



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

1060004772
I.N.P.L.

91 INPL 100N
E.N.S.E.M.
L.E.M.T.A.

[M] 1991 LUO, L.

THESE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Par

LUO Lingai

pour obtenir le grade de
DOCTEUR I.N.P.L.



Sujet :

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET THERMIQUE DE MACHINE A CYCLE INVERSE A ADSORPTION

Soutenu le 5 Novembre 1991 devant la Commission d'Examen :

Président	: G. PIAR	Rapporteur
Rapporteurs	: M. LALLEMAND : D. PAULMIER	
Examineurs	: M. FEIDT : I. HABIB : C. MORILLON	

A mon pays - CHINE

A DONG Shi et mon petit Lele

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (L.E.M.T.A.) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine à Nancy (I.N.P.L.).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur M. FEIDT, Professeur à l'Université de Nancy I, qui m'a fait bénéficier de sa grande expérience et de son soutien, tant du point de vue scientifique que moral, tout au long de ce travail. Je lui dois bien plus que de la reconnaissance.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur G. PIAR, Professeur à l'Université de PARIS VII, Laboratoire de Thermique Industrielle, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de mon jury de thèse, et en rapportant sur ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur D. PAULMIER, Directeur du Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Mécanique et Energétique des Surfaces qui, après m'avoir accueilli dans son laboratoire où j'ai pu réaliser la première partie de mes recherches, a eu l'obligeance d'être rapporteur de ce travail et membre du Jury .

Que Madame M. LALLEMAND, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de VILLEURBANNE, soit assurée de ma sincère gratitude pour avoir accepté de juger cette recherche.

Dr. I. HABIB, Professeur à l'Université de Michigan-Dearborn (USA), a pris une part active dans ce travail. Les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues m'ont permis de surmonter bien des difficultés. Il a accepté de faire partie du Jury ; je lui en sais fort gré.

Je tiens à remercier Monsieur C. MORILLON, Responsable de Recherche SEIF, d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

J'exprime spécialement toute ma reconnaissance à Monsieur J.F. VIDAL, technicien du laboratoire, qui durant ces quatre ans, m'a apporté une aide constante et considérable dans la mise en oeuvre des dispositifs, ainsi que pour la mise en place des expériences.

La réalisation matérielle des montages expérimentaux a nécessité la compétence des techniciens du laboratoire, particulièrement Messieurs J. P. ARNOULD, J.P. BOUTROUT et G. GERARD. Je les assure de ma plus haute estime.

Je tiens à remercier spécialement Mademoiselle E. LANG pour toute sa gentillesse et pour son support moral, tout au long de ce travail, ainsi que pour la patience dont elle a fait preuve pour la correction de ce mémoire.

Je n'oublie pas de remercier tous les personnels et mes collègues du laboratoire, particulièrement M. HENRION et I. PHILLIPPI, pour leur soutien moral et pour le climat de réconfort qu'ils ont su créer ; qu'ils sachent que je ne les oublie pas et que je demeure sensible au soutien de chacun.

J'exprime ma profonde reconnaissance au CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE pour la bourse qu'il m'a accordée et qui m'a permis de mener à bien cette étude.

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE	1
INTRODUCTION GENERALE	4
CHAPITRE I RESUME BIBLIOGRAPHIQUE	6
I.1 Introduction	6
I.1.1. Machine frigorifique.....	6
I.1.2. Machine à adsorption.....	7
I.1.2.1. Description sommaire de la machine.....	7
I.1.2.2. Description du fonctionnement d'un cycle intermittent de réfrigération	9
I.2. Les couples utilisés	11
I.2.1. Introduction	11
I.2.2. Critère économique.....	12
I.2.3. Critères de sécurité	12
I.2.3. Critères techniques	12
I.2.4. Critères thermodynamiques qualitatifs relatifs au couple adsorbant-adsorbat.....	12
I.2.5. Quelques exemples de couples envisageables.....	13
I.2.5.1. Couple charbon actif-méthanol (ou éthanol).....	16
I.2.5.2. Couple zéolithe-eau	16
I.2.5.3. Couple charbon actif-NH ₃ et zéolithe NH ₃	17
I.3. Les études existantes	17
I.3.1. Les caractéristiques de quelques réalisations de machines frigorifiques à adsorption.....	17
I.3.2. Présentation de quelques modèles de COP _{intrinsèque} de la littérature.....	19
I.3.2.1. Travail de Critoph(1988).....	19
I.3.2.2. Travail de MEUNIER et al [1980, b].....	21
I.3.3. Présentation de quelques modèles transitoires de la littérature.....	23
I.3.3.1. Modèle de SAKODA(1984)	23
I.3.3.2. Modèle de WORSOE-SCHMIDT(1977).....	25
I.3.3.3. Modèle de SIMONOT-GRANGE(1983).....	26
I.3.3.4. Modèle de BOUGARD (1990)	27
I.3.3.5. Modèle de SUN & MEUNIER (1987a et 1987b).....	29
I.4. Conclusion du chapitre	31

CHAPITRE II RAPPEL DES DONNEES THERMOPHYSIQUES DES COUPLES 33

II.1. Données thermophysiques du charbon-actif.....	33
II.1.1. La chaleur isosthérique d'adsorption.....	33
II.1.2. Chaleur spécifique massique du charbon actif	34
II.1.3. Les conductivités thermiques équivalentes	34
II.1.4. Les porosités du charbon actif	35
II.1.5. Estimation de la diffusivité	36
II.2. Données thermophysiques de l'adsorbat.....	37
II.2.1. Caractéristiques propres au méthanol (unités S.I.)	37
II.2.2. Caractéristiques propres à l'éthanol (unités S.I.)	39
II.2.3. Caractéristiques propres à l'ammoniac (unités S.I.).....	40
II.2.4. Caractéristiques propres à l'eau (unités S.I.).....	41

CHAPITRE III MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES CYCLES ET DES MACHINES 44

III.1. Introduction.....	44
III.2. Les modèles thermodynamiques d'adsorption	45
III.2.1. Introduction	45
III.2.2. Approches théoriques des isothermes de sorption.....	45
III.2.3. Les modèles cinétiques.....	46
III.2.3.1. Isotherme de LANGMUIR	46
III.2.3.2. Isotherme de B.E.T.[R. BOUSSEHAIN(1986)]	46
III.2.4. Modèle phénoménologique.....	47
III.2.4.1. Théorie du potentiel d'adsorption de POLANYI.....	47
III.2.4.2. Equation de DUBININ- -RADUSHKEVICH.....	47
III.2.4.3. Equation de DUBININ - ASTAKHOV (D.A.).....	48
III.3. Description du cycle	49
III.4. Première approche du coefficient de performance intrinsèque.....	50
III.4.1. Définition du coefficient de performance intrinsèque.....	50
III.4.2. Modèle d'adsorption choisi.....	51
III.4.3. Expression de la masse adsorbée en fonction des températures	51
III.4.4. Bilan d'enthalpie à l'évaporateur.....	53
III.4.5. Bilan correspondant à la désorption	54
III.4.6. Energie correspondant à la chaleur sensible du fluide.....	57

III.4.7. Energie correspondant à la chaleur sensible de l'adsorbant:.....	58
III.5. Les résultats du calcul	59
III.5.1. Introduction	59
III.5.2. Variation du $COP_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_g	61
III.5.3. Variation de $COP_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_e	63
III.5.4. Variation du $COP_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_a	63
III.5.5. Variation du maximum de $COP_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_e et T_a	64
III.5.6. Variation de la température optimale du générateur $T_g(\text{opt})$ en fonction de T_e et T_a	64
III.5.7. Variation de la température seuil T_s en fonction de T_e et T_a	65
III.5.8. Conclusion partielle	67
III.6. Comparaison des résultats de calcul avec ceux de la littérature	74
III.7. Conclusion partielle	76
III.8. Deuxième approche: Le modèle complet de $COP_{\text{intrinsèque}}$	77
III.8.1. Le potentiel de POLANYI	78
III.8.2. La masse adsorbée dans le générateur	78
III.8.3. L'effet utile de réfrigération	79
III.8.4. La chaleur latente de désorption	79
III.8.5. La chaleur sensible d'adsorbant	80
III.8.6. La chaleur sensible d'adsorbant	81
III.8.7. Calcul de T_s	81
III.9. Les résultats de calcul	82
III.9.1 Variation du $COP_{\text{intrinsèque}}$ avec T_g	82
III.9.2. Variation de la masse cyclée	83
III.9.3. Variation du $COP_{\text{intrinsèque}}$ et de la masse cyclée avec T_a à T_g fixée	84
III.9.4. Variation du COP_{max}	89
III.9.5. Variation de $T_g(\text{opt})$	90
III.9.6. Variation de la masse cyclée à $T_g(\text{opt})$	90
III.10. Comparaison des modélisations thermodynamiques	91
III.10.1. Introduction	91
III.10.2. Les résultats de calcul	93
III.10.2.1. $COP_{\text{intrinsèque}}$	93
III.10.2.2. Masse adsorbée à T_a	94
III.10.2.3. Masse adsorbée à la température T_g	95

III.10.3. Conclusion partielle.....	98
III.11. Conclusion du chapitre	99

CHAPITRE IV MODELISATION DES TRANSFERTS AU GENERATEUR DES MACHINES.....101

IV.1. Introduction.....	101
IV.2. Un modèle transitoire global.....	101
IV.2.1. Bilan énergétique	102
IV.2.2. Bilan matière	104
IV.2.2.1. Capteur cylindrique:	104
IV.2.2.2. Capteur cylindrique creux:	106
IV.2.3. Conclusion partielle	107
IV.3. Modélisation du générateur à partir d'une discrétisation radiale du cylindre.....	108
IV.3.1. Bilan d'énergie:	108
IV.3.2. Bilan de matière:	110
IV.4. Modélisation de générateur à partir du comportement d'un grain cylindrique.....	110
IV.5. Conclusion du chapitre.....	113

CHAPITRE V DISPOSITIF EXPERIMENTAL114

V.1. Maquette de la machine.....	114
V.1.1. Capteur.....	114
V.1.2. Condenseur.....	114
V.1.3. Evaporateur.....	117
V.1.4. Bouteille d'introduction.....	117
V.1.5. Système de chauffage et de refroidissement.....	117
V.1.6. Système de pompage.....	117
V.1.7. Les instruments de mesure.	118
V.2. Métrologie associée.....	118
V.2.1. Les capteurs de température.....	118
V.2.2. Les capteurs de pression.....	119
V.2.3. Les capteurs de flux	119
V.2.4. Acquisition des données	120
V.3. Etalonnage des capteurs.....	121
V.4. Préparation d'une manipulation	124

V.4.1. Dégazage sans charge	124
V.4.2. Dégazage du charbon actif.....	125
V.4.3. Dégazage de l'alcool.....	125
V.4.4. Introduction d'alcool.....	126
V.5. La procédure expérimentale.....	126

CHAPITRE VI RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 128

VI.1. Introduction.....	128
VI.2. Description d'un cycle.....	129
VI.3. Influence du couple.....	133
VI.3.1. Les résultats obtenus avec le couple Ethanol-AC35/3.....	133
VI.3.1.1. Introduction.....	133
VI.3.1.2. Les évolutions des températures, des pressions et de la masse adsorbée	133
VI.3.1.3. Deux extremums de température	135
VI.3.1.4. La température moyenne	137
VI.3.1.5. La quantité du frigorigène adsorbé.....	137
VI.3.1.6. Le cycle de CLAPEYRON.....	139
VI.3.2. La comparaison de couple éthanol-AC35/3 et méthanol-AC35/3	139
VI.3.2.1. Les températures	139
VI.3.2.2. La masse cyclée	140
VI.4. Influence du débit d'alcool injecté dans l'évaporateur.....	140
VI.4.1. Introduction	140
VI.4.2. La masse cyclée en fonction du débit.....	141
VI.4.3. L'existence d'un temps optimum de chauffage	142
VI.4.4. Des points remarquables	143
VI.5. Influence de la température initiale de désorption.....	144
VI.5.1. Introduction	144
VI.5.2. La quantité d'alcool cyclée.....	145
VI.6. Influence de la charge d'alcool.....	145
VI.6.1. Introduction	145
VI.6.2. Les profils de températures d'adsorption	148
VI.6.3. Les évolutions de pression d'adsorption.....	148
VI.6.4. Les températures d'évaporateur.....	149
VI.6.5. Les débits d'écoulement	150
VI.6.6. Les profils de température et de pression de désorption	150

VI.6.7. La masse cyclée dans le système.....	151
VI.6.8. Les cycles de CLAPEYRON.....	153
VI.7. Influence de la puissance de chauffage.....	156
VI.7.1. Introduction	156
VI.7.2. La phase d'adsorption-évaporation.....	156
VI.7.3. La phase de désorption-condensation.....	158
VI.7.4. Les diagrammes de CLAPEYRON.....	159
VI.7.5. Le coefficient d'échange.....	161
VI.8. Conclusion du chapitre.....	163

CHAPITRE VII CONFRONTATION DES MODELES ET DES EXPERIENCES.....164

VII.1. Introduction.....	164
VII.2. Les limites de la confrontation.....	164
VII.3. Caractéristiques de transfert thermique: profils de température.....	165
VII.3.1. Modèle global	165
VII.3.1.1. Phase d'adsorption.....	165
VII.3.1.2. Phase de désorption.....	166
VII.3.2. Modèle monodimensionnel	168
VII.3.2.1. Phase d'adsorption.....	168
VII.3.2.2. Phase de désorption.....	171
VII.4. Caractéristiques de transfert de masse.....	177
VII.4.1. Modèle globale.....	177
VII.4.1.1. Phase d'adsorption.....	177
VII.4.1.2. Phase de désorption.....	178
VII.4.1.3. Conclusion partielle.....	179
VII.4.2. Modèle monodimensionnel.....	179
VII.5. Conclusion du chapitre: conséquences des confrontations précédentes	181

CONCLUSIONS-PERSPECTIVES.....183

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....186

ANNEX I.....194

ANNEX II.....209

NOMENCLATURE

a	Rayon intérieur du capteur cylindrique creux	m
A_s	Surface d'échange de chaleur	m^2
A_1	Constante de diffusion	
b	Rayon extérieur du capteur cylindrique creux	m
C_B	Constante de BET	
C	Concentration volumique en adsorbat dans le capteur plan	kg/m^3
C_m	Chaleur massique moyenne de l'adsorbant dans l'intervalle de température (T_a, T_g)	kJ/kgK
$C_p(t)$	Chaleur massique correspondant à l'instant t	kJ/kg
C_{pl}	Chaleur massique du liquide	kJ/kg
C_{ps}	Chaleur massique du solide	kJ/kg
C_{pv}	Chaleur massique de la vapeur	kJ/kg
$COP_{intrinsèque}$	Coefficient de performance intrinsèque	
C_{wf}	Concentration finale	kg/m^3
C_{wi}	Concentration initiale	kg/m^3
D	Constante, $D = \frac{k}{\beta^2}$	
D_{∞}	Diffusivité corrigée	
E_0	Caractéristique de l'énergie libre d'adsorption de la vapeur de référence (modèle de D.A.)	
h_c	Enthalpie spécifique du liquide au niveau du condenseur	kJ/kg
h_e	Enthalpie spécifique de la vapeur d'adsorbat au niveau de l'évaporateur	kJ/kg
h_s	Coefficient d'échange surfacique convective relatif à la surface de transfert A_s	$W/m^2\text{°C}$
H_1	Effet utile de réfrigération	J
H_2	Chaleur latente de désorption	J
H_3	Chaleur sensible de l'adsorbat	J
H_4	Chaleur sensible de l'adsorbant	J
i	Indice de l'intérieur de grillage	
k	Constante d'équilibre d'adsorption (modèle de LANGMUIR)	
k	Constante caractéristique du solide adsorbant (modèle de POLANYI)	
K_i	Conductance surfacique de transfert thermique à l'intérieur du générateur	$W/m^2\text{°C}$

$K_1(T)$	Conductivité du liquide en fonction de la température	$W/m^{\circ}C$
K_0	Conductance globale surfacique externe du capteur	$W/m^2^{\circ}C$
L	Longueur du plan ou du cylindre de capteur	m
L	Chaleur latente massique d'adsorption	kJ/kg
$L_m(T, T_0)$	Chaleur latente moyenne entre T et T_0	kJ/kg
$L(T_e)$	Chaleur latente d'adsorbat à la température T_e	kJ/kg
$m(T)$	Masse adsorbée dans le générateur à la température T	g/kg
$m(T, P)$	Masse adsorbée dans le générateur à la température T et à la pression P	g/kg
M_c	Masse cyclée	g/kg
M_f	Masse adsorbée en liquide	g/kg
M_g	Masse adsorbée en vapeur	g/kg
m_m	Quantité d'adsorbat nécessaire pour former une couche monomoléculaire (modèle de LANGMUIR)	g/kg
M_0	Masse maximale adsorbable	g/kg
$M_{max}(T)$	Masse maximale adsorbée à la température T	g/kg
M_s	Masse de solide adsorbant dans le capteur	g/kg
$M_t(t)$	Masse totale d'adsorbat présent à l'instant t dans le capteur sous forme adsorbée, liquide et vapeur	g/kg
$m_v(T, P)$	Masse de vapeur à (T, P)	kg
$M_{1/4}$	Masse adsorbée moyenne correspondant à 25% de M_f/M_{∞}	
n	Nombre réel de petite valeur (modèle de D.A.)	
n	Nombre de grains par unité de volume du générateur	
P	Pression de vapeur existant à l'interface solide-vapeur à laquelle correspond une température de liquide T_0	bar
P_c	Pression du condenseur	bar
P_e	Pression de l'évaporateur	bar
P_0	Pression de vapeur saturante du fluide à la température T	bar
P_s	Pression de saturation de la vapeur à la température T_R de l'adsorbant	bar
P_s	Puissance surfacique de chauffage	W/m^2
P_v	Pression de vapeur de l'adsorbat	bar
Q_{is}	Chaleur isostérique d'adsorption	J/kg
r'	Rayon du grain cylindrique	m
R	Constante des gaz parfaits	$8,314 J/mol.K$
R	Rayon de grain	m
r_{eff}	Rayon effectif de diffusion dans les micropores	m

T_a	Température à la fin de l'adsorption	K
T_b	Température d'ébullition à la pression de référence (pression atmosphérique)	K
T_c	Température de condensation	K
T_e	Température d'évaporation	K
T_g	Température à la fin de régénération	K
T_i	Température au début de l'adsorption	K
T_{ia}	Température initiale d'adsorption	K
T_{id}	Température initiale de désorption	K
T_R	Température de l'isotherme	K
T_{ref}	Température de référence	K
T_s	Température au début de la désorption	K
T_∞	Température ambiante	K
$V(T)$	Volume occupé par la phase adsorbée à la température T	m^3
V_g	Volume du générateur	m^3
x	Titre massique en vapeur du mélange.	
α	Coefficient de dilatation volumique	K^{-1}
β	Coefficient de correction résultant de l'ajustement (pour le coefficient de diffusion)	
β	Coefficient d'affinité.	
λ	Conductivité thermique apparente du charbon actif	$W/m^\circ C$
λ_n	Coefficient de l'équation de BESSEL, $\lambda_n = \frac{(2n-1)\pi}{2L}$	
ε	Potentiel de POLANYI, $\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P}$	
ε	Emissivité globale hémisphérique équivalente relative à la surface de transfert A_s	
ϑ	Taux de remplissage	
$\rho_{\mu p}$	Masse volumique apparente de la microparticule élémentaire dans les grains	kg/m^3
ρ_p	Masse volumique apparente du grain	kg/m^3
$\rho_l(T)$	Densité du liquide en fonction de la température	kg/m^3
$\rho_v(T)$	Densité de la vapeur en fonction de la température	kg/m^3
ω	Volume adsorbé	cm^3/g
ω_0	Volume maximum adsorbable supposé constant	cm^3/g

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des moyens de production de froid relève du domaine des Sciences Physiques pour l'ingénieur, qui fait appel à des disciplines variées, en particulier la Thermique et l'Energétique. Parmi les différentes méthodes d'obtention du froid, les machines trithermes ou quadrithermes connaissent un regain d'intérêt, compte tenu des préoccupations relatives à l'utilisation rationnelle de l'énergie et grâce à certains avantages, tels que l'absence de pièces en mouvement sur certaines versions.

La majorité des machines à froid actionnées thermiquement et qui sont commercialisées ou étudiées actuellement, utilise les propriétés d'absorption de corps par rapport à un absorbant. Mais ces machines souffrent de quelques défauts inhérents à leur principe, par exemple la nécessité d'une rectification du fluide frigorigène.

Les machines à adsorption présentent une alternative intéressante en raison de la bonne réversibilité des réactions d'adsorption et de la simplicité de la réalisation technologique. Cette solution permet par ailleurs de résoudre de façon élégante les problèmes de pollution (absence possible de composés chlorofluorés).

La machine à adsorption solide a fait l'objet d'assez nombreuses recherches. Les couples utilisés sont très variés. Le critère utilisé pour juger du fonctionnement du système ou de la maquette de laboratoire est généralement le coefficient de performance, dit COP. Cependant, les expressions du COP diffèrent selon les chercheurs. Il existe toutes sortes de simplifications déduites de ce critère.

Ces machines n'ont été étudiées que depuis peu et de façon fragmentaire. Il est apparu un manque de connaissance des évolutions des températures, des pressions, de la masse cyclée, des influences de paramètres (couples, températures, puissance de chauffage, charge d'adsorbat, etc.) sur le fonctionnement au cours de la phase d'évaporation-adsorption ou de condensation-désorption.

En ce qui concerne les modèles transitoires, il existe peu de travaux dans la littérature, il manque surtout une modélisation qui puisse calculer la masse cyclée et les évolutions de température du générateur pour l'adsorption ainsi que pour la phase de désorption.

Les questions que nous avons soulevées et auxquelles nous essayons de répondre sont les suivantes:

- Parmi les couples utilisés, quel est le meilleur couple ?
- Pour un fonctionnement optimum du système frigorigère, quel est le meilleur critère pour comparer et choisir le couple?
- Les différentes simplifications pour calculer le COP dans la littérature sont-elles judicieuses? Comment calculer le COP précisément et complètement?
- Comment se font les évolutions transitoires de la masse d'adsorbat, des températures et des pressions dans le générateur, le condenseur et l'évaporateur? Quelles sont les influences

des températures d'opération sur le fonctionnement? Existe-il une puissance de chauffage optimum et une charge d'adsorbat optimum?

- Comment développer un modèle transitoire pour rendre compte des évolutions de température et de masse cyclée au cours de la phase d'adsorption et de la phase de désorption?

Aussi le but de cette étude a-t-il été de modéliser le fonctionnement des machines à froid à adsorption de façon fine, en vue d'une optimisation et d'une réalisation des plus satisfaisantes possibles.

Le plan que nous proposons pour notre étude est le suivant:

- A. La première partie est un examen critique des couples potentiels, selon un critère de $COP_{\text{intrinsèque}}$, relative à la synthèse d'une soixantaine de travaux bibliographiques, pour choisir les meilleurs couples en vue d'une utilisation spécifique (climatisation, congélation et réfrigération).
- B. La deuxième partie est consacrée à développer un modèle thermodynamique précis et complet du $COP_{\text{intrinsèque}}$, avec lequel les différentes modélisations du COP de la littérature sont comparées et discutées.
- C. La troisième partie rend compte des évolutions de température et de masse cyclée pour la phase d'adsorption-évaporation et la phase de désorption-condensation par trois modèles transitoires proposés.
- D. La quatrième partie présente une maquette laboratoire de la machine à adsorption avec un couple de charbon actif AC35/3-méthanol ou éthanol. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus permet alors une analyse de l'influence de divers paramètres sur le fonctionnement du cycle.
- E. Finalement, la cinquième partie compare les calculs théoriques et les résultats expérimentaux. Les discussions indispensables sont faites sur la validation des modèles.

CHAPITRE I

RESUME BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

I.1.1. Machine frigorifique

L'étude de la conversion de l'énergie thermique, pour un processus de production de froid faisant intervenir des échanges entre trois phases, vapeur, liquide et solide, fait appel à des disciplines variées, en particulier la thermique, l'énergétique et la physico-chimie des surfaces. Ces systèmes utilisent des procédés de conversion directe de l'énergie thermique de la source chaude en énergie frigorifique utilisable à la source froide.

Le problème de la réfrigération est excessivement vaste puisqu'il concerne aussi bien la climatisation des locaux, la réfrigération conservation, que la fabrication de glace, voire la congélation.

Les solutions proposées pour résoudre ces problèmes sont variées, retenons entre autres :

- 1) les systèmes passifs (convection, évaporation essentiellement pour l'application à l'habitat),
- 2) le rayonnement nocturne ou, plus généralement, le rayonnement infra-rouge vers le ciel (pour l'application à l'habitat et éventuellement, pour la fabrication de glace),
- 3) les cycles thermodynamiques à compression,
- 4) les cycles thermodynamiques à absorption (liquide ou solide) ou à adsorption.

Les systèmes frigorifiques tri et quadritermes à énergie thermique, utilisant les cycles thermodynamiques à sorption, connaissent un regain d'intérêt compte tenu des préoccupations relatives à l'utilisation rationnelle de l'énergie et grâce à la simplicité de ces systèmes, mais aussi à cause des préoccupations pour l'environnement.

La majorité des machines frigorifiques à énergie thermique existantes sont à absorption liquide; la plupart utilise la variation de la solubilité avec la température, d'un gaz dans un liquide ou dans un sel. Il convient de citer parmi celles-ci les machines à $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ et à $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ mais ces machines souffrent de quelques contraintes inhérentes à leur principe, par exemple la nécessité d'une rectification du gaz ou d'un fonctionnement du générateur en dessous de la limite de cristallisation.

Les machines frigorifiques à adsorption connaissent un développement plus récent. Un cycle de réfrigération à adsorption solide est proche d'un cycle intermittent à absorption liquide à ceci près que l'absorbant est solide. Les conséquences sont importantes à deux titres:

- au moment de la régénération, seul le fluide réfrigérant s'évapore, il n'y a donc aucun problème de rectification,

- au moment de l'adsorption, la surface de contact entre le solide et la phase gazeuse peut être grande si le solide est dispersé sous forme de poudre (ou bâtonnets).

C'est à dire que deux des difficultés majeures du cycle à absorption se trouvent résolues dans le cas d'un solide.

La réfrigération solaire avec un système à adsorption solide est un sujet de recherche de plus en plus développé . car c'est une technique prometteuse surtout pour les pays ayant des climats chauds et qui ne possèdent pas de réseau de distribution d'électricité très développé. Cette solution élimine aussi le problème de pollution par les composés chlorofluorés. Ce type de réfrigération est adapté à la conservation par exemple de vaccins ou des aliments en brousse, et à la production de glace.

I.1.2. Machine à adsorption

I.1.2.1. Description sommaire de la machine

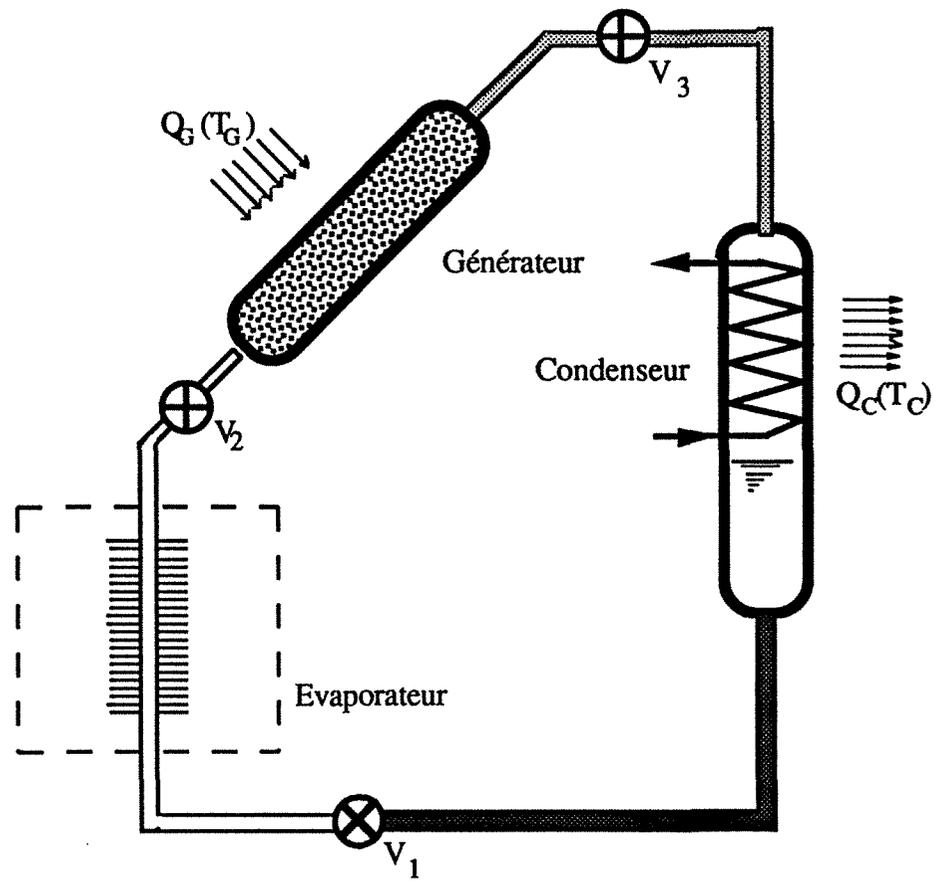
Les machines à adsorption ne font intervenir qu'un phénomène d'adsorption physique entre le réfrigérant et un adsorbant solide; les molécules du fluide frigorigène viennent s'accrocher à la surface du solide par l'intermédiaire de liaisons de VAN DER WAALS. Le volume du solide n'est donc pratiquement pas affecté.

Le fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption se décompose en deux phases:

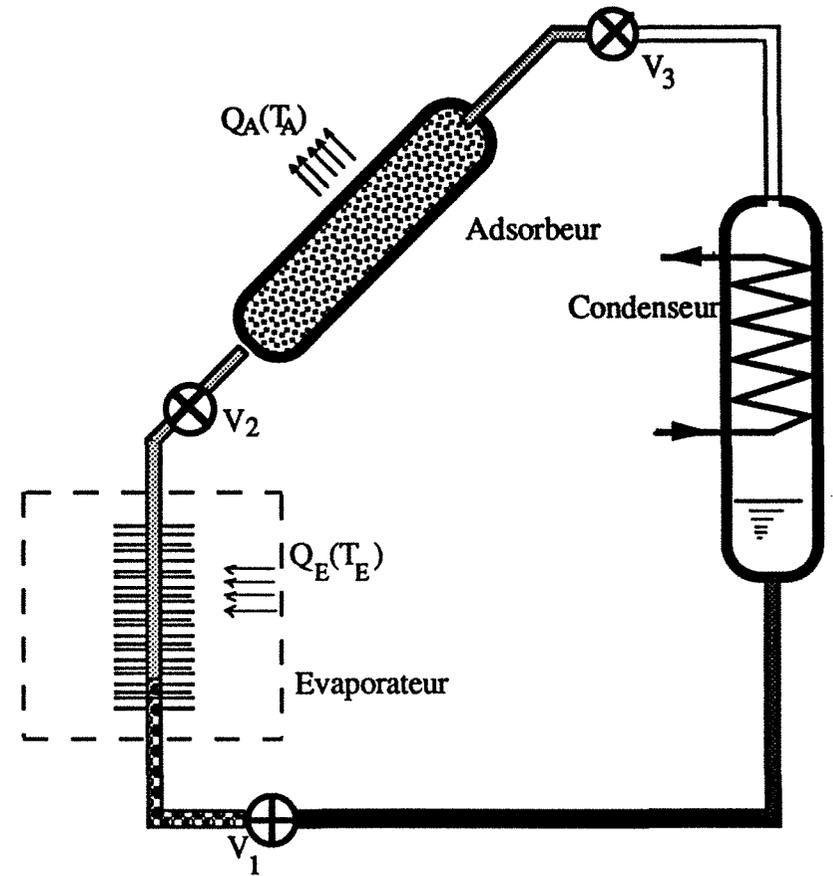
- phase de régénération-condensation
- phase d'adsorption-évaporation

Le problème principal de la réfrigération utilisant un cycle thermodynamique à adsorption est celui du transfert de chaleur (couplé au transfert de masse). Le schéma du système est illustré sur la figure I.1; il fonctionne généralement en régime transitoire et se compose :

- d'un générateur-adsorbant dans lequel est placé l'adsorbant qui est , dans notre étude, du charbon actif ;



Désorption — Condensation



Adsorption-Evaporation

Figure I.1

Schéma d'une machine à adsorption à fonctionnement intermittent

- d'un condenseur où se produit la liquéfaction de la vapeur du réfrigérant provenant du générateur au cours de la régénération, période correspondant au chauffage du générateur. Le flux de chaleur peut provenir d'une insolation du générateur qui joue alors le rôle de capteur solaire;

- le condensat qui se forme au niveau du condenseur est accumulé dans la bouteille . Le réfrigérant utilisé ici est de l'alcool méthylique ou éthylique;

- en fonction des besoins, le réfrigérant est transvasé de la bouteille à l'évaporateur par l'intermédiaire de la vanne de détente V_1 ;

- en période de réfrigération, l'alcool s'évapore dans l'évaporateur en y produisant du froid. Ce processus d'évaporation s'accompagne de l'adsorption des molécules d'alcool par le charbon du générateur-adsorbeur, celui-ci ayant été préalablement soustrait à la source de chaleur et refroidi.

Ce type de machine comporte en principe deux clapets anti-retour V_2 et V_3 ; ces pièces ne s'ouvrent que lorsqu'une certaine différence de pression s'établit de part et d'autre de chacune d'elles. Leur disposition permet la circulation correcte du réfrigérant dans le sens correspondant au meilleur fonctionnement de la machine.

Certaines versions peuvent être munies d'un échangeur au niveau du générateur-adsorbeur et (ou) au niveau du condenseur. Ces échangeurs ne sont réellement utiles que lorsque les chaleurs mises en jeu sont importantes, ce qui suppose que la machine est de dimensions non négligeables. Ces échangeurs supplémentaires présentent alors les intérêts suivants:

- L'échangeur du condenseur permet la récupération par un fluide caloporteur des calories mises en jeu au cours de la liquéfaction du réfrigérant.

- L'échangeur intégré dans le générateur-adsorbeur permet la récupération des calories mises en jeu par l'adsorption du fluide et le refroidissement du générateur. Si l'ensemble des calories sont récupérées par un réseau d'utilisation, la machine fonctionne alors en pompe à chaleur. La même configuration s'applique aussi aux versions solarisées de la machine. Le fluide caloporteur peut même puiser ses calories dans un stock d'énergie ou dans toute autre source d'énergie à condition que la température y soit suffisante. L'utilisation de ces échangeurs par ailleurs, pourrait permettre d'envisager plusieurs cycle par jour.

I.1.2.2. Description du fonctionnement d'un cycle intermittent de réfrigération

Le principe de fonctionnement consiste à décomposer le cycle en deux demi-cycles .

Dans le premier demi-cycle, le réacteur est chauffé pour régénération par une source de chaleur (électricité, gaz, fuel, énergie solaire, ...). Ce chauffage provoque la désorption du fluide frigorigène qui se condense dans le condenseur où la chaleur correspondante est évacuée dans le milieu environnant.

Dans le second demi-cycle, l'unité peut être totalement autonome énergétiquement, et peut donc être transportée sur un lieu d'utilisation éventuellement différent du lieu de régénération: l'évaporateur est mis en communication avec le réacteur, au moment souhaité, par simple ouverture d'un clapet. Le frigorigène liquide s'évapore et les vapeurs de frigorigène transitent vers le réacteur où elles sont adsorbées par l'adsorbant.

Le fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption peut être représenté à partir de la figure I.1 et du diagramme température-masse adsorbée - pression du générateur et du réfrigérant pur (Figure I.2); une description théorique du cycle intermittent suit.

Au point 1 du diagramme, le capteur est à sa température la plus basse T_a (dite température d'adsorption). La masse

adsorbée est maximale, le clapet V_2 est ouvert et la pression qui règne dans l'ensemble du générateur-évaporateur est P_e .

La régénération commence à cet état d'adsorbant ($m(T_a), P_e, T_a$). Du point 1 au point 2, le générateur est chauffé à masse constante. V_2 et V_3 restent fermées. Au point 2, la pression arrive à la pression saturante associée à la température de condensation T_c . Le clapet V_3 est ouvert. A cette pression, la température du générateur T_s est dite "seuil"; elle marque le début de la désorption. T_s est la température minimale que doit atteindre le régénérateur pour que le cycle fonctionne.

Du point 2 au point 3, le système a suivi une désorption-condensation isobare. La température du générateur continue à croître et la désorption se poursuit jusqu'au point 3 où le générateur est à sa température maximale T_g (appelée température de régénération). Remarquons que plus cette température est élevée, plus importante sera la quantité de vapeur extraite du capteur. En ce point, la masse $m(T_g)$ est minimale. En fin de régénération, l'adsorbant atteint l'état d'équilibre ($m(T_g), P_c, T_g$) (point 3). La vanne V_3 est fermée; Le réfrigérant pur est condensé par refroidissement à l'air ou à l'eau froide et se trouve dans un état (T_c, P_c).

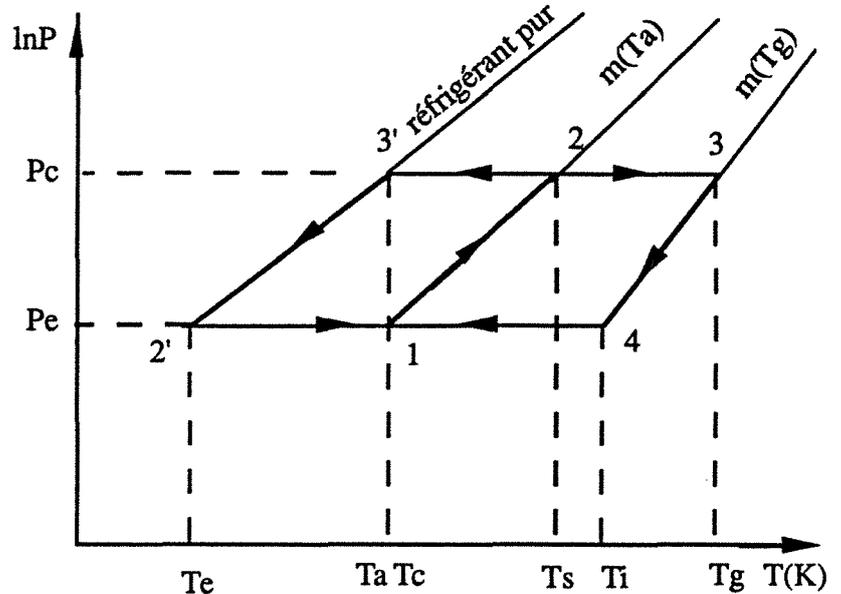


Figure I.2. Diagramme P-m-T du cycle d'adsorption

L'adsorbant est alors soustrait à la source de chaleur et se refroidit de façon isostérique. La pression du capteur baisse avec la température jusqu'à la pression d'évaporateur P_e . L'adsorbant s'équilibre à l'état $(m(T_i), P_e, T_i)$ (point 4).

Au point 4, la vanne de détente V_1 et la vanne V_2 s'ouvrent, l'adsorption se poursuit jusqu'au point 1 et s'accompagne de production de froid qui met en jeu la chaleur latente d'évaporation $L(T_e)$ au niveau de l'évaporateur. Le processus de vaporisation s'effectue à pression constante. Le système revient à l'état $(T_a, m(T_a), P_e)$. Un cycle de fonctionnement est terminé.

Les fluctuations des variables d'état dues par exemple à l'exothermicité de l'adsorption et à l'endothermicité de l'évaporation ne sont pas prises en compte dans cette description du cycle théorique.

L'avantage essentiel des unités à fonctionnement intermittent est la simplicité de conception ainsi que la totale autonomie énergétique pendant la phase de production de froid. L'utilisation de telles unités est envisagée dans les transports ainsi que pour le fonctionnement de petits équipements frigorifiques (par exemple solaire) dans les pays chauds en développement.

I.2. Les couples utilisés

I.2.1. Introduction

Pour un cycle de réfrigération intermittent à adsorption solide, le choix du couple adsorbant-adsorbat est très important. Les critères de choix varient suivant l'utilisation envisagée: congélation, réfrigération, conservation, climatisation, pompe à chaleur et stockage d'énergie.

De façon générale, il est nécessaire que l'adsorbant ait une forte capacité d'adsorption à température ambiante et une pression raisonnable correspondant à la pression d'équilibre régnant dans l'évaporateur. Par ailleurs, l'adsorbant doit posséder une faible capacité d'adsorption à température élevée. Cette température élevée est associée à une pression correspondant à la pression d'équilibre dans le condenseur.

Puisque le phénomène d'adsorption est essentiellement superficiel, le choix des adsorbants est actuellement limité aux composés microporeux de grande surface spécifique. Parmi les adsorbants connus pour leur capacité d'adsorption, les plus courants sont les charbons-actifs, les zéolithes, le gel de silice, et les alumines activées.

Le choix du fluide réfrigérant est fait de telle sorte que ce fluide possède une forte chaleur latente d'évaporation et ait une molécule facilement adsorbable dans le domaine des faibles températures et plus difficilement adsorbable si la température augmente. Ces

réfrigérants sont, suivant les applications, de l'eau, de l'alcool éthylique, de l'alcool méthylique et plus rarement, de l'ammoniac.

Les critères de sélection d'un couple adsorbant-adsorbat peuvent être répertoriés suivant quatre classes.

I.2.2. Critère économique

Ce critère fait intervenir essentiellement le prix total investi dans la machine et son amortissement.

I.2.3. Critères de sécurité

Parmi les critères de sécurité, les deux paramètres fondamentaux sont : toxicologie de chacun des éléments du couple et inflammabilité.

I.2.3. Critères techniques

Cet ensemble de critères inclut:

- 1) La stabilité chimique du couple dans les zones de température de fonctionnement de la machine.
- 2) La réactivité chimique entre les éléments du couple.
- 3) La corrosion qui peut être due à la réactivité du couple avec le matériau support de la machine.

Ces deux derniers critères sont , entre autres, les causes de vieillissement du couple et le facteur déterminant la durée de vie du système.

- 4) L'encombrement qui fait intervenir l'ensemble des charges utilisées dans la machine.

I.2.4. Critères thermodynamiques qualitatifs relatifs au couple adsorbant-adsorbat

- 1) Le réfrigérant doit présenter des températures d'ébullition dans des conditions de fonctionnement qui soient voisines des basses températures d'utilisation.
- 2) Il doit avoir une température critique qui soit la plus élevée possible.
- 3) Pour obtenir une quantité de frigories importante, la chaleur latente d'évaporation doit être la plus grande possible.

4) Sa chaleur isostérique Q_{is} doit être la plus faible possible. Q_{is} est la quantité d'énergie nécessaire pour désorber une unité de masse d'adsorbat. Elle dépend par exemple du taux de remplissage.

5) Le solide adsorbant doit avoir une chaleur spécifique massique la moins élevée possible.

6) Le fluide doit avoir des chaleurs spécifiques C_p et C_v ainsi qu'une tension superficielle et une viscosité les moins élevées possible.

I.2.5. Quelques exemples de couples envisageables

Dans la littérature, il existe un certain nombre de recherches sur la machine à adsorption. Les chercheurs travaillent avec différents couples. Le tableau I.1 présente une synthèse actuelle des couples utilisés pour quelques réalisations de machines frigorifiques à adsorption solide.

Sur ce tableau, on remarque que les études plus avancées ont porté sur deux couples: charbons actifs-méthanol et zéolithe-eau. Mais nous devons mentionner des études portant sur les couples zéolithe-NH₃, charbon actif-NH₃, ainsi que gel de silice-eau.

Tableau I.1 Les couples utilisés dans la littérature

	Méthanol	Ethanol	Ammoniac	Eau	
AC 35/1,8	BOUSSEHAIN (1986) CHAHID (1985)	CHAHID(1985)	CRITOPH (d)		
AC 35/3	CRITOPH(d)BOUSS EHAIN (1986) CHAHID (1985)	CHAHID (1985)			
AC 30/3	BOUSSEHAIN(1986)CHAHID (1985)	CHAHID (1985)			
AC 40/3	BOUSSEHAIN (1986)	BOUSSEHAIN (1986)			
NORIT RI EXTRA	CRITOPH(d) (1986) PASSOS(1985)BOU SSEHAIN (1986)	BOUSSEHAIN (1986)			
PICASOLV	BOUSSEHAIN (1986)	BOUSSEHAIN (1986)			
AC 35	CRITOPH(d) (1986) BOUBAKRI PASSOS(1985) DELGADO(1982)	CRITOPH(d)		CRITOPH (d)(1986)	
Zéolithe 13X	AITTOMAKI(1986) HERMANN(1988) DELGADO(1982) CHAHID (1985) SIMONOT-SRANGE (1979)	YAN(1982)(1983) LI X.(1985)	CRITOPH (D)	YAN (1982) (1983) X.LI(1985) SIMONOTGRANGE (1979) BOUGARD(1986) GUILLEMINOT(19 79)(1981) DUPONT(1982) GERNIER(1982) MEUNIER(B) RONALD(1979) ADELL(1985) ABDALLAH(a) TCHERNEV(1982) CHAHID(1985)	
Zéolithe 5A	AITTOMAKI(1986)	YAN(1982)(1983) X.LI(1985)		YAN(1982)(1983) X.LI(1985)	
Zéolithe NAY		YAN(1982)(1983) X.LI(1985)		YAN(1982)(1983) X.LI(1985)	

	Méthanol	Ethanol	Ammoniac	Eau	CH3NH2
Zéolithe 4A	AITTOMAKI(1986)			RONALD(1979)	
Charbon Actif	MEUNIER(1990) PONS(1985) BOUGARD(1986) ALEXANDRE		J.BOUGARD (1986) (1990)		CRITOPH(a) (c)
Charbon actif LH	PASSOS(1986;1985) CRITOPH (d) (1986)				
Charbon actif DEG	PASSOS(1986;1985) CRITOPH (d) (1986)				
Charbon actif PKST	CRITOPH(d)PASSOS (1985)(1986)				
Charbon actif BPL	CRITOPH (d) PASSOS (1985)		CRITOPH (d)		
CARBON 203C	CRITOPH (b)		CRITOPH (b)		
CARBON 207C	CRITOPH(d)(b)(d) (1986)		CRITOPH (b)		
CARBON 207E	CRITOPH(d) GUILLEMINOT(1981)				
CARBON 208C	CRITOPH (b)		CRITOPH (b) (d)		
CARBON 205C			CRITOPH (b)		
CARBON SCZ			CRITOPH (d)		
Silica-gel				SAKODA(1984) RONALD(1979)	BALAT (1989)
CACL2			WORSOE - SCHMIDT(1983) FLECHON		
Licl					BALAT(1989)

I.2.5.1. Couple charbon actif-méthanol (ou éthanol)

Les couples charbons-actifs et méthanol ou éthanol sont les couples préférés dans les recherches récentes. Avec le méthanol, en effet, il est tout à fait possible de produire du froid à des températures inférieures à 0°C. Les études de MEUNIER montrent que la principale limite provient de la décomposition du méthanol à haute température (vers 150°C), ce qui impose de travailler à des températures de régénération inférieures à 120°C afin d'éviter tout problème. Une seconde limite provient du fait que, pour des raisons thermodynamiques, les possibilités de revalorisation en température de ce couple sont faibles (environ 40°C, ce qui est très nettement inférieur aux 70°C de la zéolithe). Pour l'instant, cette limite est très contraignante, en effet, la raison pour laquelle on ne peut pas produire du froid à très basse température avec ce couple ne provient pas du fluide (comme c'était le cas avec le couple zéolithe-eau), mais provient du fait que la différence entre la température d'adsorption et la température d'évaporation doit être inférieure ou égale à 40°C. Il est vraisemblable que, dans l'avenir si des charbons actifs plus microporeux étaient produits, il serait possible de surmonter ce dernier inconvénient et de pouvoir fonctionner à des revalorisations supérieures à 50°C, ce qui serait très important pour les applications [F.MEUNIER(1990)].

Le méthanol étant un bon fluide, il est tentant d'essayer le couple zéolithe-méthanol mais rappelons que la zéolithe est un catalyseur pour la décomposition du méthanol vers 100°C, ce qui élimine les systèmes zéolithe-méthanol.

I.2.5.2. Couple zéolithe-eau

La température d'évaporation est la limite vers les basses températures. Si ce couple est très bien adapté pour la climatisation, il ne convient pas du tout pour les températures inférieures à 0 °C. En effet, chacun sait qu'il est possible de produire du froid à partir de la sublimation de la glace, mais avec des puissances faibles.

Outre la climatisation, l'intérêt de ce couple est son utilisation possible en pompe à chaleur, en effet, la zéolithe peut être régénérée à haute température ce qui ouvre de belles perspectives thermodynamiques pour les applications en pompe à chaleur si l'on ajoute que ce couple est capable de procurer des revalorisations en température au moins égales à 70°C. Potentiellement, il est donc possible, par exemple, de revaloriser de la chaleur de 80°C à 150°C. [F.MEUNIER (1990); A. YAN(1983); J. BOUGARD(1986); M. DUPONT(1982); P. GERNIER(1982) ;F. MEUNIER(b)].

I.2.5.3. Couple charbon actif-NH₃ et zéolithe NH₃

Ils pourraient présenter de nombreux avantages, puisqu'apparemment l'ammoniac supporte les hautes températures de régénération et que d'autre part, l'ammoniac peut sans encombre produire du froid à très basse température [F.MEUNIER(1990)].

Néanmoins, nous savons que le développement des systèmes à ammoniac (que ce soit dans la compression ou dans l'adsorption) se heurte à de gros problèmes d'une part de refus de l'utilisateur et d'autre part de la réglementation. Si l'on prend de telles considérations en compte, il est incontestable que le couple zéolithe-eau présente d'énormes avantages par rapport à ses concurrents. Malheureusement, comme nous l'avons indiqué plus haut, ce couple ne peut pas couvrir toutes les gammes .

I.3. Les études existantes

I.3.1. Les caractéristiques de quelques réalisations de machines frigorifiques à adsorption

Les études de machines frigorifiques à adsorption solide se sont beaucoup développées pendant ces dernières années . Des prototypes sont construits et ont fonctionné dans les laboratoires (quelques uns sont déjà commercialisés). Les chercheurs travaillent avec différents couples. Beaucoup de résultats expérimentaux apparaissent dans la littérature. Le tableau I.2 présente les caractéristiques de quelques réalisations de machines frigorifiques à adsorption solide.

Dans les tableaux I.1 et I.2, on remarque que chaque chercheur choisit un couple pour étudier le prototype réalisé, il est rare de trouver dans la littérature des comparaisons de couples. Cependant, c'est un travail indispensable. Une fois le système d'adsorption choisi, le problème du choix du couple est posé. Il apparaît manquer un travail de comparaison des couples avec un critère qui rende bien compte des influences des caractéristiques thermophysiques de ces couples. Dans notre travail le COP_{intrinsèque} est choisi comme critère de choix du couple. Ce critère ne dépend pas de la configuration de la machine.

Tableau I.2. Caractéristiques de quelques réalisations de machines à adsorption

Auteur	Couple		Capteur	T _c /K	T _g /K	T _e /K	COP	Utilisation	Référence
MEUNIER et Coll. (2)(15)	LH DEG PKST AC35-3 BPL NORIT RB	- méthanol	cylindre en acier H=0,4m, φ=0,09m	30°C T _a =25°C	70°C 145°C	-5°C	0,33 0,33 0,46	production de glace	Modèle de D-A utilisé pour COP
MEUNIER et Coll. (14)	Zéolithe 13x-eau			30°C 50°C	70°C- 150°C	5°C	vari avec T		Modèle de D-R utilisé pour COP
DELGADO et MEUNIER (18)	Zéolithe 13X - méthanol Zéolithe 13X - eau Charbon-actif AC35 Méthanol		boîte en cuivre 0,5m ²	T _c =30°C T _a =20°C	variée	-10°C			la source chaude: huit lampes
MEUNIER et Coll. (14) (67)	Zéolithe 13x-eau		boîte en cuivre 0,89m*0 ,89m* 0,04	26°C 31°C 48°C	91°C 111°C 121°C	0°C 0°C 0°C	0,14 0,095 0,04		
William et al (16)	NH3-H2O				120°C	3°C	< 0,32		avec l'énergie solaire
MEUNIER et Coll.(26)	LiBr Z13X Z4A	- eau		20°C et 35°C	40 150°C	-5°C -10°C			
R.E.CRITOPH (10), (11),(66)	Zéolithe 5A Zéolithe 13X AC 207C Charbon actif-méthanol	R11 R12 R22 R114	tubes en acier	30°C	70°C - 140°C	-10°C	0,13 0,19 0,15 0,50	production de glace	avec énergie électrique D-R est utilisé
SIMONOT- GRANGE(70)	Zéolithe 4A Zéolithe 13X	- eau méthano	tube en inox à double paroi						modèle D-R est utilisé

Auteur	Couple	Captur	T _c /K	T _g /K	T _e /K	COP	Utilisation	Référence
Dimiter Tchernev (19)	Zéolithe -eau	plan 2,44m* 1,2m	40°C				100kg glace/jour	Energie solaire
Dimiter Tchernev (19)	Zéolithe - eau	plan 1,5m ²	40°C	15°C			conserver 60l du lait	Energie solaire
MEUNIER(14)	Zéolithe - eau	boite métalliqu e (2m*1m) épaisseur 0,065m	<43°C	4°C			réfrigérate ur	Energie solaire
J. BOUGARD (72)	charbon actif-ammoniac	tubes ailettes φ=53mm L=0,2m	20°C	-5°C				Energie solaire
FEIDT et coll. (21)	Charbon actif-CH ₃ OH	cylindriq ue φ=10mm	20°C	90°C	-10°C	0,28	production de glace	énergie électrique
TCHERNEV(3)	Zéolithe 13X- eau	plan de 1m ²	40°C	0°C	120°C	0,15	climatisati on	
Trombe et Foex (3)		cylindro- paraboliq ues 1,5m ² et 1,8m ²	25°C				production de glace: 4kg/m ² 5kg/m ²	L'énergie solaire

I.3.2. Présentation de quelques modèles de COP_{intrinsèque} de la littérature

Il existe quelques présentations de COP_{intrinsèque} dans la littérature. Mais la plupart des modélisations sont simples (par exemple, calcul avec une valeur de chaleur latente constante). Les travaux les plus complets sont ceux de CRITOPH et MEUNIER.

I.3.2.1. Travail de CRITOPH(1988)

R. E. CRITOPH a proposé deux modèles pour calculer le COP, performance du système .

Le premier modèle est une estimation du COP à partir des températures du fonctionnement. Considérant le diagramme de la figure I.2, les différentes températures sont:

T_i - la température au départ de l'adsorption

T_a - la température à la fin de l'adsorption

T_e - la température d'évaporation

T_c - la température de condensation

T_s - la température au départ de la désorption

T_g - la température à la fin de la désorption

En supposant que la chaleur spécifique d'adsorbant et d'adsorbat sont négligeables devant la chaleur de vaporisation, Critoph donne l'expression du COP :

$$\text{COP} = \frac{\text{enthalpie de vaporisation à } T_e}{\text{chaleur isostérique moyenne}} = \frac{T_e}{T_a} = \frac{T_c}{T_g} \quad (\text{I-1})$$

$$\text{avec } \overline{T}_a = \frac{T_i + T_a}{2} \text{ et } \overline{T}_g = \frac{T_s + T_g}{2}$$

C'est un rendement thermodynamique idéal correspondant aux quatre températures (T_e , T_a , T_c , T_g) du cycle. Le COP est la limite vers laquelle tendrait celui d'une machine fonctionnant avec un cycle continu et avec une récupération de chaleur sensible idéale [J.J.GUILLEMINOT (1980)].

Pour une machine à adsorption intermittente, ce premier modèle apparaît très simple. Il ne prend en compte que de la chaleur latente de vaporisation et la chaleur isostérique moyenne d'adsorption. Calculer la chaleur isostérique d'adsorption avec une température moyenne de régénération n'est pas raisonnable parce que q_{is} n'est pas une fonction linéaire de la température. Elle varie aussi avec le taux d'adsorption.

Le deuxième modèle de CRITOPH est plus évolué. Il prend en compte des chaleurs sensibles d'adsorbant et d'adsorbat :

Chaleur à fournir Q_H = chaleur isostérique de désorption + chaleur sensible pour élever l'adsorbant à la température T_g + chaleur sensible pour monter la température d'adsorbat.

$$Q_H = q_{is} (m(T_a) - m(T_g)) + C_S (T_g - T_a) + \frac{m(T_a) + m(T_g)}{2} C_1 (T_g - T_s) + m(T_a) C_1 (T_s - T_a) \quad (\text{I-2})$$

avec C_l , chaleur spécifique du liquide qui est supposée la même que celle de la phase adsorbée;
 C_s , chaleur spécifique d'adsorbant solide.

Le froid utile est donné par :

$$Q_F = (m(T_a) - m(T_g)) (h_e - h_c) \quad (I-3)$$

avec h_e , l'enthalpie spécifique de vapeur d'adsorbat au niveau de l'évaporateur;
 h_c , l'enthalpie spécifique du liquide au niveau de condenseur.

CRITOPH remplace ensuite (I-3) par l'approximation suivante:

$$Q_F = (m(T_a) - m(T_g)) (L - C_l (T_c - T_e)) \quad (I-4)$$

Il en déduit la COP conformément à:

$$\text{COP} = \frac{Q_F}{Q_H} \quad (I-5)$$

Ce deuxième modèle est une approche plus correcte (équation I-2). Mais la chaleur isostérique est calculée comme pour le premier modèle (l'hypothèse n'est pas acceptable) à l'aide des rapports de température. Les chaleurs spécifiques sont supposées constantes. La chaleur sensible d'adsorbant au cours de la désorption est calculée avec une concentration moyenne de masse adsorbée à partir de deux températures (équation (I-2)). Avec ces simplifications, la modélisation n'est pas très précise .

CRITOPH(1988) a donné quelques résultats de calcul du COP en faisant varier T_g . La concentration en masse est supposée être une constante donnée au lieu d'une valeur calculée. CRITOPH n'a pas indiqué comment il obtient cette concentration.

I.3.2.2. Le travail de MEUNIER et al [1980, b]

Possédant une isotherme d'adsorption du couple charbon actif AC35-CH3OH, MEUNIER a cherché une représentation de type Dubinin pour cette isotherme. Un bon accord a été obtenu en prenant les formules suivantes:

$$m(T, P) = \omega_0 \rho(T) \exp\left(-D \left(T \log_{10} \frac{P_s(T)}{P}\right)^2\right) \quad (I-6)$$

avec:

$$\rho(T) = 1283,3149 - 3,338863 T + 8,651651 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,0165518 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (\text{kg/m}^3) \quad (\text{I-7})$$

$$\text{Log}_{10} P_s = 7,509329 - \frac{1004,576}{T} - \frac{246199,0}{T^2} + \frac{1,919140 \cdot 10^7}{T^3} \quad (\text{I-8})$$

Pour la chaleur d'adsorption, ils ont également eu recours à la formule de DUBININ:

$$q_{is} = L + T \text{Log} \frac{P_s}{P} + \frac{2,3 R \alpha}{2D} \left(\text{Log} \frac{P_s}{P} \right)^{-1} \quad (\text{I-9})$$

où le coefficient de dilatation du méthanol est :

$$\alpha = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)_P \quad (\text{I-10})$$

La chaleur latente d'évaporation du méthanol étant:

$$L(T) = 154,0632 + 1,134351T - 2,417366 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,699204 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (\text{Kcal/kg}) \quad (\text{I-11})$$

A l'aide de ces formules, il est ensuite possible de calculer le coefficient de performance du cycle en fonction des différentes températures d'utilisation.

Pour le COP, MEUNIER a proposé en effet trois COP thermiques :

- COP₀, le rendement thermodynamique idéal correspondant aux quatre températures (T_e, T_a, T_c, T_g) :

$$\text{COP}_0 = \frac{L(T_e)}{q_{is}(T_g)} \quad (\text{I-12})$$

C'est le même modèle que le premier modèle de CRITOPH. Comme nous avons montré précédemment il est très simple et très loin du COP thermique réel.

- COP₁ est le COP thermique qui prend en compte les chaleurs sensibles du sorbant et du sorbat. COP₁ est la limite du cycle intermittent sans récupération de chaleur.

- COP₂ tient compte de la chaleur sensible de la machine. C'est le COP thermique réel d'une machine fonctionnant avec un cycle intermittent sans récupération de chaleur.

Pour calculer COP₁ et COP₂ sont introduites :

- Q_1 : quantité de chaleur nécessaire à refroidir le sorbat de T_c à T_e . Elle est calculée en fonction de la masse désorbée, δm , au cours de la désorption-condensation:

$$Q_1 = (L(T_e) - (T_c - T_e)C_p) \delta m \quad (I-13)$$

- Q_s : quantité de chaleur nécessaire pour porter la masse du générateur (sorbant et capteur) de T_a à T_s ;

- Q_n : quantité de chaleur sensible nécessaire pour porter la masse du générateur de T_{n-1} à T_n ;

Q_s et Q_n sont la somme de trois termes correspondant à :

- la capacité calorifique du capteur;
- la capacité calorifique du sorbant;
- la capacité calorifique du sorbat en phase adsorbée.

A la température de régénération T_n , le COP est donné par :

$$\text{COP} = \frac{L(T_e) (M_0 - M_N) - Q_1}{\sum_{n=1}^N q_{is}(T_n) * (M_{n-1} - M_n) + Q_s + \sum_{n=1}^N Q_n} \quad (I-14)$$

COP_1 est le COP calculé avec une masse de capteur nulle. Pour COP_2 la masse de capteur est égale à la masse d'adsorbant.

Ils ont calculé aussi le COP solaire en prenant le rendement du capteur solaire dans chaque intervalle de température $T_{n-1} - T_n$.

Avec le critère du COP (COP_1), MEUNIER et col. ont comparé LiBr, alumine activée, zéolithe 13X et Zéolithe 4A avec l'eau comme adsorbant.

Les valeurs de COP_1 et COP_2 sont des valeurs approchées par morceau, moins précises que celle calculée à partir des évolutions des quantités physiques avec la température.

I.3.3. Présentation de quelques modèles transitoires de la littérature

I.3.3.1. Modèle de SAKODA(1984)

AKIYOSHI SAKODA et MOTOYUKI SUZUKI ont travaillé avec un prototype de machine à adsorption, constitué de cinq tubes en T reliés en parallèle comme générateur, d'un condenseur et d'un évaporateur. Le couple choisi est le silica-gel et l'eau. En supposant la température et la masse adsorbée dans le générateur uniformes, parce que le volume est assez petit pour négliger leur distribution, ils proposent un modèle simple qui rend compte des

propriétés d'adsorption, des caractéristiques de l'équipement et des conditions de l'environnement pour estimer numériquement les évolutions du système.

Bilan d'énergie :

$$W_s C_s \frac{dT_s}{dt} = W_s Q_{is} \frac{dq}{dt} - A_s h_s (T_s - T_\infty) + A_s Q_s \quad (\text{I-15})$$

avec C_s , capacité thermique de l'adsorbant; T_s , la température moyenne instantanée de générateur; Q_{is} , chaleur d'adsorption; A_s , surface d'échange de chaleur; h_s , coefficient d'échange surfacique global; T_∞ , la température ambiante; Q_s , le flux d'énergie radiatif effectivement reçu par la surface A_s et W_s , masse d'adsorbant du générateur.

Bilan de matière:

$$W_s \frac{dq}{dt} + \frac{dW_w}{dt} = 0 \quad (\text{I-16})$$

avec q , la masse adsorbée (en kg/kg d'adsorbant); W_w , la masse d'adsorbant en phase liquide et t , le temps.

En supposant que l'adsorption est contrôlée par la diffusion surfacique dans les particules, la diffusivité surfacique D_s est donnée en fonction de la température :

$$D_s = D_{so} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I-17})$$

D_{so} est une constante présumée; E_a est l'énergie d'activation de la diffusion surfacique; R est la constante des gaz; T est la température de surface.

Le taux d'adsorption est exprimé par :

$$\frac{dq}{dt} = k_s a_p (q^* - q) \quad (\text{I-18})$$

$k_s a_p$ est le coefficient total de transfert de masse. Avec :

$$k_s a_p = \frac{15D_s}{R_p^2} \quad (\text{I-19})$$

R_p est le rayon moyen de particule, soit $7,1 \cdot 10^{-4}$ m. q^* est la masse adsorbée à l'équilibre:

$$q^* = k \left(\frac{P_s(T_w)}{P_s(T_s)} \right)^{\left(\frac{1}{n} \right)} \quad (I-20)$$

$P_s(T_s)$ et $P_s(T_w)$ sont les pressions saturantes à la température T_s et T_w respectivement. k et n sont des constantes $k=0.346$ et $n=1.6$. T_s est la température dans le générateur, et T_w est la température d'adsorbat en phase liquide.

C'est un modèle simple qui permet de calculer la température et la masse adsorbée dans le générateur. La cinétique de ce modèle suppose que la résistance de transfert de masse est commandée par la diffusion de vapeur dans une particule (micropore). La résistance de la diffusion macroporeuse entre les particules est négligeable. En supposant que la température est uniforme dans le générateur, les générateurs doivent rester limités en diamètre.

I.3.3.2. Modèle de WORSOE-SCHMIDT(1977)

P. WORSOE-SCHMIDT a proposé une modélisation plus complète. Il donne une équation différentielle de la distribution de température dans un adsorbeur cylindrique comme:

$$-\frac{\partial}{\partial r} \left(r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial t} (\rho C T) = r L \frac{\partial m'''}{\partial t} \quad (I-21)$$

avec $\frac{\partial m'''}{\partial t}$ le taux de réaction (positif pour l'adsorption) par unité de volume. L est la chaleur de réaction par unité de masse de réfrigérant. k et c sont la conductivité et la chaleur spécifique d'adsorbant respectivement.

Le taux de réaction est exprimé comme:

$$\frac{\partial m'''}{\partial t} = b(P) (m''_{\max} - m''') (T_s - T) \quad (I-22)$$

ici, m''_{\max} est la masse maximum adsorbée ou désorbée. Introduisant le taux d'adsorption $\mu = \frac{m'''}{m''_{\max}}$, l'équation (I-22) pour la phase d'adsorption et de désorption devient :

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = b(P) (1 - \mu) (T_s - T) \quad (I-23)$$

Pour NH_3 , et entre 2-14 bar, $b(P)$ peut être représentée par la relation:

$$b(P) = 2.75 \cdot 10^{-6} P^{0.587} \quad (I-24)$$

P en bar et b en $(S^{\circ}C)^{-1}$
 avec $\eta = \frac{r}{r_0}$ (r_0 , le rayon d'adsorbteur) et par combinaison des équations (I-21), (I-22), (I-23) et (I-24), il vient l'équation radiale adimensionnelle :

$$\frac{\rho c}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} + \left(\frac{1}{\eta} + \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial \eta} \frac{\partial \mu}{\partial \eta} \right) + \beta^2 \left(\frac{k}{k_0} - \frac{\partial(\rho c)}{L m_{\max}'''} \right) \quad (I-25)$$

avec $\beta^2 = r_0^2 L m_{\max}''' b/k_0$ (0 indice de l'adsorption maximum). ρ, c et k sont supposés fonction de la masse adsorbée, mais indépendants de la température.

$$\rho c = \begin{pmatrix} (\rho c)_0 (1 + \gamma_c \mu) & \text{pour adsorption} \\ (\rho c)_0 (1 + \gamma_c (1-\mu)) & \text{pour désorption} \end{pmatrix} \quad (I-26)$$

$$k = \begin{pmatrix} (k)_0 (1 + \gamma_k \mu) & \text{pour adsorption} \\ (k)_0 (1 + \gamma_k (1-\mu)) & \text{pour désorption} \end{pmatrix} \quad (I-27)$$

γ_c et γ_k sont deux coefficients.

Cette modélisation est plus complète que le modèle de SAKODA(1984). Elle permet de calculer la distribution de température radiale et rend compte de l'évolution de l'adsorption ainsi que de celle de la désorption, mais la cinétique est une expression expérimentale relative au couple $SrCl_2/NH_3$. Il en résulte une limitation pour des usages plus variés.

I.3.3.3. Modèle de SIMONOT-GRANGE(1983)

SIMONOT-GRANGE a développé une cinétique de la phase de production de froid par évaporation. Ce modèle est comparé aux résultats expérimentaux pour le couple Zéolithe 13X-éthanol.

1) Cinétique d'adsorption (interface gaz-zéolithe)

Les cinétiques d'adsorption sont décrites par des courbes expérimentales représentant la quantité adsorbée m en fonction du temps sous la forme:

$$\frac{m_t - m_i}{m_\infty - m_i} = k \sqrt{t} \quad (\text{valable pour } t \text{ petit}) \quad (\text{I-28})$$

et $\text{Log} \frac{m_t - m_i}{m_\infty - m_i} = k' t + b'$ (Valable pour t grand)

les indices t, i, ∞ désignant respectivement au temps t, à l'instant initial t=0, en fin de réaction t= ∞ .

2) Cinétique d'évaporation (interface liquide -gaz)

Les cinétiques d'évaporation sont caractérisées par des lois expérimentales du type

$$\frac{m_t^{ev}}{m_\infty^{ev}} = k_0 t, \text{ valables dans des conditions isothermes et isobares et traduisant un régime stationnaire.}$$

Lorsque la masse de zéolithe est relativement petite devant l'aire d'évaporation ($z/s < \text{valeur critique}$), c'est-à-dire si la quantité de gaz susceptible de s'adsorber est petite devant la quantité de liquide susceptible de s'évaporer, le processus d'évaporation suit les lois d'adsorption. Par contre, lorsque la masse de zéolithe devient suffisamment grande devant l'aire d'évaporation ($z/s > \text{valeur critique}$), c'est-à-dire si la quantité de gaz susceptible de s'adsorber devient grande devant la quantité de liquide susceptible de s'évaporer, l'adsorption est initialement réglée par une évaporation en régime quasi stationnaire. Puis lorsque, à cause de l'adsorption, l'affinité de la zéolithe vis-à-vis de la vapeur d'eau a suffisamment diminué pour que le flux massique de liquide évaporé ne soit plus limitatif, l'adsorption règle l'évolution du système.

Cette modélisation cinétique est simple et claire. Elle donne un bon accord avec les résultats expérimentaux. En divisant les lois d'adsorption et d'évaporation, les constantes k et k' s'expriment différemment suivant la géométrie choisie et intègrent le phénomène de diffusion. Mais c'est une solution plutôt expérimentale que théorique. Il est difficile de choisir les valeurs de k et k', par la loi d'évaporation ou d'adsorption si on n'a pas de résultats expérimentaux. Cela engendre des problèmes pour les analyses théoriques.

I.3.3.4. Modèle de BOUGARD (1990)

J. BOUGARD a fait récemment une modélisation du comportement transitoire d'un adsorbent cylindrique avec couple charbon actif - ammoniac:

Le milieu réactif contenu dans l'adsorbent comprend quatre phases:

- les grains de charbon actif (s)
- l'ammoniac adsorbé (a)

- l'ammoniac gazeux à l'intérieur des pores (fi)
- l'ammoniac gazeux à l'extérieur des grains (f)

Pour la modélisation, les hypothèses suivantes ont été admises:

- 1) les propriétés du milieu réactif ont une symétrie cylindrique.
- 2) les quatre phases sont, à tout instant, en équilibre local thermique, mécanique et chimique.
- 3) la pression est uniforme.
- 4) les chaleurs massiques à pression et volume constants des phases solides et adsorbées ont été supposées égales.
- 5) l'influence de la pression sur les enthalpies du gaz et de l'adsorbant est négligeable.
- 6) le transfert convectif dû au transfert radial de l'ammoniac gazeux est négligeable.
- 7) le transfert par conduction au sein du milieu peut être caractérisé par un coefficient de conductibilité thermique effective k_e .

Toutes ces hypothèses ont été vérifiées par estimation numérique ou par vérification expérimentale directe.

Les variables significatives du système

$T(r,t)$:température des phases

$m(r,t)$:masse adsorbée par unité de masse de charbon-actif

$p(t)$:pression

sont, dès lors, solutions du système d'équations suivant :

équation aux dérivées partielles de conservation de la masse (I-29)

équation aux dérivées partielles de conservation de l'énergie (I-30)

équation d'équilibre d'adsorption charbon actif-ammoniac (I-31)

$$m=f(T,P)$$

Ces équations sont non linéaires et leurs coefficients dépendent naturellement des équations d'état et des propriétés du charbon actif, de l'ammoniac adsorbé et de l'ammoniac gazeux.

L'état du milieu réactif est couplé à celui de la structure en acier de l'adsorbateur, tube + ailettes.

Le coefficient de conductibilité thermique de l'acier (46 W/m.K) étant très grand vis-à-vis de celui du milieu poreux (0,39 W/m.K), on considère que la température de la paroi du tube T_p est uniforme. De même, l'ailette étant de faible épaisseur, le gradient thermique transversal y sera négligé.

On a donc

$$\eta_0 (D+ 2s + 2\Omega L) G(t) = U \left(\frac{\pi}{2} (D + 2s) + 2\Omega L \right) (T_p - T_a) + C_{p\text{acier}} \frac{dT_p}{dt} + 2\pi R h (T_p - T(R)) \quad (I-32)$$

$$h(T_p - T(R)) = k_e \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (I-33)$$

où

η_0 = rendement optique du collecteur

U = coefficient global de perte du collecteur de la paroi de l'adsorbeur vers l'ambiance

D, s, L = dimensions de l'adsorbeur (figure I.3)

Ω = coefficient d'ailettes

C_p = capacité thermique du métal de l'adsorbeur, supposé à température uniforme

h = coefficient de transfert surfacique entre la paroi interne du tube et le milieu réactif

k_e = coefficient de conductibilité effective du milieu

$G(t)$ = densité surfacique de flux ractif globale incident

T_a = température ambiante

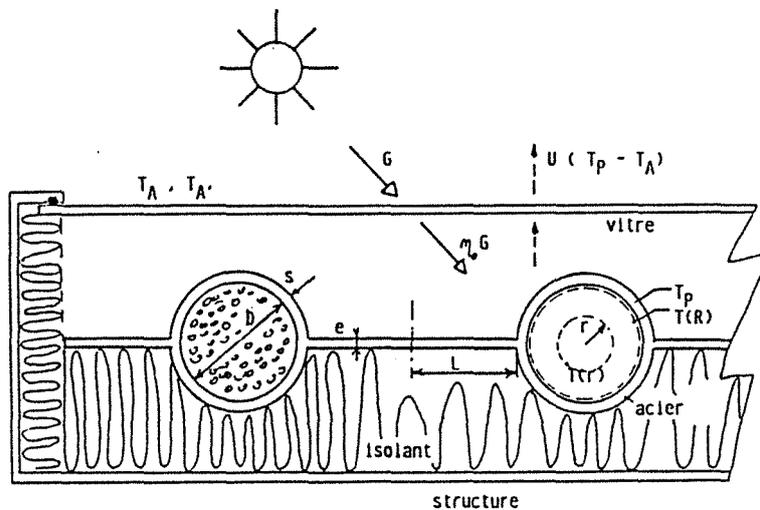


Figure I-3. Schéma d'une machine frigorifique solaire à adsorption de BOUGARD

Les relations I-29 à I-33 forment un système d'équations non linéaires couplées.

L'auteur n'a pas donné les expressions des équations I-29 à I-33. Par contre, ce sont les équations fondamentales pour calculer l'évolution de la température, de la pression ainsi que de la masse adsorbée dans le capteur. L'équation I-32 est un bilan global sur la paroi du capteur.

BOUGARD a fait des travaux intéressants sur l'optimisation géométrique relative transfert de masse. Il en ressort qu'un dimensionnement optimum existe.

I.3.3.5. Modèle de SUN & MEUNIER (1987a et 1987b)

La cinétique d'adsorption dans les grains sphériques bidispersés a été étudiée dans des conditions isothermes. A cause de la chaleur d'adsorption importante, le modèle isotherme peut donner des résultats faux. L. M. SUN et F. MEUNIER ont proposé un modèle bidispersé non

isotherme, rendant compte de deux sortes de diffusion : diffusion de masse (micro diffusion entre les microparticules et macro diffusion à travers les grains), aussi diffusion de chaleur (en supposant que la température dans les microparticules est uniforme) due à la production de chaleur pendant l'adsorption.

En supposant :

- la résistance de transfert de masse entre les grains et entre les particules négligeable (équilibre atteint instantanément sur les surfaces des grains et sur les surfaces des microparticules);

- la force de diffusion de masse est obtenue par la thermodynamique hors équilibre :

$$J_m = -L \nabla \frac{\mu}{T} \quad (I-34)$$

avec L coefficient de mobilité de diffusion spécifique et μ le potentiel chimique.

Le flux de chaleur est donné par la loi de Fourier:

$$J_T = -\lambda \nabla T \quad (I-35)$$

λ est la conductivité effective.

Avec ces conditions et ces hypothèses, le problème peut être décrit comme suivant:

- Le bilan de masse dans une microparticule :

$$\frac{\partial(c_i + q)}{\partial t} = \frac{D_i}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial c_i}{\partial r_i} \right) \quad (I-36)$$

avec c_i , la concentration de gaz dans les microparticules par unité de volume de particules;

q , la concentration de la phase adsorbée dans les microparticules;

D_i , la diffusivité effective du micropore; i est l'indice de micropore

- Le bilan de masse dans un macropore :

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} + n 4 \pi R_i^2 D_i \frac{\partial c_i}{\partial r_i} \Big|_{r_i=R_i} = \frac{D_p}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial c_p}{\partial r_p} \right) + \frac{\partial \mu_p D_p}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial T}{\partial r_p} \right) \quad (I-37)$$

avec c_p , la concentration de gaz dans les macroparticules par unité de volume des grains; D_p , la diffusivité macroporeuse; n , le nombre de microparticules dans l'unité de volume du grain; R_i , le

rayon d'une microparticule; $\partial_{\partial p} = \frac{\partial(\mu_p T^{-1})}{\partial T} / \frac{\partial(\mu_p T^{-1})}{\partial c_p}$; μ_p le potentiel chimique; p , l'indice du

macropore.

- Le bilan d'énergie :

$$\rho c_s \frac{\partial T}{\partial t} - \Delta H n 4 \pi R_i^2 D_i \frac{\partial c_i}{\partial r_i} \Big|_{r_i=R_i} = \frac{\lambda}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial T}{\partial r_p} \right) \quad (I-38)$$

ΔH est la chaleur d'adsorption. La source de chaleur dans cette équation vient de l'adsorption de vapeur diffusée dans les microparticules.

Ces équations sont résolues numériquement par la méthode traditionnelle de Crank-Nicholson aux différences finies. Des conclusions intéressantes sont obtenues par ce modèle

avec différentes valeurs du paramètre $\alpha = \frac{D_{ie} R_p^2}{D_p R_i^2}$, D_{ie} est la diffusivité effective du micropore. α représente le rapport de la résistance de diffusion de masse à travers les grains et dans les microparticules.

Si $10^{-6} < \alpha < 10^{-1}$, l'évolution d'adsorption est contrôlée par la diffusion dans le macropore et aussi dans le micropore. Les cinétiques sont intermédiaires entre celle contrôlée par la diffusion microporeuse et celle contrôlée par la diffusion macroporeuse.

Si $\alpha > 10^{-1}$, la diffusion dans le macropore est limitante, le modèle est devenu un modèle simple contrôlé par la diffusion de macropore. Ce modèle est indépendant des dimensions de la microparticule.

Si $\alpha < 10^{-6}$, la diffusion dans le macropore peut être considérée comme instantanée et un simple modèle contrôlé par la diffusion microporeuse peut être utilisé. Dans ce cas, l'évolution dépend aussi de la taille du grain par les effets calorifiques.

C'est un modèle plus complet qui rend compte des effets de macropore et micropore, ainsi que des effets de diffusion de chaleur. Il en résulte des résultats de calcul et des conclusions très intéressantes pour les différentes sortes de diffusion. Mais ce modèle ne tient pas compte des géométries de machine ni des distributions de température dans le générateur. C'est une modélisation théorique complète mais compliquée à utiliser dans une modélisation du système thermodynamique.

I.4. Conclusion du chapitre

Les recherches sur le système de la machine à adsorption solide montrent que différents couples sont utilisés; il manque des études sur la comparaison de ces couples. Rechercher le

meilleur couple d'après un critère qui tient compte des caractéristiques thermophysiques précises des couples, apparaît nécessaire pour optimiser le fonctionnement du système.

Le $COP_{\text{intrinsèque}}$ est le critère le mieux adapté à la comparaison des couples utilisables, parce qu'il n'intègre pour un cycle donné, que l'influence des caractéristiques thermophysiques des couples, indépendamment de la configuration de la machine correspondante.

En ce qui concerne la modélisation pour calculer le $COP_{\text{intrinsèque}}$, il existe toute sorte de simplifications donnés par différents chercheurs. Chacune de ces simplifications amène des erreurs. Laquelle est la plus proche du calcul exact? Comment faire le calcul du $COP_{\text{intrinsèque}}$ en modélisation précise? Les réponses à ces questions n'existent pas jusqu'à présent dans la littérature.

Pour le fonctionnement du système, il n'existe pas beaucoup de résultats expérimentaux sur les évolutions des températures, des pressions et de la masse cyclée au cours du cycle. Les résultats existants sont présentés avec une température de capteur homogène. Il manque des recherches expérimentales sur la distribution de température dans le capteur.

Les études transitoires de cycle forment un sujet de recherche tout récent. Il existe quelques modélisations transitoires, présentées précédemment. Mais les hypothèses ne sont pas toutes raisonnables. Il n'y a pas un modèle qui rende compte de la distribution de température selon les différentes positions dans le capteur surtout pour la phase de désorption-condensation, ni une modélisation pour calculer les évolutions de la température et de la masse adsorbée dans le capteur pour la phase d'adsorption-évaporation et la phase de désorption-condensation. C'est un travail en attente de développement.

Nous avons, dans le présent travail, essayé d'apporter des éléments de réponse aux principales interrogations soulevées par cette analyse bibliographique fine de l'ensemble des travaux existant sur le sujet.

CHAPITRE II.

RAPPEL DES DONNEES THERMOPHYSIQUES DES COUPLES

II.1. Données thermophysiques du charbon-actif

II.1.1. La chaleur isothermique d'adsorption

La chaleur isothermique d'adsorption est généralement calculée à partir de l'équation de GIBBS-HELMHOLTZ [R. BOUSSEHAIN(1986)]:

$$Q_{is} - RT = L + \varepsilon - T \Delta S_{diff} \quad (II-1)$$

ε , ΔS_{diff} sont données respectivement par les équations suivantes:

$$\varepsilon = R T \ln \frac{P_0}{P} \quad (II-2)$$

$$\Delta S_{diff} = \alpha \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln C} \right)_T \quad (II-3)$$

En utilisant l'équation de D-R:

$$\vartheta = \exp \left(-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right) \quad (II-4)$$

et tenant compte de la définition de la concentration donnée par $\omega = C V_m$ ou par $\vartheta = C V_m / \omega_0$ (C est la concentration de l'adsorbat; V_m le volume molaire de l'adsorbat), on a alors:

$$\varepsilon = \frac{2,303 \beta R}{B^{1/2}} \ln^{1/2} \left(\frac{1}{\vartheta} \right) \quad (II-5)$$

et

$$\Delta S_{\text{diff}} = \alpha \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln \vartheta} \right) = \frac{2,303 \beta R}{B^{1/2}} \frac{\alpha}{2} \ln^{-1/2} \left(\frac{1}{\vartheta} \right) \quad (\text{II-6})$$

d'où

$$Q_{\text{is}} = L + R T + \frac{2,303 \beta R}{B^{1/2}} \left(\ln \left(\frac{m_{\infty}}{m_t} \right) \right)^{1/2} + \frac{\alpha T}{2} \ln \left(\frac{m_{\infty}}{m_t} \right)^{-1/2} \quad (\text{II-7})$$

avec α , le coefficient de dilatation thermique du liquide.

Cette expression est utilisée pour les calculs transitoires. La forme de Q_{is} utilisé pour le calcul du COP est présentée dans le chapitre III.

II.1.2. Chaleur spécifique massique du charbon actif

La chaleur spécifique massique du charbon actif AC35 est donnée dans la littérature [L.ONYEBUEKE(1989)]. Les résultats expérimentaux obtenus sur les charbons testés montrent que :

$$\begin{aligned} C_s &= 1020 \text{ J/kg}^\circ\text{C} & \text{à } T &= 30^\circ\text{C} \\ C_s &= 1250 \text{ J/kg}^\circ\text{C} & \text{à } T &= 100^\circ\text{C} \end{aligned}$$

La chaleur spécifique de la zéolithe est donnée dans le livre "Analysis of thermal effects in adsorption rate measurements", par Lap-Keury Lee and D.M.Ruthven:

$$C_s = 921 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$$

II.1.3. Les conductivités thermiques équivalentes

L. ONYEBUEKE(1989) a obtenu beaucoup de résultats expérimentaux sur la conductivité thermique apparente du charbon actif. Les résultats sont exprimés par les expressions analytiques suivantes (λ exprimé en $\text{W/m}^\circ\text{C}$):

- La conductivité thermique apparente du charbon actif (AC35/3 avec une porosité de 0,72) sous vide (pression $P < 10^{-3}$ Torr) en fonction de la température (T en $^\circ\text{C}$):

$$\lambda = 0,0318 + 1,872 \cdot 10^{-4} T + 7,407 \cdot 10^{-7} T^2 \quad (\text{II-8})$$

- La conductivité thermique apparente du charbon actif (AC35/1,8 avec une porosité de 0,70) sous vide (pression $P < 10^{-3}$ Torr) en fonction de la température (T en °C):

$$\lambda = 0,0227 + 2,661.10^{-4}T + 1,793.10^{-7}T^2 \quad (\text{II-9})$$

- La conductivité thermique apparente du charbon actif (AC35/3) en fonction de la pression de la vapeur de méthanol est donnée par les relations:

à T = 27°C:

$$\lambda = 0,0972 + 0,008\text{Ln}P + 7,122.10^{-4}\text{Ln}^2P - 7,49.10^{-5}\text{Ln}^3P - 5,822.10^{-6}\text{Ln}^4P \quad (\text{II-10})$$

à T = 60°C:

$$\lambda = 0,1156 + 0,0089\text{Ln}P - 1,257.10^{-4}\text{Ln}^2P - 1,013.10^{-4}\text{Ln}^3P + 5,671.10^{-6}\text{Ln}^4P \quad (\text{II-11})$$

- La conductivité thermique apparente du charbon actif (AC35/3) en fonction de la pression de la vapeur d'éthanol :

à T = 27°C:

$$\lambda = 0,0963 + 0,0077\text{Ln}P + 7,685.10^{-4}\text{Ln}^2P - 6,879.10^{-5}\text{Ln}^3P - 8,338.10^{-6}\text{Ln}^4P \quad (\text{II-12})$$

à T = 60°C:

$$\lambda = 0,114 + 0,0087\text{Ln}P + 1,408.10^{-5}\text{Ln}^2P - 1,042.10^{-4}\text{Ln}^3P + 3,975.10^{-6}\text{Ln}^4P \quad (\text{II-13})$$

II.1.4. Les porosités du charbon actif

R. BOUSSEHAIN(1986) a fait des mesures pour déterminer les surfaces et les volumes spécifiques des pores de rayon compris entre 8Å et 300Å par porosimétrie au mercure et par porosimétrie à l'azote à 77,5K.

Le volume des micropores est relativement faible; par contre, leur aire constitue l'essentiel de la surface spécifique des charbons actifs. Les résultats obtenus pour trois charbons-actifs sont rassemblés dans le tableau II-1.

L. ONYEBUEKE(1989) a fait des expériences pour déterminer la porosité totale du charbon actif AC35/3. A partir de cette mesure, la porosité totale du charbon actif AC35/3 vaut 0,72 à la précision des mesures (1%).

Tableau II-1. Surface et volume poreux spécifiques

charbon actif	V_s (cm ³ g ⁻¹)	A_{BET} (m ² g ⁻¹)
AC40/3	0,632	951,5
NORIT RI EXTRA	0,7315	1144,2
PICASOLV	0,7534	969,7

II.1.5. Estimation de la diffusivité

La connaissance de D , le coefficient de diffusivité, s'est appuyée dans un premier temps sur le travail de R. BOUSSEHAIN(1986), conformément à l'expression:

$$D' = D_{\infty} \exp(A_1 M_{1/4}) \quad (\text{II-14})$$

D_{∞} est la diffusivité corrigée, A_1 la constante de diffusion, et $M_{1/4}$ la masse adsorbée moyenne correspondant à 25% de M_t/M_{∞} . Les valeurs de D_{∞} et A_1 sont déduites du Tableau D.XIV (page 314) de la thèse de BOUSSEHAIN(1986). Cette diffusivité apparaît trop petite; les calculs correspondant ne donnent pas de résultats raisonnables. L'écart observé semble dû au fait que les mesures effectuées par R. BOUSSEHAIN ne rendent compte que de la diffusion au voisinage de l'équilibre thermodynamique, pour la géométrie élémentaire du charbon actif caractérisée par r_{eff} rayon effectif de diffusion dans les micropores et $\rho_{\mu p}$ masse volumique apparente de la microparticule élémentaire dans les grains. La diffusivité correspondante rendrait compte essentiellement de la diffusion dans les micropores. En effet, il y a lieu de tenir compte aussi bien de la diffusion interne au motif élémentaire des grains, que de la diffusion macroporeuse dans et entre ceux-ci.

Alors, conformément à la littérature [T.FURUSAWA (1973)], on peut proposer une diffusivité effective associée à la bidispersion:

$$D = \frac{R^2}{r_{\text{eff}}^2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{\mu p}} \right) D_{\mu} \quad (\text{II-15})$$

R, rayon de grain. ρ_p , masse volumique apparente du grain. Cette expression impose qu'il est nécessaire d'identifier D_{μ} . On s'appuiera pour ce faire, sur les expériences réalisées par R. BOUSSEHAIN(1986), celles-ci ont indiqué conformément à ce qui a été annoncé dans la formule (II-14), une variation de D' avec la masse adsorbée. D_{μ} est supposé identique à D'. De ce fait, l'ajustement proposé s'écrit:

$$D = \beta D_{\infty} \frac{R^2}{r_{\text{eff}}^2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{\mu p}} \right) \exp\left(A_1 \left(0,25 \frac{M(t)}{M_{\infty}}\right)\right) \quad (\text{II-15})$$

avec β , le coefficient de correction résultant de l'ajustement.

II.2. Données thermophysiques de l'adsorbat

Les liquides utilisés comme adsorbat dans notre calcul sont le méthanol, l'éthanol, l'eau et l'ammoniac. Les caractéristiques thermophysiques nécessaires pour les modèles $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ des couples et les modèles transitoires comprennent la chaleur latente, la densité du liquide et de la vapeur, la chaleur spécifique du liquide, la pression saturante, l'enthalpie saturante du liquide, le coefficient de dilatation volumique et la conductivité du liquide. [K.RAZNJEVIC(1970)]

II.2.1. Caractéristiques propres au méthanol (unités S.I.)

Les caractéristiques thermophysiques du méthanol sont illustrées dans le tableau II-2. L'enthalpie du liquide saturant est obtenue par intégration de la chaleur spécifique du liquide:

$$H_1(T) = \int C_1(T) dT \quad (\text{II-16})$$

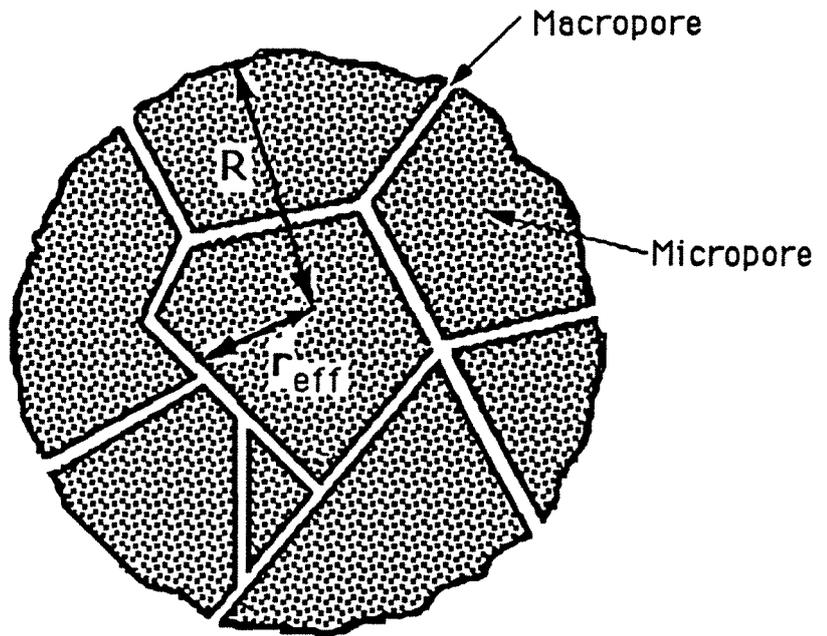


Figure II-1. Le modèle du grain sphérique bidispersé

Le coefficient de dilatation volumique du liquide est calculé à partir de la densité du liquide:

$$\alpha(T) = \left(\frac{\partial \ln V(T)}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \ln \rho(T)}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II-17})$$

Tableau II-2. Caractéristiques thermophysiques du méthanol

Tem p (°C)	Chaleur latente (kJ/kg)	Densité liquide (kg/m ³)	Densité vapeur (kg/m ³)	Conductivité du liquide (W/m°C)	Chal.massi. liquide C _l (kJ/kg°C)	Chal.massi. vapeur C _v (kJ/kg°C)	Pression de vapeur (Bar)
-50	1194	843,5	0,01	0,21	2,3	1,20	0,01
-30	1187	833,5	0,01	0,208		1,27	0,02
-10	1182	818,7	0,04	0,206		1,34	0,04
0					2,42		
10	1175	800,5	0,12	0,204		1,40	0,10
20					2,46		
30	1155	782,0	0,31	0,203	2,49	1,47	0,25
40					2,52		
50	1125	764,1	0,77	0,202	2,55	1,54	0,55
70	1085	746,2	1,47	0,201		1,61	1,31
90	1035	724,4	3,01	0,199		1,79	2,69
110	980	703,6	5,64	0,197		1,92	4,98
130	920	685,2	9,81	0,195		1,92	7,86
150	850	653,2	15,9	0,193		1,92	8,94

L'expression de la chaleur latente (kJ/kg) en fonction de la température T(K):

$$L(T) = 654,23 + 4,3956 * T - 8,5436.10^{-3} * T^2 - 1,7968.10^{-6} * T^3 \quad (\text{II-18})$$

L'expression de la pression de vapeur en fonction de la température T(K):

$$\ln(P) = 8,2641 - 0,18785 * T + 7,7686.10^{-4} * T^2 - 8,6669.10^{-7} * T^3 \quad (\text{en bar}) \quad (\text{II-19})$$

L'expression de la chaleur spécifique du liquide en fonction de la température (K):

$$C_{p1}(T) = 2,1167 + 0,23261 * T - 5,0556.10^{-2} * T^2 + 3,9815.10^{-3} * T^3 \quad (\text{II-20})$$

L'expression de la densité du liquide en fonction de la température (K):

$$\rho_1(T) = 917,35 + 4,1898.10^{-3} * T - 1,4679.10^{-3} * T^2 \quad (\text{II-21})$$

II.2.2. Caractéristiques propres à l'éthanol (unités S.I.)

Les caractéristiques thermophysiques de l'éthanol sont illustrées dans le tableau II-3. L'enthalpie et le coefficient de dilatation volumique sont calculés à partir de l'équation II-16 et II-17.

Tableau II-3. Caractéristiques thermophysiques de l'éthanol

Temp (°C)	Chaleur latente (kJ/kg)	Densité liquide (kg/m ³)	Densité vapeur (kg/m ³)	Conductivité du liquide (W/m°C)	Chal.massi. liquide C ₁ (kJ/kg°C)	Chal.spéc. vapeur C _v (kJ/kg°C)	Pression de vapeur (Bar)
-50					1,884		
-30	939,4	825,0	0,02	0,177		1,25	0,01
-10	928,7	813,0	0,03	0,173		1,31	0,02
0					2,303		
10	904,8	798,0	0,05	0,170		1,37	0,03
20					2,470		
30	888,6	781,0	0,38	0,168		1,44	0,10
40					2,721		
50	872,3	762,2	0,72	0,166	2,805	1,51	0,29
70	858,3	743,1	1,32	0,165		1,58	0,76
80					2,981		
90	832,1	725,3	2,59	0,163		1,65	1,43
110	768,6	704,1	5,71	0,160		1,72	2,66
120					3,806		
130	734,4	678,7	9,25	0,159		1,78	4,30

L'expression de la chaleur latente en fonction de la température:

$$L(T) = 1696,537 - 3,695 * T - 9,98443.10^{-3} * T^2 + 7,889.10^{-5} * T^3 - 1,1428.10^{-7} * T^4 \quad (\text{II-22})$$

L'expression de la pression saturante en fonction de la température:

$$\ln P = 41,782 - 0,51221 * T + 1,7783.10^{-3} * T^2 - 1,8758.10^{-6} * T^3 \quad (\text{en bar}) \quad (\text{II-23})$$

L'expression de la chaleur spécifique du liquide en fonction de la température:

$$C_1(T) = 3,309 - 0,0154 * T + 4,241.10^{-5} * T^2 \quad (\text{II-24})$$

L'expression de la conductivité du liquide en fonction de la température:

$$K_1(T) = 0,37290 - 1,6671.10^{-3} * T + 4,6405.10^{-6} * T^2 - 4,5244.10^{-9} * T^3 \quad (\text{II-25})$$

L'expression de la densité du liquide:

$$\rho_1(T) = 884,04 + 0,16590 * T - 1,6688.10^{-3} * T^2 \quad (\text{II-26})$$

L'expression de la densité de la vapeur en fonction de la température:

$$\rho_v(T) = -111,79 + 1,1962 * T - 4,2575.10^{-3} * T^2 + 5,0484.10^{-6} * T^3 \quad (\text{II-27})$$

II.2.3. Caractéristiques propres à l'ammoniac (unités S.I.)

Le tableau II-4 présente les caractéristiques thermophysiques de l'ammoniac.

L'expression de la chaleur latente en fonction de la température:

$$L(T) = -9432,6 + 163,62 * T - 0,90121 * T^2 + 2,1663.10^{-3} * T^3 - 1,9595.10^{-6} * T^4 \quad (\text{II-28})$$

L'expression de la pression saturante en fonction de la température:

$$\ln P = -17,124 + 9,7469 \cdot 10^{-2} * T - 1,0829 \cdot 10^{-4} * T^2 \quad (\text{en bar}) \quad (\text{II-29})$$

L'expression de la chaleur spécifique du liquide en fonction de la température:

$$C_1(T) = 0,99776 - 4,3551 \cdot 10^{-3} * T + 8,750 \cdot 10^{-6} * T^2 \quad (\text{II-30})$$

L'expression de la densité du liquide en fonction de la température:

$$\rho_1(T) = 1897,3 - 11,815 * T + 4,0375 \cdot 10^{-2} * T^2 - 5,1241 \cdot 10^{-5} * T^3 \quad (\text{II-31})$$

Tableau II-4. Caractéristiques thermophysiques de l'ammoniac

Temp (°C)	Chaleur latente (kJ/kg)	Densité liquide (kg/m ³)	Densité vapeur (kg/m ³)	Conductivité du liquide (W/m°C)	Chal.massi. liquide C _l (kJ/kg°C)	Chal.massi. vapeur C _v (kJ/kg°C)	Pression de vapeur (Bar)
-60	1434	714,4	0,03	0,294		2,050	0,27
-40	1384	690,4	0,05	0,303		2,075	0,76
-20	1338	665,5	1,62	0,304	0,456	2,100	1,93
0	1263	638,6	3,48	0,298	0,461	2,125	4,24
20	1187	610,3	6,69	0,286	0,473	2,150	8,46
40	1101	579,5	12,00	0,272		2,160	15,34
60	1026	545,2	20,49	0,255		2,180	29,8
80	891	505,2	34,13	0,235		2,210	40,9
100	699	455,1	54,92	0,212		2,260	63,12
120	428	374,4	113,16	0,184		2,292	90,44

II.2.4. Caractéristiques propres à l'eau (unités S.I.)

Les caractéristiques thermiques propres à l'eau sont illustrées dans le tableau II-5.

L'expression de la chaleur latente en fonction de la température :

$$L(T) = 3164,3 - 2,4237 * T \quad (\text{II-32})$$

L'expression de la pression en fonction de la température:

$$\ln P = 14,02734 - \frac{5214,906}{T} \quad (\text{en bar}) \quad (\text{II-33})$$

L'expression de la chaleur spécifique du liquide en fonction de la température:

$$C_1(T) = 17,795 - 0,12511 * T + 3,8137.10^{-4} * T^2 - 3,8542.10^{-7} * T^3$$

(II-34)

Tableau II.5. Caractéristiques thermophysiques de l'eau

Temp (°C)	Chaleur latente (kJ/kg)	Densité liquide (kg/m ³)	Densité vapeur (kg/m ³)	Coeff. dilatation 10 ⁴ .(1/°C)	Conduc. liquide (W/m°C)	Chal.massi. liquide C ₁ (kJ/kg°C)	Pression de vapeur (Bar)
0	2500,7	999,8	0,00484		0,558	4,220	0,006107
5	2489,0	999,9	0,00679		0,568		0,008719
10	2477,3	999,6	0,00940	0,95	0,577		0,012271
15	2465,6	999,0	0,01282		0,587		0,017041
20	2453,4	998,2	0,01729	2,1	0,597	4,183	0,023369
25	2771,7	997,2	0,02304		0,606		0,031666
30	2730,0	995,6	0,03037	3,0	0,615		0,042413
35	2418,3	993,9	0,03962		0,624		0,056221
40	2406,1	992,2	0,05115	3,9	0,633	4,178	0,073746
45	2394,0	990,2	0,06544		0,640		0,095820
50	2382,3	988,0	0,08306	4,6	0,647		0,123348
55	2370,1	985,7	0,1044		0,652		0,1573967
60	2358,0	983,2	0,1302	5,3	0,658	4,191	0,1991731
65	2345,4	980,5	0,1613		0,663		0,2500696
70	2333,3	977,7	0,1982	5,8	0,668		0,3116553
75	2320,7	974,8	0,2420		0,671		0,3854994
80	2308,2	971,8	0,2934	6,3	0,673	4,199	0,4735631
85	2295,6	968,6	0,3536		0,676		0,5780040
90	2282,6	965,3	0,4235	7,0	0,678		0,7010774
95	2269,7	961,9	0,5045		0,680		0,8452352

L'expression de la densité du liquide en fonction de la température:

$$\rho_1(T) = 745,94 + 1,9294 * T - 3,6512.10^{-3} * T^2$$

(II-35)

L'expression de la densité de la vapeur d'eau en fonction de la température:

$$\rho_v(T) = -17,851 + 0,18624 * T - 6,4973.10^{-4} * T^2 + 7,5853.10^{-7} * T^3$$

(II-36)

L'expression de la dilatation thermique de l'eau en fonction de la température:

$$\alpha(T) = (-61,260 + 0,3346 * T - 4,0476.10^{-4} * T^2) * 10^{-4} \quad (\text{II-37})$$

CHAPITRE III

MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES CYCLES ET DES MACHINES

III.1. Introduction

L'étude de machine à froid à adsorption solide est un sujet en plein essor. PLANK a commencé à faire des recherches en 1900. Beaucoup de chercheurs travaillent avec différents couples. Des prototypes sont construits et ont fonctionné dans les laboratoires. Beaucoup de résultats expérimentaux sont présentés dans la littérature. Comme nous l'avons montré sur les tableaux I.1 et I.2, les caractéristiques de quelques réalisations de machines frigorifiques à adsorption solide sont différentes. Il manque toutefois des travaux sur la comparaison des couples, et sur une modélisation complète et précise du $COP_{\text{intrinsèque}}$. Avec celle-ci comme référence, une comparaison de différents modèles du $COP_{\text{intrinsèque}}$ existant dans la littérature est aussi un travail indispensable pour le développement de ces recherches.

Dans ce chapitre, nous proposons ici un examen critique des couples potentiels, selon un critère de $COP_{\text{intrinsèque}}$, en utilisant comme modèle d'adsorption l'approche proposée par DUBININ-RADUSKEVITCH qui apparaît la plus adaptée à la description de l'adsorption. L'examen des données bibliographiques et expérimentales rapportées ici conduit à la synthèse d'une soixantaine de travaux, faisant apparaître particulièrement quatre modèles d'adsorption: deux modèles phénoménologiques: DUBININ-RADUSKEVITCH, DUBININ-ASTRAKHOV, deux modèles cinétiques: LANGMUIR, BRUNAUER-EMETT-TELLER. Quinze adsorbants (12 charbons actifs, 3 zéolithes) et quatre adsorbats (méthanol, éthanol, eau et ammoniac) ont été retenus pour cette étude.

Les résultats des calculs informatisés relatifs à 19 couples sont présentés et étudiés. Il ressort de cette étude que le $COP_{\text{intrinsèque}}$ est le critère le mieux adapté à la comparaison des couples utilisables, parce qu'il n'intègre pour un cycle donné que l'influence des caractéristiques thermophysiques des couples, indépendamment de la configuration de la machine correspondante. Pour les couples étudiés, il en résulte l'existence d'un couple qui a un $COP_{\text{intrinsèque}}$ maximum.

La modélisation du $COP_{\text{intrinsèque}}$ est faite selon toutes sortes de simplifications décrites par différents chercheurs. Chacune de ces simplifications amène des erreurs. Laquelle est la plus proche du calcul exact? Comment faire le calcul du $COP_{\text{intrinsèque}}$ en modélisation

précise? Les travaux nécessaires n'existent pas jusqu'à maintenant dans la littérature. Dans ce chapitre, nous proposons une modélisation thermodynamique précise pour calculer le $COP_{\text{intrinsèque}}$ et la masse adsorbée dans différentes conditions ainsi que la masse cyclée dans le système. Puis en prenant ces calculs précis comme référence, une étude comparative a été faite avec différents modèles. Les écarts provoqués par les diverses simplifications sont comparés .

III.2. Les modèles thermodynamiques d'adsorption

III.2.1. Introduction

Les forces d'interaction, qui donnent naissance à l'adsorption, entre le solide et les molécules de l'adsorbat, peuvent prendre deux formes différentes: physique et chimique. Dans notre cas, l'adsorption est plutôt physique, c'est-à-dire qu'elle met en jeu une liaison de VAN DER WAALS.

La modélisation des phénomènes de sorption a été conduite avec deux types de modèles:

- les modèles cinétiques;
- les modèles phénoménologiques;

Les modèles des isothermes d'adsorption les plus classiques sont l'isotherme de LANGMUIR et de B.E.T. qui sont des modèles cinétiques; l'isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D.R.) et DUBININ-ASTAKHOV (D.A.) qui sont les modèles phénoménologiques.

III.2.2. Approches théoriques des isothermes de sorption

Le volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant dépend de la température de l'isotherme, de la pression de vapeur de l'adsorbat et de la nature des liaisons adsorbat-adsorbant du couple utilisé.

Si ω est le volume adsorbé, P_v la pression de vapeur de l'adsorbat et T_R la température de l'adsorbant isotherme

$$\omega = (P_v, T_R, \text{adsorbant, adsorbat})$$

Pour un couple donné, la capacité d'adsorption, à la température T_R de l'isotherme, s'exprime par:

$$\omega = f(P_v)_{T_R \text{ couple}}$$

De plus, si cette température est inférieure à la température critique de l'adsorbat, la dernière relation s'utilise généralement sous la forme:

$$\omega = f\left(\frac{P_v}{P_s}\right) T_R \text{ couple}$$

P_s étant la pression de saturation de la vapeur à la température T_R l'adsorbant.

III.2.3. Les modèles cinétiques

III.2.3.1. Isotherme de LANGMUIR [R. BOUSSEHAIN(1986)]

Le postulat de base de LANGMUIR est, qu'à l'équilibre dynamique d'adsorption, le nombre de molécules condensées par seconde sur une surface est égal au nombre de molécules évaporées dans le même temps. Chaque site énergétique contient une molécule adsorbée, tous les sites sont énergétiquement équivalents et il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est alors:

$$\frac{m}{m_m} = \frac{k P_v}{1 + k P_v} \quad (\text{III-1})$$

où m_m est la quantité d'adsorbat nécessaire pour former une couche monomoléculaire et k la constante d'équilibre d'adsorption.

III.2.3.2. Isotherme de B.E.T.[R. BOUSSEHAIN(1986)]

Basée sur l'hypothèse que l'adsorbant est recouvert de couches multimoléculaires d'adsorbat, BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.) ont utilisé le postulat de base de LANGMUIR en supposant de plus que:

- a) La chaleur d'adsorption dégagée à chaque couche, **exceptée la monocouche**, est égale à la chaleur molaire de condensation ;
- b) Excepté pour la monocouche, les conditions d'évaporation - condensation à la surface libre, sont identiques;
- c) A la pression de saturation, l'adsorption est entièrement due à la condensation capillaire.

L'isotherme d'adsorption est classée en cinq types d'après les courbes indiquant la quantité de vapeur ou de gaz adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression

relative à température constante donnée [R. BOUSSEHAIN(1986)] . L'équation B.E.T. applicable à l'isotherme du type II est finalement :

$$\frac{\omega}{\omega_m} = \frac{m}{m_m} = \frac{C_B \frac{P_v}{P_s}}{\left(1 - \frac{P_v}{P_s}\right) \left(1 + \left(C_B - 1\right) \frac{P_v}{P_s}\right)} \quad (\text{III-2})$$

avec C_B la constante de BET .

III.2.4. Modèle phénoménologique

III.2.4.1. Théorie du potentiel d'adsorption de POLANYI

En supposant que le gaz est parfait, que le film d'adsorbat formé à la surface du solide est incompressible et que l'énergie de formation de la surface liquide est négligeable devant l'énergie d'adsorption, POLANYI a introduit le potentiel d'adsorption.

Le potentiel d'adsorption réversible et isotherme est défini comme étant égal à l'écart d'énergie libre correspondant au travail effectué par les forces d'adsorption pour faire passer une molécule d'adsorbat de la phase gazeuse sous pression de saturation P_s à la phase adsorbée sous la pression d'équilibre d'adsorption P_v à la même température T_R .

$$\varepsilon = R T_R \ln \left(\frac{P_s}{P_v} \right) \quad (\text{III-3})$$

Le potentiel d'adsorption est supposé satisfaire:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T_R} \right)_{\omega} = 0 \quad (\text{III-4})$$

III.2.4.2. Equation de DUBININ- -RADUSHKEVICH

DUBININ et Coll [R. BOUSSEHAIN(1986)] ont développé la notion de remplissage volumique lors de l'adsorption des gaz sur des adsorbants microporesux. Cette approche suppose deux hypothèses principales:

a) Le taux de remplissage ϑ est fonction de ε :

$$\vartheta = \frac{\omega}{\omega_0} = f\left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right) \quad (\text{III-5})$$

où β est le coefficient d'affinité.

Il découle de la relation précédente (III-5) que pour différents adsorbats sur le même adsorbant, on trouve que le rapport $(\varepsilon^1 / \varepsilon^2)_{\vartheta}$ est constant pour toute paire d'adsorbat dans la zone d'invariance de la caractéristique avec la température ce que confirme l'expérience.

b) La distribution des pores de l'adsorbant étant supposée Gaussienne, l'équation de la courbe caractéristique proposée par DUBININ et RADUSHKEVICH est du type:

$$\vartheta = \exp\left(-k \left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right)^2\right) \quad (\text{III-6})$$

appelée équation D.R.; k est un paramètre qui régit l'étalement de la distribution des pores et est caractéristique de la structure de l'adsorbant.

III.2.4.3. L'équation de DUBININ - ASTAKHOV (D.A.)

DUBININ et ASTAKHOV ont proposé une forme plus générale de l'équation d'adsorption basée sur une distribution des pores du type de WEIBUL [R. BOUSSEHAIN(1986)] plutôt que sur la distribution Gaussienne:

$$\vartheta = \exp\left(-\left(\frac{\varepsilon}{\beta E_0}\right)^n\right) \quad (\text{III-7})$$

n est un nombre réel de petite valeur. RAND et COLL [5] proposent des valeurs de n variant de 1 à 1,8 pour les charbons actifs; dans le cas de la zéolithe, DUBININ [R. BOUSSEHAIN(1986)] propose des valeurs n de 3 à 6. E_0 est caractéristique de l'énergie libre d'adsorption de la vapeur de référence, usuellement du benzène:

$$\vartheta = \exp\left(-\left(\left(\frac{R T_R}{\beta E_0}\right) \ln\left(\frac{P_s}{P_v}\right)\right)^n\right) \quad (\text{III-8})$$

L'équation D.R. apparaît alors comme un cas particulier de l'équation DUBININ-ASTAKHOV pour $n=2$.

III.3. Description du cycle

Le schéma de fonctionnement de la machine à adsorption est présenté dans le chapitre I (figure I.1). On ne considère ici que le cycle intermittent représenté sous forme équivalente dans un diagramme masse totale dans le générateur - température (Figure III-1). L'approche développée est une approche purement thermostatique.

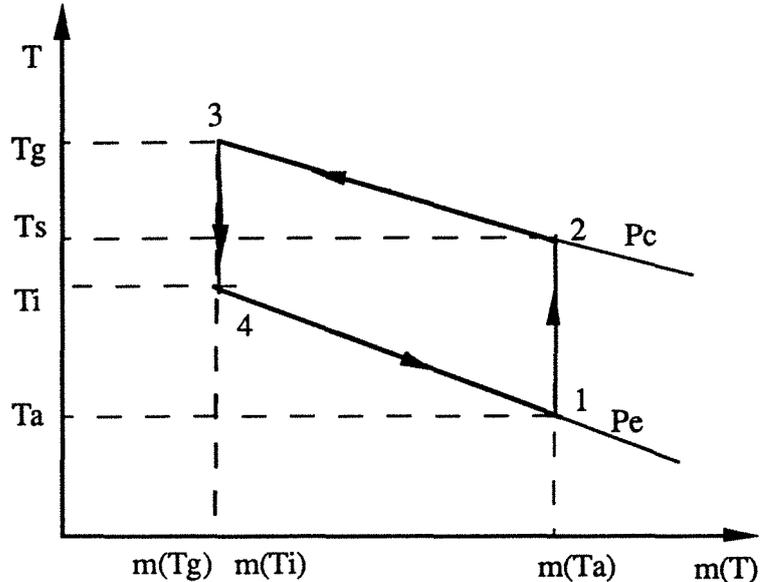


Figure III.1. Diagramme température-masse adsorbée du générateur

- Du point 1 au point 2, l'adsorbat est chauffé, toutes les vannes sont fermées. La transformation correspondante est une transformation isostérique:

$$\begin{aligned} M_1 &= m(T_a) + m_v(T_a, P_e) \\ &= M_2 = m(T_s) + m_v(T_s, P_c) \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

$M_1, M_2,$ masse totale dans le générateur respectivement au point 1 et point 2
 $m(T_a), m(T_s),$ masses adsorbées respectivement à T_a et T_s
 $m_v(T_a, P_e), m_v(T_s, P_c),$ masses de vapeur respectivement à (T_a, P_e) et (T_s, P_c)

- Du point 2 au point 3, l'ouverture de la vanne entre le générateur et le condenseur, étant supposée instantanée en 2, le chauffage se poursuit et la désorption s'accomplit jusqu'au point 3. Alors la masse adsorbée dans le générateur est minimale:

$$M_3 = m(T_g) + m_v(T_g, P_c) \quad (\text{III-10})$$

On en déduit la masse d'adsorbat condensée M_c qui est identique à la masse cyclée:

$$M_c = M_2 - M_3 = M_1 - M_3 \quad (\text{III-11})$$

- Du point 3 au point 4, le générateur est refroidi jusqu'à (T_i, P_e) avec les vannes fermées de sorte que:

$$M_3 = M_4 \quad (\text{III-12})$$

- Du point 4 au point 1; au point 4 du cycle, on suppose que la vanne entre le générateur et l'évaporateur est ouverte instantanément à l'équilibre de pression dans l'évaporateur et le générateur; puis la vanne de laminage est ouverte pour produire l'effet utile recherché dans l'évaporateur. Lors de la détente isenthalpique, une fraction du liquide est vaporisée, de sorte que la température du mélange liquide vapeur produit est T_e .

La masse de liquide restante M_l vaut alors:

$$M_l = (1-x) M_c \quad (\text{III-13})$$

x , titre massique en vapeur du mélange.

M_c est composée de liquide et de vapeur après la vanne de détente:

$$M_c = xM_c + (1-x)M_c = M_l + M_v(T_e, P_e)$$

L'évaporation de la masse M_v est nécessaire pour refroidir la masse cyclée M_c de la température T_c à la température T_e .

$$h_l(T_c, P_c) = xh_v(T_e, P_e) + (1-x)h_l(T_e, P_e)$$

$$x = \frac{h_l(T_c, P_c) - h_l(T_e, P_e)}{h_v(T_e, P_e) - h_l(T_e, P_e)} \quad (\text{III-14})$$

$h_l(T_i, P_i)$, $h_v(T_i, P_i)$, enthalpie spécifique du liquide et de la vapeur au point (T_i, P_i) .

L'effet utile de réfrigération H_1 est déduit des considérations précédentes par :

$$H_1 = (h_v(T_e, P_e) - h_l(T_e, P_e)) (1-x) M_c \quad (\text{III-15})$$

III.4 Première approche du coefficient de performance intrinsèque

III.4.1. Définition du coefficient de performance intrinsèque

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

$$\text{COP}_i = \frac{H_1}{H_2 + H_3 + H_4} \quad (\text{III-16})$$

H_1 , effet utile de réfrigération

H_2 , chaleur latente de désorption

H_3 , chaleur sensible de l'adsorbat

H_4 , chaleur sensible de l'adsorbant

Il est apparu dans le paragraphe précédent que H_1 dépend de la masse cyclée ainsi que la masse adsorbée. H_2 et H_3 sont calculés à partir de la masse adsorbée. Ainsi il est nécessaire de disposer d'un modèle pour calculer cette quantité.

III.4.2. Modèle d'adsorption choisi

De nombreux modèles ont été présentés dans le paragraphe III.2. Un examen approfondi [R. E. CRITOPH(1988)] de ceux-ci a amené à choisir le modèle phénoménologique de DUBININ-RADUSKEVITCH qui semble le mieux adapté au problème posé. Ce modèle exprime le taux de remplissage ϑ , ou volume réduit de vapeur adsorbée en fonction du potentiel de POLANYI:

$$\vartheta = \frac{\omega}{\omega_0} = \exp \left(-k \left(\frac{\varepsilon}{\beta} \right)^2 \right) \quad (\text{III-17})$$

avec ε , potentiel de POLANYI, $\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P}$, P_0 est la pression de vapeur saturante du fluide à la température T ; P est la pression de vapeur existant à l'interface solide-vapeur à laquelle correspond une température d'équilibre liquide-vapeur T_0 .

ω_0 , volume maximum adsorbable supposé constant

k , constante caractéristique du solide adsorbant. C'est un paramètre qui régit l'étalement de la distribution des pores et est caractéristique de la structure de l'adsorbant. Plus le charbon actif a de micropores, plus la valeur de k est petite.

β , le coefficient d'affinité, qui est fonction de l'adsorbat seulement.

III.4.3. Expression de la masse adsorbée en fonction des températures

Par application de la relation de CLAPEYRON:

$$L(T) = -R \frac{\partial \ln P}{\partial \frac{1}{T}} \quad (\text{III-18})$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \int_T^{T_0} \frac{L(T)}{RT^2} dT$$

T_0 , la température de vapeur qui correspond à la pression saturante P

P_0 , la pression saturante correspondant à la température T

Si (P_0, T) et (P, T_0) sont les conditions thermodynamiques respectives à l'équilibre de pression de saturation dans le générateur et dans l'évaporateur ou condenseur, dans l'hypothèse où $L_m(T, T_0)$, la chaleur latente moyenne entre T et T_0 , peut être considérée comme indépendante de la température T (loin de la température critique), la relation de CLAPEYRON fournit alors l'expression de la chaleur latente moyenne:

$$L_m(T, T_0) = -R \frac{\ln \frac{P_0}{P}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} \quad (\text{III-19})$$

Au point de l'espace d'adsorption auquel il est associé, le potentiel ϵ d'adsorption réversible et isotherme est défini comme étant le travail effectué par les forces d'adsorption pour faire passer une molécule d'adsorption de la phase gazeuse sous la pression P_0 jusqu'au point sous la pression d'équilibre P à la température T .

Cette quantité est donnée par la relation:

$$\epsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (\text{III-20})$$

La pression P , à une température donnée, ne peut être supérieure à la pression de vapeur saturante P_0 , ce qui implique que ϵ est toujours positive.

Ainsi, ϵ peut s'exprimer par:

$$\epsilon = L_m(T, T_0) \frac{T - T_0}{T_0} \quad (\text{III-21})$$

Il découle facilement des expressions précédentes que la masse adsorbée s'exprime comme une fonction simple de T :

$$m(T) = m_{\max} \exp\left(-D L_m^2(T, T_0) \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^2\right) \quad (\text{III-22})$$

avec $D = \frac{k}{\beta^2}$

Si $V(T)$ représente le volume occupé par la phase adsorbée à la température T , α , le coefficient de dilatation volumique de cette même phase supposé constant, il vient par rapport à une température de référence T_{ref} :

$$V(T) = V(T_{ref}) \exp(\alpha (T - T_{ref})) \quad (III-23)$$

$$\rho = \rho(T_{ref}) \exp(-\alpha (T - T_{ref})) \quad (III-24)$$

Cette expression donne le volume adsorbé en fonction d'un volume V_{ref} correspondant à la température de référence. Le coefficient α ainsi que la densité sont pris égaux à ceux du liquide.

En combinant III-22 et III-24, on obtient une expression de la masse adsorbée $m(T)$ en fonction de la masse maximum $m_{max}(T_{ref})$, susceptible d'être adsorbée à la température de référence et en fonction de la température T du solide et T_0 du liquide.

ainsi

$$m(T) = \omega_0 \rho(T_{ref}) \exp\left(-\alpha (T - T_{ref}) - D L_m^2(T, T_0) \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^2\right)$$

Alors nous avons cette expression de la masse adsorbée :

$$m(T) = m_{max}(T_{ref}) \exp\left(-\alpha (T - T_{ref}) - D L_m^2(T, T_0) \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^2\right) \quad (III-25)$$

Dans les conditions de fonctionnement correspondant à une machine tritherme, la température d'adsorption T_a reste voisine de la température de condensation T_c . Aussi T_a est choisie comme température de référence T_{ref} . L'expression de la masse adsorbée devient alors:

$$m(T) = m_{max}(T_a) \exp\left(-\alpha (T - T_a) - D L_m^2(T, T_0) \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^2\right) \quad (III-26)$$

III.4.4. Bilan d'enthalpie à l'évaporateur

D'après l'expression de III-11 et III-15, on a :

$$\begin{aligned}
H_1 &= L(T_e) (1-x) \left((m(T_a) + m_v(T_a)) - (m(T_g) + m_v(T_g)) \right) \\
&= L(T_e) (1-x) \left((m(T_a) - m(T_g)) + (m_v(T_a) - m_v(T_g)) \right)
\end{aligned} \tag{III-27}$$

Au point 1, $T_0 = T_e$, $T = T_a$, $P = P_e$:

$$m(T_a) = m_{\max}(T_a) \exp \left(-D L_m^2(T_a, T_e) \left(\frac{T_a - T_e}{T_e} \right)^2 \right) \tag{III-28}$$

Au point 3, $T_0 = T_c$, $T = T_g$, $P = P_c$:

$$m(T_g) = m_{\max}(T_a) \exp \left(-\alpha(T_g - T_a) - D L_m^2(T_g, T_c) \left(\frac{T_g - T_c}{T_c} \right)^2 \right) \tag{III-29}$$

Puis nous avons l'effet utile de réfrigération:

$$H_1 = L(T_e) (1-x) m_{\max}(T_a)$$

$$\begin{aligned}
& \left(\exp \left(-D L_m^2(T_a, T_e) \left(\frac{T_a - T_e}{T_e} \right)^2 \right) - \exp \left(-\alpha(T_g - T_a) - D L_m^2(T_g, T_c) \left(\frac{T_g - T_c}{T_c} \right)^2 \right) \right) \\
& + L(T_e) (1-x) (m_v(T_a, P_e) - m_v(T_g, P_c))
\end{aligned} \tag{III-30}$$

$$\text{et } m_v(T_a, P_e) = \frac{P_e V_g M}{R T_a}, \quad m_v(T_g, P_c) = \frac{P_c V_g M}{R T_g}$$

M est la masse molaire de l'adsorbat.

III.4.5. Bilan correspondant à la désorption

La désorption se produit sur le trajet des points 1-2-3 auxquels correspondent respectivement les températures du générateur T_a , T_s et T_g . Q_{is} est la chaleur latente de désorption qui représente la quantité d'énergie nécessaire pour désorber l'unité de masse d'adsorbat. La quantité d'énergie nécessaire pour désorber la masse $(m(T_a) - m(T_g))$ est H_2 :

$$H_2 = \int_{m(T_a)}^{m(T_g)} Q_{is} dm \quad (\text{III-31})$$

Pour calculer H_2 , il faut déterminer l'expression de Q_{is} et exprimer dm à partir de dT . Q_{is} est obtenu classiquement par dérivation du potentiel de POLANYI à masse constante:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

Par différentiation par rapport à la température T à la masse adsorbée constante, il vient:

$$\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_m = R \ln \frac{P_0}{P} \Big|_m + R T \frac{\partial \ln P_0}{\partial T} \Big|_m - R T \frac{\partial \ln P}{\partial T} \Big|_m \quad (\text{III-32})$$

Compte tenu des définitions de Q_{is} et $L(T)$:

$$L(T) = -R \frac{\partial \ln P_0}{\partial \frac{1}{T}} \Big|_m = R T^2 \frac{\partial \ln P_0}{\partial T} \quad (\text{III-33})$$

$$Q_{is} = -R \frac{\partial \ln P}{\partial \frac{1}{T}} \Big|_m = R T^2 \frac{\partial \ln P}{\partial T} \quad (\text{III-34})$$

$$\varepsilon = R T \ln \frac{P_0}{P} \Big|_m \quad (\text{III-35})$$

En combinant III-32, III-33, III-34 et III-35, on obtient:

$$T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \Big|_m = \varepsilon(T) + L(T) - Q_{is} \quad (\text{III-36})$$

$$Q_{is} = L(T) + \varepsilon(T) - T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (\text{III-37})$$

Noter qu'il y a trois sortes de chaleurs latentes:

- $L(T_e)$ - chaleur latente à la température T_e
- $L(T, T_0)$ - chaleur latente moyenne entre T et T_0
- $L(T)$ - chaleur latente qui est fonction de la température T

D'autre part, en prenant le logarithme de l'équation D.R.:

$$\ln m = \ln \omega_0 + \ln \rho - D \varepsilon^2 \quad (\text{III-38})$$

Par différentiation par rapport à la température T à masse adsorbée constante, il vient:

$$\left. \frac{\partial \ln m}{\partial T} \right|_m = \left. \frac{\partial \ln \omega_0}{\partial T} \right|_m + \left. \frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right|_m - 2D \varepsilon \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_m \quad (\text{III-39})$$

$$\left. \frac{\partial \ln m}{\partial T} \right|_m = 0$$

Avec l'hypothèse de DUBININ:

$$\left. \frac{\partial \ln \omega_0}{\partial T} \right|_m = 0$$

$$\left. \frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right|_m = - \left. \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right|_m = - \alpha(T) \quad (\text{III-40})$$

L'expression III-39 se simplifie sous la forme:

$$\alpha(T) = -2D \varepsilon \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_m \quad (\text{III-41})$$

$$\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_m = - \frac{\alpha(T)}{2D\varepsilon} \quad (\text{III-42})$$

En conséquence, III-37 devient:

$$Q_{is} = L(T) + \varepsilon(T) + \frac{\alpha(T) T}{2 D \varepsilon} \quad (\text{III-43})$$

D'après l'expression III-26, on a:

$$dm(T) = m_{\max}(T_a) \exp\left(-\alpha(T-T_a) - D L_m^2(T, T_0) \left(\frac{T-T_0}{T_0}\right)^2\right) * \\ \left(-\alpha - 2 D L_m^2(T, T_0) \left(\frac{T-T_0}{T_0^2}\right)\right) dT \quad (\text{III-44})$$

L_m supposée constante sur (T, T_0) .

Du point 1 au point 2 (de T_a à T_s), $dm = 0$, du point 2 au point 3 (de T_s à T_g), $T_0 = T_c$:

$$H_2 = \int_{T_s}^{T_g} \left(L(T) + L_m(T, T_c) \frac{T-T_c}{T_c} + \frac{\alpha}{2 D L_m(T, T_c)} \frac{T T_c}{T-T_c} \right) * \\ m_{\max}(T_a) \exp\left(-\alpha(T-T_a) - D L_m^2(T, T_c) \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^2\right) * \\ \left(-\alpha - 2 D L_m^2(T, T_c) \left(\frac{T-T_c}{T_c^2}\right)\right) dT \quad (\text{III-45})$$

III.4.6 Energie correspondant à la chaleur sensible du fluide

H_3 est la chaleur nécessaire pour chauffer le fluide de T_a à T_g . On considère que la chaleur spécifique de la masse adsorbée est voisine de celle du liquide. La désorption correspondant au trajet 1-2 et 2-3 s'effectue respectivement à volume constant et à pression constante. Le bilan de chaleur sensible du fluide s'écrit:

$$H_3 = \int_{T_a}^{T_g} C_1 m(T) dT \\ = \int_{T_a}^{T_s} C_1 m(T_a) dT + \int_{T_s}^{T_g} C_1 m(T) dT \quad (\text{III-46})$$

Avec l'expression de la masse, on obtient H_3 en fonction de T :

$$H_3 = \int_{T_a}^{T_s} C_1 m_{\max}(T_a) \exp\left(-D L_m^2(T_a, T_e) \left(\frac{T_a - T_e}{T_e}\right)^2\right) dT + \\ \int_{T_s}^{T_g} C_1 m_{\max}(T_a) \exp\left(-\alpha(T-T_a) - D L_m^2(T, T_c) \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^2\right) dT$$

(III-47)

T_s est calculée par le bilan de matière: $m(T_a) = m(T_s)$:

$$\begin{aligned} & m_{\max}(T_a) \exp\left(-D L_m^2(T_a, T_e) \left(\frac{T_a - T_e}{T_e}\right)^2\right) \\ & = m_{\max}(T_a) \exp\left(-\alpha(T_s - T_a) - D L_m^2(T_s, T_c) \left(\frac{T_s - T_c}{T_c}\right)^2\right) \end{aligned} \quad (\text{III-48})$$

D'après l'équation III-48, nous avons l'expression suivante pour déterminer la température T_s :

$$-D L_m^2(T_a, T_e) \left(\frac{T_a - T_e}{T_e}\right)^2 = -\alpha(T_s - T_a) - D L_m^2 \left(\frac{T_s - T_c}{T_s}\right)^2 \quad (\text{III-49})$$

remarque: Le calcul précédent néglige la chaleur sensible de la phase vapeur dans le réacteur.

III.4.7. Energie correspondant à la chaleur sensible de l'adsorbant:

Si C_m est la capacité calorifique totale moyenne de la masse de l'adsorbant dans l'intervalle de température (T_a, T_g) , alors l'énergie nécessaire pour porter sa température de T_a à T_g est :

$$H_4 = C_m (T_g - T_a) \quad (\text{III-50})$$

Par les équations de H_1 , H_2 , H_3 et H_4 , on peut savoir quelles sont les variables explicites qui influencent le $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$: D , α , ω_0 , P_e , P_c , V_g , T_a , T_c , T_e , T_g , C_1 et C_m etc .

Le $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ du couple est une expression qui intègre la somme des contributions de toutes de ces variables. Les résultats du calcul sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.5. Les résultats du calcul

III.5.1. Introduction

Une recherche extensive des propriétés thermodynamiques de couples adsorbant - adsorbat a été faite dans la littérature [LUO(1989a) et LUO(1989b)] en complément des travaux faits par le présent groupe de recherche. Il en ressort que la soixantaine de publications considérées montre une grande variété d'approche par les modèles, les configurations de cycle et de machine ainsi que les couples. Les comparaisons sont donc nécessaires.

Aussi on résume et compare ici 15 adsorbants (12 charbons actifs, 3 zéolithes), 4 adsorbats (méthanol, éthanol, eau, ammoniac), dans les mêmes conditions et avec le même critère. Les 19 couples examinés sont les suivants:

3 Charbons actifs - Méthanol : $\left(\begin{array}{l} \text{AC40/3 - Méthanol} \\ \text{NORIT RI EXTRA - Méthanol} \\ \text{PICASOLV - Méthanol} \end{array} \right)$

6 Charbons actifs - Ethanol : $\left(\begin{array}{l} \text{AC35/1,8 -Ethanol} \\ \text{AC35/3 -Ethanol} \\ \text{AC30/3 -Ethanol} \\ \text{AC40/3 -Ethanol} \\ \text{NORIT RI EXTRA - Ethanol} \\ \text{PICASOLV - Ethanol} \end{array} \right)$

3 Zéolithes -Ethanol : $\left(\begin{array}{l} \text{Zéolithe NAY - Ethanol} \\ \text{Zéolithe 13X - Ethanol} \\ \text{Zéolithe 5A - Ethanol} \end{array} \right)$

3 Zéolithes - Eau : $\left(\begin{array}{l} \text{Zéolithe NAY - Eau} \\ \text{Zéolithe 13X - Eau} \\ \text{Zéolithe 5A - Eau} \end{array} \right)$

1 Zéolithe - Ammoniac: (Zéolithe 13X - Ammoniac)

3 Charbons - Ammoniac: $\left(\begin{array}{l} \text{Carbon BPL - Ammoniac} \\ \text{Carbon 208C - Ammoniac} \\ \text{Carbon SCZ - Ammoniac} \end{array} \right)$

Durant ces calculs, nous avons pu montrer qu'à la précision maximum de 1% dans le cas le plus défavorable, la masse de vapeur présente dans le générateur peut être négligée.

La variation de température d'évaporateur imposée correspond à l'ensemble des applications envisagées, à savoir congélation, réfrigération, production de glace, climatisation: T_e varie de -60°C à 10°C .

T_a varie de 10°C à 50°C, ce qui correspond aux conditions de températures ambiantes extrêmes sous des climats divers et pour toutes saisons.

T_g varie de 60°C à 150°C, ce qui correspond aux rejets de chaleur courants d'une part et aux possibilités offertes par l'énergie solaire d'autre part.

Les caractéristiques thermophysiques des couples étudiés sont présentées dans le chapitre II. Les caractéristiques en phases d'adsorption et de désorption de ces couples sont montrées sur les tableaux de III-1 à III-4.

Tableau III-1. Caractéristiques en phase d'adsorption et de désorption de méthanol

adsorbant	M_0 (kg/kg)	ω_0 cm^3/g	$D \cdot 10^{-11}$ kg^2/J^2	M_m kg/mol	α 1/K
AC40/3	0,42048	0,5223	3,7289	0,03204	0,00119
NORIT RI EXTRA	0,45044	0,5680	4,4412	0,03204	0,00119
PICASOLV	0,55882	0,6933	3,831	0,03204	0,00119

Tableau III-2. Caractéristiques en phase d'adsorption et de désorption d'éthanol

adsorbant	M_0 (kg/kg)	ω_0 cm^3/g	$D \cdot 10^{-11}$ kg^2/J^2	M_m (kg/mol)	α 1/K
AC35/1,8	0,3471	0,4397	1,6012	0,04607	0,0011
AC35/3	0,2922	0,3701	1,013	0,04607	0,0011
AC30/3	0,27688	0,3507	0,5203	0,04607	0,0011
AC40/3	0,42694	0,5298	2,552	0,04607	0,0011
NORIT RI EXTRA	0,45825	0,5689	2,609	0,04607	0,0011
PICASOLV	0,56907	0,7045	6,9058	0,04607	0,0011
Zéolithe NAY	0,240	0,303	2,72	0,04607	0,0011
Zéolithe 13X	0,261	0,329	1,716	0,04607	0,0011
Zéolithe 5A	0,1988	0,251	1,679	0,04607	0,0011

Tableau III-3. Caractéristiques en phase d'adsorption et de désorption d'eau

adsorbant	M_0 (kg/kg)	ω_0 cm^3/g	$D \cdot 10^{-11}$ kg^2/J^2	M_m kg/mol	α 1/K
Zéolithe NAY	0,313	0,314	0,0166	0,018	0,00018
Zéolithe 13X	0,330	0,331	0,0624	0,018	0,00018
Zéolithe 5A	0,244	0,244	0,0523	0,018	0,00018

Tableau III-4. Caractéristiques en phase d'adsorption et de désorption d'ammoniac

adsorbant	M_0 (kg/kg)	ω_0 cm^3/g	$D \cdot 10^{-11}$ kg^2/J^2	M_m kg/mol	α 1/K
Carbon 208C	0,151	0,248	0,921	0,017	0,0021
Carbon BPL	0,123	0,202	0,866	0,017	0,0021
Carbon SCZ	0,156	0,255	0,846	0,017	0,0021
Zéolithe 13X	0,097	0,158	0,1286	0,017	0,0021

Les résultats énoncés dans ce paragraphe illustrent les tendances dégagées dans les nombreux calculs effectués sur tous ces couples. Les résultats particuliers à quelques couples (les plus significatifs) seront consignés en détail dans ce chapitre.

III.5.2. Variation du $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_g

L'évolution du $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_g a été étudiée pour trois conditions de température T_a fixées ($T_a = 293,15\text{K}$, $303,15\text{K}$ et $313,15\text{K}$) et pour tous les couples. Les exemples de résultats avec le couple Méthanol-AC40/3 sont montrés sur les figures III-2.1, III.2.2 et III.2.3. Les courbes pour tous les couples sont présentées dans l'annexe I.

Tous les résultats obtenus ont montré que:

1) Tous les couples adsorbants - méthanol ou ammoniac, admettent un maximum de $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ pour une température donnée de générateur $T_g(\text{opt})$, tous les autres paramètres étant fixés. $T_g(\text{opt})$ augmente lorsque T_e diminue.

2) Pour les couples adsorbant - éthanol, le $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ est aussi une fonction croissante de T_g . Cette croissance reste cependant relativement faible quand T_g est plus élevée et quand T_a est basse. On remarque sur les figures que si la variation de T_g est plus grande, le $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ admet un maximum léger.

3) Pour les couples adsorbant - eau, le $COP_{\text{intrinsèque}}$ augmente avec T_g de façon plus significative que pour les couples avec éthanol, mais il n'apparaît pas de valeur de $T_g(\text{opt})$.

4) Pour les températures supérieures à $T_g(\text{opt})$, le $COP_{\text{intrinsèque}}$ décroît pour diverses raisons dont les suivantes:

- Q_{is} augmente quand taux de recouvrement ϑ diminue.

- La masse d'alcool disponible dans le générateur étant limitée, au-delà d'une certaine température du générateur correspondant à $\vartheta \approx 0$, le chauffage ne sert plus qu'à augmenter la température de l'adsorbat et de la vapeur sans pour autant obtenir plus de liquide au niveau du condenseur.

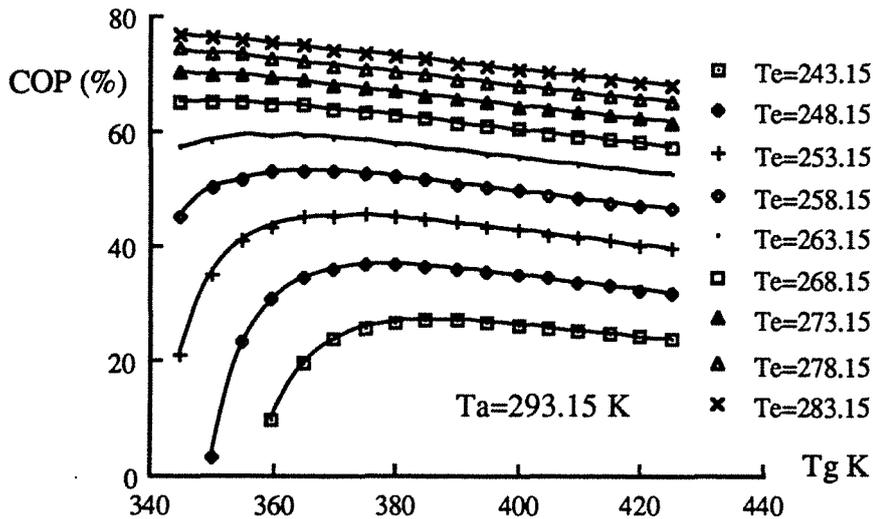


Figure III-2.1 COP_i en fonction de T_g pour Méthanol-AC40/3

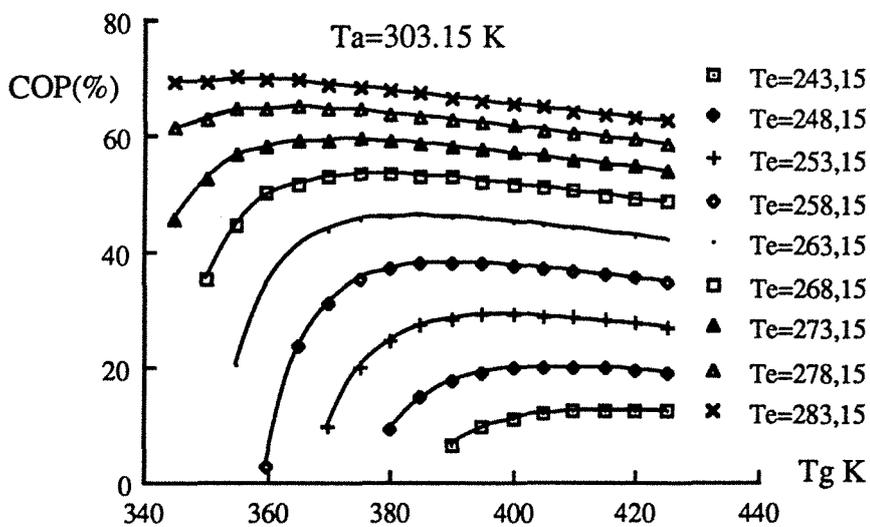


Figure III-2.2 COP_i en fonction de T_g pour Méthanol-AC40/3

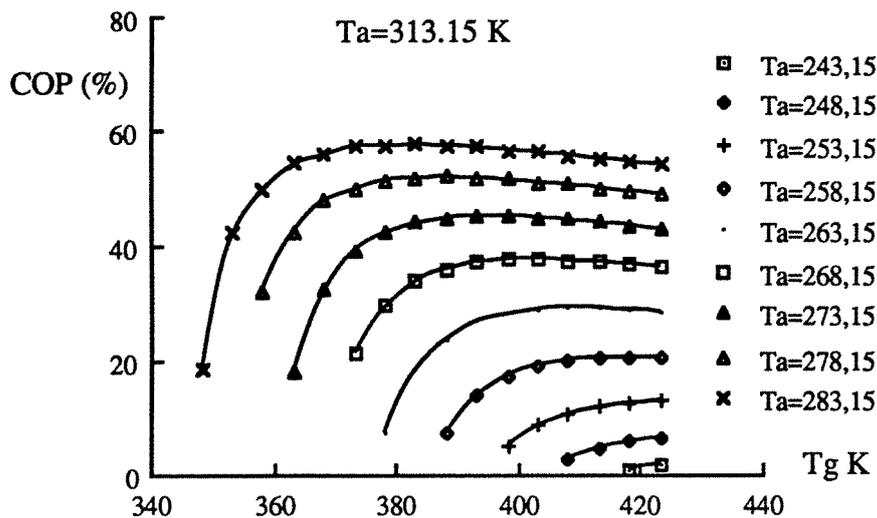


Figure III-2.3 COP_i en fonction de T_g pour Méthanol-AC40/3

III.5.3. Variation de $COP_{intrinsic}$ en fonction de T_e

Sur les figures du paragraphe III-2, on peut remarquer que pour des températures T_a et T_g fixées, le $COP_{intrinsic}$ est une fonction croissante de T_e . Ce résultat s'observe également sur le COP idéal de Carnot définie comme $T_e/(T_a-T_e)$.

En effet, pour un cycle, si T_g et T_a sont fixées, en diminuant T_e , la masse d'alcool utile $m(T_a)-m(T_i)$ va diminuer. Par ailleurs, si on diminue la température régnant dans l'enceinte contenant la charge et l'évaporateur d'une machine réelle, on augmentera le gradient de température de l'enceinte par rapport à l'extérieur et par conséquent, les pertes thermiques, ce qui aura pour effet de diminuer d'autant le rendement global du système. Mais ceci ne figure pas dans le calcul de $COP_{intrinsic}$.

D'autre part, si T_e diminue, la fraction du liquide qui s'évapore au passage de la vanne de détente augmente, de sorte que la température du mélange liquide vapeur baisse. La masse du liquide restante qui s'évapore dans l'évaporateur pour produire du froid diminue. Cela abaisse d'autant le rendement du système.

III.5.4. Variation du $COP_{intrinsic}$ en fonction de T_a

Si on compare les courbes de chaque couple à différentes valeurs de T_a ($T_a = 293,15$, $303,15$, et $313,15$ K respectivement), les figures III-2.1, III-2.2, et III-2.3 montrent, par exemple, que pour un cycle, si T_g et T_e sont fixées, et qu'on diminue T_a , ceci a pour effet

d'augmenter le $COP_{\text{intrinsèque}}$. Cette évolution correspondant sur le diagramme de la figure III-1 à l'augmentation de la masse $m(T_a)$ du générateur correspond au point 1. Par conséquent, $m(T_a) - m(T_g)$ qui représente la quantité de réfrigérant cyclé qui sera accumulée dans le condenseur à la désorption, augmente donc vraisemblablement le COP associé à la machine étudiée.

III.5.5. Variation du maximum de $COP_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_e et T_a

Les figures de III-3 représentent les résultats de calcul avec le couple Méthanol - AC40/3 sur les variations de COP_{max} en fonction de T_e et T_a . Pour les autres couples, les résultats sont présentés dans l'Annexe II. Les points sont obtenus par les méthodes suivantes: en fixant T_a et T_e , on calcule l'évolution du $COP_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_g , on trouve un maximum qui correspond à T_g optimal ($T_g(\text{opt})$). Cela fait un point sur les figures. La discrétisation en T_e permet alors d'obtenir une courbe à T_a fixée. La figure III-3 et les figures de l'annexe II montrent que ce maximum noté COP_{max} diminue quand T_e diminue et augmente quand T_a diminue.

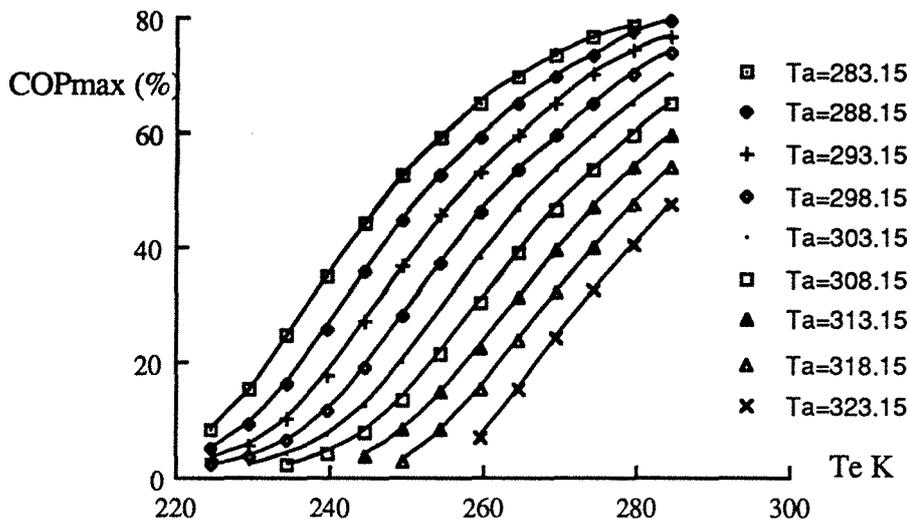


Figure III.3. Evolution de COP_{max} pour le couple Méthanol-AC40/3

III.5.6. Variation de la température optimale du générateur $T_g(\text{opt})$ en fonction de T_e et T_a

Un exemple des résultats de calcul sur la figure III-4 montre l'évolution du $T_g(\text{opt})$ en fonction de T_e et T_a . $T_g(\text{opt})$ est associée au maximum du $COP_{\text{intrinsèque}}$ de couple.

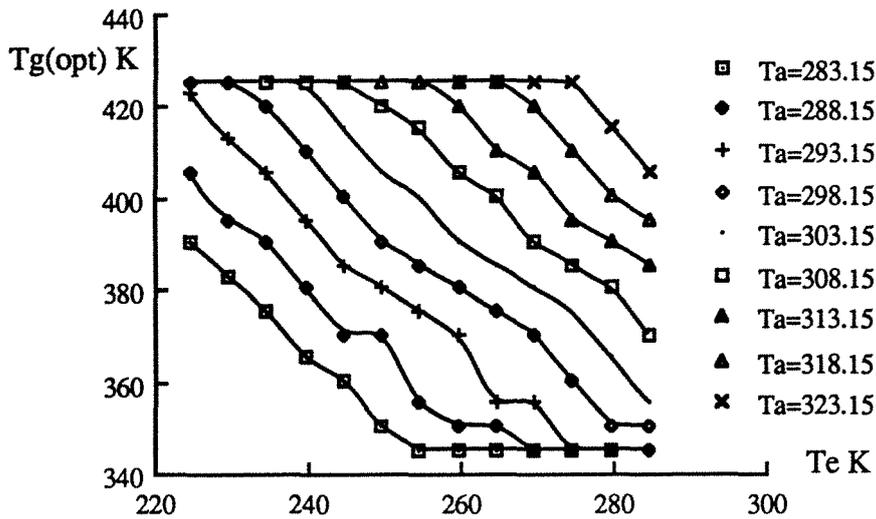


Figure III-4. Evolution de $T_g(\text{opt})$ pour Méthanol - AC40/3

Comme on peut le constater sur la figure, $T_g(\text{opt})$ est une fonction croissante avec T_a et décroissante avec T_e .

III.5.7. Variation de la température seuil T_s en fonction de T_e et T_a

T_s est la température seuil qui marque le début de la désorption. Les figures III-5 à III-7 montrent trois exemples de l'évolution de cette température avec la température de l'évaporateur T_e et avec la température initiale de réacteur T_a (supposé identique à la température du condenseur). T_s baisse quand T_a diminue et augmente quand T_e diminue.

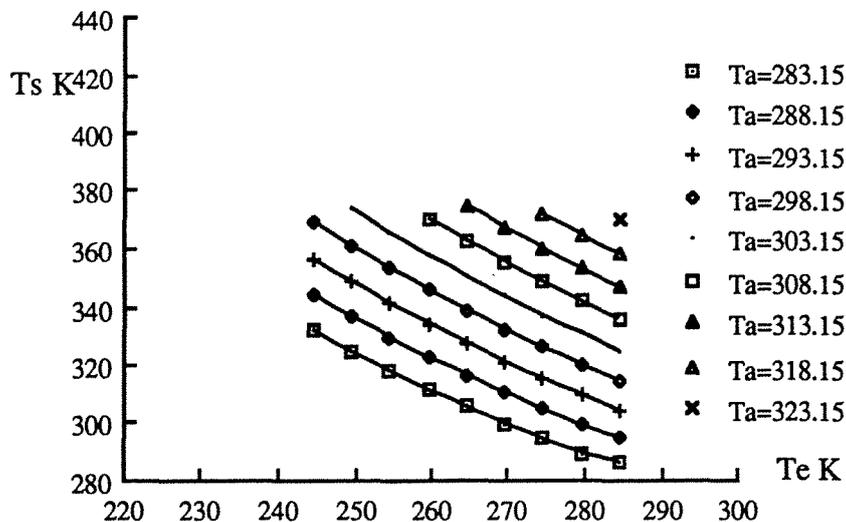


Figure III-5 Evolution de T_s pour le couple Ethanol-AC35/1,8

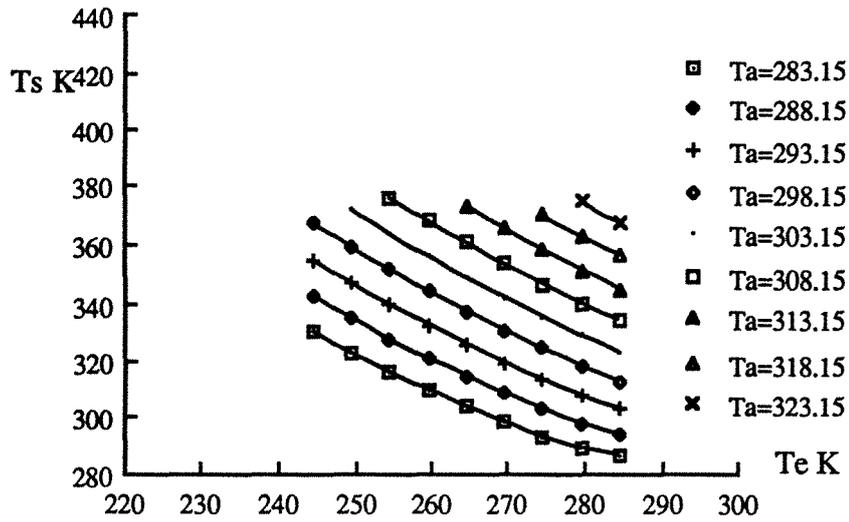


Figure III-6 Evolution de T_s pour le couple Ethanol-AC35/3

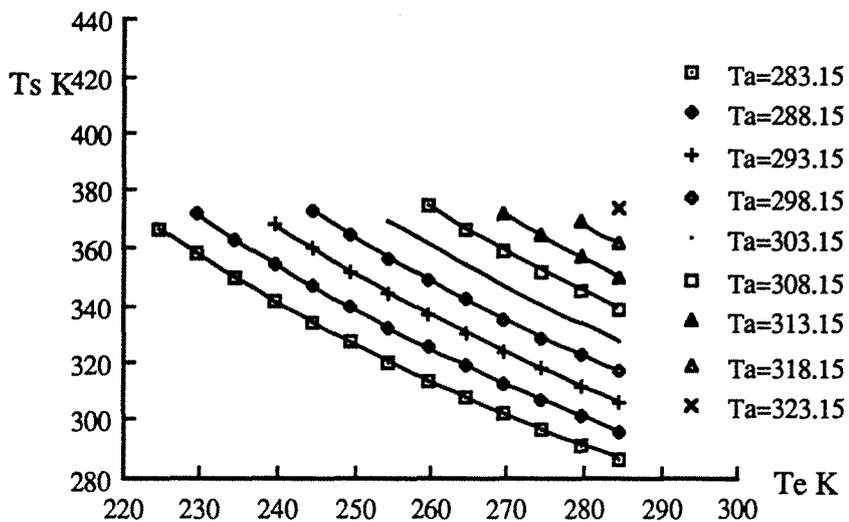


Figure III-7 Evolution de T_s pour le couple Méthanol-AC40/3

Quelques remarques numériques s'imposent (avec le couple Méthanol-AC 40/3 comme exemple) par exemple sur la figure III-7 :

- augmentation de la température de condensation : la comparaison des courbes à $T_a = 293,15\text{K}$ avec $T_a = 303,15\text{K}$ montre qu'une augmentation de T_c (dans les calculs, T_c est supposée identique à T_a) de 10°C entraîne une augmentation de la température seuil T_s de 320K à 324K (à $T_e = 253\text{K}$) et une diminution du COP de $0,435$ à $0,363$.

- diminution de la température d'évaporation : la comparaison de ces courbes montre qu'une diminution de T_e de 5°C (de 268K à 263K) entraîne une augmentation de T_s de $302,6\text{K}$ à $308,2\text{K}$ et une diminution du COP de $0,63$ à $0,57$.

Au point 2 de la figure III-1, la masse du réfrigérant disponible dans le générateur à la fin de la phase d'adsorption s'écrit:

$$m(T_a) = m_{\max}(T_a) \exp\left(-D L_m^2(T_a, T_e) \left(\frac{T_a}{T_e} - 1\right)^2\right)$$

qui est une fonction croissante de T_e . Il en résulte que sur un cycle où T_g et T_a sont fixées, une diminution de T_e entraîne une diminution de la masse adsorbée au point 1 du diagramme et par voie de conséquence, ceci a pour effet d'imposer des températures plus élevées au générateur pour voir apparaître un effet utile à l'évaporateur. Donc, T_s augmente quand T_e diminue, ce que confirment les figures III-5 à III-7.

Au cours de la phase de régénération correspondant au trajet 1 - 3 (figure III-1), le système hétérogène solide-fluide est en présence d'un point chaud (générateur) et d'un point froid (condenseur). Par conséquent, une diminution de la température du point froid facilite l'extraction des molécules de la phase adsorbée et leur liquéfaction au condenseur. Ainsi T_s diminue quand T_a diminue. C'est le cas sur les figures III-5 à III-7. D'autre part, la diminution de T_a augmente la masse de frigorigène accumulé au condenseur à la fin de la désorption et par conséquent, la masse cyclée.

III.5.8. Conclusion partielle

En résumé, des résultats significatifs sont obtenus pour les 19 couples étudiés sur la base du modèle d'adsorption de DUBININ - RADUSKEVITCH, et par rapport à un critère de $COP_{\text{intrinsèque}}$.

a) - Tous les couples montrent un maximum de $COP_{\text{intrinsèque}}$ (dit COP_{\max}) pour une température donnée $T_g(\text{opt})$. $T_g(\text{opt})$ augmente lorsque T_e diminue.

- le $COP_{\text{intrinsèque}}$ baisse si T_e diminue.

- le $COP_{\text{intrinsèque}}$ croît quand T_a diminue.

- le COP_{\max} est une fonction croissante de T_e et décroissante de T_a .

- Les valeurs du $COP_{\text{intrinsèque}}$ diffèrent beaucoup selon les couples:

b) - D'un point de vue plus particulier aux divers couples:

1) Le $COP_{\text{intrinsèque}}$ varie de 0 à 0,63 pour les couples adsorbant - éthanol et dépend fortement des températures T_a et T_e . Cette sensibilité à la variation des températures de consigne s'explique par le fait qu'avec ce couple, il est possible de cycliser une masse d'adsorbant

importante, mais la chaleur latente est assez faible, et selon les cas, la quantité de frigories produites par la masse désorbée reste elle-même faible.

2) Le comportement du couple charbon actif - méthanol est assez stable et les COP_{max} peuvent excéder 0,70.

3) Les couples avec l'eau possèdent un $COP_{intrinsèque}$ légèrement supérieur à celui de l'ammoniac. L'eau permet d'obtenir des $COP_{intrinsèque}$ plus grands que l'éthanol, mais avec la contrainte $T_e > 0^\circ C$.

c) - Les valeurs de COP_{max} diffèrent beaucoup selon les couples. Le tableau III-5 montre le maximum de COP_{max} et les conditions de fonctionnement correspondant à chaque couple adsorbant-adsorbat, dans la plage de fonctionnement standard étudiée.

Dans ce tableau, on observe cinq points:

1) Pour les couples charbons actifs - éthanol, c'est le couple Ethanol-PICASOLV qui donne un COP_{max} le plus élevé et le couple Ethanol-AC30/3 qui a des COP_{max} les plus faibles. L'écart maximum entre ces deux couples est de 28,34% ; il est obtenu avec T_a minimum, T_e maximum, c'est-à-dire pour les COP_{max} les plus élevés. La comparaison des tableau III-2 avec le tableau III-5 suggère une corrélation forte entre la masse maximum adsorbable (ou le volume maximum adsorbable) et le COP_{max} correspondant.

2) Les COP_{max} des couples méthanol - charbons actifs sont supérieurs à ceux des couples éthanol - charbons actifs.

Pour le même charbon actif, le méthanol donne toujours un COP_{max} plus fort que l'éthanol. Les écarts sont assez remarquables:

pour AC40/3, l'écart : 20,46%

pour NORIT RI EXTRA, l'écart : 21,0%

pour PICASOLV, l'écart: 16,51%

La nature du couple adsorbant-adsorbat ne peut donc pas être ignorée. De plus le méthanol est préférable à l'éthanol comme adsorbat.

3) Les zéolithes ont des performances intermédiaires. La Zéolithe - 13X est meilleure avec l'éthanol, alors que les Zéolithes NAY et 5A sont meilleures avec l'eau.

4) Dans le cas de l'ammoniac, le COP_{max} est inférieur à 0,47; de sorte que l'ammoniac semble le plus mauvais adsorbat.

5) Les maximum de COP_{max} sont obtenus à la température de génération optimum $T_g(opt)$, à la température d'adsorption T_a la plus petite (283,15K) et à la température d'évaporation la plus élevée (278,15K).

Tableau III-5 Valeurs maximum de COP_{max} pour tous les couples

	Ethanol	Méthanol	Eau	Ammoniac
AC35/1.8	50,9% Tg=363,15 Ta=283,15 Te=278,15			
AC35/3	44,34% Tg=378,15 Ta=283,15 Te=278,15			
AC30/3	36,8% Tg=403,15 Ta=283,15 Te=278,15			
AC40/3	56,43% Tg=353,15 Ta=283,15 Te=278,15	76,89% Tg=343,15 Ta=283,15 Te=278,15		
NORIT RI EXTRA	57,21% Tg=353,15 Ta=283,15 Te=278,15	78,31% Tg=343,15 Ta=283,15 Te=278,15		
PICASOLV	<u>62,74%</u> Tg=348,15 Ta=283,15 Te=278,15	<u>79,24%</u> Tg=343,15 Ta=283,15 Te=278,15		
Zéolithe NAY	52,04% Tg=353,15 Ta=283,15 Te=278,15		60,36% Tg=368,15 Ta=283,15 Te=278,15	
Zéolithe 13X	49,6% Tg=363,15 Ta=283,15 Te=278,15		45,90% Tg=353,15 Ta=283,15 Te=278,15	30,7% Tg=333,15 Ta=283,15 Te=278,15
Zéolithe 5A	45,74% Tg=363,15 Ta=283,15 Te=278,15		<u>60,4%</u> Tg=368,15 Ta=283,15 Te=278,15	
Carbon BPL				42,64% Tg=343,15 Ta=283,15 Te=278,15
Carbon 208 C				<u>46,75%</u> Tg=348,15 Ta=283,15 Te=278,15
Carbon SCZ				46,38% Tg=348,15 Ta=283,15 Te=278,15
Maximum	62,74%	79,24%	60,4%	46,75%

d) - Les COP_{max} et $T_g(opt)$ correspondant à l'utilisation en climatisation, avec $T_e = 10^\circ C$, $T_a = 30^\circ C$, pour tous les couples sont présentés dans le tableau III-6.

Tableau III-6. Valeurs de COP_{max} et $T_g(opt)$ pour l'utilisation en climatisation
 $T_e = 10^\circ C, T_a = 30^\circ C$

	Ethanol	Méthanol	Eau	Ammoniac
AC35/1.8	28,13% 398,15K			
AC35/3	24,37% 403,15K			
AC30/3	20,25% 403,15K			
AC40/3	31,38% 383,15K	68,23% 353,15K		
NORIT RI EXTRA	31,87% 383,15K	69,52% 353,16		
PICASOLV	<u>34,83%</u> 373,15K	<u>71,01%</u> 353,15K		
Zéolithe NAY	21% 398,15K		<u>53,3%</u> <u>373,15K</u>	
Zéolithe 13X	28,13% 378,15K		52,66% 368,15K	23,92% 338,15K
Zéolithe 5A	24,87% 398,15K		29,24% 348,15K	
Carbon BPL				32,45% 383,15K
Carbon 208 C				<u>36,4%</u> <u>373,15K</u>
Carbon SCZ				35,67% 378,15K
COPmax, Tg(opt)	34,83% 373,15K	71,01% 353,15K	53,3% 373,15K	36,4% 373,15K

Dans ce tableau, on observe:

- En climatisation, ce sont les couples de charbon-actifs-méthanol qui ont les COP_{max} les plus importants et les températures optimum de génération moins élevées. Le charbon actif-PICASOLV-méthanol a le maximum de COP_{max} , 71,01%, et $T_g(opt)$, 353,15K.

- Les couples zéolithe NAY-eau et zéolithe 13X-eau sont meilleurs que les couples avec l'éthanol au point de vue du COP_{max} , les $T_g(opt)$ correspondantes sont équivalents à ceux de l'éthanol .

- les couples avec éthanol et ammoniac sont les moins performants pour l'utilisation en climatisation.

e) - Le tableau III-7 présente les COP_{max} et $T_g(opt)$ correspondant pour l'utilisation en réfrigération: $T_e = -5^{\circ}C$ et $T_a = 30^{\circ}C$.

Il ressort de ce tableau:

- Les couples charbons actifs - méthanol sont toujours les meilleurs couples et le couple PICASOLV-méthanol est préférable pour cette utilisation.

- Avec une température d'évaporation de $0^{\circ}C$, les couples zéolithe NAY-eau et zéolithe 13X-eau sont meilleurs que les couples avec l'éthanol et l'ammoniac.

- Les couples avec ammoniac sont préférables à ceux avec éthanol.

Tableau III-7. Valeurs de COP_{max} et T_g(opt) pour l'utilisation en réfrigération
 T_e = -5°C, T_a = 30°C

	Ethanol	Méthanol	Eau	Ammoniac
AC35/1.8	11,79% 403,15K			
AC35/3	10,28% 403,5K			
AC30/3	8,45% 403,5K			
AC40/3	12,98% 398,15K	51,65% 378,15K		
NORIT RI EXTRA	13,21% 398,15K	51,26% 370,65K		
PICASOLV	<u>13,31%</u> <u>378,15K</u>	<u>55,06%</u> <u>378,15K</u>		
Zéolithe NAY	5% 403,15K		<u>48,15%</u> <u>373,15K</u> (T _e =273,15K)	
Zéolithe 13X	11,31% 403,15K		45,93% 368,15K (T _e =273,15)	17,36% 388,15K
Zéolithe 5A	10,24% 403,15K		24,31% 353,15K (T _e =273,15)	
Carbon BPL				24,8% 393,15K
Carbon 208 C				<u>28,04%</u> <u>393,15K</u>
Carbon SCZ				27,78% 393,15K
COP _{max} T _g (opt)	13,31% 378,15K	55,06% 378,15K	48,15% 373,15K (T _e =273,15K)	28,04% 393,15K

f) - Pour utilisation en congélation, $T_e = -25^\circ\text{C}$ et $T_a = 30^\circ\text{C}$, les résultats sont présentés sur le tableau III-8.

Tableau III-8 Valeurs du COP_{max} et $T_g(\text{opt})$ pour l'utilisation en congélation
 $T_a = 30^\circ\text{C}$, $T_e = -25^\circ\text{C}$

	Ethanol	Méthanol	Eau	Ammoniac
AC35/1.8				
AC35/3				
AC30/3				
AC40/3		18,34% 403,15K		
NORIT RI EXTRA		14,1% 403,15K		
PICASOLV		<u>21,2%</u> <u>403,15K</u>		
Zéolithe NAY				
Zéolithe 13X				<u>10,74%</u> <u>393,15K</u>
Zéolithe 5A				
Carbon BPL				4,18% 393,15K
Carbon 208 C				4,45% 393,15K
Carbon SCZ				5,12% 393,15K
COP_{max}		21,2%		10,74%
$T_g(\text{opt})$		403,15K		393,15K

Pour l'utilisation en congélation, il n'y a que les couples avec méthanol et avec ammoniac. Du point de vue COP_{max} , le méthanol est mieux que l'ammoniac. Mais la pression d'évaporation est plus basse. Cela peut poser des problèmes pour la réalisation de machine. Une pression supérieure à la pression ambiante étant souhaitable, l'ammoniac est préférable.

Il ressort donc de cette étude que le méthanol est un excellent adsorbat pour les applications envisagées, de même que le charbon actif PICASOLV. Ces deux constituants forment actuellement le couple idéal, selon le critère étudié.

III.6. Comparaison des résultats de calcul avec ceux de la littérature

La littérature actuelle reste assez pauvre pour les comparaisons des couples en vue d'application aux machines à adsorption. Le présent travail veut être une première contribution dans ce domaine. Dans ce paragraphe, les résultats de calcul sont comparés à ceux de la littérature.

CRITOPH et VOGEL(1986) ont comparé les zéolithes 5A, 13X et le charbon actif 207C avec les adsorbats fréons (R11, R12, R22 et R114). Ils ont trouvé que dans tous les cas, le charbon actif est préférable aux zéolithes pour la machine à adsorption solaire ce qui confirme notre conclusion. Les COP sont calculés avec les conditions suivantes:

- la température de condensation: 30°C
- la température d'adsorption: 30°C
- la température d'évaporation: -10°C
- la température de génération: 110°C

Les COP pour R12, R22 et R114 sont 0,13, 0,19, et 0,15 respectivement; par contre, dans les mêmes conditions, le COP pour le couple charbon actif-méthanol est d'environ 0,5. Les COP sont calculés avec les modèles de CRITOPH (présenté dans le paragraphe I.3.2.1 équation I-14) qui est le froid produit sur la chaleur à fournir, en négligeant la capacité thermique de la masse du capteur.

DELGADO et MEUNIER(1982) ont comparé trois couples : Zéolithe 13X - CH₃OH, Zéolithe 13X - Eau et Charbon actif - CH₃OH, avec un critère de masse cyclée. En traçant la courbe θ ($\Delta T/T_0$), ils ont obtenu une courbe caractéristique pour chaque couple (ΔT est la différence de température entre la température du liquide et la température saturante du vapeur à la pression P). Portant les valeurs $\Delta T/T_0$, caractéristiques de la phase d'évaporation et de la phase de désorption, on peut donc déterminer en première approximation la quantité de fluide cyclée au cours d'un cycle intermittent.

Prenant les valeurs $\Delta T/T_0 = 40/273 = 0,15$ pour la phase d'évaporation et $\Delta T/T_0 = 90/303 = 0,30$ pour la phase de désorption, ils trouvent qu'avec le couple zéolithe 13X-CH₃OH, la quantité de méthanol cyclée est excessivement faible, alors qu'avec le couple charbon actif-CH₃OH, on cycle presque tout le méthanol. Le cas zéolithe 13X-H₂O est intermédiaire puisqu'on cycle une partie non négligeable de l'eau.

Il en sort que suivant le critère de masse cyclée, le cycle charbon actif - CH₃OH est supérieur aux deux autres couples. Cela confirme notre choix du couple mais avec un critère de la masse cyclée.

SIMONOT-GRANGE(1979) a fait des comparaisons sur trois couples avec le même critère de la masse cyclée mais sur des bases expérimentales. Elle trouve que le couple zéolithe

13X-CH₃OH a une masse cyclée nettement plus grande que celle du couple zéolithe 4A- H₂O et du couple zéolithe 13X-H₂O. Par contre, pour le même adsorbat H₂O, la masse cyclée avec la zéolithe 4A est plus importante que celle cyclée avec la zéolithe 13X.

MEUNIER et ses collègues [CRITOPH(a)] ont fait des comparaisons sur des couples zéolithe synthétique - eau, zéolithe synthétique - méthanol et charbons actifs - méthanol. Leurs résultats montrent que généralement, le charbon actif - méthanol donne un meilleur COP. Mais quand la différence de température entre l'ambiance et l'évaporateur est grande, c'est le couple zéolithe - eau qui est le meilleur.

Il y a d'autres raisons pour préférer les charbons actifs:

- 1). Les charbons actifs sont moins chers que les zéolithes.
- 2). Les charbons actifs peuvent être fabriqués de façon spécifique pour l'application particulière en variant le temps d'activation et la température correspondante.
- 3). Les charbons actifs peuvent être fabriqués dans les pays utilisateurs.

Pour ces raisons, beaucoup de recherche concernent le charbon actif. CRITOPH(1988) a fait des recherches sur 7 charbons -actifs (AC35, LH, DEG, 207C, NORIT, PKST et BPL) avec 7 adsorbats (CH₃OH, NH₃, CH₃NH₂, HCHO, SO₂ et NO₂) avec une température T_a de 25°C et T_e de -10°C. Leurs résultats de calculs sont montrés sur la figure III-8.

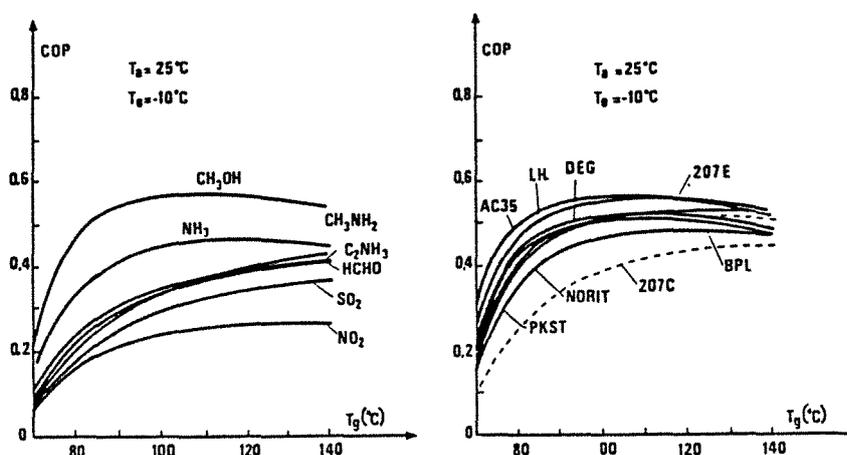


Figure III-8. Les résultats de MEUNIER

Il en conclut que si le COP est le seul critère, le méthanol est le meilleur choix. S'il est demandé en réfrigération de fonctionner à pression supérieure à l'atmosphère, l'ammoniac est préférable. Pour la climatisation, l'eau est proposée comme réfrigérant vue sa basse pression de vapeur.

M. CHAHID(1985) ont fait des études sur les couples zéolithe-eau, zéolithe-méthanol, AC35/1,8 - méthanol et AC35/1,8 - éthanol. Leurs résultats montrent :

- 1) Le COP_{intrinsèque} du couple zéolithe - méthanol ne dépasse guère 0,31. Celui du couple zéolithe - eau peut aller jusqu'à 0,39. Les températures de régénération correspondant

aux meilleurs $COP_{\text{intrinsèque}}$ sont respectivement de 455K et 560K. Ces températures restent élevées. Aussi dans les conditions optimales de fonctionnement, il est difficile d'envisager comme source chaude du système, un capteur plan ou cylindrique simple. Il faut envisager une concentration du rayonnement solaire.

2) Le $COP_{\text{intrinsèque}}$ du couple AC35/1,8 - éthanol prend des valeurs comprises entre 0,14 et 0,75. Les $COP_{\text{intrinsèque}}$ du couple charbon actif AC35/1,8 - éthanol dépendent fortement des températures T_e et T_a . Nos calculs confirment ces conclusions.

3) Le comportement du couple charbon-actif AC35/1,8 méthanol est assez stable et les COP_{max} restent voisins de 0,60.

4) La comparaison des COP_{max} des couples charbon-actif AC35/1,8 - éthanol et AC35/1,8 - méthanol a permis de tracer une courbe. Cette courbe sépare pour un même charbon, l'espace des points d'état (T_e, T_a) en deux demi-plans. Chacun de ces deux demi-plans correspondant à une zone où l'un des couples possède des performances théoriques supérieures. Ainsi pour une même température T_a , il vaut mieux choisir le couple AC35/1,8 - éthanol quand T_e est plus élevée, puis le couple AC35/1,8 - méthanol aux faibles valeurs de T_e . Le couple AC35/1,8 - méthanol est donc préférable pour les applications de congélation et de réfrigération. Le couple AC35/1,8 - éthanol est par contre plus performant du point de vue de la climatisation. Mais ce résultat n'est vrai que si le point de fonctionnement retenu est associé aux conditions optimales pour la température du générateur qui, de ce fait, ne peut être quelconque.

En concluant sur les recherches partielles de la littérature, le méthanol est le meilleur adsorbant et le charbon actif est le meilleur adsorbant. Notre choix de couple confirme ces résultats. Mais nous avons réalisé une comparaison exhaustive des différents charbons actifs pour choisir le meilleur charbon. La nature du charbon a une influence importante sur les performances envisageables. Il reste à préciser cette influence.

III.7. Conclusion partielle

Dans la première partie de ce chapitre (du paragraphe III.4 au paragraphe III.6), nous avons présenté la nécessité de faire des travaux sur la comparaison des couples et comment faire cette comparaison pour choisir le meilleur couple (à partir du critère $COP_{\text{intrinsèque}}$). Les conclusions principales de cette étude sont les suivantes:

- 1) Un ensemble de couples envisageables est présenté dans ce chapitre.
- 2) Basées sur le potentiel de POLANYI et l'équation de DUBININ-RADUSHKEVICH, les expressions du $COP_{\text{intrinsèque}}$ sont présentées en détail avec une simplification de la chaleur latente moyenne et avec l'hypothèse de chaleurs spécifiques et de coefficient de dilatation volumique constants.

3) La comparaison des 19 couples étudiés est faite selon le critère du $COP_{\text{intrinsèque}}$ pour des variations de températures correspondant à l'ensemble des usages envisagés, sous des climats divers et pour toutes les saisons. Il en ressort pour tous les couples que :

- pour les maximum de COP_{max} dans les plages des températures de fonctionnement, le méthanol est un excellent adsorbant et le charbon actif PICASOLV est le meilleur adsorbant. Le Méthanol-PICASOLV est le meilleur couple parmi ceux testés;

- pour l'utilisation en climatisation, les couples avec méthanol sont meilleurs que les couples avec d'autre d'adsorbats. Les couples zéolithe NAY-eau et zéolithe 13X-eau sont préférables aux couples avec éthanol et ammoniac. Les cinq premiers couples les plus performants d'après le critère de COP_{max} sont :

PICASOLV-méthanol, NORIT RI EXTRA-méthanol, AC40/3-méthanol, Zéolithe NAY-eau, Zéolithe 13X-eau;

- pour l'utilisation en réfrigération, les cinq premiers couples les plus performants sont :

PICASOLV-méthanol, AC40/3-méthanol, NORIT RI EXTRA-méthanol, Zéolithe NAY-eau, Zéolithe 13X-eau;

- pour l'utilisation en congélation, les couples charbon actif-méthanol et les couples de ammoniac sont utilisables. Les COP_{max} sont plus élevés avec le méthanol, mais il demande une pression à l'évaporateur basse.

4) Les résultats de calcul sont comparés avec ceux de la littérature. Il apparaît que notre choix de couple est en accord avec les recherches présentées dans la littérature. Mais notre étude est plus complète, avec plus de couples et les conclusions incluent toutes les utilisations de machine à froid.

III.8. Deuxième approche: Le modèle complet de $COP_{\text{intrinsèque}}$

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons présenter des travaux sur la comparaison de divers modèles de $COP_{\text{intrinsèque}}$. Nous proposons un critère de $COP_{\text{intrinsèque}}$ plus complet et plus précis en utilisant comme modèle d'adsorption celui proposé par DUBININ-RADUSKEVITCH. Mais dans ce modèle, tous les paramètres, la chaleur latente, la chaleur spécifique, la densité du liquide et le coefficient de dilatation volumique du liquide, sont variables avec la température. Il n'y a pas de simplifications déduites des expressions du $COP_{\text{intrinsèque}}$. Les diverses modélisations simplifiées de la littérature sont comparées avec le modèle précis proposé. Avec le modèle précis comme référence, les écarts provoqués par les différentes simplifications sont testés sur le critère de $COP_{\text{intrinsèque}}$ et de la masse adsorbée.

III.8.1. Le potentiel de POLANYI

Le modèle complet du COP_{intrinsèque} est aussi basé sur la théorie de DUBININ-RADUSKEVITCH et l'équation de CLAPEYRON.

Conformément à l'équation de CLAPEYRON III-18 et à la définition du potentiel de POLANYI III-20, il vient de façon rigoureuse:

$$\varepsilon = T \int_{T_0}^T \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT \quad (\text{III-51})$$

$L(T)$ est la chaleur latente d'adsorbat fonction de la température.

III.8.2. La masse adsorbée dans le générateur

La masse volumique de la phase adsorbée dans le générateur est assimilée à celle du liquide adsorbat à la même température (inférieure à la température critique).

On suppose que le volume total des pores d'adsorbant ω_0 est constant. Avec l'équation III-17, l'expression de la masse adsorbée dans le générateur s'écrit:

$$m(T) = \omega_0 \rho(T) \exp(-D \varepsilon(T)^2) = m_0(T) \exp(-D \varepsilon(T)^2) \quad (\text{III-52})$$

avec $m_0(T) = \omega_0 \rho(T)$ et $D = \frac{k}{\beta^2}$

$$\text{D'où:} \quad m(T_a) = m_0(T_a) \exp(-D \varepsilon(T_a)^2) \quad (\text{III-53})$$

$$m(T_g) = m_0(T_g) \exp(-D \varepsilon(T_g)^2) \quad (\text{III-54})$$

La pression d'équilibre à T_a est la pression P_e et la pression d'équilibre à la température T_g est la pression P_c . De l'équation III-51, nous avons:

$$\varepsilon(T_a) = T_a \int_{T_e}^{T_a} \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT \quad (\text{III-55})$$

$$\varepsilon(T_g) = T_g \int_{T_c}^{T_g} \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT \quad (\text{III-56})$$

III.8.3. L'effet utile de réfrigération

Dès l'ouverture de la vanne de laminage, l'effet utile se produit dans l'évaporateur. Lors de la détente isenthalpique, une fraction du liquide est vaporisée, de sorte que la température du mélange liquide vapeur produit est T_e .

Le titre massique en vapeur du mélange est représenté par l'équation III-14 :

$$x = \frac{h_l(T_c, P_c) - h_l(T_e, P_e)}{h_v(T_e, P_e) - h_l(T_e, P_e)} \quad (\text{III-14})$$

L'effet utile de réfrigération H_1 est déduit comme précédemment (paragraphe III.4.4) par:

$$H_1 = (h_v(T_e, P_e) - h_l(T_e, P_e)) (1 - x) (m(T_a) - m(T_g)) \quad (\text{III-57})$$

III.8.4. La chaleur latente de désorption

Comme nous avons présenté précédemment, la chaleur latente isostérique, q_{is} , est la quantité de chaleur nécessaire pour désorber l'unité de masse d'adsorbat. Puis la chaleur latente de désorption totale associée à la masse cyclée ($m(T_g) - m(T_a)$) est obtenue par l'intégration suivante:

$$H_2 = \int_{m(T_a)}^{m(T_g)} q_{is} dm \quad (\text{III-58})$$

Connaissant l'expression générale de la chaleur latente isostérique:

$$q_{is} = L(T) + \varepsilon(T) - T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (\text{III-37})$$

En dérivant l'équation de D-R (III-52) à masse constante, on a vu que si ω_0 n'est pas fonction de T, il vient :

$$q_{is} = L(T) + \varepsilon(T) + \frac{\alpha(T)T}{2D\varepsilon(T)} \quad (\text{III-59})$$

En dérivant l'équation III-52, on obtient l'expression de dM:

$$dm = \left(\omega_0 \frac{d\rho(T)}{dT} \exp(-D \varepsilon(T)^2) + \omega_0 \rho(T) \exp(-D \varepsilon(T)^2) \left(-2D\varepsilon(T) \frac{\partial \varepsilon(T)}{\partial T} \right) \right) dT$$

$$\frac{\partial \varepsilon(T)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(T \int_{T_0}^T \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT \right) = \int_{T_0}^T \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT + T \left(\frac{L(T)}{T^2} \right)$$

$$= \int_{T_0}^T \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT + \frac{L(T)}{T} = \frac{1}{T} (\varepsilon(T) + L(T)) \quad (\text{III-60})$$

Les équations III-58, III-59 et III-60 conduisent à l'expression de H_2 suivante :

$$H_2 = \int_{m(T_a)}^{m(T_g)} q_{is} dm = \int_{m(T_a)}^{m(T_s)} q_{is} dm + \int_{m(T_s)}^{m(T_g)} q_{is} dm \quad (\text{III-61})$$

$dm = 0$ entre T_a et T_s (transformation isostérique)

$$H_2 = \int_{T_s}^{T_g} \left(L(T) + \varepsilon(T) + \frac{\alpha(T)T}{2D\varepsilon(T)} \right) *$$

$$\left(\omega_0 \frac{d\rho(T)}{dT} \exp(-D \varepsilon(T)^2) - \frac{2D\varepsilon(T) \omega_0 \rho(T)}{T} \exp(-D \varepsilon(T)^2) (\varepsilon(T) + L(T)) \right) dT \quad (\text{III-62})$$

avec $\varepsilon = T \int_{T_c}^T \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT$, T_c est la température saturante de condensation.

III.8.5. La chaleur sensible d'adsorbat

La chaleur sensible d'adsorbat s'écrit:

$$H_3 = \int_{T_a}^{T_g} C_1(T) m(T) dT$$

alors:

$$H_3 = \int_{T_a}^{T_s} C_1(T) m(T_a) dT + \int_{T_s}^{T_g} C_1(T) m(T) dT$$

(III-63)

$C_1(T)$ est la chaleur spécifique du liquide fonction de la température.

III.8.6. La chaleur sensible d'adsorbant

$$H_4 = \int_{T_a}^{T_g} C_s(T) dT \quad (\text{III-64})$$

$C_s(T)$ est la chaleur spécifique du solide adsorbant qui est aussi fonction de la température.

III.8.7. Calcul de T_s

T_s est calculée par écriture de la transformation isostérique entre T_a et T_s :

$$m(T_a) = m(T_s)$$

En introduisant la température de référence T_a , le coefficient de dilatation, la masse $m(T_s)$ peuvent s'exprimer comme:

$$\begin{aligned} \rho(T_s) &= \rho(T_a) \exp(-\alpha (T_s - T_a)) \\ m(T_s) &= \omega_0 \rho(T_s) \exp(-D \varepsilon^2(T_s)) \\ &= m_0(T_a) \exp(-\alpha (T_s - T_a) - D \varepsilon^2(T_s)) \end{aligned} \quad (\text{III-65})$$

D'où:

$$m_0(T_a) \exp(-D \varepsilon^2(T_a)) = m_0(T_a) \exp(-\alpha (T_s - T_a) - D \varepsilon^2(T_s)) \quad (\text{III-66})$$

$$T_s = T_a + \frac{D}{\alpha} \varepsilon^2(T_a) - \frac{D}{\alpha} \varepsilon^2(T_s) \quad (\text{III-67})$$

$$\text{avec } \varepsilon(T_a) = T_a \int_{T_e}^{T_a} \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT$$

$$\varepsilon(T_s) = T_s \int_{T_c}^{T_s} \left(\frac{L(T)}{T^2} \right) dT \quad (\text{III-68})$$

III.9. Les résultats de calcul

Les calculs sont faits pour le couple Méthanol-AC40/3 avec les mêmes variations de température que dans le paragraphe III.5.1. ($T_e \in [-50^\circ\text{C}, -10^\circ\text{C}]$; $T_a \in [10^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}]$; $T_g \in [60^\circ\text{C}, 150^\circ\text{C}]$).

III.9.1 Variation du $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ avec T_g

L'évolution de $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ avec T_g est illustrée sur la figure III-9 à $T_a = 20^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C respectivement. Toutes les courbes montrent un maximum de $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ pour une température donnée de générateur $T_g(\text{opt})$, tous les autres paramètres étant fixés. $T_g(\text{opt})$ augmente lorsque T_e diminue.

En comparant les trois courbes, on peut constater que le $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ diminue quand T_a augmente à T_e fixée.

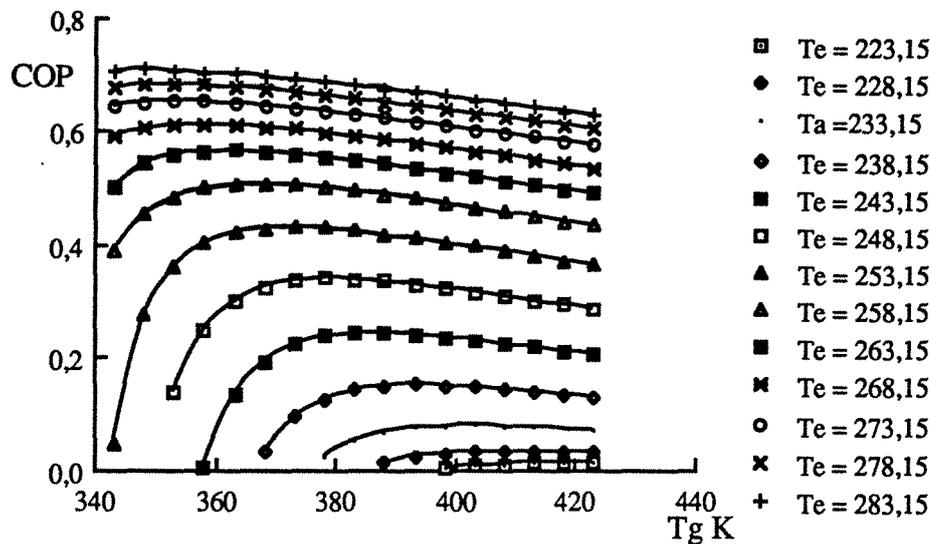


Figure III-9.1 Variation du $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ avec T_g à $T_a = 20^\circ\text{C}$

Méthanol-AC40/3

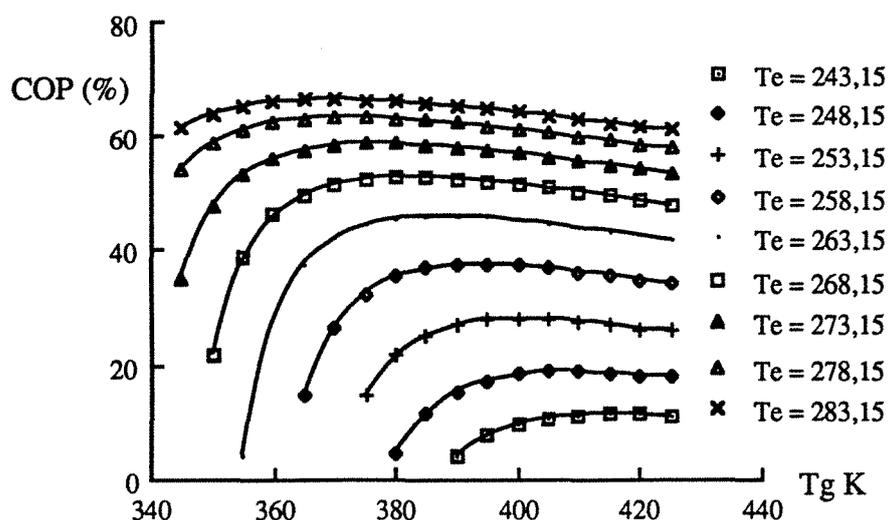


Figure II.9.2. Variation du COP_{intrinsèque} avec T_g à $T_a = 30^\circ\text{C}$

Méthanol-AC40/3

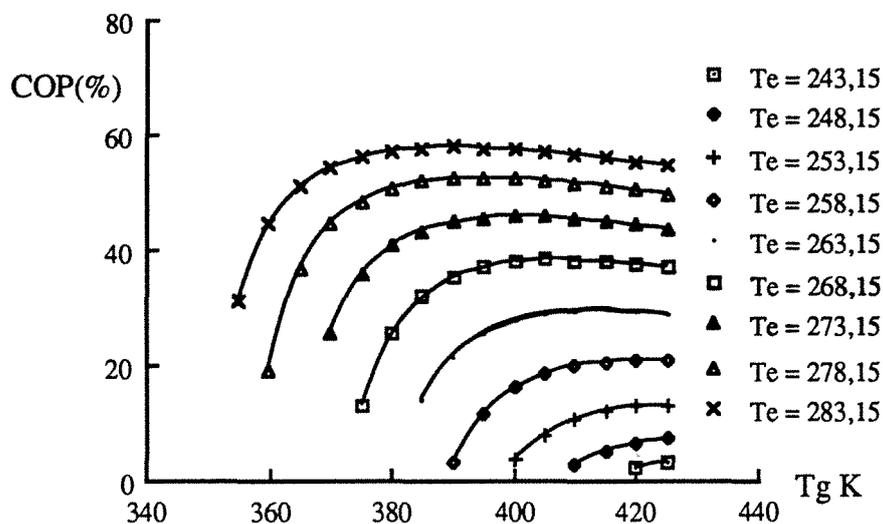


Figure III-9.3. Variation du COP_{intrinsèque} avec T_g à $T_a = 40^\circ\text{C}$

Méthanol-AC40/3

III.9.2. Variation de la masse cyclée

La masse cyclée est représentée par la différence de masse adsorbée au début et à la fin de la désorption dans le générateur. Elle est égale à la masse condensée au cours de la désorption-condensation.

La figure III-10 montre l'évolution de la masse cyclée avec T_g à différentes T_e et avec T_a fixée à 20°C . La masse cyclée augmente rapidement avec T_g quand cette température est petite, et elle tend vers une valeur asymptotique quand elle est grande.

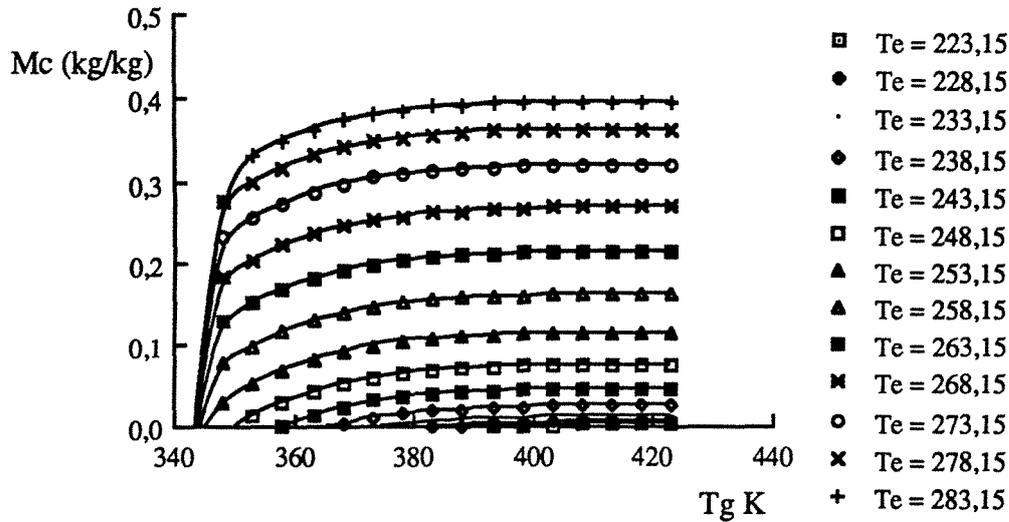


Figure III-10. Variation de la masse cyclée avec T_g à $T_a = 20^\circ\text{C}$

Méthanol-AC40/3

III.9.3. Variation du $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ et de la masse cyclée avec T_a à T_g fixée

Les figures III-11 à III-14 illustrent l'évolution de $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ et de la masse cyclée à $T_g = 80^\circ\text{C}$, $T_g = 100^\circ\text{C}$, $T_g = 120^\circ\text{C}$ et $T_g = 150^\circ\text{C}$. On observe que le $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ diminue rapidement avec T_a . Plus la température T_e est petite, plus rapide est la diminution du $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$. Si T_g augmente, les courbes de $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ deviennent plus plates. Mais, les valeurs du $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$ ne changent pas beaucoup avec T_g .

L'évolution de la masse cyclée avec T_a ressemble à celle du $\text{COP}_{\text{intrinsèque}}$.

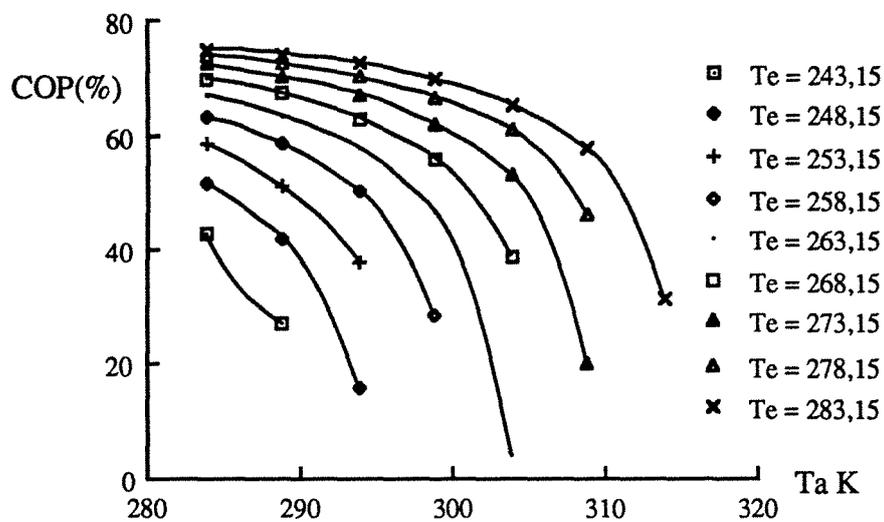


Figure III-11.1. Variation du COP_{intrinsèque} avec T_a à $T_g = 80^\circ\text{C}$
Méthanol-AC40/3

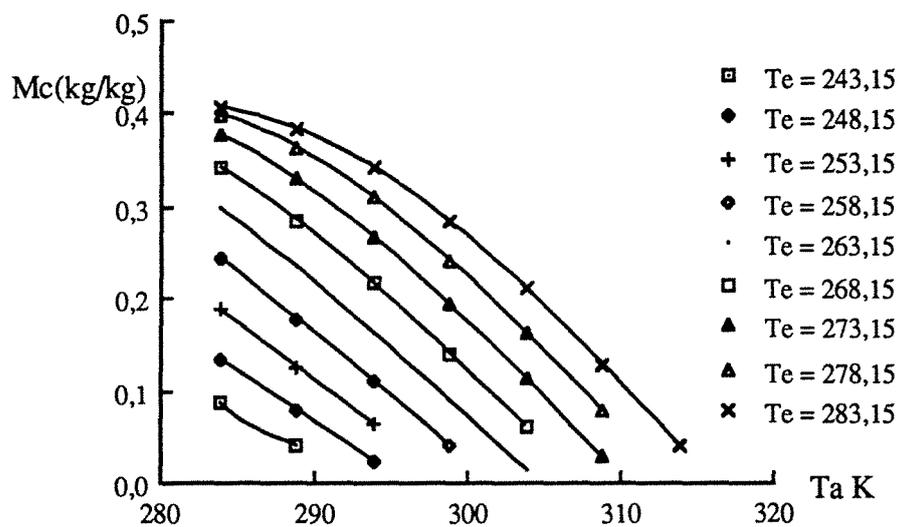


Figure III-11.2. Variation de la masse cyclée avec T_a à $T_g = 80^\circ\text{C}$
Méthanol-AC40/3

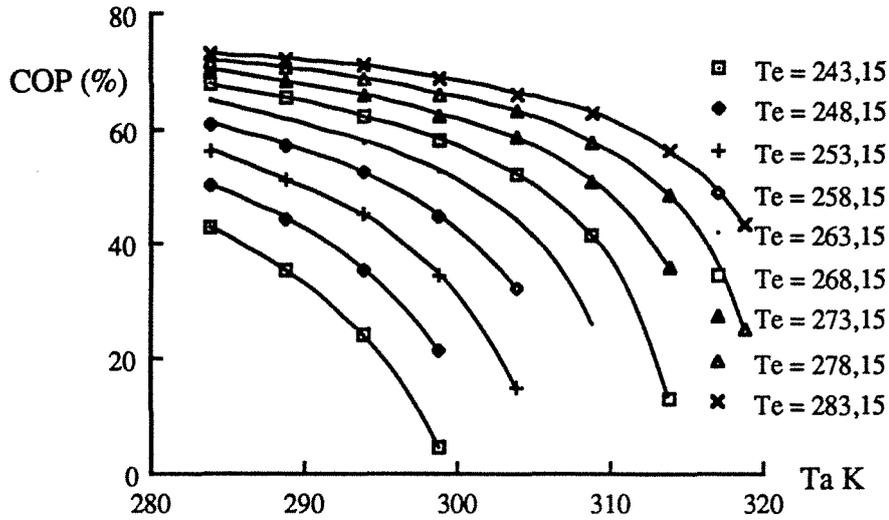


Figure III.12.1 Variation du COP_{intrinsèque} avec T_a à $T_g = 100^\circ\text{C}$
Méthanol-AC40/3

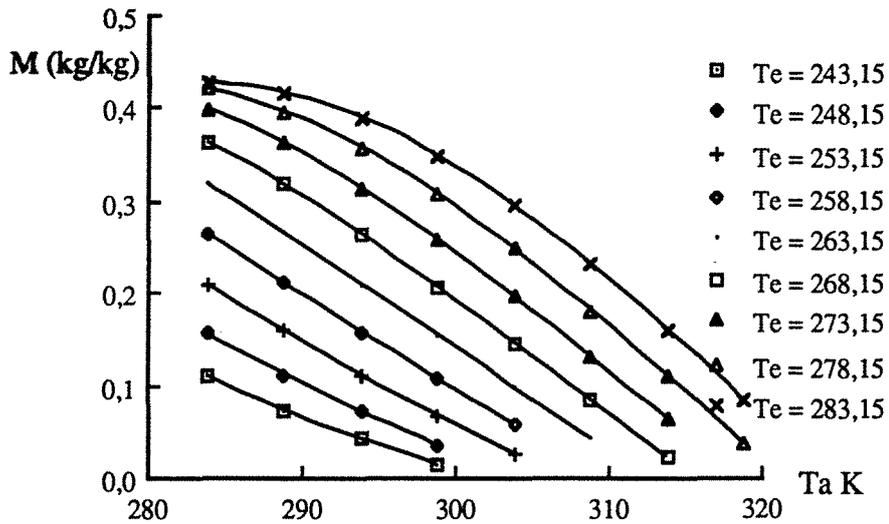


Figure III-12.2. Variation de la masse cyclée avec T_a à $T_g = 100^\circ\text{C}$
Méthanol-AC40/3

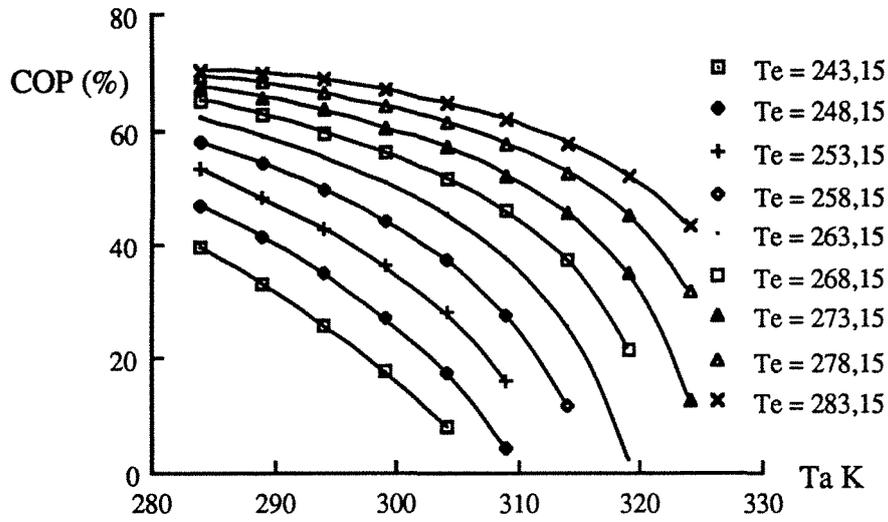


Figure III-13.1. Variation de $COP_{\text{intrinsèque}}$ avec T_a à $T_g = 120^\circ\text{C}$.
Méthanol-AC40/3

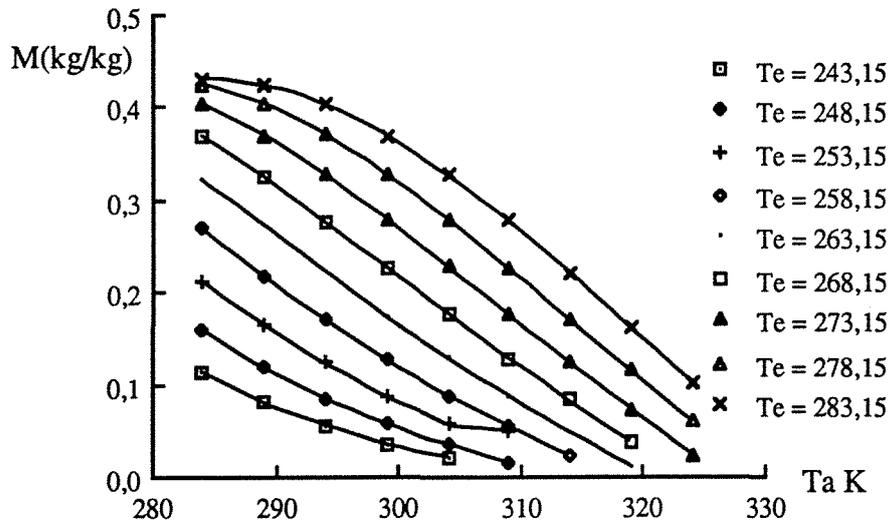


Figure III-13.2. Variation de la masse cyclée avec T_a à $T_g = 120^\circ\text{C}$.
Méthanol-AC40/3

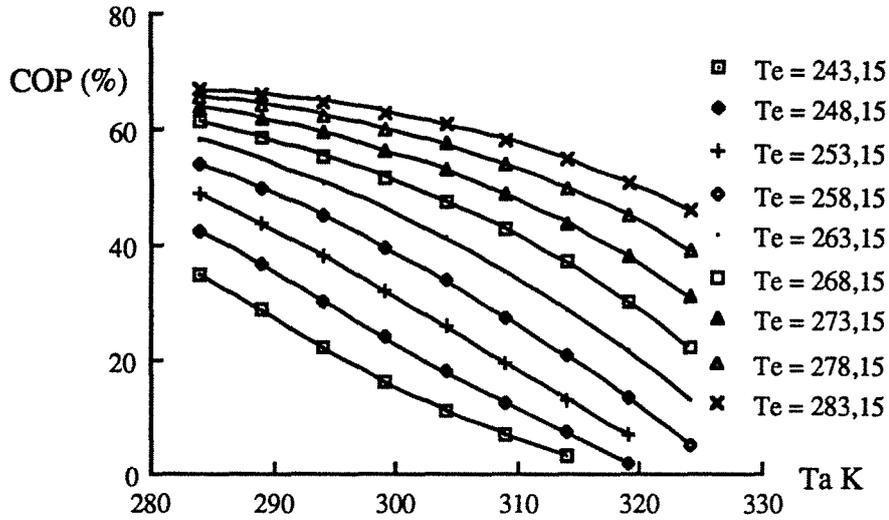


Figure III-14.1. Variation du COP_{intrinsèque} avec T_a à $T_g = 150^\circ\text{C}$
Méthanol-AC40/3

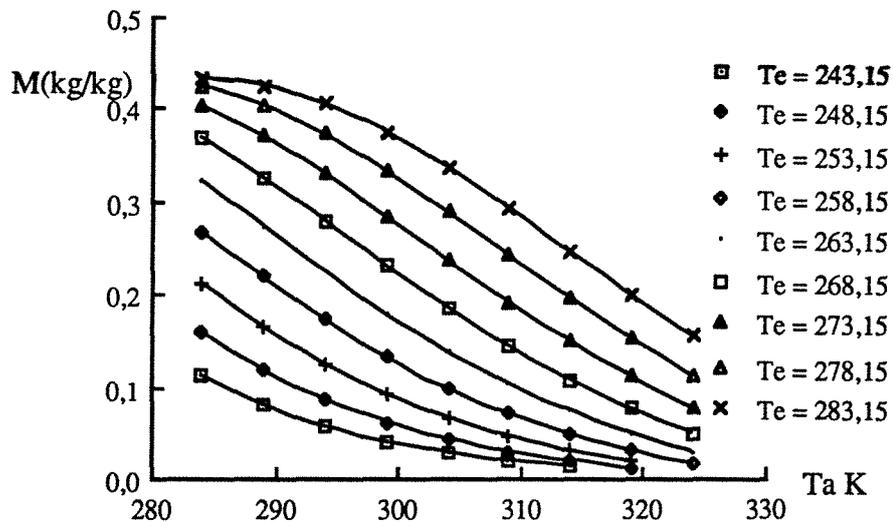


Figure III-14.2. Variation de la masse avec T_a à $T_g = 150^\circ\text{C}$
Méthanol-AC40/3

III.9.4. Variation du COP_{max}

En fixant T_e et T_a , par calcul de l'évolution de $COP_{intrinsèque}$ en fonction de T_g , on trouve un COP_{max} correspondant à $T_g(opt)$. La méthode de calcul est identique à celle exposée précédemment. D'où les résultats en fonction de T_e et T_a (figure III-15). On observe que la valeur du COP_{max} augmente avec T_e et diminue avec T_a . Le couple est donc d'autant plus efficace que la température T_a est faible et T_e est forte. Le COP_{max} varie de la même façon qu'au paragraphe III.6.4.

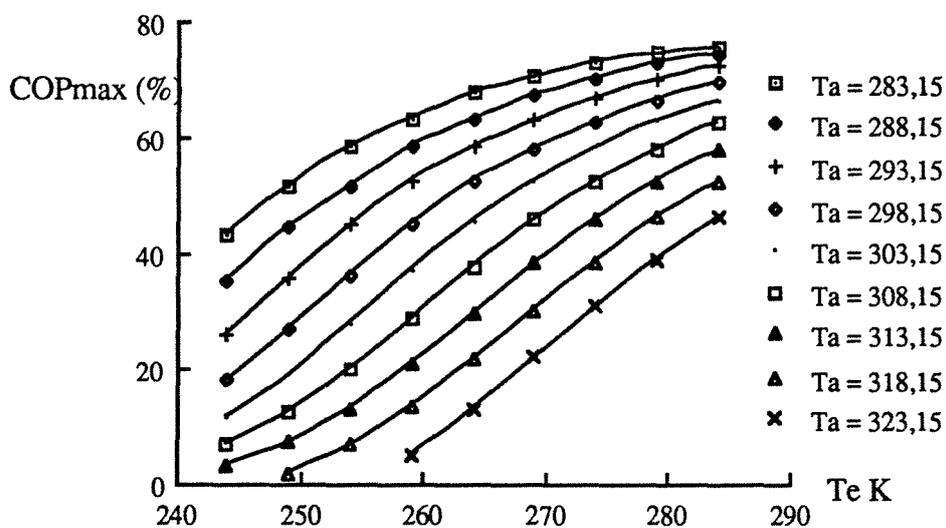
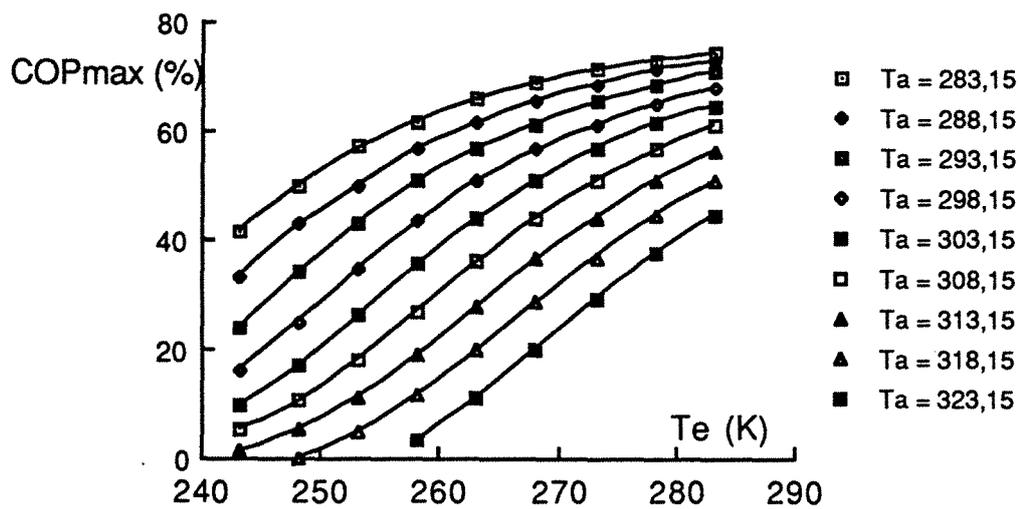


Figure III-15. Variation du COP_{max} avec T_e et T_a pour Méthanol-AC40/3

III.9.5. Variation de $T_g(\text{opt})$

Il est très important de choisir un $T_g(\text{opt})$ pour que la machine fonctionne bien. La figure III-16 illustre l'évolution de $T_g(\text{opt})$. Elle diminue avec T_e et augmente avec T_a .

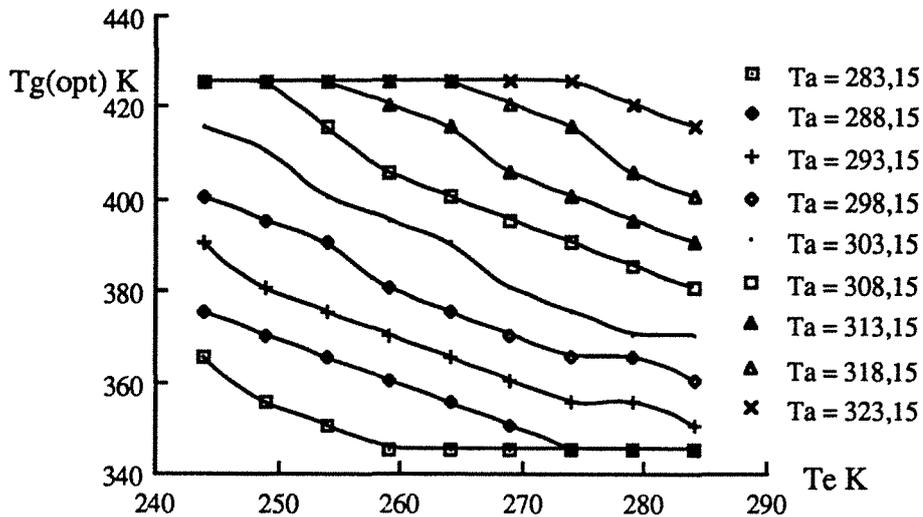


Figure III-16. Variation de la température optimale avec T_e

Méthanol-AC40/3

III.9.6 Variation de la masse cyclée à $T_g(\text{opt})$

La masse cyclée à $T_g(\text{opt})$, donc correspondant à un COP_{max} , croît avec T_e et diminue presque partout avec T_a . Cette variation est illustrée sur la figure III-17.

Pour une température T_g fixée, la masse $M(T_g)$ reste constante. $M(T_a)$ décroît presque partout avec T_a . Il en résulte que la masse cyclée, qui est la différence entre $M(T_g)$ et $M(T_a)$, baisse aussi avec l'augmentation de T_a .

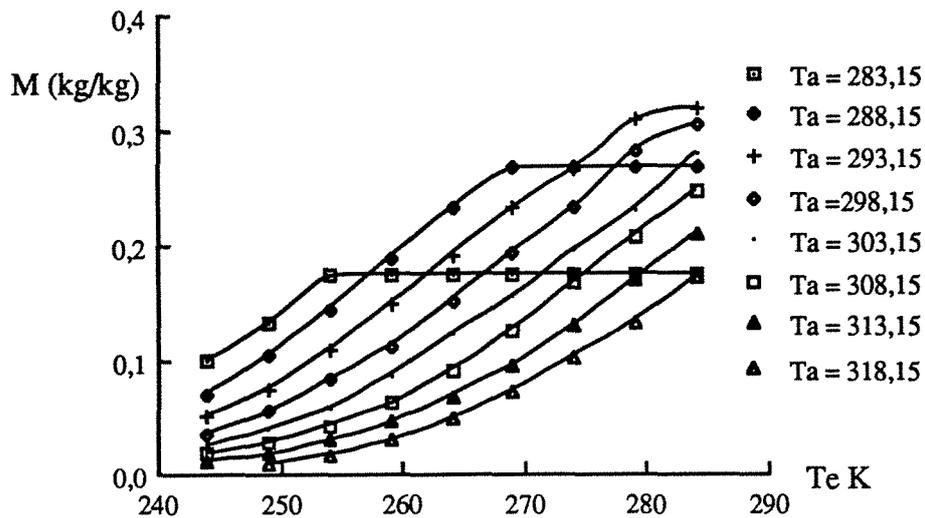


Figure III-17. Masse cyclée correspondant à COP_{max}
Méthanol-AC40/3

III.10. Comparaison des modélisations thermodynamiques

III.10.1. Introduction

La modélisation présentée est un modèle thermodynamique complet et précis, tous les paramètres variant avec la température. Dans la littérature, différents chercheurs ont fait des calculs avec diverses simplifications de l'équation de CLAPEYRON. Par exemple, CRITOPH(a) et CRITOPH(c) a fait des calculs de $COP_{intrinsèque}$ avec une chaleur latente constante. D'autres auteurs (J.J.GUILLEMINOT, F. MEUNIER & B. Mishler 1980) ont présenté des résultats en supposant une chaleur latente moyenne.

Pour comparer ces différentes modélisations, nous avons fait des calculs de $COP_{intrinsèque}$ et de masse adsorbée sur deux couples Méthanol-AC40/3 et Ethanol-AC35/3, avec différentes simplifications de l'équation CLAPEYRON:

$$L(T) = -R \frac{\partial \ln P}{\partial \frac{1}{T}}$$

- La chaleur latente est fixée à différentes températures:

$$1). L(T) = L(T_e) = L(-20^\circ\text{C}) \quad (\text{III-69})$$

$$2). L(T) = L(T_a) = L(20^\circ\text{C}) \quad (\text{III-70})$$

$$3). L(T) = L(T_g) = L(100^\circ\text{C}) \quad (\text{III-71})$$

$$4). L(T) = L(T_g) = L(150^\circ\text{C}) \quad (\text{III-72})$$

- la chaleur latente est choisie comme valeur moyenne entre (T, T_0)

$$L(T, T_0) = -R \frac{\ln \frac{P_0}{P}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} \quad (\text{III-73})$$

$L(T, T_0)$ figure dans les intégrations.

- La chaleur latente est fixée à la valeur moyenne des limites d'intégration:

$$L_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} L(T) dT \quad (\text{III-74})$$

L_m ne figure pas dans l'intégration des calculs de H_1 .

- Le modèle rigoureux avec tous les paramètres variables en fonction de la température (les fonctions sont présentées dans le chapitre II)

pour le méthanol:

$$L(T) = 654,23 + 4,3956 * T - 8,5436.10^{-3} * T^2 - 1,7968.10^{-6} * T^3 \quad (\text{III-75})$$

pour l'éthanol:

$$L(T) = 1696,537 - 3,695 * T - 9,98443.10^{-3} * T^2 + 7,889.10^{-5} * T^3 - 1,1428.10^{-7} * T^4 \quad (\text{III-76})$$

Les résultats de calcul et la comparaison avec le modèle rigoureux sont présentés dans les paragraphes suivants.

III.10.2. Les résultats de calcul

III.10.2.1. $COP_{\text{intrinsèque}}$

La figure III-18 montre l'évolution du* $COP_{\text{intrinsèque}}$ en fonction de T_a pour diverses modélisations avec le couple Ethanol-AC35/3. L'ordre croissant des courbes de $COP_{\text{intrinsèque}}$ est:

$$L(150^\circ\text{C}) < L(T) < L_m < L(T, T_0) < L(100^\circ\text{C}) < L(20^\circ\text{C}) < L(-20^\circ\text{C})$$

L'écart maximum avec le modèle rigoureux se produit pour $L(-20^\circ\text{C})$. La courbe de $L(T, T_0)$ se confond avec celle de L_m . Le profil de $L(T)$ se trouve en bas des courbes et se rapproche des profils de L_m et de $L(T, T_0)$.

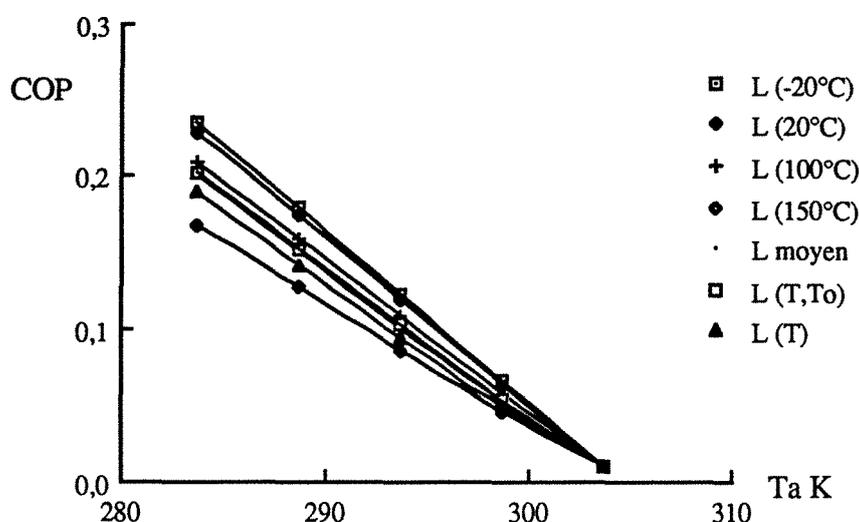


Figure III-18 $COP_{\text{intrinsèque}}$ pour toutes les modélisations avec Ethanol-AC40/3

Les résultats du calcul pour le couple Méthanol-AC40/3 sont présentés sur la figure III-19. L'ordre des courbes est différent de celui de l'Ethanol-AC35/3:

$$L_m < L(T) < L(T, T_0) < L(-20^\circ\text{C}) < L(20^\circ\text{C}) < L(100^\circ\text{C}) < L(150^\circ\text{C})$$

La courbe du modèle rigoureux se trouve entre celle de L_m et de $L(T, T_0)$. Le profil de $L(T, T_0)$ est plus proche de celui de $L(T)$. L'écart maximum est donné par $L(150^\circ\text{C})$.

La différence de comportement au modèle de chaleur latente choisi est difficile à justifier précisément en l'état, si ce n'est pas l'importance des effets non linéaires associés aux propriétés thermophysiques différentes des couples.

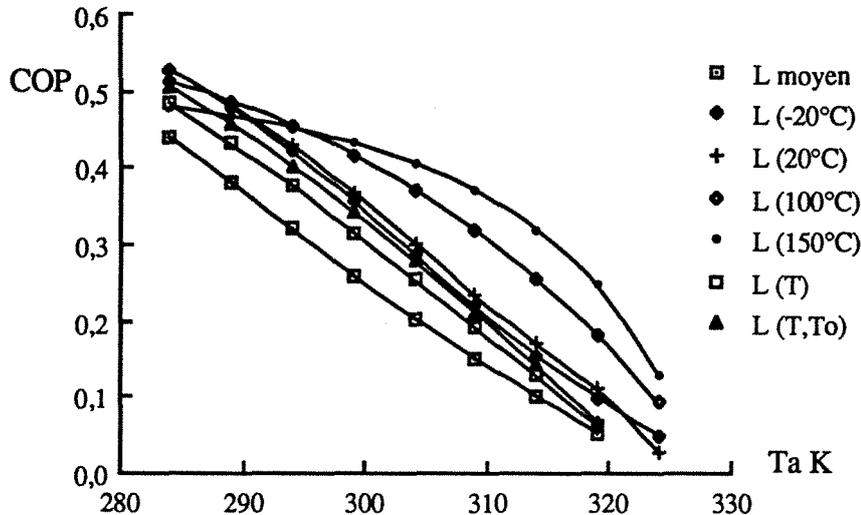


Figure III-19. $COP_{\text{intrinsèque}}$ pour toutes les modélisations avec Méthanol-AC40/3

III.10.2.2. Masse adsorbée à T_a

La masse adsorbée à la température T_a est calculée avec les diverses modélisations pour les deux couples. Les résultats sont montrés sur les figure III-20 et III-21.

L'ordre de la valeur de masse adsorbée des courbes pour les deux couples est à peu près le même:

Pour l'Ethanol-AC35/3:

$$L(-20^\circ\text{C}) < L(T) < L(20^\circ\text{C}) < L_m < L(T, T_0) < L(100^\circ\text{C}) < L(150^\circ\text{C})$$

Pour le Méthanol-AC40/3:

$$L(-20^\circ\text{C}) < L(20^\circ\text{C}) < L(T) < L(T, T_0) < L_m < L(100^\circ\text{C}) < L(150^\circ\text{C})$$

La courbe de L_m se confond avec celle de $L(T, T_0)$. Elles sont très proches de la courbe précise $L(T)$. L'écart maximum est observé pour $L(150^\circ\text{C})$.

L'évolution de $M(T_a)$ en fonction de T_a est différente pour les deux couples. Celle du couple Méthanol-AC40/3 diminue plus rapidement.

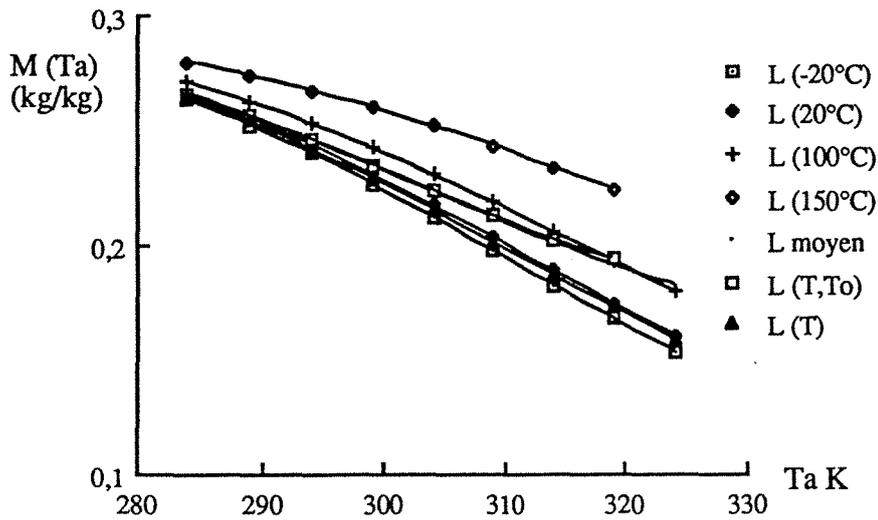


Figure III-20. Variation de $M(T_a)$ pour toutes les modélisations avec l'Ethanol-AC35/3

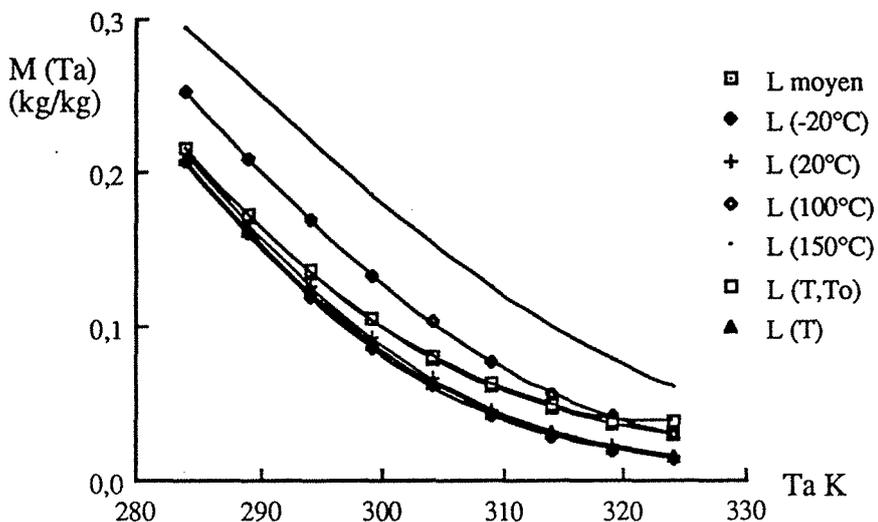


Figure III-21. Variation de $M(T_a)$ pour toutes les modélisations avec le Méthanol-AC40/3

III.10.2.3. Masse adsorbée à la température T_g

La masse adsorbée à la température T_g , $M(T_g)$ est calculée pour les deux couples avec toutes les modélisations précédentes. Les résultats sont présentés sur les figures III-22 et III-23. Comme nous pouvons le constater, les deux figures présentent le même ordre des courbes:

$$L(-20^\circ\text{C}) < L(20^\circ\text{C}) < L(T) < L(100^\circ\text{C}) < L_m < L(T, T_0) < L(150^\circ\text{C})$$

L'écart maximum est donné par $L(-20^{\circ}\text{C})$ et $L(150^{\circ}\text{C})$. La courbe de $L(T, T_0)$ est très proche de celle de L_m pour T_a la moins importante. $L(T)$ se trouve au milieu de ces courbes. L'écart entre ces différents modèles est assez grand. Il est en conséquence nécessaire de choisir une bonne modélisation.

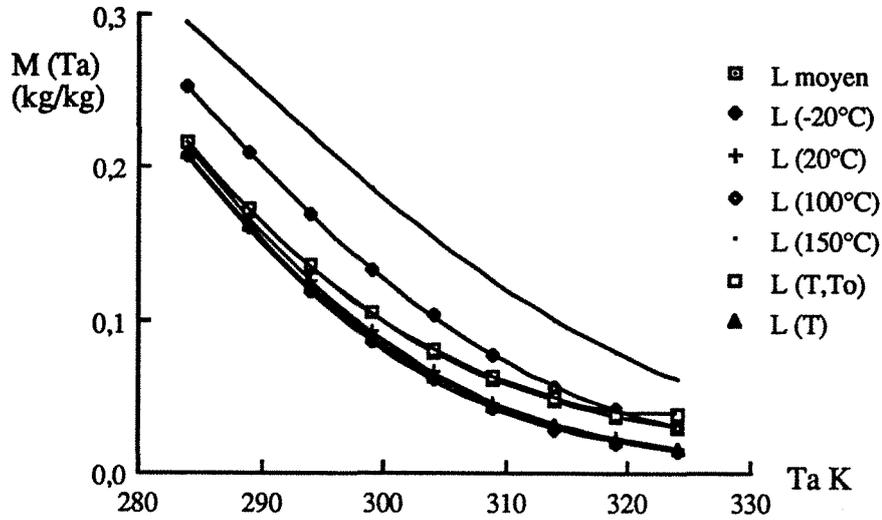


Figure III-22. Variation de $M(T_g)$ pour toutes les modélisations avec l'Ethanol-AC35/3

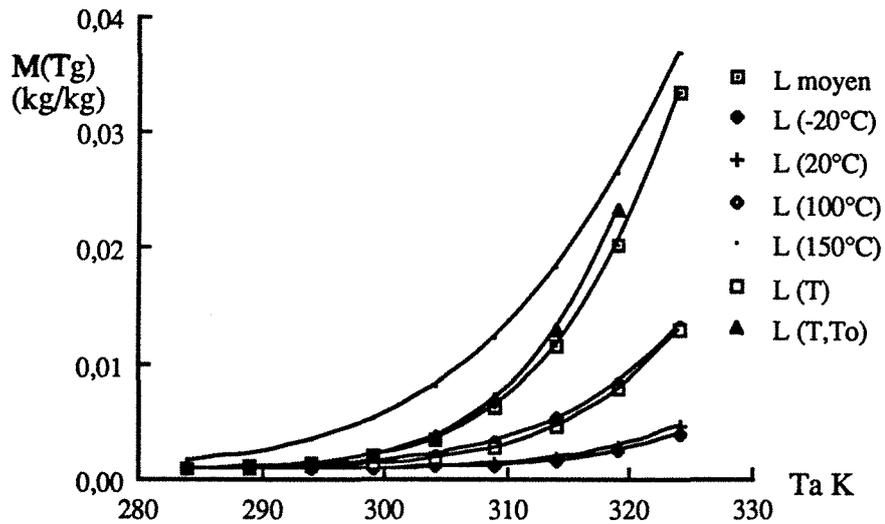


Figure III-23. Variation de $M(T_g)$ pour toutes les modélisations avec le Méthanol-AC40/3

La masse cyclée avec les deux couples pour toutes les modélisations est montrée sur les figures III-24 et III-25. On observe que la masse adsorbée avec le méthanol est supérieure à celle avec l'éthanol, surtout pour des températures T_a petites.

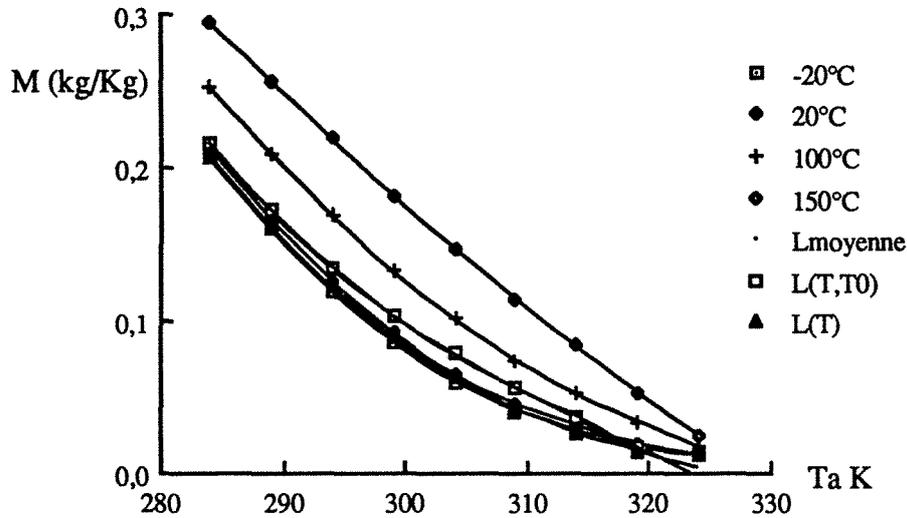


Figure III-24. La masse cyclée pour différentes modélisations avec le Méthanol-AC40/3

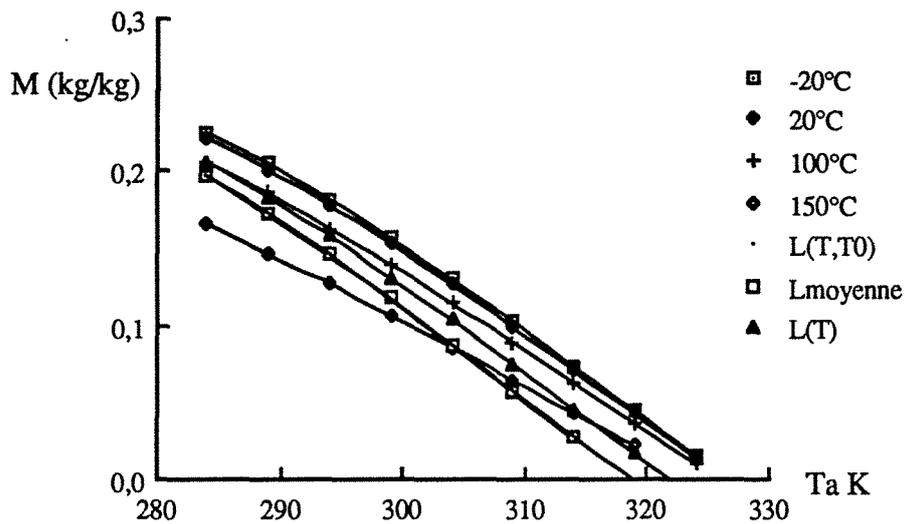


Figure III-25. La masse cyclée pour différentes modélisations avec le Ethanol-AC35/3

Les Tableaux III-6 et III-7 résument les écarts de chaque modélisation simplifiée avec le modèle rigoureux à trois T_a différentes.

Tableau III-6. L'écart de $COP_{\text{intrinsèque}}$, $M(T_a)$ et $M(T_g)$ pour le Méthanol-AC40/3

(\%)	L (-20°C)			L(150°C)			L(Tmoyen)			L(T,T0)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
COP (%)	33,5	50		9,4	3,6		7,5	7,1		10,1	14,3	
M(Ta)	0,761	1,5	2,4	10,6	17,1	25,2	1,7	3,7	7,7	1,8	3,8	8,2
M(Tg)	30,4	26,3	22,9	66,7	47,4	33,3	18,7	20,2	21,5	19,9	21,9	24,3

Tableau III-7. L'écart de $COP_{\text{intrinsèque}}$, $M(T_a)$ et $M(T_g)$ pour l'Ethanol-AC35/3

(\%)	L (-20°C)			L(150°C)			L(Tmoyen)			L(T,T0)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
COP (%)	12,11	13,97	24,0	20,3	63,2	165,2	15,9	21,2	22,3	6,88	9,97	12,75
M(Ta)	2,17	4,6	8,5	86,7	162,2	292,5	11,2	28,8	67,4	11,7	30,8	75,7
M(Tg)	89,3	85,5	80,8	164,9	739,1	189,7	199,7	198,9	189,7	211,8	221,2	315,7

III.10.3. Conclusion partielle

- Les calculs de $COP_{\text{intrinsèque}}$, $M(T_a)$ et $M(T_g)$ avec différentes modélisations correspondant à différentes simplifications de l'équation CLAPEYRON conduisent à des résultats assez différents. Le calcul avec paramètres variables en fonction de la température donne des résultats plus précis. Avec ce modèle rigoureux comme référence, on a fait des comparaisons des différentes modélisations simplifiées.

- Les résultats montrent que l'écart maximum du $COP_{\text{intrinsèque}}$ et de la masse adsorbée avec le modèle rigoureux s'observe pour $L(-20^{\circ}\text{C})$ ou $L(150^{\circ}\text{C})$, les températures extrêmes. Ainsi, calculer avec des chaleurs latentes constantes, à une température fixée, peut donner des résultats entraînant des erreurs importantes.

- Calculer avec $L(T, T_0)$, donne des résultats assez proches de ceux du modèle rigoureux. C'est la meilleure façon de simplifier l'équation de CLAPEYRON. Mais ceci peut quand même provoquer des erreurs non négligeables. Ainsi il est préférable de calculer avec la modélisation précise.

- Les résultats calculés avec L_m et $L(T, T_0)$ se confondent assez souvent parce que les deux modélisations sont assez proches:

- On observe que dans les mêmes conditions la valeur de $M(T_a)$ est du même ordre de grandeur pour les deux couples:

$$\begin{array}{ll} \text{Méthanol-AC40/3 :} & M(T_a) < 0,2883 \text{ kg/kg} \\ \text{Ethanol-AC35/3 :} & M(T_a) < 0,2747 \text{ kg/kg} \end{array}$$

Mais les valeurs de $M(T_g)$ pour les deux couples sont assez différents:

$$\begin{array}{ll} \text{Méthanol-AC40/3:} & M(T_g) < 0,03609 \text{ kg/kg} \\ \text{Ehanol-AC35/3:} & M(T_g) < 0,2033 \text{ kg/kg} \end{array}$$

La masse cyclée du système est égale à la différence de $M(T_a)$ et $M(T_g)$. Ainsi il y a plus de masse cyclée pour le couple Méthanol-AC40/3 que pour le couple Ethanol-AC35/3. Une des conséquences en est que le méthanol a un $COP_{\text{intrinsèque}}$ plus grand que celui de l'éthanol.

III.11. Conclusion du chapitre

Les recherches sur la machine à froid à adsorption se développent fortement depuis quelques années. Il y a une centaine de couples potentiels qui sont utilisés comme adsorbants et adsorbats. Il existe aussi toutes sortes de modélisations thermodynamiques pour calculer le coefficient de performance $COP_{\text{intrinsèque}}$ et la masse adsorbée du système. On trouve très peu de recherches dans la littérature sur les comparaisons de couples et de modèles. Cependant, c'est un travail important pour choisir le meilleur couple et la modélisation qui s'adapte le mieux au problème.

Dans ce chapitre, la première partie concerne le choix du couple, et la deuxième partie est orientée vers la comparaison des modélisations. Nous pouvons conclure le travail de ce chapitre comme suit:

- Un examen critique des couples potentiels, selon un critère de $COP_{\text{intrinsèque}}$ et en utilisant comme modèle d'adsorption l'approche de DUBININ-RADUSKEVITCH est proposé. L'examen des données bibliographiques et expérimentales rapportées ici conduit à la synthèse d'une soixantaine de travaux. Les résultats des calculs informatisés relatifs à 19 couples sont présentés et comparés. Il ressort de cette étude que le $COP_{\text{intrinsèque}}$ est le critère le mieux adapté à la comparaison des couples utilisables et il en résulte l'existence du meilleur couple Méthanol-charbon actif (PICASOLV) qui a un $COP_{\text{intrinsèque}}$ maximum. De plus, pour différentes utilisations de la machine, climatisation, réfrigération et congélation, les couples préférables sont présentés respectivement.

- Un modèle précis pour calculer le $COP_{\text{intrinsèque}}$ est proposé. Des calculs sont faits avec cette modélisation sur le couple de Méthanol-AC40/3.

- Les calculs du $COP_{\text{intrinsèque}}$, de la masse adsorbée avec différentes modélisations pour deux couples (Méthanol-AC40/3 et Ethanol-AC35/3) ont des résultats assez différents. Le calcul avec paramètres variables en fonction de la température et sans simplification donne les résultats les plus précis. Avec ce modèle rigoureux comme référence, on a fait des comparaisons pour les différentes modélisations simplifiées. Les résultats montrent que le calcul avec la chaleur latente constante apporte des écarts importants. L'hypothèse de chaleur latente moyenne donne des résultats plus proches de la modélisation précise. Mais elle peut provoquer dans certaines conditions des erreurs non négligeables. Ainsi il est préférable de calculer avec le modèle proposé qui est le plus précis.



CHAPITRE IV

MODELISATION DES TRANSFERTS AU GENERATEUR DES MACHINES

IV.1 Introduction

Pour une bonne conception et pour déterminer les meilleures conditions de fonctionnement d'une machine à adsorption, une modélisation théorique est nécessaire pour exprimer les caractères transitoires du transfert de masse et de chaleur dans le système. Il existe plusieurs modèles dans la littérature. Quelques modèles intéressants sont brièvement présentés dans le paragraphe I.3.3. Il manque une modélisation transitoire pour exprimer les évolutions de température et de masse cyclée au cours de l'adsorption et de la désorption. Dans ce chapitre, deux types de modèles transitoires sont proposés pour rendre compte des évolutions transitoires des températures, de la masse cyclée au cours du fonctionnement, et aussi de la distribution de la température radiale pour un générateur cylindrique.

IV.2. Un modèle transitoire global

Un modèle transitoire simple de générateur est établi sur une forme particulière de l'équation de l'énergie couplée à l'équation de diffusion de la matière. Il permet de remonter à l'évolution de la température, ainsi qu'à la masse de fluide dans le générateur. Il tient compte des caractéristiques du montage réalisé, permet le calcul pour les géométries de réacteur plane, sphérique et cylindrique. Il permet de rendre compte aussi bien de ce qui se passe à l'échelle du grain qu'à l'échelle du capteur. En supposant que la température du solide dans le capteur soit uniforme, ce modèle est considéré comme un modèle simple de première approche.

Le milieu réactif contenu dans le capteur comprend quatre phases:

- les grains de charbon-actif
- l'alcool adsorbé
- l'alcool gazeux à l'intérieur des pores
- l'alcool gazeux à l'extérieur des grains

Pour la modélisation globale, les hypothèses suivantes ont été admises

- 1) les quatre phases sont à tout instant, en équilibre de température

- 2) la pression est uniforme
- 3) les chaleurs spécifiques de la phase solide et de la phase liquide sont constantes, non fonction de la température.

IV.2.1. Bilan énergétique

Le bilan énergétique s'écrit alors:

$$\frac{d}{dt}((M_s + M_t(t)) \cdot C_p(t) \cdot T(t)) = q_{is}(T) \frac{dM_t(t)}{dt} - K_0 A_s (T - T_\infty) \quad (\text{IV-1})$$

M_s , masse de solide adsorbant dans le capteur.

$M_t(t)$, masse totale du frigorigène présent à l'instant t dans le capteur sous forme adsorbée, liquide et vapeur.

$C_p(t)$, chaleur spécifique massique du mélange de charbon actif et de frigorigène à l'instant t .

$$C_p(t) = S \cdot C_{ps} + L \cdot C_{pl} + V \cdot C_{pv} \quad (\text{IV-2})$$

S, L, V , fractions massiques respectives de solide, liquide et vapeur.

On notera à cette occasion que la phase adsorbée est assimilée à un liquide, de sorte que

$$C_{pa} = C_{pl}$$

$q_{is}(T)$, chaleur isostérique d'adsorption-désorption qui est spécifiée dans le chapitre (II).

K_0 , conductance surfacique de transfert thermique relative à la surface A_s .

Le développement de l'équation (IV-1) nous donne:

$$\left((M_s + M_t(t)) C_p(t) \frac{dT(t)}{dt} + T(t) \frac{d}{dt} ((M_s + M_t(t)) C_p(t)) \right) = q_{is}(T) \frac{dM_t(t)}{dt} - K_0 A_s (T(t) - T_\infty) \quad (\text{IV-3})$$

$$\frac{d}{dt} ((M_s + M_t) C_p(t)) = M_s \frac{dC_p(t)}{dt} + C_p(t) \frac{dM_s}{dt} + M_t(t) \frac{dC_p(t)}{dt} + C_p(t) \frac{dM_t(t)}{dt}$$

$$\frac{dC_p(t)}{dt} = \frac{d}{dt} (S C_{ps} + L C_{pl} + V C_{pv})$$

$$= S \frac{dC_{ps}}{dt} + C_{ps} \frac{dS}{dt} + L \frac{dC_{pl}}{dt} + C_{pl} \frac{dL}{dt} + V \frac{dC_{pv}}{dt} + C_{pv} \frac{dV}{dt} \quad (\text{IV-4})$$

En supposant les chaleurs spécifiques non fonction de la température

$$\frac{dC_{ps}}{dt} = \frac{dC_{pl}}{dt} = \frac{dC_{pv}}{dt} = 0 \quad (\text{IV-5})$$

$$\frac{dC_p(t)}{dt} = C_{ps} \frac{dS}{dt} + C_{pl} \frac{dL}{dt} + C_{pv} \frac{dV}{dt} \quad (\text{IV-6})$$

$$M_f = \beta M_t, \quad M_g = (1-\beta)M_t, \quad M_f + M_g = M_t$$

$$\frac{dM_f}{dt} + \frac{dM_g}{dt} = \frac{dM_t}{dt}$$

Avec $\frac{dM_t}{dt}$ le taux de diffusion de masse dans le solide. Il vient alors:

$$\frac{d}{dt}((M_s + M_t(t))C_p(t)) = \left(C_{ps} \frac{dS}{dt} + C_{pl} \frac{dL}{dt} + C_{pv} \frac{dV}{dt} \right) (M_s + M_t(t)) + C_p(t) \frac{dM_t}{dt} \quad (\text{IV-7})$$

avec cette expression, l'équation (IV-3) devient:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q_{is} \frac{dM_t(t)}{dt} - K_0 A_s (T(t) - T_\infty) - T(t) \left((M_s + M_t(t)) \frac{dC_p(t)}{dt} + C_p(t) \frac{dM_t(t)}{dt} \right)}{(M_s + M_t(t)) C_p(t)} \quad (\text{IV-8})$$

La modélisation présentée pour la phase d'adsorption-évaporation se transpose aisément à la phase de désorption - condensation. Il suffit d'ajouter sur la surface du capteur une puissance surfacique de chauffage P_s . La valeur de $\frac{dM_t(t)}{dt}$ est négative pour la désorption. (voir le paragraphe suivant).

L'équation (IV-3) prend la forme de:

$$\frac{d}{dt}((M_s + M_t(t)) \cdot C_p(t) \cdot T(t)) = q_{is}(T) \frac{dM(t)}{dt} + P_s - K_0 A_s (T - T_\infty) \quad (\text{IV-9})$$

L'expression qui correspond à l'équation (IV-8) pour la phase de désorption-condensation est:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q_{is} \frac{dM_t(t)}{dt} + P_s - K_0 A_s (T(t) - T_\infty) - T(t) \left((M_s + M_t(t)) \frac{dC_p(t)}{dt} + C_p(t) \frac{dM_t(t)}{dt} \right)}{(M_s + M_t(t)) C_p(t)}$$

(IV-10)

IV.2.2. Bilan matière

Pour résoudre l'équation précédente numériquement, il est nécessaire de connaître l'expression de $\frac{dM_t(t)}{dt}$. Il faut alors connaître le flux de matière. L'équation couplée ici est l'équation de diffusion dans les milieux poreux. On suppose alors que la diffusion de l'adsorbat dans les milieux poreux se produit en deux temps. Une diffusion immédiate dans les macropores entre les grains qui sont en équilibre de pression, puis une diffusion intragranulaire dans les méso et micropores. L'hypothèse centrale du modèle est donc un contrôle de l'évolution des phénomènes par la diffusion intragranulaire.

Cette équation ne peut être résolue que si on connaît les conditions aux limites et les conditions initiales. Pour une géométrie de générateur cylindrique et cylindrique annulaire, les équations de diffusion sont les suivantes:

IV.2.2.1. Capteur cylindrique:

L'équation de diffusion s'écrit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{IV-11})$$

avec comme conditions aux limites:

$$\left(\begin{array}{ll} \frac{\partial C}{\partial r} = 0 & \text{en } r=0 \\ C = C_{wf} & \text{en } r=R \end{array} \right) \quad \text{à } t \geq 0$$

avec comme condition initiale:

$$C = C_{wi} \quad 0 < r < R \quad \text{à } t \leq 0$$

C, concentration volumique en adsorbat dans le capteur plan.

Les équilibres thermodynamiques initiaux et finaux permettent d'exprimer simplement C_{wi} et C_{wf} en fonction des masses associées et du volume V du capteur. On utilise alors une équation d'état de type DUBININ-RADUSKEVITCH. Ainsi pour une phase d'adsorption:

$$C_{wi} = \frac{M(T_g, P_c)}{V}$$

$$C_{wf} = \frac{M(T_a, P_e)}{V}$$

$$C_{wf} - C_{wi} = \frac{M_c}{V} = C_w$$

Pour une phase de désorption:

$$C_{wi} = \frac{M(T_a, P_e)}{V}$$

$$C_{wf} = \frac{M(T_g, P_c)}{V}$$

$$C_{wi} - C_{wf} = \frac{M_c}{V} = C_w$$

T_a, T_g , températures respectivement d'ambiance et maximum de chauffage.

P_e, P_c , pression respectivement d'évaporation, de condensation, qui peuvent être considérées comme constantes en première approximation.

La solution de (IV-11) est de la forme:

$$\frac{C - C_{wi}}{C_{wf} - C_{wi}} = 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \frac{J_0(\lambda_n r)}{J_1(\lambda_n R)} \exp(-D\lambda_n^2 t)$$

(IV-12)

J_0, J_1 sont les fonctions de BESSEL de premier type d'ordre zéro et d'ordre un respectivement.

$$\lambda_n = \frac{\alpha_n}{R} \text{ avec } \alpha_n, \text{ racine de } J_0(\alpha_n) = 0$$

Il vient alors:

$$D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{2D (C_{wf} - C_{wi})}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-D\lambda_n^2 t) \quad (IV-13)$$

$$\frac{M_t}{A} = \int_0^t D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R} dt = \frac{2 (C_{wf} - C_{wi})}{R} \left(- \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} \exp(-D\lambda_n^2 t) \right) + C_1$$

$$A = 2\pi RL$$

$$M_t = 4\pi L(C_{wf} - C_{wi}) \left(- \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} \exp(-D\lambda_n^2 t) \right) + C_1$$

$$\text{si } t \rightarrow \infty, M_t \rightarrow M_{\infty}, \text{ avec } M_{\infty} = (C_{wf} - C_{wi}) \pi R^2 L$$

alors $C_1 = (C_{wf} - C_{wi}) \pi R^2 L$, alors:

$$M_t = \pi R^2 L (C_{wf} - C_{wi}) - 4\pi L(C_{wf} - C_{wi}) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} \exp(-D\lambda_n^2 t) \quad (IV-14)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = 4\pi LD(C_{wf} - C_{wi}) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D\lambda_n^2 t} \quad (IV-15)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = \frac{4DM_{\infty}}{R^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-D\lambda_n^2 t) \quad (IV-16)$$

$\frac{dM(t)}{dt}$ est positif pour l'adsorption et négatif pour la désorption.

IV.2.2.2. Capteur cylindrique creux:

Dans notre cas, le capteur a une géométrie de cylindre creux. L'équation de la diffusion est alors de la forme:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (IV-17)$$

avec comme conditions aux limites:

$$\left(\begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r=b \\ C = C_{wf} \quad \text{en } r=a \end{array} \right) \quad \text{à } t \geq 0$$

avec comme condition initiale:

$$C = C_{wi} \quad b < r < a \quad \text{à } t \leq 0$$

La solution est donnée par l'expression suivante:

$$\frac{C - C_{wi}}{C_{wf} - C_{wi}} = 1 - \pi \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D\alpha_n^2 t} \alpha_n^2 J_1^2(b\alpha_n) \frac{1}{F(\alpha_n)C_0(r, \alpha_n)} \quad (\text{IV-18})$$

avec:

$$F(\alpha_n) = \alpha_n^2 J_0^2(a\alpha_n) - \alpha_n^2 J_1^2(b\alpha_n)$$

$$\text{et } C_0(r, \alpha_n) = Y_0(r\alpha_n)J_0(a\alpha_n) - J_0(r\alpha_n)Y_0(a\alpha_n)$$

Les α_n sont les racines de :

$$J_1(b\alpha_n)Y_0(a\alpha_n) - J_0(a\alpha_n)Y_1(b\alpha_n) = 0 \quad (\text{IV-19})$$

La masse adsorbée est obtenue par :

$$\frac{M(t)}{A} = \int_0^t D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=a} dt \quad (\text{IV-20})$$

IV.2.3 Conclusion partielle

Le modèle global à deux équations couplées (énergie et matière) permet de calculer l'évolution dans le temps de la température supposée uniforme et de la masse de fluide dans le générateur.

Le modèle ne tient compte que de l'inertie thermique du lit fixe d'adsorbant et du fluide associé ainsi que de la diffusion de la matière dans ce même lit.

Ceci correspond assez bien aux observations durant la phase d'adsorption - évaporation, comme on le verra par la suite.

Par contre, il n'en sera pas de même durant la phase de désorption - condensation où les écarts de température deviennent importants. La conduction thermique dans le générateur joue alors un rôle non négligeable; un modèle transitoire tenant compte de l'évolution radiale de température s'impose pour mieux rendre compte de l'évolution transitoire du système (voir modèle discret du paragraphe suivant).

Ce même modèle global présente par ailleurs l'intérêt de pouvoir rendre compte des phénomènes intervenant dans le volume élémentaire d'un grain de charbon actif.

IV.3. Modélisation du générateur à partir d'une discrétisation radiale du cylindre

Le modèle présenté dans cette partie établi sur une forme plus détaillée de l'équation de l'énergie couplée à l'équation de diffusion, permet de calculer l'évolution de la température et de la masse cyclée ainsi que la distribution radiale de température dans le générateur. Le générateur est un capteur cylindrique creux chargé de charbon actif dans lequel la vapeur active, d'éthanol ou de méthanol, diffuse de la grille centrale en direction radiale. Le rapport de longueur sur le diamètre de générateur, L/D , est considéré assez grand pour que le problème soit traité comme un problème à une dimension. La diffusivité D a la même forme que dans le paragraphe précédent ; elle rend compte de l'effet de la diffusion dans les macropores et micropores. Les propriétés thermodynamiques ρ , C_p , K et D pour le milieu poreux sont traitées comme des fonctions de la température.

IV.3.1. Bilan d'énergie:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(K_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_{is}(T) \frac{dm(t)}{dt} = \frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} \quad (\text{IV-21})$$

- pour la phase d'adsorption:

avec comme conditions aux limites :

$$\left. \begin{aligned} -K \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=a} &= K_i (T_i - T_{r=a}) & r=a \\ -K \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=b} &= K_0 (T_{r=b} - T_0) & r=b \end{aligned} \right\} \text{à } t \geq 0$$

avec comme condition initiale:

$$T_i = T_e \quad \text{et} \quad T = T_{ia} \quad (a \leq r \leq b) \quad \text{à } t = 0$$

- pour la phase de désorption:

avec comme conditions aux limites :

$$\left. \begin{aligned} -K \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=a} &= K_i (T_i - T_{r=a}) & r=a \\ -K \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=b} &= K_0 (T_{r=b} - T_0) - P_s & r=b \end{aligned} \right\} \text{à } t \geq 0$$

avec comme condition initiale:

$$T = T_{id} \quad (a \leq r \leq b) \quad \text{à } t \leq 0$$

K_i , la conductance surfacique de transfert thermique à l'intérieur du générateur (en $r=a$);

K_0 , la conductance surfacique de transfert thermique du générateur ;

K , conductivité apparente du générateur;

i , indice de l'intérieur de grillage;

T_e , la température de vapeur au centre du générateur qui est la température d'évaporation;

T_0 , la température ambiante;

T_{ia} , la température initiale d'adsorption;

T_{id} , la température initiale de désorption;

P_s , puissance surfacique de chauffage;

T_a , la température d'équilibre d'adsorption;

$m(t)$, représente la masse d'adsorbat par unité de volume;

$\rho(r)$, masse volumique apparente du mélange de charbon actif et de frigorigène.

Pour résoudre cette équation, il faut d'abord connaître K_i , K_0 et T_i . La température initiale d'adsorption T_{ia} dans le charbon ($a \leq r \leq b$) n'est pas forcément la température ambiante T_0 . Cela dépend à quelle température, après la désorption, on commence à faire l'adsorption. La température initiale de désorption T_{id} dépend de la durée du refroidissement après arrêt du chauffage. Elle n'est égale à la température ambiante qu'à l'équilibre avec l'ambiance. Ces questions seront détaillées dans le chapitre VII.

IV.3.2. Bilan de matière:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\delta C}{\delta r} \right) \quad (\text{IV-22})$$

avec comme conditions aux limites:

$$\left(\begin{array}{ll} \frac{\partial C}{\partial r} = 0 & \text{en } r=b \\ C = C_{wf} & \text{en } r=a \end{array} \right) \quad \text{à } t \geq 0$$

avec comme condition initiale:

$$C = C_{wi} \quad b < r < a \quad \text{à } t \leq 0$$

C_{wf} et C_{wi} sont différents pour la phase d'adsorption et la désorption. Ils dépendent aussi des conditions de fonctionnement (la puissance de chauffage, la charge, la pression, etc.). Ils sont présentés dans le chapitre VII.

Les équations IV-21 et IV-22 sont résolues numériquement par la méthode des différences finies.

IV.4. Modélisation de générateur à partir du comportement d'un grain cylindrique

Dans ce modèle, l'adsorption de gaz est commandée par deux mécanismes: la diffusion microporeuse dans les grains et la diffusion macroporeuse à travers les grains.

L'adsorption de gaz s'effectue selon la procédure suivante:

- le gaz diffuse par les macropores et arrive sur la surface des grains
- il diffuse dans les grains
- l'adsorption s'effectue dans les grains

En supposant:

- 1) La résistance de transfert de masse entre les grains négligeable. L'équilibre d'adsorption est atteint instantanément sur la surface des grains .
- 2) Le transfert de masse est contrôlé par la diffusion dans les grains.
- 3) La température dans un grain est homogène (mais variable avec le temps); le gradient de température existe seulement en fonction de la position radiale du grain.

Avec ces hypothèses, l'équation de transfert de masse à une dimension est résolue analytiquement sur un grain cylindrique de diamètre de r_p . La masse diffusée totale dans le générateur est prise comme la somme du transfert de masse de tous les grains individuels du générateur.

Le bilan énergétique dans ce cas est de la forme:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(K_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + n Q_{is}(T) \frac{dm(t)}{dt} = \frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} \quad (\text{IV-23})$$

$\frac{dm(t)}{dt}$ est positif pour l'adsorption et négatif pour la désorption.

- Pour la phase d'adsorption:

avec comme conditions aux limites:

$$\left. \begin{aligned} -K \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=a} &= K_i (T_i - T_{r=a}) & r=a \\ -K \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=b} &= K_0 (T_{r=b} - T_0) & r=b \end{aligned} \right\} \text{à } t \geq 0$$

avec comme condition initiale:

$$T_i = T_e \quad \text{et} \quad T = T_{ia} \quad (a \leq r \leq b) \quad \text{à } t = 0$$

- Pour la phase de désorption:

avec comme conditions aux limites:

$$\left. \begin{aligned} -K \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=a} &= K_i (T_i - T_{r=a}) & r=a \\ -K \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=b} &= K_0 (T_{r=b} - T_0) - P_s & r=b \end{aligned} \right\} \text{à } t \geq 0$$

avec comme condition initiale:

$$T = T_{id} \quad \text{à } t = 0 \text{ et } a \leq r \leq b$$

Ici n est le nombre de grains par unité de volume de générateur et $m(t)$ est la masse adsorbée dans un grain.

Le bilan de matière pour le grain:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(D r' \frac{\partial C}{\partial r'} \right) \quad (\text{IV-24})$$

avec comme conditions aux limites:

$$\left(\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial r'} &= 0 & \text{en } r'=0 \\ C &= C_{wf} & \text{en } r'=r_p \end{aligned} \right) \text{à } t \geq 0$$

Cette condition équivaut pour tous les grains dans le cylindre générateur à :

$$C = C_{wf} \quad \forall \quad a < r < b \quad \text{à } t \geq 0$$

avec comme conditions initiales:

$$C = C_{wi} \quad 0 < r' < r_p \quad \text{à } t \leq 0$$

$$\text{soit } C = C_{wi} \quad \forall \quad a < r < b \quad \text{à } t \leq 0 \text{ dans les micropores}$$

$$C = C_{wf} \quad \forall \quad a < r < b \quad \text{à } t \leq 0 \text{ dans les macropores}$$

La solution de (IV-24) est présentée dans le modèle global (eq.IV-12). Nous citons ici pour complément.

$$\frac{C-C_{wi}}{C_{wf}-C_{wi}} = 1 - \frac{1}{r_p} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \frac{J_0(\lambda_n r')}{J_1(\lambda_n r_p)} \exp(-D\lambda_n^2 t) \quad (IV-25)$$

Cette relation rend compte de l'évolution locale de la concentration dans les grains.

La masse diffusée à la surface d'un grain:

$$\frac{m(t)}{A_p} = \int_0^t D \left(\frac{\partial C}{\partial r'} \right)_{r'=r_p} dt$$

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{4Dm_{\infty}}{r_p^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-D\lambda_n^2 t) \quad (IV-26)$$

IV.5. Conclusion du chapitre

Deux types de modèles originaux sont proposés dans ce chapitre. Ils sont illustrés pour la géométrie cylindrique.

Un modèle de type global supposant une homogénéité de température dans le capteur soumis par ailleurs à la diffusion de vapeur.

Ce modèle rend convenablement compte des phénomènes d'adsorption - évaporation. Par contre, il est insuffisant dans le cas de la désorption - condensation.

Le second type de modèle peut revêtir deux formes: la première suppose un modèle à discrétisation radiale des équations de transfert de chaleur et de masse, mais avec des conditions initiales et aux frontières du lit fixe de charbon actif.

Une seconde approche permet de rendre compte de la nature du lit fixe fait de grains de charbon séparés par des macropores externes. Les équations constitutives restent les mêmes, mais l'équation de diffusion est écrite pour un grain cylindrique élémentaire; ce qui revient à supposer un équilibre instantané de pression vapeur dans les macropores externes. La condition aux limites $C = C_{\omega f}$ en $r = a$ du premier modèle, est remplacée par $C = C_{\omega f}$ quel que soit r compris entre a et b dans ce cas, mais en surface des grains.

L'ensemble des résultats des modèles précédents est à confronter aux résultats expérimentaux obtenus. Ce qui sera fait au chapitre VII.

CHAPITRE V

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

V.1. Maquette de la machine

La maquette de la machine à froid tritherme à adsorption a été conçue et réalisée par l'auteur pour permettre de tester séparément les différents paramètres et d'effectuer des bilans de matière et d'énergie lors de cycles intermittents. Les couples étudiés sont les couples charbons actifs-alcools mettant en jeu une réaction physique. Le schéma de l'appareillage est illustré sur la figure V-1. Il s'agit d'une maquette de laboratoire fortement instrumentée pour effectuer des bilans fiables. Il est constitué de sept parties principales

V.1.1. Capteur

Le capteur (ou générateur) est l'élément essentiel et actif de la machine. Il est de forme cylindrique avec un diamètre intérieur de 60mm, d'épaisseur de 2mm et de longueur 1060 mm. Au centre du tube, on dispose un grillage ($\phi = 20\text{mm}$, $L=950\text{ mm}$) pour maintenir le charbon actif et permettre une bonne pénétration de l'alcool dans le charbon actif (figure V-2).

Le capteur possède deux brides : une pour la sortie des thermocouples et l'autre sert à la liaison du capteur à l'ensemble du circuit.

Le charbon actif utilisé dans ce capteur est du type AC35/3, commercialisé par la Société CECA. Il se présente sous forme cylindrique de $\phi 3,5\text{ mm}$, et de longueur variable. 0,860 kg de charbon sont distribués entre la paroi et le grillage en acier inoxydable. L'adsorbant chargé dans le capteur est en contact direct avec la paroi et l'arrivée de gaz est centrale. La diffusion de gaz se passe du centre du grillage vers la paroi.

V.1.2. Condenseur

Le condenseur est une bouteille en acier d'un volume de 0,52 litre, possédant une double paroi à circulation d'eau froide permettant d'obtenir la condensation des vapeurs d'alcool. Il est équipé d'un dispositif d'introduction d'alcool, de mesure du niveau de l'alcool et de mesure de pression. A la partie inférieure, une vanne de détente permet de régler le débit de condensat.

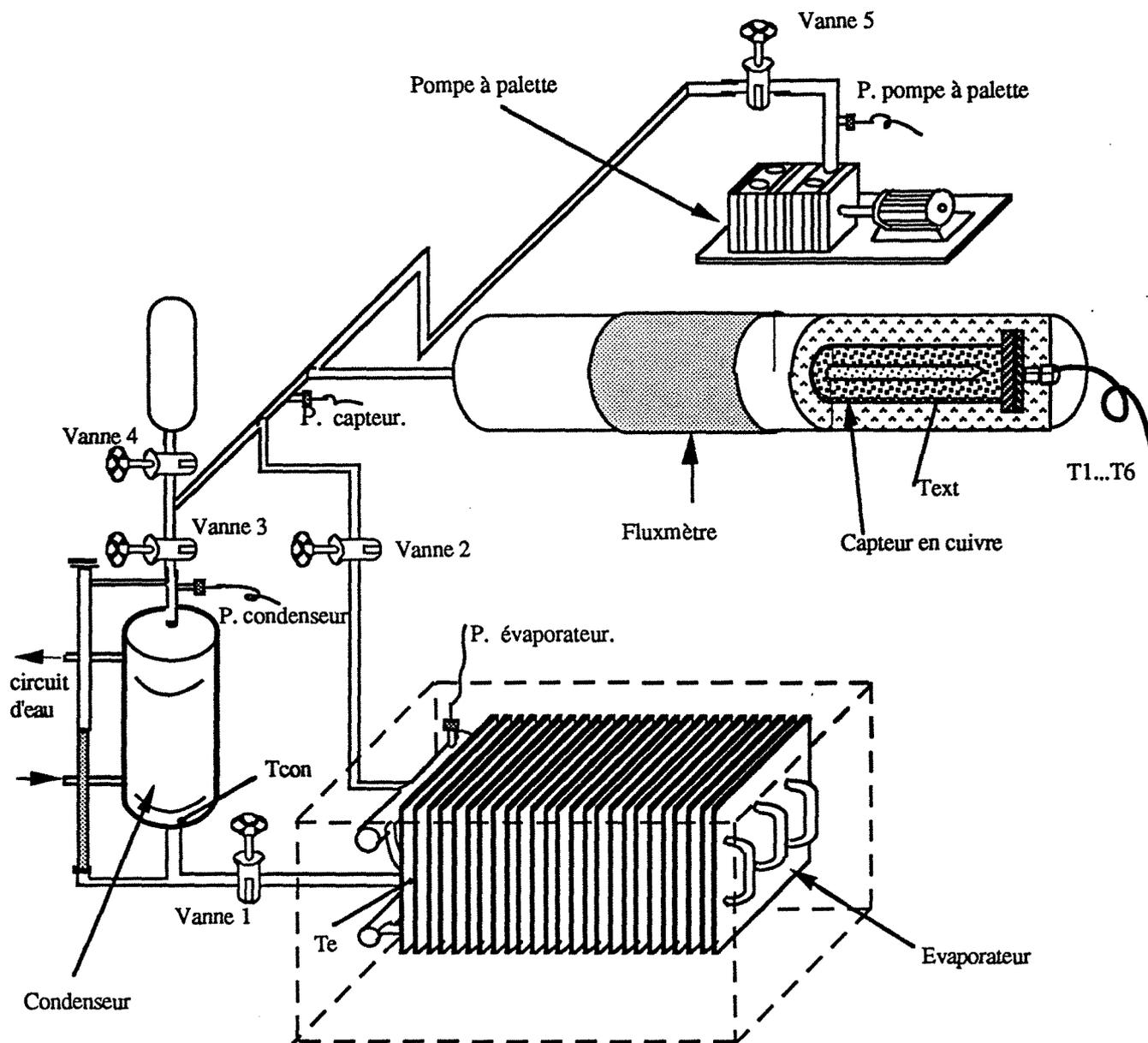
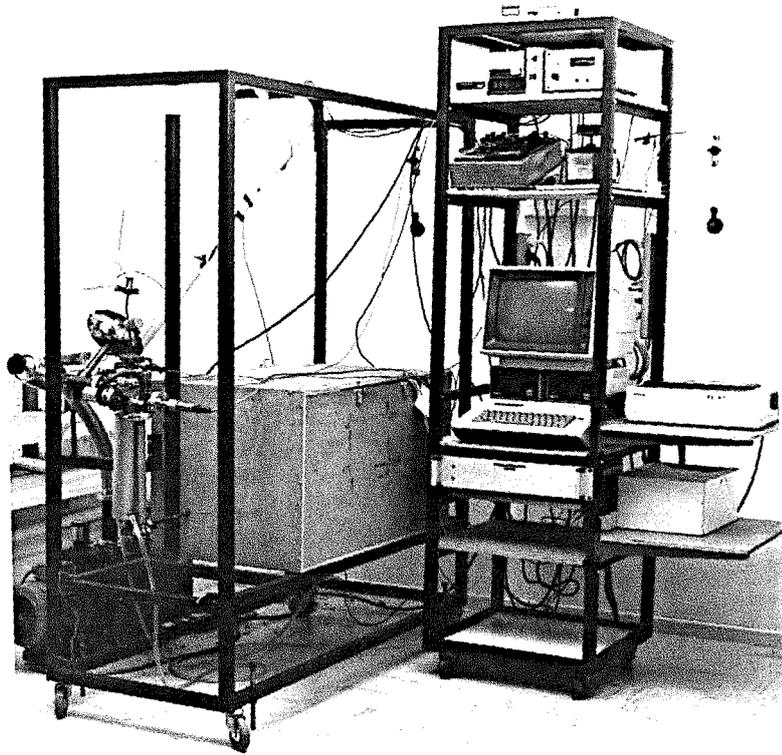


Figure V-1. Schéma de la maquette



Vue de la maquette

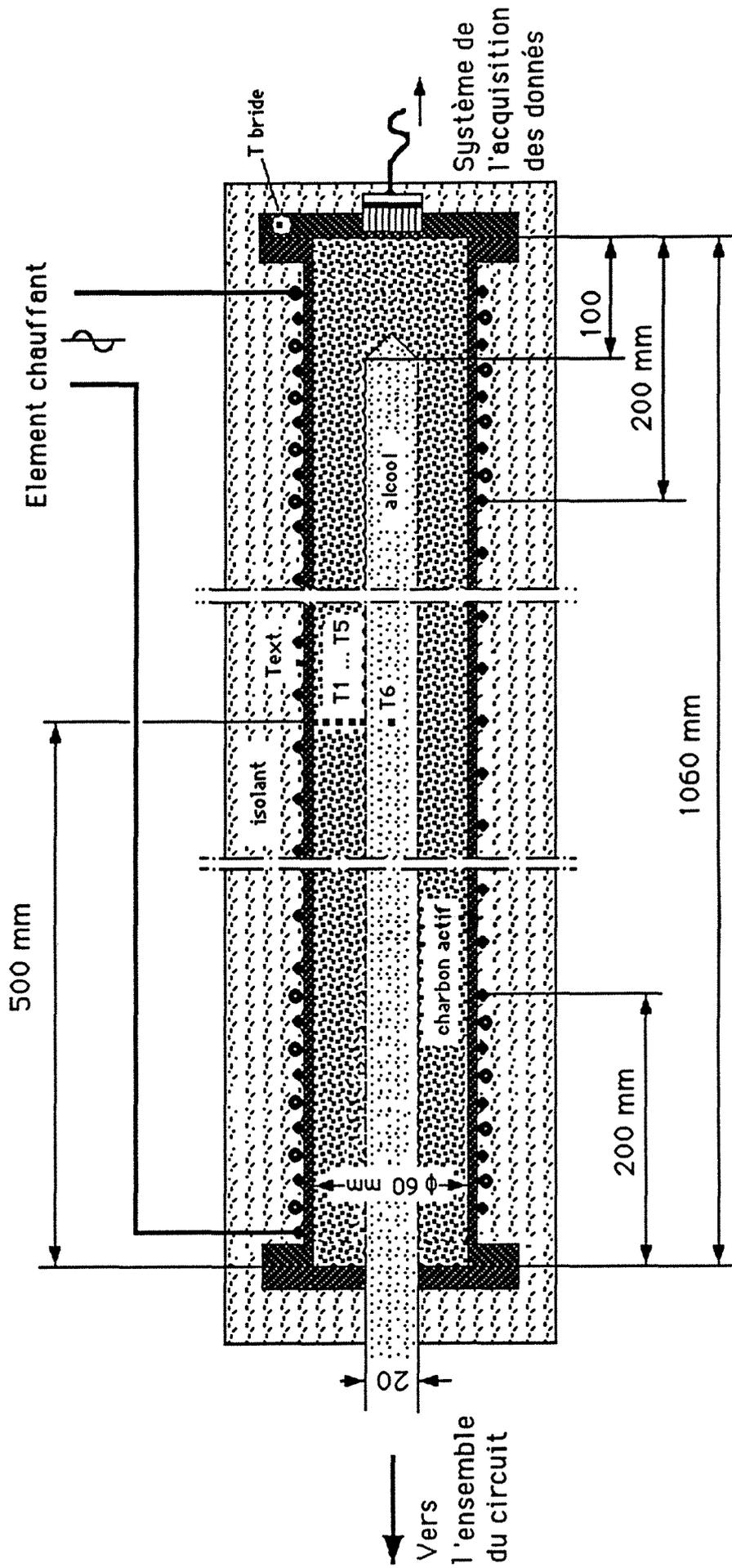


Figure V-2 Schéma du capteur

V.1.3. Evaporateur

L'évaporateur est à faisceau de quatre tubes ailetés en parallèle. Le volume de l'enceinte est $300*300*300\text{mm}^3$. Le diamètre extérieur de tube est de 8 mm. Il y a 175 ailettes, d'épaisseur 0,15mm. La distance entre ailettes est de 1,71mm. Les tubes font 4 passages et la longueur totale de chaque tube est de 1,2m. Les quatre entrées dans lesquelles l'alcool venu du condenseur est distribué et les quatre sorties sont situées du même côté de l'échangeur. Les quatre sorties sont réunies à un seul tube allant vers le capteur. La surface d'échange des ailettes est $3,22\text{ m}^2$.

Le réfrigérateur a un volume utile de $0,8\text{m}^3$. L'isolation est constituée de 80 mm de mousse de polyuréthane "STYROFOAM ROOFMATE". L'ouverture se fait par le haut, et le couvercle peut être ôté totalement. Un bac aluminium placé dans le fond du réfrigérateur contient l'évaporateur et l'eau.

V.1.4. Bouteille d'introduction

La bouteille d'introduction se trouve au dessus du condenseur. On ne s'en sert que pour remplir d'alcool la machine. Après la mise en fonction de la machine, V4 reste fermée. L'alcool circule dans le circuit condenseur-évaporateur-générateur-condenseur. Le volume de cette bouteille est de 1 litre.

V.1.5. Système de chauffage et de refroidissement

Le chauffage du capteur est réalisé par une résistance électrique bobinée qui se trouve tout autour de la surface extérieure de capteur. Cet élément chauffant permettant d'obtenir un flux maximum de 750 W/m^2 est constitué d'un fil FCI-T enroulé autour du capteur cylindrique. Le nombre de tour est de 39 pour un pas de 2,5 cm, toutefois à une distance de 20 cm des brides, le nombre de tours de résistance est doublé afin de maintenir une répartition de température homogène. Le capteur est entouré d'une couverture isolante en laine de verre pour minimiser les pertes de chaleur pendant la phase de désorption.

V.1.6. Système de pompage

Le système de pompage est une pompe à palettes avec un piège à azote liquide. Le piège à azote évite la diffusion de vapeur d'alcool vers le groupe de pompage. Le filtre en makrolon protège le groupe de pompage des poussières pouvant provenir du générateur au cours du dégazage. La pompe à palettes permet d'obtenir un vide de $3*10^{-3}\text{ mbar}$.

Quatre vannes à pointeau (V1,V2,V3 et V4) placées comme le montre la figure V.1 assurent le contrôle des différentes phases de la manipulation.

V.1.7. Les instruments de mesure.

Des capteurs de mesure ont été installés sur les différents composants de la machine afin de pouvoir déterminer:

- les grandeurs thermodynamiques (pression, température)
- les flux de chaleur entrant ou sortant des différents composants
- les flux de masse dans l'unité (masse de méthanol ou d'éthanol)

V.2. Métrologie associée

Nous allons présenter une brève description technique des capteurs de mesure utilisés et du système d'acquisition des données.

V.2.1. Les capteurs de température

Nous disposons de 11 thermocouples pour mesurer les températures du système. Ils ont été placés à des endroits précis du système (figure V.1).

- un thermocouple placé sur la surface extérieure du condenseur
- un thermocouple placé à l'entrée de l'évaporateur
- une mesure sur la surface extérieure du tube de générateur et une sur la bride
- une mesure dans l'enceinte de réfrigérateur
- 6 thermocouples se trouvent dans le générateur qui a une distribution radiale de 0 mm (au centre), 10 mm (sur le grillage), 15, 20, 25, 30 mm du centre du capteur cylindrique comme illustré sur la figure V.3. Ces positions nous permettent de déterminer le gradient thermique radial à l'intérieur du générateur.

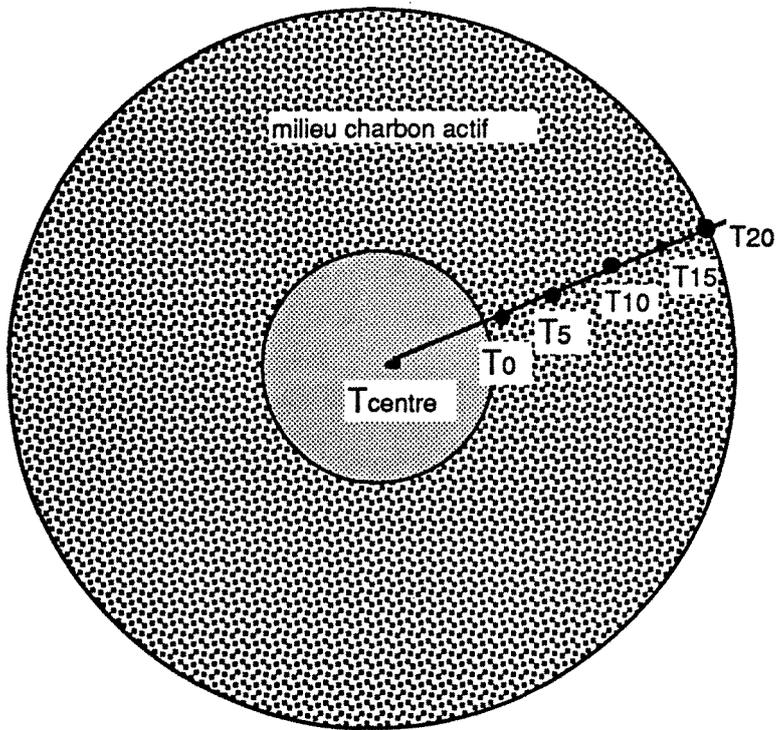


Figure V-3. Positions des thermocouples dans le capteur

Une source froide à 0°C sert de référence de mesure pour les thermocouples.

V.2.2. Les capteurs de pression

La pression dans le générateur est mesurée avec un capteur DRUCK et celle du condenseur avec un capteur de pression SEDEME. Un manomètre à thermocouple est utilisée pour mesurer la pression dans l'évaporateur. Une sonde de pression est aussi montée sur la pompe à palette.

V.2.3. Les capteurs de flux

Un fluxmètre sur la surface extérieure du capteur permet de mesurer la perte thermique superficielle afin de déterminer le coefficient surfacique d'échange convectif. La sensibilité du fluxmètre est de 4800 mV/W.

Le niveau du liquide dans le condenseur est mesuré à travers un tube gradué en verre. Il permet le suivi de la cinétique d'adsorption ou de condensation.

V.2.4. Acquisition des données

L'acquisition des données est effectuée avec un ordinateur APPLE II muni d'une carte d'acquisition. La figure V.4 représente le schéma électrique adopté permettant la lecture et l'enregistrement des mesures. Sur celle-ci figurent les alimentations et les amplificateurs pour les thermocouples et les capteurs de pression ainsi que le fluxmètre.

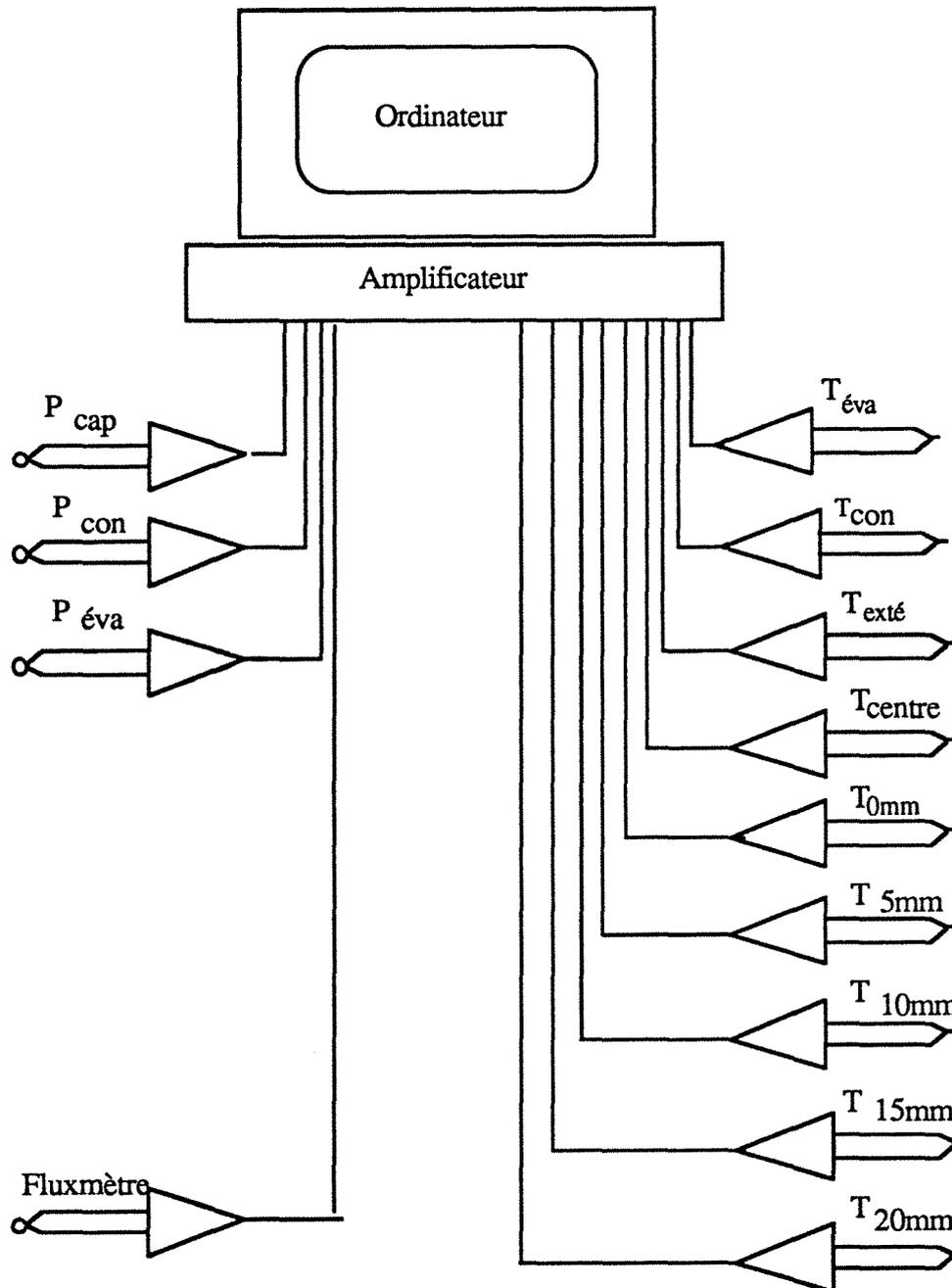


Figure V-3. Schéma du système d'acquisition de données.

Le programme d'acquisition a été conçu de telle sorte que les voies soient scrutées séquentiellement. La lecture des valeurs est faite avec une précision de $\pm 0,008$ mV ($\pm 0,2$ °C) pour les thermocouples.

Ce programme permet aussi:

- de traiter les grandeurs mesurées en transformant les signaux acquis en mV en grandeurs physiques (température, pression, flux thermique).
- de choisir le pas de temps entre deux acquisitions.
- de suivre l'évolution des expériences en temps réel par affichage sur écran et par sortie graphique sur table traçante.
- de stocker les différentes valeurs sur disquette 5'1/4.

Nous avons aussi développé un certain nombre de logiciels permettant, à partir des fichiers de données, de tracer des courbes, de calculer d'autres grandeurs thermodynamiques instantanées, de les intégrer au cours du temps et de calculer les différents rendements sur micro-ordinateur PC ou Macintosh.

V.3. Etalonnage des capteurs

Les thermocouples ont été étalonnés par rapport à la référence de température de la glace fondante. La tension collectée aux bornes des fils de thermocouples montre un bon accord avec celle prévue par les tables. La différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs fournies par les tables correspond à une erreur inférieure à 0,6 degré Celsius, la vérification étant faite avant et après chargement de charbon actif.

Le niveau du condenseur est étalonné de façon que l'on puisse connaître le volume d'alcool par lecture de niveau:

pour adsorption: $V = -38,7249 + 19,9363 \cdot l$

pour désorption $V = -39,5005 + 20,1549 \cdot l$

V, volume d'alcool dans le condenseur en millilitre ; l, niveau d'alcool dans le condenseur en centimètre.

L'étalonnage des capteurs de pression est faite de façon suivante:

- le capteur DRUCK est étalonné avec le manomètre KAMERER en basse pression et avec un manomètre en U pression à supérieur à quelques mms de mercure (figure V.5):

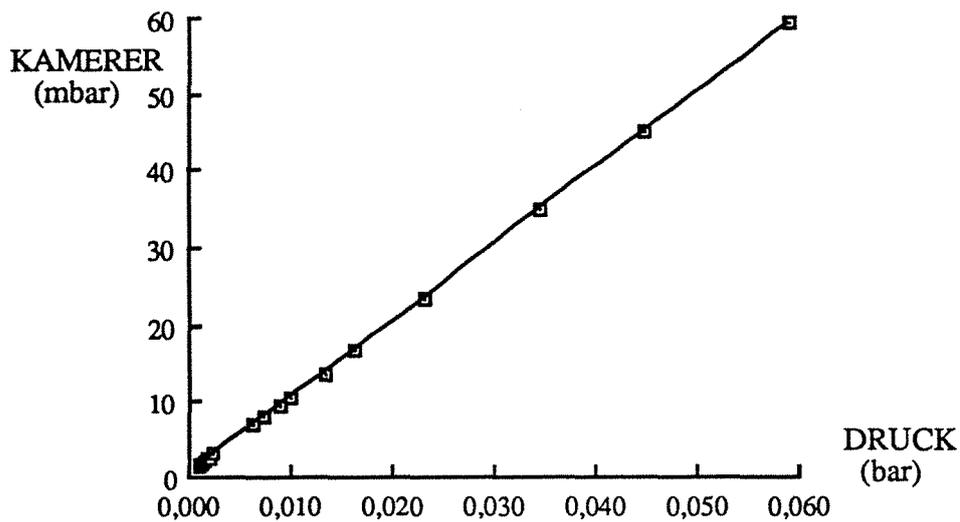


Figure V-4. Etalonnage de capteur DRUCK

$$P \text{ (mb)} = 0,089 + 998,387P_d \text{ (mb)} \quad R=1,00$$

avec P, la pression étalonnée et P_d , la pression indiquée par le manomètre DRUCK.

- le capteur SEDEME est étalonné en même temps que le capteur DRUCK (figure V-5).

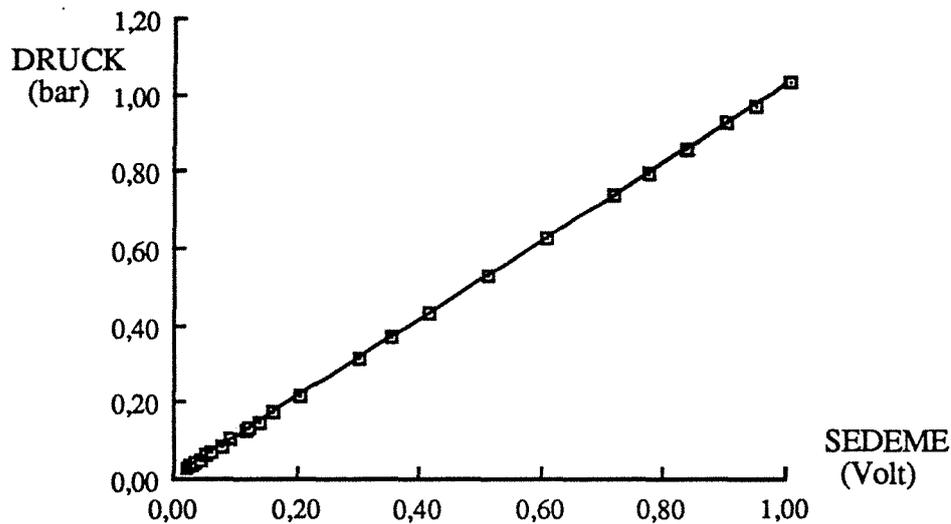


Figure V-5. Etalonnage du capteur SEDEME

$$P \text{ (bar)} = -0,0028 + 1,0136V, \quad R = 1,0$$

avec V(volt), lecture du SEDEME.

- La sonde de pression est étalonnée avec le manomètre KAMERER (figure V-6):

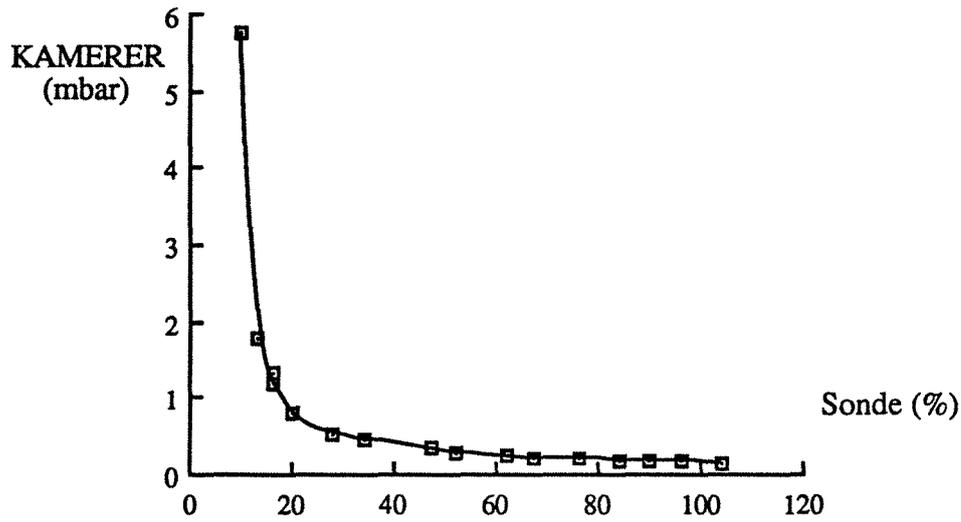


Figure V-6. Etalonnage de la sonde de pression

- le manomètre à thermocouple est étalonnée avec le capteur DRUCK (figure V-7):

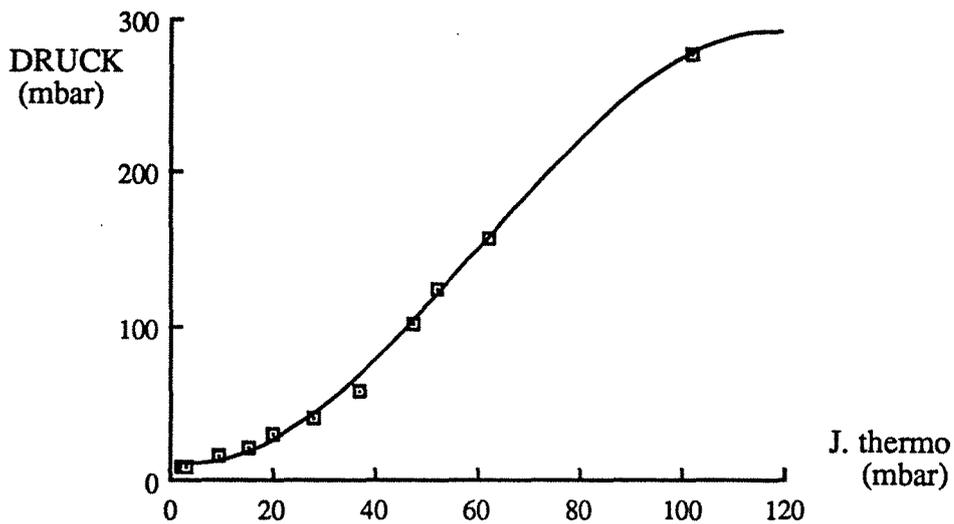


Figure V-7. Etalonnage du manomètre à thermocouple

$$P_d(\text{mbar}) = 3,0083 - 0,2957P_j + 0,0693P_j^2 - 3,950P_j^3$$
 avec P_d , la pression mesurée avec le capteur DRUCK, et P_j , la pression mesurée avec le manomètre à thermocouple.

V.4. Préparation d'une manipulation

Une bonne adsorption ou désorption doit s'effectuer en l'absence de tout gaz autre que l'adsorbat vapeur. Les résultats expérimentaux de CHAHID???? [11] montrent que si un gaz neutre est introduit dans la machine de telle sorte que la pression totale soit égale à 0,5 bar, cette pression correspondant à la température $T_a = 293K$ commune au générateur et à la phase liquide, les rendements de la machine seront réduits de moitié. Une augmentation de la pression du gaz neutre jusqu'à ce que la pression totale absolue soit égale à 0,8 bar pour les mêmes conditions de températures, atténue encore les rendements correspondants. Il en résulte donc une double nécessité:

- effectuer un prévidage très propre de l'installation avant remplissage par la vapeur d'alcool,

- s'assurer de l'étanchéité parfaite du circuit. Un mauvais prévidage par exemple, par insuffisance de dégazage, peut en effet occasionner une chute sensible du rendement de la machine. Par contre, une mauvaise étanchéité se traduit à terme, par un dérèglement quasi-total de la machine.

Les origines d'un gaz parasite en adsorption sont les suivantes:

- gaz atmosphériques provenant des surfaces internes de la machine et qui sont adsorbés sur les parois internes.

- gaz qui sont présents à la livraison dans les pores du charbon, ces gaz apparaissent lors des opérations préalables de dégazage.

- gaz provenant de micro-fuites sur la machine.

- gaz provenant de la décomposition de l'adsorbat ou d'une réaction chimique entre les composants du couple. Pour s'affranchir de tous ces problèmes, la procédure expérimentale retenue a été la suivante

V.4.1. Dégazage sans charge

La préparation du système sans charge commence par un nettoyage avec un solvant chloré puis séchage de toutes les pièces. Ensuite une fois le système remonté, la maquette est soumise à un pompage poussé et de longue durée. Durant ce pompage, on procède à la détection et au colmatage de toutes les microfuites par des tests en vide primaire puis secondaire et ce, aussi bien en vide dynamique qu'en vide statique.

Avant de commencer une série de manipulations, il faut bien dégazer le système. Le suivi de la pression dans le temps pour chaque composant et pour le système permet par scrutation de l'évolution du vide limite, de s'assurer qu'il n'y a plus de microfuites. S'il existe des microfuites, il est nécessaire de les rechercher composant par composant.

V.4.2. Dégazage du charbon actif

Le système étant étanche et préalablement dégazé, le niveau de vide statique obtenu est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Le charbon est introduit dans le générateur et à son tour, dégazé par la combinaison de deux procédés classiques. Le système est mis sous vide primaire jusqu'à obtention du vide limite, ensuite est mis en route un chauffage à une puissance de 125W pendant 24 heures pour la première fois; la pression augmente classiquement de $5,5 \cdot 10^{-2}$ torr à $1,3 \cdot 10^{-1}$ torr. Ce maximum de pression se produit après la mise en route du chauffage et subsiste environ 40 minutes, puis la pression redescend graduellement jusqu'au vide limite. En ce qui concerne l'évolution de température interne correspondante du générateur, on observe successivement une croissance puis une décroissance des températures. Quand on commence à chauffer le capteur, les températures internes augmentent, jusqu'à ce qu'elles atteignent un maximum relatif, puis les températures descendent pendant une heure. Ensuite les températures remontent jusqu'au maximum et se stabilisent à ce niveau. Cette évolution de température et de pression peut s'exprimer par le phénomène de désorption dans le générateur. Quand la température arrive à un certain niveau, la désorption commence. Elle est endothermique, la température rediminue en même temps que baisse la pression jusqu'à la fin de la désorption, puis, les températures et la pression réaugmentent avant de se stabiliser en palier. Lors du deuxième chauffage, la pression augmente très peu puis elle diminue pour se stabiliser au vide limite. L'évolution des températures correspond à celle des pressions. Les températures montent jusqu'au maximum et se stabilisent à ce maximum. Cette différence d'évolution montre que le charbon est bien dégazé.

V.4.3. Dégazage de l'alcool

Le système de dégazage d'alcool est un système indépendant. Le schéma est montré sur la figure V-8:

Nous dégazons chaque fois 1 litre d'alcool dans la petite bouteille qui est la bouteille d'introduction du système (figure V.1). Le dégazage est effectué lors d'un tirage au vide pour assurer qu'il n'y a pas de fuites. La procédure est la suivante:

- a) V1' et V2' restant fermées, vider le réservoir par la pompe à palettes,
- b) Ouvrir la vanne V2', vider la grande bouteille,
- c) En fermant V2', ouvrir V1' doucement. Des bulles de gaz sortant de la petite bouteille s'échappent dans la grande bouteille. Le premier cycle dure environ 20 minutes. Le gaz incondensable est collecté dans la grande bouteille avec un peu de vapeur car on observe que le niveau d'alcool dans la petite bouteille descend.

d) Après avoir fermé V1', ouvrir V2', puis pompé sous vide le système, recommencer la procédure c). ainsi de suite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction dans la petite bouteille pendant la procédure c) (trois cycles normalement). L'alcool est bien dégazé.

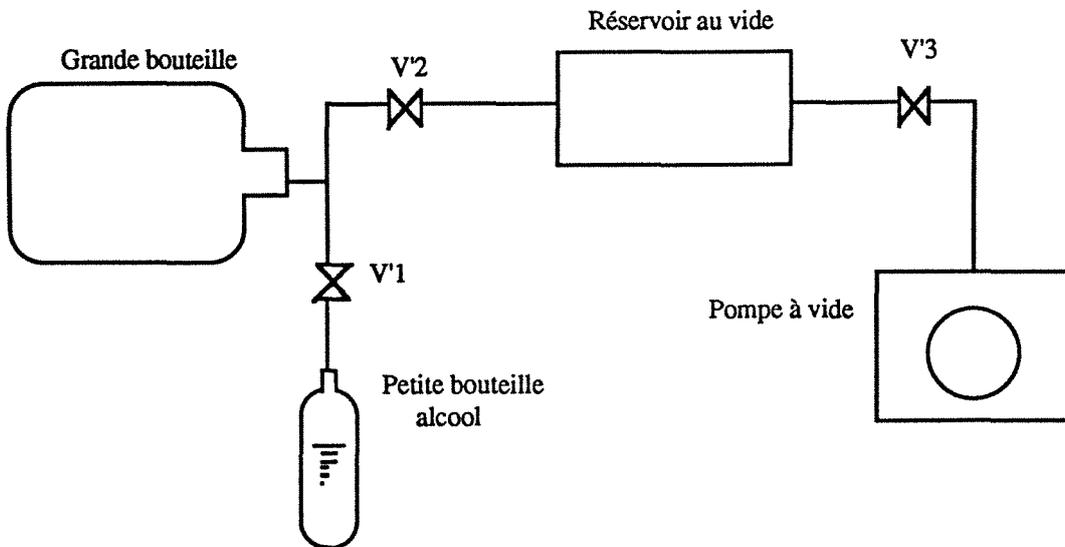


Figure V-8. Schéma de l'appareil du dégazage de l'alcool

V.4.4. Introduction d'alcool

On prélève la bouteille d'alcool sur le montage annexe de dégazage, vanne V2' fermée (figure V.8). On la remonte sur la maquette (figure V.1). On ouvre alors la vanne V4 qui met en contact la bouteille et le condenseur préalablement sous vide.

V1 et V3 étant fermées, on pompe sur le reste du système, tout en chauffant le capteur pour bien dégazer le charbon actif. Puis on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante et sous pompage. A l'équilibre, on isole la pompe (fermeture de V5); la machine est prête pour la première adsorption.

V.5. La procédure expérimentale

Après mise en communication du condenseur et de l'évaporateur, puis ouverture de la vanne V2 (Figure V-1), l'adsorption commence. Le fort gradient de pression entre le condenseur et l'évaporateur permet l'écoulement rapide de l'alcool. On ferme la vanne V1 dès que l'écoulement est fini. La pression du condenseur reste constante et la pression d'évaporateur se stabilise à la pression saturante correspondant à la température de l'évaporateur. Les températures dans le générateur augmentent du fait de la réaction d'adsorption ; le maximum de température est atteint en quelques minutes. L'adsorption

continue avec le refroidissement du capteur par convection naturelle et rayonnement. A la fin de l'adsorption, la masse adsorbée dans le générateur arrive au maximum.

En fermant les vannes V1 et V2, en ouvrant la vanne V3, puis en mettant en route le chauffage, et en faisant circuler l'eau de refroidissement du condenseur, la température du solide s'élève sans qu'il y ait réaction . Il en est de même pour la pression. Puis la désorption débute. C'est la phase de désorption-condensation au cours de laquelle on note une forte évolution de température et de pression dans le générateur ainsi que la condensation de liquide dans le condenseur. A la fin de cette phase, les températures se stabilisent et le chauffage ne sert qu'à chauffer le générateur. La désorption est finie et il n'y a plus de liquide qui se condense dans le condenseur.

On arrête le chauffage, les vannes V1 , V2, V3 restant fermées, on laisse refroidir le générateur jusqu'à la température ambiante. La pression du générateur diminue . La pression du condenseur reste à haute pression. La masse condensée dans le condenseur est la masse cyclée dans le système. Celui-ci est prêt pour faire la deuxième adsorption. Le cycle recommence autant de fois que nécessaire.

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX

VI.1. Introduction

Nous avons effectué une série complète d'expériences pour connaître l'évolution des températures, des pressions et de la masse cyclée pendant les phases d'adsorption-évaporation et désorption-condensation. Les influences des différents paramètres sont testées successivement sur la machine en variant un paramètre, tous les autres étant maintenus constants.

- L'influence du couple sur les caractéristiques de l'évolution thermodynamique est constatée à l'aide des couples méthanol-AC35/3 et éthanol-AC35/3.

- L'influence du débit d'alcool du condenseur vers l'évaporateur est examinée avec quatre ouvertures différentes de vanne de laminage (2 tours, 3 tours, 4 tours et 6 tours) correspondant à quatre débits moyens différents de 2,38ml/mn à 66,6ml/mn.

- L'influence de la température initiale de désorption est étudiée pour quatre valeurs correspondant à quatre T_a (température d'équilibre d'adsorption):

$$T_a = 22^\circ\text{C}$$

$$T_a = 30^\circ\text{C}$$

$$T_a = 36,2^\circ\text{C}$$

$$T_a = 40,6^\circ\text{C}$$

- L'influence de la charge d'alcool est testée avec cinq volumes d'alcool qui sont:

$$V = 100 \text{ ml}$$

$$V = 200 \text{ ml}$$

$$V = 300 \text{ ml}$$

$$V = 400 \text{ ml}$$

$$V = 537 \text{ ml}$$

- L'influence de la puissance de chauffage est présentée pour quatre puissances de chauffage du générateur successives:

$$P = 100 \text{ W}$$

$$P = 125 \text{ W}$$

$$P = 150 \text{ W}$$

$$P = 175 \text{ W}$$

Pour chaque cycle de simulation, les mesures de températures et de pressions dans le temps sont faites pour suivre l'évolution du système. La masse d'alcool dans le condenseur permet de suivre la cinétique d'adsorption et de désorption. A partir de ces données expérimentales, nous avons tracé des courbes secondaires pour comparer les influences des différents paramètres précédents sur les caractéristiques de fonctionnement en régime transitoire de la maquette.

VI.2 Description d'un cycle

Dans cette partie, nous allons présenter quelques exemples typiques de résultats expérimentaux pour voir l'évolution des températures, des pressions et de la quantité de fluide cyclée au cours du fonctionnement d'un cycle d'adsorption-évaporation et de désorption-condensation.

Le couple utilisé est Méthanol-AC35/3, la charge d'alcool est de 300ml avec une puissance de chauffage de 125W et une ouverture de vanne de laminage de 2 tours correspondant à un débit d'écoulement moyen de 26ml/mn pour l'alcool liquide.

La figure VI-1 représente, à titre d'exemple, l'évolution des températures (VI-1,a), des pressions (VI-1,b) et du volume d'alcool dans le condenseur (VI-1,c) pour ce cycle-type de simulation. Nous allons distinguer dans ce cycle 5 phases.

- *Phase A.* On met en communication le condenseur et l'évaporateur en ouvrant la vanne de laminage V1; le transvasement a lieu. Le fort gradient de pression entre les deux parties permet l'écoulement rapide de l'alcool du condenseur à l'évaporateur. On ferme la vanne V1 dès que celui-ci est fini; la pression du condenseur reste alors constante. En ce qui concerne le générateur, on note l'augmentation rapide des températures due à l'exothermicité de la réaction d'adsorption (le maximum arrive en quelques minutes). Comme on peut le constater sur la figure VI-1,a, les écarts radiaux de température ne sont pas très importants, mais on observe quand même que T_{milieu} (au centre) et T_1 (sur le grillage) augmentent plus vite et plus fortement que $T_{20\text{mm}}$ (paroi). La pression du capteur augmente en début d'adsorption due à l'arrivée de gaz et reste constante durant le reste de cette même phase.

- *Phase B.* L'adsorption continue avec le refroidissement du capteur par convection naturelle et rayonnement. La pression de l'évaporateur est quasi constante à la pression saturante de température d'évaporation. A la fin de phase B, la température d'équilibre d'adsorption T_a s'établit dans le générateur et la masse adsorbée dans le générateur arrive au maximum. Sur la figure VI-1,a, T_a atteint une valeur de 27°C au bout de 6 heures. L'adsorption est terminée.

Le volume illustré sur la figure VI-1,c est celui d'alcool présent dans le condenseur. Vu que le débit d'écoulement du condenseur à l'évaporateur ne correspond pas forcément à la

vitesse d'évaporation, ce volume peut être différent du volume d'alcool évaporé dans le même temps. Il dépend de la charge d'alcool, de la charge en charbon, des propriétés du couple et du débit d'écoulement. Il est possible qu'il subsiste un volume résiduel d'alcool liquide dans l'évaporateur pendant tout le cycle. Par différentes ouvertures de la vanne V1, on peut néanmoins changer le débit d'alcool et ainsi modifier la cinétique d'adsorption.

- *Phase C*. En fermant la vanne V2 (vanne entre l'évaporateur et le capteur), puis mettant en route le chauffage par résistance électrique, la génération de la chaleur a lieu au niveau de l'interface externe de l'adsorbent. Ce flux de chaleur est transmis par conduction, à travers la paroi du tube, vers l'interface interne tube-adsorbant puis vers le milieu poreux adsorbant-réfrigérant dont les propriétés dépendent du temps et de la localisation c'est-à-dire de la distance au centre des tubes pour une géométrie cylindrique. Dans un premier temps la température du solide s'élève sans qu'il y ait réaction. A la fin de cette partie, la désorption débute.

- *Phase D*. C'est la phase de désorption-condensation au cours de laquelle on note une forte évolution de température du condenseur. Les températures dans le générateur font apparaître des écarts importants selon la position radiale de la mesure. Effectivement, dès le début de la phase D, les températures du tube central diminuent à cause de l'endothermicité de la désorption et simultanément la température mesurée au condenseur augmente; puis on observe la condensation du liquide dans le condenseur à travers le tube gradué en verre; ce qui prouve bien qu'il y a désorption. Au cours de cette phase, le capteur est affectué par des effets différents: d'une part, au centre du cylindre, la température diminue sous l'influence prépondérante de la désorption; d'autre part, sur l'extérieur du cylindre, les températures croissent immédiatement à cause du chauffage. Puis, suite à la diffusion de matière et conduction de la chaleur, les températures évoluent vers un profil unique correspondant au chauffage homogène de la phase solide en désorption. La pression de condensation augmente comme les températures pour atteindre la pression saturante correspondant à la température de condensation. Le chauffage est ensuite interrompu à la fin de la phase D, ce qui entraîne l'arrêt de la réaction de désorption.

- *Phase E*. Dès l'arrêt de la désorption, la vanne entre le capteur et le condenseur est fermée. Le capteur est refroidi par convection avec l'environnement. Les températures diminuent vers la température ambiante et la pression chute rapidement jusqu'à la pression correspondant à la température ambiante. La masse d'alcool dans le générateur est minimale. Le cycle est fini. La machine est prête pour le deuxième cycle de fonctionnement.

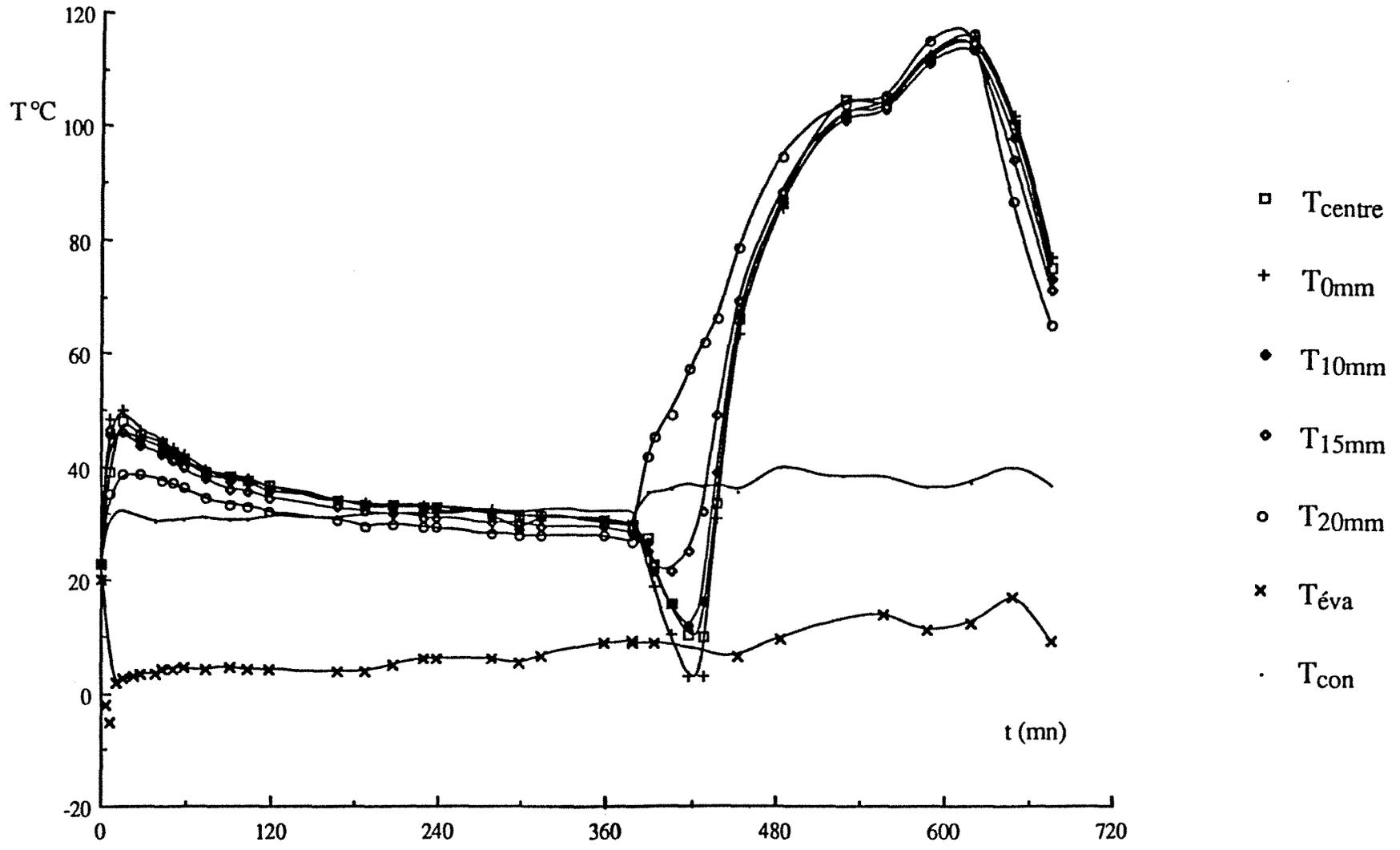


Figure VI-1,a Evolution des températures

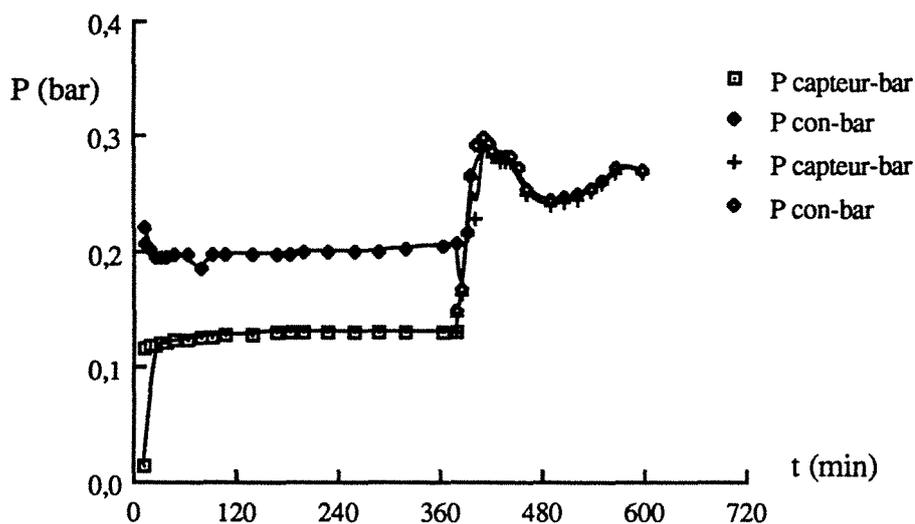
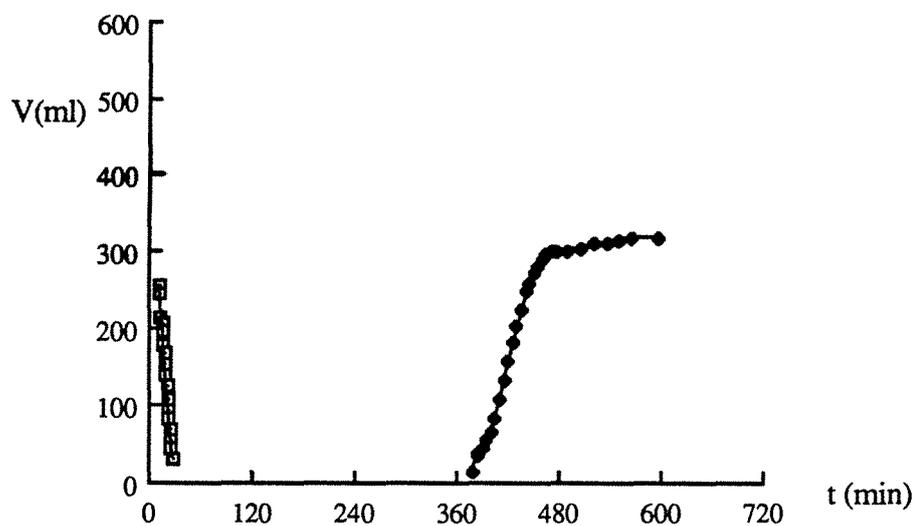


Figure VI-1b Evolution des pressions



V=f(t) -adsorp.-désorp.-4tours-2em cycle

Figure VI-1.c. Evolution du volume d'alcool

Le cycle d'adsorption-désorption s'exprime bien dans le diagramme de CLAPEYRON ($\ln(P) = f\left(-\frac{1}{T}\right)$). Comme on peut le constater sur la figure VI-2, l'adsorption se passe sous basse pression. Pendant cette phase, la température augmente puis redescend vers une température voisine de la température initiale. Pendant la phase de désorption, une montée puis une chute de température est accompagnée d'une augmentation de pression. La température évolue vers une valeur constante qui correspond à celle du chauffage homogène du solide. La

pression correspond alors à la température de condensation. Ensuite le profil de refroidissement évolue vers la température ambiante et la pression du générateur vers celle associée à la masse minimum d'adsorbat enfermée dans le générateur. Cette évolution du cycle correspond bien aux cinq phases précédentes. Mais il apparaît des écarts conséquents par rapport au cycle théorique à cause par exemple des pertes thermiques et de la présence d'alcool résiduel dans l'évaporateur.

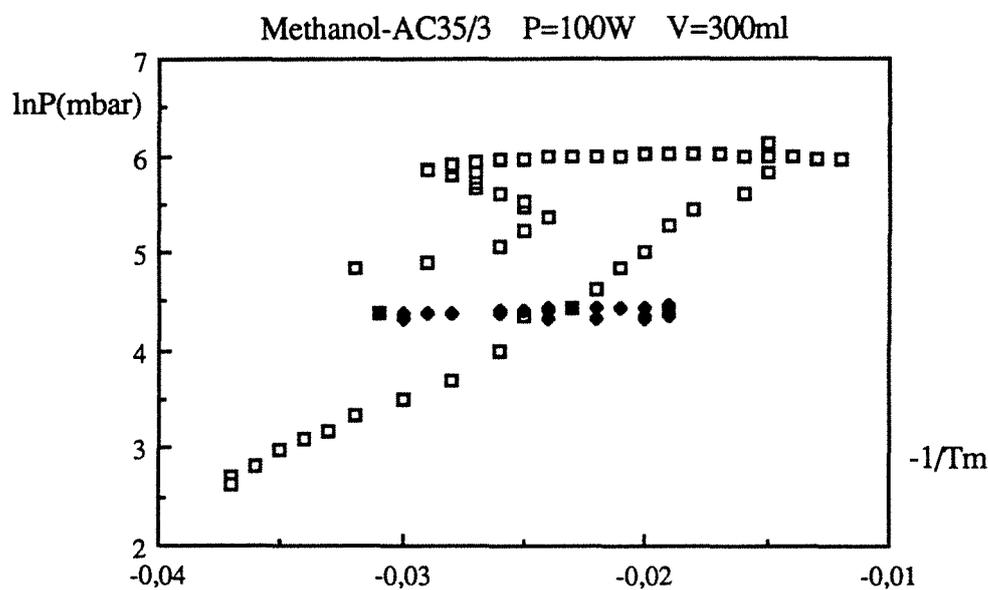


Figure VI-2. Cycle obtenu expérimentalement

VI.3. Influence du couple

VI.3.1. Les résultats obtenus avec le couple Ethanol-AC35/3

VI.3.1.1. Introduction

Nous avons effectué des cycles successifs avec le couple éthanol-charbon actif-AC35/3. La masse introduite initiale dans l'évaporateur est de 482,5ml pour 828,6g de charbon - actif. Les caractéristiques et les performances sont résumées sur le tableau VI-1.

VI.3.1.2 Les évolutions des températures, des pressions et de la masse adsorbée

Les évolutions de température, de pression et de la masse adsorbée dans le capteur sont illustrées sur les figures suivantes. La figure VI-3 représente l'évolution de pression dans le générateur et des températures du générateur à différentes positions radiales, de la température de surface d'évaporateur ainsi que de la température du condenseur au cours de la phase

d'adsorption et de désorption. Comme on peut le constater sur la figure, la pression du capteur pendant l'adsorption subit une variation initiale importante. Le comportement de l'évaporateur est analysé à partir de la pression d'évaporation correspondant à une température généralement basse ($T_{\text{sat}}(P_{\text{évap}}) = -30^{\circ}\text{C}$) dans le cas de la figure VI-2. Cette valeur fournit le minimum de température observable lors du cycle (cas le plus favorable). En pratique nous avons utilisé une prise de température en surface externe au tube d'entrée de l'évaporateur ($T_{\text{éva}}$) (figure VI-3). Cette mesure fournit une température d'évaporateur supérieure à la température réelle, du fait de la conduction dans le tube d'entrée de l'évaporateur (l'approche est défavorable).

Tableau VI-1. Caractéristiques et performances de manipulation avec Ethanol-AC35/3

	1er cycle	2ème cycle
Te (surface) (°C)	0,4	9
Ta (fin d'adsorption) (°C)	34,6	32,25
Tmax(maximum d'adsorption) (°C)	57,2	58,9
Tg(maximum de désorption) (°C)	68,6	70,2
Tc (fin de condensation) (°C)	37,7	36,3
Pe(initial) (mbar)	0,9	3
Pe (fin d'évaporation) (mbar)	10,9	50
Pc (fin de désorption) (mbar)	61,1	165
Débit d'injection (ml/mn)	8,04	6,76
Volume récupéré pendant la désorption (ml)	119,72	254,76
Durée adsorption (h)	1,08	3,5
Durée désorption (h)	6,5	10
Puissance de chauffage (W/m^2)	663	663

La température vraie est en fait comprise entre les deux limites précédentes. Nous ne retiendrons toutefois dans la suite que la deuxième approche.

La figure VI-4 représente l'évolution du volume adsorbé dans le capteur en supposant que l'alcool injecté dans l'évaporateur est totalement adsorbé. En effet, il existe une différence entre le volume d'alcool adsorbé par le charbon dans le capteur et le volume d'alcool écoulé du condenseur à l'évaporateur. Au démontage du système, nous avons trouvé qu'environ 50 ml d'alcool restant dans l'évaporateur. Il y a aussi présence d'alcool dans les vannes, sur la surface interne des capteurs de pression et dans les canalisations.

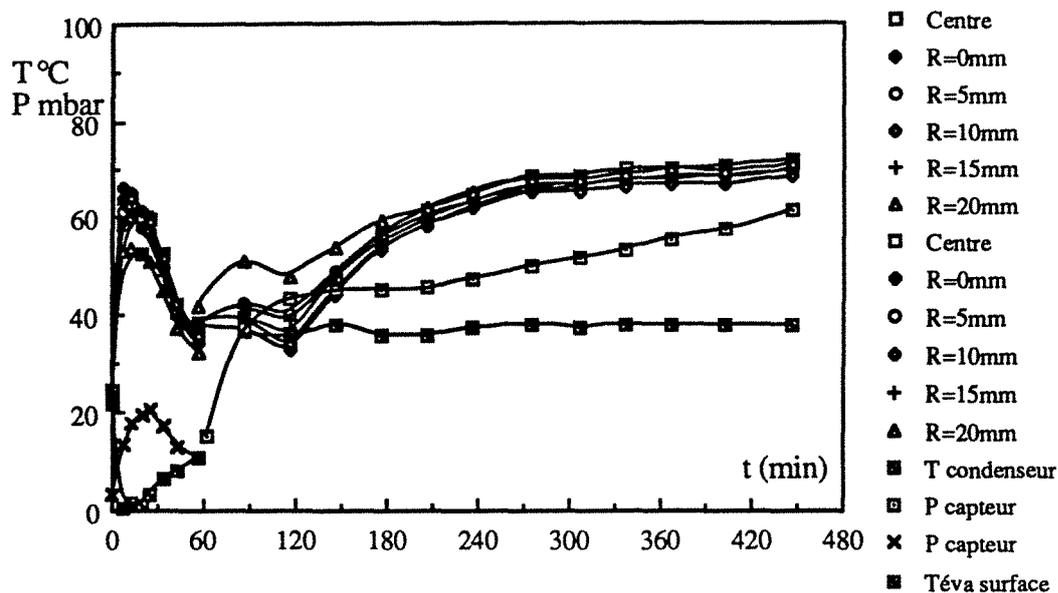


Figure VI-3 L'évolution des températures et des pressions pour le 1er cycle

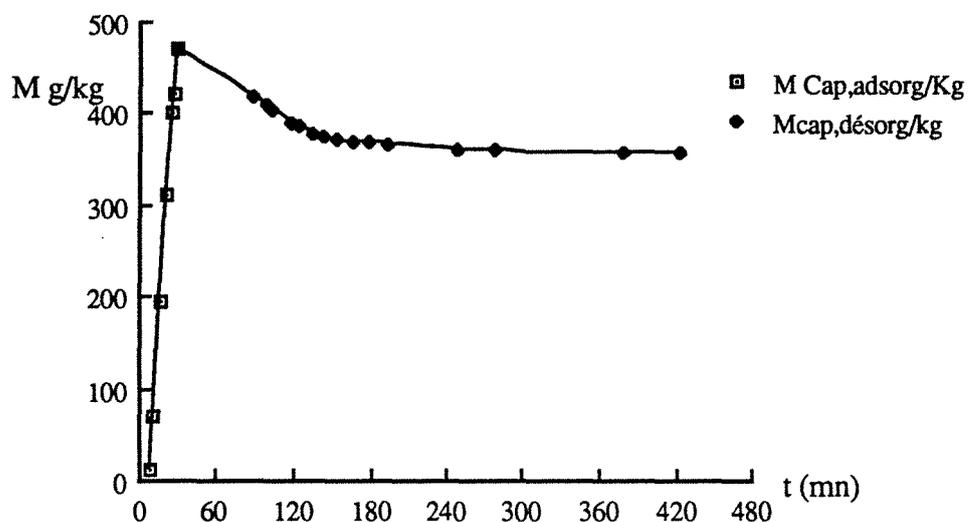


Figure VI-4 L'évolution de masse adsorbée dans le générateur

VI.3.1.3. Deux extremums de température

Pour mieux illustrer les variations radiale de température au cours du cycle, on montre un exemple de cette variation sur la figure VI-5 pour la phase d'adsorption et sur la figure VI-6 pour la phase de désorption. Lors de l'adsorption on observe deux extremums de température. Cette observation a été réalisée systématiquement quelle que soit la position radiale, et quelle que soit l'expérience (par ailleurs sa contrepartie a été observée en désorption).

Ce comportement peut être dû à l'évolution des propriétés thermophysiques du système étudié dont la chaleur isostérique en fonction de la température et de la masse adsorbée.

A fort recouvrement, on observe ensuite une décroissance continue de la température vers la valeur asymptotique ambiante, alors que la masse adsorbée tend vers un maximum associé à cette même température et à la pression régnant dans le capteur.

Pendant la phase de désorption, les températures présentent une évolution opposée à la précédente. Les écarts sont importants en début de la désorption.

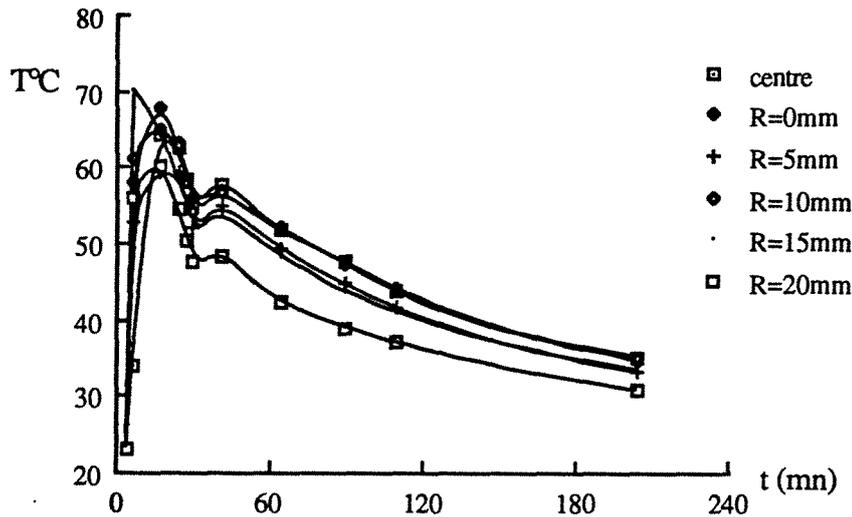


Figure VI-5. Variation de température radiale pendant l'adsorption

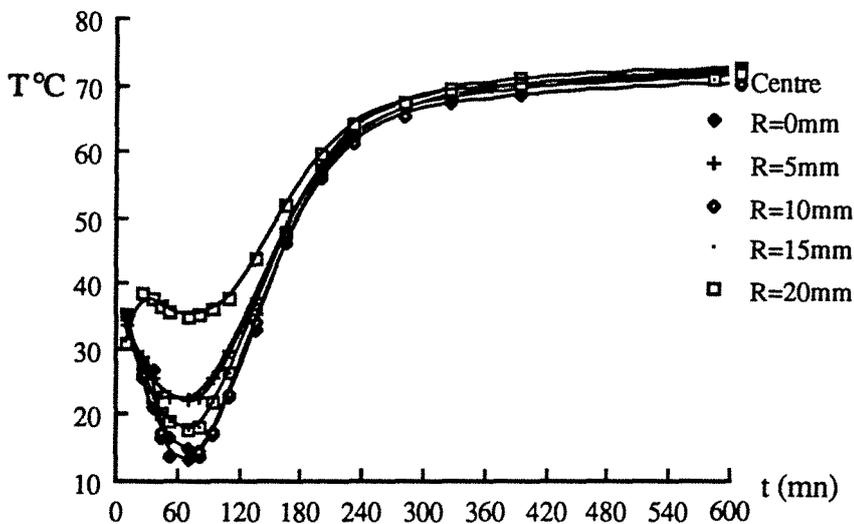


Figure VI-6 Variation de température radiale pendant la désorption

VI.3.1.4. La température moyenne

La figure VI-7 représente la température moyenne et la pression dans le capteur en fonction du temps pour les deux cycles de fonctionnement. Elle nous donne une image plus claire de ces évolutions.

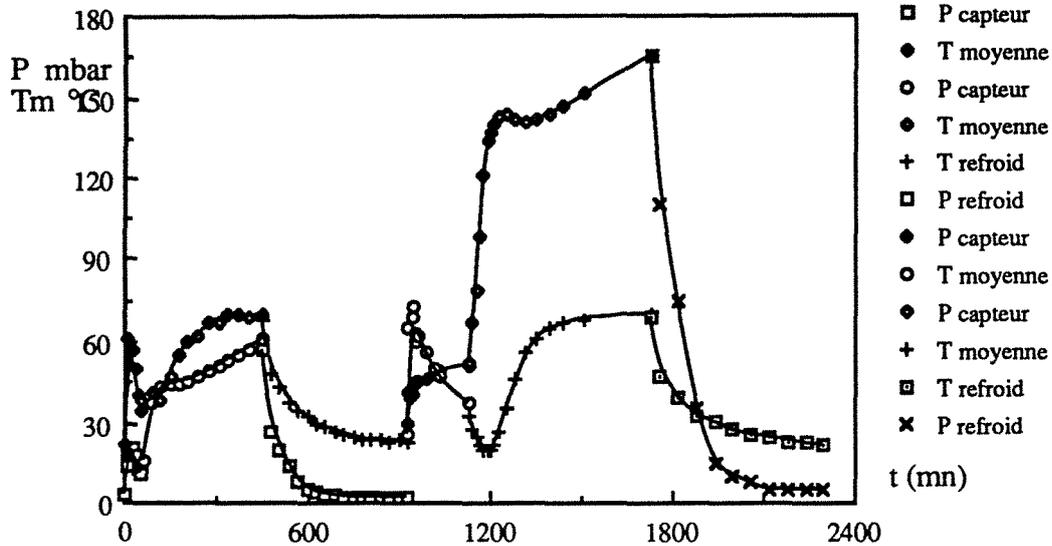


Figure VI-7. Température moyenne et pression pendant les deux cycles

En ce qui concerne la température moyenne, c'est la température moyenne volumique de capteur. Elle est calculée de la façon suivante:

$$\text{Volume total du générateur: } V = \pi R^2 L$$

$$\text{Volume de chaque cellule annulaire: } V_i = \pi (R_i^2 - R_{i-1}^2) L$$

$$\sum T_i V_i = L \pi (T_{\text{centre}} (10^2) + T_0 (15^2 - 10^2) + T_{10} (20^2 - 15^2) + T_{15} (25^2 - 20^2) + T_{20} (30^2 - 25^2))$$

$$T_m = \frac{\sum T_i V_i}{V} = 0,111 T_{\text{centre}} + 0,1389 T_0 + 0,1944 T_{10} + 0,25 T_{15} + 0,3056 T_{20}$$

VI.3.1.5. La quantité du frigorigène adsorbé

La figure 8 et la figure 9 représentent le volume d'alcool dans le condenseur au cours de l'adsorption et de la désorption pour les deux cycles successifs, correspondant à un débit d'écoulement du condenseur à l'évaporateur de 8,04 et 6,07 ml/mn respectivement. La masse

recupérée en fin de désorption de premier cycle est inférieure à celle du deuxième cycle ; ceci est dû à la montée en pression de condensation et aux différences des températures initiales de désorption. Le premier cycle sert à l'introduction de l'alcool; le deuxième cycle représente un fonctionnement en régime standard.

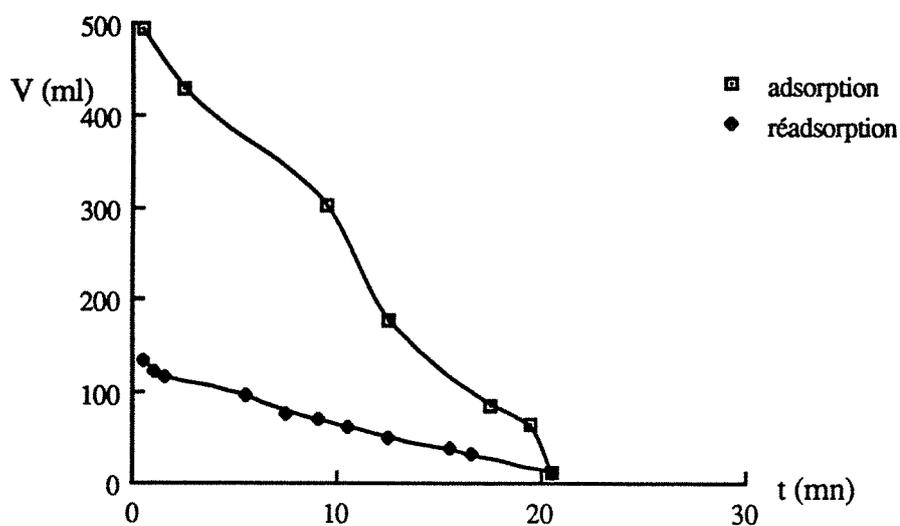


Figure VI-8. Volume d'alcool dans le condenseur pendant l'adsorption

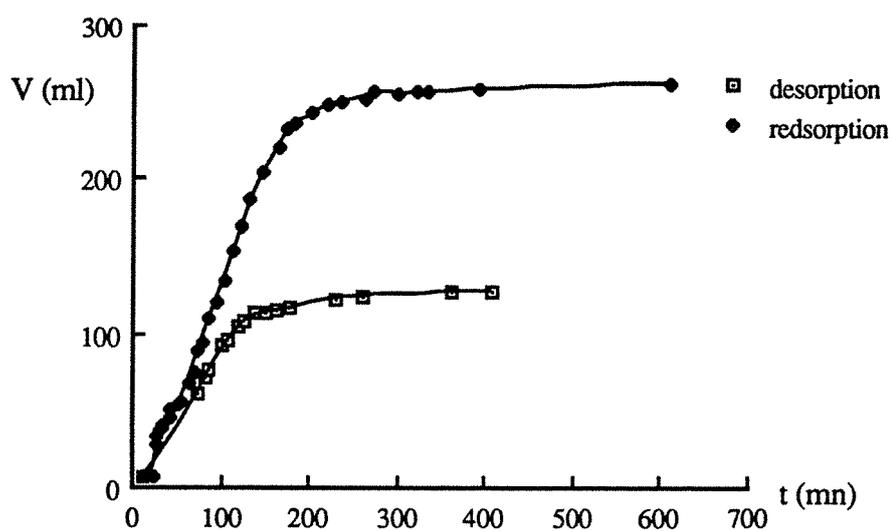


Figure VI-9. Le volume d'alcool dans le condenseur pendant la désorption

VI.3.1.6. Le cycle de CLAPEYRON

La figure 10 représente le deuxième cycle en forme de digramme $\ln(P) = f(-1/T_m)$. Il est semblable à celui du méthanol-AC35/3 présenté ci-avant.

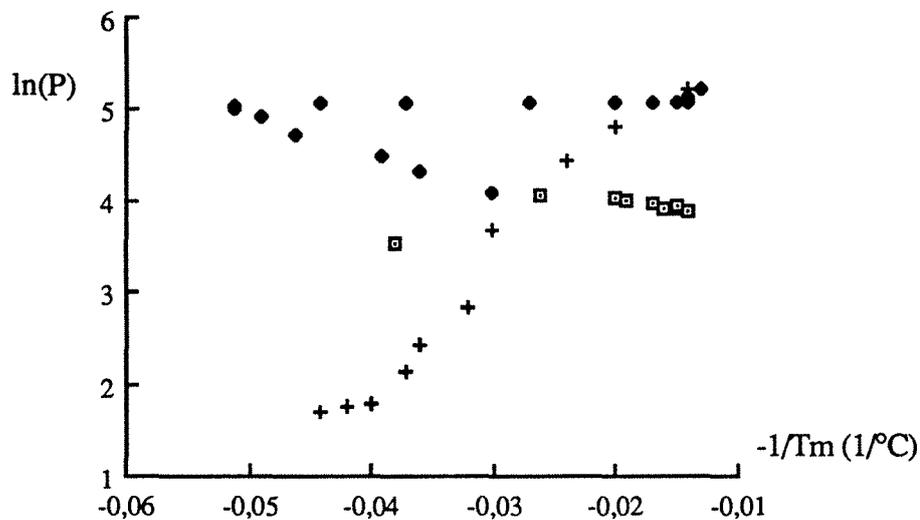


Figure VI-10 Cycle obtenu avec éthanol-AC35/3

Il faut remarquer que pour le deuxième cycle de fonctionnement, la durée de désorption est trop longue puisque la masse condensée change peu au bout de quatre heures de mise en route du chauffage. Pour les 6 heures suivantes, le chauffage ne sert que pour chauffer le solide. Le chauffage doit être coupé dès que la masse en condensation est quasi-constante.

VI.3.2. La comparaison de couple éthanol-AC35/3 et méthanol-AC35/3

VI.3.2.1. Les températures

En comparant les figures VI-1,a et la figure VI-3, on constate que, au même point de fonctionnement, la température maximum d'adsorption est plus importante pour éthanol-AC35/3 que pour méthanol-AC35/3. Le phénomène s'inverse pour la phase de désorption :

couple	T_{\max} adsorption	T_{\max} désorption
Ethanol-AC35/3	68,7°C	71°C
Méthanol-AC35/3	50°C	120°C

Cette différence de température maximum indique que la chaleur isostérique de réaction pour l'éthanol est plus grande que celle de méthanol.

VI.3.2.2. La masse cyclée

La masse cyclée d'alcool dans le système n'est pas la même:

Ethanol-AC35/: 254,76ml

Méthanol-AC35/3: 301,4ml

La masse cyclée dans le système est la masse effective pour produire du froid. Plus cette masse est importante, plus la performance est élevée. Ainsi, du point de vue de l'efficacité, le méthanol est meilleur que l'éthanol.

La masse adsorbée maximum dans le capteur comporte la masse condensée pendant la désorption, plus la masse restant dans le capteur en fin de désorption. La quantité résiduelle adsorbée est obtenue par pesage du capteur avant et après le fonctionnement. On en déduit la masse adsorbée maximum expérimentale:

Ethanol-AC35/3: 0,311 kg/kg charbon actif

Méthanol-AC35/3 0,355 kg/kg charbon actif

Le COP de la machine à froid augmente avec la masse cyclée dans le système et diminue avec la chaleur isostérique; le méthanol est un meilleur adsorbat que l'éthanol.

VI.4. Influence du débit d'alcool injecté dans l'évaporateur

VI.4.1. Introduction

Par différentes ouvertures de la vanne de détente, nous avons obtenu des résultats expérimentaux pour différents débits d'écoulement d'alcool afin d'examiner leur influence.

La figure VI-11 représente le profil du débit d'alcool injecté du condenseur vers l'évaporateur pour trois ouvertures différentes de la vanne. Elle illustre la relation entre le débit en ml/mn et l'ouverture de la vanne détente.

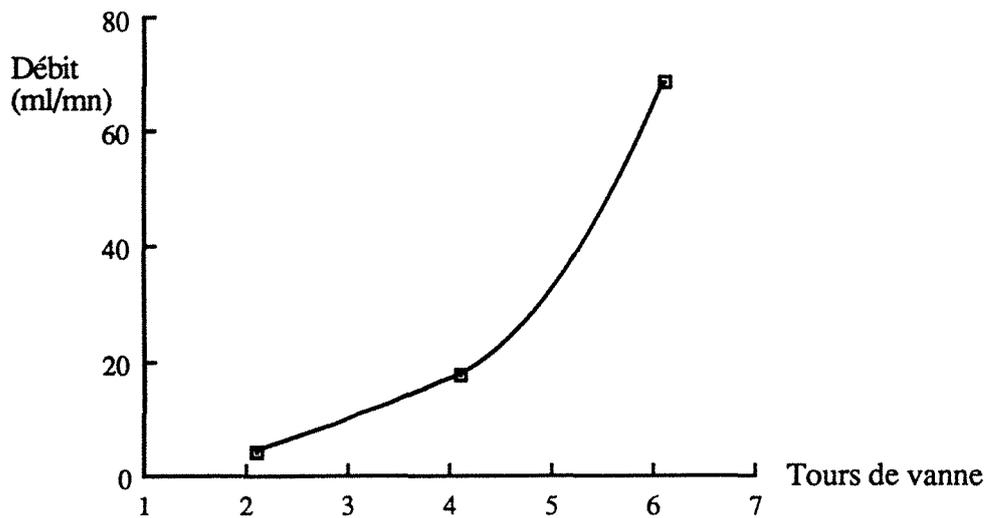


Figure VI-11: Débit d'alcool en fonction de l'ouverture de la vanne

VI.4.2. La masse cyclée en fonction du débit

La figure VI-12 montre le volume condensé pendant la désorption, en fonction du temps. On observe que plus le débit est grand, plus la masse récupérée pendant la désorption augmente, donc la masse cyclée dans le système. On peut attribuer cet effet aux raisons suivantes: L'adsorption de l'alcool dans le capteur s'effectue après diffusion. La quantité de matière diffusée dans le capteur dépend de la différence de concentration d'alcool entre le centre du grillage et le milieu poreux. Si l'ouverture de vanne est plus grande, l'arrivée de la vapeur d'alcool dans le capteur est plus rapide et plus importante. L'adsorption sera plus forte grâce à la grande différence de concentration. Alors il y correspondra un flux plus grand d'alcool adsorbé dans le charbon actif. Au cours de la désorption, on peut récupérer plus d'alcool et la masse cyclée dans le système sera plus importante. Au contraire, pour un petit débit d'écoulement, le phénomène est limité par l'évaporation, non par l'adsorption. La masse adsorbée est aussi limitée. La masse d'alcool cyclée en fonction du débit d'injection d'alcool dans l'évaporateur est montrée sur la figure VI-13.

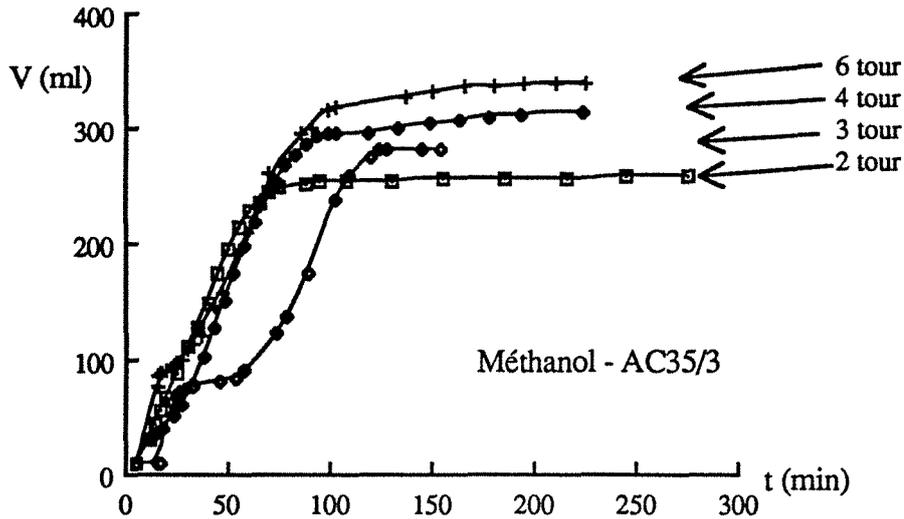


Figure VI-12. Volume cyclé à différentes ouvertures de la vanne

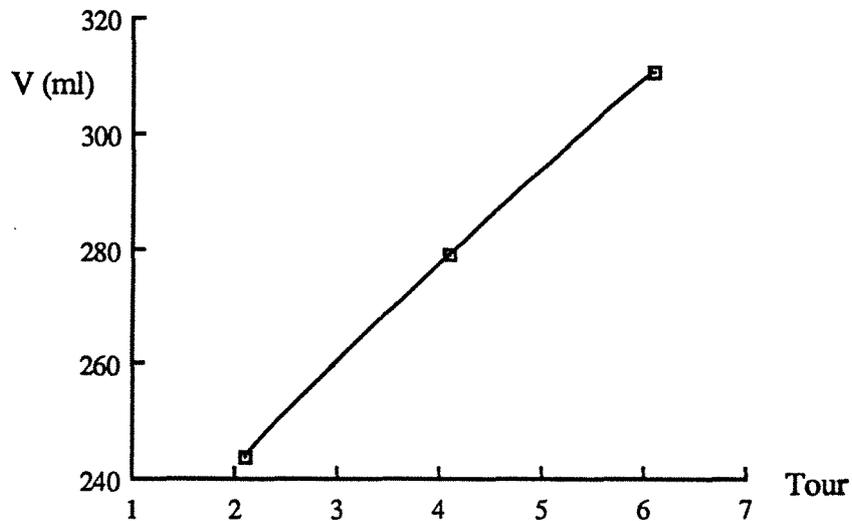


Figure VI-13 Volume cyclé dans le système pour différents tours de vanne

VI.4.3. L'existence d'un temps optimum de chauffage

Par la figure VI-12, on peut aussi constater qu'il y a un temps optimum de chauffage comme nous l'avons présenté dans le paragraphe VI-3 (figure VI-9). La masse condensée dans le condenseur au cours de la désorption dépend de la température et de la pression dans le capteur. Après mise en marche du chauffage, la condensation débute à une certaine température T_s . La masse condensée augmente linéairement, puis après la montée de température, elle se stabilise pour un temps t_g . Dans notre cas, pour une puissance de 663 W/m^2 , le temps de

stabilisation est environ 80-120 mn pour méthanol-AC35/3 et 150-180 mn pour éthanol-AC35/3. Il vaut mieux arrêter le chauffage à ce point afin de ne pas perdre d'énergie et d'avoir un COP plus élevé. Nous notons aussi que le couple avec éthanol a besoin de plus de chauffage pour obtenir ce point de fonctionnement et la masse cyclée correspondante est inférieure à celle du méthanol. Ceci confirme que le méthanol est meilleur que l'éthanol comme adsorbat .

VI.4.4. Des points remarquables

Le tableau VI-2 et VI-3 montre des points importants pour 5 cycles de fonctionnement à différents débits et différents volumes d'alcool injectés dans l'évaporateur, et une température initiale de désorption étant d'environ 30°C. T_{max} est la température maximum moyenne pendant l'adsorption et t_{max} est le temps correspondant à T_{max} . T_e est la température sur la surface de l'évaporateur au cours du fonctionnement standard. T_{min} de désorption représente la température minimum du capteur (endothermicité de la désorption) et t_{min} , le temps correspondant à cette température. La masse condensée se stabilise à M_c au temps t_c . $M_{cyclée}$ est la masse maximale de condensation. Comme le montrent les tableaux, les pressions de l'évaporateur et du condenseur montent avec le cycle de fonctionnement à cause des fuites sur les composants du système et à la présence d'alcool résiduel dans l'évaporateur.

Tableau VI-2 les points remarquables pendant l'adsorption

cycle N°	tour	Mc ml	t_c mn	débit ml/mn	T_{max} °C	t_{max} mn	T_e °C	T_{con} °C	P_{con} bar	P_e bar
1	2	600	252	2,38	50	15	-5,2	30,1	0,165	0,020
2	4	240	15	16	49,7	10	10,6	27,4	0,197	0,030
3	6	200	3	66,6	49,1	25	12,7	30	0,139	0,030
4	3	226	5	45,2	45,5	6	10,3	25	0,286	0,033
8	2	234	9	26	30,5	10	12,5	21,5	0,388	0,045

Note: T_c , P_{con} et P_e sont la température du condenseur, la pression de condenseur et de l'évaporateur à la fin d'adsorption. M_c est la masse injectée du condenseur vers l'évaporateur.

Tableau VI-3 Les points remarquables pendant la désorption

cycle N°	tour	Mc ml	t _c mn	Mc/t _c ml/mn	Mcyclé ml	Tmin °C	t _{min} mn	Tcon °C	Pcon bar
1	2	238	70	2,92	248	2,8	50	36,2	0,135
2	4	277	83	3,37	305	-10,8	58	36,2	0,259
3	6	309	97	3,19	331	3,6	60	37,8	0,307
4	3	272	120	2,27	272	22,5	40	35,5	0,286
8	2	295	104	2,84	300	8	31,7		0,408

Note: Tcon et Pc sont la température et la pression correspondant à la fin de désorption.

VI.5. Influence de la température initiale de désorption

VI.5.1. Introduction

Nous avons effectué 4 cycles de fonctionnement à différentes températures initiales de désorption qui sont 22°C, 30°C, 36,2°C et 40°C respectivement, avec la même débit d'alcool injecté dans l'évaporateur (Figure VI-14). Les autres paramètres sont maintenus constants.

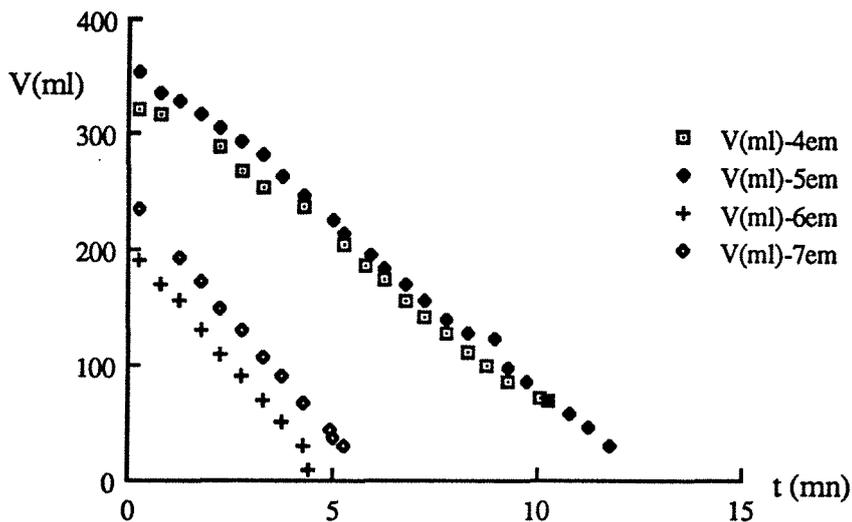


Figure VI-14. volume d'alcool injecté dans l'évaporateur pendant l'adsorption pour différentes températures initiales de désorption

VI.5.2. La quantité d'alcool cyclée

Les influences sont illustrées par la figure VI-15 qui représente les volumes d'alcool effectivement cyclés à différentes températures initiales de désorption. On voit bien que la masse cyclée diminue quand cette température augmente.

La masse adsorbée dans le capteur pendant l'adsorption dépend de la température et de la pression du capteur. Au début de l'adsorption, les températures augmentent rapidement ; le maximum de température se produit en quelques minutes. Puis l'adsorption continue avec la baisse de la température par convection naturelle. Plus T_a est basse, plus la masse adsorbée dans le capteur augmente. On a intérêt de commencer la phase de désorption à une température initiale la plus basse possible.

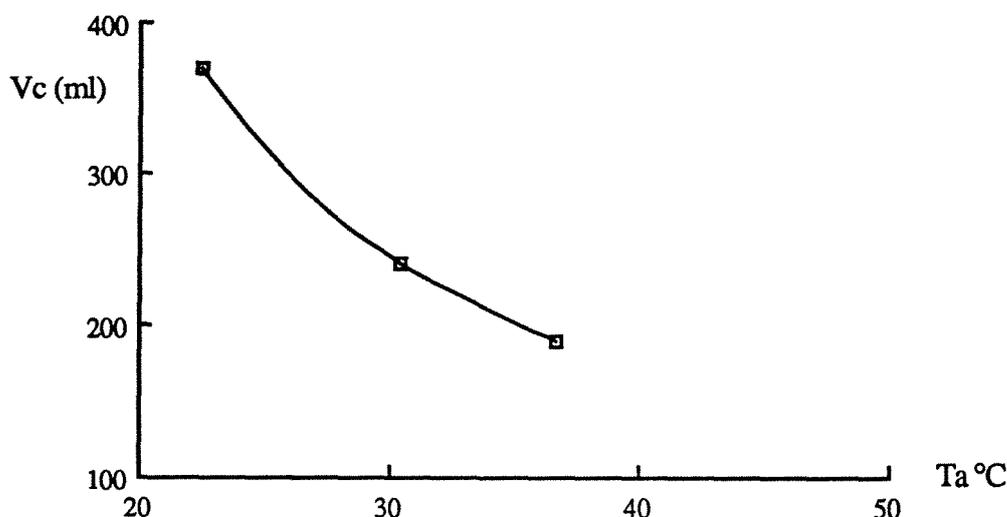


Figure VI-15 Volume cyclée en fonction de T_a

VI.6. Influence de la charge d'alcool

VI.6.1 Introduction

En faisant les expériences, nous avons remarqué un phénomène de préadsorption: avant l'ouverture de la vanne de détente entre le condenseur et l'évaporateur, on ouvre d'abord la vanne entre l'évaporateur et le capteur, on observe tout de suite une baisse importante de température dans le capteur. Ce phénomène est présenté sur la figure VI-16 (températures). Le temps zéro d'axe horizontal est le moment où la vanne de détente est ouverte. On voit bien

sur ces deux figures, ce qui s'est passé pendant les cinq minutes . Le refroidissement après la phase de désorption met le capteur dans un état de température ambiante et la masse d'alcool minimum . La pression du capteur descend alors à celle qui correspond à cet état. Elle est de 10 mbar, proche de la pression avant l'introduction de l'alcool. Mais dans l'évaporateur, à cause de la présence d'alcool résiduel (trop de charge d'alcool), la pression de l'évaporateur est plus élevée que dans le capteur. Quand on met en communication ces deux composants, la vanne joue le rôle de vanne de détente, l'alcool dans l'évaporateur se vaporise et la vapeur est à la température saturante de la pression de capteur. Comme on peut le constater sur les figures (VI-16 et 17), il y a une chute de température au centre du capteur et une montée de pression dans le capteur. On note aussi que vers la paroi du capteur, ($R=15\text{mm}$ et 20mm), les températures augmentent immédiatement par l'effet d'adsorption. Cette variation peut signifier que la diffusion de l'alcool dans le capteur cylindrique se passe très vite.

Au temps $t=0$, on ouvre la vanne de détente entre condenseur et évaporateur, on observe alors une augmentation de la pression du capteur due à l'arrivée de vapeur produite dans l'évaporateur, tandis que la pression au condenseur diminue avec l'écoulement d'alcool.

Cet ensemble d'observation transparaît sur les cycles obtenus (par exemple figure VI.2) dans la phase de rééquilibrage de pression entre l'adsorbeur et l'évaporateur. En effet la pression de fin de refroidissement du capteur ne coïncide pas nécessairement avec la pression d'évaporateur. Ceci dépend de la communication entre les phases utilisées lors du cycle.

Cette mise en évidence de préadsorption indique qu'il existe un problème de charge d'alcool. S'il n'y a pas assez d'alcool dans le système, le charbon actif dans le capteur n'est pas bien utilisé, puis il y a une perte de performance. Au contraire, avec une charge d'alcool trop grande, il reste de l'alcool dans l'évaporateur pendant tout le cycle. Cette présence d'alcool diminue la différence de pression entre le condenseur et l'évaporateur et augmente la pression de l'évaporateur , ce qui provoque une montée de température de l'évaporateur, il y a moins d'effet frigorifique pendant la phase d'adsorption -évaporation, la machine a une performance moins importante.

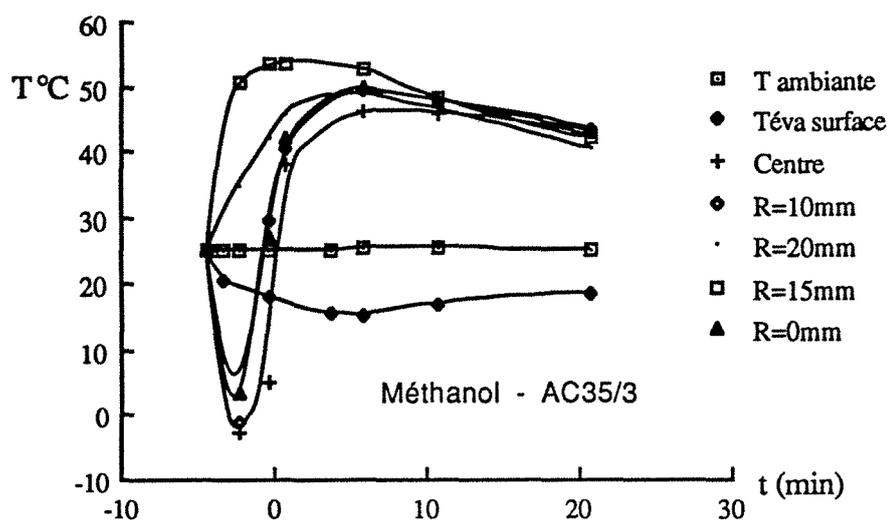


Figure VI-16. Phénomène de préadsorption
(3 tour, 6ème cycle, volume chargé total 480ml)

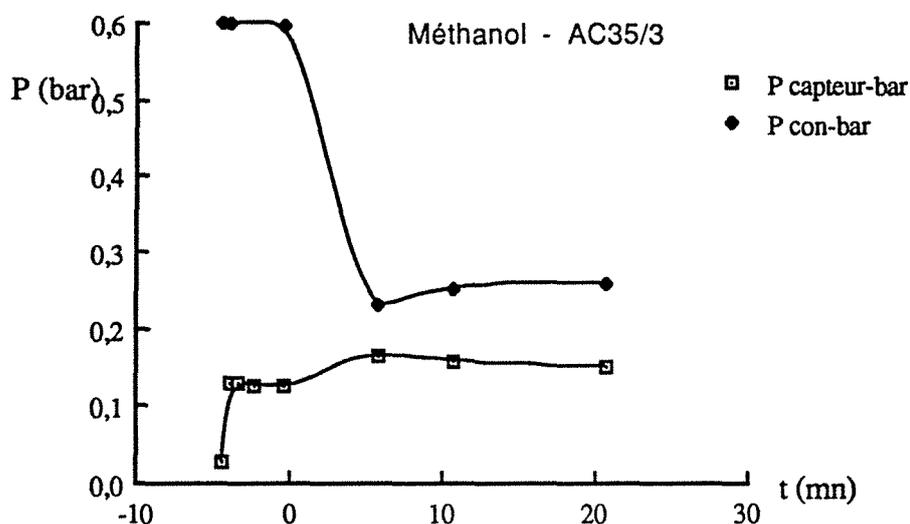


Figure VI-17. Phénomène de préadsorption

Pour examiner l'influence de la charge d'alcool dans le système sur les caractéristiques de fonctionnement, nous avons effectué une série d'expériences à six charges d'alcool différentes pour 828,6g de charbon actif avec une même ouverture de la vanne de 3 tours et avec le couple méthanol-AC35/3:

1er cycle, $V = 100 \text{ ml} - 0,096 \text{ kg/kg}$ charbon actif

2ème cycle, $V = 100 \text{ ml} - 0,096 \text{ kg/kg}$ charbon actif

3ème cycle, $V = 200 \text{ ml} - 0,193 \text{ kg/kg}$ charbon actif

4ème cycle, $V = 300 \text{ ml} - 0,290 \text{ kg/kg}$ charbon actif

5ème cycle, $V = 400 \text{ ml} - 0,386 \text{ kg/kg}$ charbon actif

6ème cycle, $V = 537 \text{ ml} - 0,518 \text{ kg/kg}$ charbon actif

VI.6.2. Les profils de températures d'adsorption

La figure VI-18 présente les profils de température moyenne en fonction du temps pendant l'adsorption pour différentes charges. Le premier cycle donne un maximum de température plus petit et qui apparaît une vingtaine de minutes plus tard. Le premier cycle est un cycle d'introduction de l'alcool, le capteur étant sous vide initialement.

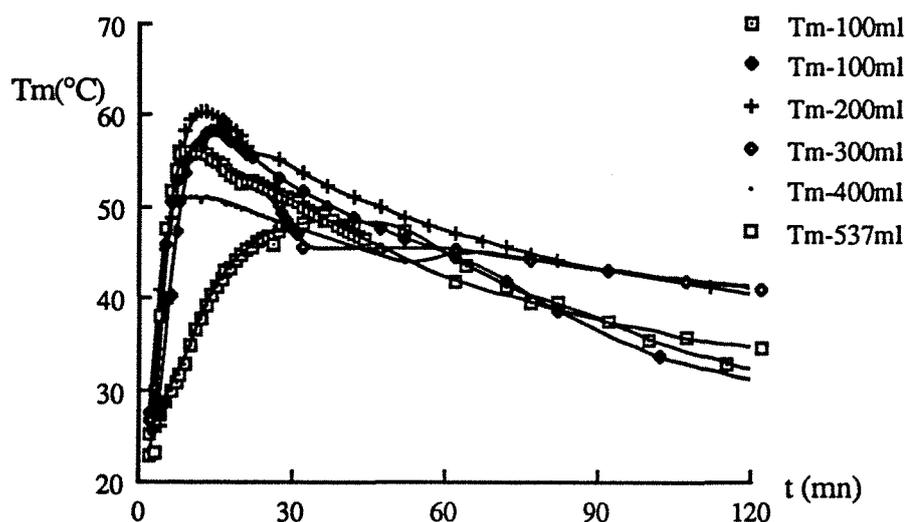
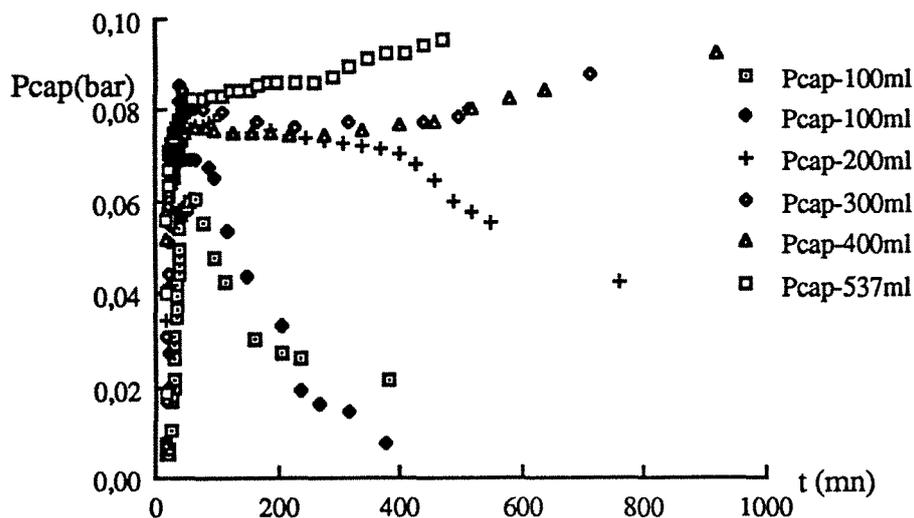


Figure VI-18. $T_m=f(t)$ -adsorption-différentes charges

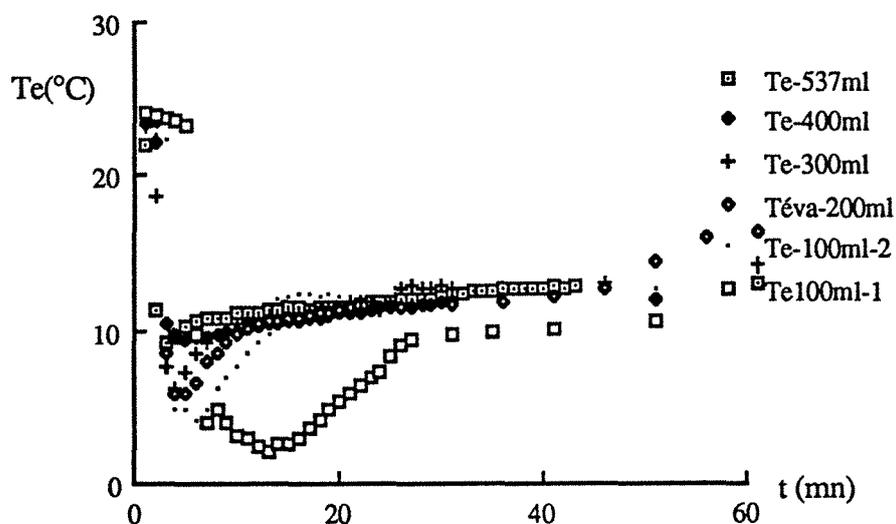
VI.6.3. Les évolutions de pression d'adsorption

La figure VI-19 montre les évolutions de pression pour tous les cycles à différentes charges. On note une augmentation de pression du capteur au cours de l'adsorption avec la montée en charge. Pour les deux cycles de 100ml, la pression du capteur descend avec la température vers la pression initiale d'adsorption parce que la vapeur d'alcool est totalement adsorbée par le charbon actif. Pour les fortes charges, les pressions restent constantes ou même augmentent du fait de la présence de la vapeur d'alcool dans le générateur.

Figure VI-19. $P_{cap}=f(t)$ -adsorption-différentes charges

VI.6.4. Les températures d'évaporateur

La figure VI-20 représente les températures de l'évaporateur sur la surface de l'échangeur. Il est évident que pendant le premier cycle - introduction d'alcool, on peut avoir une température plus petite dans le réfrigérateur (évaporateur sous vide initial). A partir du deuxième cycle, la pression de l'évaporateur augmente à cause de la présence de vapeur ou d'alcool liquide. On observe que la charge de 537ml a une T_e plus grande.

Figure VI-20. $T_e=f(t)$ -adsorption-différentes charges

VI.6.5. Les débits d'écoulement

Les six expériences sont effectuées avec une même ouverture de la vanne de détente. La variation du débit d'injection d'alcool à différentes charges (figure VI-21) est provoquée par la différence de pression entre le condenseur et l'évaporateur. Pour la charge de 100ml, cette différence de pression n'est pas assez grande, pour la charge de 400 et 537ml, à cause de la présence d'alcool dans l'évaporateur, la pression de l'évaporateur monte, donc le débit diminue. La charge de 300ml donne un débit d'écoulement plus grand. L'expérience précédente montre que le plus grand débit donne une masse cyclée plus importante, ainsi qu'une meilleure performance de la machine.

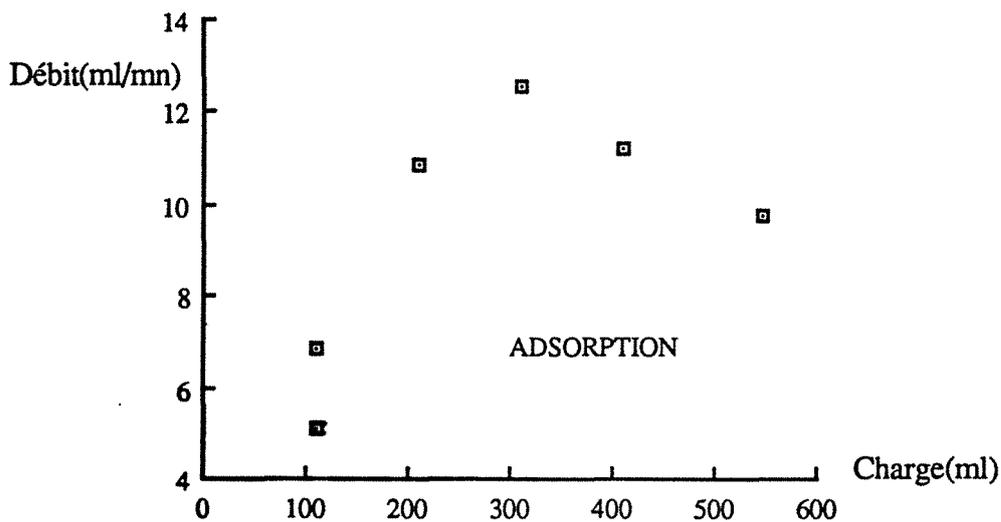


Figure VI-21 Débit d'écoulement d'alcool du condenseur à l'évaporateur

VI.6.6. Les profils de température et de pression de désorption

Nous avons comparé les caractéristiques d'adsorption pendant la phase de l'adsorption-évaporation. Nous allons maintenant passer à la phase de désorption- condensation. La figure VI-22 représente les évolutions de température moyenne dans le générateur pendant la désorption pour les différentes charges et la figure VI-23 montre les évolutions des pressions correspondantes. On voit bien que à même puissance de chauffage (663W/m^2), la charge de 100ml a un profil de température élevée et le maximum arrive plus vite. Ceci est normal parce que il y a moins d'alcool à désorber. Mais la plus grande charge 537ml présente aussi une température relativement grande et le temps nécessaire est plus long car la pression est plus élevée mais la masse adsorbée pendant l'adsorption n'est pas plus grande.

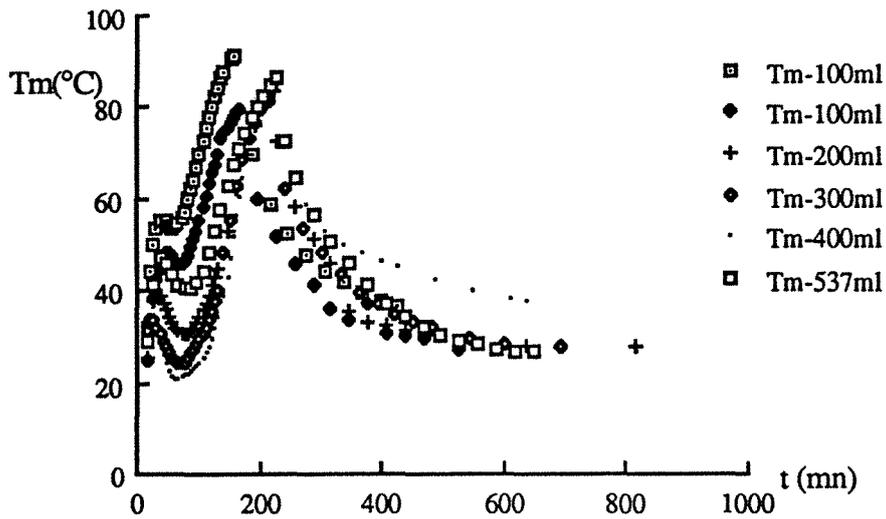


Figure VI-22. $T_m=f(t)$ désorption - différentes charges

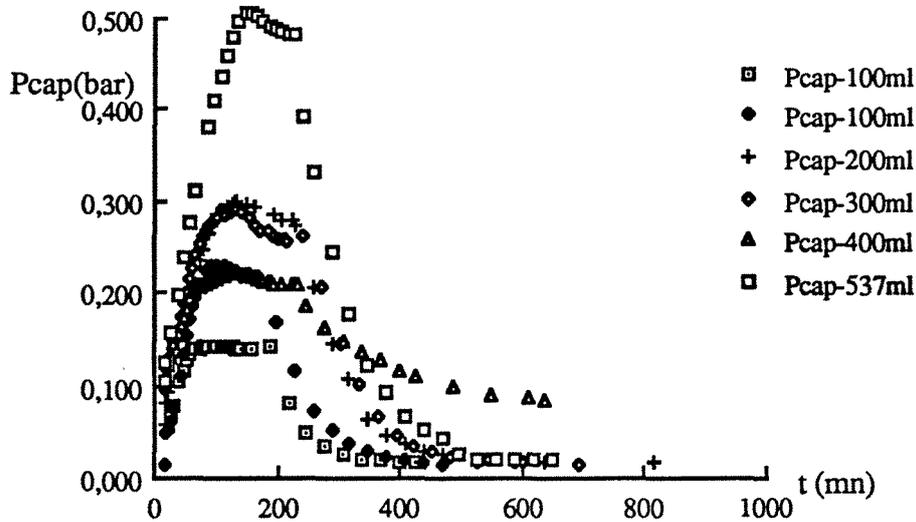


Figure VI-23. $P_{cap}=f(t)$ désorption - différentes charges

VI.6.7. La masse cyclée dans le système

La figure VI-24 présente le volume d'alcool cyclé à différentes charges. La charge de 300ml donne le meilleur résultat. Ainsi, il apparaît l'existence d'une charge optimum qui correspond à $M_{opt} = 0,290 \text{ kg/kg}$ charbon actif.

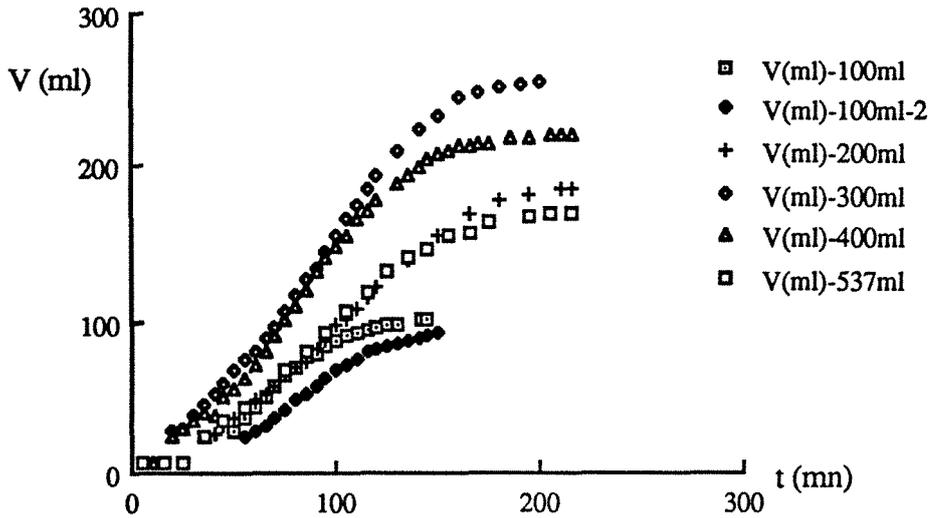


Figure VI-24 Volume cyclé pour différentes charges

La figure VI-25 illustre le pourcentage de la masse condensée sur la masse totale introduite dans le système. Bien que la charge de 100ml donne un meilleur pourcentage, c'est la charge de 300ml qui correspond à la masse adsorbée absolue plus grande.

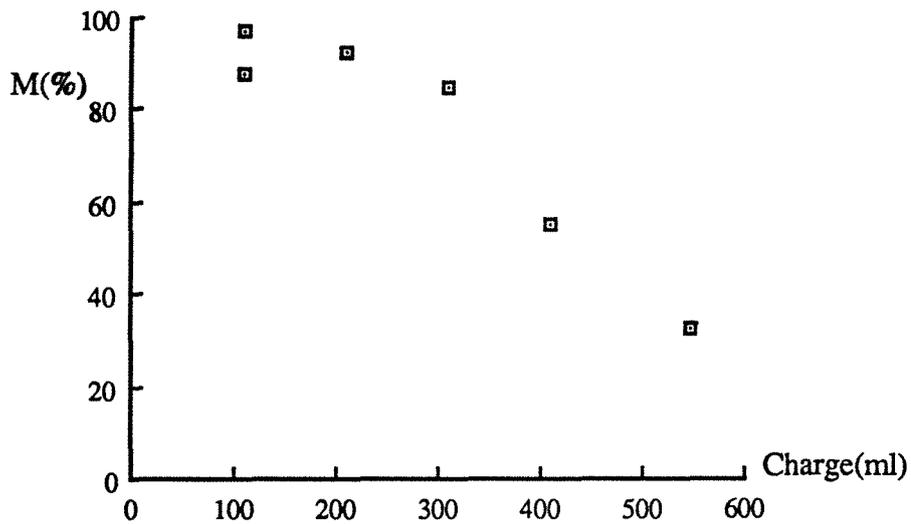


Figure VI-25. Pourcentage de masse cyclée sur masse introduite dans le système

VI.6.8. Les cycles de CLAPEYRON

L'optimum de charge est aussi confirmé par les figures VI-26 à VI-31. Le cycle associé à la charge de 300ml fait en effet apparaître la forme de cycle la plus proche du cycle théorique.

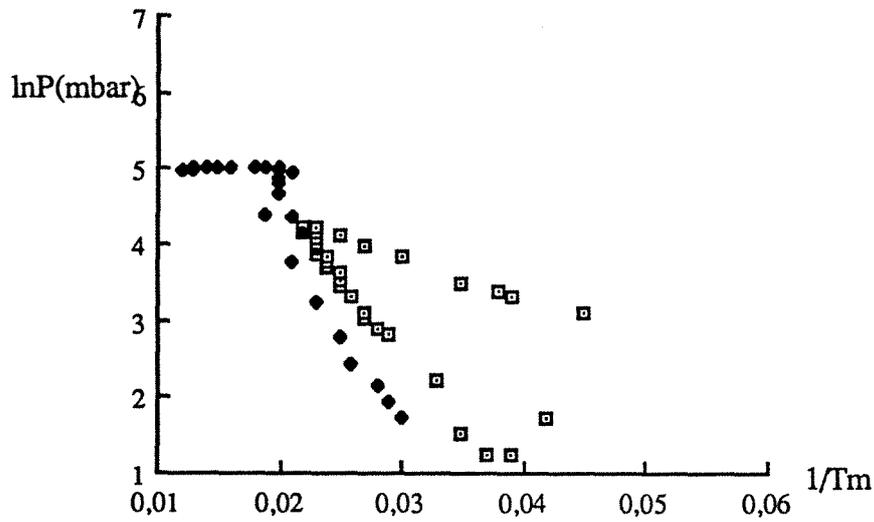


Figure VI-26. $\ln(P)=f(1/T_m)$ -1er cycle-100ml

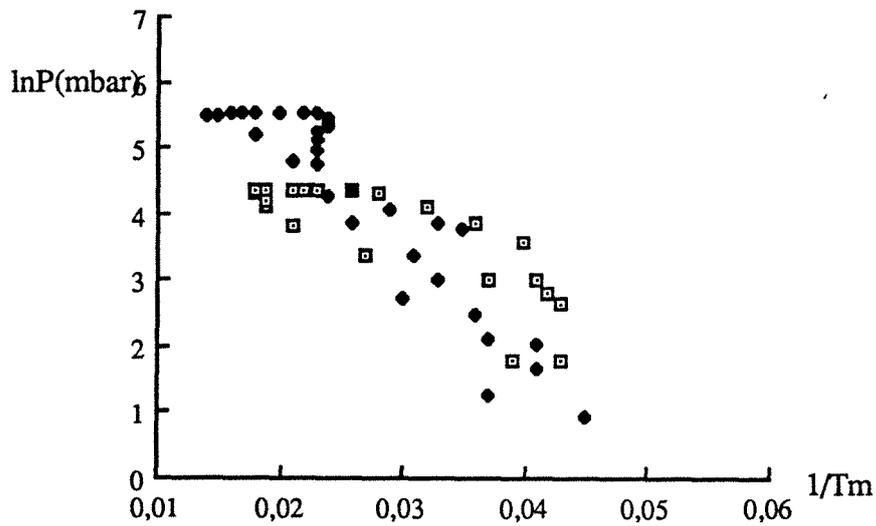


Figure VI-27. $\ln(P)=f(1/T_m)$ - 2eme cycle-100ml

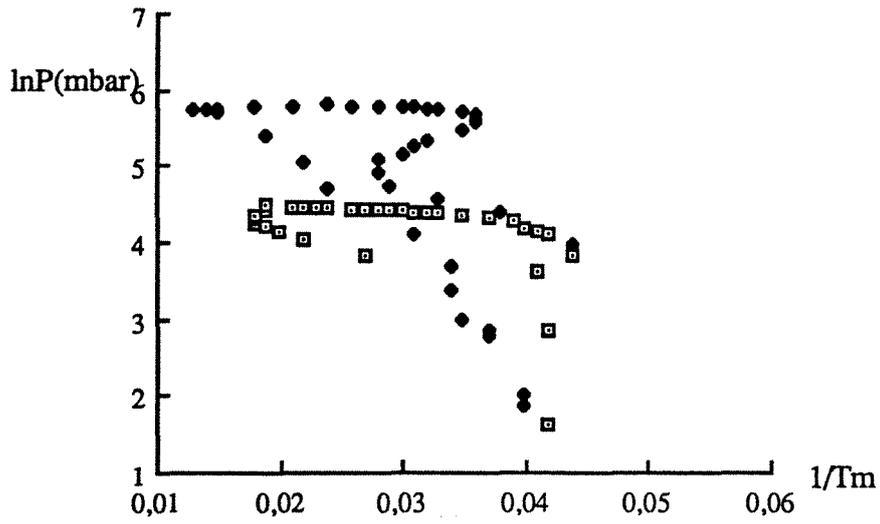


Figure VI-28. $\ln(P)=f(1/T_m)$ -3ème cycle 200ml

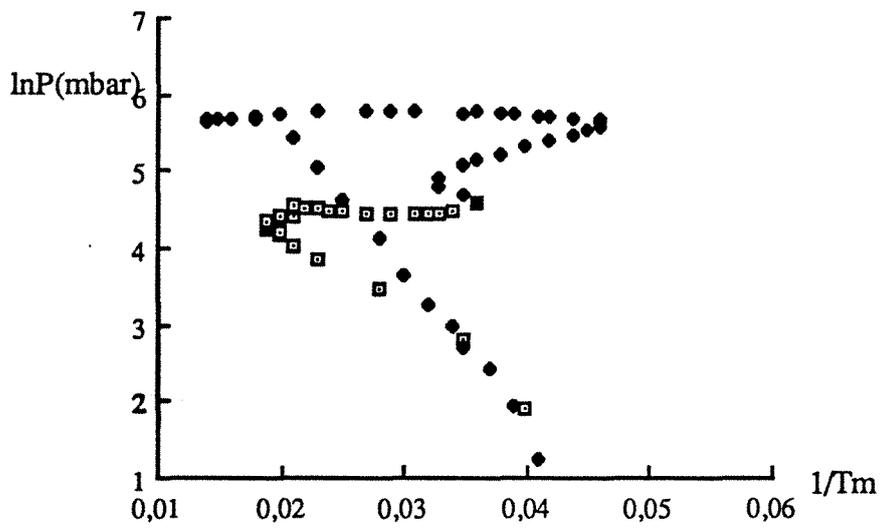
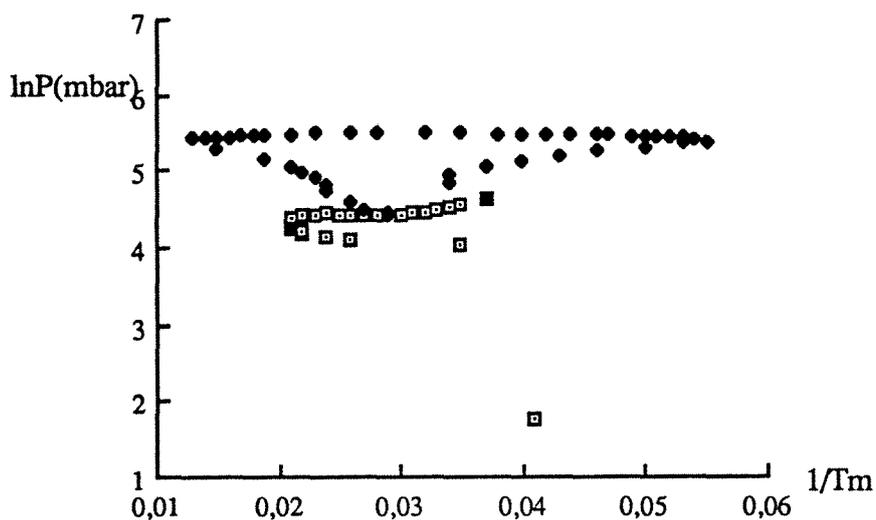
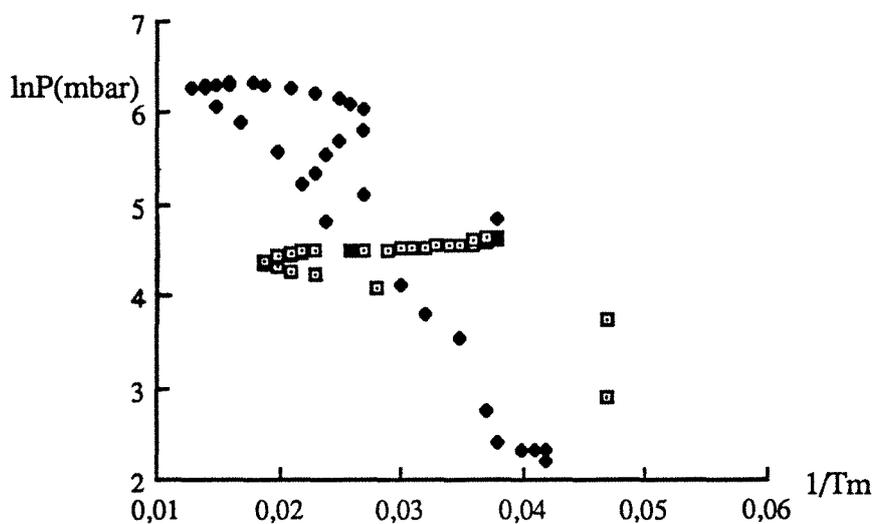


Figure VI-29. $\ln(P)=f(1/T_m)$ -4ème cycle-300ml

Figure VI-30. $\ln(P)=f(1/T_m)$ -5ème cycle-400mlFigure VI-31. $\ln(P)=f(1/T_m)$ -6ème cycle-537ml

Le premier cycle du fonctionnement se passe dans la machine sous vide. Le charbon, l'alcool et tous les composants du système sont bien dégazés. Puis la première évaporation correspond à l'introduction d'alcool dans le système. Pendant la deuxième évaporation, il y a une masse adsorbée minimum dans le générateur après la désorption et le refroidissement et on note aussi la présence de vapeur d'alcool (ou liquide) dans l'évaporateur, dans les canalisations et les vannes.

VI.7. Influence de la puissance de chauffage

VI.7.1. Introduction

Les évolutions des températures et de la masse cyclée dans le système varient beaucoup selon la puissance de chauffage. Pour examiner cette influence, nous avons effectué une série d'expérience avec 4 puissances de chauffage :

1er cycle: 100w - 531 W/m²

2ème cycle: 125W - 663 W/m²

3ème cycle: 150W - 796 W/m²

4ème cycle: 175W - 928 W/m²

Le couple utilisé est méthanol-AC35/3, la charge d'alcool est de 300ml avec une ouverture de la vanne de détente de 2 tours. Les résultats sont présentés au paragraphe suivant.

VI.7.2. La phase d'adsorption-évaporation

Pendant les phases d'adsorption-évaporation des quatre cycles, les pressions d'équilibre d'adsorption du capteur restent voisines de 0,08bar; la pression d'évaporateur reste voisine d'environ 0,01bar. Mais les pressions du condenseur augmente avec le nombre de cycle. Elles se stabilisent en fin de désorption à:

1er cycle	2ème cycle	3ème cycle	4ème cycle
0,185bar	0,265bar	0,380bar	0,450bar

Cette montée de pression du condenseur peut s'expliquer essentiellement par augmentation de la puissance de chauffage qui provoque une montée de la température de désorption,et ainsi une croissance correspondante de la pression de désorption du capteur et du condenseur.

La variation de la différence de pression entre le condenseur et l'évaporateur avec le cycle est présentée sur la figure VI-32. Comme indiquée précédemment, cette augmentation cause une augmentation du débit d'écoulement d'alcool du condenseur vers l'évaporateur (figure VI-33):

1er cycle	2ème cycle	3ème cycle	4ème cycle
9,1ml/mn	11,4ml/mn	16,8ml/mn	19,97ml/mn

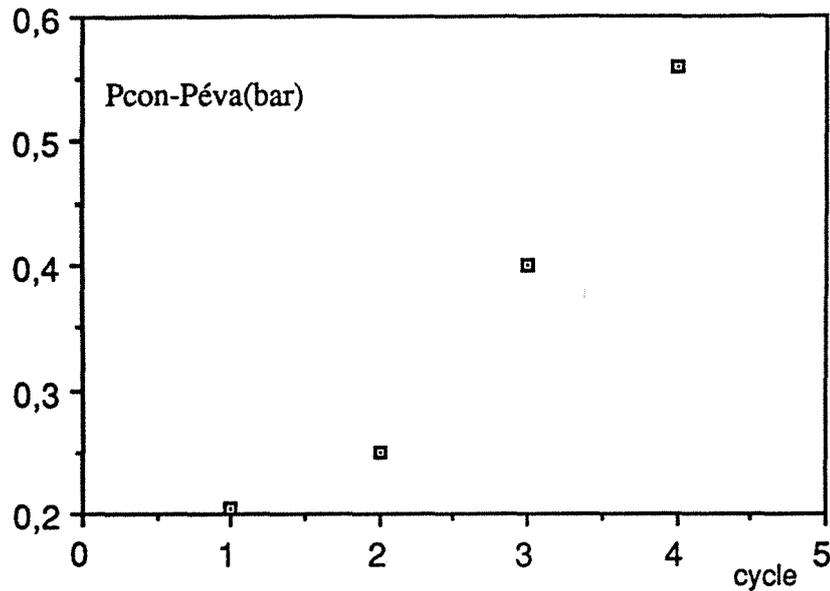


Figure VI-32. Variation de différence de pression avec le cycle

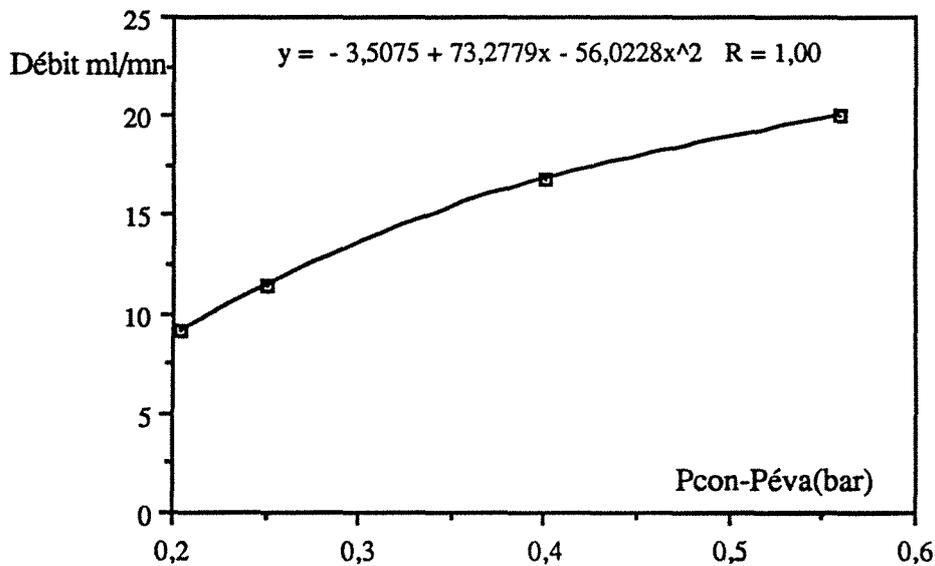


Figure VI-33. Débit d'alcool en fonction de la différence de pression pour 2 tours

Les résultats expérimentaux obtenus sur la figure VI-34 montrent que les évolutions de température moyenne dans le capteur pendant l'adsorption ne changent pas beaucoup pour les 3 cycles de fonctionnement. Mais le cycle de 175W a une évolution de température particulière. Il donne une T_{\max} plus grande et descend plus vite.

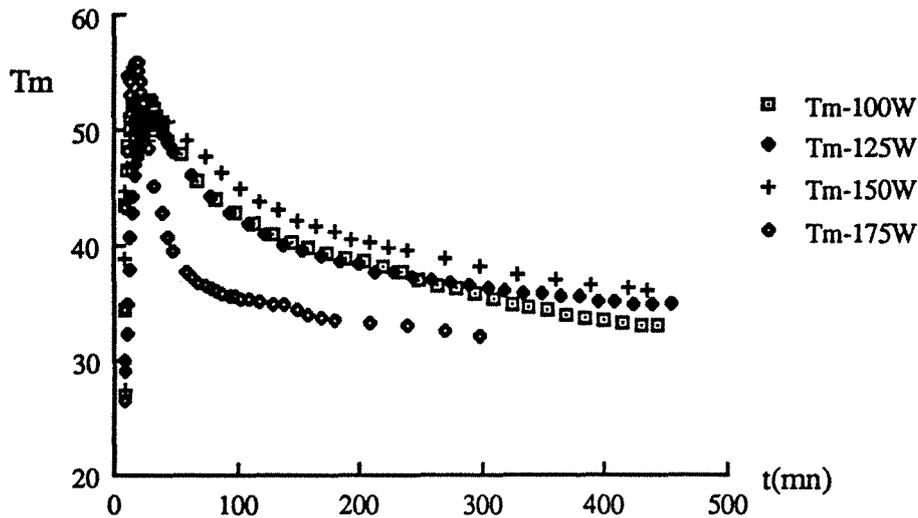


Figure VI-34. L'évolution des températures pendant l'adsorption

VI.7.3. La phase de désorption-condensation

Les températures moyennes du capteur au cours de la désorption-condensation, (figure VI-35), croissent avec la puissance de chauffage. Par contre, la masse cyclée la plus grande correspond à la puissance de 125W. On peut observer aussi que (figure VI-36), cette puissance nécessite le minimum de temps pour avoir la masse condensée maximum. Nous pouvons alors dire que la puissance de 125W (663W/m^2) est la puissance optimum. Cette puissance optimale est à rapprocher de $T_g(\text{opt})$ déduite du calcul théorique.

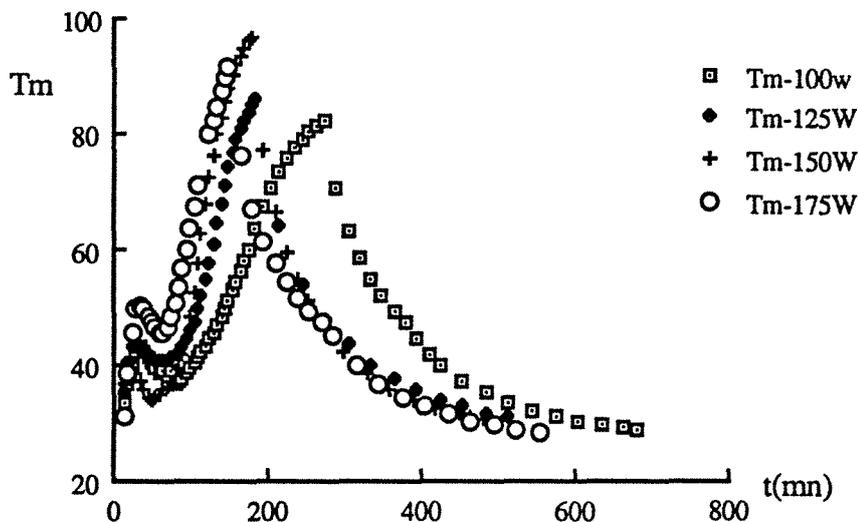


Figure VI-35 Evolution de température moyenne du capteur pendant la désorption

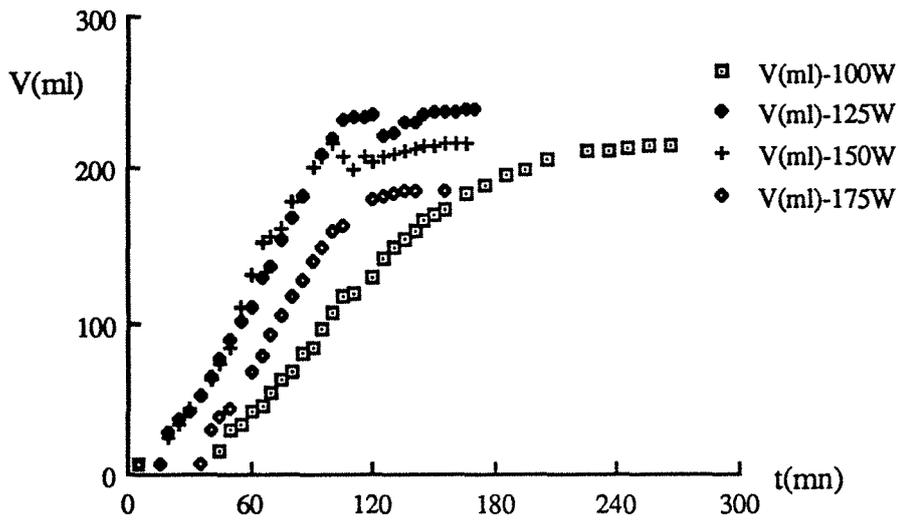


Figure VI-36 Volume cyclé à différentes puissances

VI.7.4. Les diagrammes de CLAPEYRON

Les cycles obtenus pour ces quatre puissances de chauffage sont reportés en forme de $\ln(P)=f(1/T_m)$ sur les figures allant de VI-37 à VI-40.

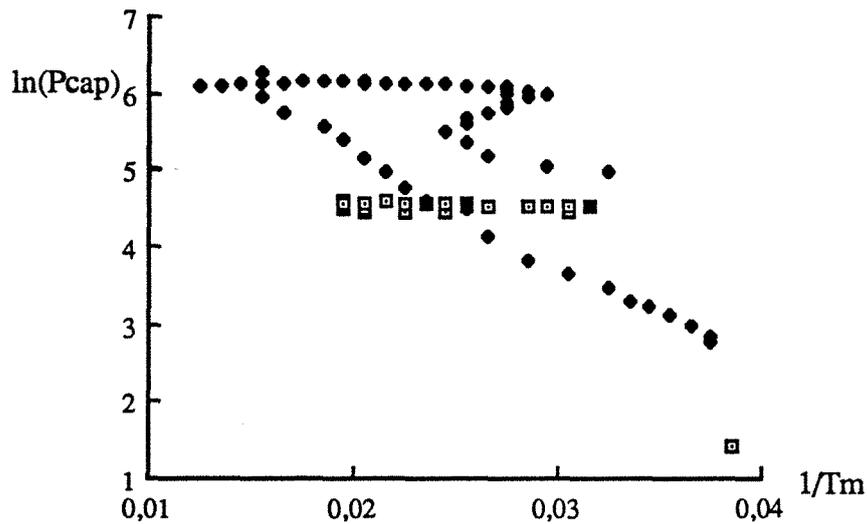


Figure VI-37. Cycle obtenu pour la puissance de 100W

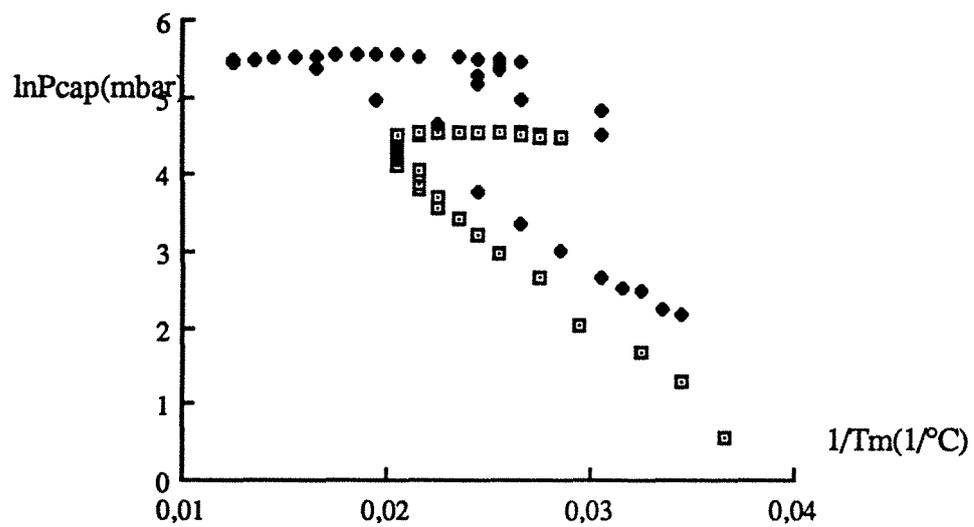


Figure VI-38. Cycle obtenu pour la puissance de 125W

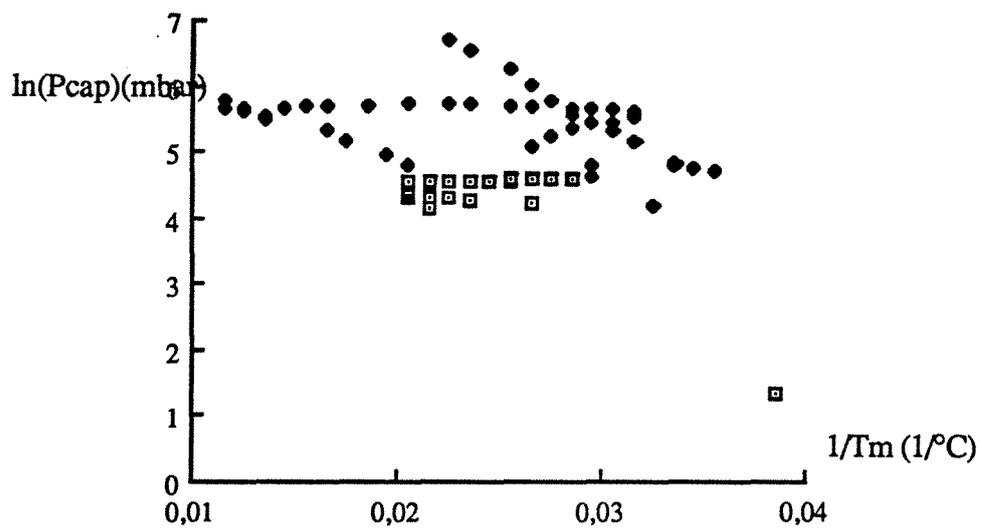


Figure VI-39. Cycle obtenu pour la puissance de 150W

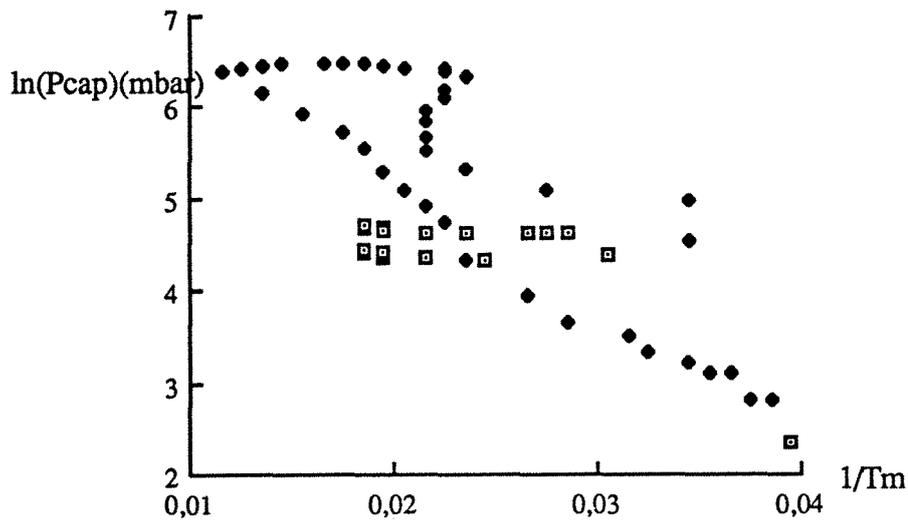


Figure VI-40. Cycle obtenu pour la puissance de 175W

VI.7.5. Le coefficient d'échange

Nous avons placé, sur la surface externe de l'isolant du capteur, un fluxmètre pour mesurer la perte d'énergie par convection. Sur la figure VI-41, les résultats sont obtenus en variant la puissance de chauffage, ainsi que la température du capteur. On observe de suite que cette figure ressemble beaucoup aux évolutions de température pour les quatre puissances sur la figure VI-35. C'est-à-dire que le flux de pertes par convection est proportionnel à la température du capteur. Cette relation peut être vérifiée par la figure VI-42.

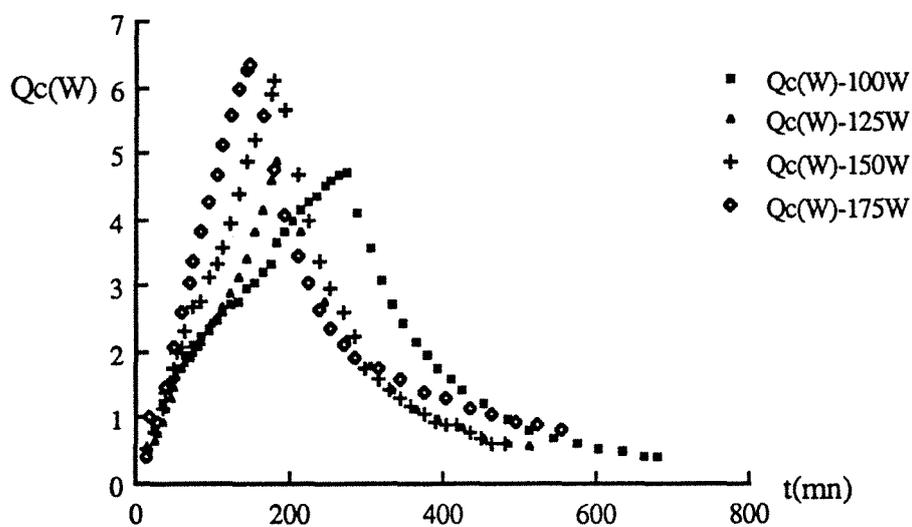


Figure VI-41 Flux de pertes en fonction du temps

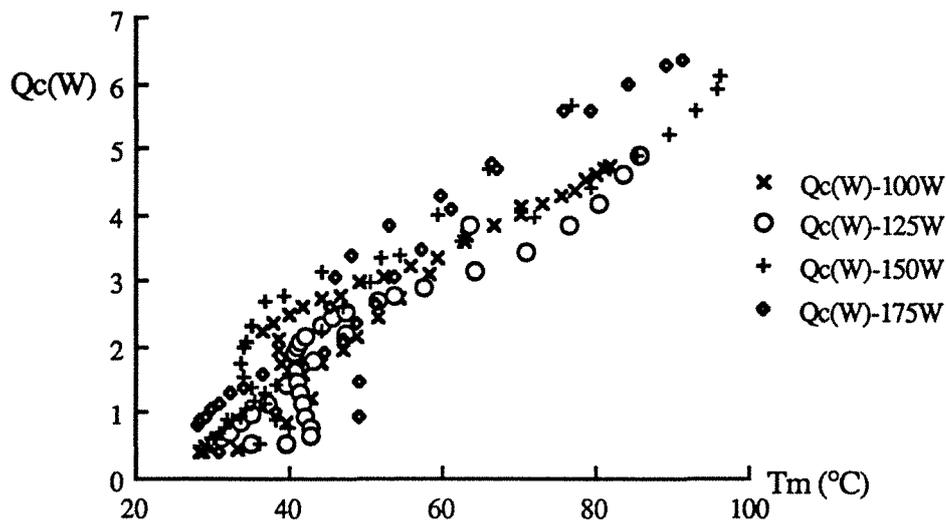


Figure VI-42. Variation du flux de perte en fonction de la T_m pendant la désorption

La sensibilité du fluxmètre est de $4800 \mu\text{V}/\text{W}$ pour une surface de $0,26 \times 0,26 \text{m}^2$, la perte totale par convection $Q_c(\text{W})$ sur toute la surface d'isolant du capteur est:

$$Q_c = \frac{\text{flux(mesuré mV)} \times 10^3}{4800} \frac{3,14 \times 0,18 \times 1}{0,26 \times 0,26}$$

En supposant le transfert thermique linéaire en fonction la température moyenne du capteur:

$$Q_c = A_c k (T_m - T_0)$$

avec A_c , surface externe du capteur, T_0 , température ambiante. Le dépouillement de toutes les données donnent une valeur de conductance moyenne:

$$\text{Puissance} = 100\text{W} \quad , k_m = 0,501 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Puissance} = 125\text{W} \quad , k_m = 0,393 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Puissance} = 150\text{W} \quad , k_m = 0,516 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Puissance} = 175\text{W} \quad , k_m = 0,483 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Il en résulte une conductance surfacique moyenne pour tous les cycles:

$$k = 0,474 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{en désorption})$$

Cette valeur surestime le résultat dans le cas du modèle radial, du fait de la sous-estimation de $T(r=b)$. Les valeurs trouvés jugées trop faibles ne sont pas utilisées par la suite.

VI.8. Conclusion du chapitre

Les expériences rapportées rendent compte de l'évolution en transitoire, dans un cycle discontinu, des pressions, des températures et des masses transférées le long des composants de la machine.

Il en résulte l'observation de l'évolution du cycle de base, dont on a décrit l'évolution en fonction d'un certain nombre de paramètres:

- couple adsorbant - adsorbat
- charge d'alcool
- débit d'alcool
- puissance de chauffage
- température initiale de désorption

Il ressort de cette étude de sensibilité:

- une hétérogénéité de température marquée dans le capteur lors de la désorption.
- une supériorité du méthanol par rapport à l'éthanol.
- l'existence d'une charge optimale en alcool, correspond au remplissage en charbon actif de l'installation (0,29 kg/kg de charbon); cette valeur est légèrement inférieure à la masse maximale spécifique d'alcool adsorbée.
- le débit d'alcool dans la vanne de détente a une influence notable sur la puissance de la machine, ainsi que sur la masse cyclée.
- on confirme qu'une augmentation de la température initiale de désorption diminue par contre la masse cyclée dans la machine.
- l'influence de la puissance de chauffage est complexe. A la charge constante, la succession des phases d'adsorption - évaporation, puis désorption - condensation pour diverses puissances de chauffage impliquent :

- a) des évolutions importantes de la pression du condenseur (augmentation avec la puissance).
- b) des évolutions importantes du débit d'alcool (augmentation avec la puissance).
- c) la température moyenne de désorption augmente avec la puissance;

Il semble par contre que la masse cyclée maximale varie peu en fonction de ce paramètre, mais que la cinétique de désorption est par contre dépendante de la puissance. Si la densité surfacique du flux augmente, la durée de désorption est plus courte.

L'ensemble de ces constatations expérimentales reste à confronter avec les modèles proposées (Chapitre VII).

CHAPITRE VII

CONFRONTATION DES MODELES ET DES EXPERIENCES

VII.1. Introduction

L'ensemble des résultats expérimentaux a été reporté de façon directe au chapitre précédent. L'analyse simple qui en a été faite a porté sur l'évolution des températures, pressions et masse cyclée, ainsi que sur le coefficient de performance, au cours de cycles intermittents de la maquette.

Il apparaît intéressant de développer dans le présent chapitre une confrontation des résultats théoriques obtenus par les modèles proposés dans le chapitre IV, avec ceux obtenus par l'expérience. La confrontation portera sur les évolutions de température dans le générateur, puis les évolutions de l'alcool dans la maquette pour le couple méthanol-AC35/3.

VII.2. Les limites de la confrontation

L'approche actuelle développée en modélisation, fait suite à une **analyse bibliographique des modèles existants** dans la littérature (modèles de SAKODA, WORSOE-SCHMIDT, BOUGARD, MEUNIER rapportés au chapitre I).

Les modèles proposés actuellement tant globaux que monodimensionnels ne sont pas destinés à être en l'état des modèles de connaissance, mais plutôt des modèles de simulation de machines, voire des modèles de commande.

Ils doivent donc rester suffisamment simples pour que les calculs numériques soient rapides, mais veulent néanmoins être plus réalistes que les trois premiers modèles cités plus haut (le modèle de MEUNIER reste un modèle de connaissance au niveau du grain).

L'objectif actuel assigné aux modèles construits est de rendre compte des phases d'adsorption-désorption au générateur indépendamment de la configuration de celui-ci; on conserve ici une approche intrinsèque au couple pour caractériser le comportement thermocinétique de la matrice d'adsorbant en présence d'adsorbat.

Il va de soit toutefois que l'interface entre le lit fixe et extérieur nécessite l'imposition de conditions aux limites.

Celles-ci ont été prises de façon générale comme une conductance globale surfacique à l'interface en adsorption à laquelle il faut rajouter une densité surfacique de flux en désorption.

A l'avenir il est envisagé de compléter les présents modèles par une description plus fine qui intégrera la configuration physique du générateur, tant du point de vue des transferts thermiques que de l'inertie thermique.

Les expériences ont été réalisées avec un dispositif qui a été décrit au chapitre V. On retiendra que le générateur cylindrique fait intervenir une résistance de conduction dans le cuivre qu'on peut raisonnablement négliger; mais il n'en est pas de même de la capacité thermique correspondante.

Par ailleurs les expériences ont été faites avec un habillage en laine de verre du générateur (la limitation des pertes thermiques a permis d'attendre la température maximale recherchée d'une part, dans un temps raisonnable d'autre part). Si cette fois l'inertie de l'isolant est négligeable, la résistance thermique supplémentaire doit par contre intervenir significativement.

Nous avons choisi en l'état, d'identifier la conductance globale surfacique K_0 équivalente aux conditions des expériences, la conductance globale surfacique interne K_i étant choisie de façon aussi réaliste que possible, compte tenu de l'état actuel de nos connaissances.

Il va de soit que ceci ne constitue qu'une première étape, qui sera approfondie à la suite du présent travail (deuxième génération de modèle).

Il semble en effet, après analyse succincte de la littérature que celle-ci reste pauvre dans la connaissance du coefficient de transfert interne K_i . Il importera donc de mieux traiter les conditions aux limites externes, en vue de pouvoir identifier l'évolution de ce coefficient de transfert.

En ce sens les études de sensibilité des modèles qui suivent et la comparaison qualitative modèles-expériences permettent de dégager les paramètres fondamentaux des modèles et reçoivent une interprétation en terme de mécanisme physique prépondérant.

VII.3. Caractéristiques de transfert thermique: profils de température

VII.3.1. Modèle global

VII.3.1.1. Phase d'adsorption

Les figures VII-1 et VII-2 montrent une évolution classique de la température moyenne du générateur avec le temps.

On notera expérimentalement une influence faible du débit de fluide sur la température aux conditions aux limites, mais une forte influence du débit de fluide est importante, car elle montre la nécessité d'une conception adéquate du générateur, problème qui n'est pas abordé ici.

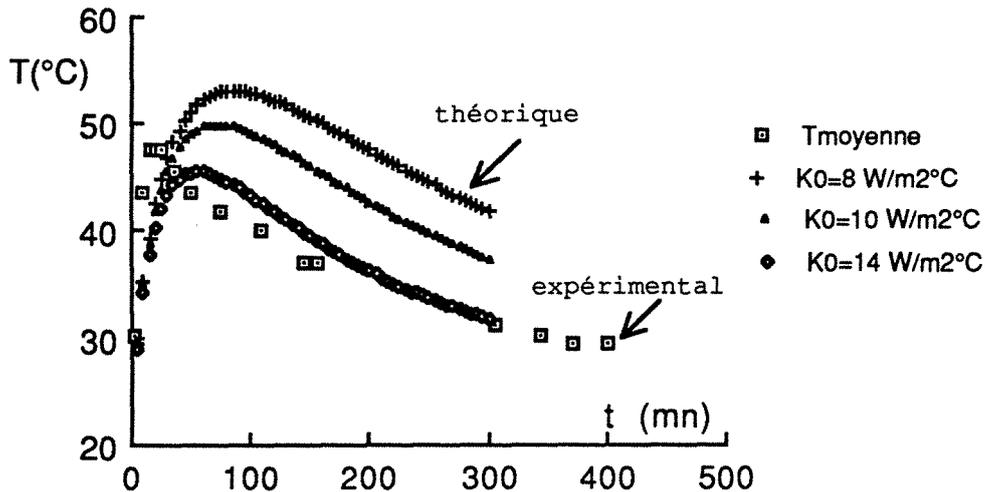


Figure VII-1. Comparaison de la température lors de l'adsorption, modèle globale.

- débit d'alcool liquide 66ml/mn
- charge de la machine: 400ml

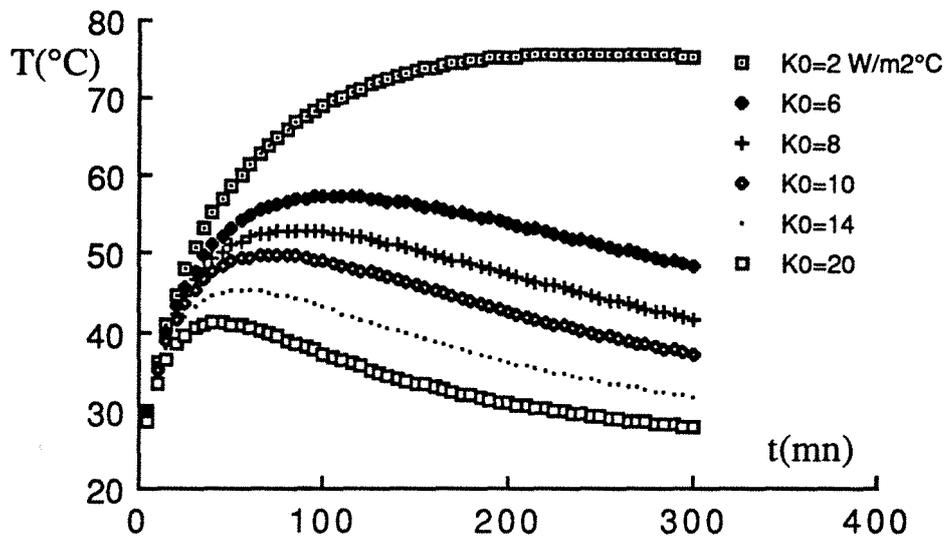


Figure VII-2. Sensibilité de l'évolution de la température moyenne en phase d'adsorption, à la conductance surfacique globale externe.

VII.3.1.2. Phase de désorption

Conditions initiales et aux limites:

La figure VII-3 illustre la température expérimentale moyenne du générateur durant la désorption ($P=125\text{W}$; $T_i=30^\circ\text{C}$), comparée à la température moyenne calculée dans les mêmes conditions avec $K_0=8\text{W/m}^2\text{C}$.

La figure VII-4 montre les températures théoriques moyennes du générateur lors d'une désorption à $P=125\text{W}$; $T_i=30^\circ\text{C}$ pour diverses valeurs de K_0 .

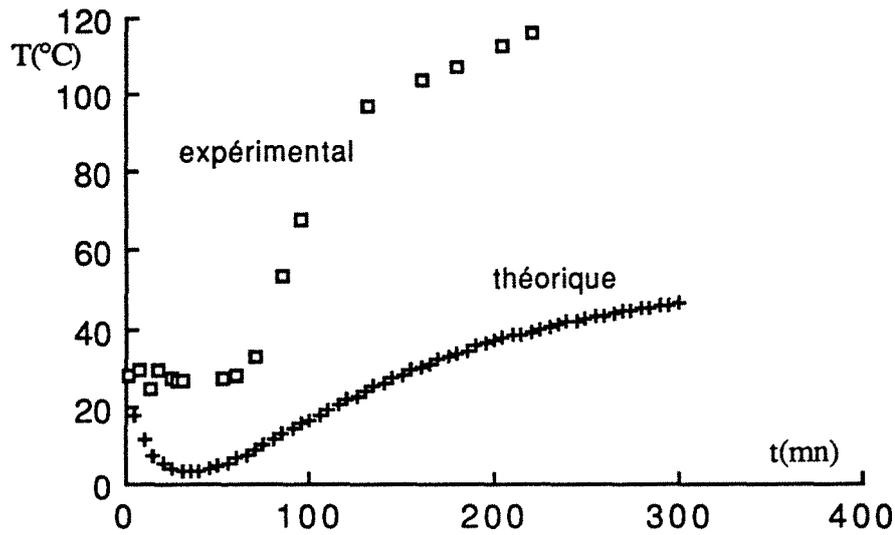


Figure VII-3. Comparaison des évolutions des températures moyennes théorique et expérimentale ($P=125\text{W}$)

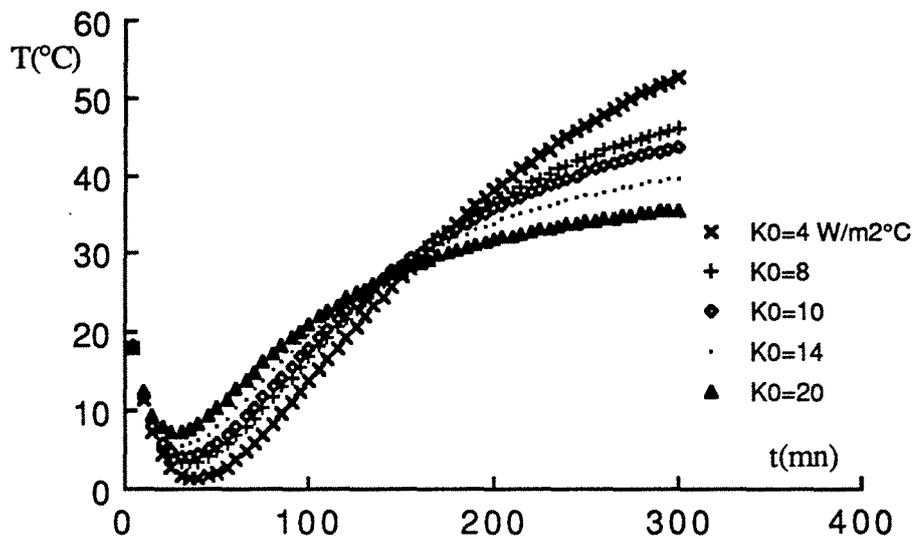


Figure VII-4. Influence de K_0 sur l'évolution de la température moyenne en phase de désorption

La figure VII-3 montre des évolutions relativement différentes. En particulier on note sur les profils de température théorique la présence d'un minimum de température, fortement fonction des conditions aux limites. Le modèle ne décrit donc pas correctement la désorption à l'intérieur du capteur, et en particulier le fort couplage du transfert de masse au gradient de température.

D'où l'utilité du modèle transitoire monodimensionnel. On notera toutefois qu'une augmentation de puissance augmente bien le niveau de température atteint dans le générateur et ce de façon d'autant plus significative que le temps est grand (figure VII-5).

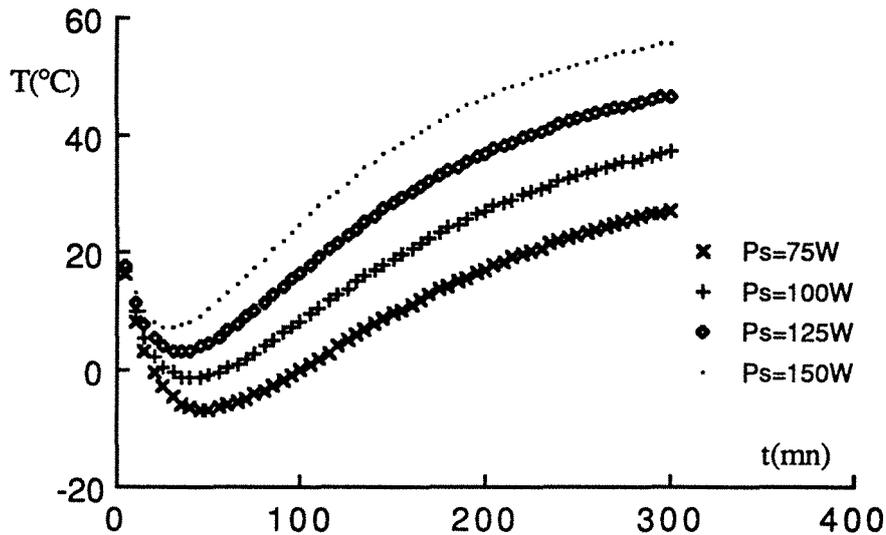


Figure VII-5. Influence de la puissance de chauffage sur l'évolution de la température moyenne, en phase de désorption

VII.3.2. Modèle monodimensionnel

Le modèle suppose une distribution radiale de température et de concentration conformément aux bilans de matière et d'énergie IV.34 et IV.35.

VII.3.2.1. Phase d'adsorption

Le modèle nécessite la connaissance des conditions aux limites et initiales.

En l'absence de données plus précises K_i est pris égal à $20\text{W}/\text{m}^2\text{°C}$. La température initiale du charbon T_{ia} est supposée homogène et égale à celle d'équilibre de refroidissement du capteur (20°C)

La concentration initiale dans le générateur C_{wi} est la concentration correspondant à la température et à la pression d'équilibre de désorption-condensation $C(T_g, P_c) = C(120^{\circ}\text{C}, 0,26\text{bar})$ dans le cas de l'expérience présentée figure VII-6.

Il reste à préciser la valeur de la concentration C_{wf} d'alcool au niveau du grillage (interface interne). Pour cela on remarquera qu'à l'ouverture de la vanne de détente se produit un équilibrage de pression entre le réacteur et l'évaporateur à P_e . La vapeur pénétrant dans le réacteur est à T_e ; de sorte que la concentration à l'interface correspondante d'alcool est initialement voisine de $C_{wf} = C(T_e, P_e)$. En fin de phase d'adsorption, la température de la

grille tend vers la température ambiante T_{∞} ; il y correspond alors la concentration prise à la température superficielle du grillage.

La figure VII-6 représente l'évolution dans le temps de la distribution des températures radiales pendant l'adsorption selon le modèle proposé.

La figure VII-7 est celle relative aux résultats expérimentaux pour la charge de 300ml. Les courbes confirment une montée franche en température d'autant plus marquée que la position est plus interne dans le réacteur.

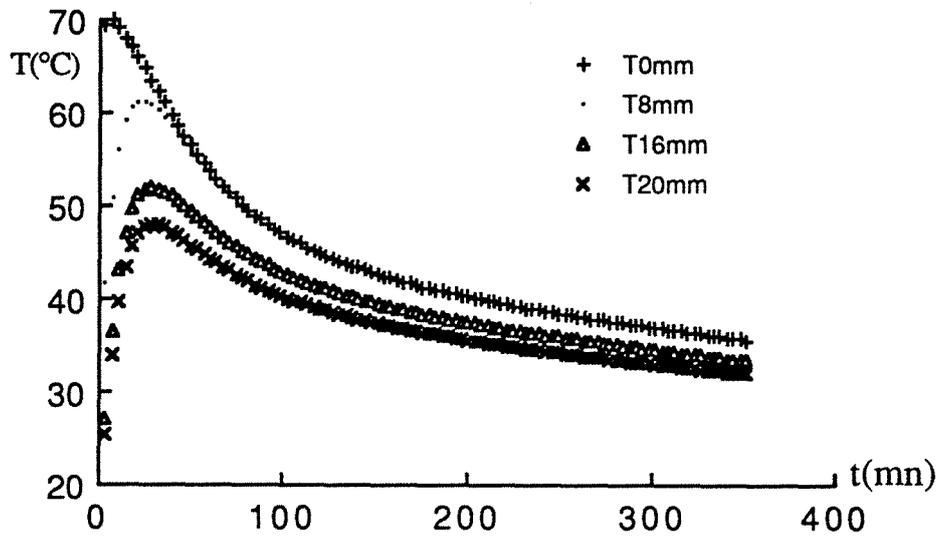


Figure VII-6. Evolution de la température locale

en fonction du temps pour le couple méthanol-AC35/3

($T_0 = 20^{\circ}\text{C}$; $T_{\infty} = 20^{\circ}\text{C}$; $T_e = 0^{\circ}\text{C}$; $C_{wi} = C(120^{\circ}\text{C}, 0,26\text{bar})$; $K_i = 20\text{W/m}^2\text{C}$; $K_0 = 8\text{W/m}^2\text{C}$)

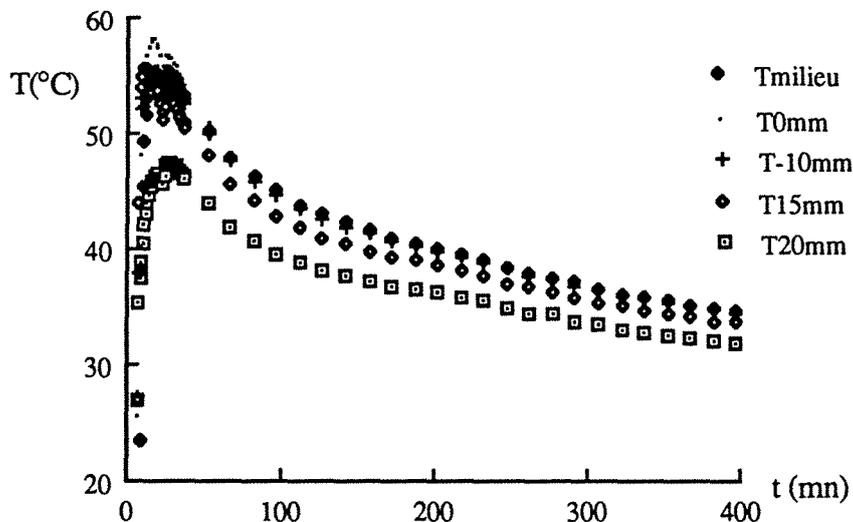


Figure VII-7. Les résultats expérimentaux avec Méthanol-AC35/3.

charge alcool = 300ml

Les figures VII-6,8,9,10,11 montrent dans les mêmes conditions l'influence de la conductance surfacique K_0 . On remarque que l'augmentation de K_0 dans la plage physique courante ($4\text{W/m}^2\text{C} - 14\text{W/m}^2\text{C}$) influe notablement sur l'étalement interne des températures. Par ailleurs la valeur limite des températures diminue lorsque K_0 augmente.

La valeur de K_0 qui sera retenue pour la suite de l'étude est celle de $8\text{W/m}^2\text{C}$, car elle correspondant à un ajustement raisonnable sur le temps correspondant au maximum de température à la paroi, ainsi qu'aux températures limites observées tant expérimentalement que par calcul, ainsi que sur les gradients correspondants.

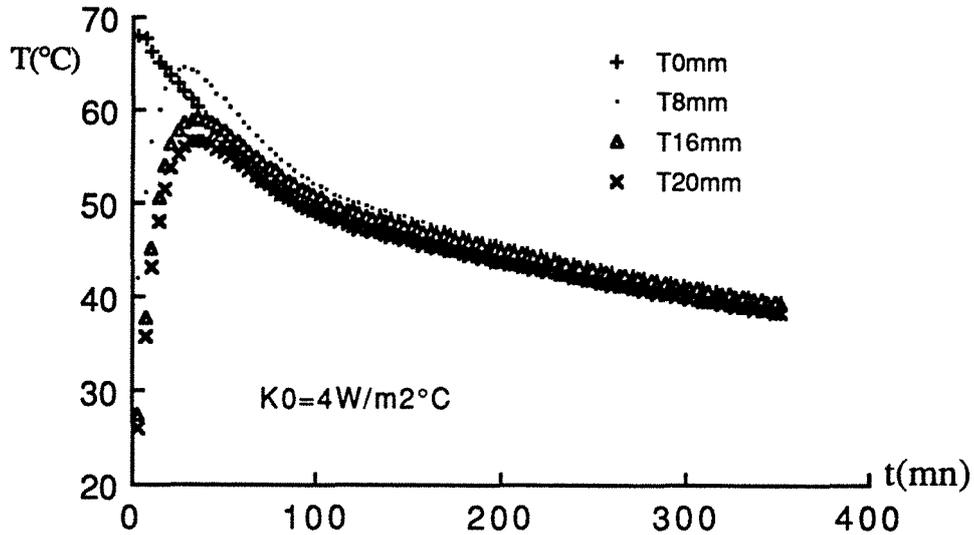


Figure VII-8. Evolution des températures avec la conductance surfacique $K_0 = 4 \text{ W/m}^2\text{C}$

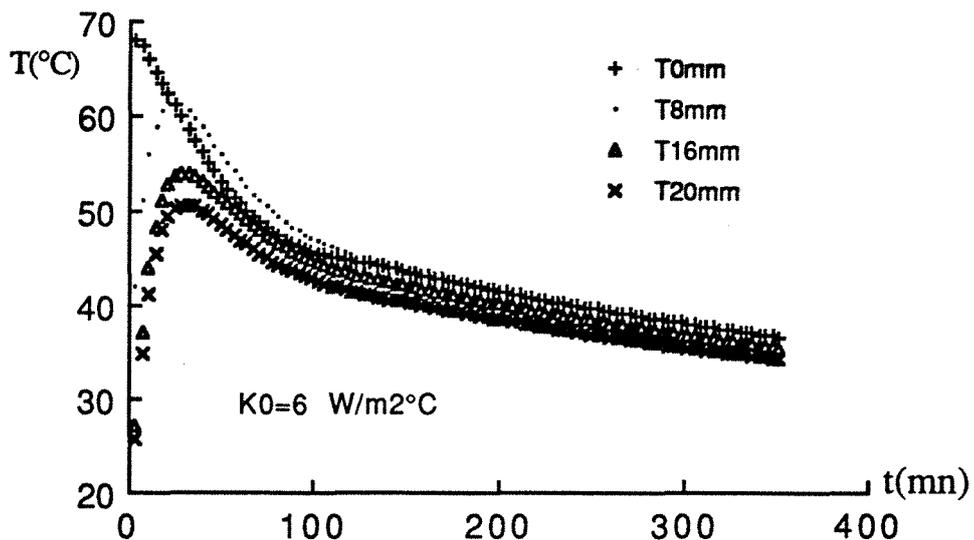


Figure VII-9. Evolution des températures avec la conductance surfacique $K_0 = 6 \text{ W/m}^2\text{C}$

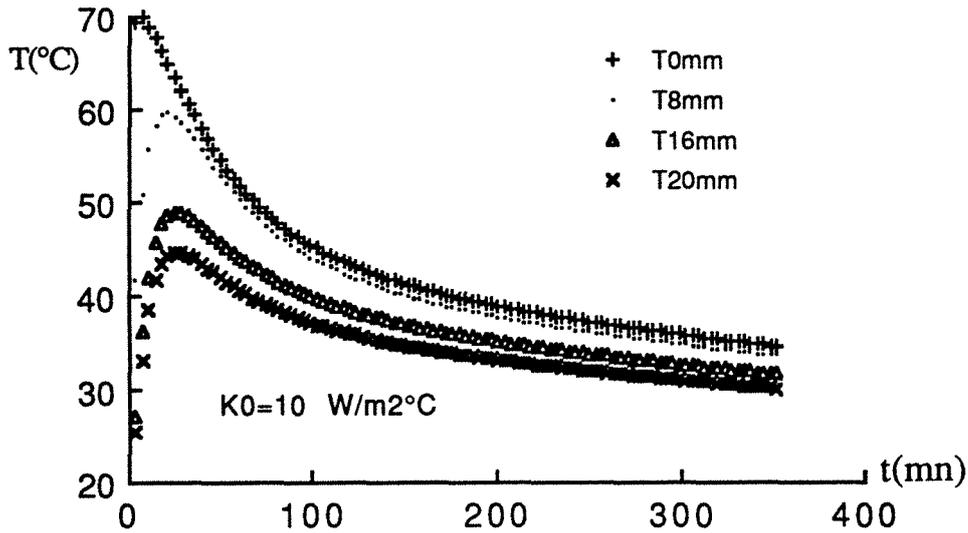


Figure VII-10. Evolution des températures avec la conductance surfacique $K_0 = 10 \text{ W/m}^2\text{°C}$

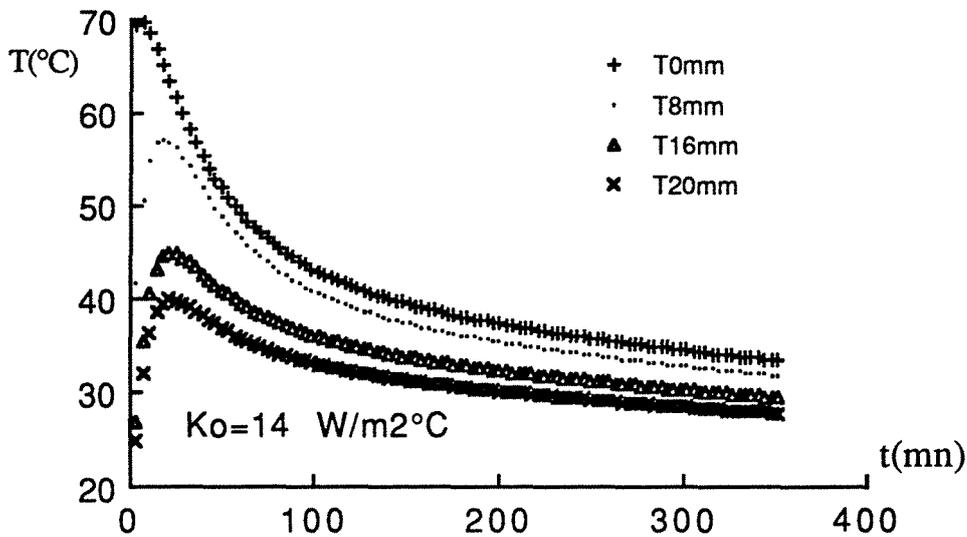


Figure VII-11. Evolution des températures avec la conductance surfacique $K_0 = 14 \text{ W/m}^2\text{°C}$

VII.3.2.2. Phase de désorption

L'intégration des équations du modèle transitoire pour la phase de désorption (équation IV.21 et IV.22) nécessite la connaissance des conditions aux limites et initiales.

Les conditions aux limites sur la surface externe du générateur différent selon la puissance de chauffage et selon la valeur de la conductance surfacique K_0 .

Les conditions aux limites sur la surface interne du générateur sont plus complexes. En effet la concentration au niveau du grillage interne C_{wf} évolue au cours de la désorption en fonction de la température en surface du grillage T_{id} et de la pression régnant dans l'ensemble réacteur-condenseur qui tend vers la pression de saturation correspondant à la température de

condensation. la conductance surfacique interne K_i est supposée constante est égale à $20\text{W/m}^2\text{C}$.

La valeur de la pression en palier dépend de la puissance de chauffage et de la charge en alcool du système.

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux en référence, et en utilisant l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local au niveau de la grille, on identifie la température à la surface de la grille au temps t avec la température sur le grain de charbon le plus interne au temps précédent; C_{wf} est donc déterminé à chaque pas de calcul.

Les conditions initiales relatives à la fin de l'adsorption sont parfaitement connues: température initiale de capteur T_a , correspondant à l'équilibre d'adsorption; concentration initiale du capteur correspondant à cette même température et à la pression d'évaporation, supposée uniforme dans le capteur.

Comparaison modèle-expérience:

La figure VII-12 présente les résultats du calcul du modèle monodimensionnel pour la phase de désorption et une puissance de chauffage de 125W .

La figure VII-13 fournit l'évolution expérimentale dans les mêmes conditions.

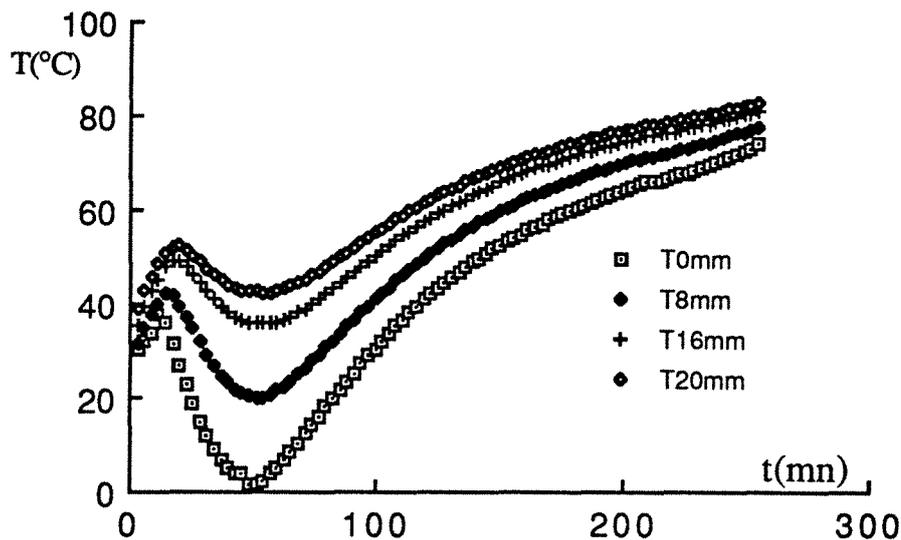


Figure VII-12. Evolution de la température selon le modèle, charge 400ml , $P_u=125\text{W}$
 $T_0 = 303\text{K}$, $T_{\infty} = 293\text{K}$, $C_{wi} = C(303\text{K}, 0,085\text{bar})$, $K_i = 20\text{W/m}^2\text{C}$, $K_0 = 8\text{W/m}^2\text{C}$

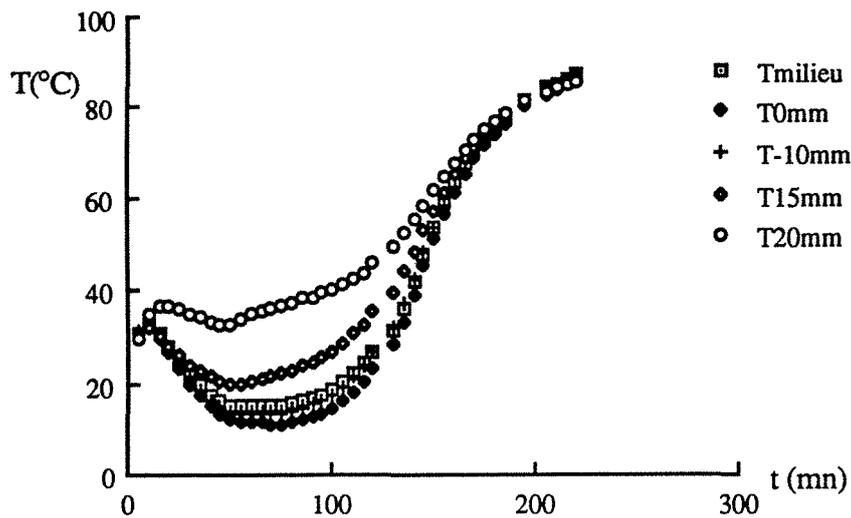


Figure VII-13. Evolution expérimentale de la température en phase de désorption charge d'alcool 400ml, $P_u = 125W$

La comparaison des deux figures, met clairement en évidence (ce qui est nouveau à notre connaissance) la présence d'un creux de température après une première montée en température. Le creux est d'autant plus prononcé que la position radiale est plus interne. Le phénomène mis en évidence par le modèle est confirmé par l'expérience, mais atténué dans ce cas; l'écart peut s'interpréter par l'inertie de l'enveloppe du capteur non prise en compte (montée moins rapide, creux moins prononcé).

La raison physique de ce minimum relatif de température peut être attribuée à "un effet caloduc" résultant du couplage des transferts de masse et d'énergie.

Sensibilité à la puissance de chauffage:

Les mêmes calculs et expériences ont été faites avec deux puissances de chauffage différentes (100W et 150W).

Les résultats sont rapportées respectivement sur les figures VII-14 et VII-15, puis VII-16 et VII-17.

On notera que la puissance de chauffage joue surtout le niveau de la température observée, mais affecte pour l'emplacement du minimum relatif de température dans le temps; celui-ci qui correspond au maximum de gradient thermique dans le lit fixe se produit selon le modèle au bout d'environ 50 minutes, et selon l'expérience à environ 70 minutes.

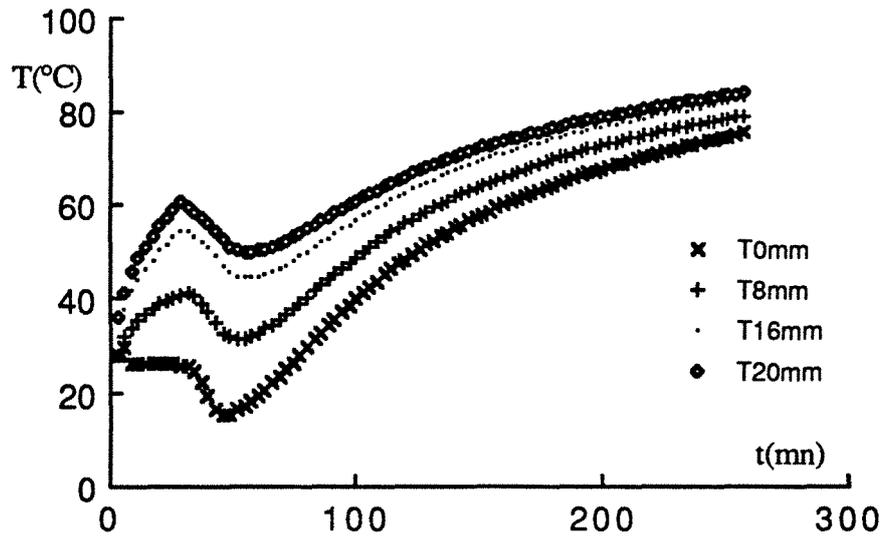


Figure VII-14. Evolution de la température selon le modèle , charge 400ml, $P_u=100\text{W}$
 $T_0 = 298\text{K}$, $T_{\infty} = 293\text{K}$, $C_{wi} = C(303\text{K}, 0,078\text{bar})$, $K_i = 20\text{W/m}^2\text{C}$, $K_0 = 8\text{W/m}^2\text{C}$.

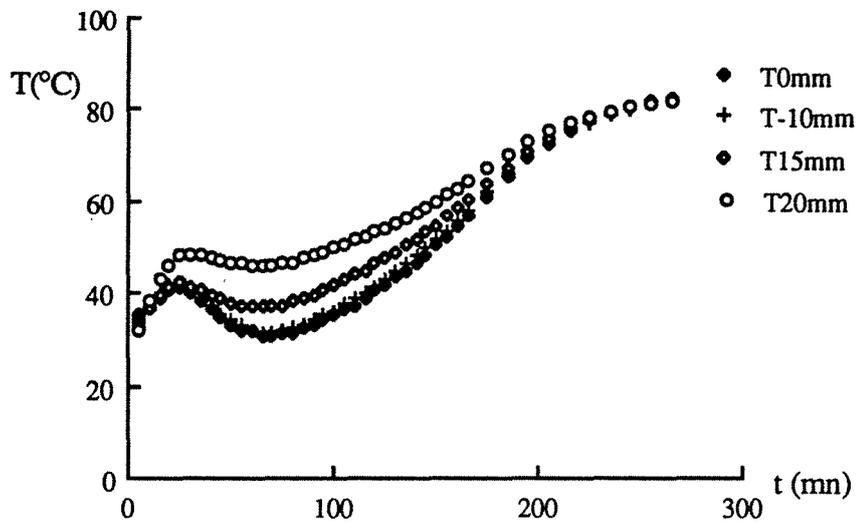


Figure VII-15. Evolution expérimentale de la température en phase de désorption

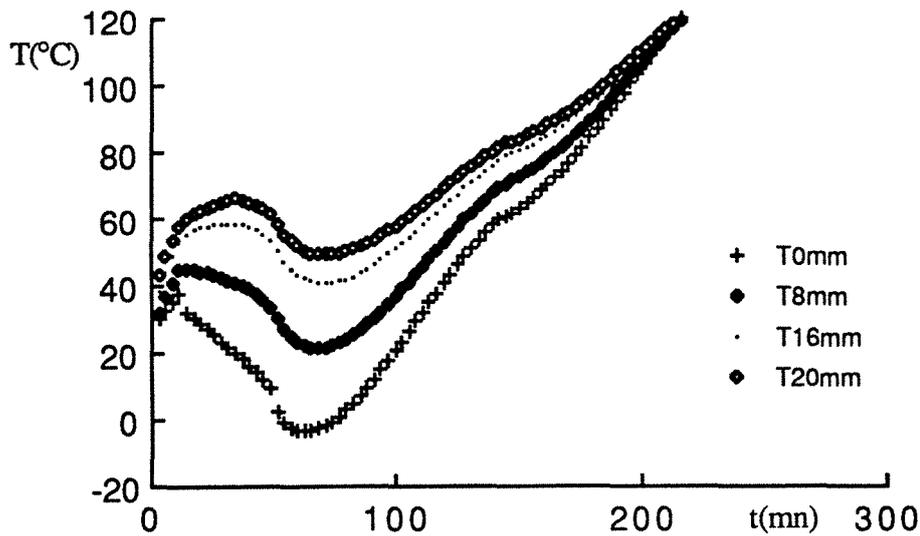


Figure VII-16. Evolution de la température selon le modèle, charge 400ml, $P_u=150W$
 $T_0 = 303K$, $T_\infty = 293K$, $C_{wi} = C(303K, 0,087bar)$, $K_i = 20W/m^2°C$, $K_0 = 8W/m^2°C$

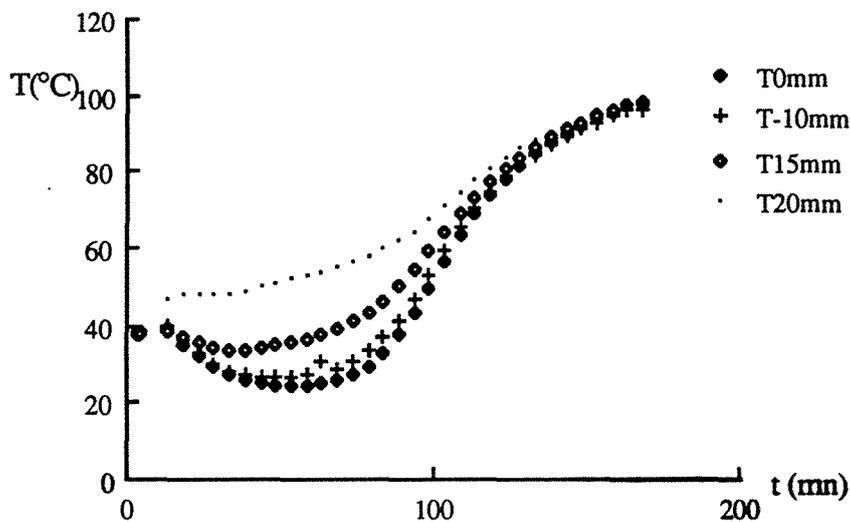


Figure VII-17. Evolution expérimentale de la température en phase de désorption

Influence des conditions aux limites et initiales:

L'influence des conditions aux limites et initiales est complexe et multiple, comme il a été signalé précédemment.

On se contente de rapporter ici de l'influence de la pression initiale correspondant à la pression d'évaporation. En effet, ce paramètre n'est pas totalement maîtrisable, lors des expériences, puisque lié aux températures d'équilibre, à la charge, et aux puissances mises en jeu.

Il ressort des figures VII-12 et 13, puis VII-18 et 19 correspondant à une même puissance de chauffage, à une même charge et aux même niveaux de température que la pression d'évaporation, pression initiale de la phase de désorption influe notablement sur l'évolution des températures: une augmentation de P_e (0,075bar \rightarrow 0,085bar) amplifie le minimum de température observé, tant du point de vue du modèle que de l'expérience.

Il y correspond une augmentation des gradients de température, associée à l'augmentation de la conductivité thermique équivalente avec la pression, de même qu'une modification de la concentration limite interne. la puissance thermique transférée serait alors augmentée à masse cyclée constante.

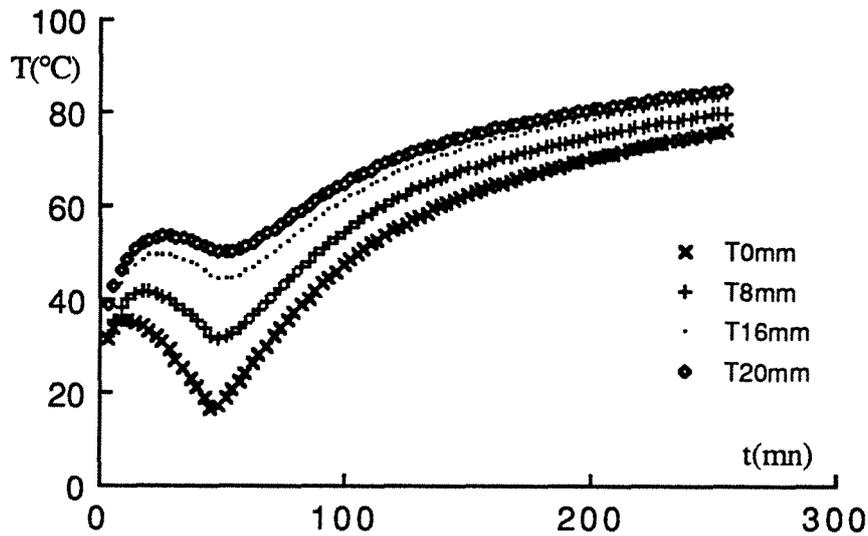


Figure VII-18 Evolution de la température selon le modèle
 $T_0 = 303\text{K}$, $T_\infty = 293\text{K}$, $C_{wi} = C(303\text{K}, 0,075\text{bar})$, $K_i = 20\text{W/m}^2\text{°C}$, $K_0 = 8\text{W/m}^2\text{°C}$

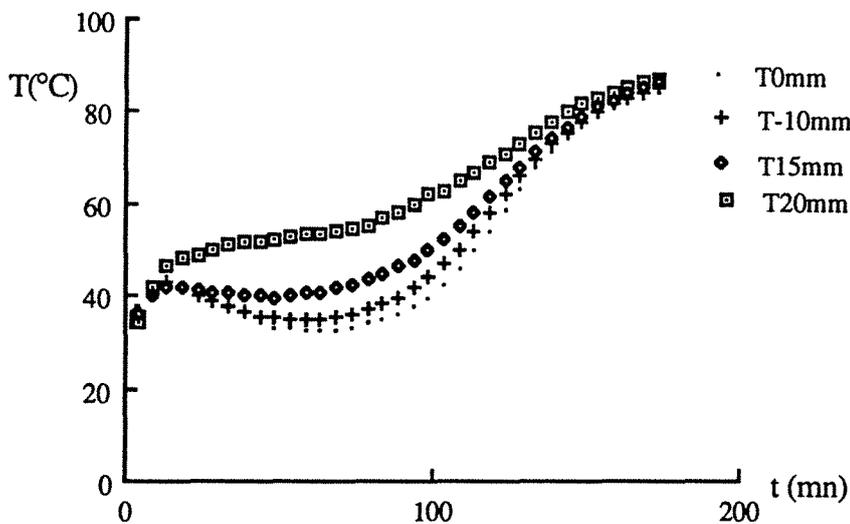


Figure VII-19 Evolution expérimentale de la température en phase de désorption

VII.4. Caractéristiques de transfert de masse

Le paragraphe précédent a montré l'importance des couplages entre transfert d'énergie et de matière, ainsi que l'incidence du transfert de masse sur la puissance thermique de la machine.

La confrontation proposée ici porte sur l'évolution de la masse de frigorigène extraite du réacteur pendant la phase de désorption-condensation.

Il est à remarquer que la masse de fluide présente dans la machine peut être totalement différente de la masse cyclée (adsorbée ou désorbée); Ceci confirme l'existence d'une charge en alcool optimale mise en évidence par ailleurs, et qui commande avec les volumes morts, les pressions régnant dans la machine.

VII.4.1. Modèle global

VII.4.1.1. Phase d'adsorption

La figure VII-20 montre l'influence de la condition de transfert externe sur la masse adsorbée dans le capteur. Cette influence ne devient notablement que sur les faibles valeurs de K_0 , pour des temps longs. Dans la gamme de conductance surfacique classique l'influence reste faible, néanmoins il y a intérêt à rechercher une forte valeur de K_0 (passage de la convection naturelle à la convection forcée par exemple).

La configuration actuelle du montage n'a pas permis une confrontation à l'expérience.

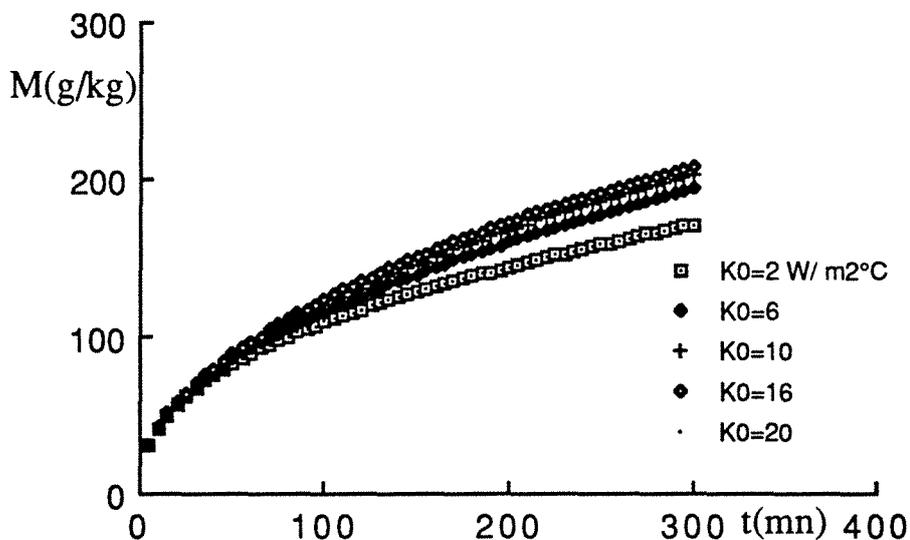


Figure VII-20. influence de la conductance sur la masse adsorbée

VII.4.1.2. Phase de désorption

La figure VII-21 représente l'évolution de la masse de frigorigène extraite du réacteur cylindrique pendant la phase de désorption-condensation. On observe un écart notable entre le modèle et l'expérience.

Le modèle global n'est donc pas adéquat. L'écart observé ici est attribuable en grande partie à l'écart important noté au paragraphe précédent sur les températures moyennes.

En effet l'étude de sensibilité de la masse désorbée à une variation de K_0 , montre que cette influence est faible (figure VII-22), de même que l'influence de la puissance de chauffage dans la gamme testée (figure VII-23).

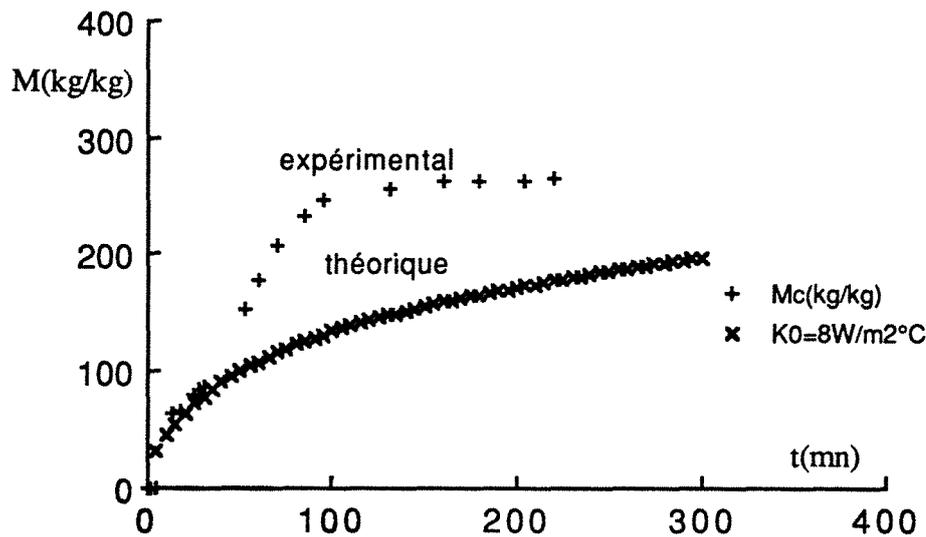


Figure VII-21. Comparaison de la masse désorbée théorique avec la masse expérimentale condensée

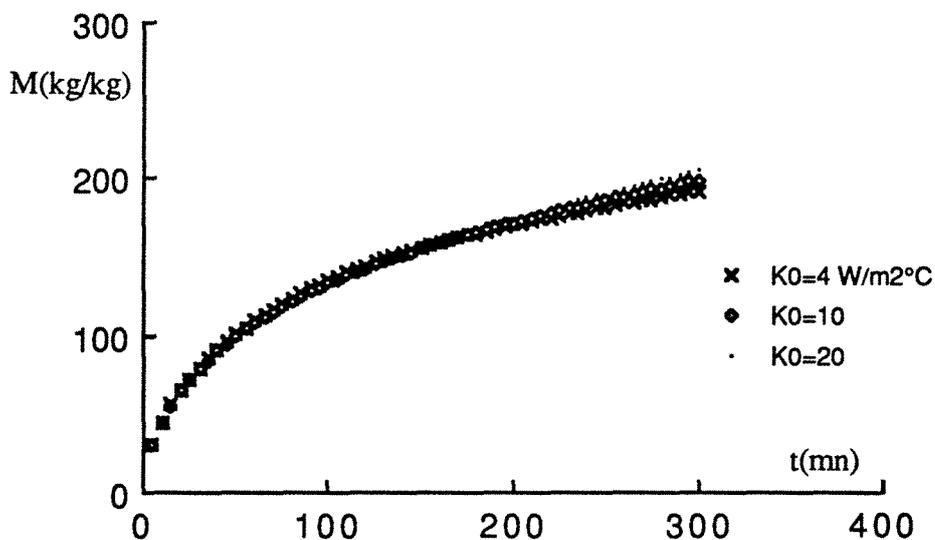


Figure VII-22. Sensibilité de K_0 sur la masse désorbée

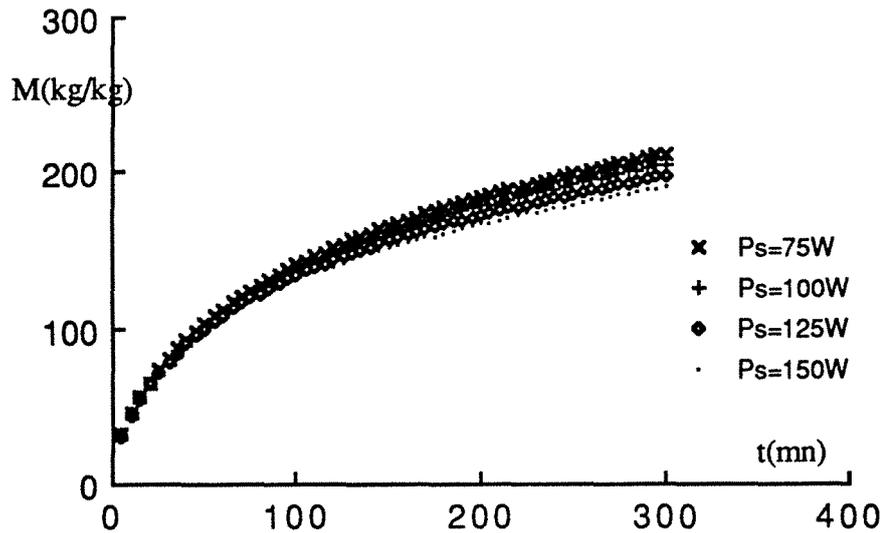


Figure VII-23. Influence de la puissance de chauffage sur la masse désorbée

VII.4.1.3. Conclusion partielle

Le modèle global n'est pas un modèle adapté pour rendre compte des transferts de masse dans la machine. Le modèle pourrait par contre être utile pour rendre compte du comportement de grains cylindriques tels que ceux utilisés dans les expériences.

On retiendra toutefois que le modèle est alors plus satisfaisant en phase d'adsorption qu'en phase de désorption.

VII.4.2. Modèle monodimensionnel

L'évolution de la masse désorbée en cours de la désorption-condensation est représentée sur les figures VII-24, 25, 26 correspondants respectivement à des puissances de chauffage de 125W, 100W, 150W, pour une même charge de 400ml.

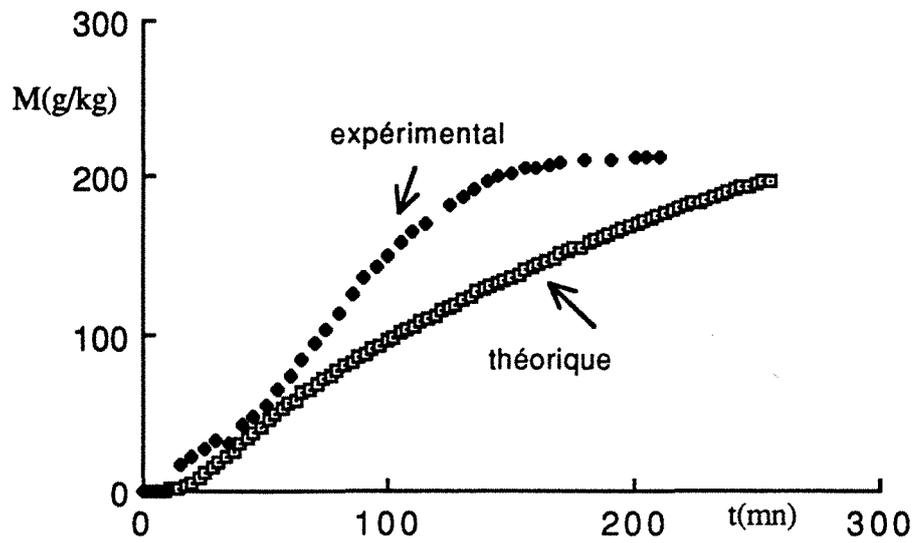


Figure VII-24. Comparaison de la masse désorbée calculée avec la masse condensée expérimentalement $P_u=125W$, $K_0=8W/m^2C$

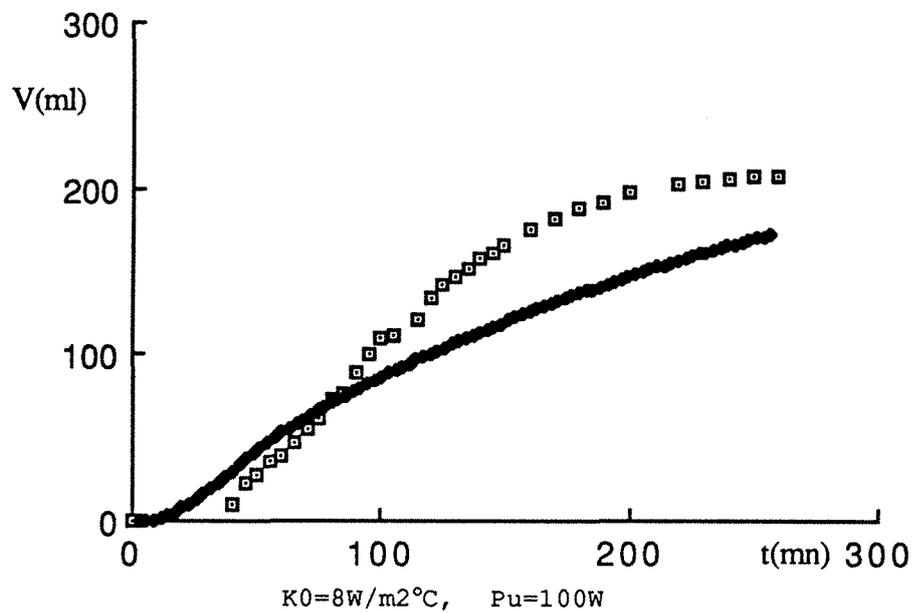


Figure VII-25. Comparaison de la masse désorbée calculée avec la masse condensée expérimentalement

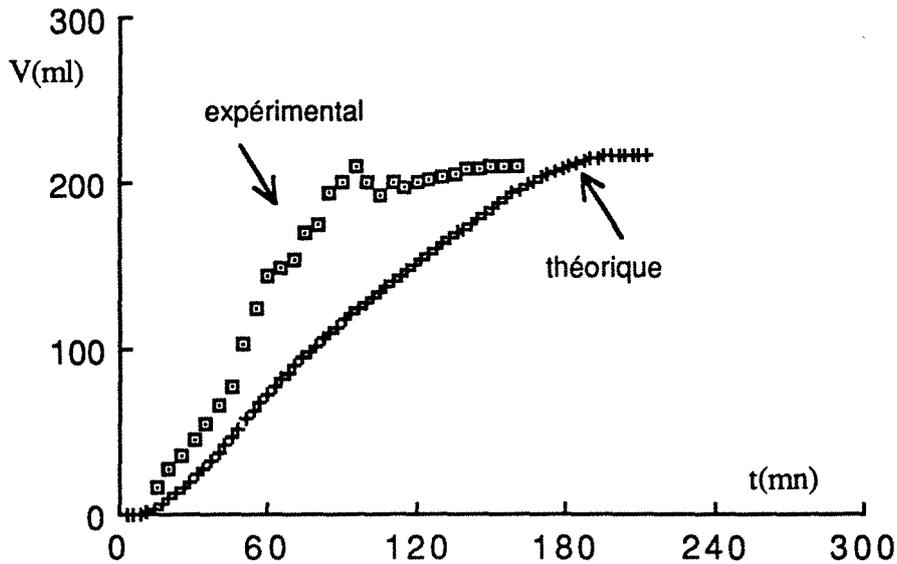


Figure VII-26. Comparaison de la masse désorbée calculée avec la masse condensée expérimentalement $P_u=150W$, $K_0=8W/m^2\text{°C}$

Il ressort clairement de ces expériences que la masse cyclée est inférieure à la masse injectée dans la machine, du fait d'alcool résiduel d'adsorption et dans les volumes morts. La charge en alcool est donc dans ce cas légèrement supérieure à la charge utile optimale.

Le comportement qualitatif de la masse dans le temps est bien respecté, mais le temps d'obtention du palier de désorption est plus court expérimentalement que par le modèle. Il est difficile d'apporter actuellement une explication à cet écart. On notera seulement que les expériences n'indiquent pas de variation notable de la masse totale cyclée avec la puissance dans la gamme testée; seule le temps d'observation de cette masse est notablement réduit lorsque P augmente.

VII.5. Conclusion du chapitre: conséquences des confrontations précédentes

Dans ce chapitre ont été confrontés les deux types de modèles proposés dans le chapitre IV (modèle global, puis modèle monodimensionnel), avec un ensemble de résultats expérimentaux.

Il ressort de cette confrontation que:

- le modèle transitoire global montre un bon accord qualitatif pour l'évolution de la température dans le temps lors de l'adsorption; le profil correspondant est un profil classique présentant un maximum de température.

- le modèle transitoire monodimensionnel fait apparaître une évolution du profil de température radial qui n'a jamais été signalée à notre connaissance et dont l'allure est conforme à celle observée sur les profils obtenus expérimentalement.

Les constatations confirment le rôle majeur joué par la réaction de désorption sur l'évolution du profil de température correspondant. On notera à cet effet que le minimum des températures observées tant expérimentales que théoriques, correspond au maximum de gradient thermique dans le lit fixe et qu'il est voisin du point d'inflexion des courbes de masse désorbée ou condensée.

Les expériences actuelles par contre n'ont pas permis de confirmer les évolutions de masse adsorbée, ne disposant que de la masse de frigorigène injectée dans l'évaporateur.

CONCLUSIONS-PERSPECTIVES

La recherche bibliographique sur la machine à froid à adsorption a montré que les couples utilisables sont très variés. Les expressions du coefficient de performance, qui souvent sert de critère pour juger les couples et la machine, varient selon les chercheurs. Les données disponibles dans la littérature sont insuffisantes pour caractériser les évolutions de température, de pression ainsi que de masse cyclée au cours du fonctionnement de la machine. Les modélisations transitoires, qui permettent de rendre compte des évolutions au cours des phases d'adsorption-évaporation, de désorption-condensation et de la cinétique de l'adsorption, sont rarement abordées dans la littérature.

Le présent travail contribue à combler cette lacune et fournit quelques indications sur l'usage optimal des couples ainsi que sur le fonctionnement optimal de la machine.

* La première partie de l'étude est orientée sur le choix du couple et sur la comparaison des modélisations thermodynamiques de COP :

- Un examen critique de 19 couples potentiels, selon un critère de $COP_{\text{intrinsèque}}$ et utilisant comme modèle d'adsorption l'approche de DUBININ-RADUSKEVITCH conduit à la synthèse d'une soixantaine de travaux de la littérature. Il ressort de cette étude que le $COP_{\text{intrinsèque}}$ est le critère le mieux adapté à la comparaison des couples utilisables; il en ressort aussi l'influence importante de la nature du couple sur le $COP_{\text{intrinsèque}}$ et l'existence du meilleur couple Méthanol-charbon actif (PICASOLV) selon le critère de $COP_{\text{intrinsèque}}$ maximum. De plus, pour différentes utilisations de la machine, climatisation, réfrigération et congélation, les couples les plus performants sont présentés.

- Les calculs du $COP_{\text{intrinsèque}}$, de la masse adsorbée avec différentes modélisations de la littérature pour deux couples (Méthanol-AC40/3 et Ethanol-AC35/3) montrent des résultats assez différents. D'où vient la nécessité de la proposition du modèle de $COP_{\text{intrinsèque}}$ précis avec paramètres variables en fonction de la température et sans simplification. Des calculs fondamentaux sont faits avec cette modélisation sur le couple Méthanol-AC40/3. Avec un modèle complet comme référence, des comparaisons entre les différentes modélisations simplifiées montrent que le calcul avec chaleur latente constante donne des écarts importants. L'hypothèse de chaleur latente moyenne donne des résultats plus proches de la modélisation précise. Mais elle peut provoquer dans certaines conditions des erreurs non négligeables. Seul le modèle précis répond correctement à tous les cas de figure.

* Une étude de transfert de chaleur et de masse amène à proposer deux types de modèles transitoires établis sur une forme particulière de l'équation de l'énergie couplée à l'équation de diffusion de la matière :

- Un modèle de type global supposant une homogénéité de température dans le capteur soumis par ailleurs à la diffusion de vapeur.

Le modèle, s'il rend qualitativement compte des phénomènes d'adsorption - évaporation est notablement insuffisant dans le cas de la désorption-condensation.

- Le second type de modèle peut revêtir deux formes: la première suppose un modèle à discrétisation radiale cylindrique des équations de transfert de chaleur et de masse, avec des conditions initiales et aux frontières du lit fixe de charbon actif. Cette forme a été étudiée particulièrement dans le présent travail.

La deuxième forme est seulement évoquée, en posant le problème analytiquement. Elle suppose que le transfert de masse est contrôlé par la diffusion dans le grain, ceci est plus conforme à la nature du lit fixe constitué de grains de charbon séparés par des macropores externes. Aussi les équations constitutives du modèle restent les mêmes, mais l'équation de diffusion est alors écrite localement pour un grain cylindrique élémentaire; cette forme du modèle s'appuyera alors sur l'hypothèse d'équilibre instantané de pression dans les macropores externes. Les calculs numériques correspondant seront développés ultérieurement.

La première forme du modèle à discrétisation radiale cylindrique rend bien compte de la distribution radiale et temporelle des températures, mais de façon moindre de la masse cyclée. Une meilleure connaissance des conditions aux frontières et la prise en compte de l'inertie dûe à la structure de la machine est susceptible d'améliorer l'accord avec les expériences.

* Les expériences effectuées sur la maquette réalisée fournissent l'évolution transitoire dans un cycle discontinu des températures, des pressions et des masses transférées le long des composants de la machine, ainsi que les influences de différents paramètres sur le fonctionnement du cycle. Les principales conclusions des observations sont les suivantes :

- une connaissance complète de l'évolution de la masse cyclée, des températures et des pressions dans le capteur, le condenseur et l'évaporateur pour la phase d'adsorption-évaporation et la phase de désorption-condensation montre une hétérogénéité de température marquée dans le capteur lors de la désorption.

- une supériorité du méthanol par rapport à l'éthanol.

- l'existence d'une charge optimale en alcool, correspondant au remplissage en charbon actif de l'installation (0,29 kg/kg de charbon); cette valeur est légèrement inférieure à la masse maximale d'alcool adsorbée.

- le débit d'alcool transféré du condenseur à l'évaporateur a une influence notable sur la puissance de la machine, ainsi que sur la masse d'alcool cyclée.

- une augmentation de la température initiale de désorption diminue la masse cyclée dans la machine.

- la puissance de chauffage a une forte influence sur la pression du condenseur (ainsi que sur le débit d'alcool injecté dans l'évaporateur) et sur les températures du capteur au cours de la désorption. Une augmentation de la puissance diminue la durée de désorption. Par contre,

la masse cyclée maximale varie peu en fonction de ce paramètre; la densité surfacique de puissance correspondant à cet optimum est de 663W/m^2 .

L'ensemble de ces constatations expérimentales a été confronté avec les modèles transitoires proposés .

Les résultats expérimentaux rapportés ici constituent, nous l'espérons, une base solide pour l'étude des évolutions et influences de différents paramètres sur le fonctionnement intermittent de la machine à adsorption. Les modèles thermodynamiques appliqués à divers couples permettent le choix du couple optimal d'après le critère de COP_{max} et selon le type d'utilisation. Les modèles transitoires proposés apportent une contribution théorique à la connaissance du fonctionnement en régime variable des machines à froid à adsorption. L'examen de la validité des modèles proposés montre qu'ils sont fiables et satisfaisants, bien qu'améliorable.

L'ensemble des résultats établis dans les trois domaines : thermodynamique, modèles transitoires et expériences, constitue la base des travaux sur lesquels il est possible de poursuivre les recherches;

- compléter le modèle thermodynamique du COP en rendant compte de la capacité thermique de la masse du capteur et comparer avec les résultats expérimentaux obtenus.
- poursuivre la modélisation transitoire à partir du comportement d'un grain cylindrique et la compléter en tenant compte de l'inertie du capteur.
- sur l'expérience, une nouvelle manipulation qui a pour but de mesurer la distribution des températures le long du capteur est en cours . De plus, l'automatisation du fonctionnement du cycle est en cours de développement.
- parfaire la mise au point d'une maquette déjà construite, avec treize tubes d'adsorpteur, pour obtenir des puissances beaucoup plus importantes.
- à partir de ces expériences de laboratoire, faire des essais de réalisation industrielle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- * K. ABDALLAH, Ph. GRENIER & N. CORON(a): Etude expérimentale des transferts couplés (masse et chaleur) au sein d'un grain d'adsorbant solide, p.171-186.
- * K. ABDALLAH, Ph. GRENIER & N. CORON(b): Etude expérimentale des transferts couplés (masse et chaleur) au sein d'un grain d'adsorbant solide. p.171-178.
- * A. ADELL(1982): Les besoins en froid propres aux denrées agricoles tropicales en COTE d'IVOIRE, RGF, p. 289-292.
- * A. ADELL(1984): Distribution des températures dans un capteur solaire à adsorption solide, destiné à la réfrigération. résultats expérimentaux en climat équatorial. Revue Générale de Thermique, N° 266, p. 79-91.
- * A. ADELL(1985): Description d'un réfrigérateur solaire à adsorption solide. Etude de son fonctionnement en climat équatorial. Rev. Gén. Therm. Fr. N°281, p.529-536.
- * A. AITTO MAKI & M. HARKONEN(1986): Zeolite heat pump- adsorption of methanol in synthetic zeolites 13X, 4A and 5A. Int. J. Refrig. Vol. 9, July p.240-244.
- * M. AMAZOUZ, C. MOYNE & A. DEGIOVANNI: Développement de la méthode 'flash' application aux matériaux anisotropes, p.179-186.
- * M. BALAT & G. CROZAT(1988): Conception et étude d'un prototype de pré-série de réfrigérateur solaire basé sur une réaction solide-gaz, INT.J. Refrig. Vol. 11, p.308-314. M. BALAT(1989): Etude comparative de quelques réfrigérateurs solaires utilisant une réaction chimique entre un solide et un gaz. Revue Phys. Appl. N°, 24, p. 671-689.
- * J. BASSOLS-RHEINFELDER(1985): Solar cooling using an open-cycle adsorption system with adiabatical mass transfer and external heat exchange. Solar Energy. Vol.35, N°1, p. 93-104.
- * B. P. BERING, M. M. DUBININ & V. V. SERPINSKY(1966): Theory of volume filling for vapor adsorption, Journal of Colloid and Interface Science 21, pp.378-393.
- * M.P.BERTINAT(1986): Fluids for high temperature heat pumps, Rev. Int. Froid. Vol 9, Janvier, pp.43-52.
- * D. BODIOT, G. GROZAT, N. EL. CHANDOUR & S. MAURAN: Pompes à chaleur chimiques pour le chauffage solaire de l'habitat. 1-7.
- * A. BOUBAKRI, Ph. GRENIER & M.PONS: Utilisation du couple le charbon actif-methanol (AC35-CH3OH) pour la production de la glace par énergie solaire, p.69-79.
- * J. BOUGARD(1986): Thermodynamical and technical problems in solar adsorption refrigeration. I.I.F. - I.I.R. - Commissions B1,B2,E1,E2-Purdue (U.S.A.), p.25 - 32 (1986/1).

- * J. BOUGARD, A. MIMET & G. VERONIKIS(1990): Comportement transitoire des machines frigorifiques solaires à adsorption charbon actif-ammoniac, Journée S.F.T., le 28 Novembre 1990, Paris.
- * R. BOUSSEHAIN, M. L. FEIDT & D. BALESSENT(a): Thermodynamic study of alcohol adsorption on active charcoal. p.1-10.
- * R. BOUSSEHAIN & M. FEIDT(b): Production du froid par adsorption charbons actifs-alcools. Rapport scientifique. CNRS-PIRSEM.
- * R. BOUSSEHAIN(1986): Caractérisation thermostatique et cinétique des phénomènes d'adsorption - désorption de couples charbons actifs-alcools. Thèse de doctorat d'état. I.N.P.L.
- * M. CHAHID(1985): Contribution à l'étude des machines thermiques à adsorption. Thèse de 3^{ème} cycle, I.N.P.L.
- * C.K.CHEN, E. TWARD & BOUDAIE(1984): Adsorption isotherms and heats of adsorption of hydrogen, neon and nitrogen on activated charchoal, CRYOGENICS, September, p.451-459.
- * P. CRAUSSE, G. BACON & S. BORIES(1981): Etude fondamentale des transferts couples chaleur-masse en milieu poreux. J. Heat mass Transfer, Vol. 24, N°6, p.991-1004.
- * R. E. CRITOPH(a): Performance limitation of adsorption cycle for solar cooling. p.1-16.
- * R. E. CRITOPH, C. ENG & M. INST. E(b): Activated carbon adsorption cycles for refrigeration and heat pumping, p.1-10.
- * R. E. CRITOPH, B. Sc., M. Inst. E. & C. ENG(c): Testing of an activated carbon-R114 adsorption cycle solar refrigerator. p.1-5.
- * R. E. CRITOPH , C. ENG, B. Sc., M. INST. E. and Ms. H. L. TURNER, B.Sc.(d): Activated carbon-ammonia adsorption cycle heat pumps. p.1-10.
- * R. C. CRITOPH & R. VOGEL(1986): Possible adsorption pairs for use in solar cooling. International Journal of Ambient Energy Vol.7, N° 4, p.183-190 .
- * R. E. CRITOPH(1988): Performance limitation of adsorption cycles for solar cooling, Solar Energy VOL. 41, No.1, p. 21-31.
- * R.E. CRITOPH(1988): Performance limitations of adsorption cycles for solar cooling, Solar energy, Vol. 41, No1 p. 21-31.
- * G. CROZAT, S. MAURAN B. SPINNER(1983): Bilan exergetique de pompes thermochimiques, Comparaison avec d'autres systemes de chauffage de l'habitat. ENTROPIE N°109, p.21-29 .
- * G.CROZAT & S. MAURAN(1987): Intégration de la pompe à chaleur chimique dans des systemes de chauffage de l'habitat ou de stockage d'énergie. Rev. Gén. Therm. Fr. n°311, p.605-611, Novembre 1987.

- * R.DELGADO, A. CHOISIER, P. GRENIER, I. ISMAIL, F. MEUNIER & M.PONS (1982): Etude du cycle intermittent charbon actif- methanol en vue de la realisation d'une machine à fabriquer de la glace fonctionnant à l'energie solaire. I.I.F.-I.I.R.-Commission E1-E2-Jerusalem (Israel) p.185-191, (1982/3).
- * M. De VLAMINCK(1988): Détermination des caractéristiques thermodynamiques des fluides organiques à l'aide d'une table de vapeur programmée. ENTROPIE,N°139, p.64-71.
- * A.DEXANT(1972): Les charbons actifs, Chimie et Industrie-Genie chimique, Vol.105, N°23, Novembre 1972.
- * DIMITER I. TCHERNEV: Use of natural zeolites in solar refrigeration, Abstracts of Selected Solar Energy Technology, p.21-24.
- * A. DOROZYNSKI: le "frigo" à chaleur, ENERGIE, p.106-107
- * N. DOUSS(1988): Etude expérimentale de cycle à cascades à adsorption solide, thèse de Doctorat, Université Paris VII, 1988.
- * N. DOUSS(1989): Etude expérimentale de cycles de pompe à chaleur à adsorption solide. Journée d'Etude S.F.T.-G.U.T. 1-12, Mars 1989.
- * V.G.DOVI & O. PALADINO(1988): The importance of correct boundary conditions in the estimation of diffusion coefficients from mass sorption experiments. Int. Comm. Heat Mass Transfer, Vol15,P. 669-679, 1988.
- * M. DUPONT, J.J. GUILLEMINOT, F. MEUNIER & P. NGUYEN(1982): Etude de glaciers solaires utilisant le cycle intermittent jour-nuit zéolithe 13X-eau en climat tempéré et en climat tropical. I.I.F.-I.I.R -Commission E1,E2-Jerusalem (Israel),p.193-207, (1982/3)
- * F. DUPRAT & J.I. CHEVALIER(1980): Influence des variations temporelles d'éclairement sur le fonctionnement d'un photoréacteur solaire, Etude théorique, ENTROPIE, N°94, p.74-80.
- * M.FEIDT(1987): Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés, Technique et Documentation, Lavoisier.
- * J. FLECHON & G. GODMEL: Réfrigérateur solaire photothermique, p.1-3.
- * T.FURUSAWA & J.M.SMITH(1973): Diffusivities from dynamic adsorption data, AICHE Journal, Vol. 19, N°2, P. 401-403.(March, 1973).
- * R. GANGWAR, N. J. COLELLA & R. M. SUTER(1989): Thermodynamics of freezing in two dimensions: The compressibility of monolayer xenon on graphite. Physical Review B, Vol. 39.
- * M. GOMEZ-NIETO & G.THODOS(1977): Generalized vapor pressure behavior of substances between their triple points and critical points. AICHE Journal Vol. 23, No.6, p. 605-611.

- * P. GRENIER, F. MEUNIER & M. PONS(1982): Les différentes possibilités d'application du couple zéolithe 13X-H₂O pour le froid solaire en fonction du type de captation de l'energy solaire. I.I.F.-I.I.R.-Commission E1-E2-Jerusalem (Israel), p.20207, (1982/3).
- * J.J.GUILLEMINOT , F. MEUNIER & B. MISCHLER(1979): Utilisation d'un cycle intermittent zeolithe13X-H₂O pour la réfrigération solaire. XV Congrès international du froid, p. 1-4, Sept. 1979.
- * J.J.GUILLEMINOT, F. MEUNIER & B. Mishler(1980): Etude de cycles intermittents à adsorption solide pour la réfrigération solaire. Revue Phys. Appl. 15, p.441-452
- * J.J.GUILLEMINOT, F. MEUNIER(1981): Etude expérimentale d'une glacière solaire utilisant le cycle zéolithe 13X-eau, Rev. Gén. Therm. Fr. n°239 Novembre,p.825-834.
- * J. J. GUILLEMINOT et F. MEUNIER(1987):Heat and mass transfer in a non-isothermal fixed bed solid adsorbent reactor: a uniform pressure-nonuniforme temperature case. Int. J. Heat Transfer Vol. 30, N°. 8, p. 1595-16060, (1987).
- * J. J. GUILLEMINOT & F. MEUNIER(a): Identification des coefficients de transfert thermique dans un réacteur à adsorption solide. p. 52-61.
- * A. B. HARVEY: Performance of an intermittent regenerative cycle for solar cooling, p.1-5.
- * G. HERMANN(1988): Maintenance réduite pour le réfrigérateur solaire. Industries et techniques, p. 114.
- * I. M. ISMAIL(1983): Contribution à l'étude d'une pompe à chaleur utilisant le couple zéolithe 13X-eau. thèse de Doctorat,1983.
- * M. JARONIEC & R. MADEY(1988): Physical adsorption on heterogeneous solids, Elsevier.
- * M.R.JEDAY & P. LE GOFF(1988): Recherche du sorbant optimal pour les pompes à chaleur à absorption et les machines mixo-mécaniques. Int. J. Refrig. Vol 11, p.26-32. January, (1988).
- * M. R. JEDAY,P. LE GOFF & K. CHEKIR(a):**Evolution criteria of refrigerant-sorbent** paire for absorption heat pumps.
- * K. CHIHARA(1976): Effect of heat generation on **measurement of adsorption** rate by gravimetric method. Chemical Engineering Science, Vol 32, p. 505-507.
- * G. KERR(1989): Les zéolithes synthétiques, Pour la science, N°143, p.48-53, Septembre 1989.
- * P. LE GOFF: Rapport sur les travaux effectués par le L.S.G.C. p.27-34.
- * H. LE GOFF, A. RAMADANE & P. LE GOFF(1985): Modélisations des transferts couples de matière et de chaleur dans l'adsorption gaz-liquide en film ruisselant laminaire. Int. J. Heat Mass Transfer. Vol.28, No.11, p. 2005-2007.

- * X. LI, J. WU, B. HAU , Y. WANG (1985): The determination and analysis of the adsorption heat of water on zeolite in the refrigeration cycle. *Revue Refrigeration*, Vol.1,p.11-18 (1985).
- * LUO Lingai, D. LECOMTE and M. FEIDT(1989a): A review of solid-vapour adsorbent data with respect to solar refrigeration. International symposium on thermodynamic analysis and improvement of energy systems.Beijing, CHINA, June 5-8,1989.
- * LUO Lingai, D. LECOMTE & M. FEIDT(1989b): Etude comparative d'un ensemble de 19 couples adsorbant-adsorbant en vue de leur utilisation dans des machines à froid tritherme. Rencontre SFT 89, Thermique et Génie des procédés.Nancy FRANCE, 4-7,Mai, 1989.
- * LUO Lingai, I. HABIB & M. FEIDT(1990a): Caractérisation en régime transitoire d'un générateur de machine tritherme. S.F.T.90 (Société française des thermiciens), NANTES p. 67-70, 16-17 MAI 1990, France.
- * LUO Lingai, J.F. VIDAL & M. FEIDT(1990b): Etude du comportement en régime transitoire d'un générateur d'une machine tritherme, Journée S.F.T. "Machine thermodynamique tritherme, le 28 Novembre, 1990, PARIS.
- * LUO lingai & M. FEIDT(1991a): Thermodynamics of adsorption cycles a theoretical study, "Heat Transfer Engineering" accepté le 3 Descembre, 1991.
- * LUO Lingai & M.FEIDT(1991b): Transient response of an adsorption refrigerating machine during a discontinous cycle", XVIIIem Congrès international du froid. (XVIII th International Congress of refrigeration), August 10-17, 1991, Montréal, CANADA.
- * LUO Lingai & M.FEIDT(1991c): Etude des modélisations transitoires de générateur de machines trithermes à adsorption,Deuxièmes Journées Européennes de la Thermodynamique Comtemporaine (J.E.T.C.II), 30 Septembre - 3 Octobre, 1991, Lausanne, Suisse.
- * D. MAILLET & A. DEGIOVANNI(1989): Méthode analytique de conduction inverse appliquée à la mesure du coefficient de transfert local sur un cylindre en convection forcée. *Revue Phys. Appl.* 24, p.741-759.
- * N. MAZET(1989a): Modélisation de la transformation d'un milieu réactionnel gaz-solide consommable, *Entropie*, N°150, p.29-39.
- * N. MAZET & B. SPINNER(1989b): Modélisation de la transformation d'un milieu réactionnel gaz-solide consommable. II-Réactifs poreux. *Entropie*, N°150, p.41-52.
- * F. MEUNIER, N. DOUSS & T. ZANIFE(1990): Le froid par adsorption: Zéolithe-eau et Charbon actif-méthanol, Journée S.F.T., le 28 Novembre 1990, Paris.
- * F. MEUNIER(a): La réfrigération solaire, p. 689-708.
- * F. MEUNIER & B. MISCHLER(b): Solar cooling through cycles using microporous solid adsorbents, p.676-680.

- * F. MEUNIER, B. MISCHLER, J.J.Guillemot & M.H. SIMONOT(c): On the use of zeolite 13X-H₂O intermittent cycle for the application to solar climatisation of buildings. p.739-743.
- * F. MEUNIER(d): Cycles pseudo-continus à adsorption solide. Rapport scientifique.
- * A. MHIMID, B. MARMOTTANT & S. EL. GOLLI(1991): Etude du coefficient de performance solaire d'un capteur à concentration destiné pour la réfrigération solaire, Revue internationale du froid, Vol 14, N°3, p. 871-878, Mai, 1991.
- * J. B. MONNIER, J. M. ABILLON, G. MARION & R. BERNARD: Simulation de capteurs solaires cylindriques à "fluide noir", p.1-8.
- * D. MURADOV & O. SHADIEV(1971): The test of the solar adsorptional refrigerator. p.33-35, N° 3.
- * L. C. ONYEBUEKE(1989): L'etude des transfert de chaleur au générateur de machines trithermes à adsorption. Thèse de Doctorat I.N.P.L.,1989.
- * Y. O. PARENT, W. R. GRACE, D. KLVANA & J. MACKAY: A solar energy refrigeration unit. P.210-212.
- * E. PASSOS, F. MEUNIER & J. C. GIANOLA(1985): Thermodynamic performance imrovement of an intermittent solar-powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on activated carbon. Sept 2nd, p.1-15 .
- * E. PASSOS, F. MEUNIER & J. C. GIANOLA(1986): Thermodynamic performance improvement of an intermittent solar-powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on activated carbon, Heat Recovery System. Vol.6, No 3, p. 259-264.
- * M. PONS & Ph. GRENIER(1985): Solar ice maker working with activated carbon methanol adsorbent-adsorbate pair, INTERSOL 85, p.731-735.
- * G. C. RAY & E. O. BOX(1950): Adsorption of gases on activated charcoal, Industrial and engineering chemistry, VOL 42, N° 7, p.1315-1318.
- * A. K. RAY, J. L. HUCKABY & T. SHAH(1987): Thermal effects of condensation on absorption of gases in growing droplets. Chemical Engineering Science, Vol 42, N° 8, p.1955-1967.
- * K. RAZNJEVIC(1970): Tables et diagrammes thermodynamiques, Edition Eyrolles.
- * A.S. RONALD , C. H. LANGFORD & B. R. HOLLEBONE (1979): Solar energy storage using chemical potential changes associated with drying of zeolites. Solar Energy, vol. 23, p.489-495.
- * S. ROSS: On physical adsorption, INTERSCIENCE PUBLISHERS, A Division of John WILEY & Sons, Inc. New York.
- * G. ROUSSY & J. BARRIOL(1979): Loi cinétique approchée de la diffusion pour une désorption non isotherme. C. R. Sc. Paris, t. 288, p. 399-404.
- * D. M. RUTHVEN & LAP-KEUNG LEE(1981): Kinetics of nonisothermal sorption: Systems with bed diffusion contral. AICHE, Vol.27, N°4, p.654-663, July 1981.

- * A. SAKODA & M. SUZUKI(1984): Fundamental study on solar powered adsorption cooling system. Journal of chemical engineering of Japan, Vol. 17, N°1, p.52-57, (1984).
- * O. SCHUTZ(1989): Etude d'un réfrigérateur solaire basé sur une réaction solide-gaz. Rapport D.E.A. de I.N.P.L.
- * A. SEIDEL & D. GELBIN(1986): Breakthrough curves for single solutes in beds of activated carbon with a broad pore-size distribution- I. Mathematical models of breakthrough curves for single solutes in beds of activated carbon. Chemical Engineering Science, Vol 41, N° 3, pp. 541-548.
- * M. H. SIMONOT-GRANGE & J. GUILLEMINOT(1979): Pour une forme de la courbe caractéristique permettant le choix du meilleur couple adsorbat-zéolithe utilisable à des fins de réfrigération et son application au cas de l'habitat solaire", Ann. Chim. Fr., p.131-137.
- * M. H. SIMONOT-GRANGE & J. CLAUDE(1981): Régime quasi stationnaire au sein du système liquide-gaz-zéolithe et machines frigorifiques à affinité, C.R. Acad. Se. Paris, p. 292 (4,mai, 1981).
- * M. H. SIMONOT-GRANGE(1983): Apport de la cinétique à la connaissance des machines thermiques à affinité. Journal de chimie-physique, N°5, p.481-485, .
- * M. H. SIMONOT-GRANGE(1986): Propriétés physico-chimique de l'eau adsorbée dans les zéolithes 13X et 4A, Thermochemica Acta, N°101, p. 217-230.
- * L.M.SUN & F. MEUNIER(1987a): Non-isothermal adsorption in a bidisperse adsorbent pellet. Chemical Engineering Science, Vol 42, N° 12, p. 2899-2907.
- * L.M.SUN & F. MEUNIER(1987b): A detailed model for nonisothermal sorption in porous adsorbents. Chemical Engineering Science, Vol 42, p. 001-009.
- * D. I. TCHERNEV(1982): Solar air conditioning and refrigeration systems utilizing zeolites. I.I.F.-I.I.R.-Commission E1,E2-Jerusalem (Israel), p.209-215, (1982/3)
- * K.J.R. TERVER(1979): Nonisothermal one-component sorption in a single adsorbent particule. Effect of external heat transfer. Chemical Engineering Science, Vol 35, p. 757-759, (1979).
- * J. L. THUEZ(1987): Intégration d'un cycle à adsorption H₂O/LiBr dans un système embarqué terrestre. Mémoire de Diplôme d'Ingenieur, 1987.
- * D.TONDEUR, A.GORIUS & M. BAILLY(1989): Dynamics of fixed-bed adsorbents. Adsorption science and technology, p. 115-148.
- * M. P. VELLUET: Système de réfrigération solaire par cycle à absorption, possibilité d'autonomie mécanique. Thèse de doctorat.
- * B. WEBER, J. J. EHRHARDT & A. THOMY: Surface des solides Physisorption. Climatisation. Ségrégation. p. A245-1 - A245-22.

- * P. WORSOE-SCHMIDT(1977): Computer simulation of the solid-absorption process. XV congres international du froid. VENEZIA, 23-29 sept. 1977.
- * P. WORSOE-SCHMIDT(1983): Solar refrigeration for developing countries using a solid absorption cycle. International Journal of Ambient Energy ,Vol. 4, Number 3, p.115-123 (July 1983).
- * A. YAN , S. BAO , Y. YAN & R. WANG(1982): The selection of liquide-zeolite molecular sieve couples. Revue Refrigeration, Vol. 1, p. 24-33.
- * A. YAN , S. BAO , Y. YAN & R. WANG(1983):The refrigeration cycle system of solid gas sorption. Revue Refrigeration, N° 1, p.32-37.
- * Catalyse: une nouvelle génération de Zéolithes. La recherche N°196, p. 252-253, Février 1989

ANNEXE I**COPintrinsèque en fonction de T_g
pour tous les couples**

Couples	N° de figure	Conditions	
Méthanol-AC40/3	Figure 1.1	T _a = 293,15K	
	Figure 1.2	T _a = 303,15K	
	Figure 1.3	T _a = 313,15K	
Méthanol-NORIT RI EXTRA	Figure 2.1	T _a = 293,15K	
	Figure 2.2	T _a = 303,15K	
	Figure 2.3	T _a = 313,15K	
Méthanol-PICASOLV	Figure 3.1	T _a = 293,15K	
	Figure 3.2	T _a = 303,15K	
	Figure 3.3	T _a = 313,15K	
Ethanol-AC35/1,8	Figure 4.1	T _a = 293,15K	
	Figure 4.2	T _a = 303,15K	
	Figure 4.3	T _a = 313,15K	
Ethanol-AC35/3	Figure 5.1	T _a = 293,15K	
	Figure 5.2	T _a = 303,15K	
	Figure 5.3	T _a = 313,15K	
Ethanol-AC30/3	Figure 6.1	T _a = 293,15K	
	Figure 6.2	T _a = 303,15K	
	Figure 6.3	T _a = 313,15K	
Ethanol-AC40/3	Figure 7.1	T _a = 293,15K	
	Figure 7.2	T _a = 303,15K	
	Figure 7.3	T _a = 313,15K	
Ethanol-NORIT RI EXTRA	Figure 8.1	T _a = 293,15K	
	Figure 8.2	T _a = 303,15K	
	Figure 8.3	T _a = 313,15K	
Ethanol-PICASOLV	Figure 9.1	T _a = 293,15K	
	Figure 9.2	T _a = 303,15K	
	Figure 9.3	T _a = 313,15K	
Ethanol-Zéolithe NAY	Figure 10	T _a = 293,15K	
Ethanol-Zéolithe 5A	Figure 11	T _a = 293,15K	
Ethanol-Zéolithe 13X	Figure 12	T _a = 293,15K	
Eau-Zéolithe NAY	Figure 13		
Eau-Zéolithe 5A	Figure 14		
Eau-Zéolithe 13X	Figure 15		
Ammoniac -Carbon 208c	Figure 16		

Ammoniac Carbon BPL	Figure 17		
Ammoniac-Carbon SCZ	Figure 18		
Ammoniac-Zéolithe 13X	Figure 19		

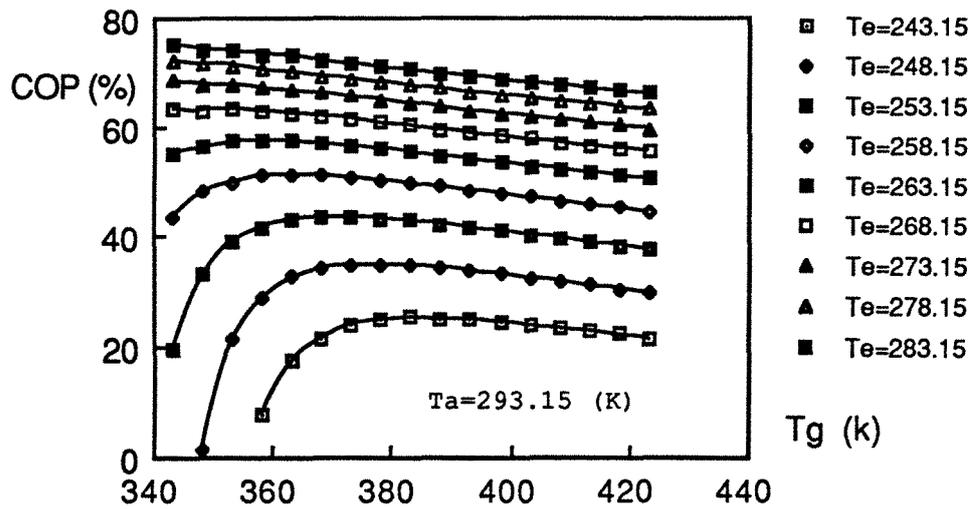


Figure 1.1 COP_i en fonction de T_g pour Méthanol-AC40/3

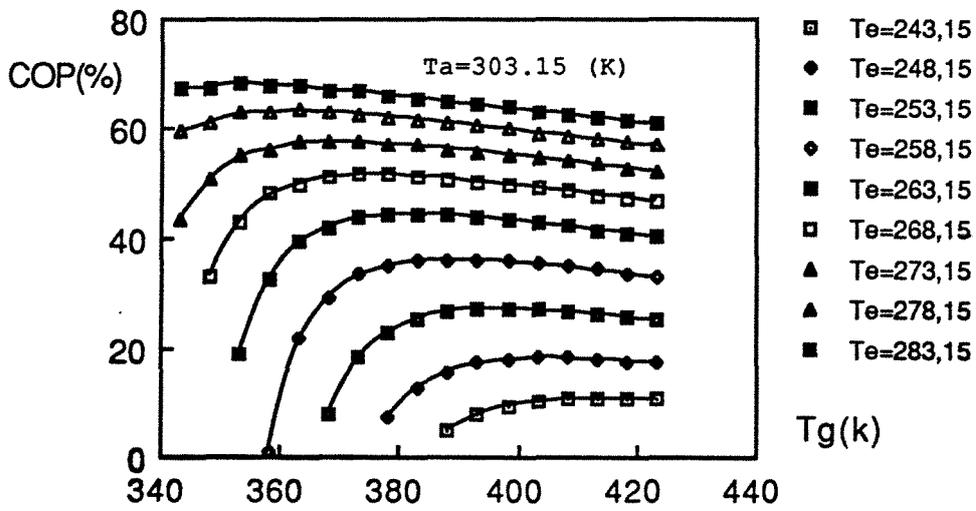


Figure 1.2 COP_i en fonction de T_g pour Méthanol-AC40/3

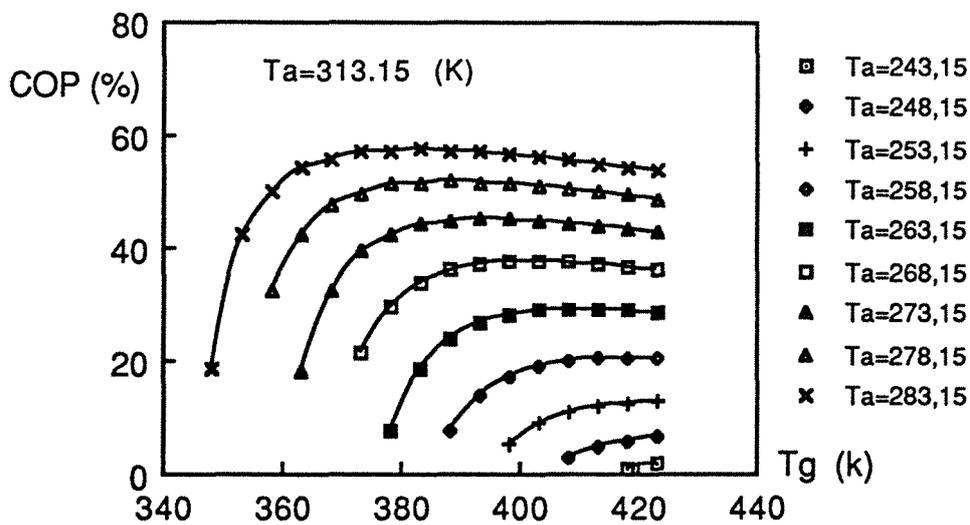


Figure 1.3 COP_i en fonction de T_g pour Méthanol-AC40/3

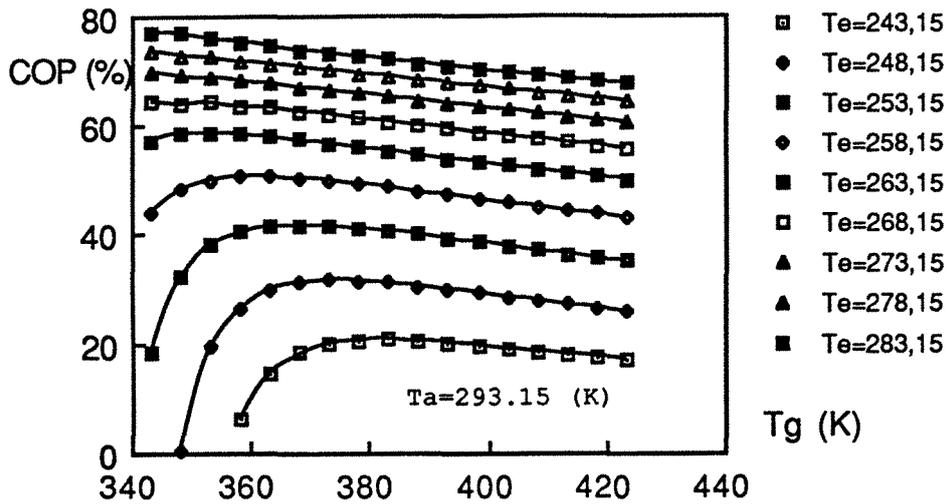


Figure 2.1. Cop₁ en fonction de T_g pour Méthanol-NORIT RI EXTRA

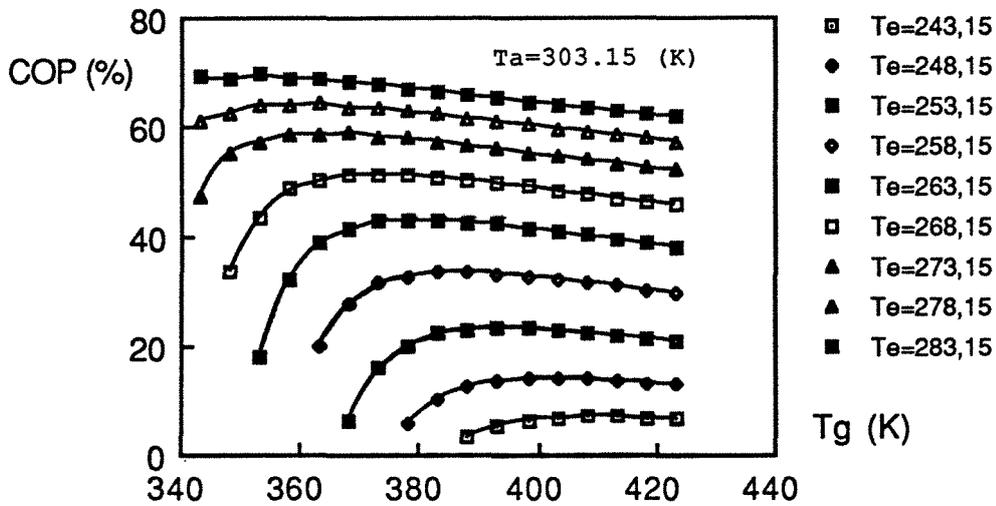


Figure 2.2. COP₁ en fonction de T_g pour Méthanol-NORIT RI EXTRA

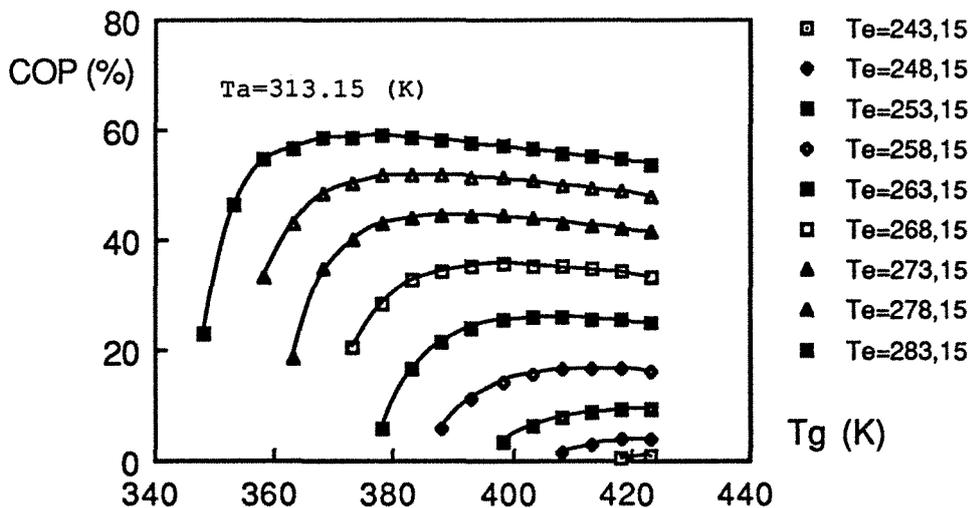


Figure 2.3. COP₁ en fonction de T_g pour Méthanol-NORIT RI EXTRA

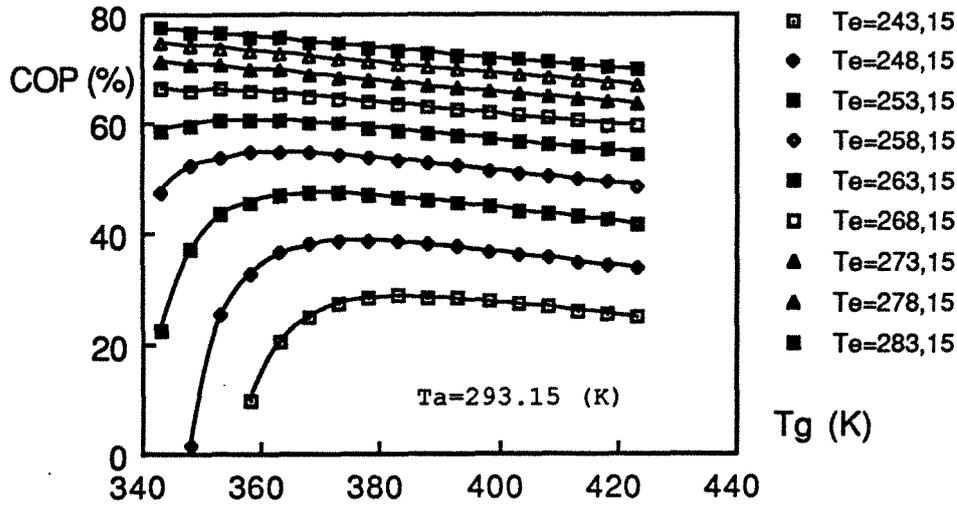


Figure 3.1. COP_i en fonction de T_g pour Méthanol - PICASOLV

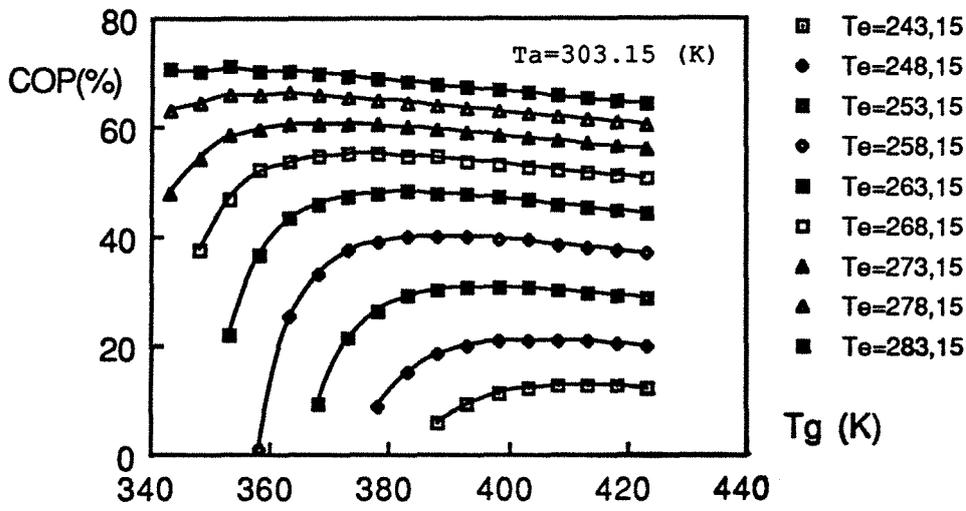


Figure 3.2. COP_i en fonction de T_g pour Méthanol - PICASOLV

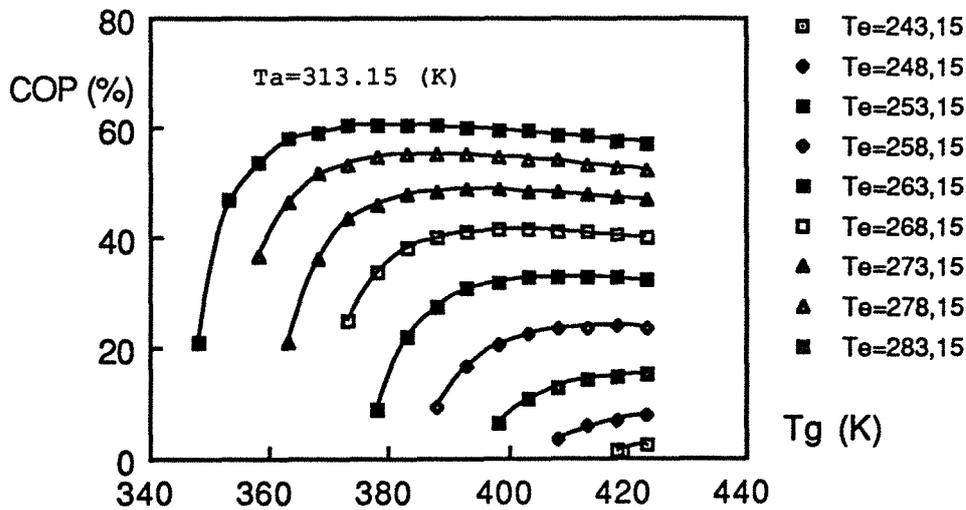


Figure 3.3. COP_i en fonction de T_g pour Méthanol - PICASOLV

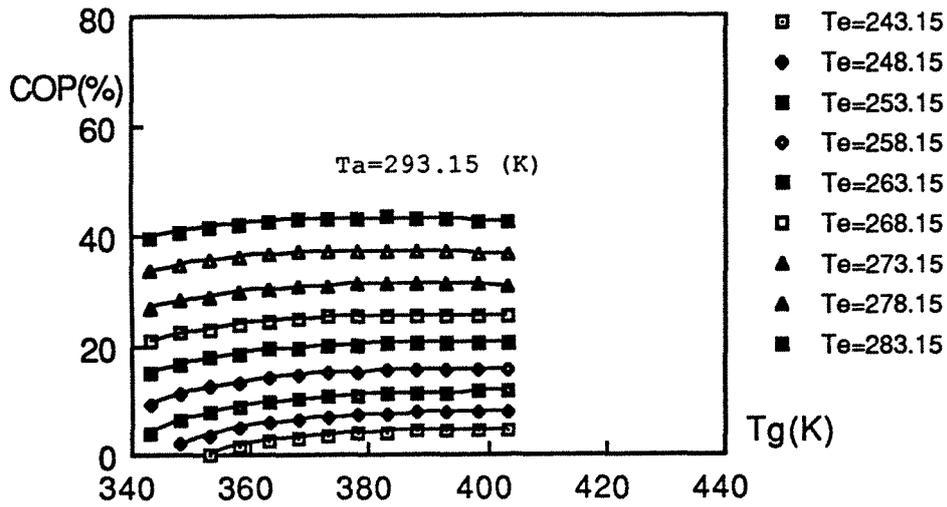


Figure 4.1. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC35/1,8

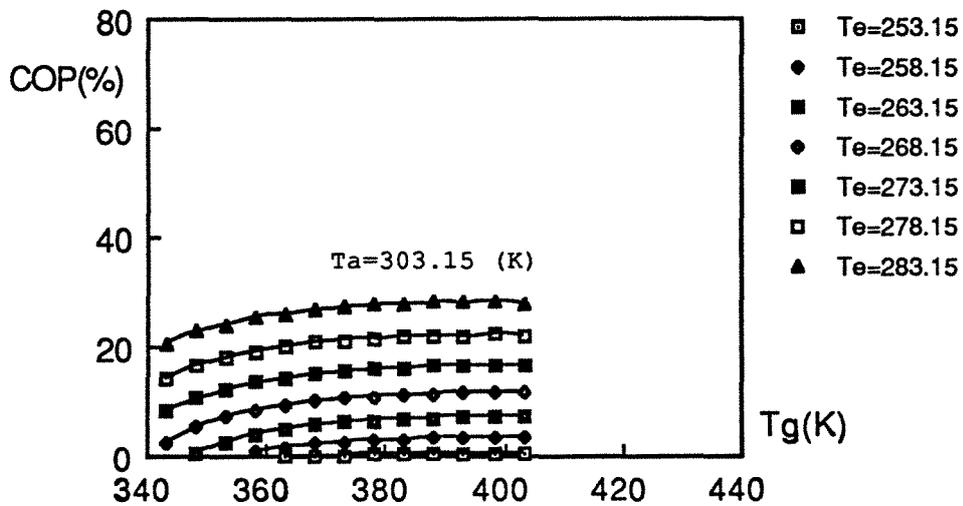


Figure 4.2. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC35/1,8

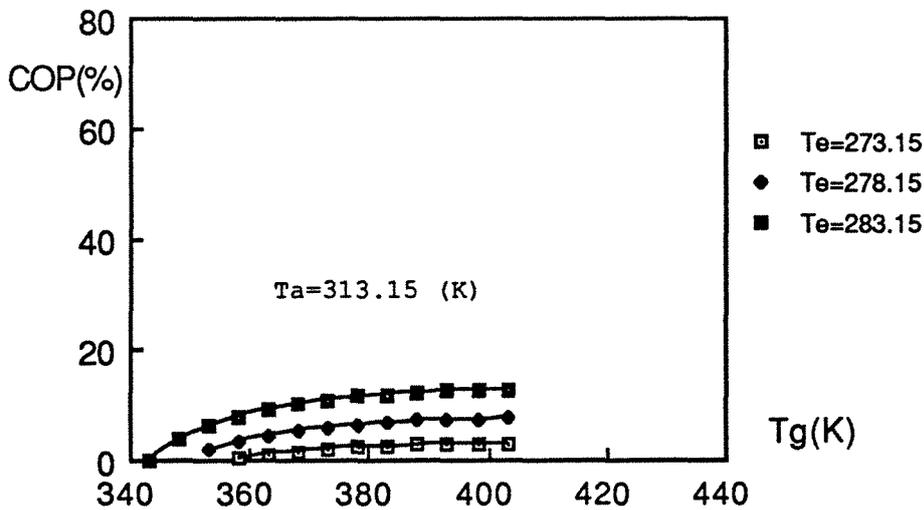


Figure 4.3 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC35/1,8

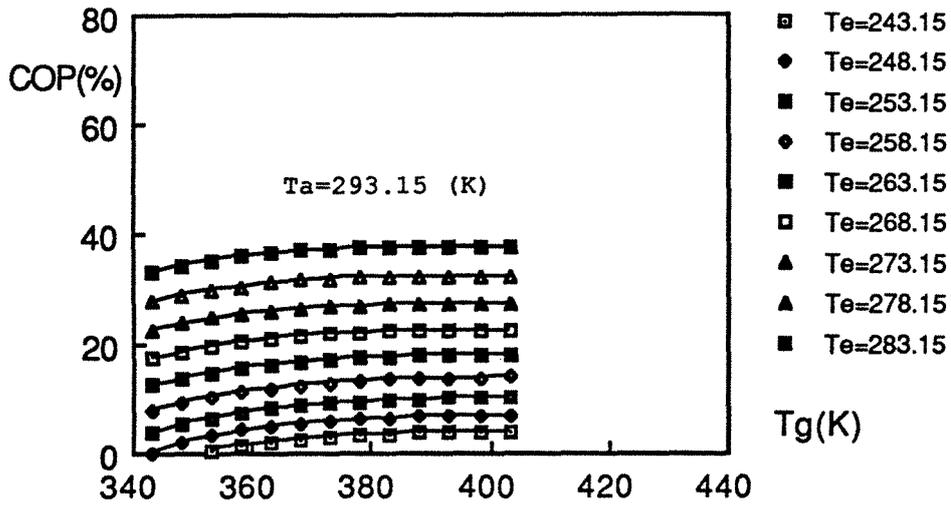


Figure 5.1 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC35/3

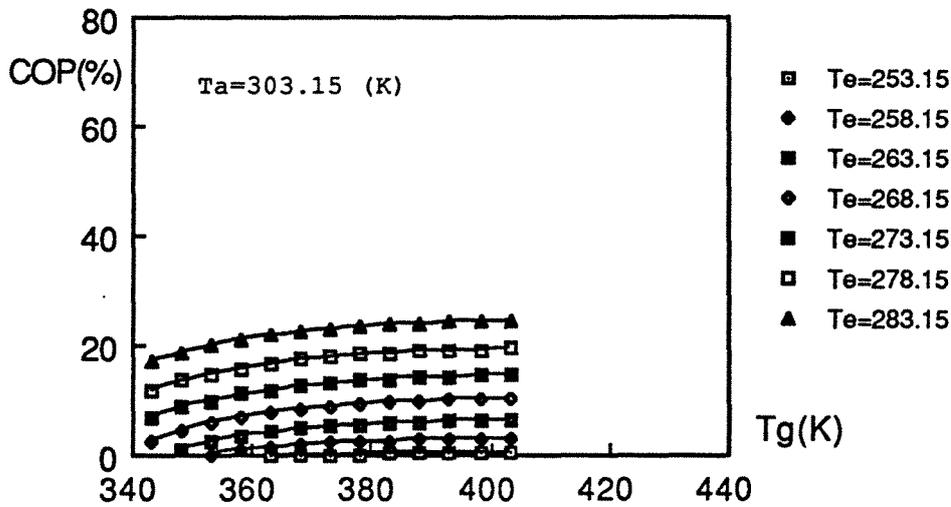


Figure 5.2 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC35/3

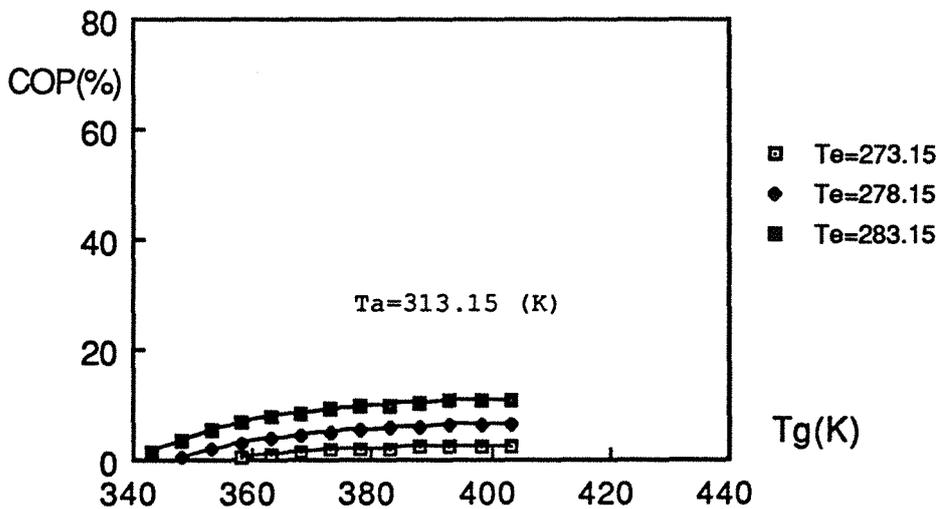


Figure 5.3 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC35/3

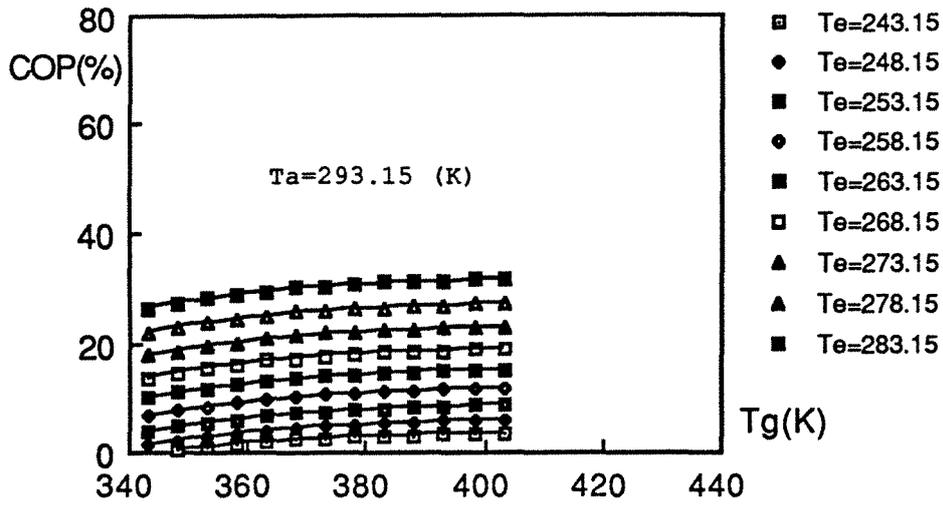


Figure 6.1 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC30/3

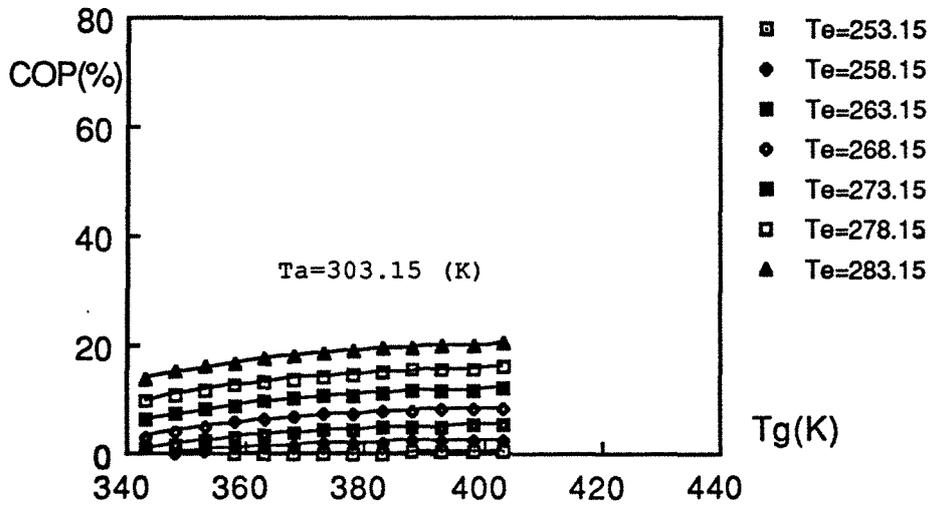


Figure 6.2 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC30/3

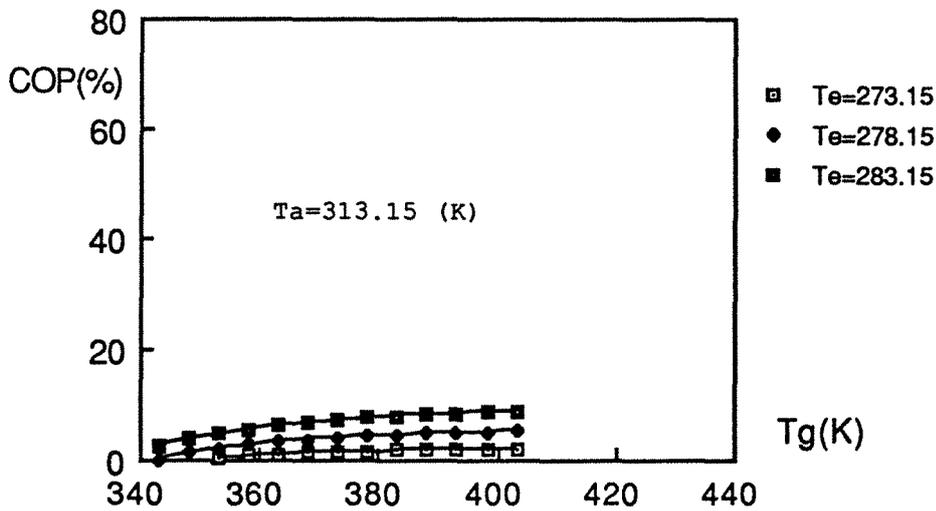


Figure 6.3 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC30/3

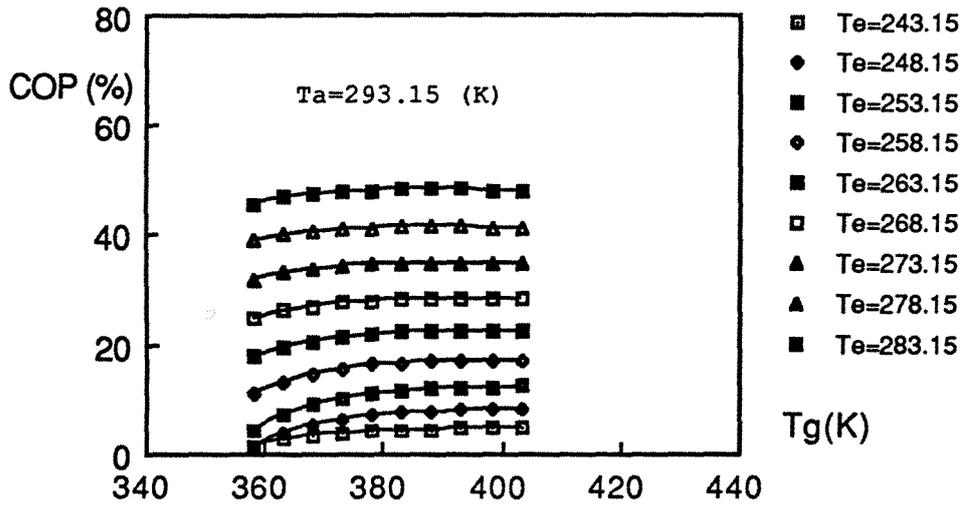


Figure 7.1 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC40/3

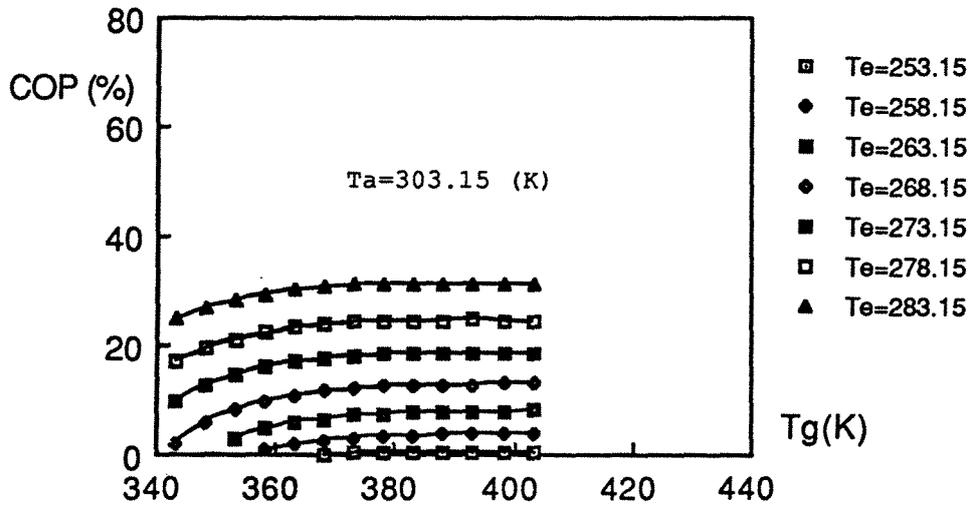


Figure 7.2 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC40/3

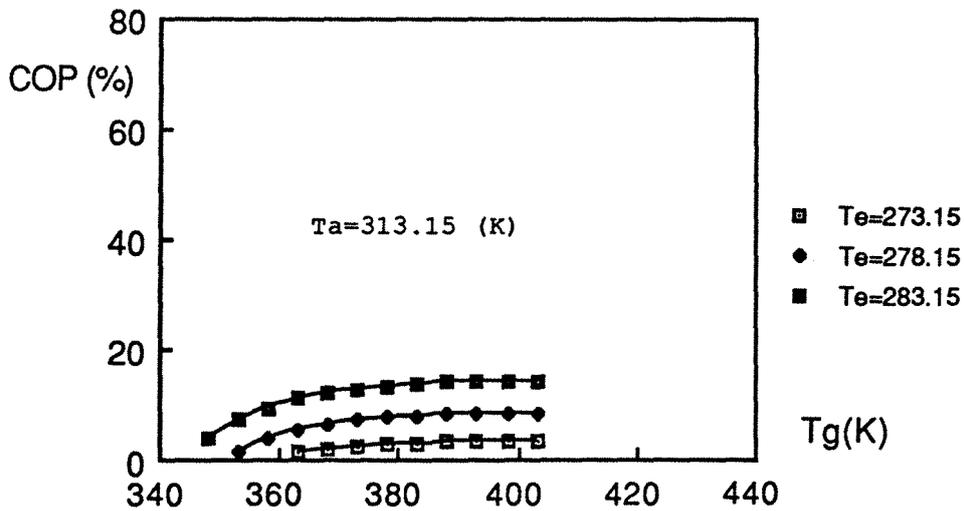


Figure 7.3 COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-AC40/3

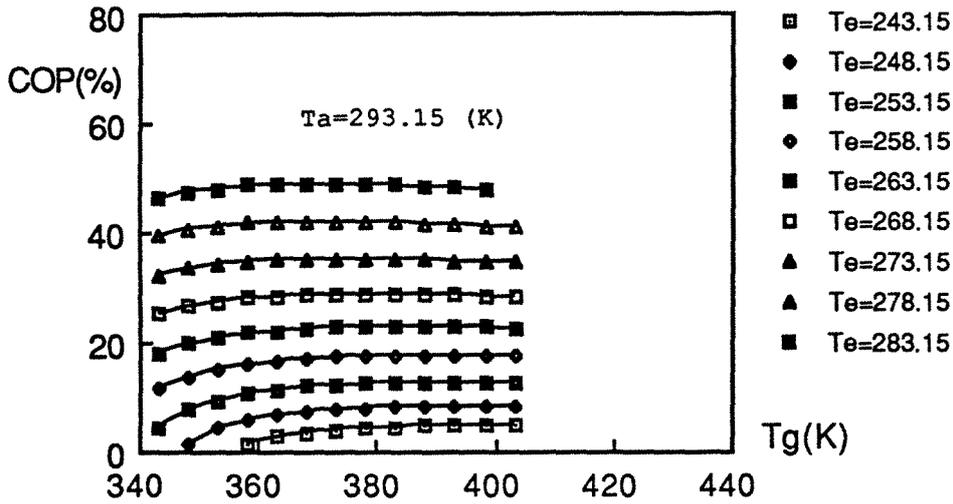


Figure 8.1. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-NORIT RI EXTRA

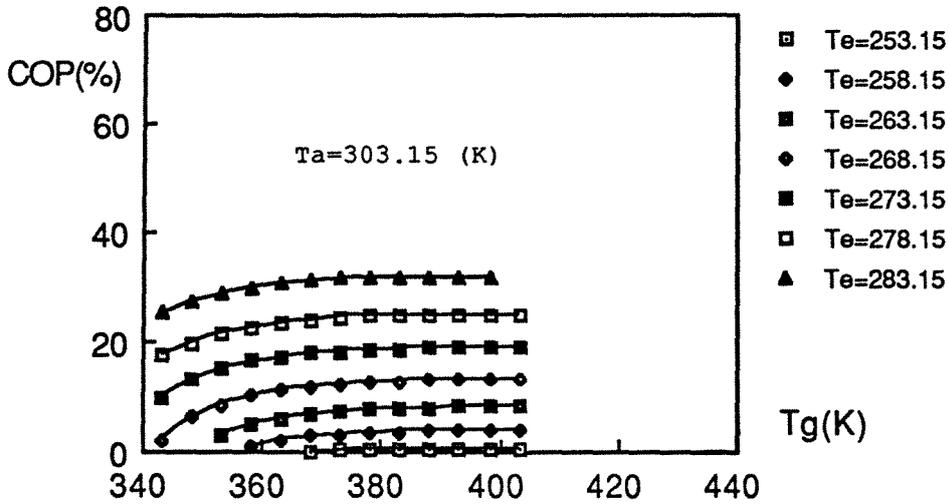


Figure 8.2. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-NORIT RI EXTRA

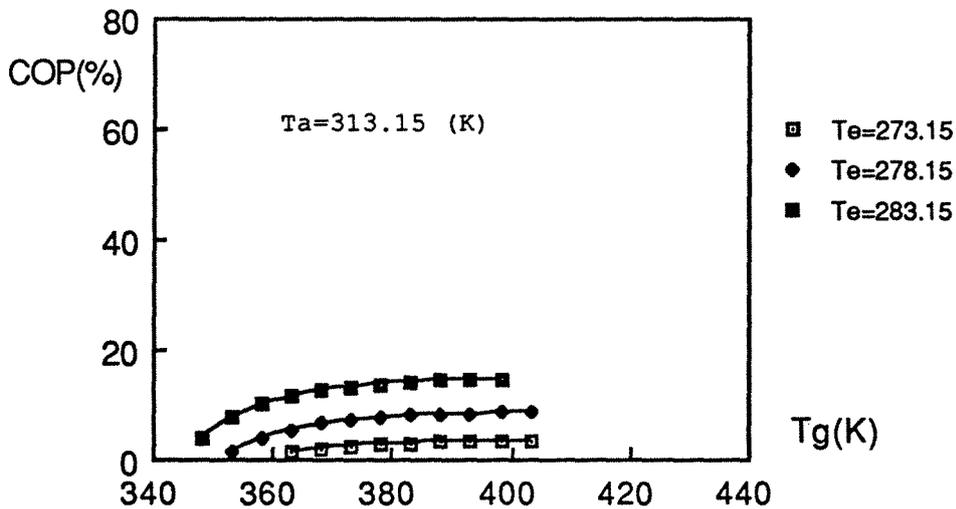


Figure 8.3. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-NORIT RI EXTRA

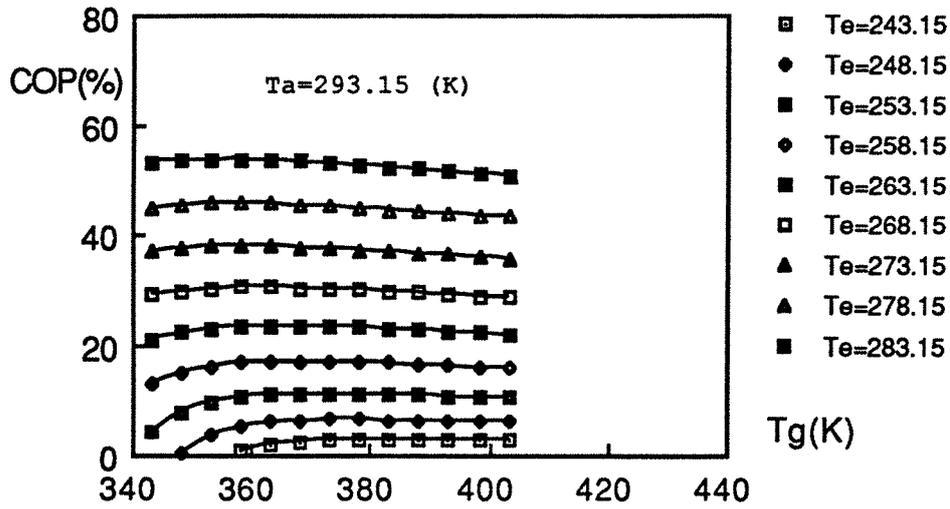


Figure 9.1. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-PICASOLV

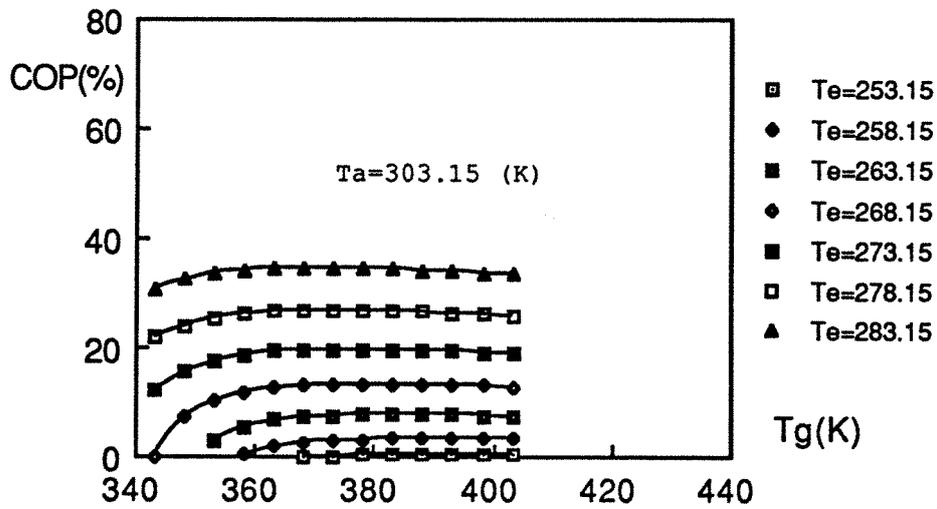


Figure 9.2. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-PICASOLV

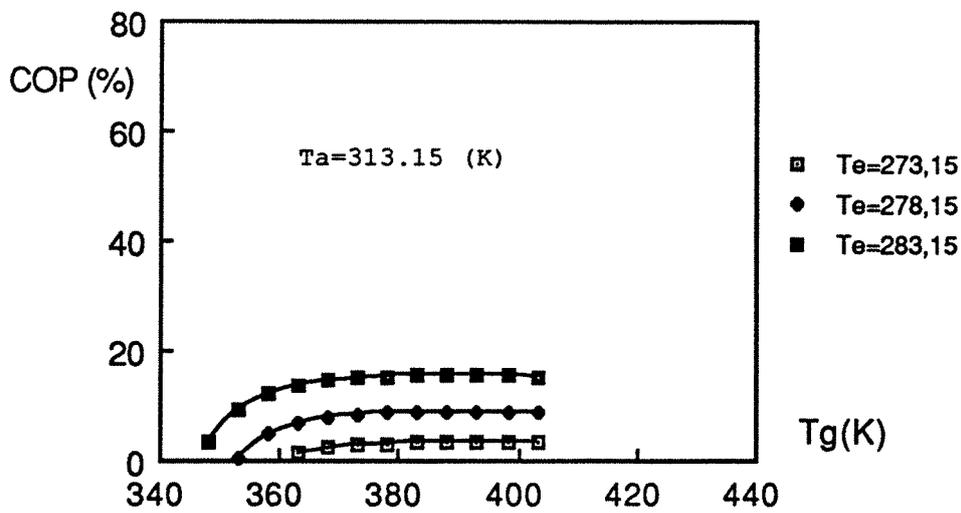


Figure 9.3. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-PICASOLV

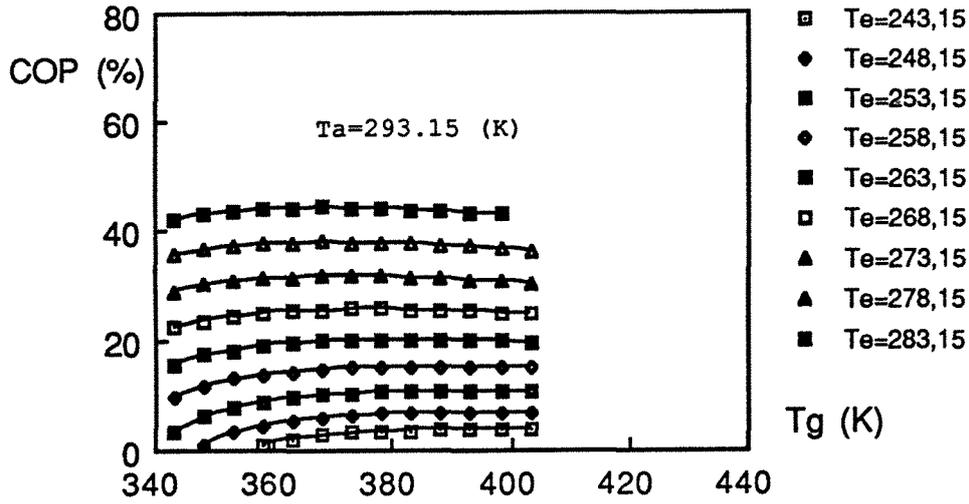


Figure 10. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-Zéolithe NAY

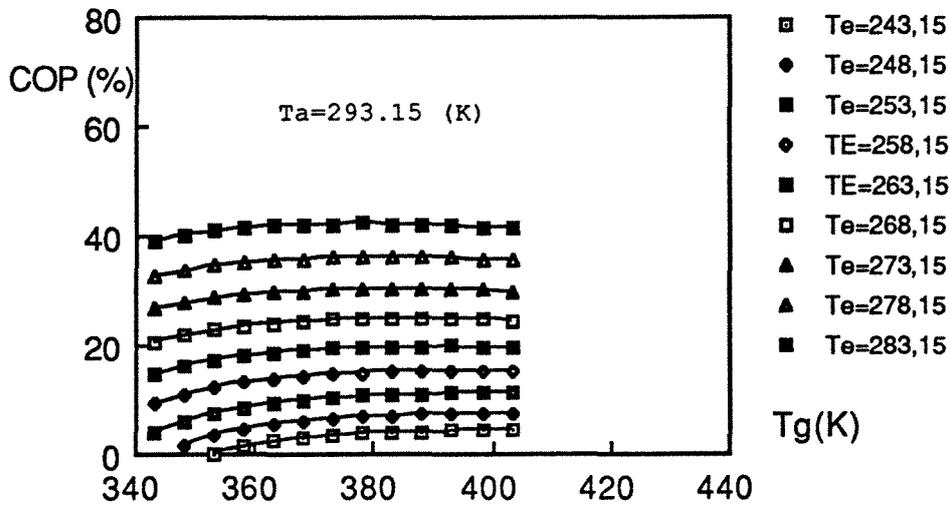


Figure 11. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-Zéolithe 5A

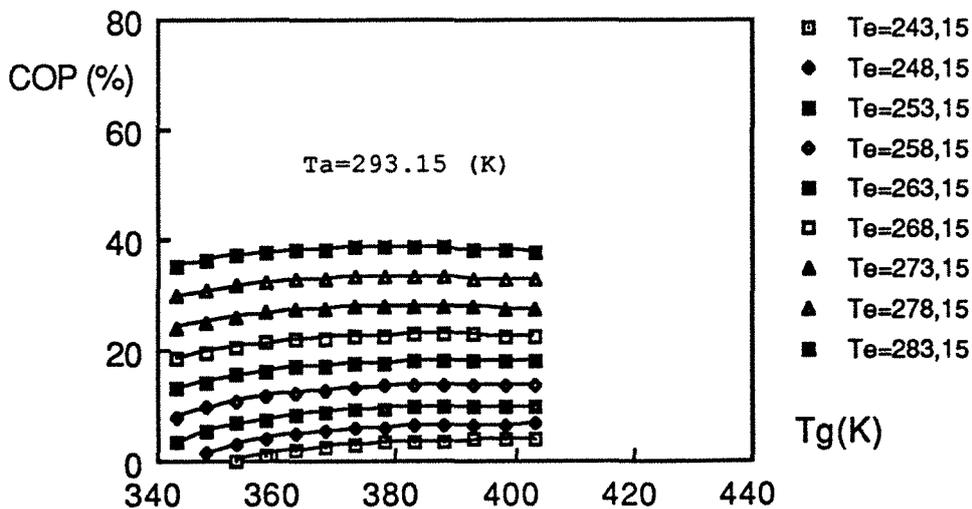


Figure 12. COP_i en fonction de T_g pour Ethanol-Zéolithe 13X

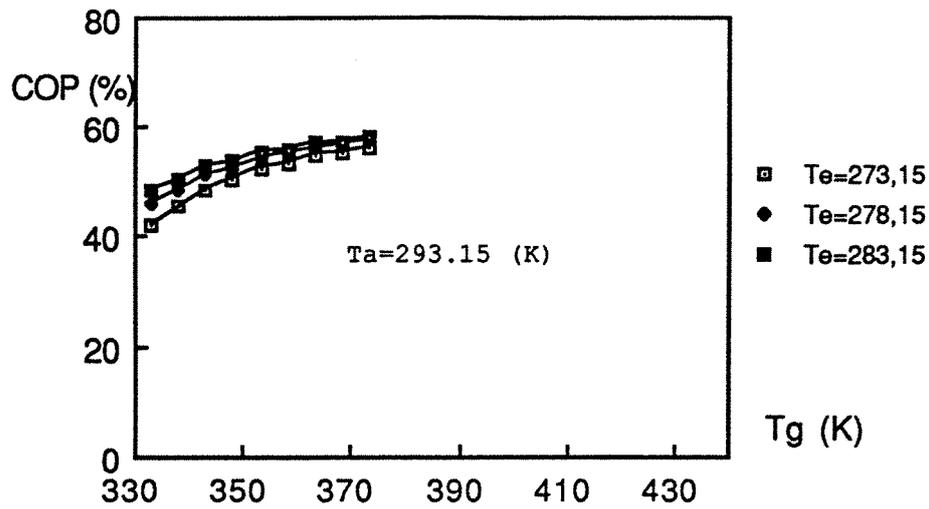


Figure 13. COP_i en fonction de T_g pour Zéolithe NAY-Eau

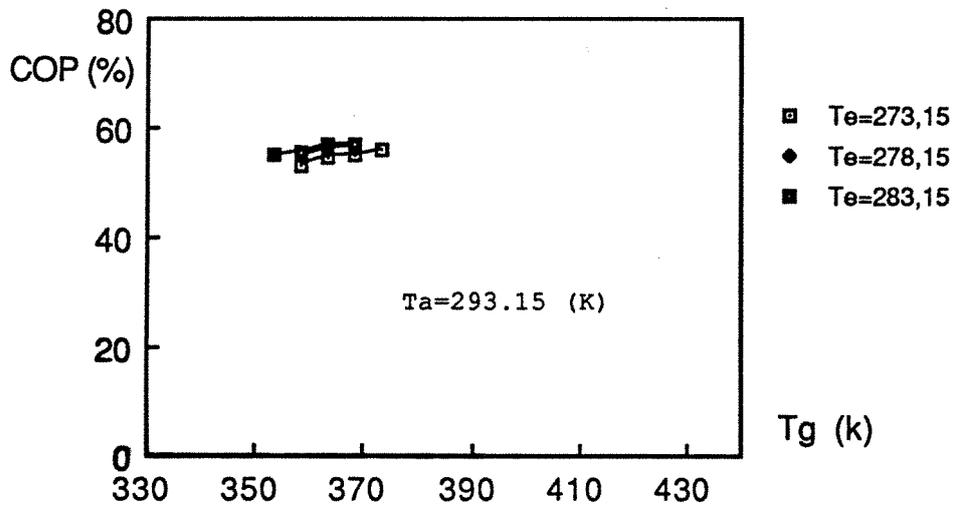


Figure 14. COP_i en fonction de T_g pour Zéolithe 5A - Eau

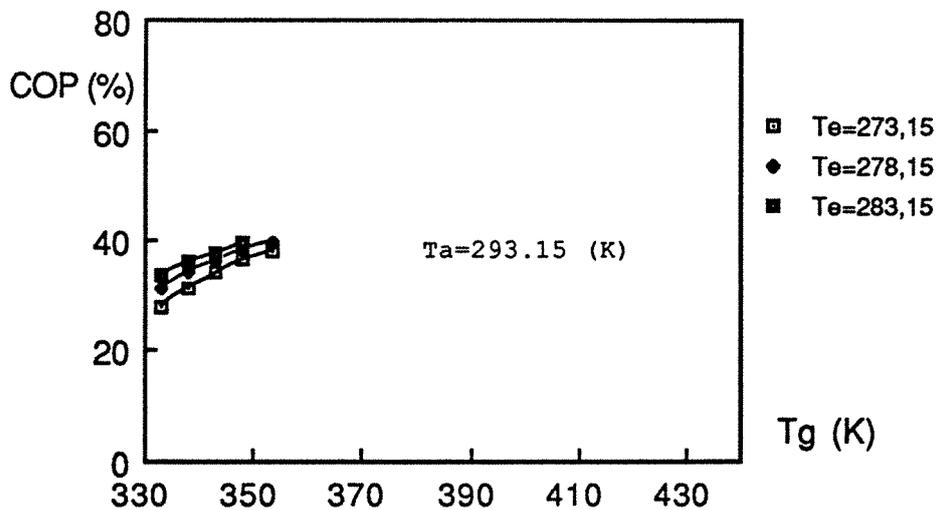


Figure 15. COP_i en fonction de T_g pour Zéolithe 13X - Eau

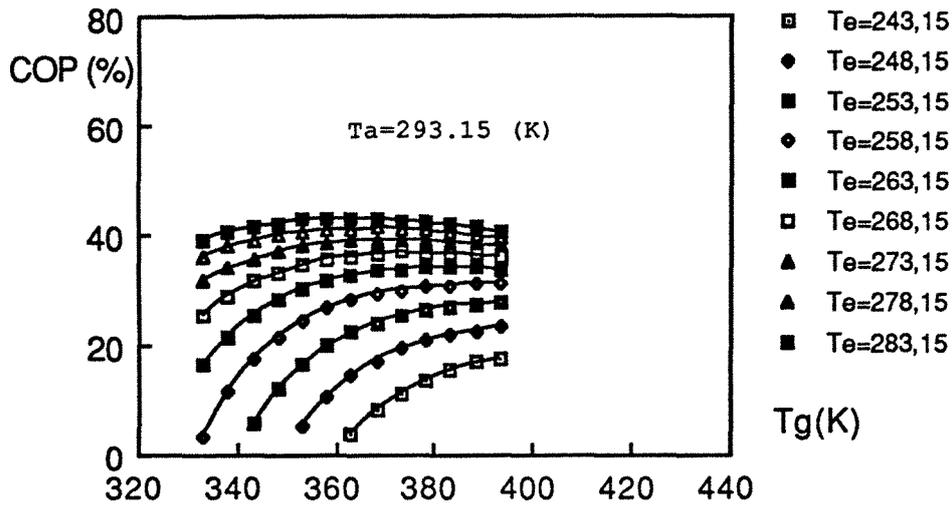


Figure 16. COP_i en fonction de T_g pour Carbon 208C - Ammoniac

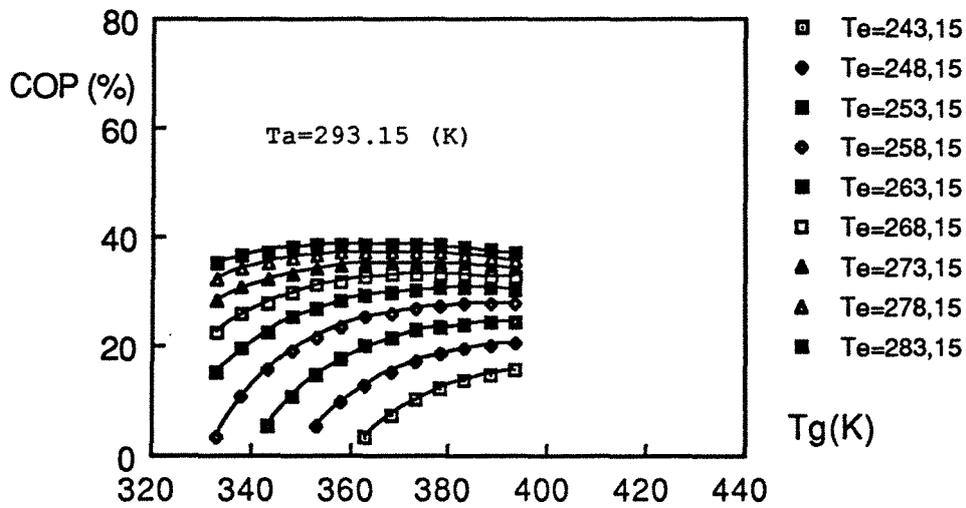


Figure 17. COP_i en fonction de T_g pour Carbon BPL - Ammoniac

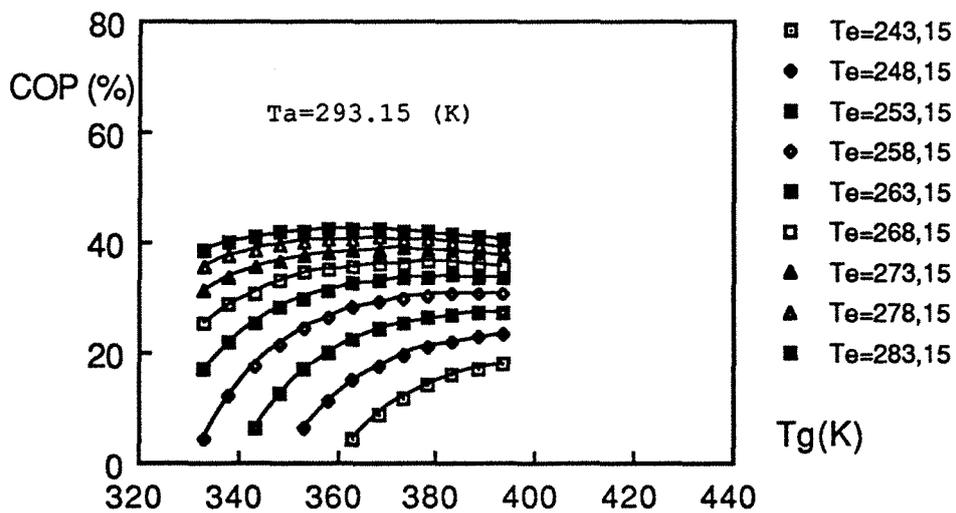


Figure 18. COP_i en fonction de T_g pour Carbon SCZ - Ammoniac

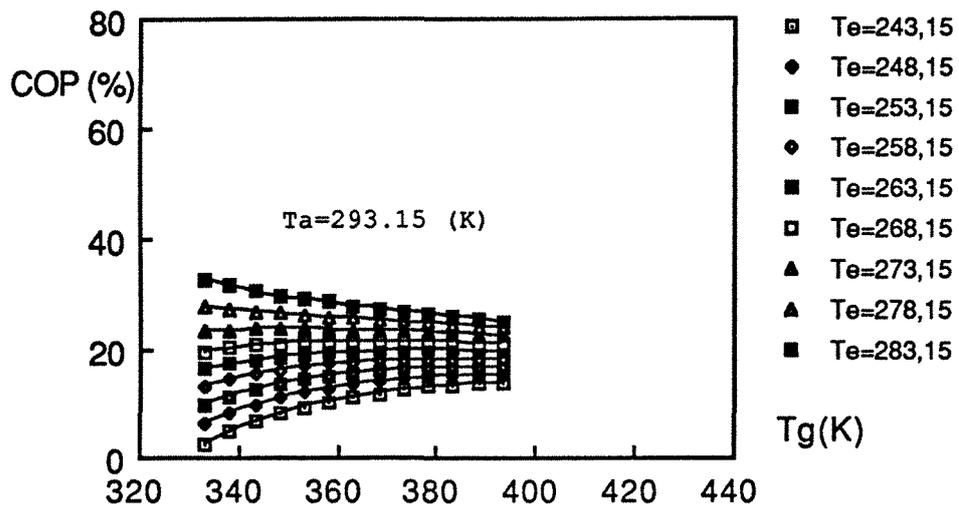


Figure 19. COP_i en fonction de T_g pour Zéolithe 13X - Ammoniac

ANNEXE II

Evolution de COP_{max} en fonction de T_e et T_a

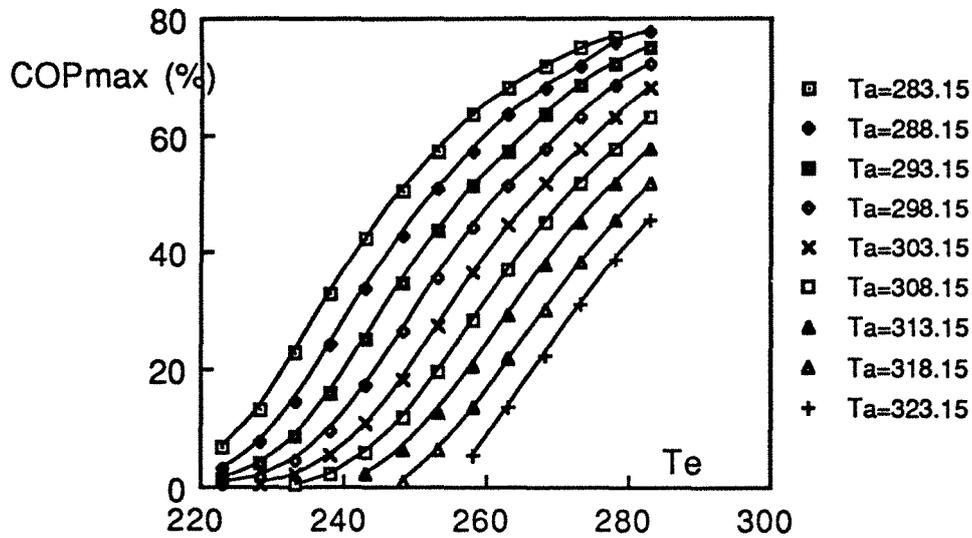


Figure 1. Evolution de COP_{max} pour le couple Méthanol-AC40/3

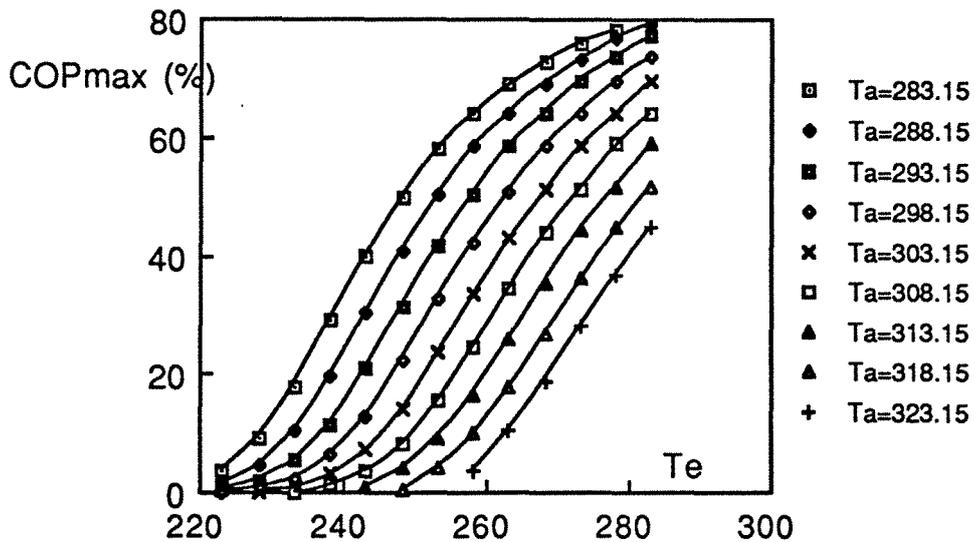


Figure 2. Evolution de COP_{max} pour le couple Méthanol-NORIT RI EXTRA

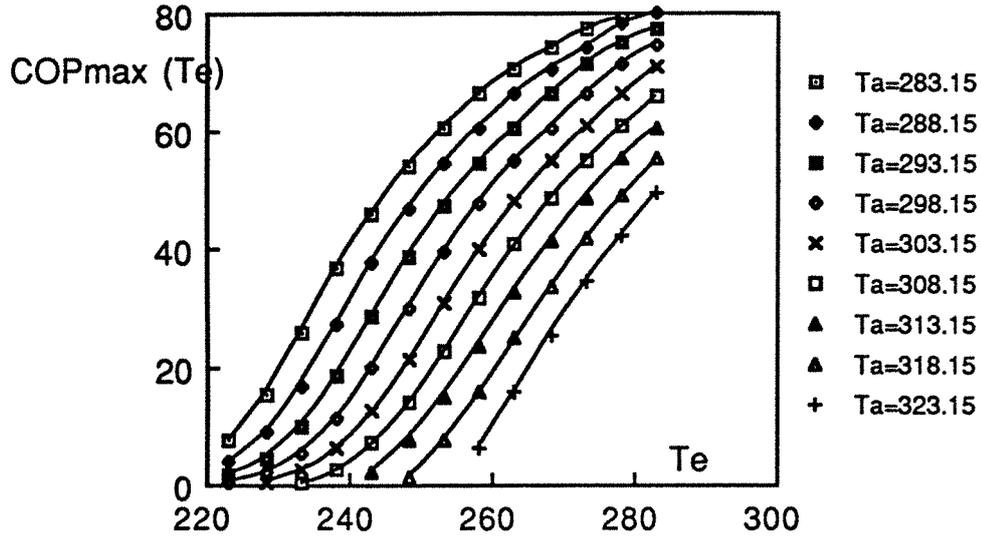


Figure 3. Evolution de COP_{max} pour le couple Méthanol-PICASOLV

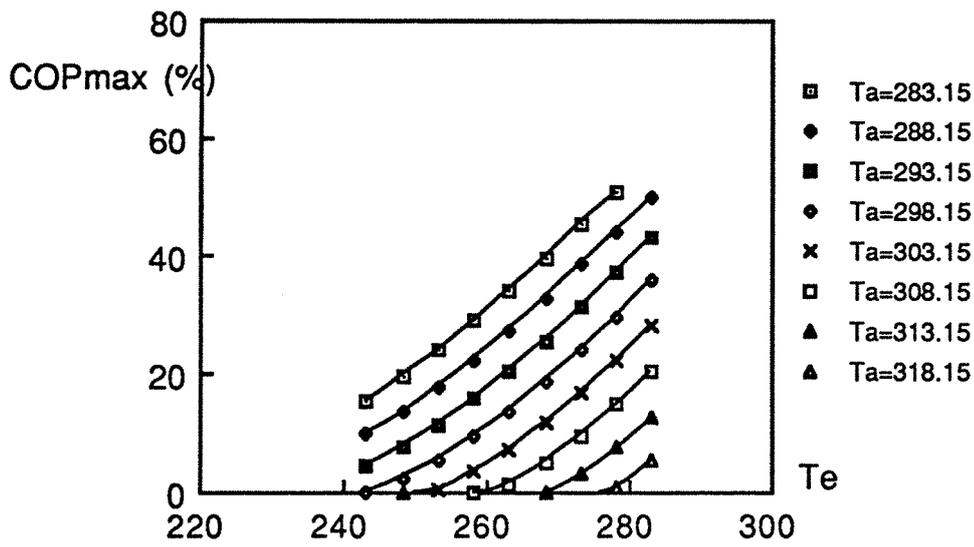


Figure 4. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol-AC35/1.8

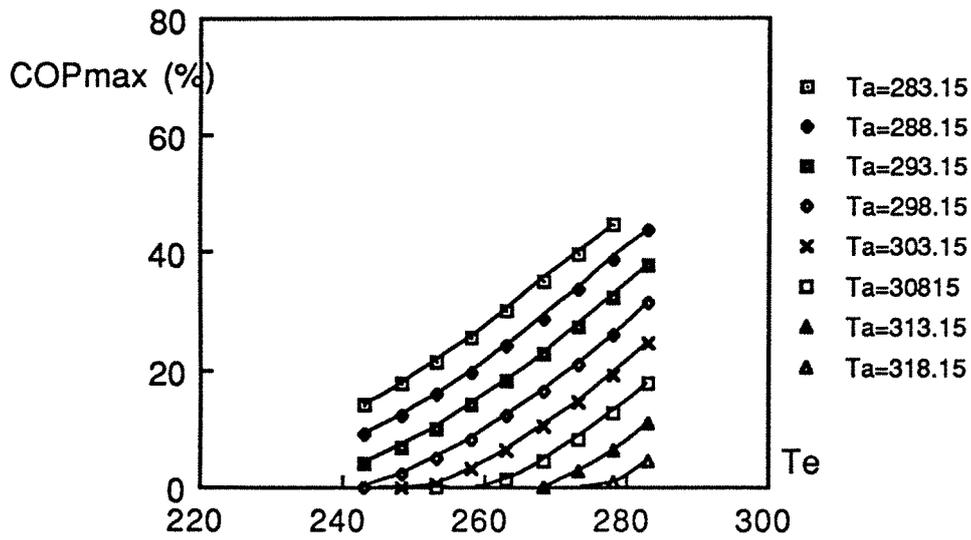


Figure 5. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol-AC35/3

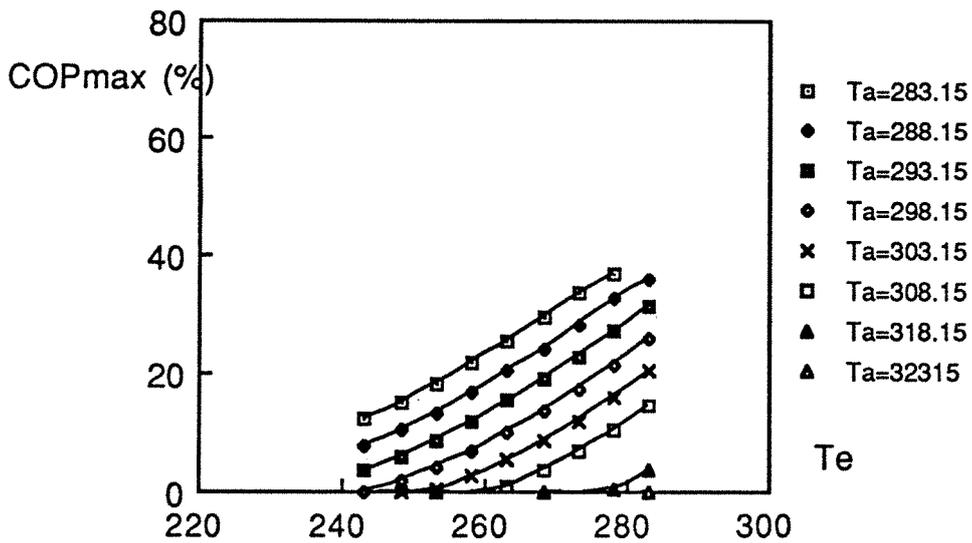


Figure 6. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol-AC30/3

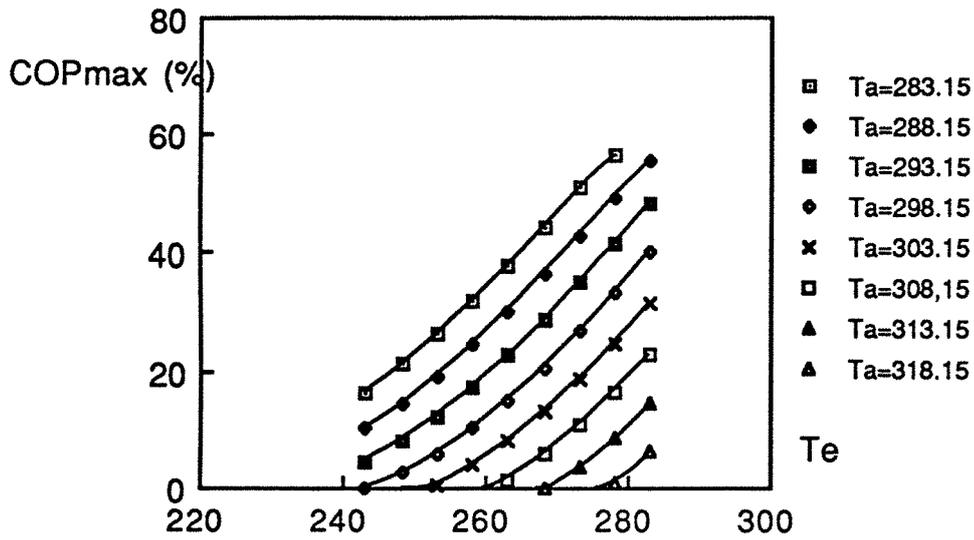


Figure 7. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol-AC40/3

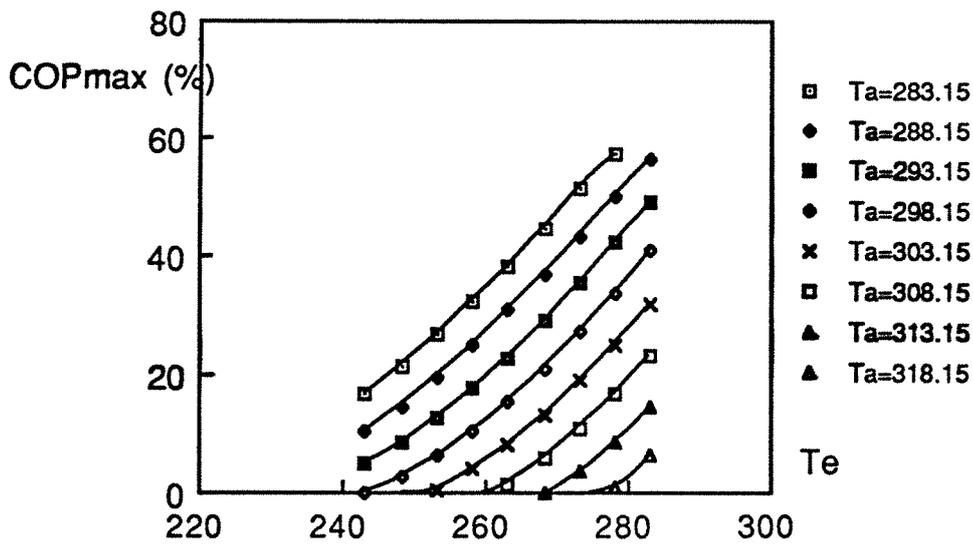


Figure 8. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol-NORIT RI EXTRA

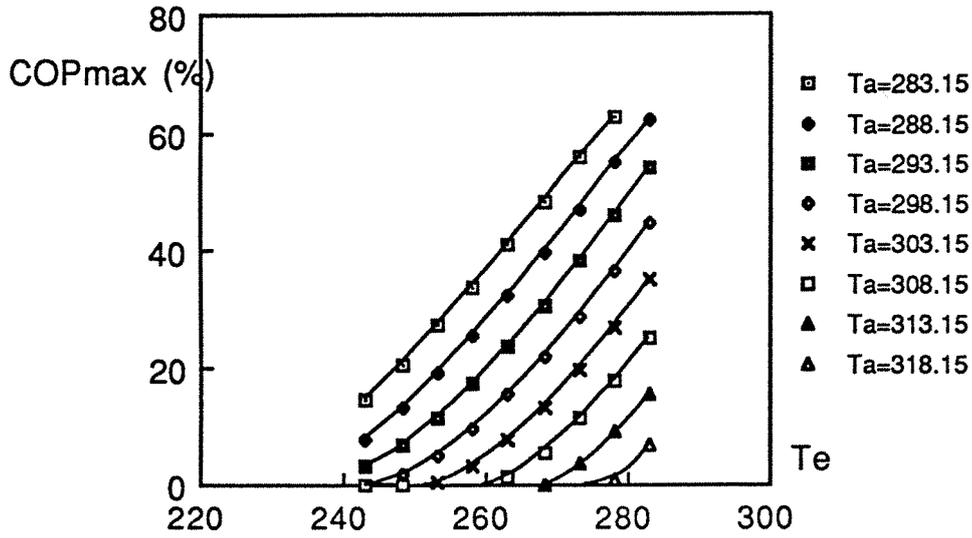


Figure 9. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol-PICASOLV

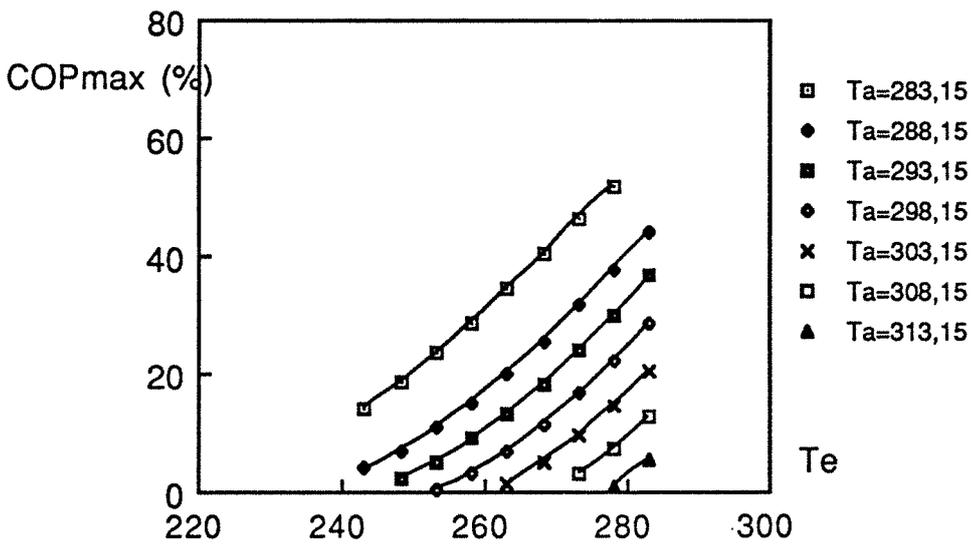


Figure 10. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol - Zéolithe NAY

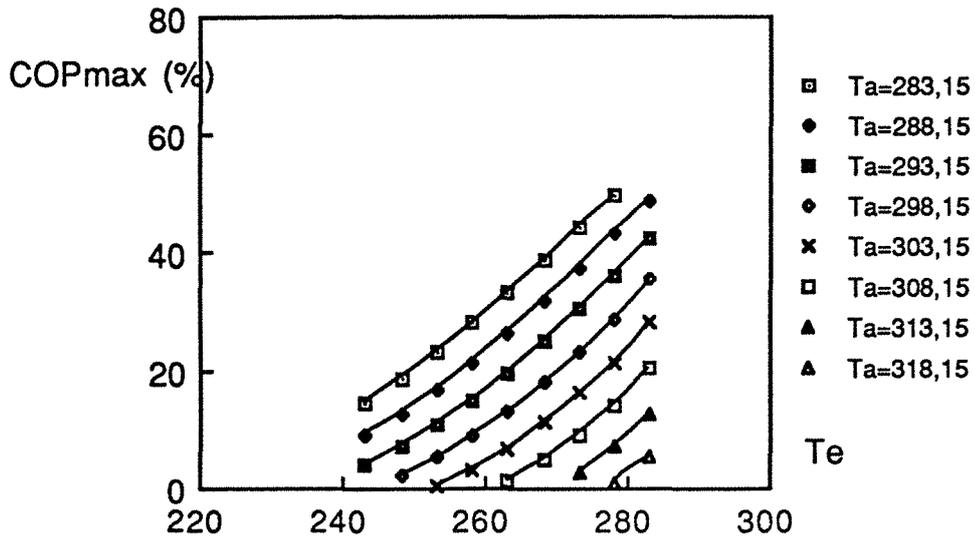


Figure 11. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol - Zéolithe 13X

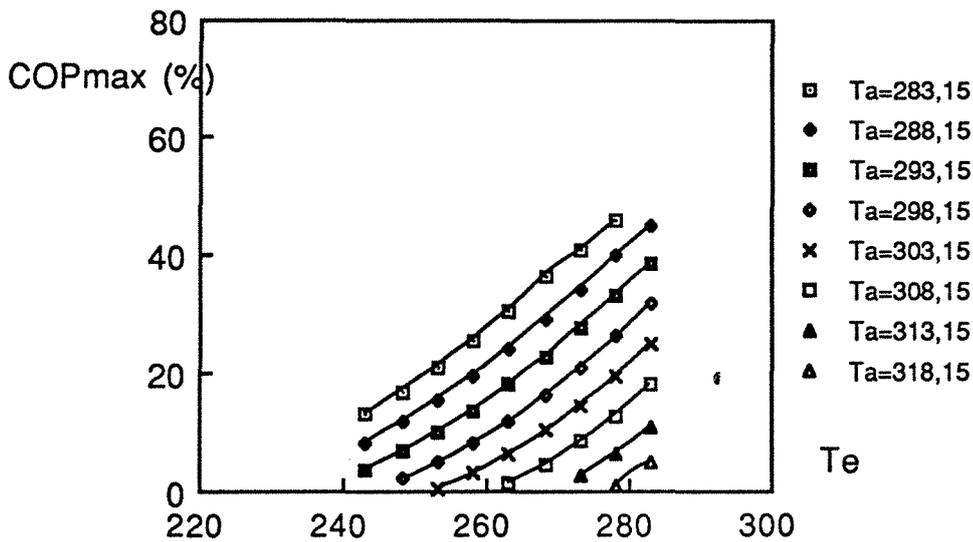


Figure 12. L'évolution des COP_{max} pour le couple Ethanol - Zéolithe 5A

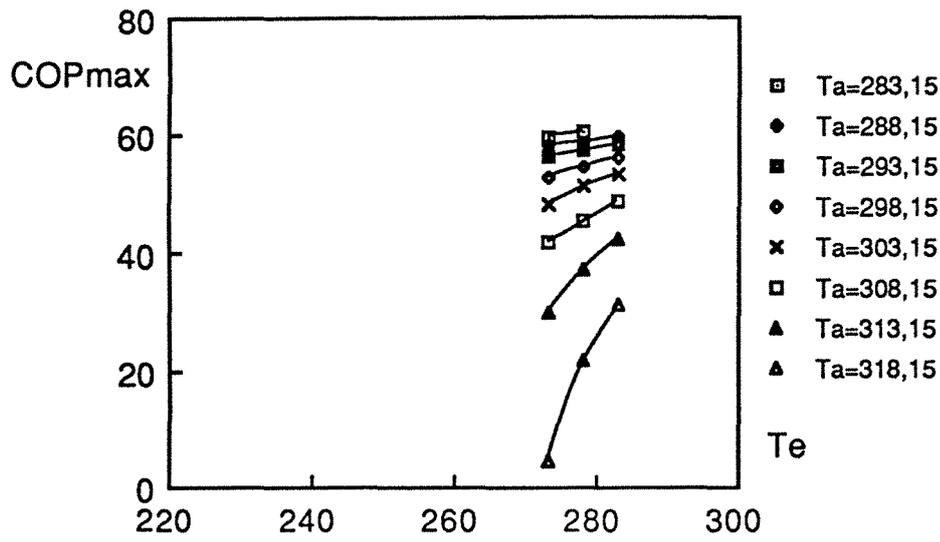


Figure 13 L'évolution des COP_{max} pour le couple Zéolithe NAY - Eau

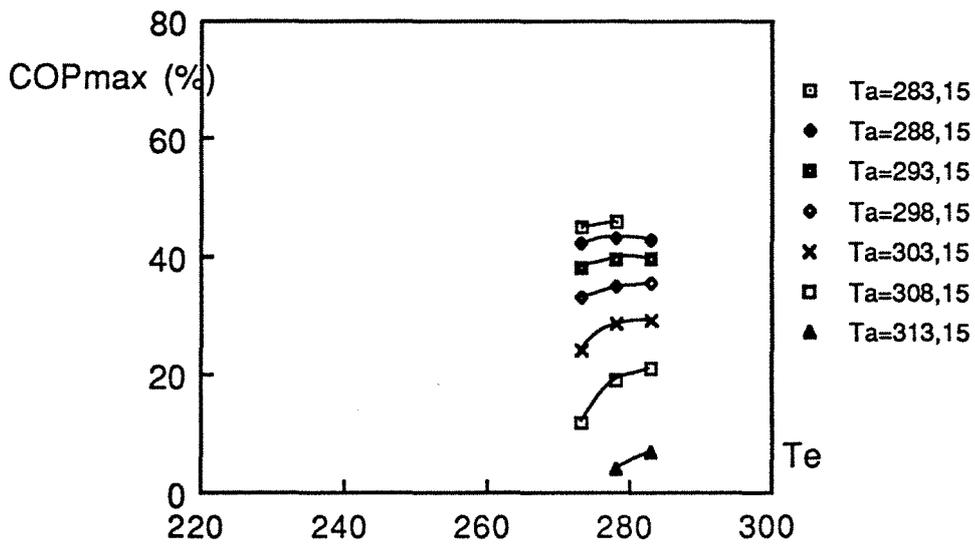


Figure 14 L'évolution des COP_{max} pour le couple Zéolithe 13X - Eau

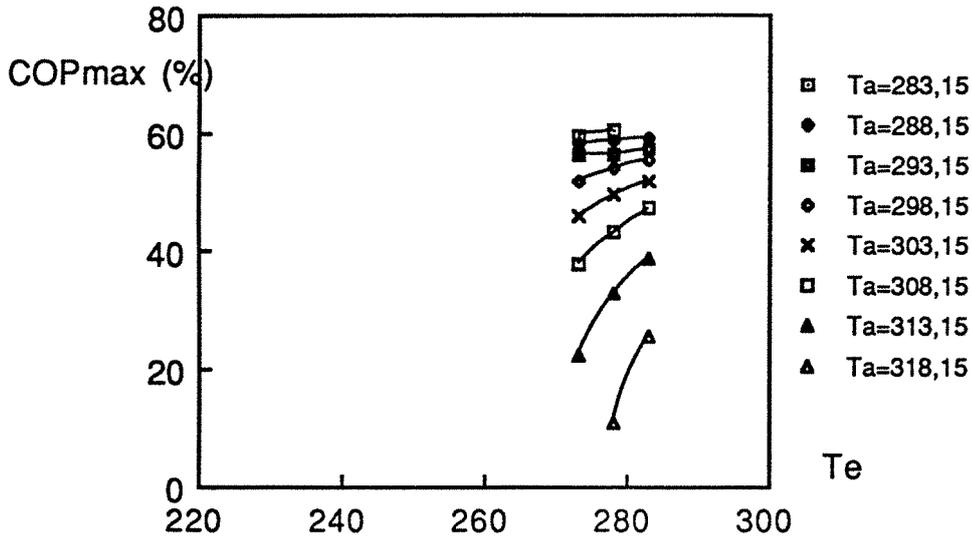


Figure 15. L'évolution des COP_{max} pour le couple Zéolithe NAY - Eau

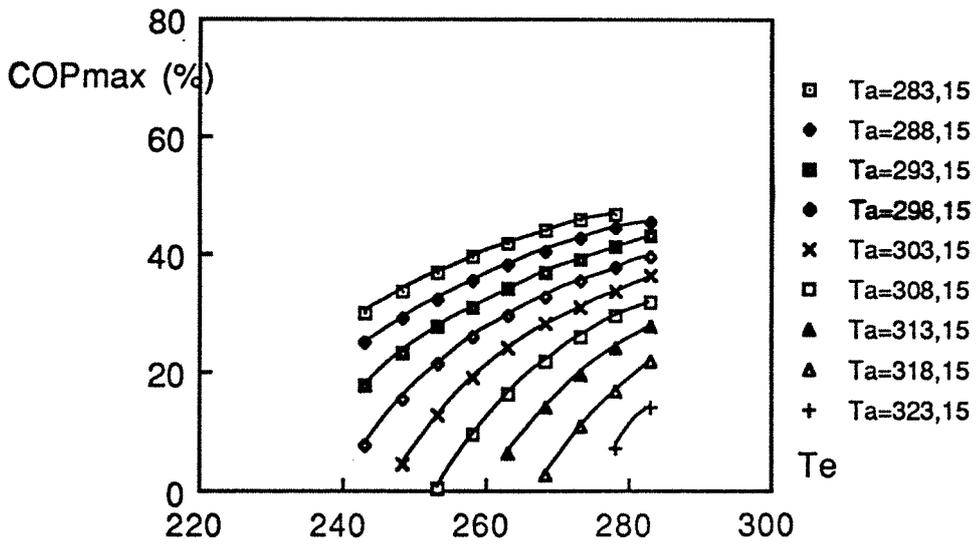


Figure 16. L'évolution des COP_{max} pour le couple Carbon 208C - Ammoniac

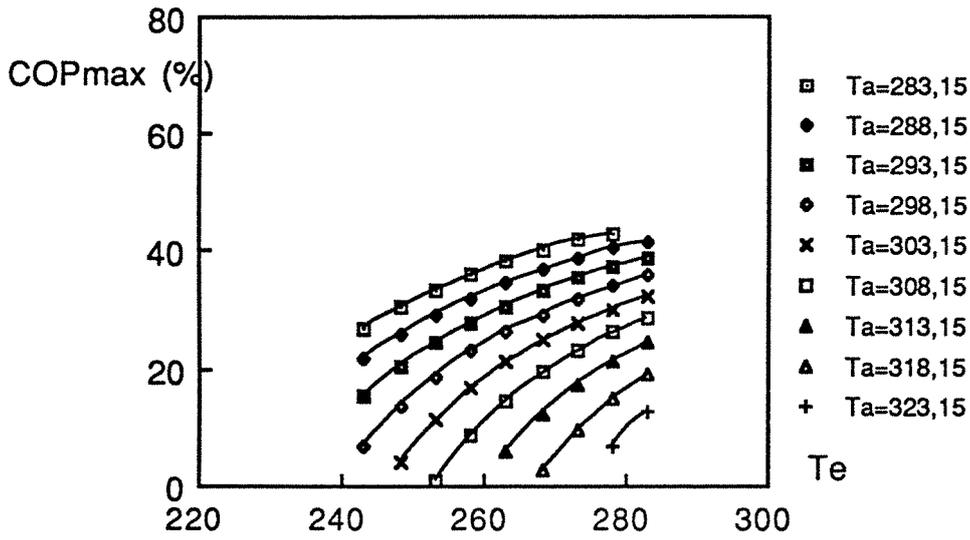


Figure 17. L'évolution des COP_{max} pour le couple Carbon BPL - Ammoniac

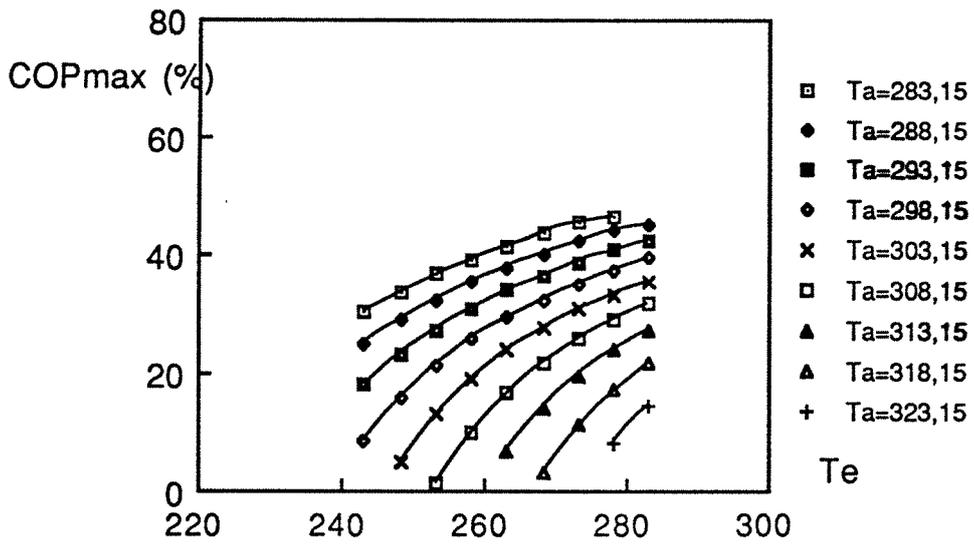


Figure 18. L'évolution des COP_{max} pour le couple Carbon SCZ - Ammoniac

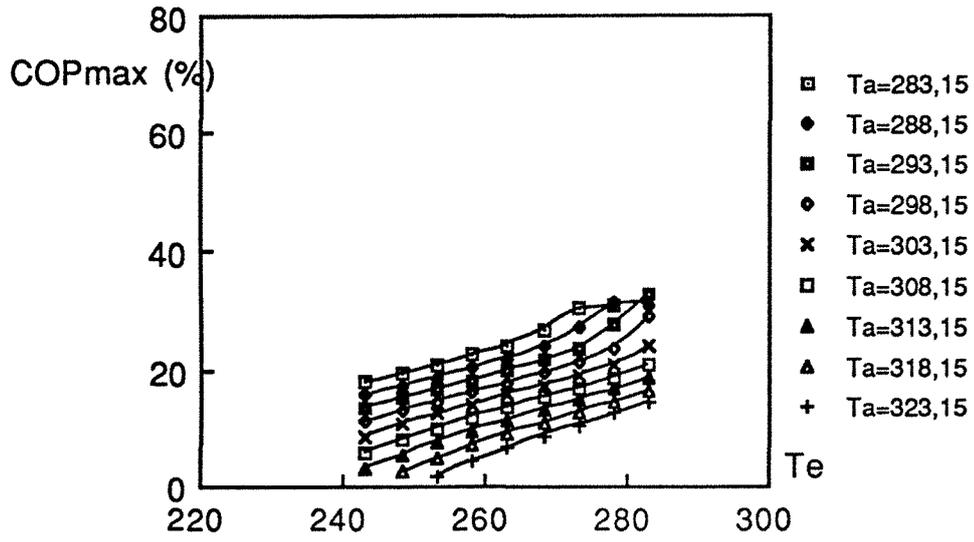


Figure 19. L'évolution des COP_{max} pour le couple Zéolithe 13X - Ammoniac

RESUME:

L'étude thermodynamique, thermique et expérimentale de la machine à cycle inverse à adsorption a été réalisée afin d'examiner les couples et les modèles théoriques en vue de l'optimisation des machines à froid par :

- * une étude thermodynamique basée sur une synthèse d'une soixantaine de travaux de la littérature pour le choix du couple en vue d'utilisations diverses;
- * une étude théorique précise de modélisation du COP reposant sur le modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH pour la comparaison avec les différents modèles de la littérature;
- * une étude de trois modèles transitoires de générateur : un modèle global, un modèle à partir d'une discrétisation radiale du générateur cylindrique et un modèle à partir du comportement d'un grain cylindrique, conduisant à une meilleure représentation des évolutions de température, de masse cyclée ainsi que de la distribution radiale de température pendant la phase d'adsorption et la phase de désorption;
- * une étude expérimentale sur la maquette réalisée en laboratoire avec le couple charbon actif AC35/3-méthanol ou éthanol, débouchant sur une connaissance des températures, pressions et de la masse adsorbée au cours du cycle;
- * une comparaison des modèles théoriques et des résultats expérimentaux permettant la discussion de leurs validités.

MOTS CLES :

CHARBONS ACTIFS, ALCOOLS, COUPLE, ADSORPTION, DESORPTION, REFRIGERATION, MACHINE A CYCLE INVERSE, MODELISATION TRANSITOIRE, DIFFUSION, OPTIMISATION.