

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA



N° d'Ordre...../.....

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie Mécanique

MEMOIRE

Présenté pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

En Génie Mécanique
Option : Energétique

Par
M^{me} BAKHTI Mounira

THEME

ETUDE DES PERFORMANCES D'UNE MACHINE FRIGORIFIQUE A ADSORPTION SOLIDE

Soutenu le : 01 / 06 / 2005

Devant le Jury:

Pr. R. ZEGGADI	Prof.	Président	Université de Sétif
Dr. M. Si-AMEUR	M.C	Rapporteur	Université de Batna
Dr. N. VAN TONG	M.C	Examineur	Université de M'sila
Dr. A. TAIBI	C.C	Examineur	Université de M'sila
Mr. N. HEBICHE	M..A.C.C	Membre invité	Université de M'sila

ملخص

أنظمة الإستجذاب المنتهجة في التبريد تمثل خيرين لأنظمة الضغط الكلاسيكي المستعمل. الهدف من هذه الأعمال هي مقارنة النتائج التجريبية المحصل عليها من طرف N.DOUSS بنتائج النموذج. النموذج يأخذ بعين الاعتبار النتائج التجريبية الملحوظة و يعتبر أداة ضرورية لفهم الظاهرة، زوجي الإستجذاب هما الفحم النشط و الميثانول (AC35-) (CH3OH

في هذه المذكرة، تقدم نتائج الترموديناميك بدلالة درجة الحرارة، مقارنة هذه النتائج المحصل عليها بأزواج أخرى. نموذج الترموديناميك يستعمل لحساب معاملات نتائج (COP) و (COA) للدورة التوتيرية.

ABSTRACT :

Solid sorption systems applied for refrigeration are alternative solution for compression systems. The goal of this study is to compare the results obtained by N.DOUSS and a model.

A thermodynamical model shows a good agreement with experimental results. It is also an essential tool to understand the physical phenomenon. Active carbon methanol (AC35 – CH3OH) is the adsorbent – adsorbate pair in the experimental set up.

In this memoir are presented thermodynamic results as a function of the operating temperatures, and a comparison of those results to that obtained with other pairs with it may complete.

A thermodynamical model is used to compute the coefficient of performance (COP), and (COA) of an intermittent cycle.

RESUME :

Les Systèmes à adsorption appliqués à la réfrigération représentent une alternative aux systèmes à compression classiquement utilisés. Un objet de ces travaux, est de comparer les résultats expérimentaux qui ont été obtenus par N.DOUSS à ceux du modèle.

Ce modèle, qui a été mis au point, il rend très bien compte des résultats expérimentaux observés, et s'avère être un outil indispensable à la compréhension du phénomène, le couple adsorbant- adsorbate utilisé est le couple charbon actif – méthanol (AC35 – CH3OH).

Dans ce mémoire, sont présentés les résultats thermodynamiques en fonction des températures, et la comparaison de ces résultats obtenus avec d'autres couples.

Le modèle thermodynamique est utilisé pour compter les coefficients de performances (COP) et (COA) du cycle intermittent.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE 1
NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE

Introduction	5
1-1 Rappels	5
1-1-1 Système isolé, système fermé, système ouvert	5
1-1-2 Conservation de la masse du système	5
1-1-3 Fonction d'état du système	6
1-1-4 Définition de la chaleur et du travail	7
1-1-5 Premier principe de la thermodynamique ou conservation de l'énergie du système	7
A- Enoncé du premier principe	7
B- Expression du premier principe dans un système fermé	8
C- Dans un système ouvert.....	8
1-1-6 Deuxième principe de la thermodynamique	8
1-2 Fonctions principales de la thermodynamique	10
1-2-1 Equation de Gibbs	10
1-3 Quelques équations importantes	11
1-3-1 Equation de Gibbs Helmholtz	11
1-3-2 Equation de Gibbs Duhem	11
1-4 Thermodynamique de l'adsorption	12
1-4-1 Relation de Clapeyron pour la transition phase adsorbée phase vapeur	12
1-Déplacement de l'équilibre à température constante (Isothermes)	14
2-Déplacement de l'équilibre à pression constante (Isobares)	15
3-Déplacement de l'équilibre à masse adsorbée constante (Iso stères)	15
1-5 Le modèle Semi empirique de Dubinin	16
1-6 Entropie de la phase adsorbée	18
1-7 Considérations thermodynamiques sur la valeur de la chaleur spécifique de la phase adsorbée	20

CHAPITRE 2:
THEORIE D'ADSORPTION

Introduction	21
2-1 Définition de l'adsorption	21
2-2 Equation d'état d'adsorption	22
2-3 Adsorption en couche mono moléculaire	23

..

2-4 Chaleur isostérique d'adsorption	24
2-5 Pompes à chaleur et description des différents cycles	26
2-5-1 L'effet de pompe à chaleur	26
2-6 Présentation des différents cycles idéaux	28
2-6-1 Cycle direct simple effet	29
2-6-2 Cycle inverse à simple effet	34
2-7 Les coefficients de performances	34
2-8 Définition du COP Carnot	35
2-9 Cycle direct à double effet	39
A- Description du cycle	42
B- Coefficient de performances	43

CHAPITRE 3: DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

Introduction	45
3-1 Choix du couple charbon actif méthanol	45
3-1-1 Caractéristiques des charbons actifs	46
3-1-2 Caractéristiques physico-chimique du méthanol	46
3-2 Présentation de l'installation expérimentale	46
3-2-1 Introduction	46
3-2-2 Vue d'ensemble	47
3-2-3 Caractéristiques techniques des différents composants de l'installation	49
1- L'adsorbeur à charbon actif	49
2- Le condenseur	52
3- L'évaporateur	52
4- Le cyclone	52
5- Les quatre boucles thermiques connectées aux échangeurs	53
a- Boucles thermiques haute- températures	53
b- Boucle thermique moyenne température	54
c- Boucle thermique basse température	54
3-3 Cycle intermittent charbon actif méthanol	54
Description du cycle intermédiaire théorique à adsorption (charbon actif- méthanol)	54
3-4 Présentation du cycle expérimental	57
3-4-1 Bilan de chaleur de l'adsorbeur	57
3-4-2 Bilans de chaleur et de masse du cycle de référence	60

**CHAPITRE 4:
ETUDE DES PERFORMANCES DE LA MACHINE
FRIGORIFIQUE**

Introduction	62
4-1 Présentation du modèle.....	62
4-2 Comparaison modèle - expérience	63
4-3 Résultats et discussion	69
4-4 Comparaison de différents systèmes	70
Présentation des différents systèmes	
A- Système à absorption	71
B- Système à adsorption	71
4-5 Comparaison entre les cycles à adsorption solide et le cycle	
à absorption liquide $NH_3 - H_2O$	73
CONCLUSION GENERALE.....	75

**ANNEXE 1:
CARACTERISATION DES COUPLES ADSORBANTS -
ADSORBATS ET DES FLUIDES COLOPORTEURS**

1-Couples adsorbants–adsorbats utilisés dans les machines	
à adsorption	77
1-1 Principes généraux.....	77
- Chaleur latente d'adsorption ou de désorption	77
1-2 Caractérisation des couples	78
1-2-1 Valeurs des paramètres de l'équation de Dubinin	
Astakhov pour trois couples	78
1-3 Caractérisation thermo physiques des adsorbats.....	78
2- Fluides caloporteurs	79
2-1 Huile Seriola	79

**ANNEXE 2:
DIMENSIONNEMENT DE LA PAC**

2- Détermination des coefficients d'échange apparents des	
échangeurs	81
2-1 Adsobeur	81
2-2 Condenseur.....	81
2-3 Evaporateur	82
2-4 Echangeur (liquide –liquide) de refroidissement	83

- Liste des abréviations

- Grandeurs diverses (alphabet latin)

- Majuscules

COP: Coefficient opérationnel de performance.

COA: Coefficient opérationnel d'amplification.

CPF : Capacité de production de froid.

C_p: Capacité calorifique J/kg°K.

D: Caractéristique du couple adsorbant -adsorbant dans l'équation de DUBININ.

E: Efficacité de l'échangeur (J).

E_c : Energie cinétique (J).

E_p : Energie potentielle (J).

H: Enthalpie du système (J).

L (T): Chaleur latente de changement de phase à la température T(J/kg).

M: Masse (kg).

P: pression (mbars ou Pa)

P_s : Pression de vapeur saturante (mbars ou Pa).

PPP: Puissance de production de froid par unité de masse d'adsorbant (w/kg).

Q: Energie calorifique (J).

W: Travail

Φ: Puissance (w).

R: Constante de gaz parfaits (kJ/kg°K).

S: Surface d'échanger (m²).

S: Entropie du système J/°K.

T: Température °K ou °C.

T_s : Température de vapeur saturante °K ou °C

m: Coefficient d'échange (w/m²°K).

m: Energie interne.

V: Volume (m³).

w₀ : Volume des micropores (m³ / kg).

- Minuscules

ṁ: Débit massique.

h : Constante du couple adsorbant dans l'isotherme de Dubinin.

n_a : Nombre de moles d'adsorbant.

n_s : Nombre de moles adsorbées.

d : Entropie du système.

s_l : Entropie du liquide saturé kJ/°K.

s_g : Entropie de la phase gazeuse.

s_s : Entropie de la phase adsorber.

t : Temps

t_c : Temps du cycle.

v_g : Volume molaire du méthanol à l'état gazeuse l/mol.

v_s : Volume molaire du méthanol adsorbé l/mol.

- Indices latins

ads: relatif à la phase d'adsorption.

ch: relatif au charbon.

cond: relatif au charbon de condenseur.

des: relatif au charbon de désorption.

e: relatif à l'entrée.

ev: relatif à l'évaporateur à la phase d'évaporation.

ech: relatif à l'échangeur.

h: relatif à l'huile.

max: relatif à la température maximale atteinte par le fluide caloporteur
au cours de la phase de chauffage.

ref: relatif à la phase de refroidissement.

reg: relatif à la phase de régénération.

s: relatif à la sortie.

- Grandeurs diverses (Alphabet grec)

-Majuscules

Δ : Ecart entre deux valeurs.

Δ : Relatif à la variation globale d'une quantité au cours d'une
transformation ou d'un ensemble de transformation.

ΔG : Energie libre différentielle (kJ/kg).

ΔH : Chaleur latente de désorption kJ/kg.

Δm : Masse cyclée mesurée dans le réservoir kg.

ΔT_{ML} : Différence de température moyenne Logarithmique °K ou °C.

- Minuscules

d : Libre parcours moyenne des molécules (m).

d : Relatif à la variation infinitésimale le d'une quantité doit la
différentielle n'est pas exacte.

e : Teneur d'adsorbat dans l'adsorbant kg/kg.

r : Masse volumique de l'adsorbat kg / m^3 .

m_i : Potentiel chimique du constituant i (i =gaz, liquide, gaz adsorbé)

Introduction

La mise en froid est importante dans les régions chaudes et les zones isolées, pour stoker les produits vitaux tel que la nourriture, et les médicaments, ainsi que la climatisation. Le froid reste essentiel pour garder les vaccins. Les différents besoins types en froid dans telles régions peuvent être résumés en:

Besoins essentiels: liés au stockage de produits périssables, qui sont principalement liés à des questions de santé, conservation de vaccins, de sérums, de médicaments divers et de plasma sanguin, de poisson, de viande, et de produits laitiers.

Besoins de confort: Conditionnement d'air, mais aussi conservation de boissons fraîches.

De ces deux besoins, ce problème est d'une importance primordiale pour les pays en développement, et particulièrement, le froid solaire qui est surtout intéressant dans les régions où l'électricité n'est pas disponible, ou sa fourniture est très aléatoire.

Donc le froid doit apparaître aux autorités, comme un moyen de lutte contre la faim. Les équipements frigorifiques modernes qui ont atteint un remarquable niveau de fiabilité de performance et de rentabilité, sont devenus indispensables au développement économique des pays de tiers monde, les machines frigorifiques traditionnelles utilisent des compresseurs entraînés par des moteurs électriques, mais dans certains cas des unités fonctionnant à l'énergie thermique sont nécessaires: soit parce qu'il n'existe pas de réseau électrique, soit parce qu'on veut utiliser de l'énergie thermique d'origine diverses: énergie solaire, géothermie rejets thermiques industriels, énergie de combustion de certains déchets ou de combustibles fossiles...

De plus, de récentes études sur l'impact des fuites des fréons sur l'atmosphère, ont montré que, l'émission de chlorofluorocarbones $CFCl_3$ et CF_2Cl_2 détruit la couche d'ozone autour du globe, 50% de l'émission de CF_2Cl_2 dans l'atmosphère proviennent des machines frigorifiques à compression mécanique, les chlorofluorocarbones, et le dioxyde de carbone sont respectivement responsables d'environ 33% et 50% de l'effet de serre [1].

Par conséquent le développement des machines frigorifiques, et les pompes à chaleur thermiques, présentent un double intérêt: d'une part technique et d'autre part environnemental.

Dans cette filière, il existe deux types de machines:

- Les machines à absorption liquide.
- Les machines à adsorption solide.

Pour les machines à absorption liquide, leur fonctionnement est basé sur les propriétés d'équilibre des systèmes hétérogènes à deux constituants absorbant- réfrigérant.

La première réalisation de type de machines remonte à 1955 et revient à Mr. M TROME et FOEX. Les couples réfrigérants - absorbants les plus utilisés sont:



Ces deux couples sont intéressants pour des applications spécifiques, cependant ils ont quelques inconvénients:

- Le couple $LiBr - H_2O$ peut fonctionner uniquement à des températures d'évaporation positive.
- Les deux couples nécessitent des pompes de circulation, le couple $NH_3 - H_2O$ ne peut pas fonctionner à haute température à cause des hautes pressions qui en résultent.

Parmi les réalisations importantes dans ce domaine, on peut citer:

- Une installation de climatisation à absorption continue utilisant le couple $NH_3 - H_2O$ de E. FARBER.
- une unité de conditionnement d'air utilisant le couple $LiBr - H_2O$ de R-CH UNG de puissance 10kw.

Les machines à adsorption solide peuvent être comme une seconde alternative intéressante; elles fonctionnent de manière quasi-statique. N'utilisant aucune pièce tournante, elles sont peu bruyantes.

Depuis 1976, le groupe «énergétique de l'adsorption» dirigé par monsieur FRANCIS MEUNIER a entrepris des recherches sur le processus à adsorption et plus particulièrement des machines utilisant le couple Zeolithe-eau ($Nax - H_2O$) et charbon actif - Méthanol ($AC35 - CH_3OH$).

Dans ces domaines il s'agit de machines frigorifiques solaires avec un souci particulier de simplicité [1],[2],[3].

Les développements récents ont permis la mise au point de réfrigérateurs, machines à fabriquer de la glace et entrepôts frigorifiques fonctionnant à l'énergie solaire, ces appareils sont actuellement produits et commercialisés par la société Brissonneau et LOTZ MARINE [4].

Donc les systèmes à sorption peuvent fonctionner comme stockage de chaleur journalier, ou inter saisonnier[5] en profitant des périodes où l'énergie est moins chère, pour se charger sur l'adsorption solide.

Plusieurs travaux ont été effectués avec des applications dans les pompes à chaleur [6], et la réfrigération solaire[7].

Sur la base des propriétés des couples utilisés, deux axes de développement ont été prospectés :

- **Les systèmes solaires** : la régénération de l'adsorbant est effectuée la journée et la production frigorifique a lieu la nuit.

Les études menées sur ces systèmes ont permis la réalisation de plusieurs machines:

- machine à glace [8]de COP solaire égal à 0,1.
- entrepôt frigorifique [9]de COP solaire égal à 0,09.

- **Les systèmes pompe à chaleur**: l'utilisation de un ou de deux ou de plusieurs adsorbent (s) permet la production du chaud ou du froid.

Ces machines utilisent des batteries de type "tube à ailettes", qui contiennent l'adsorbant.

Le cycle à adsorption solide peut-être réalisé sous différentes formes:

- sans récupération interne de chaleur; cycle dit à simple effet ou cycle intermittent.
- avec récupération interne au cycle; cycle dit à multiples effet, ou cycle avec récupération.

L'objet du présent travail, se situe dans l'étude théorique de la machine frigorifique à cycle intermittent utilisant le couple charbon actif- Méthanol qui a été expérimenté par Nejib Douss[10], et de comparer les résultats expérimentaux obtenus avec un modèle, qui simule le comportement de tout les constituants de la machine au cours du cycle intermittent.

La présentation de ce travail va suivre l'ordre chronologique:

Dans le premier chapitre, nous donnons quelques rappels des fonctions principales de la thermodynamique classique et la thermodynamique de l'adsorption sur la quelle va se baser notre travail.

Le deuxième chapitre, est destiné à rappeler le phénomène de l'adsorption et nous présenterons le mode de fonctionnement de cycle intermittent et à double effet.

Le troisième chapitre, est consacré à la description de la machine frigorifique du cycle intermittent utilisant le couple AC35-Méthanol.

Dans le quatrième chapitre nous utilisant un modèle qui permet de prédire les performances du cycle intermittent et nous accordons une attention particulière à l'influence des conditions de températures sur les performances du cycle. Ainsi que les performances du couple charbon actif – méthanol sont comparées à celles d'autres couples utilisés dans les machines à adsorption solide ou à absorption liquide.

CHAPITRE 1

NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE

Introduction

L'application de la thermodynamique à l'adsorption est restée longtemps confuse, l'une des raisons qui explique cette confusion est la très grande variété de choix possibles des systèmes thermodynamiques.

Donc nous devons rappeler brièvement certaines fonctions importantes de la thermodynamique.

1-1 Rappels

Un système thermodynamique est contenu dans un volume géométriquement défini de dimension macroscopique. Les frontières de ce volume sont définies comme des surfaces séparant le système de l'extérieur.

1-1-1 Système isolé, système fermé, système ouvert

Un système est dit isoler, s'il n'échange à travers ses frontières, ni énergie, ni matière avec l'extérieur. Il est dit fermé, s'il échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur.

Enfin il est dit ouvert, s'il échange la matière et énergie avec l'extérieur.

1-1-2 Conservation de la masse du système

Dans un système fermé, au cours d'une transformation, la masse totale du système est conservée.

Pour un système ouvert, il est nécessaire de définir un volume de contrôle déformable tel que, pour une transformation, au cours d'un pas de temps considéré, la masse à l'intérieur de ce volume soit constante. Le volume de contrôle contient alors un système fermé défini autour du système ouvert [1]

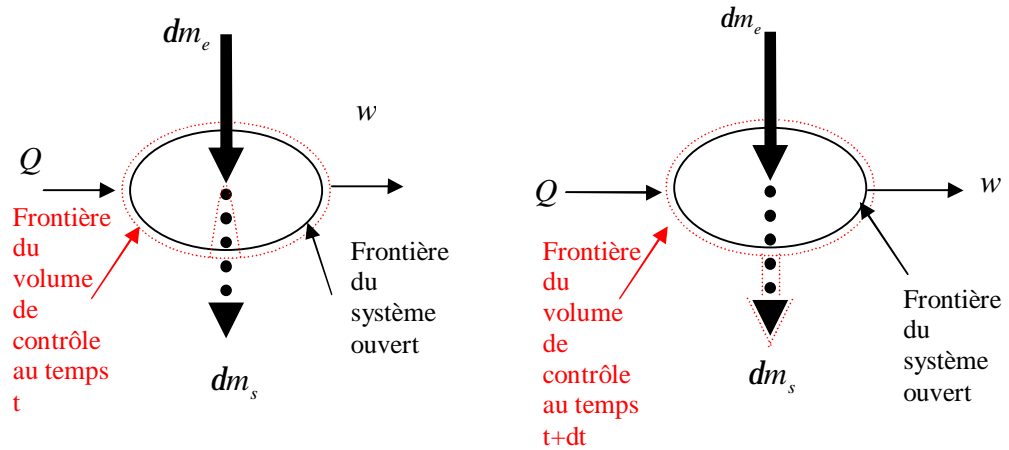


Fig 1-1 Représentation schématique du volume de contrôle avec m_v la masse du volume de contrôle au temps $t + dt$; $m_v + dm_e$ la masse du système au temps t et $m_v + dm_s$ la masse du système du temps $t + dt$.

1-1-3 Fonction d'état du système

Une grandeur thermodynamique est une fonction d'état f si, pour décrire une suite de transformation du système d'un état 1 vers un état 2 thermodynamiquement définis, sa variation est indépendante du chemin suivi pour effectuer la transformation de 1 vers 2. Mathématiquement la différentielle de cette fonction d'état est une différentielle exacte, et conduit à :

$$f_{1-2} = \int_1^2 df = f(2) - f(1) \quad 1-1$$

Au cours d'une transformation cyclique, où les états initial et final sont rigoureusement identiques :

$$\oint df = 0 \quad 1-2$$

Une grandeur g , qui n'est pas une fonction d'état, présente des variations dépendant du chemin suivi. La grandeur dg n'est pas une différentielle exacte.

$$g_{1-2} = \int_1^2 dg \quad 1-3$$

Et au cours d'une transformation cyclique:

$$\oint dg \neq 0$$

1-1-4 Définition de la chaleur et du travail

La chaleur Q est définie comme une forme d'énergie qui est transférée à travers la frontière du système à une température donnée à un autre système, à une température plus faible, en raison de la différence de température entre les deux systèmes dQ est comptée positivement quand elle est reçue par le système.

Le travail w est défini comme résultant de l'action d'une force F au cours d'un déplacement, le déplacement s'effectuant dans la direction de la force.

$$w = \int_1^2 F dx \quad 1-4$$

Une autre définition peut être: Un travail est fourni par un système si le seul effet sur l'environnement extérieur au système peut être le soulèvement d'un poids dw est compté positivement quand il est fourni au système.

1-1-5 Premier principe de la thermodynamique ou conservation de l'énergie du système

A- Enoncé du premier principe

L'énergie totale du système E est la somme de l'énergie cinétique E_c , de l'énergie potentielle E_p et de l'énergie interne U . L'énergie interne U est la somme de toutes les énergies du système qui ne sont ni de l'énergie cinétique, ni de l'énergie potentielle.

$$E = E_c + E_p + U \quad 1-5$$

$$dE = dQ + dw \quad 1-6$$

A tout système, une fonction d'état appelée énergie interne U est associée. Au cours d'une transformation quelconque, la variation d'énergie interne U est égale à l'énergie échangée avec le système lorsque les variations d'énergies cinétique et potentielle sont négligeables.

$$dU = dQ + dw \quad 1-7$$

Ces trois grandeurs, E_c, E_p et U sont des différentielles exactes. Dans la suite de ce chapitre les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle

seront négligées. A cause des faibles vitesses et variations de hauteur mises en jeu.

B- Expression du premier principe dans un système fermé

Dans un système fermé, en l'absence de champ extérieur (électrique par exemple) l'énergie dE fournie par l'extérieur durant l'intervalle de temps dt est égale à la somme de la chaleur dQ , et du travail mécanique dw , échangés à travers les frontières du système.

$$dE = dQ + dw \quad 1-8$$

C- Dans un système ouvert

Pour un système ouvert, la variation d'énergie dE du système subit une transformation s'écrit:

$$dE = dQ + dw + \Delta H + \Delta E_p + \Delta E_c$$

Sachant que, la variation d'enthalpie ΔH du système, au cours de la transformation s'écrit [2]:

$$\Delta H = \sum dm.h \quad 1-9$$

1-1-6 Deuxième principe de la thermodynamique

Le second principe postule l'existence d'une fonction d'état S appelée entropie, que nous allons donner quelques notions générales sur cette dernière qui seront utiles ultérieurement pour la discussion de l'entropie de la phase adsorbée.

L'entropie S est une grandeur extensive d'un système, et pour les substances pures, on peut trouver les valeurs des entropies spécifiques (s) dans des tables thermodynamiques. Ces valeurs sont données par rapport à un état de référence arbitraire et dans le cas de l'eau, la référence (c'est-à-dire la valeur zéro) est prise pour le liquide saturé à 0°C .

Les propriétés d'une substance pure peuvent être présentées sur un diagramme température - entropie ($T - S$) Fig1-2.

Le diagramme ($T - S$) d'une substance pure est divisé par deux lignes pleines qui se rejoignent formant un dôme.

La ligne de gauche représente le liquide saturé, et celle de droite la vapeur saturée, entre les deux lignes c'est la région d'équilibre liquide - vapeur (solution biphasée).

Donc la variation d'entropie entre deux états A et B d'un système peut être calculée dans simplement le cas d'une transformation réversible.

$$S_A - S_B = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$$

Comme l'entropie est une fonction d'état, cette variation entre les états A et B sera la même pour n'importe quelle transformation se produisant entre ces deux états, réversible ou irréversible.

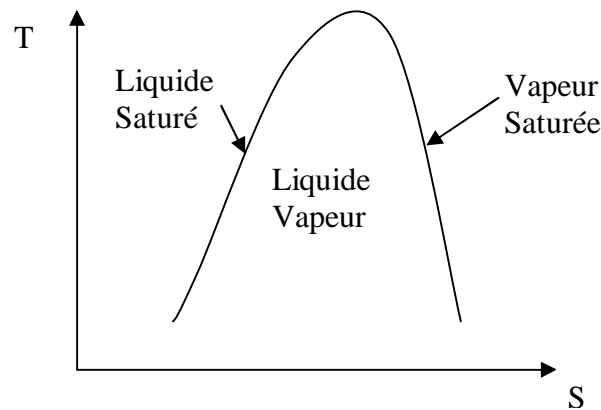


Fig 1-2 : diagramme entropie d'une substance pure

Donc la variation d'entropie (dS) peut être décomposée en deux parties :

Le flux d'entropie d_{es} dû aux échanges avec l'extérieur, et d_{is} la contribution due aux modifications intérieures du système, d_{is} n'est jamais négatif.

- $d_{is} = 0$ pour les processus réversibles.
- $d_{is} \neq 0$ pour les processus irréversibles.

$$dS = d_{es} + d_{is} \quad 1-10$$

$$d_{es} = \frac{dQ}{T} \quad 1-11$$

Puisque l'entropie est une fonction d'état, sa variation au cours d'un cycle est nulle. Donc l'entropie est définie par [3]:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} \quad 1-12$$

1-2 Fonctions principales de la thermodynamique

1-2-1 Equation de Gibbs

L'équation de Gibbs étudiée en cours de thermodynamique, relie la variation d'énergie d'un système quelconque aux variations d'entropie de volume, et de composition lors d'un échange réversible de chaleur, de travail et de matière sans pour autant être en équilibre chimique (la composition du système peut varier) cette équation s'écrit :

$$dU = TdS - pdv + \sum_i m_i dn_i \quad 1-13$$

Avec:

U: énergie interne du système (J).

S: Entropie du système (J/°K).

V: Volume du système (m^3).

n_i : Nombre de mole du composant i présent dans le système.

T: Température du système (°K).

P: Pression du système (Pa).

m_i : Potentiel chimique du composant i (J/mole).

L'équation (1-13) permet également d'exprimer les autres potentiels thermodynamiques pour l'enthalpie.

$$U = H + PV \Rightarrow dH = T.dS + V.dP + \sum_i m_i dn_i \quad 1-14$$

- Energie libre de Helmholtz:

$$F = U - TS$$

1-15

$$dF = -SdT - Pdv + \sum_i m_i dn_i$$

- Pour l'énergie libre de Gibbs:

$$G = H - TS \quad 1-16$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i m_i dn_i$$

Donc la forme intégrée de ces équations:

$$U = TS - PV + \sum_i m_i n_i \quad 1-17$$

$$H = TS + \sum_i m_i n_i \quad 1-18$$

$$G = \sum_i m_i n_i \quad 1-19$$

1-3 Quelques équations importantes

1-3-1 Equation de Gibbs Helmholtz

Cette équation peut-être déduite en combinant les équations (1-16);(1-18);(1-19)

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} \quad (d'après(1-16))$$

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} \quad d'après(1-18)et(1-19)$$

Appliquée à température constante aux variations des fonctions H et G cette relation s'écrit:

$$\Delta H = \Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{P,n_i} \quad 1-20$$

Ou peut l'écrire comme suit:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 1-21$$

1-3-2 Equation de Gibbs Duhem:

Cette équation est obtenue, en combinant la différentielle de la relation (1-19) et (1-16):

$$VdP - SdT - \sum_i n_i dm_i = 0 \quad 1-22$$

Cette équation est très utile, car elle permet de distinguer entre trois cas possibles d'étude de l'équilibre : isotherme, isobare et isostère.

Dans le cas de l'adsorption de l'adsorbat par l'adsorbant, notre intérêt se porte sur le comportement d'un seul constituant de la solution (l'adsorbat), qui peut se trouver dans trois états différents : liquide pure (l), gaz (g), ou adsorbée dans l'adsorbant(s).

1-4 Thermodynamique de l'adsorption

1-4-1 Relation de Clapeyron pour la transition phase adsorbée phase vapeur

On considère la phase adsorbée (s) comme un système à composant unique en équilibre avec le gaz non adsorbé (g).

Comme annoncé au début, l'état de ce système peut-être défini au moyen des variables T, P, n.

Où:

T est la température de l'adsorbant.

P est la pression de vapeur de l'adsorbat.

$n = \frac{n_s}{n_A}$ Est le rapport du nombre de moles adsorbées, aux nombres de moles adsorbantes (n_A est pris constante).

Soient, m_s, m_g , les potentiels chimiques respectivement de la phase adsorbée, et du gaz qui la surmonte.

L'équilibre entre ces deux phases exige l'égalité: $m_g = m_s$ c'est-à-dire que pour chaque espèce, le potentiel chimique est le même dans les deux phases.

Ainsi Gibbs a publié en 1876 le principe de phases, qui détermine le nombre maximal des variables intensives indépendantes, ou ce qu'on appelle le nombre de degré de liberté.

Ce nombre est nécessaire et suffisant pour spécifier l'état de chaque phase du système, mais il est insuffisant pour spécifier la composition de chaque phase.

En d'autres termes, le nombre de propriétés spécifiées pour le principe des phases est suffisant pour déterminer l'état intensif mais pas extensif du système.

Le principe des phases donne le nombre de degré de liberté selon la formule suivante:

$$F = 2 + C - P \quad 1-23$$

Où:

C: est le nombre de composant dans le système.

P: est le nombre de phase dans le système.

Si l'équilibre est déplacé en faisant varier les variables (T, P, n) on aura:

$$dm_G = dm_s$$

$$dm_s = \left(\frac{\partial m_s}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial m_s}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial m_s}{\partial n} \right)_{T,P} dn \quad 1-24$$

$$= -\bar{S}_s dT + \bar{V}_s dP + \left(\frac{\partial m_s}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

\bar{S}_s et \bar{V}_s Sont obtenues par différentiation de la relation (1-16).

Pour le gaz l'équation de Gibbs Duhem (1-22) fournit la relation:

$$n_G dm_G = -S_G dT + V_G dP$$

Ou bien:

$$dm_G = -S_G dT + V_G dP \quad 1-25$$

S_G et V_G Sont des quantités molaires moyennes $\left(S_G = \frac{S_G}{n_G} \text{ et } V_G = \frac{V_G}{n_G} \right)$

L'égalité $dm_G = dm_s$ devient:

$$-S_G dT + V_G dP = -\bar{S}_s dT + \bar{V}_s dP + \left(\frac{\partial m_s}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

Ou encore:

$$(V_G - \bar{V}_s) dP = (S_G - \bar{S}_s) dT - \left(\frac{\partial m_s}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

1-26

$$\Rightarrow (S_G - \bar{S}_s) dT - (V_G - \bar{V}_s) dP + \left(\frac{\partial m_s}{\partial n} \right)_{T,P} dn = 0$$

Cette équation est tout à fait générale puisque aucune hypothèse restrictive n'a été faite.

On peut d'autre part supposer que:

1°- Le volume d'une molécule de gaz adsorbé est négligeable devant le volume d'une molécule de la phase gazeuse:

$$(V_G - \bar{V}_S) \approx V_G \quad 1-27$$

2°- Le gaz est parfait:

$$V_G = \frac{RT}{P} \quad 1-28$$

Donc l'équation (1-26) devient:

$$(S_G - \bar{S}_S)dT - \frac{RT}{P}dP + \left(\frac{\partial m_s}{\partial n}\right)_{T,P} dn = 0 \quad 1-29$$

On peut déplacer l'équilibre de la phase adsorbée, en modifiant au moins deux des trois grandeurs: température, pression et quantité adsorbée.

Les trois cas particuliers qui nous intéressent sont ceux où une de ces grandeurs est maintenue constante, ces cas sont:

1-Déplacement de l'équilibre à température constante (Isothermes):

De l'équation (1-26) on obtient:

$$\frac{RT}{P}dP = \left(\frac{\partial m_s}{\partial n}\right)_{T,P} dn \quad 1-30$$

Ou encore:

$$RT \frac{\partial \ln P}{\partial n} = \left(\frac{\partial m_s}{\partial n}\right)_{T,P} \quad 1-31$$

Cette relation permet d'obtenir le potentiel chimique de la phase adsorbée à partir de la connaissance du réseau d'isothermes, ou d'obtenir la variation de la pression à partir d'une relation: $m_s = m_s(n)$ connue.

2- Déplacement de l'équilibre à pression constante (Isobares):

De (1-26), on obtient:

$$\left(\overline{S}_s - S_G\right)_p dT = \left(\frac{\partial m_s}{\partial n}\right)_{T,p} dn \quad 1-32$$

Ou bien:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\left(\overline{S}_s - S_G\right)_p}{\left(\frac{\partial m_s}{\partial n}\right)_{T,p}} \quad 1-33$$

Cette relation donne la variation d'entropie le long d'une isobare, en fonction de la température, une fois comme la relation: $m_s = m_s(n)$

A l'équilibre on a aussi:

$$\Delta H = T\Delta S$$

Et la relation (1-33) devient:

$$\frac{dn}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T \left(\frac{\partial m_s}{\partial n}\right)_{p,T}} \quad 1-34$$

Où ΔH est la chaleur latente d'adsorption.

3-Déplacement de l'équilibre à masse adsorbée constante (Isostères)

Toujours de l'équation (1-26), on obtient:

$$-S_G dT + V_G dP = -\overline{S}_s dT + \overline{V}_s dP \quad 1-35$$

En négligeant le volume molaire du gaz adsorbé et par (1-26) on a:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_n = \left(\frac{S_G - \overline{S}_s}{RT}\right) = \frac{h_G - \overline{h}_s}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad 1-36$$

La quantité $\Delta H = h_G - \overline{h}_s$ est couramment appelée chaleur isostérique d'adsorption.

La relation (1-36) est identique à l'équation de Clapeyron quand elle est appliquée à la transition de phase: phase adsorbée – phase vapeur.

1-5 Le modèle Semi empirique de Dubinin:

Ce modèle est basé sur une approche macroscopique du phénomène de l'adsorption introduite par POLANYI [4]. Approche purement thermodynamique ne faisant appel à aucune connaissance préalable de la structure moléculaire de l'adsorbant.

Définissons le potentiel d'adsorption réversible, et isotherme, comme étant le travail effectué par les forces d'adsorption, pour faire passer une molécule d'adsorbat de la phase gazeuse sous la pression P_0 , jusqu'à ce point sous la pression d'équilibre P à la température T .

Si on suppose que le gaz se comporte de manière idéale, que le film formé est incompressible et que la formation d'un liquide entraîne un travail négligeable, on peut écrire:

$$e = \Delta G_{adsorption} = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad 1-37$$

Soit q le rapport entre le volume adsorbé (w) et le volume maximal adsorbable (w_0) qui peut-être contenu dans l'adsorbat.

La théorie postule l'existence d'une fonction $f(\Delta G)$ indépendante de la température, appelée fonction caractéristique qui relie ΔG au taux de remplissage q [5].

On peut alors écrire:

$$q = f(\Delta G) \quad 1-38$$

Et:
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_w = 0 \quad 1-39$$

Dubinin et Coll [6] ont développé le concept du (remplissage en volume) lors de l'adsorption de gaz sur adsorbants microporeux. Cette théorie présente deux hypothèses principales:

- 1- les courbes caractéristiques de différents adsorbats sur le même adsorbant se correspondent, si l'on utilise un coefficient d'affinité b .

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_0}{P} = bf^{-1}(V) \quad 1-40$$

2-Dubinin propose de prendre comme fonction caractéristique:

$$q = \exp\left(\left[-\frac{K\Delta G^2}{b^2}\right]\right) \quad 1-41$$

Equation que l'on notera désormais, équation $D-R$ pour Dubinin-RADUSHKEVITCH.

L'équation $D-R$ a une origine empirique et prévoit une loi de distribution de RAYLEIGH de la forme:

$$f(\Delta G) = \frac{2K\Delta G}{b} \exp\left(-\frac{K\Delta G^2}{b^2}\right) \quad 1-42$$

$$\ln w = \ln w_0 - D \left[T \ln \frac{P_s}{P} \right]^2 \quad 1-43$$

Avec: $D = \frac{KR^2}{b^2}$

w_0 : Est le volume maximal adsorbable.

w : Est le volume d'adsorbat contenue dans l'adsorbant.

P_s ou P_0 : Est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'adsorbant T.

P : Est la pression de vapeur existant à l'interface Solide - Vapeur.

Les quantités w et w_0 sont reliées aux masses correspondantes par leurs masses volumiques r :

$$w = \frac{m(T, P)}{r(T)} \quad \text{Et} \quad w_0 = \frac{m_0(T)}{r_0(T)} \quad 1-44$$

Dubinin Suggère d'utiliser l'approximation suivante pour les valeurs de $r(T)$ et $r_0(T)$: [7]

- Pour une température inférieure à la température normale d'ébullition, la masse volumique est considérée comme égale à celle du liquide.
- Pour une température comprise entre la température normale d'ébullition et la température critique, la masse volumique (r) est obtenue en interpolant entre la masse volumique du liquide à la

température normale d'ébullition, et la masse volumique du liquide à la température critique prise égale à $\frac{m}{b}$, où:

- m est la masse molaire de l'adsorbat.
- b est la constante de l'équation de "VAN DER WALLS".

Récemment d'autres auteurs [8] ont proposé d'autres valeurs de $r(T)$ (Voir annexe 1).

On peut calculer la chaleur isothermique d'adsorption ΔH en différenciant l'équation (1-43) et à partir de la relation de CLAPEYRON:

$$\Delta H = -L(T) - RT \ln \frac{P_s}{P} - \frac{Ra}{2D} \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^{-1} \quad 1-45$$

Où:

$L(T)$: Est la chaleur latente d'évaporation de l'adsorbat à la température T .

a : Est le coefficient de dilatation de la phase adsorbée, calculé par:

$$a = \frac{d}{dT} (\ln m_0(T)) \quad 1-46$$

Une importante remarque doit être signalée:

- Quand la pression P tend vers la pression de vapeur saturante $P_0(P_s)$, la chaleur isothermique calculée par (1-45) diverge.

1-6 Entropie de la phase adsorbée

La représentation dans un diagramme (T, S) est très utile pour analyser un cycle de pompe à chaleur à adsorption solide suivant le second principe. Une telle analyse a été présentée par E .DAHOMÉ et F .MEUNIER [9] en prenant une formule de Dubinin, pour calculer l'entropie de la phase adsorbée.

Donc l'expression de l'entropie de la phase adsorbée est obtenue de l'équation: (1-36)

$$\overline{S}_s = S_G - \frac{\Delta H}{T} \quad \Delta H \neq 0 \quad 1-47$$

Elle peut-être évaluée, si on connaît la valeur de S_G et de ΔH à n et T donnés.

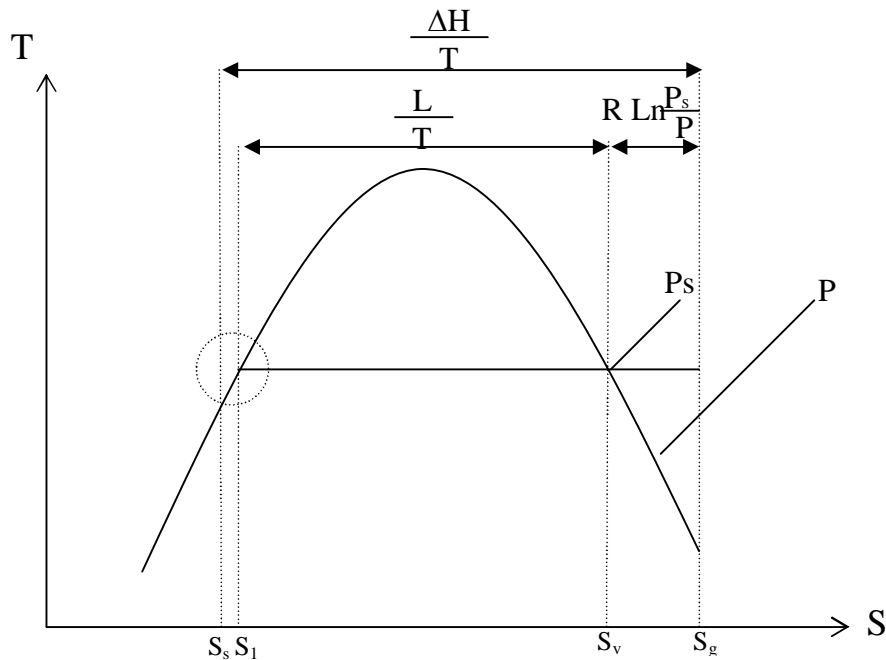


Fig1-3: Entropie de la phase adsorbée et du liquide pur

L'entropie de la phase adsorbée \bar{S}_s présente par rapport à l'entropie de liquide pur, une contribution négative puisque $L \ln \frac{P_s}{P}$, et une contribution positive $\left(R \ln \frac{P_s}{P} \right)$ comme on ne peut rien dire a priori sur le signe de: $\bar{S}_s - \bar{S}_l$ voir **Fig1-3**.

Si la référence est choisie comme étant celle du liquide à la température T et à la pression P_s , l'équilibre liquide - vapeur permet d'écrire:

$$S_l = S_g - \frac{L}{T} + R \ln \frac{P_s}{P}$$

$$\Rightarrow \bar{S}_s = S_l + \frac{L - \Delta H}{T} + R \ln \frac{P_s}{P} \quad 1-48$$

$$\bar{S}_s - S_l = \Delta S_{ads} = \frac{L - \Delta H}{T} + R \ln \frac{P_s}{P}$$

1-7 Considérations thermodynamiques sur la valeur de la chaleur spécifique de la phase adsorbée

Considérons la relation de Kirchhoff [10]

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta cp \quad 1-49$$

Où:

Δcp Est la variation de la chaleur spécifique lors d'un changement de phase nous avons:

$$\text{- à la l'interface liquide - gaz: } C_l = cp - \frac{\partial L}{\partial T} \quad 1-50$$

$$\text{- à la l'interface adsorbée - gaz: } C_s = cp - \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \quad 1-51$$

$$\text{D'où on peut déduire: } C_s - C_l = -\frac{\partial(\Delta H - L)}{\partial T} \quad 1-52$$

- Si à n constant ΔH varie avec T comme L, on a:

$$\frac{\partial(\Delta H - L)}{\partial T} = 0 \Rightarrow C_s = C_l$$

- Si à n constant ΔH est indépendante de la température, nous avons:

$$C_s = cp \text{ (d'après 1-51)}$$

Chapitre 2: THEORIE D'ADSORPTION

Introduction

L'adsorption est un phénomène physique très répandu. Les adsorbants sont utilisés dans de nombreux domaines comme celui de la séparation des gaz. Répûtes pour leurs propriétés de stockage, on les retrouve aussi dans les réservoirs de carburants, pour piéger les vapeurs d'hydrocarbures. Ils sont plus marginalement utilisés dans les pompes à chaleur à adsorption.

2-1 Définition de l'adsorption

C'est la fixation de molécules spécifiques à la surface des pores internes de certains matériaux poreux, ce matériau s'appelle l'adsorbant, les molécules fixées (adsorbées) constituent l'adsorbat. Les liaisons qui sont à l'origine de l'adsorption relient les molécules à la surface des pores : Elles sont du types forces de Vander Waals. Deux forces différentes sont observées:

- Des forces attractives de courte portée en $\frac{1}{r^6}$.
- Des forces répulsives en $\frac{1}{r^{12}}$.

Où : r représente la distance entre molécules.

C'est grâce à la présence des forces répulsives que les nuages électroniques des molécules d'adsorbant et d'adsorbat ne peuvent s'interpénétrer c'est pourquoi l'adsorption n'est pas une réaction chimique.

L'adsorption dans un lit d'adsorbant peut se décrire comme suit:

Le gaz pénètre entre les grains, puis par la diffusion ou convection éventuellement dans les pores de transports, il entre enfin dans les micropores uniquement par diffusion cette fois où la densité de molécules d'adsorbat est beaucoup plus importante qu'en phase gazeuse ce qui correspond au changement de phase de l'adsorption.

La quantité de molécules adsorbées sous forme vapeur varie avec la température et la pression de vapeur du gaz adsorbable.

2-2 Equation d'état d'adsorption

L'adsorption est un phénomène diversifié, la quantité adsorbée varie en fonction de la pression et de la température. L'équation d'état appelée isotherme d'adsorption est une équation qui relie à l'équilibre la masse adsorbée par unité de masse d'adsorbant m , la pression P et la température T de l'adsorbant elle vérifie:

$$f(T, P, m) = 0 \quad 2-1$$

De très nombreux modèles existent pour décrire ces isothermes d'adsorption, ils utilisent des paramètres ajustables plus nombreux sont les paramètres meilleur est l'ajustement du modèle avec les isothermes expérimentales; on présente quelques uns de ces modèles:

- Modèle à un paramètre

La loi de Henry s'appuie sur la relation qui relie, à faible concentration de la phase gazeuse.

$$m = \frac{K}{RT} P \quad 2-2$$

Où : R est constante de gaz parfait
 K constante de Henry

- Modèle à trois paramètres

L'approche de Dubinin [1] suppose que l'adsorption se fait en volume. L'isotherme s'exprime de la manière suivante:

$$w = w_0 \exp \left(-D \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^n \right) \quad 2-3$$

Où:

n est un paramètre ajustable et pouvant appartenir à l'ensemble des nombres rationnels positifs. Mais il est généralement posé égal à 2 ce qui réduit le nombre de paramètre de 3 à 2.

w_0 : Représente la masse maximale adsorbable par unité de masse d'adsorbant

D : caractéristique de l'adsorbant.

P_s : La pression de vapeur saturante du gaz adsorbable à la température T .

L'approche de Langmuir [2] suppose que l'adsorption a lieu en couches mono moléculaires.

2-3 Adsorption en couche mono moléculaire

Dans ce type d'adsorption on distingue:

- **Adsorption mobile:** plusieurs équations ont été proposées dont on peut citer:

* Equation de VOLMER:

$$P = K \frac{q}{1-q} \exp\left(\frac{q}{1-q}\right) \quad 2-4$$

* Equation de Vander Waals

$$P = K \frac{q}{1-q} \exp\left(\frac{q}{1-q} - \frac{2aq}{s_0 RT}\right) \quad 2-5$$

* Equation de Kiselev

$$P = \frac{q}{k_1(1-q)(1+k_n q)} \quad 2-6$$

Où:

P: Pression d'équilibre d'adsorption.

K: Constante.

q : Fraction de la surface recouverte.

s₀ : Surface minimale exigée par chaque molécule.

a : Positif dans le cas d'une attraction, négatif dans le cas d'une répulsion.

K₁ : Constante d'équilibre égale à : $\frac{q_1}{q_0 P}$.

q₁ : Fraction de la surface occupée.

q₀ : Fraction de la surface libre.

P: Pression de la vapeur.

Adsorption localisée

Langmuir propose le premier un modèle de ce type susceptible d'un traitement statistique ou cinétique. L'équation d'une isotherme s'écrit :

$$P = K \frac{q}{1-q} \quad 2-7$$

Elle se caractérise par une tendance plus au moins rapide à la saturation ($q \rightarrow 1$).

De leur coté Fowler et Gyggenheim ont étudié l'adsorption mono moléculaire localisée en introduisant les interactions entre les molécules adsorbées sous la forme d'une énergie $-\frac{2w}{Z}$. Ils ont proposé comme équation:

$$P = K \frac{q}{1-q} \left[\frac{2-2q}{b+1-2q} \right] \quad 2-8$$

$$\text{Avec: } b = \left[1 - 4q(1-q) \left(1 - \exp\left(-\frac{2w}{ZRT}\right) \right) \right]^{1/2}$$

Z : Nombre des sites les plus proches qui entourent un site donné
 w : Energie négatif dans le cas d'une attraction.

2-4 Chaleur isostérique d'adsorption

La chaleur dégagée au cours d'un processus d'adsorption est appelée chaleur isostérique d'adsorption notée ΔH .

Elle s'écrit comme une fonction de la température et de la teneur.
 Elle est obtenue à partir de l'équation de Clapeyron.

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_m = \frac{-\Delta H}{RT^2}$$

Dans un diagramme de Clapeyron $\left(\ln P, \frac{-1}{T} \right)$.

ΔH : Est déterminée à partir de la pente des isostères. L'équation 2-3 peut se mettre sous la forme :

$$m(P,T) = r(T)w_0 \exp \left[-D \left(T \log \frac{P_s}{P} \right)^n \right] \quad 2-9$$

Où $m(P,T)$ est la masse d'adsorbat contenue dans l'adsorbant à la température T et à la pression P.

$$m(P,T) = r(T)w \quad 2-10$$

$r(T)$ Est la masse volumique de l'adsorbat prise égale à celle du liquide à la même température.

L'application de l'équation de Clapeyron à l'équilibre phase adsorbée - gaz et au liquide - gaz, permet d'écrire :

$$\Delta H = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_m \quad 2-11$$

$$L = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P_s}{\partial T} \right)_m \quad 2-12$$

La dérivation de l'équation 2-9 écrite sous la forme:

$$\ln \frac{m(P,T)}{w_0} - \ln r(T) = -D \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^n$$

Donne pour m (P, T) constante (Isostère)

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dT} \ln r(T) &= -DnT^{n-1} \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^n - DT^n n \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^{n-1} \left[\frac{d \ln P_s}{dT} - \frac{d \ln P}{dT} \right] \\ &= -Dn \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^{n-1} \left[\ln \frac{P_s}{P} + T \frac{d \ln P_s}{dT} - T \frac{d \ln P}{dT} \right] \end{aligned}$$

Posons $a = -\frac{d}{dT} \ln r(T)$ et en tenant compte de 2-11 et 2-12 on a:

$$\begin{aligned} a &= -Dn \left(T \ln \frac{P_s}{P} \right)^{n-1} \left[\ln \frac{P_s}{P} - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{L}{RT} \right] \\ \Delta H &= L + RT \ln \frac{P_s}{P} + \frac{aRT}{Dn} \left[T \ln \frac{P_s}{P} \right]^{1-n} \end{aligned} \quad 2-13$$

Où : a est le coefficient de dilatation thermique de la phase adsorbée assimilée au liquide.

Dans l'approximation de l'équation D-R (Dubinin et Radushkevich), on se limite à $n=2$ donc :

$$\Delta H = L + RT \ln \frac{P_s}{P} + \frac{Ra}{2D} \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^{-1} \quad 2-14$$

2-5 Pompes à chaleur et description des différents cycles.

2-5-1 L'effet de pompe à chaleur

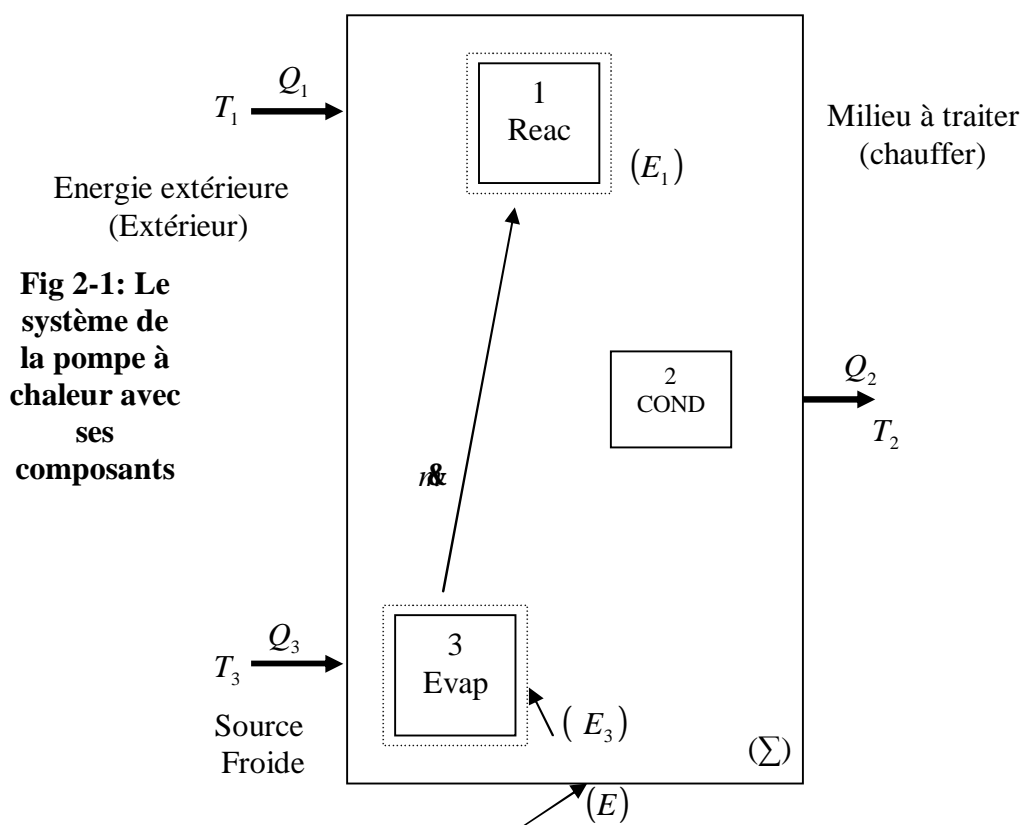
La pompe à chaleur est un système thermodynamique qui permet de convertir de la chaleur disponible à un niveau de température T_1 en chaleur à un autre niveau de température T_2 avec une très faible dégradation d'énergie (Fig2-1).

Dans le cas où l'énergie extérieure Q_1 est fournie à un niveau de température T_1 supérieur à T_2 , on parle d'un cycle direct de pompe à chaleur et la chaleur récupérée est égale à :

$$Q_2 = (COA)Q_1$$

COA est le coefficient d'amplification, il dépend :

- Des niveaux de températures auxquels le cycle direct fonctionne ($T_{\max}, T_{ads}, T_c, T_{ev}$).
- Du couple utilisé.
- Des différentes récupérations de chaleurs internes au cycle, en utilisant des cycles à double ou multiple effet.



Dans le cas où l'énergie thermique disponible (énergie extérieure) est fournie au système à un niveau de température T_1 inférieur à T_2 , on parle du cycle inverse et la pompe à chaleur est un thermo transformateur.

L'énergie Q_2 récupérée au niveau T_2 est alors égale à : $Q_2 = Q_1 h$.
Où : h est appelé le coefficient de revalorisation.

Nous retiendrons tout au long de ce travail en matière de chaleur, d'entropie, de puissance et de masse échangées entre le système et le milieu extérieur les signes suivants :

- Les quantités fournies au système (Σ) sont comptées positivement dans les bilans.
- Les quantités récupérées du système (Σ) par le milieu extérieur sont comptées négativement.

Le système (Σ) est composé de trois éléments d'échange d'énergie et de matière (Fig2-1) :

1 : Réacteur ; 2 : condenseur ; 3 : évaporateur

On appellera « frontière du système » : La surface de contrôle (E) à travers laquelle il y a échange de chaleur et de matière avec le milieu extérieur.

La même convention de signe sera valable lorsque nous voudrons établir le bilan de chaque composant du système (Σ). A titre d'exemple, la matière m cédée par l'évaporateur 3 est fournie au réacteur 1 n'apparaît pas aux bilans du système (Σ), mais elle est comptée négativement par rapport à la surface de contrôle (E_3) et elle est comptée positivement par rapport à la surface de contrôle (E_1). Et nous appellerons :

- **Milieu à traiter** : ou milieu à chauffer, le réservoir de chaleur qui est couplé à notre système au niveau de la température T_2 . La chaleur est récupérée du système à l'intérieur du fluide caloporteur qui fournit ensuite au milieu à chauffer la puissance calorifique globale. Cette puissance est utilisée au calcul du rendement énergétique, c'est-à-dire du coefficient d'amplification global (COA).

- **Source froide** : Le réservoir de chaleur qui cède de l'énergie thermique à l'évaporateur. La source froide fonctionne à un niveau faible de température T_3 , et la chaleur associée Q_3 est fournie au système (Σ) à l'intermédiaire du fluide primaire. La chaleur Q_3 correspond à la puissance frigorifique globale qui sert à calculer, combinée à la chaleur Q_1 , le COP thermodynamique.

- **Energie extérieure** : L'apport énergétique fourni au niveau de la température T_1 , le réservoir de chaleur correspondant est alors une source auxiliaire.

2-6 Présentation des différents cycles idéaux

- Discussion d'un cas type

Au cours du déroulement d'un cycle théorique de pompe à chaleur, l'évolution du système constitué par l'adsorbant et l'adsorbat (du couple utilisé), peut-être tracée sur un diagramme (P -T) comme sur la (Fig2-1), car l'équilibre est divariant.

Le cycle est constitué de deux isostères, reliées entre elles par deux isobares correspondant aux pressions pour lesquelles se produisent les transformations de phase de l'adsorbat. Ce cycle peut-être parcouru de deux manières différentes :

- Cycle direct (a-b-c-d-a) : Dans ce cas l'évolution du cycle suit le sens des aiguilles d'une montre (Fig2-2).

-Cycle inverse (a-d-c-b-a) : Dans ce cas l'évolution du cycle suit le sens inverse au sens des aiguilles d'une montre. Les machines suivant ces cycles sont appelées thermo transformateurs [3].

2-6-1 Cycle direct simple effet

Nous allons décrire le cycle direct à simple effet (un adsorbant (Réacteur)). En partant du point a, et nous allons regarder au cours des transformations successives les échanges de chaleur et de masse au niveau de l'adsorbant.

Dans ce cas le milieu extérieur sera constitué aussi bien des sources extérieures de chaleur que des autres composants (évaporateur et condenseur).

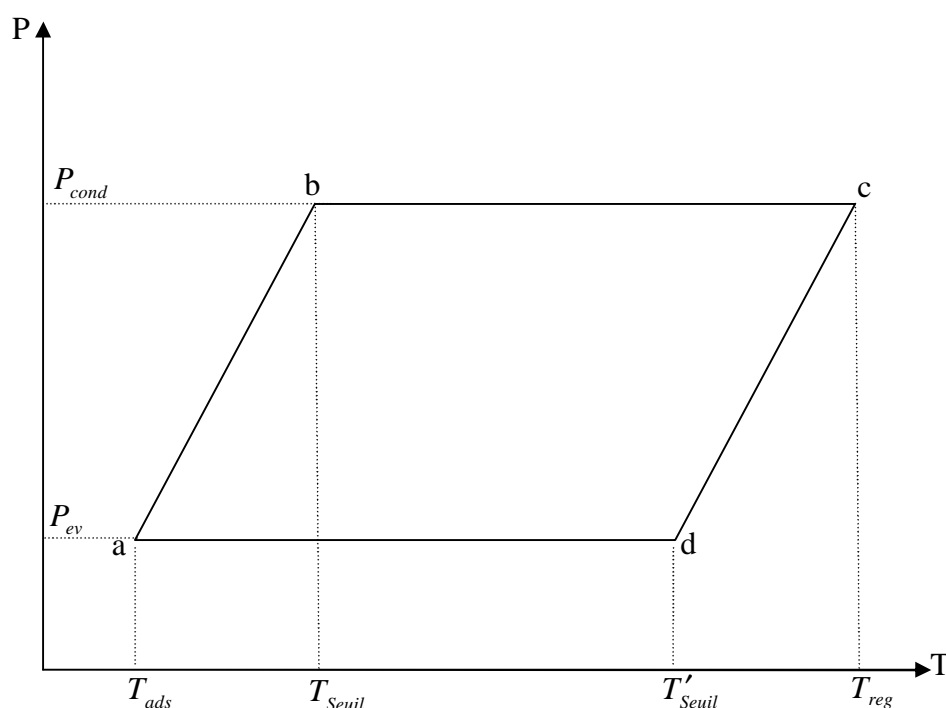


Fig2-2: Cycle théorique simple effet.

Le cycle est constitué de deux chemins isothermiques (a - b) et (c - d), et de deux chemins isobares (b - c) et (d - a).

Il est décrit par un ensemble de quatre températures ($T_{ads}, T_{cond}, T_{ev}, T_{reg}$) où : T_{ads} et T_{reg} représentent la température de l'adsorbant, T_{cond} la température du condenseur, et T_{ev} la température de l'évaporateur.

Pendant les deux phases (a-b) et (b-c), le lit d'adsorbant est chauffé, et pendant les phases (c-d) et (d-a) il est refroidi.

Pour un cycle frigorifique le froid est extrait à l'évaporateur pendant la phase (d - a), qui représente la phase de production de froid.

Pour un cycle de production de chaleur, la chaleur est extraite au condenseur pendant la phase (b - c), et pendant la phase de refroidissement de l'adsorbeur phases (c - d) et (d - a).

Ce cycle très simple ne permet qu'une production discontinue de froid. Il est décrit comme suit.

Phase (a - b) : chauffage isostérique de l'adsorbeur (Fig2-2)

Pendant cette étape, l'adsorbant échange avec le milieu extérieur uniquement de la chaleur ($+Q_{ab}$), positive, puisque c'est une transformation endothermique, la masse de l'adsorbat restant constante. La chaleur s'écrit :

$$Q_{ab} = e_a (T_{Seuil} - T_{ads}) \quad 2-15$$

Où:

e_a : Est l'équivalent en adsorbat de l'adsorbant dans l'état a.

T_{Seuil} : Est appelée température seuil à laquelle la condensation commence.

T_{ads} : Est appelée température de fin d'adsorption.

L'augmentation de pression suit une exponentielle par rapport à la température, passant de P_{ev} à P_{cond} .

Au cours de cette étape, l'adsorbant se trouve avec son maximum d'adsorbat dans le cycle.

Phase (b-c) : chauffage isobare

Pendant cette étape l'adsorbant échange avec le milieu extérieur de la chaleur ($+Q_{bc}$) avec une source à la température T_{reg} et de la matière (-dm) avec un puits à la température T_{cond} .

La masse d'adsorbat contenue dans l'adsorbant diminue avec l'augmentation de la température du fait de la désorption.

La chaleur est positive puisque la transformation est endothermique, et elle est composée de deux termes correspondant à une chaleur sensible (de l'adsorbant), et à une chaleur latente (de désorption).

Dans la contribution chaleur sensible, nous avons trois parts :

- Chaleur sensible de l'adsorbant.
- Chaleur sensible de l'adsorbat adsorbée.

- Chaleur sensible de l'échangeur comprenant le fluide caloporteur.

$$Q_{bc} = e_b(T)(T_{reg} - T_{Seuil}) + \int_b^c \Delta H(T).dm(T) \quad 2-16$$

Où:

$e_b(T)$: Est l'équivalent en adsorbat de l'adsorbant à la pression P_{cond} et température T.

$\Delta H(T)$: Est la variation spécifique d'enthalpie au cours de l'adsorption (fonction de la température de l'adsorbant).

$dm(T)$: Est la variation de la masse désorbée au cours de l'adsorption (fonction de la température de l'adsorbant).

Pendant cette étape, pour une quantité unitaire de chaleur échangée l'élévation en température sera plus faible que dans l'étape antérieure (a - b) à cause de la chaleur d'adsorption.

La pression est constante tout au long de cette étape (P_{cond}), et correspond à une température de vapeur saturante (T_{cond}) pour l'adsorbat pur (cette pression est imposée à l'interface adsorbant -adsorbat par le condenseur).

L'adsorbant s'appauvrit au cours de cette étape et au point c, l'adsorbant se trouve avec le minimum d'adsorbat adsorbée.

La chaleur échangée au condenseur (Q_{cond}) est égale à la chaleur dégagée par la condensation d'une masse Δm de l'adsorbat, plus la chaleur pour faire refroidir la vapeur d'adsorbat de la température T à laquelle elle est désorbée, jusqu'à la température T_{cond} :

$$Q_{cond} = L_{cond}\Delta m + \int_{T_b}^{T_c} |cp(T) - cp(T_{cond})| dm(T) \quad 2-17$$

L_{cond} : est la chaleur latente de l'adsorbat à la température du condenseur (T_{cond}).

$cp(T)$: est la chaleur spécifique de la vapeur à la température (T) de l'adsorbant.

$cp(T_{cond})$: est la chaleur spécifique de la vapeur à la température du condenseur (T_{cond}).

Comme on peut procéder cette phase par un schéma (Voir Fig2-3), qui explique quand la vanne V_1 est ouverte c'est-à-dire que l'adsorbant et condenseur, sont en communication. Cette phase de désorption du lit d'adsorbant et de condensation dans le condenseur est isobare.

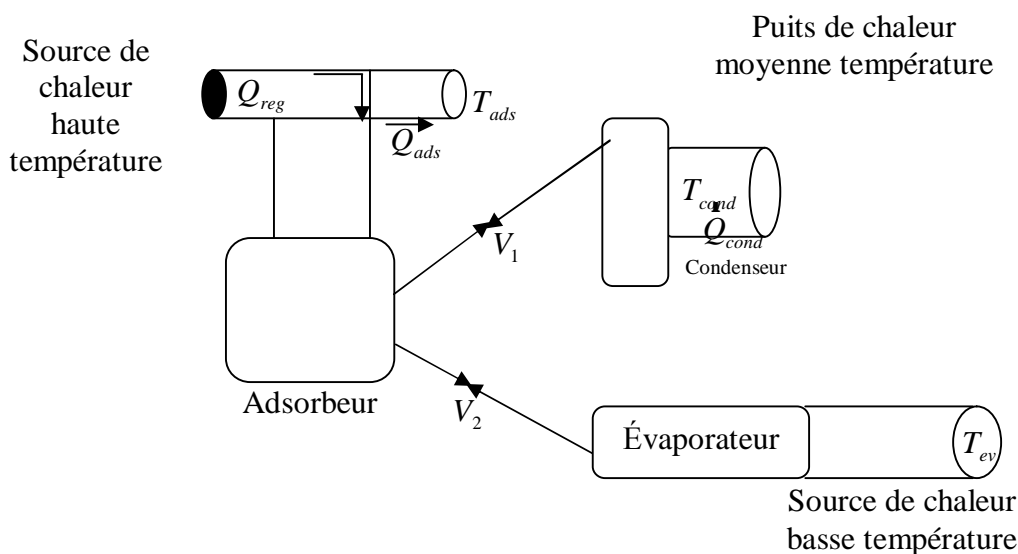


Fig2-3: Description d'une PAC fonctionnant selon un cycle à simple effet. (Intermittent)

Phase (c – d): Refroidissement isothermique.

Comme l'adsorbent a atteint la température maximale T_{reg} fixée pour le cycle, le chauffage est arrêté.

La communication entre adsorbent et condenseur est interrompue en fermant la V_1 . La température de l'adsorbent diminue grâce à une boucle froide, la pression et la température de l'adsorbent baissent jusqu'à atteindre la pression imposée par l'évaporateur.

Pendant cette étape, l'adsorbent n'échange que de la chaleur ($-Q_{cd}$) avec le milieu extérieur à la température T_{ads} .

Cette chaleur est négative puisque c'est une transformation exothermique. Cette chaleur ne comporte que de la chaleur sensible. Due au refroidissement de l'adsorbent.

$$Q_{cd} = e_c (T'_{Seuil} - T_{reg}) \quad 2-18$$

Où : e_c est l'équivalent en adsorbent de l'adsorbent dans son état de fin de désorption (e_c est une constante).

T'_{Seuil} : est appelée température seuil d'adsorption à laquelle l'évaporation commence.

On note que la chaleur isothermique échangée lors du chauffage Q_{ads} est supérieure à la chaleur échangée lors du refroidissement Q_{cd} .

Phase (d-a) : refroidissement isobare (Fig2-2, Fig2-3) :

Au point d la vanne V_2 est ouverte, elle met en communication adsorbeur et évaporateur. Le fluide frigorigène évaporé dans l'évaporateur migre vers l'adsorbeur où il est adsorbé. Ce mécanisme dégage de la chaleur qui est évacuée pendant la phase de refroidissement. La teneur d'adsorbant dans le lit d'adsorbant augmente jusqu'à atteindre la teneur initiale, cette phase est isobare.

Pendant cette phase, la solution échange avec le milieu extérieur de la chaleur ($-Q_{da}$) avec un puits à la température T_{ads} , et de la masse (dm) avec un évaporateur à la température T_{ev} .

La chaleur est négative puisque c'est une transformation exothermique, et est composée de deux termes correspondant à une chaleur sensible de l'adsorbant, et à une chaleur latente (d'adsorption).

$$Q_{da} = e_{p_{ev}(T)}(T_{ads} - T_{Seuil}) + \int_d^a \Delta H(T).dm(T) \quad 2-19$$

Où : $e_{p_{ev}(T)}$ est l'équivalent en adsorbant de la solution à la pression P_{ev} et à la température T.

La solution s'enrichit au cours de cette étape, et au point a l'adsorbant se trouve avec le maximum d'adsorbant adsorbé.

La chaleur échangée à l'évaporateur Q_{ev} est égale à la chaleur extraite par l'évaporation d'une masse Δm de l'adsorbant à la température T_{ev} , moins la chaleur sensible correspondant au refroidissement du fluide frigorigène condensé à la température T_{cond} , jusqu'à la température d'évaporation T_{ev} .

$$Q_{ev} = L(T_{ev}).\Delta m - (T_{cond} - T_{ev}).\Delta m \quad 2-20$$

Où :

$L(T_{ev})$: est la chaleur de vaporisation du fluide frigorigène à la température imposée à l'évaporateur T_{ev} .

On note que dans le cas étudié, dans le cycle direct, la pression imposée au condenseur est supérieure à celle imposée à l'évaporateur.

$$P_{cond} \mathbf{f} P_{ev}$$

La masse du fluide frigorigène totale évaporé (Δm) est égale à la quantité du fluide frigorigène condensé à l'étape (b - c), nous l'appelons masse d'adsorbat cyclé, qui est donnée par la variation du taux de remplissage de l'adsorbant entre les deux isostères. Cette variation est la même entre les points b et c (désorption) et les points d et a (adsorption).

2-6-2 Cycle inverse à simple effet

Dans le cas des machines fonctionnant suivant un cycle inverse à simple effet, le cycle peut être décrit tout comme pour le cas de pompe à chaleur à cycle direct à l'aide de la (Fig2-2).

La différence entre ces deux cycles est donnée par l'inversion des niveaux de températures relatives du condenseur et de l'évaporateur. Il en résulte que :

$$T_{cond} > T_{ev}$$

Le cycle suit alors le parcours (a-d-c-b-a) s'inversant par rapport au cycle direct, déjà décrit.

Un thermo transformateur étant destiné à produire de la chaleur à haute température à partir de chaleur à moyenne température, on définit le coefficient de revalorisation CR par :

$$CR = \frac{Q_{ads}}{Q_{cd} + Q_{ba} + Q_{cond}} \quad 2 - 21$$

2-7 Les coefficients de performances

Pendant les phases (a-b-c), l'adsorbant reçoit la quantité de chaleur Q_{reg} appelée chaleur de régénération

$$Q_{reg} = Q_{ab} + Q_{bc}$$

Pendant les phases (c-d-a), l'adsorbant cède la quantité de chaleur Q_{ads} appelée chaleur d'adsorption

$$Q_{ads} = Q_{cd} + Q_{da}$$

$$\text{La masse cyclée est: } \Delta m = m_{ads}(e_a - e_c) \quad 2 - 22$$

Où :

m_{ads} : est la masse totale d'adsorbant dans l'installation.

e_a : est la teneur au point a.

e_c : est la teneur au point c.

La quantité de chaleur extraite au condenseur pendant la phase (b-c) est $Q_{cond}(\Delta m)$.

La quantité de chaleur apportée à l'évaporateur pendant la phase (d-a) pour l'évaporation est $Q_{ev}(\Delta m)$.

Pour l'effet frigorifique, le coefficient opérationnel de performance du cycle intermittent est défini par :

$$COP = \frac{Q_{ev}(\Delta m)}{Q_{a-c}} \quad 2-23$$

La puissance spécifique de production de froid ou bien la puissance de production de froid par unité de masse d'adsorbant est :

$$PPF = \frac{Q_{ev}(\Delta m)}{m_{ads} \cdot t_c} \quad 2-24$$

Où t_c est le temps du cycle.

Pour l'effet pompe à chaleur, le coefficient opérationnel d'amplification du cycle intermittent est défini par :

$$COA = \frac{Q_{c-a} + Q_{cond}(\Delta m)}{Q_{a-c}} \quad 2-25$$

Et la puissance de production de chaleur est :

$$PPC = \frac{Q_{c-a} + Q_{cond}(\Delta m)}{m_{ads} \cdot t_c} \quad 2-18$$

2-8 Définition du COP de Carnot

Soit comme système une machine réversible idéale qui échange avec l'extérieur au cours d'un cycle uniquement de la chaleur dQ_{ads} , dQ_{reg} , dQ_{ev} et dQ_{cond} avec quatre réservoirs de chaleur, chaque réservoir étant à température constante respectivement T_{ads} , T_{reg} , T_{ev} , T_{cond} . Cette machine est schématiquement représentée par la Fig2-4.

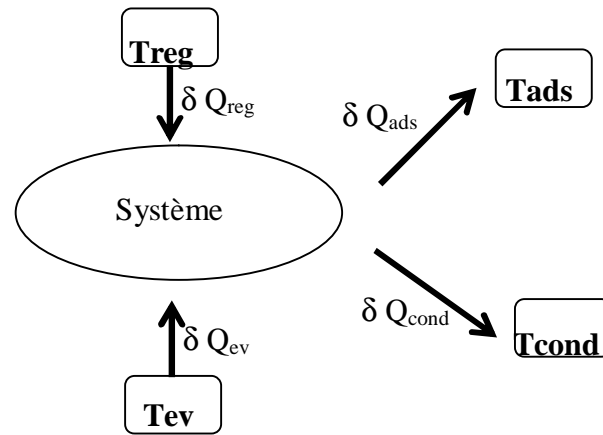


Fig2-4 : schéma d'une machine quadritherme idéale

Dans le cas d'une machine frigorifique ou d'une pompe à chaleur, les chaleurs dQ_{ads} et dQ_{cond} sont comptées négativement car extraites du système tandis que dQ_{reg} , dQ_{ev} sont comptées positivement car fournies au système.

Le premier et deuxième principe de la thermodynamique appliqué au système fermé cyclique s'écrivent :

$$Q_{ads} + Q_{reg} + Q_{ev} + Q_{cond} = 0$$

$$\frac{Q_{ads}}{T_{ads}} + \frac{Q_{reg}}{T_{reg}} + \frac{Q_{cond}}{T_{cond}} + \frac{Q_{ev}}{T_{ev}} + \Delta_i S = 0$$

Supposant que cette machine quadritherme peut-être le résultat du couplage entre deux machines dithermes qui fonctionnent suivant un cycle de Carnot, l'une entre les températures T_{reg} , T_{ads} et l'autre entre T_{cond} et T_{ev} . La première étant un moteur thermique qui produit un travail que la deuxième utilise (Voir Fig2-5, 2-6), alors $\Delta_i S = 0$, car le cycle est réversible et le système s'écrit :

$$\sum \oint dQ = Q_{ads} + Q_{reg} + Q_{ev} + Q_{cond} = 0 \quad 2-27$$

$$\sum \oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_{ads}}{T_{ads}} + \frac{Q_{reg}}{T_{reg}} + \frac{Q_{ev}}{T_{ev}} + \frac{Q_{cond}}{T_{cond}} = 0 \quad 2-28$$

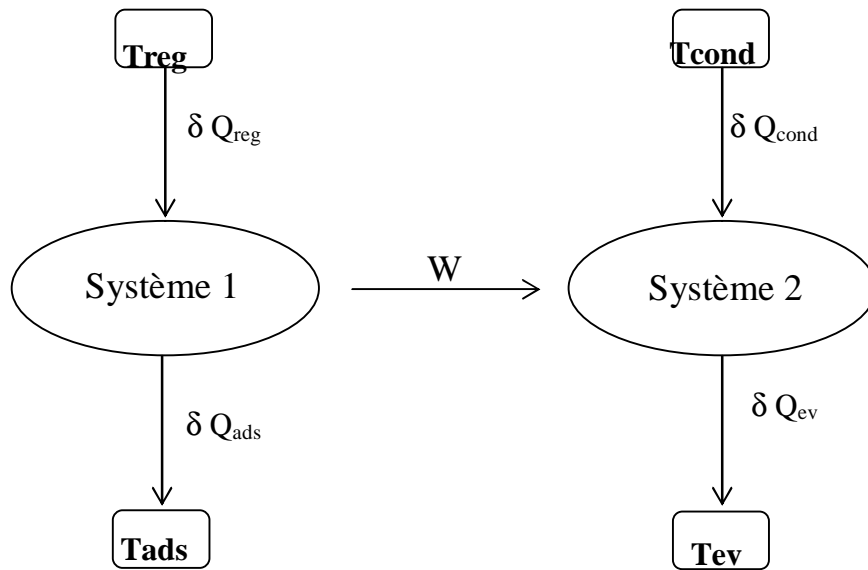


Fig2-5: Dissociation de la machine quadritherme en deux machines dithermes

Si la machine quadritherme est réversible, les deux machines dithermes le sont aussi, ce qui conduit à écrire le premier, et deuxième principe de la thermodynamique, appliqués à chaque système, comme suit :

$$Q_{reg} + Q_{ads} = Q \quad 2-29$$

$$\frac{Q_{reg}}{T_{reg}} + \frac{Q_{ads}}{T_{ads}} = 0 \quad 2-30$$

$$Q_{cond} + Q_{ev} = -w \quad 2-31$$

$$\frac{Q_{cond}}{T_{cond}} + \frac{Q_{ev}}{T_{ev}} = 0 \quad 2-32$$

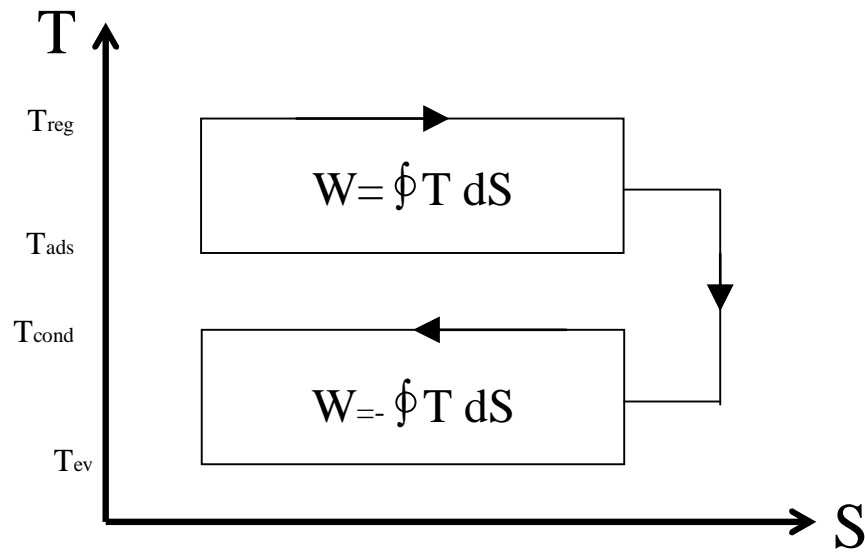


Fig2-6 : Machine quadritherme idéale obtenue par le couplage de deux machines de Carnot fonctionnant entre les quatre températures caractéristiques du cycle intermittent.

Les rendements thermodynamiques de la machine quadritherme sont définis comme suit :

Réfrigération : Dans ce cas c'est le froid produit à basse température qui nous intéresse :

$$COP = \frac{\text{Chaleur extraite à basse température } T_{ev}}{\text{Chaleur fournie à haute température } T_{reg}}$$

$$(COP)_C = \frac{Q_{ev}}{Q_{reg}} = h(COP)_m \quad 2-33$$

Avec h : le rendement de Carnot pour le moteur thermique qui convertit la chaleur en travail s'écrit :

$$h = \frac{w}{Q_{reg}} = 1 - \frac{T_{ads}}{T_{reg}} \quad 2-34$$

Tandis que le coefficient de performance pour un réfrigérateur fonctionnant à partir d'énergie mécanique selon un cycle de Carnot s'écrit :

$$(COP)_m = \frac{Q_{ev}}{w} = \frac{1}{\frac{T_{cond}}{T_{ev}} - 1} \quad 2-35$$

$$\text{Donc: } (COP)_C = h(COP)_m = \frac{1 - \frac{T_{ads}}{T_{reg}}}{\frac{T_{cond}}{T_{ev}} - 1} \quad 2-36$$

Pompe à chaleur :

Dans ce cas c'est la chaleur produite aux températures intermédiaires qui nous intéresse :

$$COA = -\frac{(Q_{cond} + Q_{ads})}{Q_{reg}}$$

Où: COA coefficient d'amplification de chaleur qui compte tenue de (2-19) donne :

$$\begin{aligned} (COA)_C &= 1 + (COP)_C \\ &= 1 + \frac{1 - \frac{T_{ads}}{T_{reg}}}{\frac{T_{cond}}{T_{ev}} - 1} \end{aligned} \quad 2-37$$

2-9 Cycle direct à double effet

On sait bien qu'une pompe à chaleur se compose d'un (ou de plusieurs) adsorbent(s) contenant l'adsorbant (échangeur de chaleur), relié alternativement à un condenseur et à un évaporateur. Chacun est couplé à une boucle thermique chaude ou froide.

Le transfert de chaleur s'effectue à partir des fluides Caloporteurs. Nous avons vu qu'au cours d'un cycle intermittent la production du froid est discontinue. Donc l'emploi de deux adsorbent, permet une production quasi continue de froid. Pour augmenter le COP, une astuce consiste à récupérer, en fin de chauffage une partie de chaleur de l'adsorbent le plus chaud pour la transférer vers l'adsorbent le plus froid. L'adsorbent est donc pré chauffé gratuitement.

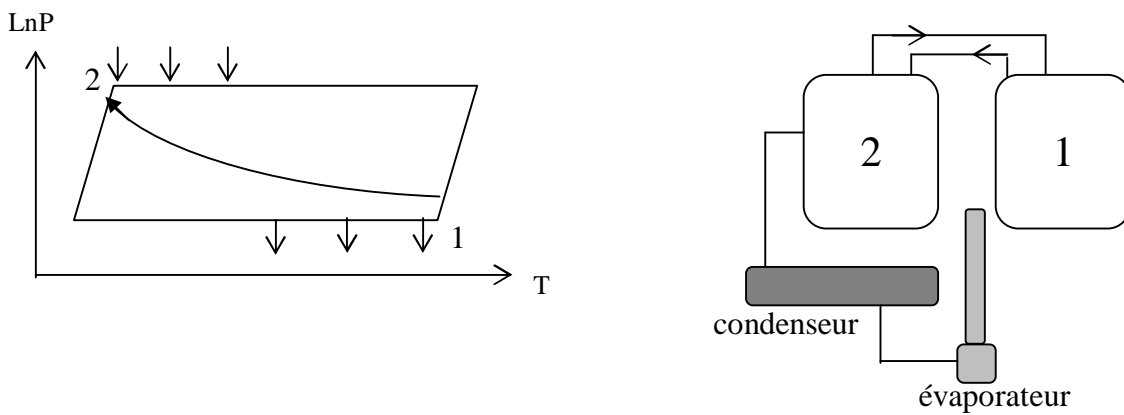
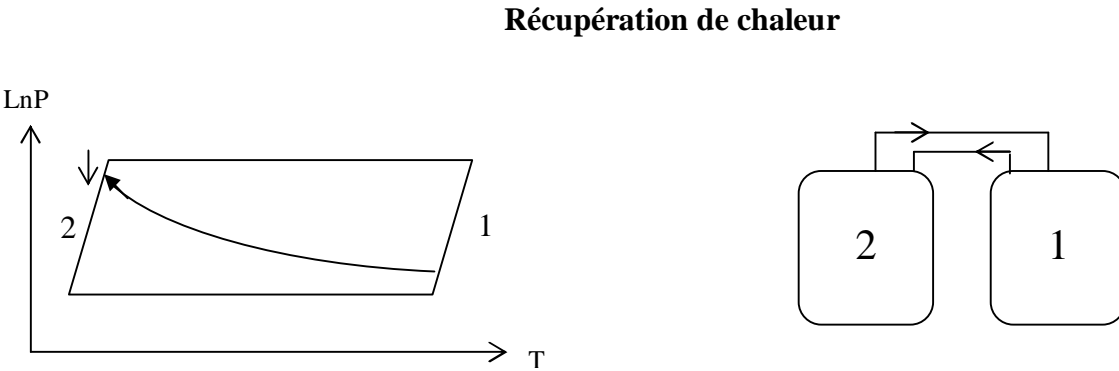
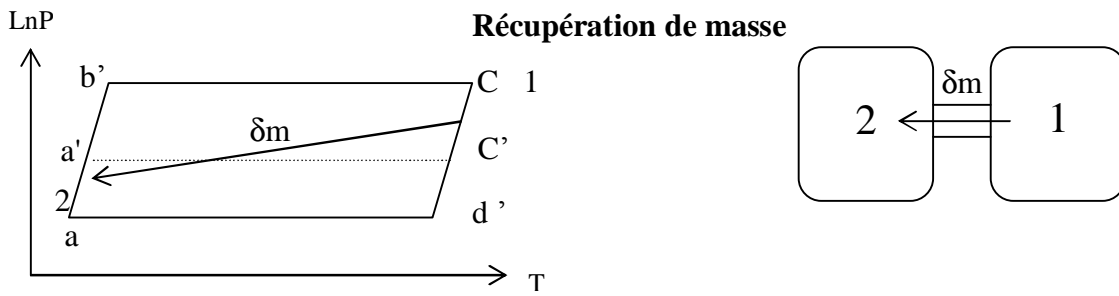
La quantité de chaleur Q_{reg} , apportée par la source chaude haute température est diminuée d'autant, et le COP est augmenté [4].

Une autre astuce, pour augmenter le COP consiste en une récupération de masse [5] en fin de phase de chauffage.

L'adsorbeur1, le plus chaud, est à la pression la plus élevée du cycle $P(T_{cond})$, Tandis que l'adsorbeur2, le plus froid, est à la pression la plus basse du cycle $P(T_{ev})$.

L'ouverture d'une vanne entre les deux adsorbeurs permet un transfert de masse d'un adsorbeur vers l'autre.

L'adsorbeur1 à haute pression cède de la vapeur à l'adsorbeur2 à basse pression qui la récupère. L'adsorbeur1 qui était en phase de désorption se vide d'avantage, tandis que l'adsorbeur2, qui était en phase d'adsorption se remplit d'avantage (Voir Fig 2-7).



Complément de chauffage et de refroidissement

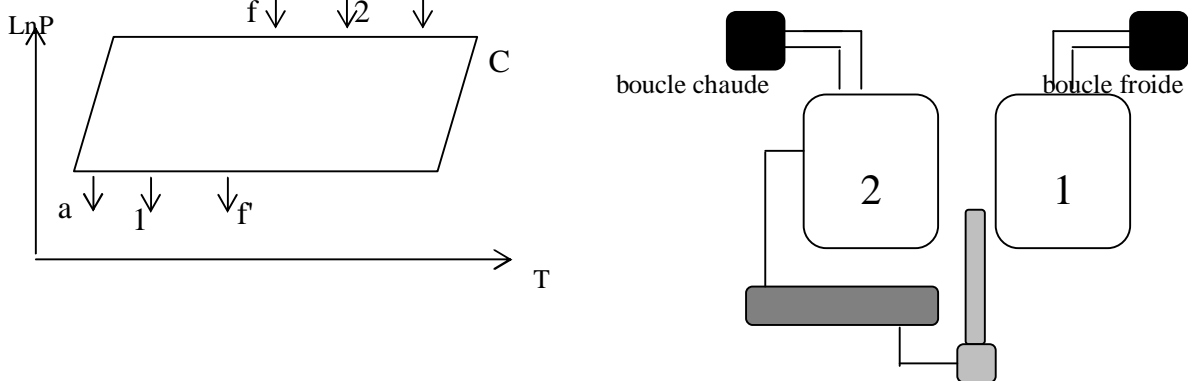


Fig2-7: Description du cycle a deux adsorbeurs avec récupération de masse et de chaleur

A- Description du cycle

Au début de ce cycle, l'adsorbeur1 est à la température T_{reg} la plus élevée du cycle et à la pression $P(T_{cond})$ la plus élevée du cycle. L'adsorbeur2 est à la température T_{ads} , et à la pression $P(T_{ev})$ la plus basse du cycle.

Phase1: Récupération de masse entre les deux adsorbeurs :

Les deux adsorbeurs sont mis en communication pour le transfert de vapeur au moyen d'une vanne ouverte.

Un transfert de masse s'effectue entre les deux adsorbeurs, de l'adsorbeur le plus vide (l'adsorbeur1 chaud et à haute pression) vers l'adsorbeur le plus plein (l'adsorbeur2 froid et à basse pression). Le transfert s'arrête quand la pression dans les deux adsorbeurs est identique. La vanne de récupération de masse est alors fermée, la masse transférée par unité de masse d'adsorbant est dm .

Phase2: Récupération de chaleur de l'adsorbeur1 vers l'adsorbeur2 (Fig 2-7) :

Les deux adsorbeurs sont mis en communication thermique par l'intermédiaire du fluide caloporteur. L'adsorbeur1 cède sa chaleur au fluide caloporteur qui la transporte vers l'adsorbeur2 pour la lui céder. L'adsorbeur1 est refroidi isostériquement, tandis que l'adsorbeur2 est préchauffé isostériquement. Quand la pression dans l'adsorbeur1 atteint la pression fixée par l'évaporateur $P(T_{ev})$, l'adsorbeur1 est mis en communication avec l'évaporateur, et la phase d'évaporation - adsorption commence.

Dans le même temps, quand la pression dans l'adsorbeur2 atteint la pression fixée par le condenseur $P(T_{cond})$. L'adsorbeur2 est mis en communication avec le condenseur et la phase de désorption - condensation commence. La récupération de chaleur s'achève quand les deux adsorbeurs atteignent la même température.

Phase3: Complément de chauffage et de refroidissement (Fig2-7) :

l'adsorbeur1 est connecté à la boucle de refroidissement pour achever la phase d'évaporation - adsorption. L'adsorbeur2 est connecté à la boucle de chauffage pour terminer la phase de désorption - condensation. Cette phase s'arrête quand l'adsorbeur1 atteint la température T_{ads} et l'adsorbeur2 la température T_{reg} .

Phase4:Récupération de masse de l'adsorbeur2 vers l'adsorbeur1 :

Cette phase se déroule de manière analogue à la phase 1, le comportement des deux adsorbeurs est inversé.

Phase5:Récupération de chaleur de l'adsorbeur2 vers l'adsorbeur1 :

Cette phase se déroule de manière analogue à la phase2, le comportement des adsorbeurs est inversé.

Phase6: Complément de chauffage et de refroidissement :

Cette phase aussi se déroule de manière identique à la phase3 seulement le comportement des deux adsorbeurs est inversé.

B- Coefficient de performances

Pendant la phase de complément de chauffage, l'adsorbeur reçoit la quantité de chaleur.

$$Q_{reg} = Q_{f-c}$$

Pendant la phase de complément de refroidissement, l'adsorbeur cède la quantité de chaleur.

$$Q_{ads} = Q_{f'-a}$$

La masse cyclée par chaque adsorbeur est:

$$\Delta m + dm = \frac{M_{ads}}{2}(e_a - e_c) + dm$$

Où:

dm : est la masse cyclée au cours de la récupération de masse.

Δm : est la masse cyclée au cours du cycle de base.

M_{ads} : est la masse totale d'adsorbant mise en jeu dans les deux adsorbeurs.

La quantité de chaleur extraite au condenseur pendant la phase (b - c) est $Q_{cond}(\Delta m + dm)$. La quantité de chaleur apportée à l'évaporateur pendant la phase (d - a) pour l'évaporation est $Q_{ev}(\Delta m + dm)$.

Pour l'effet frigorifique, le coefficient opérationnel de performance devient:

$$COP = \frac{Q_{ev}(dm + \Delta m)}{Q_{f-c}} \quad 2-38$$

La puissance spécifique de production de froid:

$$PPF = \frac{Q_{ev}(\Delta m + dm)}{M_{ads} \frac{t_c}{2}} \quad 2-39$$

Pour l'effet pompe à chaleur, le coefficient opérationnel d'amplification devient:

$$COA = \frac{Q_{f'-a} + Q_{cond}(\Delta m + dm)}{Q_{f-c}} \quad 2-40$$

La puissance de production de chaleur:

$$PPC = \frac{Q_{f'-a} + Q_{cond}(\Delta m + dm)}{M_{ads} \frac{t_c}{2}} \quad 2-41$$

Chapitre 3:

DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

Introduction:

Plusieurs phénomènes favorisent l'émergence des systèmes à sorption car le protocole de Montréal, interdit la fabrication de gaz Chlorofluorocarbones (CFC) accusés de porter préjudice à la couche d'ozone.

Aussi le développement des activités humaine, et industrielle est à l'origine d'un accroissement des émissions de gaz CO_2 hydrocarbures, oxyde d'azote, méthane, CFC réputés à effet de serre.

Donc pour cela la conjonction de ces deux éléments engage les industries du froid et leurs partenaires à mener des actions de recherche pour remplacer les systèmes à compression de vapeur.

Les filières à sorption solide présentent de nombreux avantages pour la production du froid, elles utilisent plusieurs couples adsorbants - adsorbats.

Chaque couple a des caractéristiques permettant la mise en œuvre d'application particulière.

3-1 Choix du couple charbon actif méthanol:

Le choix de ce couple est lié à l'objectif fixé. En effet compte tenu des études [1], il semble que ce couple soit bien adapté, car il peut produire du froid à des températures allant jusqu'à $-20C^\circ$, donc ce type de machine peut-être utilisé pour la congélation de produits alimentaires et des produits pharmaceutiques.

Nejib Douss[2] a utilisé ce couple pour une étude expérimentale du cycle intermittent, le type de charbon actif utilisé est l'acticarbone AC35 commercialisé par la société C.E.C.A dont voici quelques caractéristiques physico-chimiques:

3-1-1 Caractéristiques des charbons actifs

Les charbons actifs sont adsorbants poreux. Ils diffèrent substantiellement dans leurs propriétés des autres adsorbants poreux par les caractéristiques suivantes:

- Les charbons actifs contiennent en général toutes les variétés de pores (les macro pores, pores de transition ou intermédiaires, et les micropores).
- Les propriétés d'adsorption des CA sont associées à leurs structures poreuses c'est-à-dire que les plus petits pores jouent le rôle principal dans l'adsorption [3].
- origine: charbon de bois de pin.
- Constituant: charbon de bois filé et activé à 950°C en présence de vapeur d'eau.
- Diamètre moyen des pores: 23°A

$$Cp_{ch} = 0,84\text{ à }0,921 \text{ kJ / kg.}^\circ\text{k}$$

$$Ph : 9$$

3-1-2 Caractéristiques physico-chimique du méthanol

- Cp_{meth} varie avec la température.
- Température critique: 240°C.
- Pression critique: 78.5atm.
- Température d'ébullition normale: 65,15°C

3-2 Présentation de l'installation expérimentale

3-2-1 Introduction

Le couple charbon actif méthanol ne peut pas être régénéré à des températures excédant 150°C à cause de l'instabilité du méthanol qui se

décompose. Ceci ne permet pas d'envisager un cycle fonctionnant avec une récupération de chaleur exigeant des températures de régénération beaucoup plus élevées.

C'est pour cette raison que Nejjib Douss a réalisé la machine fonctionnant avec un seul adsorbent, il est dit cycle à simple effet ou cycle intermittent.

3-2-2 Vue d'ensemble

Cette installation a été conçue pour permettre l'étude thermique des différents éléments du système, dans le cas d'un cycle de pompe à chaleur à simple effet.

Il s'agit d'une maquette de laboratoire qui a été fortement instrumentée pour permettre la réalisation de mesures et de bilans fiables.

Cette installation comprend: Fig3-1

- Un adsorbent à charbon actif.
- Un condenseur.
- Un évaporateur.
- Un échangeur huile - eau pour le refroidissement
- Un cyclone.
- Quatre boucles thermiques connectées à chacun des échangeurs.
- Des capteurs de mesures (température, pression, débit).
- Des vannes manuelles et électropneumatiques.

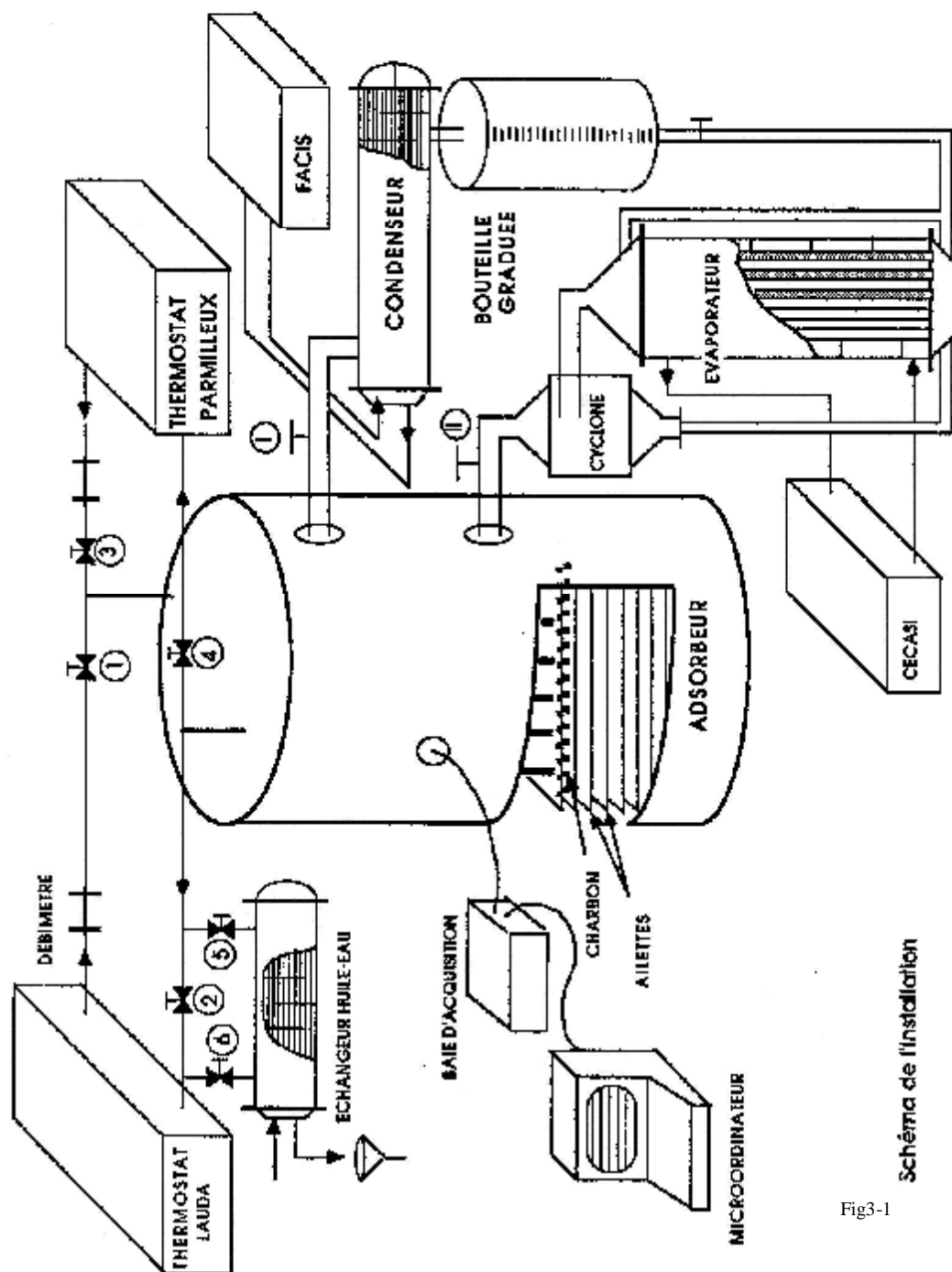


Schéma de l'installation

Fig3-1

3-2-3 Caractéristiques techniques des différents composants de l'installation

1- L'adsorbeur à charbon actif

L'adsorbeur à charbon actif est constitué d'une virole en acier inoxydable de diamètre 550mm, de longueur 880mm et d'épaisseur 3mm. Soudée à un fond bombé, formant une enceinte (cuve) (Fig3-2, 3-3). A l'intérieur de la cuve est enfermé un échangeur de chaleur solidaire d'une bride plate, au travers de laquelle passent les tubes entrée et sortie du fluide caloporteur, l'étanchéité entre la bride plate et la virole est assurée par un joint torique, la fixation étant faite par des vis à griffe.

L'enceinte est isolée thermiquement de l'extérieur par deux couches de laine de roche d'épaisseur 40mm, recouverte d'une couche d'armaflex de 15mm d'épaisseur.

Elle possède quatre brides normalisées, disposées le long d'une de ses génératrices:

- Deux brides sont utilisées pour la sortie des sondes de température.
- Deux brides servent au passage de la vapeur du fluide frigorigène entre l'adsorbeur et les autres échangeurs (condenseur et évaporateur).
- L'échangeur de chaleur est du type "BATTERIE DE TUBES Ailette", en cuivre (**Fig3-4**) et comporte 231 ailettes rectangulaires de dimension 320mm*240mm, d'épaisseur 0.15mm et espacées de 2.5mm. Les ailettes sont traversées par un faisceau de six tubes rectilignes de longueur 680mm, et de diamètre extérieur 16mm. Les six tubes sont reliés à deux collecteurs (entrée, sortie) de diamètre intérieur 40mm. La surface totale d'échange du côté charbon actif, est de 32.5m² alors qu'elle est de 1.64m² du côté huile.

Le charbon actif utilisé dans cet adsorbent est du type AC-35, commercialisé par la "C.E.C.A". 12.5kg de charbon, sous forme de grains cylindriques de 3.5mm de longueur moyenne et de 1.8mm de diamètre moyen, sont distribués entre les ailettes de l'échangeur et retenus à l'aide d'un grillage en acier inoxydable.

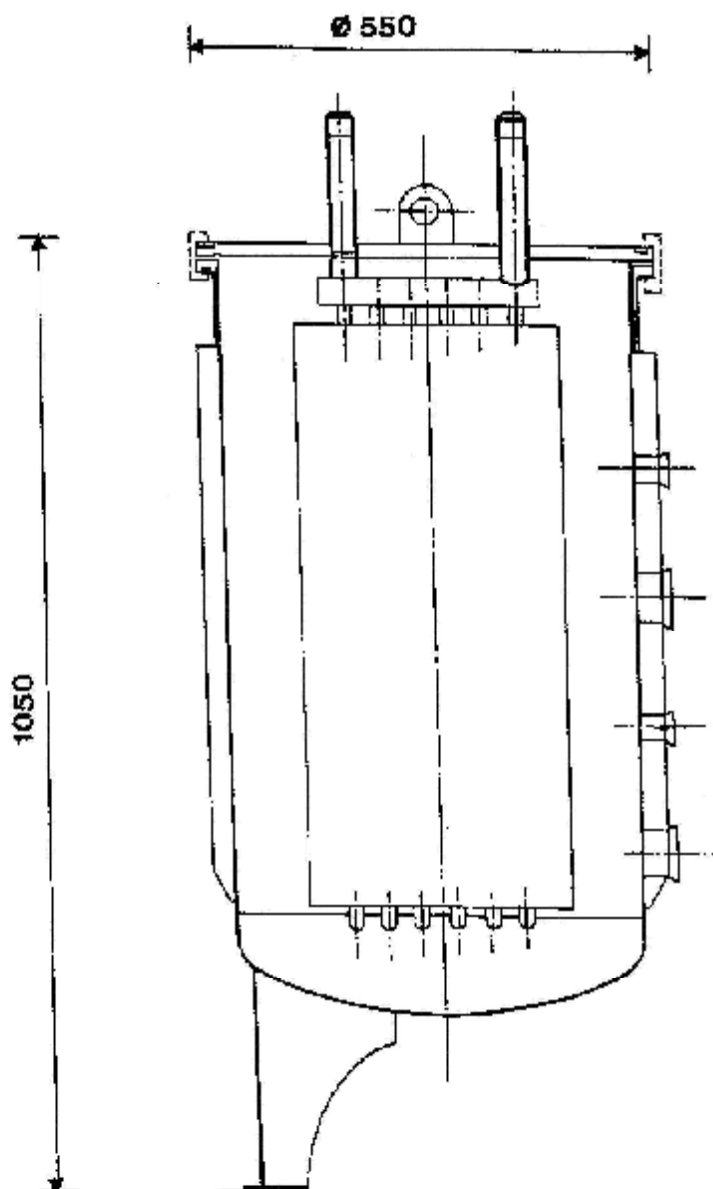


Figure 3-2: Schéma de l'adsorbent .

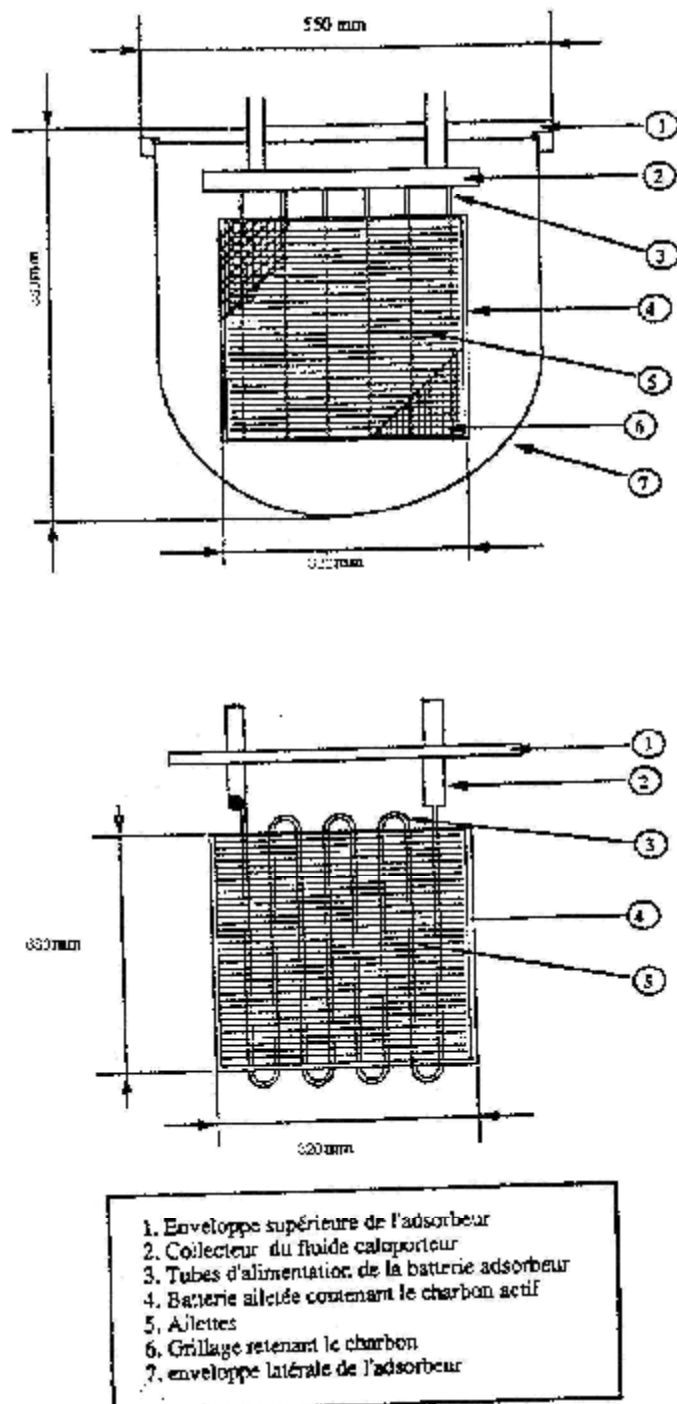


Figure 3-3: Schéma d'un adsorbent à charbon actif

2- Le condenseur:

Il est de type "tubes et calandre" il est constitué d'un faisceau de 82 tubes rectilignes en cuivre. Les diamètres intérieur et extérieur de ces tubes sont 5.35mm et 6.35mm.

Le fluide Caloporteur circule dans les tubes, tandis que le fluide frigorigène se condense à l'extérieur de ces tubes. La surface d'échange offerte à l'extérieur des tubes est de 1.05m². Le poids est de 14kg.

Des brides normalisées ont été montées sur les extrémités supérieures de l'échangeur.

- L'une sert au raccordement avec l'adsorbent pour le passage de la vapeur.
- L'autre est utilisée pour un capteur de pression.

3- L'évaporateur:

Il est de type "Coaxial" à deux spires. Il est constitué d'un faisceau de 16 tubes en cuivre de diamètres intérieur 11.3mm et extérieur 12.7mm.

Ces 16 tubes sont centrés à l'intérieur d'un gros tube en cuivre de diamètres intérieur 73mm et extérieur 75mm.

Le fluide frigorigène (le méthanol) s'évapore à l'intérieur des tubes alors que le fluide Caloporteur circule à l'extérieur de ces derniers. La surface totale d'échange offerte à l'évaporation à l'intérieur des tubes est de 2.5m².

4- Le cyclone:

Pour un fonctionnement à des fortes puissances frigorifiques, l'utilisation d'un cyclone est indispensable, afin d'empêcher l'entraînement de méthanol liquide en dehors de l'évaporateur.

Placé entre l'évaporateur et l'adsorbent, le cyclone permet l'extraction des fines gouttelettes de liquide entraînées dans la vapeur du méthanol provenant de l'évaporateur. La vapeur de méthanol est dirigée vers adsorbent alors que le liquide retourne à l'évaporateur **Fig3-4**.

Le passage direct du méthanol liquide, de l'évaporateur à l'adsorbent est très pénalisant pour les performances du cycle.

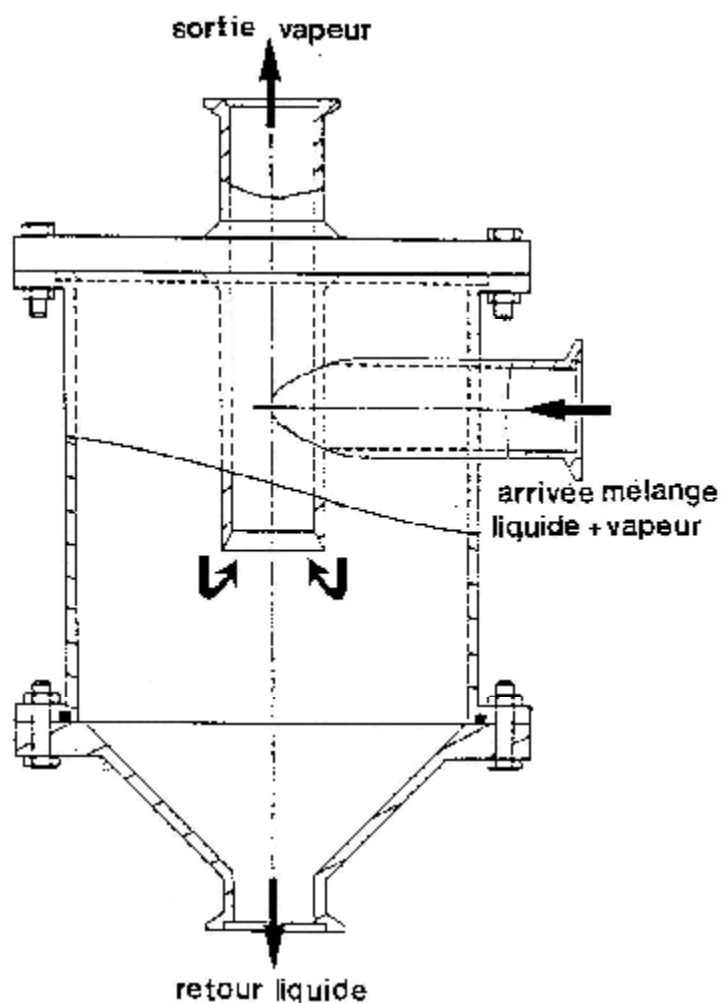


Figure 3-4: Le cyclone.

5- Les quatre boucles thermiques connectées aux échangeurs :

a- Boucles thermiques haute -température

La source chaude haute température de la pompe à chaleur est destinée à fournir la chaleur à l'adsorbeur.

Deux thermostats de puissances Calorifiques différentes permettant de chauffer jusqu'à 300°C.

-Un thermostat de marque "PARMILLEUX". Le chauffage est effectué par des résistances électriques 380v, qui sont émergées dans un réservoir d'huile minérale. La circulation du fluide Caloporteur est assurée par une pompe centrifuge, immergée dans le réservoir d'huile thermostat.

-Un thermostat de marque LAUDA .Le chauffage est effectué par des résistances électriques immergées dans une cuve de capacité 25l.

Ce thermostat est associé à un échangeur de chaleur huile- eau type "YONG", ayant une surface totale d'échange de 1,7m² pour assurer le refroidissement de l'adsorbeur.

Le fluide caloporteur utilisé dans ces deux thermostats est une huile minérale de type "SERIOLA". Elle peut-être chauffée jusqu'à 300°C. Ses caractéristiques sont présentées dans l'annexe1.

La circulation du fluide caloporteur entre les thermostats et l'adsorbeur est commandée par des vannes pneumatiques.

b- Boucle thermique moyenne température :

Un thermostat de marque "FACIS" est utilisé pour refroidir le condenseur.

c- Boucle thermique basse température :

Une source chaude à basse température est destinée à maintenir l'évaporateur à une température constante et réglable. Le chauffage est assuré par une résistance électrique immergée dans le bain.

De l'eau glycolée est utilisée comme fluide caloporteur, afin de pouvoir fonctionner à une température d'évaporation allant jusqu'à -20°C. Sa circulation est assurée par une pompe centrifuge aspirante refoulante.

La masse de fluide frigorigène (méthanol cyclé) s'effectue par l'intermédiaire d'une ampoule graduée en verre.

3-3 Cycle intermittent charbon actif- méthanol :

- Description du cycle intermittent théorique à adsorption (charbon actif - méthanol) :

Le cycle intermittent théorique est constitué de deux chemins iso stériques, et de deux chemins isobares, sur le réseau d'isostères correspondant (**Fig3-5**). Il y a quatre phases, pendant lesquelles le charbon actif s'échauffe (phases (a - b) et (b - c)), puis se refroidit (phases (c - d) et (d - a)).

Pendant toutes les phases, le charbon est couplé thermiquement avec les sources extérieures de chaleur, alors qu'il est couplé aux échangeurs à interface liquide -vapeur pendant les phases (b - c) et (d - a).

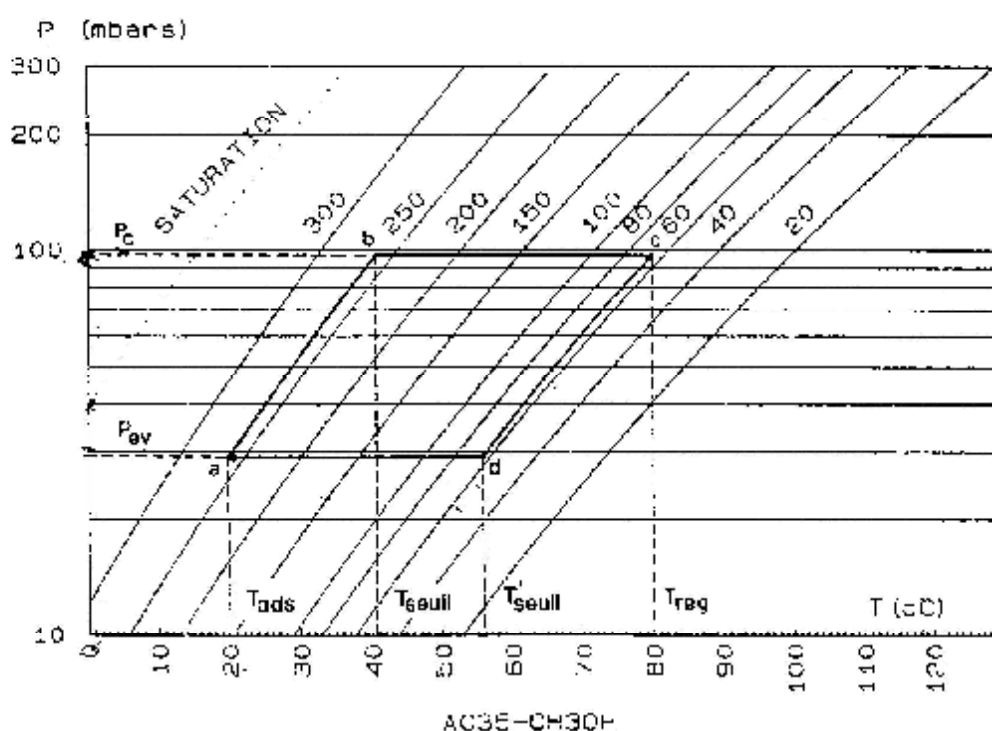


Figure 3-5: Cycle théorique de pompe à chaleur à adsorption solide, dans le diagramme isotherme du couple charbon actif AC35 - méthanol.

Phase (a - b): Chauffage isostérique :

Au début du cycle, le charbon se trouve au point a (état initial), ensuite sous l'effet du chauffage appliqué à partir de la source chaude, il suit un chemin isostérique (a - b), caractérisé par une teneur constante en méthanol du charbon actif. Pendant le chauffage, la pression dans l'adsorbueur augmente jusqu'à atteindre la pression fixée par le condenseur. Au point b la condensation commence, elle permet aux vapeurs de méthanol désorbées de se condenser dans un échangeur. La température du point b est appelée T_{Seuil} : C'est la température à laquelle la condensation commence.

Phase (b - c): désorption – condensation :

Ils mettent en communication l'adsorbueur avec le condenseur, en ouvrant la vanne V_1 . En continuant le chauffage jusqu'à atteindre la température maximale T_{reg} fixée pour le cycle (point c).

La condensation entraîne la diminution de la teneur en méthanol du charbon et se termine au point c. Elle est caractérisée par l'isobare $P_c(b - c)$,

déterminée à partir de la température du fluide caloporteur imposée au condenseur.

La masse du méthanol condensée pendant cette phase est:

$$\Delta m(\text{en kg}) = M_{ch}(e_a - e_c)$$

Où:

M_{ch} : Est la masse de charbon dans l'adsorbeur (en kg).

e_a : Est la teneur en méthanol par kg de charbon au début du cycle, en kg de méthanol par kg de charbon.

e_c : Est la teneur en méthanol du charbon au point c à la fin du chauffage, en kg de méthanol par kg de charbon.

Phase (c - d): Refroidissement isostérique :

Une fois la température T_{reg} atteinte par le charbon. Ils arrêtent le chauffage, en fermant la communication de vapeur entre l'adsorbeur et le condenseur, et ils couplent l'adsorbeur à la source intermédiaire de chaleur pour le refroidir. La pression, et la température du charbon diminuent sous l'effet de refroidissement en suivant le chemin isostérique (c - d). Au moment où la pression atteint celle fixée par l'évaporateur (point d), l'évaporation commence, la température du point d est appelée T_{seuil} .

Phase (d - a): Evaporation – Adsorption :

Ils mettent en communication l'adsorbeur avec l'évaporateur, en ouvrant la vanne V_2 . En se refroidissant, le charbon adsorbe les vapeurs de méthanol provenant de l'évaporateur, en suivant une isobare $P_{ev}(d - a)$ déterminée à partir de la température du fluide caloporteur imposée à l'évaporateur. Au point a, l'adsorption se termine, la température de ce point est appelée T_{ads} .

La production de froid se produit uniquement pendant cette phase. C'est pour cette raison que ce type de cycle s'appelle cycle intermittent, car il y'a intermittence de la production de froid. La production de chaleur se fait de manière quasi-continue pendant les phases de désorption – condensation, grâce à la chaleur latente de condensation, et d'adsorption - évaporation grâce à la chaleur d'adsorption rejetée par l'adsorbeur.

La masse de méthanol cyclée ou bien le condensât:

$$\Delta m = M_{ch}(e_a - e_c)$$

Constitue un stock potentiel de froid.

La quantité de froid produite est:

$$Q_{ev} = \Delta m [L(T_{ev}) - C_{p_{meth}} (T_{cond} - T_{ev})]$$

Où:

$L(T_{ev})$: Est la chaleur latente de vaporisation du méthanol à la température d'évaporation T_{ev} . (Voir l'annexe 1)

$C_{p_{meth}}$: Est la chaleur spécifique à pression constante du méthanol liquide.

T_{cond} : Est la température de condensation.

En effet, le condensât se trouvant à la température T_{cond} passe dans l'évaporateur qui s'échauffe car T_{cond} est supérieure à T_{ev} .

Les différentes quantités de chaleur fournies au système pour effectuer un tel cycle sont :

- Q_{a-b-c} : Energie de désorption
- Q_{ev} : Energie d'évaporation

Celles rejetées par le système sont :

- Q_{cond} : Energie de condensation
- Q_{c-d-a} : Energie d'adsorption.

De ces quantités de chaleurs, on peut définir les coefficients de performance du cycle intermittent comme suit :

- Pour l'effet frigorifique :

$$COP = \frac{Q_{ev}}{Q_{a-b-c}}$$

- Pour l'effet pompe à chaleur :

$$COA = \frac{Q_c + Q_{c-d-a}}{Q_{a-b-c}}$$

3-4 Présentation du cycle expérimental :

3-4-1 Bilan de chaleur de l'adsorbeur :

Le bilan de chaleur de tous les composants de l'adsorbeur est présenté dans le tableau (1) et la (Fig3-6).

La chaleur sensible de chaque élément est déterminée par le produit de sa masse, et de la différence de température mesurée expérimentalement, pendant la phase de chauffage.

	Masse en kg	ΔT (en °C)	Chaleur calculée (kJ)
Enceinte (acier inoxydable)	91.5	10	420
Echangeur (cuivre)	27	60	615
Charbon actif	12.5	60	630
Huile contenue dans l'échangeur	6	60	700
Méthanol adsorbé	3.75	60	300
Méthanol désorbé	2.54		3560
Total chaleur calculée (kJ)			6225
Chaleur fournie à l'adsorbeur (kJ)			5774

Tableau 1: Bilan de chaleur des différents composants de l'adsorbeur pendant la phase de chauffage (Résultat du cycle de référence).

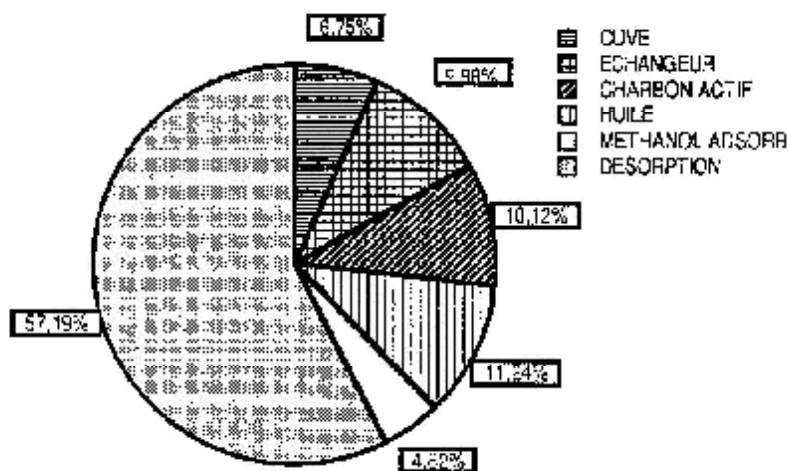


figure 3-6 : Bilan de chaleur des composants de l'adsorbteur pendant la phase de chauffage (Résultats du cycle de référence).

La chaleur de désorption est calculée à partir de l'enthalpie de désorption. $\Delta H = 1400(\text{kJ.par.kg.de.charbon})$, ou bien d'après les études qui ont été faites à Orsay [4].

$$\Delta H = 1.2L(T_{cond})$$

Par ailleurs la chaleur fournie à l'adsorbteur mesurée expérimentalement pendant la phase de chauffage, est de 5774kJ. La différence entre chaleur mesurée et la chaleur reconstituée est de 451kJ soit (7%).

La chaleur sensible des différents composants de l'adsorbteur (enceinte, échangeur, charbon actif, huile contenue dans l'adsorbteur et méthanol adsorbé) représente 43% de l'énergie fournie, soit 3,5kJ/kg de charbon actif.

Cette chaleur sensible est pénalisante pour les performances du cycle car seulement 57% de l'énergie fournie à l'adsorbteur servent à la désorption.

Il en résulte une importante diminution des performances du cycle pour la production de froid. Par contre son influence est moins importante pour la production de chaleur car elle est récupérée pendant la phase de refroidissement.

3-4-2 Bilans de chaleur et de masse du cycle de référence

Le tableau 2 présente les résultats détaillés du cycle expérimental de référence ($T_{ev} = -5^{\circ}C, T_C = 14.5^{\circ}C, T_{ads} = 20^{\circ}C, T_{reg} = 80^{\circ}C$).

Les lignes (1) et (2) montrent qu'elles ont sensiblement les mêmes conditions de pression et de température dans l'adsorbeur, au début et à la fin du cycle.

Notons que la pression à la fin du cycle est légèrement inférieure à la pression de vapeur saturante correspondant à la température d'évaporation ($-5^{\circ}C$). La différence de 2.3 mbars, est nécessaire pour assurer le transfert de masse.

L'écart de température entre l'huile minérale et le charbon actif est faible (ligne 3).

La différence entre les énergies reçue et rejetée par l'adsorbeur, pendant les phases de chauffage et de refroidissement (ligne 6), constitue les pertes thermiques de l'adsorbeur, pendant la durée du refroidissement. Ces pertes sont très faibles, elles représentent 2% de l'énergie reçue par l'adsorbeur (ligne 7), ceci prouve que ce dernier est bien isolé.

La ligne (8) donne une masse de méthanol cyclée de 2.54, soit 0.203kg de méthanol par kg de charbon.

A partir de cette masse cyclée, ils déterminent, avec une bonne précision les bilans de chaleur de la condensation et de l'évaporation (ligne9).

La chaleur d'évaporation est diminuée d'environ 4% à cause de la chaleur sensible du méthanol liquide qui passe de la température de condensation ($14.5^{\circ}C$) à la température d'évaporation ($-5^{\circ}C$).

La différence entre la durée de chauffage et de condensation (ligne10) représente la durée du chauffage isostérique. Elle est relativement importante (10 minutes, comparée à celle du refroidissement isostérique: 4minutes (ligne11) puisque la puissance de chauffage, au début du cycle est très faible).

Par contre, la durée de refroidissement est deux fois plus longue que celle du chauffage (ligne 10 et 11). Il faudrait donc augmenter les performances de l'échangeur de refroidissement et celles de l'évaporateur pour réduire la durée du cycle.

Malgré les imperfections des différents composants Nejb Douss a obtenu des performances intéressantes:

- COP=0,502
- COA=1.496
- capacité de production de froid: CPF=232kj/kg de charbon.
- Capacité de production de chaleur CPC=690Kj/kg de charbon.
- Durée du cycle: 115 minutes (ligne 12).

P_{ads} début du cycle (mbars)	26.3	P_{ads} fin du cycle (mbars)	26.4	Ligne (1)
T_{ch} début du cycle (°C)	19.9	T_{ch} fin du cycle (°C)	20.2	(2)
T_{ch} maxi (°C)	80.9	T_{huile} maxi (°C)	82.6	(3)
T_c (°C)	14.5	T_{ev} (°C)	-5	(4)
T_{ads} (°C)	20	T_{reg} (°C)	80	(5)
Energie fournie (kJ)	5774	Energie rejetée (kJ)	-5650	(6)
Pertes (kJ)	124(2%)			(7)
Volume cyclé (l)	3.2	Masse cyclée (kg)	2.54	(8)
Evaporation (kJ)	2900	Condensation (kJ)	-2987	(9)
Durée chauffage (min)	37	Durée condensation (min)	27	(10)
Durée refroidissement (min)	78	Durée évaporation (min)	74	(11)
Durée du cycle (min)	115			(12)
CPC	690	CPF	232	(13)
COP	0.502			(14)
COA	1.496			(15)

Tableau 2: Résultats expérimentaux des bilans de chaleur et de masse du cycle de référence ($T_{ev} = -5^{\circ}C$; $T_c = 14.5^{\circ}C$; $T_{ads} = 20^{\circ}C$; $T_{reg} = 80^{\circ}C$)

Chapitre 4: ETUDE DES PERFORMANCES DE LA MACHINE FRIGORIFIQUE

Introduction:

Pour rendre compte des résultats expérimentaux, et prédire le comportement d'une telle machine dans diverses conditions expérimentales, un modèle numérique a été mis au point qui simule le comportement dynamique de chaque composant de l'installation expérimentale (adsorbeur, condenseur, évaporateur).

Dans une première partie, les équations gouvernant le modèle sont présentées, puis dans une deuxième partie, des comparaisons, entre les résultats expérimentaux, et le modèle théorique, sont menées.

Dans la troisième partie, une comparaison entre les résultats trouvés avec le couple $AC35 - CH_3OH$ et d'autres couples est présentée.

4-1 Présentation du modèle :

Le modèle utilisé dans ce chapitre, est un modèle basé sur l'utilisation des équations d'état: adsorbant - adsorbat et liquide - Vapeur.

- Les équations utilisées par le modèle :

$$Q_{ev} = M_{ch} \Delta e [L(T_{ev}) - Cp_{meth}(T_{cond} - T_{ev})] \quad (1)$$

$$Q_c = M_{ch} \Delta e L(T_{cond}) \quad (2)$$

$$Q_{reg} = \int_{T_s}^{T_{reg}} \Delta H \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P_c} M_{ch} dT + \int_{T_{ads}}^{T_{reg}} (M_{ch} Cp_{ch} + e Cp_{meth} M_{ch} + M_{ech} Cp_{ech}) dT + Q_{P_1} \quad (3)$$

$$Q_{ads} = \int_{T'_s}^{T_{reg}} \Delta H \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P_{ev}} M_{ch} dT + \int_{T_{ads}}^{T_{reg}} (M_{ch} Cp_{ch} + e Cp_{meth} M_{ch} + Cp_{ech} M_{ech}) dT + Q_{P_2} \quad (4)$$

$$e(P, T) = w_0 r(T) \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_s(T)}{P} \right)^n \right] \quad (5)$$

$$COP = \frac{Q_{ev}}{Q_{reg}} \quad (6)$$

$$COA = (Q_c + Q_{ads}) / Q_{reg} \quad (7)$$

Où:

$L(T_{ev})$ et $L(T_{cond})$, Sont les chaleurs latentes de changement de phase respectivement aux températures d'évaporation, et de condensation, elles sont données par la formule (Voir Annexe 1):

$$L(T) = L_1 + L_2T + L_3T^2 + L_4T^3$$

M_{ch} : est la masse de charbon actif sec. $M_{ch} = 12.5kg$.

M_{ech} : est la masse de l'échangeur. $M_{ech} = 27Kg$

e : est la teneur du charbon en méthanol (kg/kg).

Cp_{meth} : est la chaleur spécifique du méthanol liquide elle est donnée par la formule:

$$Cp_{meth} = 637.45 + 0.00032T \quad (J / kg^{\circ}K)$$

Cp_{ch} : est la chaleur spécifique du charbon actif ($Cp_{ch} = 151,35(J / kg^{\circ}K)$).

Cp_{ech} : est la chaleur spécifique de l'échangeur à charbon $Cp_{ech} = 68.40J / Kg^{\circ}K$

T_s et T'_s : sont les températures seuils aux quelles la condensation et l'évaporation commence voir Fig3-5

Dans les équations (3), et (4), le premier terme du second membre représente la chaleur latente ΔH de sorption, et le deuxième terme représente la chaleur sensible de l'ensemble: charbon actif, méthanol adsorbé, échangeur.

Q_{p1} et Q_{p2} : sont les pertes thermiques de la phase de chauffage, et de la phase de refroidissement.

$\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_p$: est déterminée par la relation (5).

L'équation (5), dite de Dubinin ASTAKHOV, représente l'équilibre solide - vapeur du couple adsorbant - adsorbé [1]. Voir (Annexe 1).

4-2 Comparaison modèle - expérience

Le modèle théorique qui est présenté, rend compte des résultats expérimentaux, et s'avère être un outil indispensable à la compréhension du phénomène expérimental présenté par Nejib Douss [2].

Les résultats obtenus par le modèle, et l'expérience, sont présentés dans les tableaux suivants :

Expériences

T_{ev} (Méthanol) $^{\circ}\text{C}$	-26	-20	-12	-6	-1	4
T_{ev}^* (fluide caloporteur) $^{\circ}\text{C}$	-20	-15	-10	-5	0	5
T_{reg} (AC35) $^{\circ}\text{C}$	81	81	82.7	80.9	80.7	75.8
T_{max}^* (fluide caloporteur) $^{\circ}\text{C}$	81.8	81.7	83.6	82.6	82.7	77.3
Volume cyclé (l)	0.68	1.39	2.37	3.2	3.75	4.13
COP	0.2	0.33	0.43	0.5	0.53	0.58
COA	1.13	1.28	1.38	1.51	1.47	1.55
Durée du cycle (min)	65	88	115	115	120	120

Modèle

T_{ev} ($^{\circ}\text{C}$)	-26	-20	-12	-5	0	5
Volume cyclé (l)	0.71	1.39	2.4	3	3.75	4
COP	0.189	0.35	0.408	0.5	0.52	0.62
COA	1.189	1.35	1.43	1.52	1.54	1.64

Tableau 1: Influence de la température d'évaporation sur les COP, COA, et volume cyclé ($T_C = 14.5, T_{ads} = 20, T_{reg} = 80$)

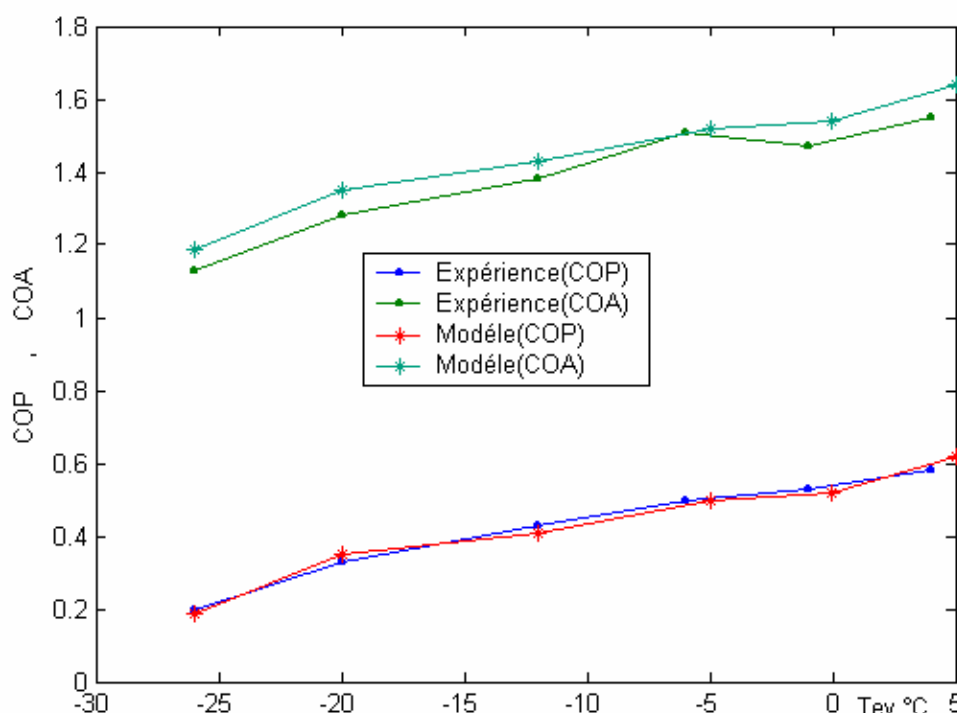


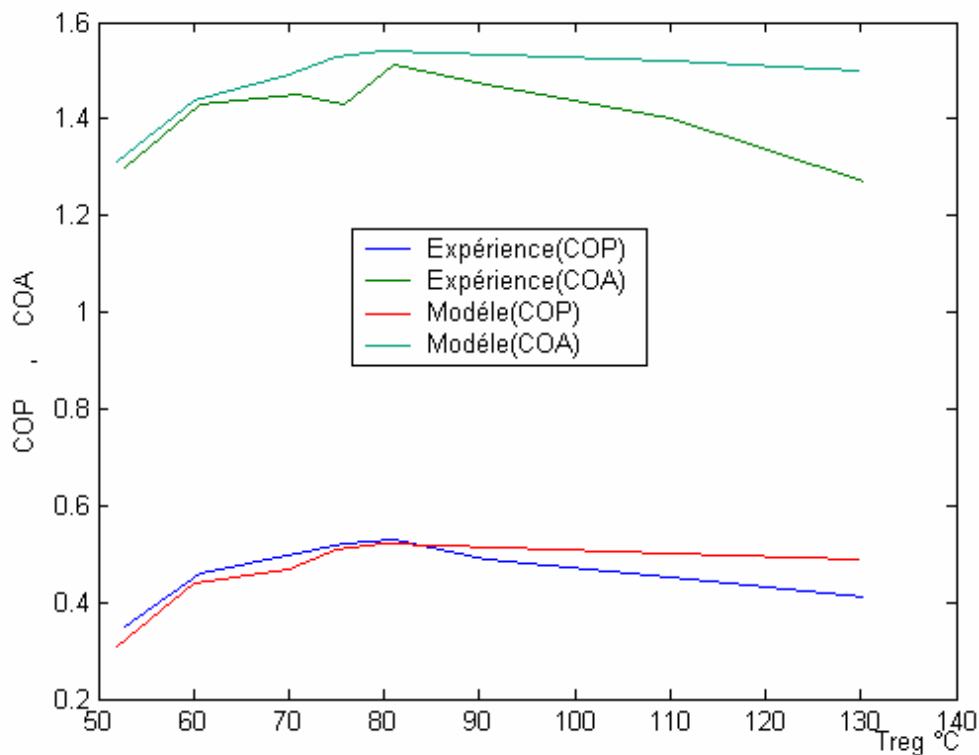
Fig 4-1 : Evolution du COP et COA en fonction de la température d'évaporation (Modèle –Expérience)

T_{ev} (Méthanol)°C	-6.5	-6.5	-6.5	-6.5	-6	-6	-6.5	-6.5
T_{ev}^* (fluide caloporteur)°C	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5
T_{reg} (°C)	52.9	60.7	70.8	75.9	80.9	90.8	110.1	130.4
T_{max} (fluide caloporteur)°C	56.3	62.8	72.8	77.5	82.8	91.8	111.4	132.6
Volume cyclé (l)	0.94	1.72	2.61	2.90	3.2	3.5	3.79	3.98
COP	0.35	0.46	0.5	0.52	0.53	0.49	0.45	0.41
COA	1.3	1.43	1.45	1.43	1.51	1.47	1.40	1.27
Durée du cycle (min)	67	87	104	114	115	120	133	136

Modèle

T_{ev} (°C)	-6.5	-6.5	-6.5	-6.5	-6	-6.5	-6.5
T_{reg} (°C)	52	60	70	75	80	110	130
Volume cyclé (l)	1.2	1.78	2.65	2.94	3.2	3.65	3.9
COP	0.31	0.44	0.47	0.51	0.52	0.5	0.49
COA	1.31	1.44	1.49	1.53	1.54	1.52	1.5

Tableau 2: Influence de la température de régénération sur les COP, COA, et volume cyclé ($T_c = 14.5^\circ\text{C}$ et $T_{ads} = 20^\circ\text{C}$).



4-2: Evolution du COP et COA en fonction de la température de régénération (Modèle-Expérience)

Expériences

T_{ev} (Méthanol)°C	-6	-7	-7	-7	-6
T_{ev}^* (fluide caloporteur)°C	-5	-5	-5	-5	-5
T_{ads} (AC35)°C	20	25	30	35	45
Volume cyclé (l)	3.2	2.5	1.88	1.27	0.46
COP	0.53	0.47	0.43	0.36	0.22
COA	1.52	1.39	1.36	1.29	1.06
Durée du cycle (min)	115	96	82	67	46

Modèle

T_{ev} (°C)	-6	-7	-7	-7	-6
T_{ads} °C	20	25	30	35	45
Volume cyclé (l)	3.1	2.6	2	1.3	0.6
COP	0.51	0.45	0.36	0.34	0.16
COA	1.54	1.47	1.38	1.34	1.16

Tableau 3: Influence de la température d'adsorption sur les COP, COA et volume cyclé. Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux modèle ($T_C = 14^\circ C, T_{reg} = 80^\circ C$).

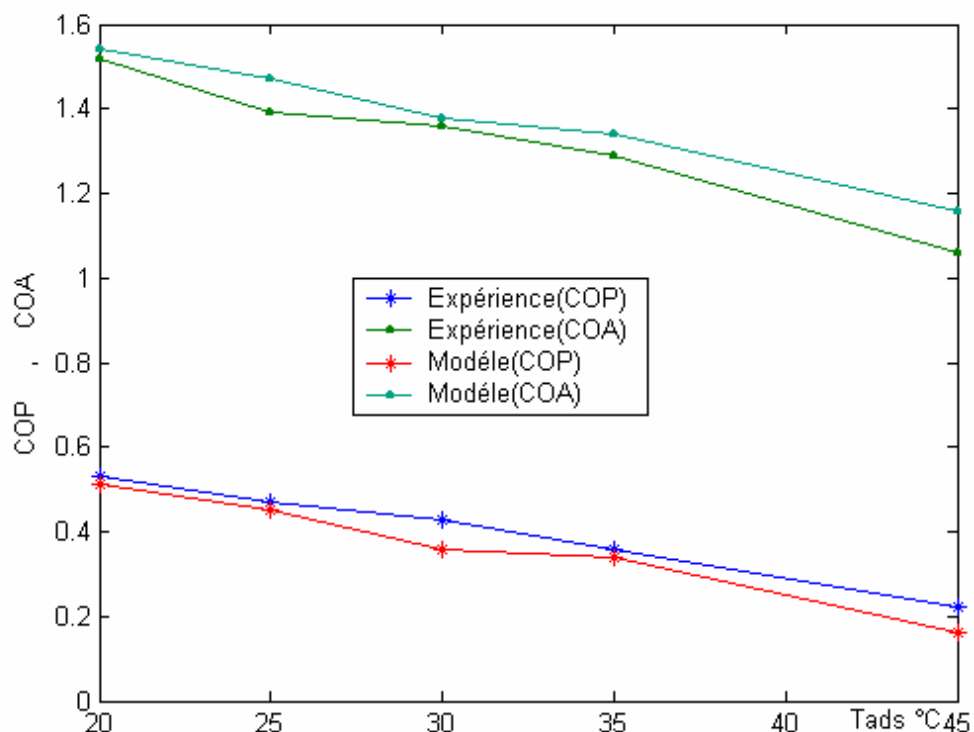


Fig4-3: Evolution du COP et COA en fonction de la température d'adsorption (Modèle-Expérience)

Modèle

T_c °C	15	20	25	30	35
Volume cyclé (l)	3.1	2.9	2.6	2	1.8
COP	0.52	0.48	0.42	0.32	0.24
COA	1.54	1.49	1.43	1.32	1.27

Tableau 4: Influence de la température de condensation sur les COP, COA, et volume cyclé. Résultats du modèle ($T_{ev} = -5^{\circ}C, T_{ads} = 20^{\circ}C, T_{reg} = 80^{\circ}C$)

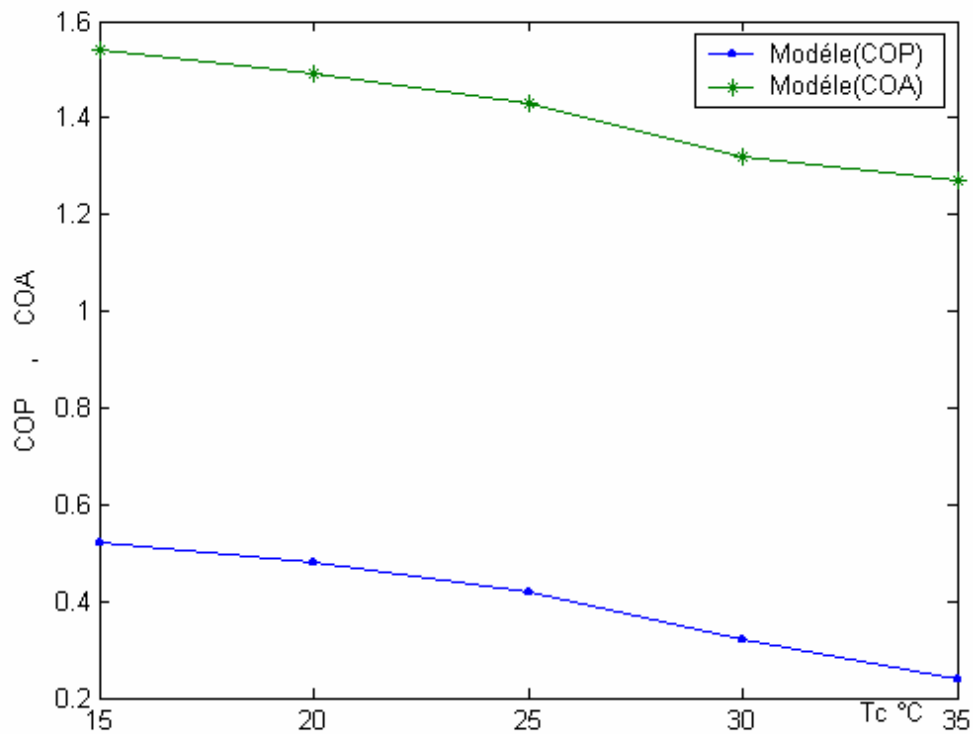


Fig4-4: Evolution du COP et COA en fonction de la température de condensation (Modèle)

Modèle

T_{reg} °C	80	90	100	110	120	130
Volume cyclé (l)	1.5	2	2.6	3.2	3.6	3.8
COP	0.23	0.30	0.37	0.41	0.45	0.44
COA	1.23	1.298	1.36	1.42	1.45	1.456

Tableau 5: Influence de la température de régénération sur les COP, COA et volume cyclé. Résultats du modèle quand ($T_c = 40^\circ C, T_{ev} = -5^\circ C, T_{ads} = 20^\circ C$)

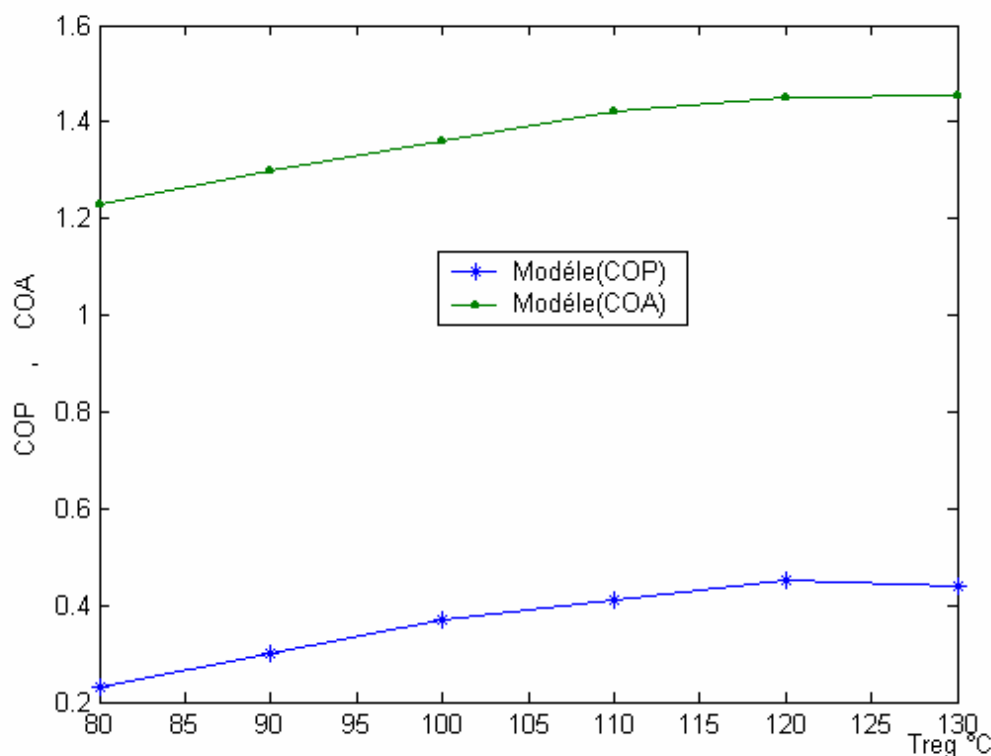


Fig4-5: Evolution du COP et COA en fonction de la température de régénération (Modèle)

4-3 Résultats et discussion

Les différents résultats expérimentaux obtenus par Nejib Douss sont présentés et comparés par le modèle.

Dans les tableaux T_{ev} représente la température de l'adsorbat (Méthanol), et T_{ev}^* représente la température du fluide caloporteur fixée par la boucle d'eau glycolée connecté à l'évaporateur.

T_{reg} et T_{ads} , représentent les températures du charbon à la fin de désorption, et de l'adsorption, et T_{max}^* représente la température du fluide caloporteur fixée par la boucle haute température connecté à l'adsorbeur.

Si on compare les résultats du cycle intermittent (volume cyclé, COP, COA) obtenus expérimentalement, et par le modèle, on remarque qu'il y a un bon accord, car les valeurs sont très proches, ce bon accord nous permet d'utiliser le modèle, et de voir l'influence de la température de condensation sur les COP, COA et volume cyclé quand ($T_{ev} = -5^{\circ}C, T_{ads} = 20^{\circ}C, T_{reg} = 80^{\circ}C$) voir tableau 4, et aussi l'influence de la température de régénération sur les COP, COA et volume cyclé quand ($T_C = 40^{\circ}C, T_{ev} = -5^{\circ}C, T_{ads} = 20^{\circ}C$) voir tableau 5. Car ces résultats non pas pu être réalisés expérimentalement peut-être pour des raisons techniques.

Sur la Fig4-1, les résultats sont obtenus en faisant varier la température d'évaporation du méthanol de -26 à $+5^{\circ}C$, les autres températures sont maintenues constantes ($T_{ads} = 20^{\circ}C, T_C = 14.5^{\circ}C, T_{max} = 80^{\circ}C$). Nous constatons que:

Le couple charbon actif - méthanol peut fonctionner avec des températures d'évaporation allant jusqu'à -26 , mais on observe plus que la température d'évaporation diminue, le COP diminue, et cela est dû à la pression de vapeur saturante du méthanol qui devient très sensible à la température d'évaporation quand la température devient inférieure à $-12^{\circ}C$.

Le COP et le COA augmentent avec la température d'évaporation quand $T_{ev} = 5^{\circ}C$ le COP atteint 0.62.

Sur la Fig4-2, les résultats sont obtenus, en faisant varier la température de régénération, les autres températures sont maintenues constantes ($T_{ev} = -5^{\circ}C, T_C = 14.5^{\circ}C, T_{ads} = 20^{\circ}C$), nous remarquons que le COP est maximal, quand $T_{reg} = 80^{\circ}C$, il atteint 0.52, puis il commence à décroître quand celle-ci est supérieure à $80^{\circ}C$, et cela est dû à la teneur en méthanol du charbon qui devient de plus en plus faible.

Sur la Fig4-3, les résultats sont obtenus, en faisant varier la température d'adsorption, les autres températures sont maintenues constantes ($T_{ev} = -5^{\circ}C, T_C = 14.5^{\circ}C, T_{reg} = 80^{\circ}C$).

Nous observons que le COP est maximal, quand $T_{ads} = 20^{\circ}C$, il atteint son maximum, il atteint 0.51 puis il commence à décroître, quand la température d'adsorption augmente.

Sur la Fig4-4, on observe que quand la température T_C augmente, le COP diminue il atteint son maximum quand $T_C = 15$, il devient 0.52, puis il commence à se décroître quand T_{ads} est supérieure à $15^{\circ}C$, et les autres températures sont maintenues constantes $T_{ev} = -5^{\circ}C, T_{ads} = 20^{\circ}C, T_{reg} = 80^{\circ}C$.

Alors pour conserver de bonnes performances au cycle, quand la température de condensation est élevée, il faut donc augmenter la température de régénération du charbon (Tableau5 Fig4-5).

Par exemple pour ($T_{ev} = -5, T_{ads} = 20, T_C = 40^{\circ}C, T_{reg} = 130$), nous avons un COP = 0.463

4-4 Comparaison de différents systèmes :

Depuis le protocole de montreal, qui limite l'utilisation des machines à compression de gaz Chlorofluorocarbone (CFC), accusés de nuire à la couche d'ozone.

Différents systèmes à sorption apparaissent pour la production de froid, ou de chaleur. Parmi ceux-ci certains sont déjà au stade de la commercialisation, comme les systèmes à absorption liquide, tandis que d'autres sont encore au stade de recherche comme les système à sorption solide.

Pour passer au stade de la commercialisation il faut montrer qu'ils sont plus performants que les systèmes à sorption liquide.

Présentation des différents systèmes :

A- Système à absorption :

Les performances du couple charbon actif- méthanol sont comparées à celle de $NH_3 - H_2O$.

BEST et ALL [3] ont modélisé le fonctionnement du cycle à absorption liquide fonctionnant avec le couple $NH_3 - H_2O$, et ont déterminé le COP en fonction des quatre températures: $T_{ev}, T_c, T_{abs}, T_{reg}$ où T_{abs} est la température de l'absorbeur équivalente à T_{ads} dans les cycles à adsorption.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6:

$T_{ev} (°C)$	$T_{reg} (°C)$	X_{max}	X_{min}	COP
-30	160	31.18	9.26	0.24
-25	150	34.68	12.81	0.267
-20	140	38.15	16.54	0.295
-15	130	41.56	20.59	0.323
-10	120	45	24.63	0.358
-5	110	48.66	43.51	0.399
0	100	33.52	3.49	0.447
5	90	38.32	3.31	0.506
10	80	43.51	3.03	0.578

Tableau 6: influence de la température d'évaporation sur le COP et la concentration en ammoniac ($T_{ab} = T_c = 30°C$) (D'après Best et All [3])

B- Systèmes à adsorption

Le tableau 7, donne les résultats du couple $AC35 - CH_3OH$ obtenus par Nejib Douss du cycle intermittent.

$T_{ev} (°C)$	$T_{reg} (°C)$	$e_{max} (g/g)$	$e_{min} (g/g)$	COP
-30	140	0.047	0.005	0.175
-20	130	0.1	0.01	0.305
-10	110	0.169	0.038	0.416
0	110	0.238	0.038	0.501
10	110	0.292	0.038	0.547

Tableau 7: Influence de la température d'évaporation sur le COP, et la teneur en méthanol du charbon. Résultats du couple $AC35 - CH_3OH$ ($T_{ads} = T_c = 30°C$) Cycle intermittent.

Le tableau 8 donne les résultats obtenus avec le couple $ACLH - CH_3OH$ proposé par PASSOS et ALL [4] pour le cycle intermittent.

$T_{ev} (°C)$	$T_{reg} (°C)$	$e_{max} (g / g)$	$e_{min} (g / g)$	COP
-30	130	0.038	0.011	0.134
-20	130	0.080	0.011	0.264
-10	110	0.149	0.031	0.393
0	100	0.254	0.05	0.514
10	95	0.391	0.063	0.610

Tableau 8 : Influence de la température d'évaporation sur le COP et la Teneur en méthanol du charbon, résultats du couple $AC.LH - CH_3OH$ pour le cycle Intermittent ($T_{ads} = T_C = 30°C$) proposé par PASSOS et ALL [4]

Le tableau 9 donne les résultats obtenus pour le cycle Zéolithe $13X - H_2O$

$T_{ev} (°C)$	$T_{reg} (°C)$	$e_{max} (g / g)$	$e_{min} (g / g)$	COP
-10	170	0.233	0.095	0.442
0	170	0.249	0.095	0.463
10	170	0.260	0.095	0.463

Tableau 9: Influence de la température d'évaporation sur le COP et la teneur en eau de la Zéolithe pour le couple Zéolithe - H_2O ($T_{ads} = T_C = 30°C$). Cycle intermittent. Résultats obtenus par I- M ISMAIL

4-5 Comparaison entre les cycles à adsorption solide et le cycle à absorption liquide $NH_3 - H_2O$:

Le couple $NH_3 - H_2O$ donne un COP meilleur que ceux des autres couples, quand la température d'évaporation est supérieure à $+5^\circ C$, tandis que le COP du couple $AC35 - CH_3OH$ est meilleur que celui du cycle à absorption liquide, quand l'élévation de température est inférieure à $50^\circ C$. C'est-à-dire, pour une température d'évaporation supérieure à $(-20^\circ C)$. (Voir Fig4-6), Le COP du couple $AC.LH - CH_3OH$ est supérieur à celui du couple $AC35 - CH_3OH$, quand la température d'évaporation est supérieure à $0^\circ C$.

A cause des propriétés de l'eau, il est clair que pour des applications, où la température d'évaporation est négative par exemple, pour la fabrication de glace ou la surgélation, ne peuvent concerner le couple $Nax - eau$, car l'eau se solidifie, le couple $Nax - H_2O$ nécessite, pour optimiser son utilisation des températures de régénération élevées supérieure à $20^\circ C$.

Alors que le couple $AC35 - CH_3OH$ peut produire du froid à des températures d'évaporation allant jusqu'à $-20^\circ C$, cependant les performances diminuent fortement quand la température d'évaporation tend vers $-20^\circ C$. De plus la température de régénération de ce couple ne peut excéder $150^\circ C$. Au-delà le méthanol se décompose.

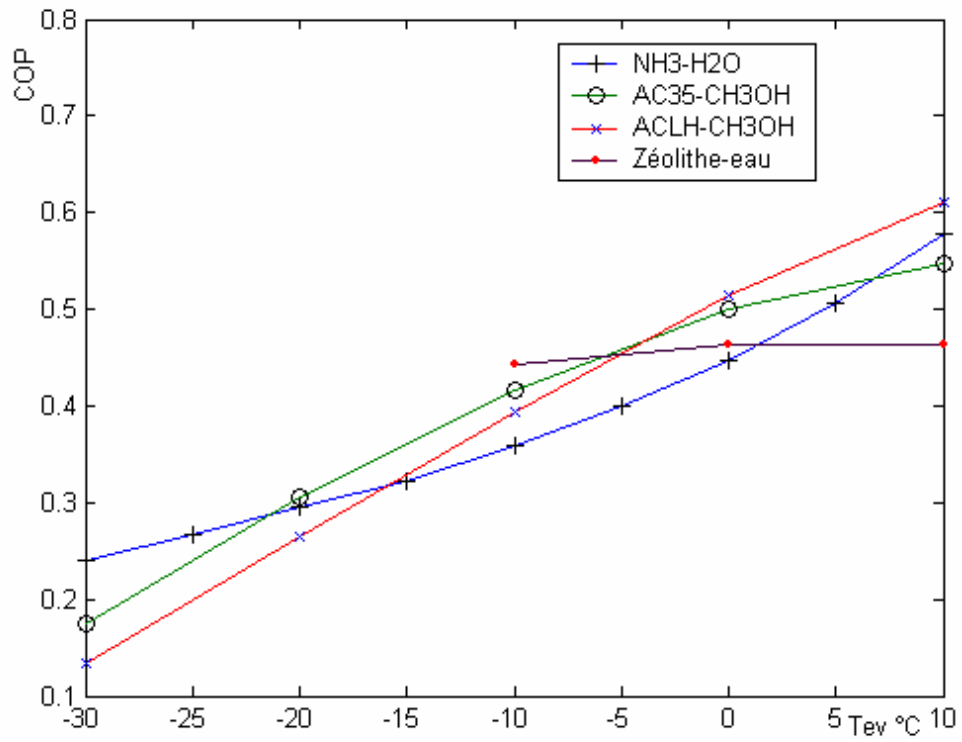


Fig 4-6 : Comparaison des COP et COA des cycles à adsorption solide et absorption liquide

CONCLUSION GENERALE

Le cycle à adsorption solide peut-être utilisé pour la réalisation d'une pompe à chaleur (PAC), ou d'un réfrigérateur.

L'objet de notre travail concerne l'étude des performances de la machine frigorifique, en utilisant un modèle, qui est basé sur l'utilisation des équations d'états adsorbants – adsorbats et liquide – vapeur.

Afin de rendre compte des résultats expérimentaux, ce modèle simule le comportement dynamique de tous les constituants de l'installation expérimentale (adsorbent, condenseur, évaporateur), et ne tient pas compte des différences de températures, ou de pressions dues aux transferts de chaleur, et de masse. Cette analyse menée par le modèle, adaptée pour les résultats expérimentaux montre que :

Le COP est maximum à $T_{reg} = 80^{\circ}C$ COP=0.62 dans les conditions de températures ($T_{ev} = 5^{\circ}C, T_C = 14.5^{\circ}C, T_{ads} = 20^{\circ}C$), ceci montre que, le couple charbon actif - méthanol est bien adapté à la réfrigération solaire. Comme il l'est également pour la réfrigération, ou la climatisation dans des applications industrielles, comme les compagnies gazières par exemple, car ces dernières se trouvent dans le sud du pays, où le climat est très chaud.

On remarque aussi que, les performances du couple charbon actif - méthanol sont très sensibles à l'augmentation des températures de condensation, et d'adsorption.

La pompe à chaleur à adsorption solide utilisant ce couple peut produire du froid à des températures allant jusqu'à $-20^{\circ}C$. Ces machines peuvent être utilisées pour la congélation des produits alimentaires, et des produits

périssables, comme les produits pharmaceutiques, malgré que les performances diminuent, quand la température d'évaporation diminue.

En dernier, une comparaison a été faite de différents systèmes à sorption mis en concurrence pour la production de froid, et on remarque que:

- Le COP du $NH_3 - H_2O$ est meilleur pour des températures d'évaporation inférieures à $-20^\circ C$.
- Le COP du couple $AC35 - CH_3OH$ est meilleur quand la température d'évaporation est comprise entre -20 et $0^\circ C$.

Cette démarche peut devenir un outil d'analyse pour la conception de nouveaux cycles permettant d'atteindre le COP de Carnot.

Perspectives de recherches ultérieures

Pour favoriser l'émergence des systèmes à adsorption sur le marché industriel, on doit réaliser des machines frigorifiques solaires, puisque l'énergie solaire constitue une réserve d'énergie inépuisable à l'échelle de la vie de l'humanité. Cette énergie n'est pas exploitée par les pays qui en disposent, en majorité des pays en voie de développement. Car le froid solaire est surtout intéressant dans les régions où l'électricité n'est pas disponible, et dans les régions chaudes et isolées.

Annexe 1: Caractérisation des couples adsorbants – adsorbats et des Fluides caloporteurs.

1-Couples adsorbants–adsorbats utilisés dans les machines à adsorption

1-1 Principes généraux:

Plusieurs couples adsorbants – adsorbats ont été étudiés en vue de leur utilisation pour des applications de machines thermiques. Chaque couple a des caractéristiques permettant la mise en œuvre d'application particulière.

Les couples adsorbant solide – fluide frigorigène qui ont été étudiés sont:

- Zéolithe – eau : Pour la production de froid vers 5°C.
- Charbon actif – méthanol : Pour la réfrigération.
- Zéolithe – Méthanol : Pour la fabrication de la glace.
- Charbon actif – Ammoniac : Pour la climatisation.

Le couple adsorbant – adsorbat, se caractérise par un équilibre divariant: La pression, P du gaz, la température T de l'adsorbant, et la masse adsorbée e dans l'adsorbant, sont liés par une relation:

$$f(T, P, e) = 0$$

$$e(P, T) = w_0 r(T) \exp\left(-D \left[T \ln \frac{P_s(T)}{P}\right]^n\right) \quad (1)$$

Où:

$e(P, T)$: Masse adsorbée (kg/kg d'adsorbant)

w_0 : Volume maximum adsorbable (m^3 / kg).

$r(T)$: Masse volumique de l'adsorbat (kg / m^3).

$P_s(T)$: Pression de vapeur saturante à la température T (mbars).

P : Pression de l'adsorbant (mbars).

D, n : Coefficient caractéristiques du couple utilisé.

Chaleur latente d'adsorption ou de désorption:

La chaleur latente de désorption est la chaleur mise en jeu lors du passage de l'adsorbat de l'état adsorbé à l'état vapeur.

En première approximation elle peut-être calculée par l'équation de clapeyron.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_e = - \frac{\Delta H}{R} \quad (2)$$

Les études qui ont été faites à Orsay montrent que ΔH est du même ordre de grandeur que la chaleur latente de vaporisation:

$$\Delta H \approx 1.2.L(T) \quad (3)$$

1-2 Caractérisation des couples

1-2-1 Valeurs des paramètres de l'équation de Dubinin - Astakhov pour trois couples:

Couple	$w_0 \left(\frac{l}{kg} \right)$	D	n	Référence
AC35 - CH ₃ OH	0.425	5.02 E-7	2.15	M.PONS, PH GRENIER
AC - LH - CH ₃ OH	0.860	2.574 E-4	1.321	E-PASSOS, F.MEUNIER
Zéolithe- H ₂ O	0.269	1.80 E-7	2	J-J GUILLE MINOT

1-3 Caractérisation thermo physiques des adsorbats :

Fluides	Eau	Méthanol	Ammoniac
Pression de vapeur saturante (P_s en mbars et T en kelvin)			
$\ln P_s(T) = P_{s_1} + \frac{P_{s_2}}{T} + \frac{P_{s_3}}{T^2} + \frac{P_{s_4}}{T^3}$			
P_{s_1}	32.14	17.2714	117814.96
P_{s_2}	-3690.2	-2310.5248	-2.8235 E+6
P_{s_3}	-239420	566896	0
P_{s_4}	0	4.409 E+7	0
Masse volumique ($r_0(T)$ en kg / m ³ et T en Kelvin)			
$r_0(T) = r_{01} + r_{02}T + r_{03}T^2 + r_{04}T^3$			
r_{01}	667.14	1283.315	1763.03127
r_{02}	2.8367	-3.3388	-10.5839
r_{03}	-6.9853	8.65165 E-3	3.7117 E-2
r_{04}	3.9556 E-6	-1.01655 E-5	-4.3169 E-4

Chaleur latente (L (T) en kJ/kg et T en °K)			
$L(T) = L_1 + L_2T + L_3T^2 + L_4T^3$			
L_1	3408.8736	643.9708	4372.526
L_2	-5.20995	4.740	-31.171
L_3	0.01011	-10.1046 E-3	1.1546 E-1
L_4	-11.94644 E-6	11.2826 E-8	4.3169 E-4

2- Fluides caloporteurs

La pompe à chaleur utilise deux circuits véhiculant le fluide caloporteur. Sur le circuit haute température, le fluide caloporteur est de l'huile SERIOLA, et l'eau est utilisée comme fluide caloporteur sur le circuit moyenne température.

2-1 Huile Seriola

Le fluide caloporteur utilisé est de l'huile Seriola 1100. Ce choix à été effectué car:

- Les niveaux de température atteinte par cette huile permettant un fonctionnement jusqu'à 300°C.
- La Seriola 1100 est une huile très fluide, sa faible viscosité favorise la circulation à froid.
- Le pouvoir calorifique du fluide est élevé. Les principales caractéristiques du fluide sont les suivantes:

Chaleur spécifique

$$C_{ph}(T) = 3.62E - 3.T + 1.7765$$

Où:

C_{ph} : Exprimé en kJ/kg .K

T: température du fluide (°C).

Masse volumique

$$r(T) = -0.633T + 883.333$$

$r(T)$: en kg / m³

T : température du fluide (°C)

Viscosité du fluide:

On peut utiliser l'équation suivante:

$$d(T) = 100[A_0 + A_1 \exp(-A_2 T)]$$

Où $d(T)$ en CST

$$A_0 = 5.268936E - 2$$

$$A_1 = 1.50521$$

$$A_2 = 7.9906E - 2$$

T: Température du fluide (°C).

ANNEXE 2: DIMENSIONNEMENT DE LA PAC

2- Détermination des coefficients d'échange apparents des échangeurs

2-1 Adsorbent :

La puissance de l'adsorbent échangée avec les sources extérieures de chaleur est calculée par la relation:

$$\dot{Q}_{ads} = \dot{m}_h C_{p_h} (T_e - T_s) \quad (1)$$

Où:

\dot{Q}_{ads} : Est la puissance de l'adsorbent (en watt), elle est comptée positivement pendant la phase de chauffage, et négativement pendant la phase de refroidissement.

\dot{m}_h : Le débit massique (en kg/s) d'huile minérale.

C_{p_h} : La chaleur spécifique de l'huile minérale (kJ/kg °K).

T_e et T_s : Sont respectivement les températures (en °C) d'huile minérale à l'entrée, et à la sortie de l'adsorbent.

La puissance de l'adsorbent peut-être aussi s'exprimée par la relation :

$$\dot{Q}_{ads} = \dot{m}_h C_{p_h} E (T_e - T_{ch}) \quad (2)$$

Où :

E est l'efficacité thermique de l'adsorbent donnée par la relation :

$$E = 1 - \exp\left(-\frac{U_{ads} S_{ads}}{\dot{m}_h C_{p_h}}\right) \quad (3)$$

Où:

U_{ads} : Est le coefficient d'échange (en w/m²°C) de l'adsorbent à charbon

S_{ads} : Est la surface d'échange en m², cette surface est prise égale à celle des ailettes du côté du charbon.

$$S_{ads} = 32.5 \text{ m}^2 \quad , \quad U_{ads} = 7 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

2-2 Condenseur :

Pendant la condensation la puissance calorifique échangée avec le fluide caloporteur circulant dans le condenseur s'écrit :

$$\dot{Q} = \dot{m}_e C_{p_e} (T_e - T_s) \quad (4)$$

Où:

\dot{Q}_{cond} : Est la puissance de condensation (en watt) comptée négativement, car elle est rejetée vers la source intermédiaire.

\dot{m}_e : Est le débit massique (en kg/s).

C_{p_e} : Est la chaleur spécifique de l'eau utilisée comme fluide caloporteur.

T_e et T_s : Sont respectivement les températures de l'eau à l'entrée et à la sortie du condenseur.

$$\dot{m}_{vap} = \frac{\dot{Q}_{cond}}{L(T_{cond})} \quad (5)$$

Où:

\dot{m}_{vap} : est le débit de vapeur (en kg/s)

$L(T_{cond})$: est la chaleur latente de changement de phase (voir annexe1).

La puissance de condensation peut aussi s'écrire comme suit :

$$\dot{Q}_{cond} = U_{cond} S_{cond} \Delta T_{ML} \quad (6)$$

Où :

U_{ads} : Est le coefficient d'échange (en w/m²°C) du condenseur.

S_{ads} : Est la surface d'échange (en m²) offerte à la vapeur de méthanol pour se condenser. Elle est donc égale à la surface géométrique extérieure des tubes ($S_{cond} = 1.05m^2$)

ΔT_{ML} : Est la différence de température moyenne logarithmique, elle s'écrit pendant la condensation.

$$\Delta T_{ML} = \frac{(T_{cond} - T_e) - (T_{cond} - T_s)}{\ln\left(\frac{T_{cond} - T_e}{T_{cond} - T_s}\right)} \quad (7)$$

T_{cond} : Est la température de condensation (en °C).

$$U_{cond} = 1321 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

2-3 Evaporateur :

Traitement identique à celui du condenseur est effectué pour l'évaporateur.

$$\dot{Q}_{ev} = \dot{m}_{eg} C_{p_{eg}} (T_e - T_s) \quad (8)$$

Où:

\dot{Q}_{ev} : Est la puissance d'évaporation en watt.

\dot{m}_{eg} et $C_{p_{eg}}$: Sont respectivement le débit (en kg/s) et la chaleur spécifique (en J/kg °C) de l'eau glycolée utilisée comme fluide caloporteur.

T_e et T_s : Sont respectivement les températures (en °C) de l'eau glycolée à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur.

Elle peut –être aussi calculée par la relation:

$$\dot{Q}_{ev} = U_{ev} S_{ev} \Delta T_{ML} \quad (9)$$

Où :

U_{ev} : Est le coefficient d'échange (en w/m²°C)

S_{ev} : Est la surface offerte à l'évaporation, cette surface est prise égale à la surface géométrique à l'intérieure des tubes :

$$S_{ev} = 2.5\text{m}^2$$

ΔT_{ML} : Est la différence de température moyenne logarithmique, elle s'écrit:

$$\Delta T_{ML} = \frac{(T_e - T_{ev}) - (T_s - T_{ev})}{\ln\left(\frac{T_e - T_{ev}}{T_s - T_{ev}}\right)} \quad (10)$$

T_{ev} : Est la température d'évaporation (en °C)

$$U_{ev} = 76 \text{ w/m}^2\text{°C}$$

2-4 Echangeur (liquide –liquide) de refroidissement :

L'adsorbeur est refroidi par un échangeur huile –eau, le fluide caloporteur secondaire est l'eau de ville à température T_{oi} constante, elle circule en circuit ouvert avec un grand débit. La puissance rejetée par l'intermédiaire de cet échangeur est donnée par la relation:

$$\dot{Q}_{ref} = U_{ref} S_{ref} (T_{oi} - T_h) \quad (11)$$

Où :

\dot{Q}_{ref} : Est la puissance de refroidissement (en w).

U_{ref} : Est le coefficient d'échange de l'échangeur de refroidissement en (w/m²°C).

S_{ref} : Est la surface d'échange du coté du fluide caloporteur primaire (huile).

$$S_{ref} = 1.7m^2$$

T_{oi} et T_h sont respectivement la température de l'eau de ville, et celle de l'huile. $m_{ref} = 69w/m^2C$.

Les conditions de fonctionnement de ce prototype sont données par les tableaux suivants:

Adsorbeur	
T_{reg} (Valeur maximale fixée pour le cycle)	80°C
Débit d'huile dans l'adsorbeur.	18 l/min
Différences de températures "entrée-sortie"	5°C
P_{ads} (débit du cycle, fin du cycle)	(26.3mbars, 26.4mbars)
Ecart de température entre l'entrée d'huile et le charbon ΔT au maximum.	18°C
Coefficient d'échange dans le lit fixé de charbon actif (m_{ads}) moyen.	7w/m ² C
Pertes thermiques de l'adsorbeur pendant l'adsorption	2%
Chaleur fournie à l'adsorbeur	5774 kJ
T_{ads}	20°C
La surface d'échange (ailette) S_{ads}	$S_{ads} = 32.5m^2$
Puissance moyenne reçue par l'adsorbeur	2.67kw
Chaleur de condensation	-2987 kJ

Condenseur	
Puissance moyenne	1.84 kw
La température de condensation T_{cond}	14.5°C
Débit d'eau pour le condenseur	60 l/min
ΔT (Entrée – Sortie)	1°C
Puissance de condensation maximale donnant un débit de vapeur maximum \dot{m}_e .	$(\dot{Q}_{cond})_{max} = 2613W$ $\dot{m}_e = 2.23g / s$
$(\Delta P_c)_{max i}; (\Delta T_{cond})_{max i}$ Différence de pression entre la pression de condensation expérimentale et celle du cycle théorique associé	16mbars; 3°C
Puissance maximale	2.6kw
Coefficient d'échange (m_{cond}) moyen	1321 w/m ² C
S_{cond} (Surface d'échange, surface géométrique extérieur des tubes)	$S_{cond} = 1.05m^2$

Evaporateur	
T_{ev}	-5°C
Le débit pour l'eau glycolée	40 l/min
ΔT (Entrée – Sortie)	0.5°C
Puissance d'évaporation, débit de vapeur	$\dot{Q}_{ev} = 950w; 0.8g / s$
$(\Delta P_{ev})_{max} = (\Delta T)_{max i}$	13.5mbars; 9°C
Chaleur d'évaporation	2900kJ
m_{ev} Coefficient d'échange	76 w/m ² °C
Puissance moyenne d'évaporation Puissance maximale d'évaporation	0.68kw 1.2kw

Echangeur de refroidissement	
S_{ref} (Surface d'échange)	1.7m ²
(m_{ref}) moyen	69w/m ² °C
Fluide caloporteur secondaire: eau de ville à température T_{oi} constante $\Delta T = T_{oi} - T_h$	
Puissance moyenne de refroidissement	-1.22kw

INTRODUCTION

- [1] J.A. EDMOND, D.L. WUEBBLES, M.J.SCOTT
"Energy and radiative precursor emissions"
8th Miami International Conférence on Alternative Energy Sources 14 -
16 Décembre 1987.
- [2] J.J. GuilleMinot, F. MEUNIER, " Etude Expérimentale d'une glacière
solaire utilisant le cycle Zéolithe BX-eau" Rev.Gén.Ther, Fr, N°239(1981)
- [3] R.DELGADO, M. PONS, "Etude du cycle charbon actif - Méthanol en
vue de la réalisation d'une machine à fabriquer de la glace fonctionnant à
l'énergie solaire 1982-1983
- [4] BRISSONNEAU et LOTZ MARINE, Z.I 44 471 CARQUEFOU cedex,
NANTES.FR.
- [5, 6 ,7] Guide to Solar Refrigerators for Remote Areas and Warns
Countries.
- [8,9] BOUBAKRI .A "Détermination des caractéristiques
thermodynamiques du couple charbon actif AC35-Méthanol et étude de son
application à la réfrigération solaire thèse de l'université de PIERRE et
MARIE CURIE, PARIS 1986.
- [10] DOUSS, N, 1988. , Etude expérimentale de cycles à cascades à
adsorption solide, thèse de l'université de paris VII.

CHAPITRE 1

[1, 2] INCROPERA F. Et de WITT D.P... 1990, Fundamentals of Heat and Mass transfer, third edition, John Wiley and sons:

[3] RIOS, J 1984 Contribution à l'étude d'un cycle de pompe à chaleur à adsorption à double effet utilisant le couple Zéolithe 13X-eau, thèse de Docteur ingénieur PARIS VI

[4] POLANYI, M. Verhandt DEUT .Phs. Ges (1914) , 16,1012.

[5] BERING B.P, DUBININ, M.M.SERPINSKY, V.V:" on thermodynamics of adsorption in micro pores", Journal of colloid and interface science (1972)

[6] BERING, B.P.DUBININ.M.M,SERPINSKY.V.V:" Theory of volume filling for vapor adsorption", Journal of colloid and interface science (1966) 21,378-393.

[7] DUBININ, M.M: IZVEST. AKAD SSSR, otdel.Khim Nauk;(1965),8,1500.

[8,9] DAHOME, E, MEUNIER, F: "cycles réversibles et irréversibles de pompe à chaleur chimique " Rev.Gen de therm(1982) ,Juin Juillet, 246-247

[10] Thermodynamics, LEWIS and RANDALL.

CHAPITRE 2

[1] M.M.DUBININ, L.V.RADUSHKEVICH 21.1351, (1947)

[2] LANGMUIR "The constitution of fundamental proprieties of solids and liquids" J.AMER.CHEM SOC 38(1916) P 2261-95

[3] MICHAELIS.KARAGIORGAS, Etude du comportement Dynamique d'une pompe à chaleur adsorption solide. Thèse de Docteur ingénieur, université PARIS VII (1985).

[4] FLORENCE POYELLE, Etude des systèmes énergétiques à adsorption modulés en température: Application à la réfrigération, thèse de Doctorat de l'université de paris VI (décembre1996)

[5] Zanife, T, MEUNIER.F, Chalfen J-B, 1991, Machines frigorifiques à adsorption cycle à récupération de masse.

CHAPITRE 3 :

[1,3] Boubakri A/Sellam, Détermination des caractéristiques thermodynamiques du couple Charbon actif – Méthanol et étude de son application à la réfrigération solaire thèse de Docteur de 3^e cycle de l'université Paris VI 1985.

[2] Douss N, 1988, Etude expérimentale de cycles à cascades à adsorption solide, thèse de l'université de paris VII.

[4] Zanife, T – 1991, Etude d'une Pompe à chaleur de 230 kW et d'une machine frigorifique à adsorption solide, thèse de l'université de Paris VI 1991.

CHAPITRE 4 :

[1] M, M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevich zh, Fiz. Khim. 21 1351, (1947).

[2] Douss N, 1988, Etude expérimentale de cycles à cascades à adsorption solide, thèse de l'université de paris VI.

[3] BEST, MAR, EISA and F. A. Holland, thermodynamic design data for absorption heat pump systems operating on ammonia-water – Part I . Cooling J Heat recovery Systems 7,167 – 175 (1987).

[4] E PASSOS, F, MENIER and J. C. Gianola, thermodynamic performance improvement of an intermittent solar powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on activated carbon, J, Heat Recovery systems 6, 259 – 264 (1986)