage), nous ne pouvons pas atteindre cette température $T_{g\max}$. Cependant, nous pouvons l'atteindre en utilisant un capteur à double vitrage ou à concentration.

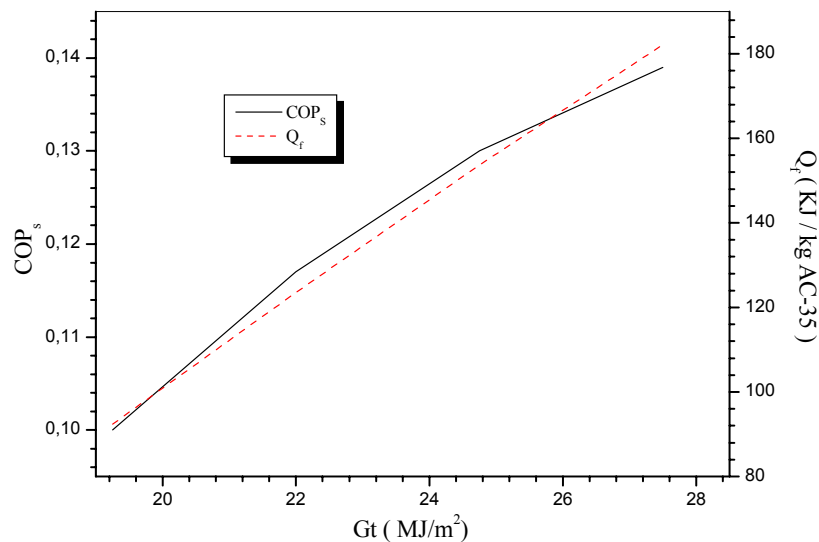


Figure V-26: Effet de l'énergie totale incidente sur le coefficient de performance solaire COP_s et la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f ($T_a = 25^\circ\text{C}$, $T_e = -5^\circ\text{C}$ et $T_c = 30^\circ\text{C}$)

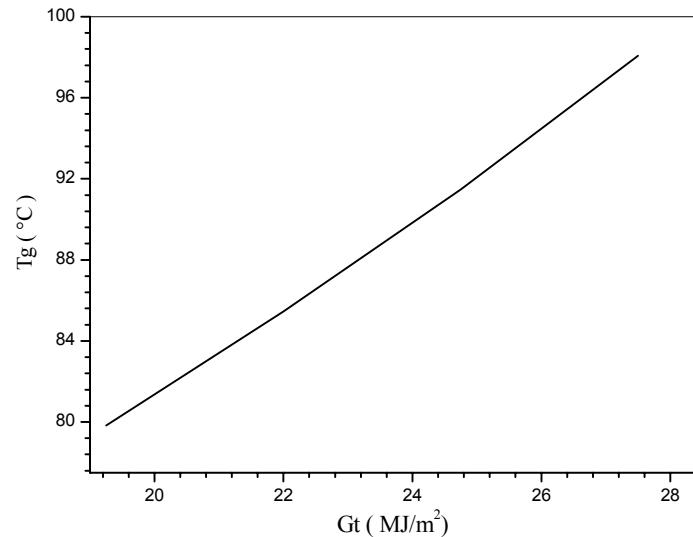


Figure V-27: Effet de l'énergie totale incidente sur la température de régénération T_g
 ($T_a = 25^{\circ}\text{C}$, $T_e = -5^{\circ}\text{C}$ et $T_c = 30^{\circ}\text{C}$)

V. 7. 3. 6. Influence de la configuration du collecteur

Le choix du système de captation le mieux adapté au fonctionnement de la machine frigorifique solaire à adsorption, est un problème important qui ne peut être parfaitement résolu qu'en prenant en compte l'aspect économique de l'ensemble du projet. Pour la plupart des couples charbon actifs/méthanol, ce sont les capteurs solaires plan simples qui conviennent [137], mais pour certains couples, des capteurs plus performants semblent mieux adaptés tels que les capteurs cylindro-paraboliques. Cependant ce genre de capteurs n'utilise que la composante directe du flux solaire, un système de poursuite du soleil dans son mouvement est donc nécessaire. Avec, ces capteurs on peut atteindre facilement la gamme de température 150 -200 $^{\circ}\text{C}$, qui convient parfaitement dans le cas d'utilisation des machines à adsorption avec les couples Zéolithe/eau et silicagel/eau.

J. Bougard [137] a effectué une étude comparative entre trois types de capteurs (plan, à concentration et sous vide) sur le rendement de captation journalier, qui représente le rapport de la chaleur utile fournie à l'équipement frigorifique à l'exposition énergétique journalière. La figure (V-28) montre les résultats trouvés. Elle représente l'évolution du rendement avec la température. Elle illustre le fait que, jusqu'à 80-90 $^{\circ}\text{C}$, les capteurs plans sont le mieux adaptés tandis que, au delà, il y a compétition possible entre les capteurs sous vide et les concentrateurs.

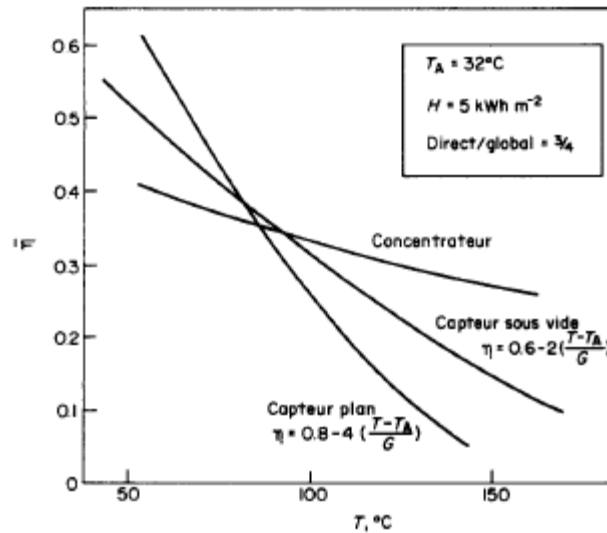


Figure V-28: Rendement journalier de capteurs thermiques en fonction de la température selon J. Bougard [137]

Vu que le couple charbon actif / méthanol a été choisi comme couple adsorptif dans notre étude, donc, un capteur plan est suffisant et peut être considéré comme un capteur de base. Cependant, à ce type de capteurs peut se greffer de multiples améliorations ou variantes, dans le but d'augmenter l'efficacité solaire de la machine et ainsi que la quantité de froid produite à l'évaporateur. À titre d'exemple, on peut augmenter le nombre de vitres, ou bien utiliser de la couverture TIM. En effet, l'augmentation de nombre de vitres de la couverture transparente est limitée par la structure et les dimensions du capteur. En pratique, pas plus de deux ou trois vitres. Cette solution présente certains avantages (les pertes par convection avec l'air ambiant sont moindres et les pertes par rayonnement sont réduites de 25 % [20]).

On présente dans le tableau (V-4) l'effet du choix de type de collecteur sur la température de régénération T_g à la fin de la phase de désorption – condensation, sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le coefficient de performance solaire COP_s .

Configuration du collecteur	T_g (°C)	Q_f (MJ / kg AC – 35)	COP_s
Simple couverture	94.69	168.192	0.13
Double couverture	107.34	213.661	0.172
TIM couverture	113.43	229.286	0.184

Tableau V- 4: Effet de la configuration du collecteur sur la température de régénération, la quantité de froid produite à l'évaporateur et le coefficient de performance solaire ($T_a = 25$ °C, $T_e = -5$ °C, $T_c = 30$ °C et $G_{tot} = 26.12$ MJ / m²)

Rappelant que l'équation (V.25) a été utilisée dans notre modèle, pour déterminer les pertes thermiques en avant, dans le cas d'un capteur à simple ou à double vitrages. Alors que, dans le cas de la couverture TIM, nous avons employé les résultats expérimentaux qui peuvent être exprimés comme une fonction linéaire de la différence de température entre la paroi du tube et l'ambiance [131] :

$$U_{top} = [1.14 + 0.11 (T_w - T_{amb})] \quad (V.35)$$

D'après le tableau (V-4), nous pouvons remarquer que la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le coefficient de performance solaire COP_s sont élevés quand le double vitrage ou la TIM couverture sont utilisées. Ce résultat peut être interprété par le fait que, les pertes thermiques globales avec la TIM couverture est inférieures à celles liées à la simple ou double couverture, comme il est montré dans la figure (V-29). En effet, l'augmentation du nombre de vitre ou l'utilisation d'une TIM couverture, diminuent les pertes thermiques globales, en particulier pour les températures élevées.

Les résultats trouvés sont similaires à ceux d'une étude numérique comparative entre une TIM couverture et une simple couverture effectuée par A. P. F. Leite et al. [80], entre une double et une simple couverture effectuée par M Li et R Z Wang [138] ; et une étude expérimental reportée par R. E. Critoph et Z. Tamainnot-Teletto [139], entre les trois types du collecteur.

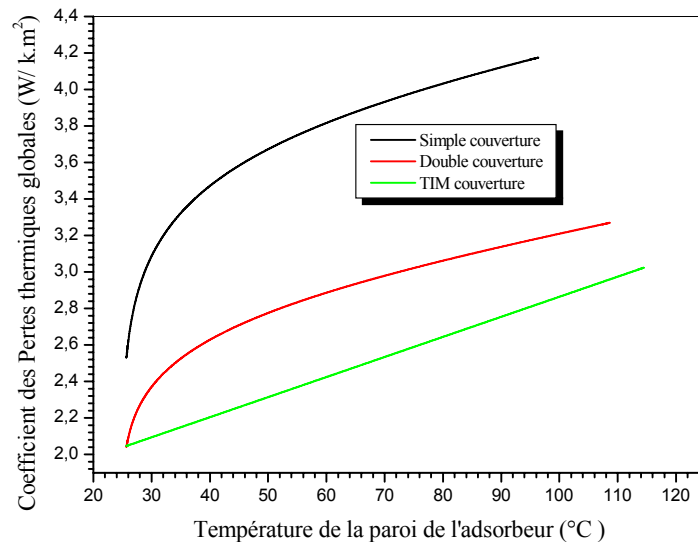


Figure V-29: Coefficient des pertes thermiques globales en fonction de la température de la paroi de l'adsorbent et la configuration du collecteur
 ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = -5\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2$)

V. 7. 3. 7. Influence de l'émissivité de la paroi de l'adsorbeur

Nous savons que la couverture transparente du réacteur solaire permet de limiter les échanges de chaleur avec l'environnement. En revanche, pour réduire les pertes par rayonnement, nous avons utilisé un adsorbeur traité par une peinture sélective, cette dernière possède un coefficient d'absorption élevé (0.8) et un coefficient d'émission faible (0.1).

Pour étudier l'effet de l'émissivité de la surface sélective ε_w sur l'efficacité de la machine frigorifique solaire à adsorption, le recours aux équations (V.24) et (V.25) est indispensable.

La figure (V-30) montre la variation des pertes thermiques globales, pour différentes valeurs de l'émissivité de la surface sélective, en fonction de la température de la paroi de l'adsorbeur T_w .

On remarque l'effet important de l'augmentation de la température de la paroi de l'adsorbeur sur les pertes thermiques globales. Cet effet, est plus important pour des surfaces moins sélectives.

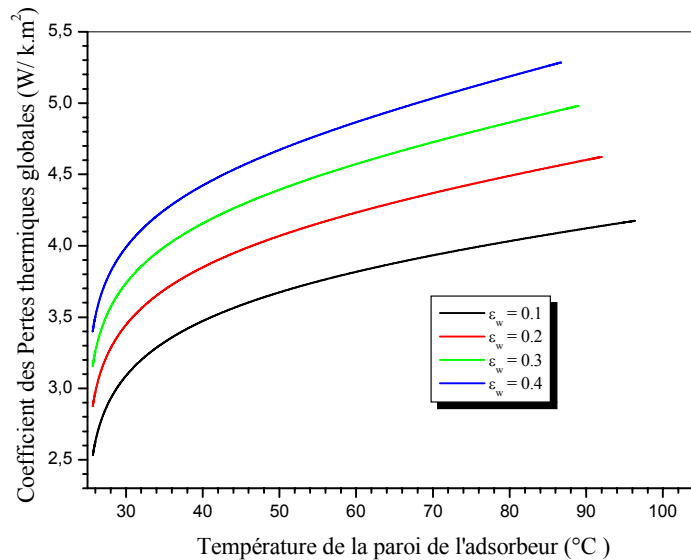


Figure V-30: Coefficient des pertes thermiques globales en fonction de la température de la paroi de l'adsorbeur, pour différentes valeurs de l'émissivité de la surface sélective
 ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = -5\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$ et $G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2$)

En effet, l'augmentation de l'émissivité de la surface sélective implique que la température de régénération à la fin de la phase de désorption – condensation diminue, du fait que les pertes thermiques globales sont augmentées (voir figure (V-31)).

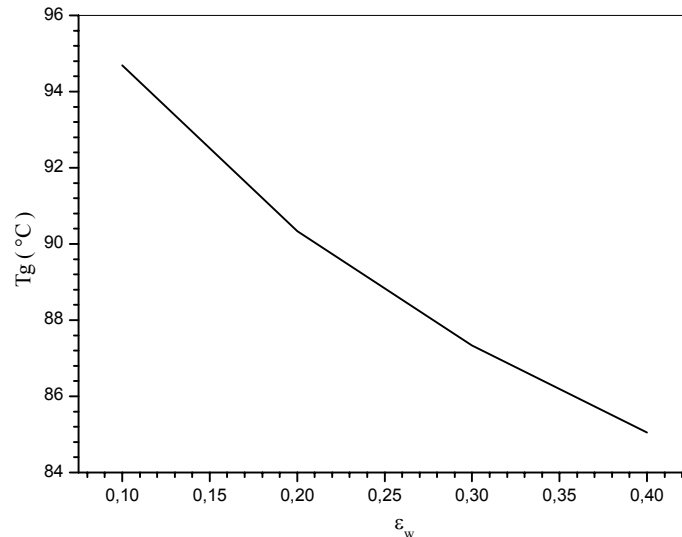


Figure V-31: Effet de l'émissivité de la paroi de l'adsorbent ε_w sur la température de régénération T_g ($T_a = 25^\circ\text{C}$, $T_e = -5^\circ\text{C}$, $T_c = 30^\circ\text{C}$ et $G_{tot} = 26.12 \text{ MJ/m}^2$)

Nous savons que plus la température de régénération est faible, plus la masse désorbée du méthanol m_{min} à la fin de la phase de désorption – condensation est élevée. Donc, plus la masse cyclée du méthanol Δm est faible, entraînant une diminution de la quantité de froid produite à l'évaporateur et le coefficient de performance solaire de la machine (voir figure (V-32)). Enfin, nous pouvons dire que l'augmentation de la sélectivité de la paroi de l'adsorbent (diminution de l'émissivité) entraîne une augmentation importante de l'efficacité solaire de la machine frigorifique solaire à adsorption.

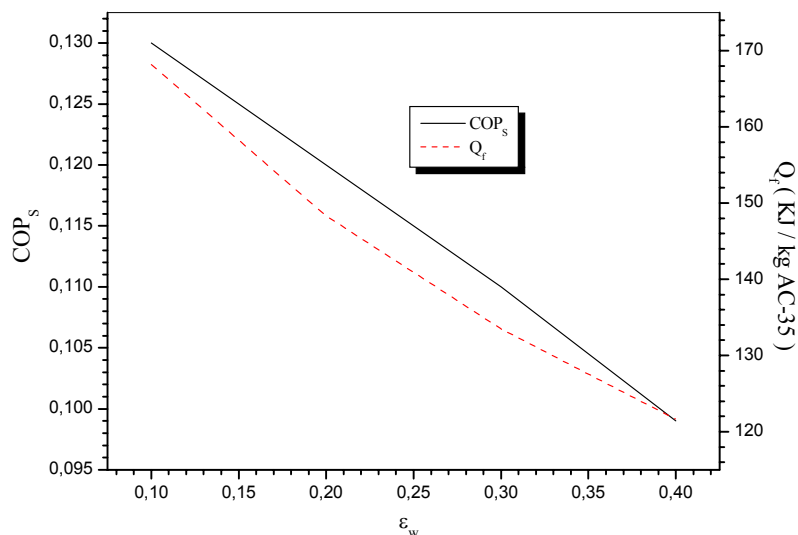


Figure V-32: Effet de l'émissivité de la paroi de l'adsorbent ε_w sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f et le coefficient de performance solaire COP_s ($T_a = 25^\circ\text{C}$, $T_e = -5^\circ\text{C}$, $T_c = 30^\circ\text{C}$ et $G_{tot} = 26.12 \text{ MJ/m}^2$)

V. 7. 3. 8. Influence de la conductivité thermique effective de l'adsorbant

La figure (V-33) représente l'effet de la conductivité thermique effective de l'adsorbant sur le coefficient de performance solaire COP_s et la quantité de froid produite au niveau de l'évaporateur Q_f . L'augmentation de la conductivité thermique effective de l'adsorbant k entraîne une augmentation du coefficient de performance solaire COP_s et de la quantité de froid produite au niveau de l'évaporateur de manière appréciable, jusqu'à 5 W/mk, alors que pour une augmentation au-delà de cette valeur, la conductivité n'a plus d'effet.

Selon la figure (V-34), la masse désorbée du méthanol m_{min} à la fin de la phase-désorption condensation est devenue plus faible pour les grandes valeurs de k , entraînant une augmentation significative de la masse cyclée Δm , jusqu'à la valeur 5W/mk, ce qui conduit donc, à une augmentation de la quantité de froid produite à l'évaporateur.

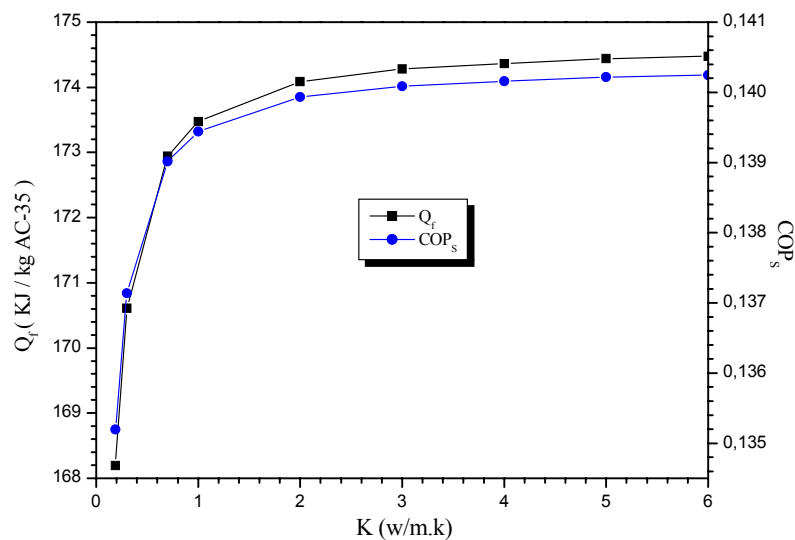


Figure V-33: Effet de la conductivité thermique effective de l'adsorbant sur le coefficient de performance solaire COP_s et la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f

$$(T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}, T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}, T_e = -5\text{ }^\circ\text{C} \text{ et } G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2)$$

En effet, la diminution de la masse désorbée m_{min} pour les grandes valeurs de k , peut être interprétée par l'augmentation de la température de régénération à la fin de la phase désorption – condensation (voir figure(V-35)). Et comme nous avons déjà vu au chapitre IV, l'augmentation de la température de régénération entraîne une diminution de la masse désorbée du méthanol m_{min} (voir figure (IV-12)).

Les résultats suscités ont été déjà trouvés par A. Mhimid et al. [85], dans une étude numérique de transfert de chaleur et de masse lors de la désorption du couple Zéolithe 13X/eau. Le chauffage dans ce cas, est effectué par la circulation d'un fluide caloporteur. A. Mhimid et al. [85] ont prouvé que l'augmentation de la conductivité thermique effective n'a plus d'effet au-delà de la valeur 4W/mk (voir figure (V-36)).

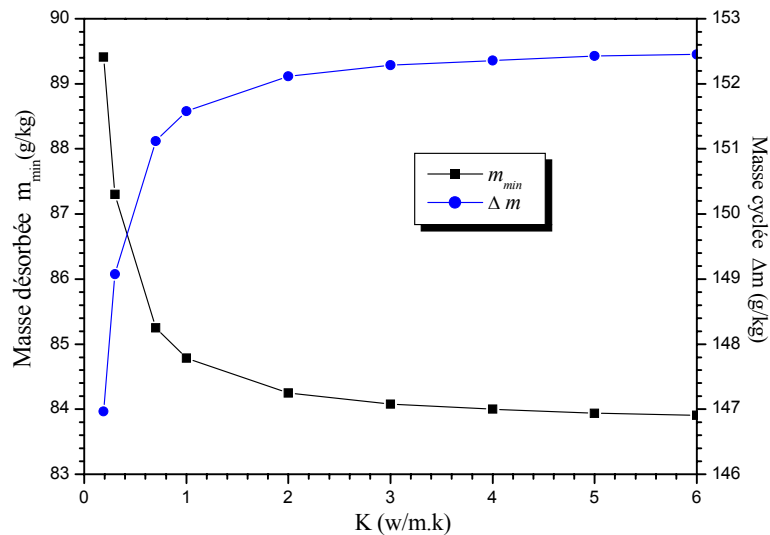


Figure V-34: Effet de la conductivité thermique effective de l'adsorbant sur la masse désorbée m_{min} et la masse cyclée Δm

($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = -5\text{ }^\circ\text{C}$ et $G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2$)

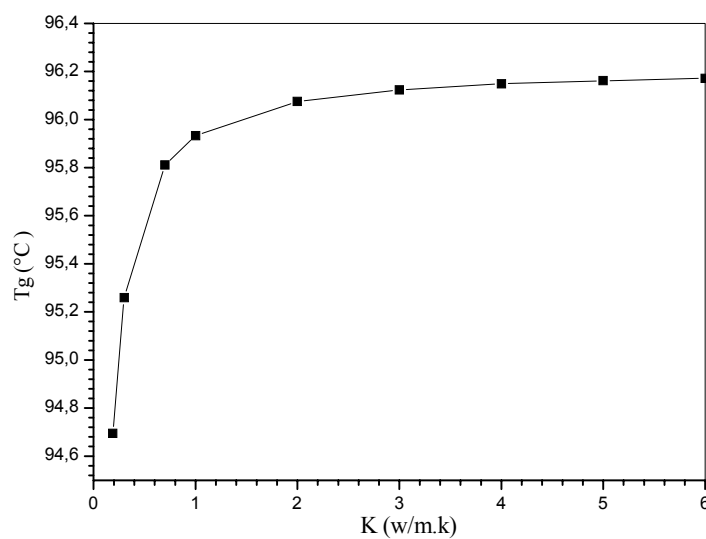


Figure V-35: Effet de la conductivité thermique effective de l'adsorbant sur la température de régénération T_g ($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = -5\text{ }^\circ\text{C}$ et $G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2$)

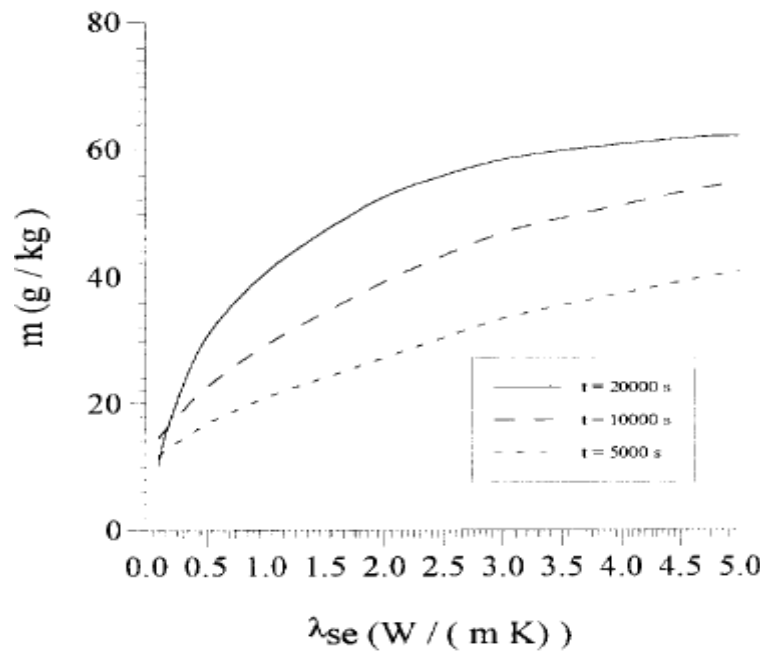


Figure V-36: Effet de la conductivité thermique effective de l'adsorbant sur masse totale désorbée, selon A. Mhimid et al. [85].

V. 7. 3. 9. Influence du coefficient d'échange thermique ente le milieu réactif et la paroi de l'adsorbteur

La figure (V-37) représente la variation du coefficient de performance solaire COP_s et la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f en fonction du coefficient d'échange thermique h entre le milieu réactif et la paroi de l'adsorbteur. Il ressort de cette étude, qu'en augmentant la valeur de h , le COP_s et Q_f croissent. Au-delà de 450 W/m² K, la sensibilité de COP_s et Q_f aux variations du coefficient d'échange h devient alors négligeable.

En effet, l'augmentation du coefficient d'échange h entraîne une augmentation de la température de régénération T_g à la fin de la phase de désorption – condensation (figure (V-38)), entraînant une diminution de la masse désorbée du méthanol m_{min} , et par conséquent, une augmentation de la masse cyclée Δm (figure(V-39)).

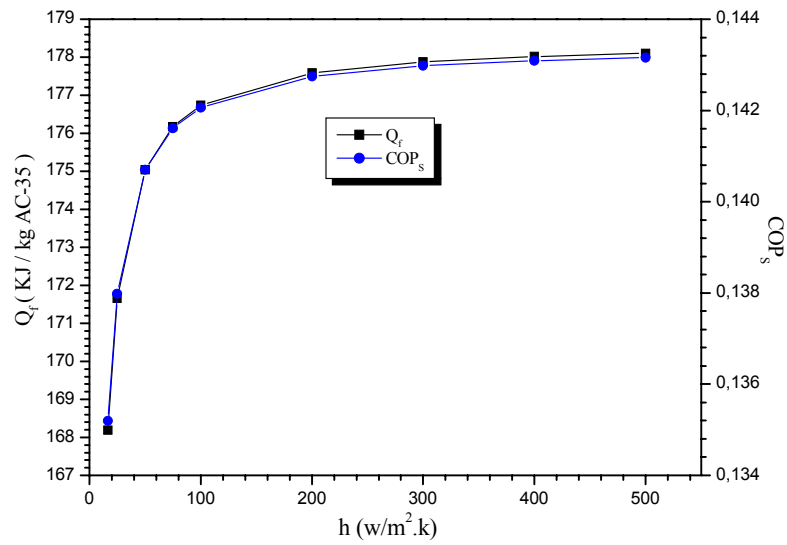


Figure V-37: Effet du coefficient d'échange thermique h sur le coefficient de performance solaire COP_s et la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f
 ($T_a = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_e = -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2$)

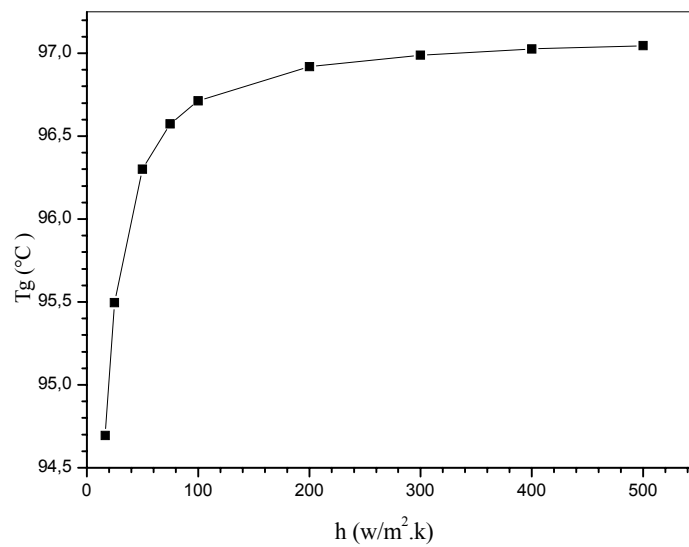


Figure V-38: Effet du coefficient d'échange thermique h sur la température de régénération T_g
 ($T_a = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_e = -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2$)

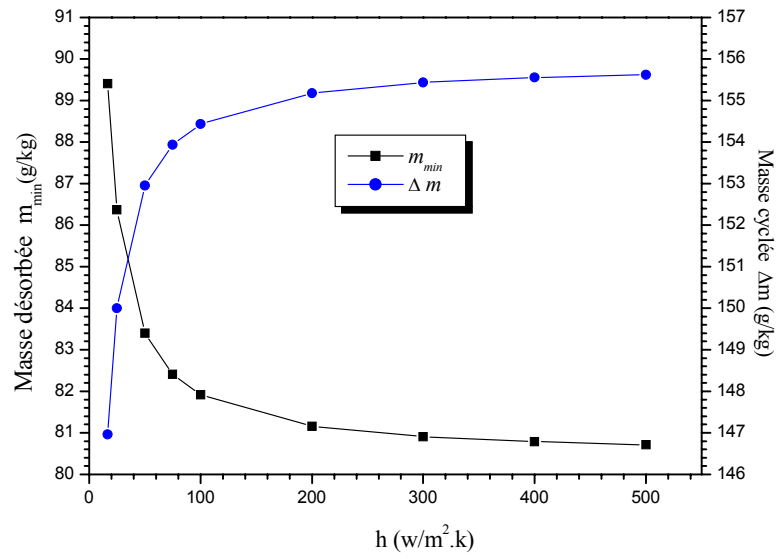


Figure V-39: Effet du coefficient d'échange thermique h sur la masse désorbée m_{min} et la masse cyclée Δm ($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $T_e = -5\text{ }^\circ\text{C}$ et $G_{tot} = 26.12\text{ MJ/m}^2$)

Conclusion générale

Les machines frigorifiques à adsorption permettent de couvrir les besoins frigorifiques sur une large plage de température. Elles ont de nombreux avantages (simplicité, fiabilité et utilisation de diverses sources d'énergie, etc...) mais souffrent encore, en comparaison avec les systèmes à compression, d'une efficacité énergétique faible. Ce travail a été conduit dans le but d'améliorer l'efficacité de la machine.

Le développement de la technologie des machines frigorifiques à adsorption peut être effectué par des études expérimentales d'une part et par la modélisation mathématique d'autre part. Cette dernière méthode économique est facile à mettre en œuvre pour simuler les variations des différents paramètres. Elle nécessite cependant que l'on effectue des comparaisons entre ses prévisions et les résultats expérimentaux correspondants.

L'obtention des puissances et des performances élevées pour un encombrement réduit nécessite une étroite collaboration entre les études thermiques et thermodynamiques des phénomènes mis en jeu dans ce type de machines. Dans ce contexte et à lumière des résultats disponibles dans la littérature, nous avons visé deux objectifs principaux utilisant la modélisation mathématique:

- l'étude du cycle de base de Clapeyron associé à la machine frigorifique à adsorption utilisant le couple charbon actif -35 / méthanol.
- l'étude de transfert de chaleur et de masse qui se manifestent à l'intérieure de l'élément le plus important dans la machine (réacteur solaire), utilisant l'énergie solaire comme source de nourriture de la machine.

L'étude relative à l'adsorption du méthanol sur le charbon actif a montré que ce couple est bien adapté à la production du froid entre (-15 °C et 10 C°) pour un chauffage du réacteur à l'aide l'énergie solaire.

Dans la littérature, deux grandes classes de modèles permettant le calcul de la masse adsorbée en fonction de la température et de la pression, sont disponibles :

- a) Les modèles moléculaires tels que le modèle de Langmuir et le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T).
- b) 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.

Le modèle statique du cycle que nous avons établi est basé sur la thermodynamique des états d'équilibre via le modèle de Dubinin-Astakhov d'une part et sur certaines considérations (telles que la négligence des effets de la cinétique d'adsorption, des différences de température ou de pression dues aux transferts de chaleur et de masse, et l'effet des pertes thermiques associées au chauffage de l'adsorbent) d'autre part, visant à assurer une optimisation des performances.

Cependant, l'application de ce modèle nécessite une connaissance des propriétés thermodynamiques du couple adsorbant/adsorbé utilisé, pour lequel nous avons utilisé les équations disponibles dans la littérature.

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'isostérité du cycle, deux relations mathématiques entre les quatre points du cycle sont déduites, afin de déterminer les deux températures seuil du cycle, en fonction de la température de condensation et d'évaporation.

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. Pour améliorer la performance de la machine, un bon choix des critères des différents paramètres s'impose. Parmi les paramètres les plus importants 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'adsorbent. 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'adsorbent 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'adsorbat a aussi un effet non négligeable dans l'obtention de bonnes performances. En effet, nos travaux prouvent que le méthanol reste le meilleur adsorbat comparé à ceux existants dans la littérature. Il conduit toujours à de bonnes performances. Cependant, sa pression est toujours inférieure à la pression atmosphérique, ce qui pose des problèmes des fuites dans le système. Son réseau d'isostères est resserré en comparaison avec celui du propane, de l'ammoniac ou du dioxyde de soufre, ce qui lui permet d'offrir une masse cyclée plus grande, donc une meilleure performance. Nous concluons que l'adsorbat idéal est caractérisé par une chaleur d'évaporation élevée et un coefficient d'affinité faible ($\beta < 0.5$). Donc, le méthanol reste sans conteste le meilleur adsorbat. Ce qui justifie son utilisation comme adsorbat dans le paragraphe qui traite l'influence de l'adsorbant.

- Concernant l'effet de l'adsorbant sur l'efficacité des machines frigorifiques à adsorption, nous avons montré que les caractéristiques des charbons actifs (tels que le volume total des micropores, l'énergie caractéristique ou la taille moyenne de pores, et l'exposant n de l'équation de Dubinin-Astakhov) ont une grande influence sur la performance. De plus cette influence dépend fortement des conditions thermodynamiques, principalement la température d'évaporation.

La confrontation des résultats de la simulation numérique de la machine trouvés par ce modèle à ceux de la littérature révèle une bonne concordance.

L'application des principes classiques de la thermodynamique permet de bien rendre compte des performances thermiques des cycles. En revanche, cette analyse ne donne aucune indication sur l'influence des paramètres suivant:

- * La conductivité thermique effective de l'adsorbant
- * Le coefficient d'échange thermique entre les parties métalliques de l'adsorbeur et le milieu réactif (AC-35/méthanol)
- * L'hétérogénéité de la température et de masse dans l'adsorbeur, ...etc.

De ce fait, un modèle mathématique plus affiné a été établi. Ce dernier prend en considération l'hétérogénéité et la variation avec le temps de la température et la masse adsorbée dans le réacteur solaire. Ce modèle est basé sur les équations d'énergie, de conservation de masse, de l'équation d'état de Dubinin-Astakhov pour décrire l'adsorption du méthanol sur le charbon AC-35 et d'équation de transfert de chaleur issue du bilan énergétique au niveau les parties métalliques de l'adsorbeur.

Vu que la machine est alimentée par l'énergie solaire. Donc, le modèle suscité nécessite une connaissance complète du rayonnement solaire du site où se trouve la machine. Le développement d'un algorithme de calcul du rayonnement solaire instantané reçu par le réacteur solaire incliné a été effectué. Les résultats obtenus ont été utilisés comme conditions aux limites dans le modèle qui représente le processus de transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire.

Pour décrire la cinétique de transfert de masse, un modèle d'équilibre a été sélectionné parmi trois principaux modèles existants dans la littérature. La quantité de masse adsorbée donnée par ce modèle est celle imposée par l'isotherme d'adsorption.

Nous avons utilisé la méthode de différences finies avec un schéma implicite, pour la résolution du système d'équations obtenus dans le modèle qui décrit le processus de transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire. Cette solution permet le calcul et la représentation graphique de la pression en fonction du temps, mais aussi de la température de l'adsorbant et de la masse adsorbée du méthanol en fonction du temps et de la localisation.

Pour juger la validation de notre modèle sur son aptitude à prédire le mécanisme de transfert de chaleur et de masse. Dans un premier temps nous avons confronté le cycle thermodynamique simulé par notre modèle et le cycle idéal, sous les mêmes conditions de fonctionnement (températures de fonctionnement). Ensuite notre cycle simulé a été comparé à un cycle réalisé à partir des résultats expérimentaux obtenus par une machine solaire de production de froid réalisée au Brésil.

La validation de notre modèle assure son aptitude à prédire l'influence de plusieurs paramètres sur la performance solaire de la machine. Parmi nos résultats nous citons :

- L'augmentation de la température de condensation et d'adsorption entraîne une diminution du coefficient de performance solaire de la machine. En revanche, elle conduit à une augmentation de la température de régénération à la fin de la phase de désorption –condensation. Alors que, la température d'évaporation a un effet inverse sur les deux grandeurs suscitées.
- L'abaissement des pertes thermiques globales et l'amélioration de la performance solaire de la machine de manière appréciable peuvent être attribués à l'augmentation du nombre de vitres ou à l'utilisation de la TIM couverture, ou encore à des adsorbants à haute sélectivité.
- La quantité de froid produite à l'évaporateur et le coefficient de performance solaires sont des fonctions croissantes de la quantité d'énergie totale incidente pendant la journée. En effet, il existe une valeur minimum de cette énergie, sous la quelle aucune glace ne peut être produite. Cette valeur dépend de la variation de la température ambiante et les caractéristiques du dispositif solaire de la machine.

- L'augmentation de la conductivité thermique effective de l'adsorbant et du coefficient d'échange thermique entre la paroi de l'adsorbeur et le milieu poreux, conduit à une augmentation du coefficient de performance solaire et de la quantité de froid produite à l'évaporateur, jusqu'à des valeurs optimale. Au delà de ces valeurs, la conductivité thermique et le coefficient d'échange thermique n'ont plus d'effet.

Il est important de signaler que, avec les deux modèles développés dans le chapitre IV et V, il est facile de transporter les données à d'autres fluides frigorigènes, à d'autres adsorbants et de même à d'autre couples adsorbant/adsorbat plus performants, selon les données disponibles dans la littérature sur les propriétés thermodynamiques et les isothermes d'adsorption reliées à ces couples. Bien que les machines à adsorption solaire sont 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 en utilisant les deux modèles que nous avons développé dans le chapitre IV et V.

En générale, le coefficient de performance 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 deux organes, peuvent être étudiés pour élucider l'influence sur l'efficacité de la machine à adsorption.

L'optimisation du réacteur solaire et de la machine frigorifique solaire à adsorption effectuée dans ce travail n'est qu'une optimisation énergétique. L'étude d'une optimisation économique, doit être réalisée en parallèle et tenir compte de tous les frais de montage ainsi que du coût des matières premières.

Toutes, les solutions suscitées peuvent être prises comme perspectives d'avenir pour accomplir et améliorer l'étude présentée dans notre thèse.

Annexe A

Discretisations et résolutions numériques

Cet annexe représente les méthodes de discrétisation et la résolution de toutes les équations obtenues au chapitre V qui régissent le phénomène de transfert de chaleur et de masse dans le réacteur solaire durant un cycle complet, afin d'obtenir toutes les variables d'état en tout point du réacteur et à chaque instant.

Les équations obtenues ont été discrétisées à l'aide d'une méthode implicite aux différences finies.

Les systèmes d'équations sont donc transformés en des systèmes algébriques qui peuvent être résolus par la méthode de substitution LU durant les deux phases isostériques et la méthode de TDMA durant les deux phases isobariques, vu que les quatre phases n'ont pas les mêmes systèmes d'équations.

A. 1. Discrétisation des équations de conservation d'énergie combinée aux équations de conservation de masse

Le système d'équations, complété par les conditions initiales et aux limites décrites au chapitre V, forment un système d'équations non linéaire et couplée. Ce système n'est évidemment pas résolu analytiquement. Cependant une analyse numérique permet de le résoudre de manière acceptable.

La résolution est effectuée par la méthode de différences finies. Pour ce faire, il faut discrétiser ce système selon le rayon du tube adsorbteur r et selon le temps t , utilisant un schéma implicite pour la discrétisation temporelle, ce schéma a l'avantage d'être inconditionnellement stable.

Le maillage à l'intérieur du tube adsorbteur est défini de la façon suivante:

Le rayon du tube adsorbteur est divisé en $(N-1)$ tranches, d'épaisseur $\Delta r = \frac{(R_2 - R_1)}{(N-1)}$.

Donc, le maillage à l'intérieur du tube adsorbteur est donné par:

$r_i = R_1 + (i-1)\Delta r$ Pour $i = 2, \dots, N$. Où, N est le nombre des nœuds du maillage.

Nous avons déjà vu au chapitre IV que le cycle d'une machine frigorifique à adsorption suit quatre phases distinguées (deux phases isostériques et deux phases isobariques), et au chapitre V que les équations de conservation d'énergie combinées aux équations de conservation de masse durant les quatre phases sont différentes. Donc, il est logique de faire des discrétisations différentes et de trouver des systèmes d'équations différents.

Supposant que :

T_i^t et m_i^t sont respectivement, la température et la masse adsorbée du point i à l'instant t .

$T_i^{t+\Delta t}$ et $m_i^{t+\Delta t}$ sont respectivement, la température et la masse adsorbée du point i à l'instant $t + \Delta t$.

P^t et T_w^t sont respectivement, la pression et la température de la paroi du tube adsorbteur à l'instant t .

$P^{t+\Delta t}$ et $T_w^{t+\Delta t}$ sont respectivement, la pression et la température de la paroi du tube adsorbteur à l'instant $t + \Delta t$.

Donc, le Laplacien en r s'écrit [140]:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_{i+1}^{t+\Delta t} + T_{i-1}^{t+\Delta t} - 2T_i^{t+\Delta t}}{\Delta r^2} + \frac{1}{r_i} \frac{T_{i+1}^{t+\Delta t} - T_{i-1}^{t+\Delta t}}{2\Delta r} \quad (\text{A.1})$$

La dérivée temporelle s'écrit [140]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_i^{t+\Delta t} - T_i^t}{\Delta t} \quad (\text{A.2})$$

A. 1. 1. Discrétisation durant les phases isostériques

Rappelons que l'équation de conservation d'énergie combinée à l'équation de conservation de masse durant les phases isostériques est donnée par:

$$\rho_2 \left(Cp_2 + m Cp_l + \frac{b q_{st}^2}{R T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial T^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_2 q_{st} b \frac{d \ln P}{d t} \quad (\text{A.3})$$

Avec:

$$\frac{d \ln p}{d t} = \frac{\iint b \frac{q_{st}}{R T^2} \frac{d T}{d t} r \, dr \, dz}{\iint b r \, dr \, dz} \quad (\text{A.4})$$

$$b = n D m T^n \left(\ln \frac{p_s(T)}{p} \right)^{n-1} \quad (\text{A.5})$$

L'utilisation des équations (A.1) et (A.2) dans les équations (A.3) et (A.4) donne l'équation discrétisée suivante, pour $2 \leq i \leq N-1$:

$$\left[\rho_2 \left(Cp_2 + m_i Cp_l + \frac{b_i q_{st}^2}{R T_i^2} \right) \right]^t \left(\frac{T_i^{t+\Delta t} - T_i^t}{\Delta t} \right) = k \left(\frac{T_{i+1}^{t+\Delta t} + T_{i-1}^{t+\Delta t} - 2 T_i^{t+\Delta t}}{\Delta r^2} + \frac{1}{r_i} \frac{T_{i+1}^{t+\Delta t} - T_{i-1}^{t+\Delta t}}{2 \Delta r} \right) + (\rho_2 q_{st} b_i)^t \frac{d \ln p}{d t} \quad (\text{A.6})$$

Avec:

$$\frac{d \ln p}{d t} = \frac{\sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{R T_j^2} \right)^t r_j \left(\frac{T_j^{t+\Delta t} - T_j^t}{\Delta t} \right) + C_1}{\sum_{j=2}^{N-1} (b_j)^t r_j + C_2} \quad (\text{A.7})$$

C_1 , C_2 sont des constantes d'intégrale de la méthode des Trapèzes pour les points limites 1 et N . Elles sont données, respectivement par:

$$C_1 = \left(\frac{b_1 q_{st}}{R T_1^2} \right)^t \left(\frac{T_1^{t+\Delta t} - T_1^t}{\Delta t} \right) \frac{R_1}{2} + \left(\frac{b_N q_{st}}{R T_N^2} \right)^t \left(\frac{T_N^{t+\Delta t} - T_N^t}{\Delta t} \right) \frac{R_2}{2} \quad (\text{A.8})$$

$$C_2 = b_1^t \frac{R_1}{2} + b_N^t \frac{R_2}{2} \quad (\text{A.9})$$

$$b_i = n D m_i T_i^n \left(\ln \frac{p_s(T_i)}{p_i} \right)^{n-1} \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \quad (\text{A.10})$$

En regroupant les termes équivalents, on trouve l'équation discrétisée finale pour tous les points situés à l'intérieur du réacteur solaire $2 \leq i \leq N-1$ ($R_1 < r < R_2$), durant les deux phases isostériques:

$$\begin{aligned} & \left(A_i^t + \frac{2k}{\Delta r^2} \right) T_i^{t+\Delta t} - \left(\frac{k}{\Delta r^2} + \frac{k}{r_i \Delta r} \right) T_{i+1}^{t+\Delta t} - \left(\frac{k}{\Delta r^2} - \frac{k}{2r_i \Delta r} \right) T_{i-1}^{t+\Delta t} - \\ & B_i^t \left(\frac{b_1 q_{st}}{RT_1^2} \right)^t \frac{R_1}{2\Delta t} T_1^{t+\Delta t} - B_i^t \left(\frac{b_N q_{st}}{RT_N^2} \right)^t \frac{R_2}{2\Delta t} T_N^{t+\Delta t} - B_i^t \sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{RT_j^2} \right)^t \frac{r_j}{\Delta t} T_j^{t+\Delta t} = \\ & A_i^t T_i^t - B_i^t \left(\frac{b_1 q_{st}}{RT_1^2} \right)^t \frac{R_1}{2\Delta t} T_1^t - B_i^t \left(\frac{b_N q_{st}}{RT_N^2} \right)^t \frac{R_2}{2\Delta t} T_N^t - B_i^t \sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{RT_j^2} \right)^t \frac{r_j}{\Delta t} T_j^t \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Avec:

$$A_i = \rho_2 \left(Cp_2 + m_i Cp_l + \frac{b_i q_{st}^2}{RT_i^2} \right) / \Delta t \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \quad (\text{A.12})$$

$$B_i = \frac{\rho_2 b_i q_{st}}{b_1 \frac{R_1}{2} + b_N \frac{R_2}{2} + \sum_{j=2}^{N-1} b_j r_j} \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \quad (\text{A.13})$$

A. 1. 2. Discrétisation durant les phases isobariques

Rappelons que l'équation de conservation d'énergie combinée à l'équation de conservation de masse durant les phases isobariques est donnée par:

$$\rho_2 \left(Cp_2 + m Cp_l + \frac{b q_{st}^2}{RT^2} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial T^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{A.14})$$

L'utilisation des équations (A.1) et (A.2) dans l'équations (A.14) donne l'équation discrétisée suivante, pour $2 \leq i \leq N-1$:

$$\left[\rho_2 \left(Cp_2 + m_i Cp_l + \frac{b_i q_{st}^2}{RT_i^2} \right) \right]^t \left(\frac{T_i^{t+\Delta t} - T_i^t}{\Delta t} \right) = k \left(\frac{T_{i+1}^{t+\Delta t} + T_{i-1}^{t+\Delta t} - 2 T_i^{t+\Delta t}}{\Delta r^2} + \frac{1}{r_i} \frac{T_{i+1}^{t+\Delta t} - T_{i-1}^{t+\Delta t}}{2 \Delta r} \right) \quad (\text{A.15})$$

En regroupant les termes équivalents, on trouve l'équation discrétisée finale pour tous les points situés à l'intérieur du réacteur solaire $2 \leq i \leq N-1$ ($R_1 < r < R_2$), durant les deux phases isobariques:

$$\left(A_i^t + \frac{2k}{\Delta r^2} \right) T_i^{t+\Delta t} = \left(\frac{k}{\Delta r^2} + \frac{k}{r_i \Delta r} \right) T_{i+1}^{t+\Delta t} + \left(\frac{k}{\Delta r^2} - \frac{k}{2r_i \Delta r} \right) T_{i-1}^{t+\Delta t} + A_i^t T_i^t \quad (\text{A.16})$$

Avec:

$$A_i = \rho_2 \left(Cp_2 + m_i Cp_l + \frac{b_i q_{st}^2}{RT_i^2} \right) / \Delta t \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \quad (\text{A.17})$$

Les coefficients multipliés par les termes temporels dans les équations (A.6) et (A.15) dépendent des propriétés physiques du milieu réactif et l'inconnu (température). Ils sont évalués au temps t afin de rendre le système d'équations linéaire facile à résoudre.

A. 2. Discrétisation des conditions aux limites

Les équations de conservation d'énergie combinées aux équations de conservation de masse doivent être écrites pour tous les nœuds du domaine, en tenant compte des conditions aux limites correspondantes aux nœuds situés à $r = R_1$, $r = R_2$ et $r = R_3$, pour les deux phases isostériques et celles isobariques:

A. 2. 1. Durant les phases isostériques

Pour $r = R_1$:

Rappelons que la condition à ce limite est donnée par:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_1} = 0 \quad (\text{A.18})$$

Avec l'utilisation d'un schéma d'ordre 2 (différences centrées) et la considération d'un nœud fictif 0, l'équation (A.18) devient :

$$\frac{T_2 - T_0}{2 \Delta r} = 0 \Rightarrow T_2 = T_0 \quad (\text{A.19})$$

La substitution de l'équation (A.19) dans l'équation (A.11) pour $i = 1$, on obtient l'équation finale discrétisée pour la limite $r = R_1$:

$$\begin{aligned}
& \left(A_1^t + \frac{2k}{\Delta r^2} - B_1^t \left(\frac{b_1 q_{st}}{RT_1^2} \right)^t \frac{R_1}{2\Delta t} \right) T_1^{t+\Delta t} - \frac{2k}{\Delta r^2} T_2^{t+\Delta t} - B_1^t \left(\frac{b_N q_{st}}{RT_N^2} \right)^t \frac{R_2}{2\Delta t} T_N^{t+\Delta t} - \\
& B_1^t \sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{RT_j^2} \right)^t \frac{r_j}{\Delta t} T_j^{t+\Delta t} = \left(A_1^t - B_1^t \left(\frac{b_1 q_{st}}{RT_1^2} \right)^t \frac{R_1}{2\Delta t} \right) T_1^t - B_1^t \left(\frac{b_N q_{st}}{RT_N^2} \right)^t \frac{R_2}{2\Delta t} T_N^t - \\
& B_1^t \sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{RT_j^2} \right)^t \frac{r_j}{\Delta t} T_j^t
\end{aligned} \tag{A.20}$$

Avec, A_1 et B_1 sont donnés déjà par les équations (A.12) et (A.13).

Pour $r = R_2$:

Rappelons que la condition à ce limite est donnée par:

$$h(T_w - T_{r=R_2}) = k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_2} \tag{A.21}$$

Avec l'utilisation d'un schéma d'ordre 2 (différences centrées) et la considération d'un nœud fictif $N+1$, l'équation (A.21) devient:

$$h(T_w - T_N) = k \left(\frac{T_{N+1} - T_{N-1}}{2\Delta r} \right) \tag{A.22}$$

Donc :

$$T_{N+1} = T_{N-1} + \frac{2h\Delta r}{k} T_w - \frac{2h\Delta r}{k} T_N \tag{A.23}$$

La substitution de l'équation (A.23) dans l'équation (A.16) pour $i = N$, on obtient l'équation finale discrétisée pour la limite $r = R_2$:

$$\begin{aligned}
& \left(A_N^t + \frac{2k}{\Delta r^2} + 2h \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{2R_2} \right) - B_N^t \left(\frac{b_N q_{st}}{RT_N^2} \right)^t \frac{R_2}{2\Delta t} \right) T_N^{t+\Delta t} - \frac{2k}{\Delta r^2} T_{N-1}^{t+\Delta t} - \\
& B_N^t \left(\frac{b_1 q_{st}}{RT_1^2} \right)^t \frac{R_1}{2\Delta t} T_1^{t+\Delta t} - B_N^t \sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{RT_j^2} \right)^t \frac{r_j}{\Delta t} T_j^{t+\Delta t} - 2h \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{2R_2} \right) T_w^{t+\Delta t} = \\
& \left(A_N^t - B_N^t \left(\frac{b_N q_{st}}{RT_N^2} \right)^t \frac{R_2}{2\Delta t} \right) T_N^t - B_N^t \left(\frac{b_1 q_{st}}{RT_1^2} \right)^t \frac{R_1}{2\Delta t} T_1^t - B_N^t \sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{RT_j^2} \right)^t \frac{r_j}{\Delta t} T_j^t
\end{aligned} \tag{A.24}$$

Pour $r = R_3$:

Rappelons que la condition à ce limite est donnée par:

$$Cp_w \rho_w V_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \tau_v \alpha_w G(t) D_3 L_t - U_L D_3 L_t (T_w - T_{amb}) - h \pi D_2 L_t (T_w - T_{r=R_2}) \quad (\text{A.25})$$

L'équation (A.25) après la discrétisation devient:

$$\frac{Cp_w \rho_w V_w}{\Delta t} (T_w^{t+\Delta t} - T_w^t) = \tau_v \alpha_w G(t) D_3 L_t - U_L^t D_3 L_t (T_w^{t+\Delta t} - T_{amb}) - h \pi D_2 L_t (T_w^{t+\Delta t} - T_N^{t+\Delta t}) \quad (\text{A.26})$$

En regroupant les termes équivalents, on trouve l'équation discrétisée finale pour la limite $r = R_3$:

$$\begin{aligned} -h \pi D_2 L_t T_N^{t+\Delta t} + \left(\frac{Cp_w \rho_w V_w}{\Delta t} + U_L^t D_3 L_t + h \pi D_2 L_t \right) T_w^{t+\Delta t} = \\ \tau_v \alpha_w G(t) D_3 L_t + U_L^t D_3 L_t T_{amb} + \frac{Cp_w \rho_w V_w}{\Delta t} T_w^t \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

A. 2. 2. Durant les phases isobariques

Pour $r = R_1$:

L'introduction de l'équation (A.19) dans l'équation (A.16) pour $i = 1$, donne l'équation finale discrétisée pour la limite $r = R_1$ durant les deux phases isobariques:

$$\left(A_1^t + \frac{2k}{\Delta r^2} \right) T_1^{t+\Delta t} = A_1^t T_1^t \quad (\text{A.28})$$

Avec, A_1 est donné déjà par l'équation (A.17).

Pour $r = R_2$:

L'introduction de l'équation (A.23) dans l'équation (A.16) pour $i = N$, donne l'équation finale discrétisée pour la limite $r = R_2$ durant les deux phases isobariques:

$$\left(A_N^t + \frac{2k}{\Delta r^2} + 2h \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{2R_2} \right) \right) T_N^{t+\Delta t} = 2h \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{2R_2} \right) T_w^{t+\Delta t} + \frac{2k}{\Delta r^2} T_{N-1}^{t+\Delta t} + A_N^t T_N^t \quad (\text{A.29})$$

Pour $r = R_3$:

La discrétisation sur cette limite durant les phases isobariques est la même que l'équation (A.27) durant les phases isostériques. Cependant, pour une raison purement numérique, l'équation est arrangée sous la forme suivante:

$$\left(\frac{Cp_w \rho_w V_w}{\Delta t} + U_L^t D_3 L_t + h \pi D_2 L_t \right) T_w^{t+\Delta t} = -h \pi D_2 L_t T_N^{t+\Delta t} + \tau_v \alpha_w G(t) D_3 L + U_L^t D_3 L_t T_{amb} + \frac{Cp_w \rho_w V_w}{\Delta t} T_w^t \quad (\text{A.30})$$

La discrétisation du terme de pression est fait d'après l'équation (A.7), pour $i = 1, \dots, N$:

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{\ln p^{t+\Delta t} - \ln p^t}{\Delta t} = \frac{\sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{R T_j^2} \right)^t r_j \left(\frac{T_j^{t+\Delta t} - T_j^t}{\Delta t} \right) + \left(\frac{b_1 q_{st}}{R T_1^2} \right)^t \left(\frac{T_1^{t+\Delta t} - T_1^t}{\Delta t} \right) \frac{R_1}{2} + \left(\frac{b_N q_{st}}{R T_N^2} \right)^t \left(\frac{T_N^{t+\Delta t} - T_N^t}{\Delta t} \right) \frac{R_2}{2}}{\sum_{j=2}^{N-1} (b_j)^t r_j + b_1^t \frac{R_1}{2} + b_N^t \frac{R_N}{2}} \quad (\text{A.31})$$

Donc:

$$p^{t+\Delta t} = p^t \exp \left(\frac{\sum_{j=2}^{N-1} \left(\frac{b_j q_{st}}{R T_j^2} \right)^t r_j (T_j^{t+\Delta t} - T_j^t) + \left(\frac{b_1 q_{st}}{R T_1^2} \right)^t (T_1^{t+\Delta t} - T_1^t) \frac{R_1}{2} + \left(\frac{b_N q_{st}}{R T_N^2} \right)^t (T_N^{t+\Delta t} - T_N^t) \frac{R_2}{2}}{\sum_{j=2}^{N-1} (b_j)^t r_j + b_1^t \frac{R_1}{2} + b_N^t \frac{R_N}{2}} \right) \quad (\text{A.32})$$

La masse adsorbée au nœud i est calculée selon le modèle de Dubinin-Astakhov, pour $i = 1, \dots, N$:

$$m_i^{t+\Delta t} = w_0 \rho_i(T_i^{t+\Delta t}) \exp \left[-D \left(T_i^{t+\Delta t} \ln \frac{P_s(T_i^{t+\Delta t})}{P_i^{t+\Delta t}} \right)^n \right] \quad (\text{A.33})$$

A. 3. Résolution des systèmes d'équations obtenus

Durant les phases isostériques et après une réorganisation des équations trouvées précédemment, on aboutit à un système d'équations algébriques sous la forme matricielle:

$$[M]\{T\} = \{B\} \quad (\text{A.34})$$

Ce système est résolu par la méthode de substitution LU [141].

Durant les phases isobariques et après une réorganisation des équations trouvées précédemment, on aboutit à un système d'équations tri-diagonale de la forme:

$$aT_i = bT_{i+1} + aT_{i-1} + d \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \quad (\text{A.35})$$

Vu que le système trouvé est tri-diagonal, la méthode de TDMA (algorithme de THOMAS) a été choisie pour la résolution de ce système [141].

Les deux systèmes d'équations (A.34) et (A.35) sont rendus linéaires à l'aide d'un artifice numérique. Au premier pas de calcul, les coefficients trouvés dans l'équation (A.34), qui sont fonctions des températures et des masses, sont calculés à partir des températures à l'instant t .

A partir de ces coefficients, on obtient une première approximation de la répartition des températures $T_i^{t+\Delta t}$ (température de différentes tranches du tube adsorbé à l'instant $t + \Delta t$). Puis, à la moyenne des températures entre la distribution calculée (au temps $t + \Delta t$) et la distribution précédente (au temps t), les coefficients sont recalculés. À l'aide de ces nouveaux coefficients, une nouvelle distribution de températures est estimée. On répète cette opération jusqu'à ce que la différence de température entre deux itérations successives soit inférieure à une précision fixée (10^{-4}). Les résultats obtenus constituent le champ des températures $T_i^{t+\Delta t}$ calculées aux positions r_i et aux instants $t + \Delta t$.

A l'instant initial, la pression est égale à la pression initiale P_c et la masse adsorbée est égale à la masse initiale adsorbée, donnée par l'équation (V.20) du chapitre V.

Durant la phase de chauffage isostérique, dans la première approximation de température, on calcule la pression, puis on effectue un test. Si la différence entre la pression à la température $T_i^{t+\Delta t}$ est inférieure à la pression de saturation à la température de condensation P_c , on continue le calcul jusqu'au moment où la pression devient égale à P_c . À ce moment, on imprime la température trouvée (c'est la température du seuil de désorption T_{cl}).

Durant la phase condensation- désorption, la pression n'a plus de raison d'être calculé, car elle est imposée par le condenseur, mais dans ce cas, le champ de température est donné par le système d'équations (A.35), à partir de la même procédure décrite précédemment. La seule différence est le test effectué sur la température dans cette phase. Si la différence entre la température à l'instant $t + \Delta t$ ($T_i^{t+\Delta t}$) et celle à l'instant t (T_i^t) est positive, on recalcule la température jusqu'au moment où on obtient une température unique qui satisfait ces conditions:

- Elle ne varie plus avec les points i .
- Elle est égale à la température de la paroi du tube adsorbeur T_w .
- À partir de cette température, la différence entre $T_i^{t+\Delta t}$ et T_i^t devient négative.

À ce moment, on imprime la température trouvée (c'est la température de régénération).

On fait les mêmes procédures durant la phase de refroidissement isostériques et évaporation-adsorption pour trouver la température du seuil d'adsorption T_{c2} et la température d'adsorption).

A. 4. Algorithme de calcul

Nous avons établi un programme, basé sur l'enchaînement de calcul précédent, dont l'algorithme est résumé comme suit:

• Etape 1 : Lecture de données

- Lecture de données climatiques, à partir d'un fichier de données, qui contient compte l'ensoleillement global et la température ambiante.
- Lecture de différents paramètres géométriques et physiques du système.

• Etape 2 : Calcul des systèmes algébriques

- Appel du sous-programme qui génère la distribution du domaine de calcul (maillage).
- Appel du sous-programme qui génère les coefficients des systèmes d'équations (A.34) et (A.35) durant les deux phases du cycle.

Comme nous l'avons déjà signalé, cette étape nécessite l'introduction d'une procédure itérative.

• Etape 3 : Résolutions

- Appel du sous-programme de résolution du système d'équations (A.34) par la méthode de substitution LU.
- Appel du sous-programme de résolution du système d'équations (A.35) par la méthode de TDMA.
- Appel du sous-programme de calcul de la pression durant les phases iso stériques.
- Appel du sous-programme de calcul de la masse adsorbée utilisant le modèle de Dubinin-Astakhov à partir des champs de température et de pression trouvés.

• Etape 4 : Tests de convergence

- Effectuer un test de convergence sur la température. Ce test est considéré positif si la différence maximale entre le champ de température de l'itération courante et celle de l'itération précédente est inférieure à une tolérance fixée au début par l'utilisateur (10^{-4}).

- Effectuer un test de convergence sur la pression durant les deux phases isostériques pour trouver les températures seuil de désorption et d'adsorption, et sur la température durant les deux phases isobariques pour trouver les températures de régénération et d'adsorption.

- **Etape 5 : Affichage des résultats**

A chaque pas du temps, les résultats obtenus peuvent être affichés directement ou bien stockés dans un fichier de résultats.

Nomenclature

t_s	Temps solaire vrai, s.
d	Quantième annuel.
G_{sc}	Constante solaire, W/m ² .
K_t	Coefficient de transmission.
$\overline{K_t}$	Moyenne mensuelle du coefficient de transmission.
H	Rayonnement global instantané sur une surface horizontale, W/m ² .
\overline{H}	Moyenne mensuelle du rayonnement global quotidien sur une surface horizontale, W/m ² .
H_0	Rayonnement extraterrestre, W/ m ² .
$\overline{H_0}$	Moyenne mensuelle de rayonnement extraterrestre sur une surface horizontale, W/m ² .
H_d	Rayonnement diffus instantané sur une surface horizontale, W/m ² .
$\overline{H_d}$	Moyenne mensuelle du rayonnement diffus quotidien sur une surface horizontale, W/m ² .
H_b	Rayonnement direct instantané sur une surface horizontale, W/m ² .
$\overline{H_b}$	Moyenne mensuelle du rayonnement direct quotidien sur une surface horizontale, W/m ² .
H_{bi}	Rayonnement direct sur une surface incliné, W/m ² .
H_{di}	Rayonnement diffus sur une surface inclinée, W/m ² .
H_r	Rayonnement sur une surface inclinée provenant de la réflexion sur le sol, W/m ² .
G	Rayonnement solaire global instantané sur une surface inclinée, W/m ² .
r_t	Rapport de la valeur horaire sur le total quotidien du rayonnement global.
r_d	Rapport de la valeur horaire sur le total quotidien du rayonnement diffus.
R_b	Rapport du rayonnement direct journalier sur surface inclinée à celui sur une surface horizontale
F_d	Facteur d'angle plan incliné-ciel.
F_r	Facteur d'inclinaison du rayonnement réfléchi.

A_i	Potentiel d'adsorption de Polanyi, KJ/mol.
W_i	Volume adsorbé, l/kg.
w_0	Volume maximal adsorbable, m ³ /kg.
R	Constante des gaz parfaits, J/kg k.
f_s	Fugacité de l'adsorbat de l'état saturé, Pa.
f	Fugacité de l'adsorbat de l'état d'équilibre, Pa.
D, n	Paramètres caractéristiques du couple d'adsorbant/adsorbat
E_0	Énergie caractéristique de l'adsorbant, J/mol.
E	Énergie caractéristique d'un système adsorbant/adsorbat donné, J/mol.
Xt	Largeur pour un pore en fente, nm.
ΔG	Énergie libre de GIBBS, J/mol.
ΔS	Entropie, J/mol.K.
(D-R)	Équation de Dubinin-Radeshkevich
(D-A)	Équation de Dubinin-Astakhov
T	Température, K.
T_{sat}	Température de saturation, K.
T_a	Température d'adsorption, K.
T_g	Température de régénération, K.
$T_{g\ max}$	Température de régénération optimale, K.
T_{c1}	Température seuil de désorption, K.
$T_{c1\ max}$	Température seuil de désorption maximum, K.
T_{c2}	Température seuil d'adsorption, K.
$T_{c2\ max}$	Température seuil d'adsorption maximum, K.
T_c	Température de condensation, K.
T_e	Température d'évaporation, K.
T_{amb}	Température ambiante, K.
T_w	Température des parois métalliques de l'adsorbeur, K.
P	Pression, Pa.
P_e	Pression d'évaporation, Pa.

P_c	Pression de condensation, Pa.
P_s	Pression de saturation de l'adsorbat, Pa.
m	Masse adsorbée, kg/kg.
m_{\max}	Masse adsorbée correspondent à la température d'adsorption et la pression d'évaporation, kg/kg.
m_{\min}	Masse adsorbée correspondent à la température de régénération et la pression de condensation, kg/kg.
m_a	Masse de l'adsorbant, kg.
m_g	Masse des parties métalliques de l'adsorbeur, kg.
X	Rapport de la masse adsorbée à la masse de l'adsorbant.
X_0	Limitation du rapport de la masse.
Δm	Masse cyclée de l'adsorbat, kg.
Cp_2	Chaleur spécifique de l'adsorbant, J/kg k.
Cp_l	Chaleur spécifique de l'adsorbat à l'état liquide, J/kg k.
Cp_w	Chaleur spécifique des parois métalliques de l'adsorbeur, J/kg k.
k	Conductivité équivalente de l'adsorbant, w/m k.
k_{in}	Conductivité thermique de l'isolant du réacteur, w/m k.
q_{st}	Chaleur isostérique d'adsorption, KJ/kg.
L	Chaleur latente d'évaporation, KJ/kg.
Q_f	Quantité de froid produite à l'évaporateur, KJ/kg.
Q_c	Chaleur totale nécessaire pour chauffer l'adsorbeur, KJ/kg.
Q_1	Chaleur sensible utilisée pour le chauffage de l'adsorbant, KJ/kg.
Q_2	Chaleur sensible utilisée pour le chauffage des parties métalliques de l'adsorbeur, KJ/kg.
Q_3	Chaleur sensible utilisée pour le chauffage de l'adsorbat, KJ/kg.
Q_{des}	Chaleur de désorption, KJ/kg.
G_{tot}	Quantité d'énergie totale incidente pendant la journée complète, w /m ² .
r	Rayon, m
V_w	Volume du tube adsorbeur, m ³ .

- R_1 Rayon du grillage du tube adsorbeur, m.
- R_2 / D_2 Rayon / diamètre interne du tube adsorbeur, m.
- R_3 / D_3 Rayon / diamètre externe du tube adsorbeur, m.
- L_t Longueur du tube adsorbeur, m.
- Δr Épaisseur de tranches, m.
- t Temps, s.
- t_c Temps du cycle, s.
- $t_{c/2}$ Temps du premier demi cycle, s.
- Δt Pas du temps, s.
- U_L Coefficient des pertes thermiques globales, w / m² k.
- U_{top} Coefficient des pertes thermiques vers l'avant du réacteur solaire, w / m² k.
- U_{bot} Coefficient des pertes thermiques vers l'arrière du réacteur solaire, w / m² k.
- U_{side} Coefficient des pertes thermiques latérales du réacteur solaire, w / m² k.
- h Coefficient d'échange convectif entre le milieu réactif et les parois du tube adsorbeur, w/m²k.
- h_v Coefficient de chaleur lié au vent, w/m² k.
- h_c Coefficient de transfert de chaleur par convection entre la paroi de d'adsorbeur et l'ambiance, w/m² k.
- N_v Nombre de vitres.
- V Vitesse du vent, m/s.
- COP_{th} Coefficient de performance thermique.
- COP_s Coefficient de performance solaire.

Lettres grecques

- ρ_l Densité de l'adsobant à la phase adsorbée, kg/m³.
- ρ_2 Densité de l'adsobant, kg/m³.
- ρ_w Densité des parties métallique de l'adsorbeur, kg/m³.
- δ Déclinaison solaire, degré.
- ω_s Angle horaire de coucher du soleil, degré.

ω	Angle horaire du soleil, degré.
ϕ	Latitude, degré.
β	Angle d'inclinaison (chapitre I), degré.
β	Coefficient d'affinité (chapitre II, IV et V).
ρ_s	Albédo du sol
θ_z	Angle de zénith, degré.
θ	Angle d'incidence, degré.
α	Coefficient d'expansion thermique de l'adsorbat liquide
α_w	Coefficient d'absorption des parois métalliques de l'adsorbeur.
σ	Constante de Stefan-Boltzmann, $w / m^2 k^4$.
τ_v	Transmissivité de la vitre.
ε_w	Émissivité des parois du tube adsorbeur.
ε_g	Émissivité de la vitre.
ε_{in}	Épaisseur de l'isolant d du réacteur, m.

Références bibliographiques

- [1] A. Mimet. Etude théorique et expérimentale d'une machine frigorifique à adsorption d'ammoniac sur charbon actif, thèse de doctorat. FPMS Mons, Belgique 1991.
- [2] J. Bonnin, P. J. Wilbur et S. Karaki, Réfrigération solaire, SCM Paris 1980.
- [3] N. Medini, B. Marmottant, ES. Golli et Ph. Grenier, Study of a solar icemaker Machine. Int. Journal of Refrigeration, No 14, pp 363-367, 1991.
- [4] A. Boubakri, M. Arsalane, B. Yous, L. Alimoussa, M. Pons, F. Meunier, J. J. Guillemintot, Experimental study of adsorptive solar powered ice makers in Agadir (Morocco)- 1. Performance in actual site, Renewable Energy, 2(1), pp7-13, 1992.
- [5] A. Boubakri, M. Arsalane, B. Yous, L. Alimoussa, M. Pons, F. Meunier, J. J. Guillemintot, Experimental study of adsorptive solar powered ice makers in Agadir (Morocco) -2. Influence of meteorological parameters, Renewable Energy, 2(1), pp 15-21, 1992.
- [6] K. Sumathy et Li. Zhongfu. Experiments with solar-powered adsorption ice-maker. Renewable Energy, Vol. 16, pp 704-07, 1999.
- [7] F. Poyelle, J. J. Guillemintot, F. Meunier, Experimental tests of and predictive model of an adsorptive air conditioning unit, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, pp 298-309, 1999.
- [8] A. Boubakri, J. J. Guillemintot, F. Meunier, Adsorptive solar powered ice maker: experiments and model, Solar Energy, 69(3), pp 249-63, 2000.
- [9] A. Boubakri, A new conception of an adsorptive solar powered ice maker. Renewable Energy, Vol. 28, pp 831-842, 2003.
- [10] F. Buchter, Ph. Dind, M. Pons, An experimental solar-powered adsorptive refrigerator tested in Burkina-Faso, Int. Journal of Refrigeration, Vol. 26, pp 79-86, 2003.
- [11] M. Li, B. H. Huang, R. Z. Wang, L. L. Wang, W. d. Cai, Experimental study on adsorbent of activated carbon with refrigerant of methanol and ethanol for ice maker. Renewable Energy, 29(15), pp 2235 - 2244, 2004.

- [12] C. Hildbrand, P. Dind, M. Pons, F. Buchter, A new solar powered adsorption refrigerator with high performance, *Solar energy*, Vol. 77, pp 311-318, 2004.
- [13] F. Lemmini, A. Errougani, Building and experimentation of a solar powered adsorption refrigerator, *Renewable Energy*, Vol 30, pp 1989-2003, 2005.
- [14] A. P. F. Leite, M. B. Grilo, R. R. D. Andrade, F. A. Belo, F. Meunier, Experimental thermodynamic cycles and performance analysis of a solar- powered adsorptive icemaker in hot humid climate. *Renewable Energy*; Vol. 32, pp 697-712, 2007.
- [15] M. Nieman, J. Kreuzburg, K. R. Schreitmuller and L. Leppers, Solar process heat generation using an ETC collector filed with external parabolic circle concentrator (PCC) to operate an adsorption refrigeration system. *Solar energy*, Vol. 59, N (1-3), pp 67 ,1997.
- [16] J. J. Guillemot and F. Meunier, Eude expérimentale d'une glacière solaire utilisant le cycle zéolithe-eau. *Rev. Gen.Therm.* Vol. 239, pp 825,1981.
- [17] A. Boubakri, Performance of an adsorptive solar ice maker operating with a single double function heat exchanger (evaporator/condenser), *Renewable energy*, article in press.
- [18] R. Bernard, G. Menguy, M. Schwartz, *Le rayonnement solaire, conversion thermique et application.* Technique et Documentation, Paris, 1979.
- [19] *Héliothermique: le gisement solaire méthodes et calculs*, pierre Henri COMMUNAY, 2002.
- [20] J.M.chassériaux, *Conversion thermique du rayonnement solaire*, bordas Paris, 1984.
- [21] A.A.SFEIR, G.GUARRACINO, *Ingénierie des systèmes solaires, application à l'habitat.* Technique et documentation, 1981.
- [22] S. A. Klein and J. C. Theilaker, An algorithm for calculating monthly overage radiation on inclined surfaces, *journal of solar energy engineering*, Vol. 103, pp 29-33, 1981.
- [23] B. Liu et R.C. Jordan, The interrelationship and characteristic distribution of distribution of direct, diffuse and total solar radiation, *Solar Energy*, Vol. 4, pp 1-19, 1960.
- [24] S. A. Klein, calculation of monthly overage insolation on titled surfaces, *solar energy*, Vol. 19, pp 325-329, 1977.
- [25] D. G. Erbs, S. A. Klein and J. A. Duffie, estimation of the diffuse radiation fraction for hourly, daily and monthly overage global radiation, *solar energy*, 28(4), pp 293-304, 1982.

- [26] M. Collares-pereira and A. Rabl, The overage distribution of solar radiation correlations between daily and hourly insolation values, solar Energy, Vol. 22, pp 155, 1979.
- [27] S. T. GREGG and K. W. SING, adsorption surface area and porosity, 2nd ED. Academic press, London, 1977.
- [28] Chems. Eddine Chitour, physico-chimie de surfaces, Vol 2, les interfaces gaz –solide et liquide-solide.
- [29] U. Borel, D. Favrat, thermodynamique et énergétique, 1 De l'énergie à l'exergie, Presses Polytechnique et universitaires romandes, 2005.
- [30] F. Rouquerol, Textures des solides poreux ou divisés. Technique de l'ingénieur, P 3645, PP 1-14, 1982.
- [31] G. Couderec, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux, thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [32] 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.
- [33] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approche théorique et expérimentale, thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [34] L. M. Sun et F. Meunier, Adsorption : Aspects théorique, Technique de l'ingénieur. J 2730 ; 1-16.
- [35] M. M. Dubinin, the potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chem. Rev. 1960 ,60, 235- 241.
- [36] B. P. Bering, M. M. Dubinin and V. V. Serpinski, theory of volume filling for vapor adsorption, J. Col. Int. Sci., Vol. 21, PP. 378-303, 1966.
- [37] M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, Description of adsorption equilibria of vapors on zeolithe over wide ranges of temperature and pressure, Adv. Chem. Ser. Vol. 102, pp 69-85, 1971.
- [38] S. Follin, V. Goetz, A. Guillot, Influence du fluide frigorigène sur les performances d'un cycle à adsorption en production de froid, 19th international congress of refrigeration, proceeding, Vol. IVa, pp 193 - 200, 1995.
- [39] M. M. Dubinin, H. F. Stoeckli, homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. J. Colloid. Interface. Sci., 75 (1), PP. 34 - 42, 1980.
- [40] M. Suzuki, Adsorption engineering, chemical engineering monographs, Vol. 25, Kodansera, Tokyo, 1989.

- [41] 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*, université de Perpignan, thèse de Doctorat, 1996.
- [42] M. M. Dubinin, et G. M Plavnik, microporous structure of carbonaceous adsorbents, *Carbon*, 6(2), pp 183-192, 1966.
- [43] B. McEnaney, Estimation of the dimensions of microspores in activated carbons using the Dubinin-Radeshkevich equation, *Carbon*, 25(1), PP 69-75, 1987.
- [44] A. P. F. Leite, M. Daguene, Performance of a new solid adsorption ice maker with solar energy regeneration, *Energy. Convers. Manag.*, Vol. 41, pp 1625 - 1647, 2000.
- [45] 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, pp 615-625, 1986.
- [46] 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), pp 301-324, 1998.
- [47] R. C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, 75 th Edition , C RC press, 1995.
- [48] A. Bejan and A. D. Kraus, *Heat transfer handbook*, John wiley and Sons, New York, 2003.
- [49] M. B. Grilo, *Développement expérimental d'un réfrigérateur solaire pour production du glace qui utilise le couple charbon actif/ méthanol*. Thèse de Doctorat, João Pessoa – Paraíba – Brésil, 2004.
- [50] R. E. Critoph. Performance limitations of adsorption cycles for solar cooling, *Solar energy*, 41(1), pp 21-31, 1988.
- [51] F. Mhiri, S. El Golli, Etude d'un réfrigérateur solaire à adsorption solide avec le couple charbon actif- méthanol. *Rev. Gen. Therm.*, Vol 35, pp 269-277, 1996 .
- [52] F. Meunier, theoretical performance of solid adsorbent cascading using the zeolithe/ water and active carbon/methanol pairs: four cases studies, *heat recov. Sys.*, 6(6), PP 491-498,1988.
- [53] A. Almers, A. Mimet, Numerical study of heat and mass transfer in adsorption porous medium heated by solar energy : Boubnov Galerkin method , *Heat mass transfer* Vol. 41, pp 717 - 723, 2005.

- [54] L. Krache, Contribution à l'étude théorique d'un réfrigérateur solaire à adsorption utilisant le cycle zéolithe 13X-eau, thèse de Magister, Constantine, 1996.
- [55] Zhi-Jiu Chen and Wei-han Lin, Dynamic simulation and optimal matching of a smallscale refrigeration system, *Rev. Int. Froid*, Vol. 14 Novembre, p. 329 (1991).
- [56] A. EL Almers, étude 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, Tetouan, 2002.
- [57] Yong Tae Kang, Atsushi Akisawa, And Takao Kashiwagi, Experimental correlation of combined heat and mass transfer for NH₃-H₂O falling film absorption, *Int. Journal of Refrigeration*, Vol. 22, pp.250-262, 1999.
- [58] 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.
- [59] J. Castro, C. Oleit, H. Schweiger and A. Oliva, Application of two-dimensional model for the study of water vapour absorption in falling films of LiBr aqueous solutions with the action of a surfactant, *ECCOMAS 98*, Published by John Wiley & Sons, Ltd, 1998.
- [60] M. Pons, D. Laurent, and F. Meunier, Experimental Temperature Fronts For Adsorptive Heat Pump Applications, *Applied Thermal Engineering*, pp. 395-404, 1996.
- [61] D. Zejli, R. Benchrif, A. Bennouna, O. K. Bouhelal, Analyse énergétique et entropique de la régénération de chaleur dans d'une machine frigorifique à adsorption. *Revue de mécanique appliquée et théorique*, Vol. 1, 4, pp 253- 268, 2003.
- [62] C. Coquelet, étude des fluides frigorigènes. Mesures et modélisations, thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003
- [63] F. Meunier, Adsorptive cooling: a clean technology, *clean prod processes*, 3, pp 8- 20, 2001.
- [64] E. Passos, F. Meunier, J. C. Gianola, Thermodynamic performance improvement of an intermittent solar- powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on activated carbon, *heat recov. Sys.*, Vol. 6, No 3, pp 259-264, 1986.
- [65] R. E. Critoph, Activated carbon adsorption cycles for refrigeration and heat pumping. *Carbon.*, 27(1), pp 63-70, 1989.
- [66] Hu. Jing et R. H. B. Exell, Adsorptive properties of activated charcoal/ methanol combination. *Renewable Energy*, 3 (6/7), 567-575, 1993.

- [67] Y. Teng, Wang R Z, Wu J Y. Study of the fundamentals of adsorption systems. *Appl Thermal Eng*, 17(4), pp 327-338, 1997.
- [68] G. Cacciola and G. Restuccia, Reversible adsorption heat pump: a thermodynamic model. *Int. Journal of Refrigeration*, 18(2), pp100-106, 1995.
- [69] S. Ülkü, adsorption heat pumps, *J Heat recovery systems*, Vol. 6, N 04, pp 277-284 , 1986.
- [70] E. E. Anyanwu and N. V. Ogueke, Thermodynamic design procedure for solid adsorption solar refrigerator. *Renewable energy*, Vol. 30, pp 81-96, 2005.
- [71] S. Follin, V. Goetz, A. Guillot, Influence of microporous characteristics of activated carbons on the performance of an adsorption cycle for refrigeration, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 35 No. 8 , pp 2632-2639, 1996.
- [72] S. Follin, V. Goetz, A. Guillot, Adsorption cycles for refrigeration based on activated carbon- ammonia pair: physical characteristics of adsorbents and performances, *International ab-adsorption heat pump conference*, 17-20 September, Montreal, proceeding Volume I, 1996.
- [73] L. E. Haseler, J. M. Robertson, J. R. Henry, D. Chisolm, Absorption cycle heat pumps for domestic heating. *AERE-G 104R*, AERE Harwell, 1978.
- [74] J. J. Guillemot, 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. *Int. J. Heat and mass transfer*, 30(8), pp 1595-1606, 1987.
- [75] Y. Liu et K. C. Leong, the effect of operating conditions on the performance of the Zeolithe/ water adsorption cooling systems, *Applied thermal engineering* 25 (2005) 1403-1418.
- [76] Y. Z. Lu, R. Z. Wang, S. Jianghou, M. Z. hang, Y. X. Xu and J. Y. Wu, performance of diesel locomotive waste- heat powered adsorption air conditioning system, *Adsorption*, pp1057-1068, 2004.
- [77] R. E. Critoph, *Carbon Materials for advanced technologies, adsorption refrigerators and heat pumps*, chapter 10, Edited by Timonthy D. Burchell, USA 1999.
- [78] L. Luo, M. Feidt, Comportement transitoire d'une machine frigorifique à adsorption. Étude expérimentale du système alcool/charbon actif. *Revue Générale Thermique*, Vol 38, pp. 159-169, 1997.
- [79] Hu Jing, R. H. B. Exell, Simulation and sensitivity of an intermittent solar-powered charcoal/ methanol refrigerator. *Renewable Energy*, 4(1), pp 133-149, 1994.

- [80] A. P. F. Leite, F. A. Belo, M. B. Grilo, R. R. D. Andrade, Dimensioning, thermal analysis and experimental heat loss coefficients of an adsorptive solar icemaker. *Renewable Energy*, Vol. 29, N. 10, pp 1643-1663, 2004.
- [81] D. J. Miles, D. M. Sanborn, G. A. Nowakowski and S. V. Shelton, Gas fired sorption heat pump development. In. *Proc. Symposium: Solid sorption refrigeration, PARIS*, pp 91- 96, 1992.
- [82] B. Rand, on the empirical nature of the Dubinin- Raduskevich equation of adsorption , *J. Colloid. Interface Sci*, 56(2), 337-346, 1976.
- [83] H. Marsh, Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons- critique. *Carbon*, 45(1), pp 49-58, 1987.
- [84] F. Stoeckli et Balleruir, Evolution of microporosity during activation of carbon, *Fuel*, 1991, 70, pp 557-559.
- [85] A .Mhimid, A. Jemni et S. Ben Nasrallah. Etude théorique des transferts couples de chaleur et de masse lors de la désorption du couple Zéolithe 13X- eau. *Rev. Gen. Ther.*, 36, pp 697-706, 1997.
- [86] A. Jemni et S. Ben Nasrallah. Study of two-dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal- hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 20, pp 881- 891, 1995.
- [87] L. L. Vasiliev, D. A. Mishkinis, A. A. Antukh, L. L. Vasiliev Jr, A solar and electrical solid sorption refrigerator , *int. J. Therm. Sci.*, Vol. 38, pp 220-227, 1999.
- [88] Y. Caulibaly, P. B. Teguh, Miny, R. Boussehain, M. Feidt, comportement thermique d'un réfrigérateur à sorption solide, *Rev. Gen. Gen. Ther*, Vol. 37, pp 818-826, 1998.
- [89] B. Marmottant, A. Mhimid, S. El Golli et ph. Grenier, installation de réfrigérateur solaire à adsorption : expérimentation et modélisation, *Rev. Gen. Therm*, No 362 Février, pp 97-104, 1992.
- [90] F. Bentayeb, F. Lemmini et J. J. Guilleminot, simulation numérique d'une machine frigorifique solaire à adsorption dans deux climats marocains différents, Rabat et Marrakech, *Rev. Gen. Ther*, No 386, Fevrier, pp 106-117, 1994.
- [91] Stéphane Madrau, caractérisation des adsorbants pour purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression, thèse de Doctorat INPL, Nancy, 1999.
- [92] Y. N. I. Chang, F. B. Hill, Equilibrium theory for PSA process, *chem.. Eng. Sci.*, Vol. 36, pp 243-251, 1981.

- [93] E. EAnyanwu, U. U. Oteh, N. N. Ogucke, simulation of a solid adsorption solar refrigerator using activated carbon/ methanol adsorbant/ refrigerant par, energy conv., manag., Vol. 42, pp 899-915, 2001.
- [94] E. E. Anyanum, N. V. Oyueke, Transient analysis and performance prediction of solid adsorption solar refrigerator, Applied thermal engineering, article in press.
- [95] F. Ben Tayeb and F. Lemmini and J. J. Guilleminot, adaptation of an adsorptive solar refrigerator to Moroccan climates, Renewable Energy. Vol. 6, N07, pp 867-882, 1995.
- [96] M. Bakkas, M. Mada et M. Tahri, Modélisation et simulation du transfert de chaleur et de masse à l'intérieur d'un réacteur de charbon actif réagissant avec de l'ammoniac couplé à un caloduc annulaire à eau, Rev. Energ. Ren., Journées de thermique, pp 19-24, 2001.
- [97] A. Al Mers, a. Mimet, étude de la conception optimale d'un réacteur cylindrique d'une machine frigorifique à adsorption, FIER' 2002, Tétouan- Maroc. pp 185-190, 2002.
- [98] A. Adell, Distribution des températures dans un capteur solaire à adsorption solide destiné à la à la réfrigération: Résultats expérimentaux en climat équatorial, Rev. Gén. de thermique, N° 266, Fevrier, 1984.
- [99] A. Adell et S. Gromb, Etude par simulation de la stabilité des performances d'une machine frigorifique solaire à adsorption solide, Int Journal of Refrigeration, Vol. 9 September, pp 310-314, 1986.
- [100] F. Lammini, J. Buret- Bahraoui, M. Pons et F. Meunier, Simulation des performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption: 1. Comparaison des performances pour deux types de charbon actif, Rev. Int. Froid. Vol. 15, N03, pp 159-167, 1992.
- [101] L. Yong, K Sumathy, Modeling and simulation of a solar powered two bed adsorption air conditioning system, Enregy convers. Manag., Vol. 45, pp 2761-2775, 2004.
- [102] M. Li, R. Z. Wang, F. Yun, F. Shi, L. L. Wang and H. L. Luo, An effective flat plate solar heating and cooling hybrid system., Adsorption and technology, Vol. 21, N05, pp 487-499, 2003.
- [103] X. J. Zhang, R. Z. Wang, A new combined adsorption- ejection refrigeration and heating hybrid system powered by solar energy, applied thermal engineering, vol. 22, pp 1245-1258, 2002.
- [104] Y. J. Dai, K. Sumathy, heat and mass transfer in the adsorbent of a solar adsorption cooling system with glass tube insulation, Energy, Vol. 28, pp 1511-1527, 2003.

- [105] W. Wang, R. Wang, Investigation of non equilibrium adsorption character in solid adsorption refrigerating cycle, *Heat and Mass Transfer*, Vol. 41, 680-684, 2005.
- [106] B. B. Saha, S. Koyama, J. B. Lee, K. Kuwahara, K. C. A. Alam, Y. Hamamoto, A. Akisawa, T. Kashiwagi, performance evaluation of a low temperature waste heat driven multi bed adsorption chiller, *International journal of Multiphase Flow*, Vol. 29, pp 1249-1263, 2003.
- [107] K. C. Leong, Y. Liu, Numerical modeling of combined heat and mass transfer in the adsorbent bed of a zeolithe / water cooling system, *Applied thermal engineering*, Vol. 24, pp 1359-2374, 2004.
- [108] D. M. Ruthven, *Principe of adsorption and adsorption process*, John Wiley, New York, 1984.
- [109] A. Sakoda, and M. Suzuki., *Fundamental study on solar powered engineering Japan*, Vol 17, pp 52-57, 1984.
- [110] H. Inaba, J. K. Seo, A. Horibe, Numerical study on adsorption enhancement of rectangular adsorption bed, *Heat Mass transfer* 41, pp 133-146, 2004.
- [111] L. Yong and K. sumathy, Review of mathematical investigation on the closed adsorption heat pump and cooling systems, *renewable and Sustainable energy reviews*, Vol. 6, pp 305- 337, 2002.
- [112] M. H. Chahbani, J. Labidi, J. Paris, Effect of mass transfer kinetics on the performance of adsorptive heat pump systems, *applied thermal engineering*, Vol. 22, pp 23-40, 2002.
- [113] M. Kariogas, and F. Meunier, Etude de relaxation d'un réacteur à zéolithe pendant la désorption éclair provoquée par un échelon de pression, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 32, pp. 171-192, 1986.
- [114] M. Lebtrun et B. Spinner, Modélisation, simulation et dimensionnement d'un prototype à chaleur chimique, *Solide gaz. Entropie*, Vol 156, pp 59-72, 1990.
- [115] A.Hajji, S. Khalfouni, theoretical and experimental investigation of a constant – pressure adsorption process, *Int. J. Heat Mass Trans*, Vol. 38, pp 3349-3358, 1995.
- [116] A. Hajji, S. Khalfouni, improving the performance of adsorption heat exchangers using a finned structure, *Int. J. Heat. Mass. Trans*, Vol. 39, pp 1686-1677, 1996.
- [117] L. M. Sun et F. Meunier, An improved finite difference method for fixed bed multicomponent sorption . *AICHE J.*, Vol. 37, pp 244-254, 1991.
- [118] L.M. Sun, F. Meunier et B. Mischler, étude analytique des distributions de température et de concentrations à l'intérieur d'un grain sphérique d'adsorbant solide soumis à un

- échelon de pression de vapeur adsorbable, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 29, No. 9, pp 1393-1406, 1986.
- [119] V. Bourdon, Ph. Grenier, F. Meunier and L. M. Sun, Thermal frequency response methode for the study of Mass transfer kinetics in adsorbents, *AICHE J*, pp 700- 712, 1996.
- [120] G. M. Zong, F. Meunier, S. Huberson, and J. B. Chlfern, Pressurization of a single component gaz in an adsorption colum, the chemical engineering journal, pp 543-550, 1992.
- [121] G. Cacciola, G. Restuccia, Process on adsorption heat pumps, heat recov. Sys. Vol. 14, pp 409-420, 1994.
- [122] P. Crause, G. Bacon, S. Bories, étude fondamentale des transferts couplés chaleur-masse en milieu poreux, *Int J. Heat Mass. Trans.*, Vol. 24, pp 991-1004, 1981.
- [123] A. Al mers, A. Azzabeth, A. Mimet, H. El Kalhha, Optimal design study of cylindrical finned reactor for adsorption cooling machine working with activated carbon- ammonia pair, *Applied thermal engineering*, article in press...
- [124] A. Al Mersm A. Mimet, Optimisation énergétique du réacteur solaire d'une machine frigorifique à adsorption utilisant l'ammoniac, 12^{èmes} Journées internationales de thermique, Tanger, Maroc du 15 au 17 Nov , 2005.
- [125] Tai – Hee Eun et al, Enhancement of heat and mass transfer in silica- expanded graphite composite blocks for adsorption heat pumps, Part I, characterization of the composite bloches, *Int. Journal of refrigeration*, Vol. 22, pp 64-73, 2000.
- [126] M. Pons, D. Laurent and F. Meunier, experimental temperature fronts for adsorptive heat pump applications, *applied thermal engineering*, pp 395-404, 1996.
- [127] J. J. Guilleminot, Machine frigorifique à adsorption solide, *Rev. Gen. Froid, Mars*, pp 46-52, 1993.
- [128] M. Tather, B. T. Ensolmaz, A. E. Senatalar, A novel approach to enhance heat and mass transfer in adsorption heat pumps using the zeolite – water pair, *Microporous and mesoporous Materials*, Vol. 27, pp1-10, 1999.
- [129] J. A. Duffie and W. Beckman, *Solar energy thermal process*, John Wiley and Sons, INC, 1974.
- [130] M. Iqbal, optimum collector sloppe for residential heating in adverse climates. *Solar energy*, Vol. 22, pp 77-79, 1979.

- [131] M. Rommel and A. Wagner, Application of transparent insulation materials in improved flat- plate collectors and integrated collector storages, *Solar energy*, 49(5), pp 371-380, 1992.
- [132] A. Goetzberger, J. Dengler, M. Rommel, J. Götttsche, V. A. Wittwer, A new transparently insulated, bifacially irradiated solar flat plate collector, *Solar Energy*, 49 (5), pp 403-411, 1992.
- [133] EL. E. Aroudam, Numerical modelling of heat and mass transfer in adsorption solar reactor of ammonia on active carbon, *Heat and mass transfer*, Vol. 39, pp 47-57, 2002.
- [134] S. Saeung, R. Boussehain, M. Feidt, étude du comportement d'une machine à adsorption, rapport finale interne- PR 2.9, contribution de LEMTA, Université de Nancy, 2005.
- [135] O. S. Headly, A. F. Kothdiwala and I. A. Mcdoom, charcoal/ methanol adsorption refrigerator powered by a compound parabolic concentrating solar collector. *Solar energy*, Vol. 53, pp 191-197, 1994.
- [136] M. Pons, Ph. Grenier, Experimental data on a solar powered icemaker using activated carbon and methanol adsorption pair, *Journal of solar energy engineering*, Transaction of the ASME, 109/303, 1987.
- [137] J. Bougard : application de l'énergie solaire dans le froid et le conditionnement d'air, *international journal of refrigeration*, Vol. 6, N 5/6, pp 319-328, 1989.
- [138] Li M, Wang R Z. A study of the effects of collector and environment parameters on the performance of a solar powered solid adsorption refrigerator. *Renewable Energy*, Vol. 27, PP 369-382, 2002.
- [139] Critoph R E, Tamainnot-Teletto Z. Solar sorption refrigerator. *Renewable Energy*, 12(4), pp 409-417, 1997.
- [140] K. Kadja, Résolution numérique des équations aux dérivées partielles : Méthodes des différences finies, cours et exercices résolus, première édition, 2000/2001.
- [141] K. E. Atkinson, An introduction to numerical analysis, John Wiley, sons, inc, New York, 1978.

Etude et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption

Résumé

Ce travail concerne l'étude et l'analyse par simulation numérique d'une machine frigorifique solaire à adsorption utilisant le couple charbon actif AC-35/méthanol comme couple adsorptif (adsorbant /adsorbat).

Vu que la machine est alimentée par l'énergie solaire, donc il est nécessaire de connaître le rayonnement solaire instantané reçu par la surface du réacteur solaire incliné. De ce fait, nous avons développé un code de calcul permettant de prédire les caractéristiques ainsi que les composantes du rayonnement solaire à chaque instant de la journée.

L'étude du fonctionnement des machines frigorifiques à adsorption est abordée par analyse thermodynamique classique des bilans énergétiques des quatre phases du cycle. L'équation d'équilibre thermodynamique bivariant que nous avons utilisé est issue de la théorie de Dubinin-Astakhov. Dans le but d'optimiser le fonctionnement des machines frigorifiques à adsorption, nous avons développé un deuxième code de calcul qui prend en considération l'influence des différents paramètres.

Le comportement thermique transitoire du réacteur solaire de la machine est étudié lors des phases de chauffage et de refroidissement correspondantes à un cycle complet. De ce fait, une modélisation mathématique de transfert de chaleur et de masse au sein de cet organe a été faite, moyennant des hypothèses simplifiées. Nos calculs ont été effectués en utilisant les équations d'énergie et de conservation de masse ainsi que l'équation d'état de Dubinin-Astakhov.

Les équations différentielles obtenues sont discrétisées durant les deux phases de chauffage et de refroidissement par la méthode des différences finies. Pour cette raison, nous avons élaboré un troisième code de calcul pour la résolution numérique de ce système d'équations.

Après la validation du modèle, l'ensemble de résultats numériques obtenus a permis de mettre en évidence l'évolution spatio-temporelle des variables d'états (température, masse et pression) et l'influence des différents paramètres sur l'efficacité de la machine.

Mots clés: Réfrigération solaire, adsorption, charbon actif/ méthanol, transfert de chaleur et de masse, coefficient de performance thermique et coefficient de performance solaire.

Study and analyzes of a solar adsorption refrigerating machine

Abstract

This work concerns the study and the analysis by numerical simulation of a solar adsorption refrigerating machine using the pair activated carbon AC-35/methanol as an adsorptive pair (adsorbent / adsorbate).

Since the machine is nourished by the solar energy, therefore it is necessary to know the instantaneous solar radiation received by the surface of the tilted solar reactor. Thus, we developed a computer code allowing to predict the characteristics as well as the components of the solar radiation each moment of the day.

The study of the refrigerating operation machines with adsorption is approached by the traditional thermodynamic analysis of the energy balances used during of the four phases of the cycle. Where, the bivariant thermodynamic equilibrium equation that we used results from the theory of Dubinin-Astakhov. Towards the objective of optimization, we undertook a second computer code allowing to study the influence of the various parameters on the operation of the machine.

The transient thermal behavior of the solar reactor of the machine is studied during the phases of heating and cooling corresponding to a complete cycle. Thus, a mathematical modelling of heat and mass transfer within this organ has been made, realising certain simplifying assumptions and basing on the energy equation, mass conservation and the state equation of Dubinin-Astakhov.

The gotten differential equations are discretized during the two phases of heating and cooling by the finites differences method. Thus, we elaborated a third computer code for the numerical solution of this system's equation.

After the validation of the model, the set of numerical results gotten permitted to highlight the evolution of the variables (temperature, mass and pressure) and the influence of several parameters on the efficiency of the machine.

Key words: Solar refrigeration, adsorption, activated carbon / methanol, heat and mass transfer, thermal performance coefficient and solar performance coefficient.

دراسة و تحليل للآلة تبريد شمسية بالإمتزاز

ملخص

الهدف من الدراسة المقدمة في هذا العمل هو دراسة و تحليل آلة تبريد شمسية بالإمتزاز مستعملين الثنائي فحم منشط / ميثانول كثنائي إمتزاز (ماز / ممتز) وذلك عن طريق المماثلة العددية .

بما أن الآلة مغذاة بالطاقة الشمسية إذن من الضروري معرفة الإشعاع الشمسي اللحظي من طرف سطح المفاعل الشمسي المائل، ولهذا قمنا بتطوير برنامج حساب أول يسمح لنا بالتنبؤ بخصائص وأيضاً مركبات الإشعاع الشمسي في كل لحظة في اليوم.

دراسة تشغيل آلات التبريد بالإمتزاز عرضت عن طريق التحليل الترموديناميكي الكلاسيكي للموازات الحرارية المستعملة أثناء الأطوار الأربعة للدورة . معادلة التوازن الترموديناميكي ثنائية التغيير التي أستعملت هنا تنحدر من نظرية **Dubin-Astakhov** .

بهدف تعيين المتغيرات الأمثل للآلة ، باشرنا في برنامج حساب ثاني يسمح لنا بدراسة تأثير ثوابت مختلفة على تشغيل الآلة.

السلوك الحراري الانتقالي للمفاعل الشمسي لآلة التبريد قد درس أثناء دورتي التسخين و التبريد الموافقة لدورة كاملة، و لهذا أجرينا نموذج رياضي لانتقال الحرارة و المادة داخل هذا الجزء من الآلة باستعمال مجموعة من الفرضيات المبسطة معتمدين على معادلات انحفاظ الطاقة، انحفاظ المادة و معادلة الحالة

Dubin-Astakhov

المعادلات التفاضلية المتحصل عليها درست أثناء دورتي التسخين و التبريد باستعمال طريقة الفروق المنتهية . و لهذا قمنا بإجراء برنامج حساب ثالث من أجل حل المعادلات العددية لنظام المعادلات المتحصل عليه . بعد التأكد من صحة النموذج، مجموعة من النتائج العددية المحصل عليها سمحت بتوضيح التوزيع المكاني و الزمني لمختلف المتغيرات (درجة حرارة، كتلة و ضغط) و تأثير مجموعة من الثوابت المختلفة على فعالية الآلة .